



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FEMTOSANİYE LASER UÇUŞ ZAMANLI KÜTLE SPEKTROMETRESİ (FL-TOF) KULLANILARAK FULLEREN C_{60} MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ

Yasemin GÜNDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Yasemin GÜNDOĞDU

Tarih: 07.07.2014

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FEMTOSANİYE LASER UÇUŞ ZAMANLI KÜTLE SPEKTROMETRESİ KULLANILARAK FULLEREN C_{60} MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ

Yasemin GÜNDOĞDU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

2014, 66 Sayfa

Jüri
Danışman Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Doç. Dr. Mehmet ERDOĞAN
Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKBAŞ

Bu tez çalışmasında, yüksek güçlü femtosaniye laserle birlikte TOF-MS (Time of Flight Mass Spectrometry) kullanılarak C_n topak moleküllerinin ve özellikle C_{60} fullerene molekülünün üretimi ortaya konmaktadır. Buna ilave olarak kütle spektrumundaki pik deseninin laser gücüne bağlılığı ortaya konmaktadır. Kütle spektrumunda C_{60} molekülünün fragmentasyon desenindeki C_n^+, (n=1….24) iyonlarının ve ana iyonun elde edilmesi çalışılmıştır. Bu tür iyonlaştırma sürecinde dalgaboyuna ve laser gücüne bağlı olarak femtosaniye kısa laser pulsları kullanılarak moleküler iyon elde edilebilmektedir. Aynı zamanda hedef olarak grafit kullanılmak suretiyle C_n^+ (n=1…60) karbon topaklarının birleşme yoluyla elde edilmesine çalışılmış ve elde edilen spektrum analiz edilmiştir. %99,5 saflıkta C_{60} molekülünün ve grafitin bir hedef numune olarak kullanıldığı bu çalışmada, düşük laser yoğunluklarında alınan kütle spektrumunda çok küçük bir ana iyon gözlenmiştir. Bu çalışmada, 800 nm dalga boyu için yaklaşık olarak $10^{12\text{-}14}$ W/cm^2 laser yoğunlukları kullanılmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Buna ilave olarak aynı TOF sistemi ile nanosaniye laser sisteminde grafit ve C_{60} numunesi için 355nm, 532nm ve 1064 nm dalgaboyu kullanılmış ve elde edilen sonuçlar yorum olarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: C_{60}, Femtosaniye, Fullerene, Grafit, İyonizasyon, Laser, Nanosaniye, Spektrometre,TOF

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF FULLERENE C_{60} MOLECULA FEMTOSECOND LASER-TIME OF FLIGHT (FL-TOF) MASS SPECTROMETRY

Yasemin GÜNDOĞDU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE OF PHYSIC

Advisor: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

2014, 66 Pages

Jury
Advisor Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Assoc. Prof. Dr. Mehmet ERDOĞAN
Asst. Prof. Dr. Mehmet AKBAŞ

In this study, C_n cluster moleculer ions and especially C_{60} fullerene molecule have been produced and analysed using high power fs laser system connected to a TOF-MS. Additionally, peak distribution in mass spectra have been presented depending on laser power. The C_n^+ (n=1….24) cluster ions in the fragmentation pattern of C_{60} molecule and parent ion have been obtained and analysed in some details. In addition, C_n^+ (n=1…60) cluster ions have been produced during the recombination process from graphite precursor and the spectrum analysed. In this study, C_{60} fullerene molecule and graphite structure both have a purity of %99,5 have been used as precursor material for this analysis, a very small peak of moleculer ion has been obtained at the low laser intensities. About $10^{12\text{-}14}$ W/cm^2 laser intensities at 800 nm wavelength have been used and results have been analysed in some details. In addition, with the same TOF system nanosecond laser that has 355nm, 532nm and 1064 nm wavelength used both graphite and C_{60}, obtained results are discussed in interpretation.

Keywords: C_{60}, Femtosecond, Fullerene, Graphite, Ionization, Laser, Nanosecond, Spectrometry, TOF

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmama ışık tutan, ayrıca bana bu çalışmayı vererek kendimi geliştirmeye yönelik de birkaç adım ileride olmamı sağlayan, çalışmamın yöneticisi Sayın Hocam Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ'a,

Bilgi ve tecrübesiyle bana ve çalışma arkadaşlarıma değerli katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Kenneth W.D. LEDİNGHAM'a

Çalışmam esnasında bana yardımlarını esirgemediği için Abdullah KEPCEOĞLU'na, Sayın Hocam Yard. Doç.Dr. Haziret DURMUŞ'a,

Bu çalışmayı, yetiştirmemde emeği geçen ve benden maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen aileme ithaf ederim.

Yasemin GÜNDOĞDU
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI **1**

1.1.C_{60} molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri 2
1.2.Kaynak araştırması 3

2. MATERYAL VE YÖNTEM **7**

2.1. Laser 7
2.1.1. Einstein katsayıları 9
2.1.2. Laser spot yarıçapı, alanı ve hacminin belirlenmesi 11
2.1.3. Femtosaniye laser demet karakteristiği 12
2.2. Femtosaniye Laser Sistemi 13
2.2.1. Laser Demet Yükseltici Sistemi: 14
2.2.2. Puls Esnetme ve Sıkıştırma Süreçleri: 15
2.2.3. Rejeneratif yükseltici: 16
2.2.4. Multi-Pass Yülseltici: 17
2.3. Mode locking 19
2.4. Uçuş zamanlı kütle spektrometresi 23
2.4.1. Çözünürlük 28
2.4.2. Vakum pompası 29

3.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR **32**

3.1. C_{60} Molekülünün Ayrışmalı İyonlaştırma Süreçleri 32
3.1.1 Nanosaniye Laser Kullanılarak C_{60} Ayrışmalı İyonlaştırma Çalışmaları. 33
3.1.2 Femtosaniye Laser Kullanılarak C_{60} Ayrışmalı İyonlaştırma Çalışmaları 37
3.2. Grafit Hedeften Puls Laser Yardımıyla Yeniden Birleştirme Süreçleri 39
3.2.1 Nanosaniye Laser Pulsları Kullanılarak Grafit Hedeften Yeniden Birleştirme Süreçleri 41
3.2.2 Femtosaniye Laser Pulsları Kullanılarak Grafit Hedeften Yeniden Birleştirme Süreçleri 44

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 47

KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ 57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

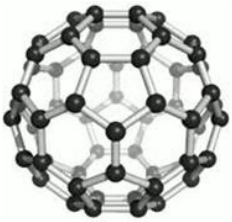
C	Karbon
C_{60}	Karbon Altmış
λ	Dalgaboyu
He	Helyum
ω_0	Spot Yarıçapı

Kısaltmalar

UV	Mor ötesi(Ultraviyole)
VIS	Görünür Bölge(Visible)
IR	Infrared (Kızılötesi)
FS	Femto Saniye
REMPI	Resonance Geliştirilmiş Çok fotonlu İyonizasyon (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization)
RE-TOF	Reflectron Uçuş Zamanı
TOF	Uçuş Zamanı (Time of Flight)
TOF-MS	Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi(Time of Flight Mass Spectrometry)
SIMS	(İkincil İyon Kütle Spektrometresi) Secondary Ion Mass Spectrometry
FWHM	Yarı Maksimumda Tam Genişlik (Full width at half maximum)
CPA	Chirped Puls Amplification (Daraltılmış Puls Yükseltgeme)

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Nanoteknolojinin gelmesiyle dünyada pek çok yeni bileşik ve materyal gibi oldukça üst düzey bir gelecek vadeden fullerene moleküler yapısı da ortaya konmuştur. Fulleren molekülü, karbon atomlarından meydana gelmiş içi boş bir küre formundadır. Silindirik fullereneler "karbon nanotüp" olarak, küresel formda olanları ise "buckyball" olarak adlandırılmaktadır. Fullerenenin yapısı grafit ve elmas gibi yapılara benzer özellikte olmakla beraber grafit ve elmasa ek olarak farklı bir karbon allotropu olarak kabul edilmektedir.



Şekil 1.1. Fulleren grubundan C_{60} 'buckyball' molekülünün görüntüsü

Fulleren ismi ilk olarak mimar R. Buckminster Fuller'in tasarladığı jeodezik kubbenin C_{60} molekülüne benzerliğinden dolayı Kroto ve Smalley tarafından verilmiştir. Kafes formundaki molekülün hexagonal ve pentagonal yüzeylerinin belirlenmesinde Euler Teoremi kullanılmıştır.

Laboratuvarda, asal atmosferde (He ortamında) karbonun buharlaşması ile elde edilen bu parçacık doğada shungite adı verilen taş formundaki yapılarda çok az miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle laboratuvar ortamında özel yöntemlerle elde edilmektedir (Buseck, 2002).

C_{60} molekülü kütle halindeki karbonda olmayan pekçok özelliğe sahiptir. Küresel formdaki fullerene C_{60} molekülü düzenli yapısı ve özellikleri nedeniyle bilimsel olarak üzerinde geniş temelli incelemeler yapılmaktadır. Fizikte, yüksek süper iletkenliğe bağlı olarak nanotüplerdeki fullerene davranışlarının incelenmesinde, kimyada fullereneden hazırlanabilen yeni bileşikler elde edilmesinde, malzeme biliminde katkılama ve ara yerleştirme yapılarak film ve kristal formdaki nanoyapılar elde edilmesinde, makine mühendisliğinde optik limitlerindeki potansiyelinden yararlanılarak oyuk fotodirençleri için fotokondüktör uygulamaları fullerene ile yapılan bazı çalışmalardır.

1.1.C_{60} molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fullerenelerin, benzen, toluen ve kloroform gibi çözücüler içinde çözündüğü bilinmektedir. Fullerene tozuyla toluen karıştırılırsa kırmızı bir solüsyon elde edilir. Çözücü buharlaştırılırsa saf karbon kristalleri görünür. Fullerenler için en iyi çözelti karbondisülfit (CS_2) çözeltisidir.

Tablo 1.1. C_{60} molekülünün bazı özellikleri

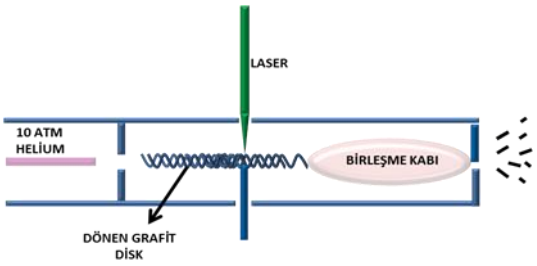
Ortalama C-C Arası Mesafe	1,44 Å
C_{60} Topunun Dış Çapı	7 Å
Kütle yoğunluğu	1,72 g/cm^3
Birincil İyonizasyon Potansiyeli	7,58 eV
İkincil İyonizasyon Potansiyeli	11,5 eV
Standart Oluşum Isısı	9,08 kcal/mol
Kırılma İndisi	2,2 (600nm)

C_{60} molekülünün toksik özellik göstermediği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bu doğrultuda UV-VIS, Raman, IR-Spektroskopi ve küçük açı nötron saçılma (SANS) spektroskopik teknikleri kullanılarak su içindeki fullerene C_{60} molekülünün davranışları incelenmiştir. Biyomedikal alanlar için gerekli olan bu çalışma sonucunda yapılan hesaplamalarda su içindeki C_{60} molekülünün kararlı yapıda kafes parçacığı formunda olduğu belirlenmiştir (Scharff *ve ark.*, 2004).

Fullerene içeren organik molekülerin fotokimyasal dinamiklerinin belirlenmesi biyolojik analizlerde önemlidir. SIMS ile inceleme yapılacak yüzeyin organik olması ve bu yüzeyin depozisyon yapılarak kaplanması iyon verimini artıracaktır, tek atomlu Au^+ ve çok atomlu C_{60}^+ iyonları doku üzerine kaplanarak yapılan çalışmada, C_{60}^+ yapısından alınan spektrumda doku ile ilgili çok daha iyi moleküler bilgi elde edilmiştir. Bu durumda çok atomlu moleküllerin data elde etmede daha avantajlı olduğuna bir kanıttır (Jones *ve ark.* 2007).

1.2.Kaynak araştırması

Fullerenleri oluşturmak için Şekil 1.2'deki gibi bir düzenek kullanılmıştır. Bu düzenekte, He gazı ortamına konan bir grafit hedefin laser ablasyonu ile C_{60} üretimi gerçekleştirilmiştir. Yoğun laser pulsları kullanılarak gerçekleştirilen laser ablasyonu yoluyla sıcak karbon plazması üretilmektedir. Bu sıcak plazmanın gaz ortamı içinde karbon demetleri haline dönüştüğü uçuş zamanlı kütle spektrometresi kullanılarak gözlemlenmiştir (Kroto *ve ark.*, 1985).



Şekil 1.2. Fulleren molekülünün keşfi için laser ablasyon kaynağı şematik gösterimi

Laser ablasyon kaynağı kullanılarak ölçülen kütle spektrumu, uçuş zamanlı kütle spektrometresi kullanılarak, yüksek sıcaklıklar uygulanarak buharlaştırılan C_{60} molekülü, laser kullanılmak sureti ile iyonlaştırmalı ayrıştırma sürecine tabi tutulmuş oldukça başarılı bir sonuç elde edilmiştir (Rohlfing *ve ark.*, 1984).

Genel yapısının keşfedilmesinden sonra fullerene molekülü üzerinde teorik ve deneysel olarak parçalanma ve iyonlaşma mekanizmaları oldukça yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Fullerene molekülünün laser ile etkileşmesi sonucunda meydana gelen parçalanma iki şekilde olmaktadır. Bu süreçlerden ilkinde C_n, n<32 durumunda parçalanma sonucunda ortaya çıkan ürünler nötral C_3 kaybı yoluyla gerçekleşirken, ikinci durumda; n>32 durumu için parçalanma süreci C_2 kaybı şeklinde gerçekleşmektedir. Yani; fulleren C_{60} molekülü için parçalanma sürecindeki ardışık kayıpların ikinci durumda meydana geldiği literatürden iyi bilinmektedir (O'Brien ve ark., 1988).

$$C_{20}^{+} + nh\upsilon \rightarrow C_{20}^{+^*} \rightarrow C_{17}^{+} + C_3 \qquad 1.1$$

$$C_{60}^{+} + nh\upsilon \rightarrow C_{60}^{+^*} \rightarrow C_{58}^{+} + C_2 \qquad 1.2$$

Fullerene C_{60} molekülünün farklı yoğunlukta helyum ortamı içindeki davranışları uçuş zamanlı kütle spektrometresi kullanılarak alınan kütle spektrumunda farklı özellikler gösterdiği ortaya konmuştur (Nd: Yag laser, 266 nm, 10 ns). He olmadan alınan C_{60} molekülünün spektrumunda C_1 ve C_2 gibi küçük parçalanmalar önemsiz boyutta yer almasına karşın %2'lik He bulunan ortamda alınan C_{60} spektrumunda başlangıçtaki parçalanmalar daha belirgin özellik gösterdiği kanıtlanmıştır (Biasioli ve ark., 1997).

Moleküllerin titreşim durumları infrared spektroskopi ile gözlenebilmektedir fakat bu sistemin dezavantajı çözünürlüğünün düşük olması ve duyarlılığının sınırlı olmasıdır. REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) tekniğinde ise IR laser ile molekülün titreşim durumları ile ilgili daha yüksek çözünürlük ve hassasiyetle bilgi alınabilmektedir. Görünür ve UV bölgelerde 118, 212.8, 266, 355, 532 nm dalga boylarında laserler kullanılarak fullerene moleküllerinin yüksek iç uyarmalara uğradığı iyi bilinmektedir. C_{60} molekülünün lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresi (LTOF) kullanılarak multifoton sürecinin incelenmesi aşamasında, iyonlaşma, parçalanma ve desorption mekanizmalarının ayrı ayrı laser sistemleri kullanılarak uyarıldığı C_{60} molekülünde meydana gelen süreçler açıkça gözlenmiştir (Wurz ve Lykke, 1992).

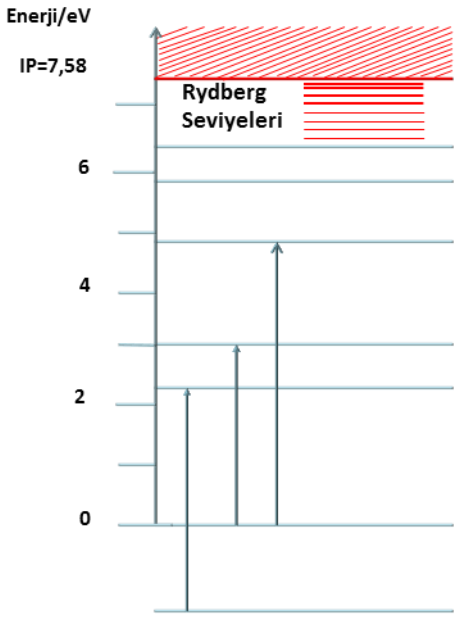
Kısa pulslu X-ray laserler için yapılan araştırmada C_{60} molekülü 150 mikron boyutunda ince bir tabaka haline getirilerek 10 mJ laser enerjisinde $4x10^7$ W/cm^2 yoğunlukta sinyal alınamadığını ancak $4x10^8$ 'de molekülde parçalanmaların olduğu gözlemlenmiştir (Wülker ve ark., 1994).

Tablo 1.2 C_{60} molekülünde meydana gelen parçalanma süreci

$C_{60}+nh\upsilon \rightarrow C_{60}^{+}+e^{-} \rightarrow C_{60}^{*}$	İyonizasyon
$\rightarrow C_{60}^{*} \rightarrow C_{60}+h\upsilon'$	foton yayılımı
$\rightarrow C_{58}+C_2+e^{-}$	Parçalanma(iyonlar)
$\rightarrow C_{58}+C_2$	Parçalanma(nötral)
$\rightarrow C_{60}+e^{-}$	gecikmiş iyonlaşma
$\rightarrow C_{58}^{+}+C_2$	gecikmiş parçalanma
$\downarrow C_{56}^{+}+C_2$	ardışık parçalanma
$\downarrow C_{54}^{+}+C_2$ $\rightarrow C_{60-2n}^{+}+C_{2n}+e^{-}$	ardışık parçalanma süreci

C_{60} molekülünün spektrometre kullanılarak çok foton uyarma ile molekülde meydana gelebilecek olaylar Tablo 1.2 ile verilmektedir (Wurz ve Lykke, 1992).

Tüm bu bilgiler doğrultusunda 100 fs ile 200 mJ, 790 nm dalga boyuna sahip femtosaniye laser sistemi kullanılarak yeterince güçlü elektromanyetik alan ile C_{60} molekülünün etkileşmesinde çoklu iyonlaşma ve parçalanma sürecinin gerçekleşmesi için en az iki plazmona ihtiyaç duyulduğunu belirtmektedir. Bu sonuç daha önceden parçalanma için gözlenen eşik enerjisine daha doğal bir yorum sağlamaktadır (Hunsche *ve ark.*, 1996).



Şekil 1.3. C_{60} molekülünün iyonlaşma potansiyelini gösteren elektron enerji seviye diyagramı (Hertel, 2005).

C_{60}'ın soğurma spekturumu ele alınarak ve bu spekturumun tek elektronun enerji seviye diyagramına bağlı geçişleri Şekil 1.3. ile gösterilen çalışmada Bauernschmitt ve ark. tarafından ortaya konulmuştur. Çalışma sonucunda fullerene grubundaki moleküllerin zamana bağlı dipol geçişleri teorik olarak hesaplanarak elde edilmiştir.

O'Brien ve ark. tarafından parçalanma süreçleri açık bir şekilde ortaya konmuştur. Bu sonuçlara göre, fullerene C_{60} molekülünün teorik hesaplamalarda C_2 kayıplarının gerçekleşmesi için gerekli enerjinin 11 eV olması gerektiği hesaplanmıştır. Ancak deneysel çalışmalarda parçalanma sürecindeki enerjinin 7,58 eV olduğu belirtilmektedir (Bouse ve Scuseria, 1998). Deney ve teorik sonuç arasındaki yaklaşık 3 eV' luk enerji farkı Boese'nin çalışmalarında ortaya konmuştur. Fullerene sınıfındaki moleküllerin iyonlaşma enerjilerinin belirlendiği çalışmada C_{60} molekülünün iyonlaşma

enerjisinin 7,54-7,61 eV aralığında olduğu Knudsen hücreli kütle spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir (Boltalina ve ark., 2000).

TOF- MS kullanılarak 790 nm'de 100 fs laser pulsu ile uyarılan fullerene C_{60} molekülünün incelenme çalışmasında O'Brien ve ark. fullerene moleküllerinin fotofiziksel özelliklerini tespit ettikleri çalışmayla benzer doğrultuda olduğu ve parçalanma sürecinde meydana gelen kayıpların C_2 kaybından kaynaklandığı ispatlanmıştır (Hunsche ve ark. 1996). 500 °C sıcaklık altında buharlaştırılarak 800 nm'de 4,5 ps ve 25 fs laser pulsları ile uyarılan fullerenlerin yeterli enerjiyle uyarıldığında titreşim serbestlik derecelerinin çiftlenerek moleküler füzyon ile büyük karbon moleküllerininin $(C_{60}^{+})_2$, $(C_{60}^{+})_3$ oluşabileceği kanıtlanmıştır. Ayrıca fullerene C_{60} molekülünün 25fs ve 4,5 ps sürelerinde molekülün 25 fs'de parçalanma olmadan üçüncü iyonlaşmanın gerçekleştiği kütle spektrumundan gözlenmiştir (Campbell ve ark., 2006; Zhang ve ark., 1986).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Laser

Laser kelime anlamı ‘Light amplification by stimulated emission of radiation’ ifadesindeki sözcüklerin baş harflerinin bir araya gelmesiyle oluşur ve uyarılmış ışının yayılımından ışığın yükseltilmesi anlamına gelir. Uyarılmış ışının yayılması kavramı ilk olarak Einstein tarafından ortaya konmuştur.

Laserler yoğun ışık demetinden oluşmuş ışığın yükseltgenmesiyle elde edilen koherent (eş fazlı) ve monokromotik (tek renkli) olan aletlerdir. Laser ile 10^{9} (nano) Watt’tan 10^{21} Watt’ a kadar olan oranlarda güç üretebilmektedir. Nanosaniye laser, pikosaniye laserlerden sonra son olarak femtosaniye laser saniyede 10^{-15} ile en kısa puls üretimi gerçekleşebilmektedir.

Laserler kısa demet pulslarını üretmek için kompakt disk oynatıcılarda, endüstriyel olarak kesme, delme ve işleme işlemlerinde, sağlık alanında göz bozukluklarının tedavisinde ve diğer medikal alanlarda kullanımı olan teknolojinin modern araçlarındandır.

Laserin karakteristik özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için laser ile madde tepkimeye sokularak incelenmelidir. Bu süreç spektroskopi olarak tanımlanır.

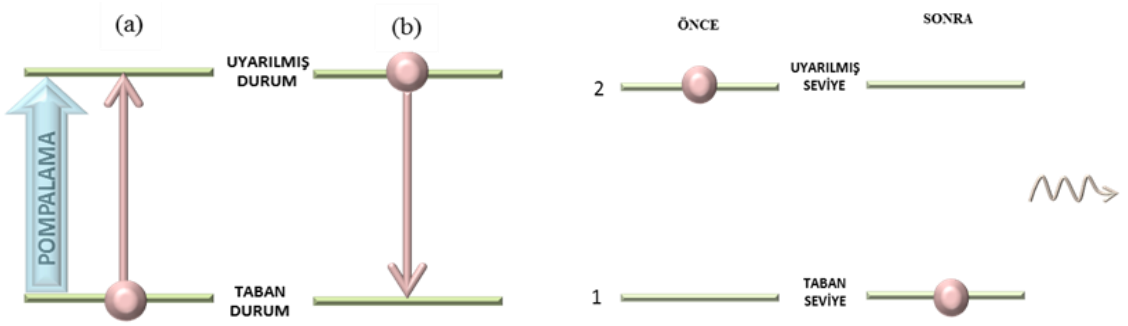
Dalga boyu λ olan bir fotonun enerjisi

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\upsilon \qquad 2.1$$

olarak ifade edilir. Burada h Planck sabiti ($6{,}62\text{x}10^{-34}$ J.s) ve c ışık hızıdır ($3\text{x}10^{8}$ m/s).

Şekil 2.1(i)’de gösterilen iki seviyeli sistemde taban durumundan uyarılmış seviyeye pompalama ile geçiş yapan bir parçacık orada 10^{-15} ile 10^{-8} saniye arasında değişen hayat süresine sahiptir. Daha sonra bu uyarılmış durumdaki parçacık çeşitli mekanizmalarla taban durumuna geri döner. Parçacık ile ışığın etkileşme süreci üç şekilde incelenir. İlk olarak taban seviyede bulunan parçacık uyarılmış seviyeye pompalandıktan sonra uyarılmış seviyenin hayat süresi kadar orada kalır ve dalga boyu λ_{21}olan bir foton yayarak kendiliğinden taban duruma geri döner, meydana gelen süreç

kendiliğinden yayılma olarak adlandırılır ve bu durum şekil 2.1(ii)'deki gibi gerçekleşmektedir. Uyarılmış seviyelerin hayat süresinden bahsedilirken taban durumun hayat süresinin sınırsız olduğu kabul edilir.

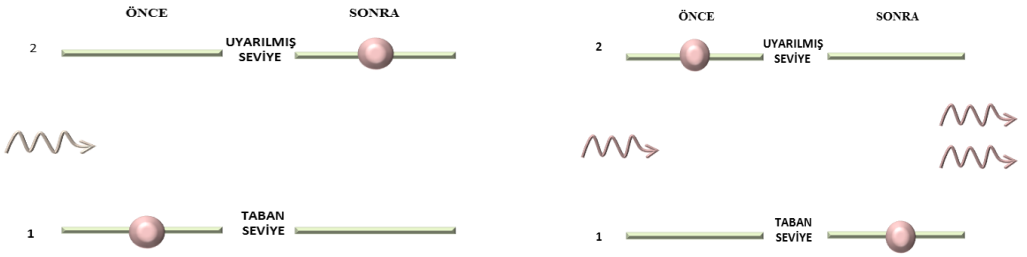


(i) **(ii)**

Şekil 2.1 (i) Taban durumundan uyarılmış seviyeye pompalama (a) bir foton soğurma, uyarılmış seviyeden taban durumuna geri dönme (b) bir foton salma olarak adlandırılır. **(ii)** Pompalanarak üst seviyeye geçiş yapan parçacığın kendiliğinden taban seviyeye geri dönmesine kendiliğinden yayılma denir.

Şekil 2.1(ii) ile gösterilen 1 ve 2 seviyeleri arasındaki enerji farkı

$$\Delta E_{21} = h\upsilon_{21} = \frac{hc}{\lambda_{21}} \qquad 2.2$$



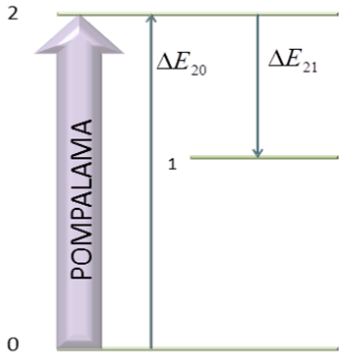
(i) (ii)

Şekil 2.2. (i) Parçacığın foton soğurarak bir üst enerji seviyesine geçmesine soğurmalı etkileşme denir. **(ii)** Taban durumundan foton soğurarak uyarılmış seviyeye geçiş yapan parçacık bir fotonla etkileşerek uyarılır ve etkileştiği fotonla aynı enerjide, aynı doğrultuda ikinci bir foton yayarak taban seviyeye geri döner.

denklemi ile verilir. Dalga boyu λ_{21} metre olarak ifade edilir, enerji ifadesi joule cinsinden hesaplanır. Parçacık ve ışığın etkileşme sürecinin ikincisi soğurmalı etkileşmedir ve bu süreçte dalga boyu λ_{21} olan bir foton ile parçacık etkileşir ve bu etkileşme esnasında parçacık tarafından bir foton soğurulur. Bu süreçten sonra parçacık

bir üst enerji seviyesine şekil 2.2(i)' de gösterildiği gibi geçiş yapar ve parçacığın foton soğurarak bir üst enerji seviyesine geçmesine soğurma denir.

Etkileşme süreçlerinden üçüncüsü ise uyarmalı ışımadır. Uyarmalı ışımada ise taban durumundan foton soğurarak uyarılmış seviyeye geçiş yapan parçacık bir fotonla etkileşerek uyarılır ve etkileştiği fotonla aynı enerjide, aynı doğrultuda ikinci bir foton yayarak taban seviyeye geri döner. Böylece bir foton yükseltgenerek benzer iki foton oluşur. Şekil 2.2(ii) ile şematize edilen ve Şekil 2.3 ile gösterilen bu süreç uyarmalı ışıma olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. Taban durumda ve ikinci uyarılmış seviye arasındaki enerji farkı ΔE_{20}, birinci uyarılmış seviye ve ikinci uyarılmış seviye arasındaki enerji değişimi ΔE_{21} ile ifade edilir.

Taban durumdaki parçacıkların nüfus yoğunluğu N_1, birim hacimdeki parçacıkların sayısını ifade eder. Bir soğurma ortamının uzunluğu L olmak üzere laser demetinin yoğunluk değişimi ifadesi

$$I = I_0 e^{-\sigma_{20} N_1 L} \qquad 2.3$$

ile gösterilmektedir. Denk. 2.3, Beer Lambert Kanunu olarak bilinir. Burada I_0 demetin yoğunluğunu, σ_{20} ise taban seviye ile taban seviyenin üzerindeki uyarılmış seviyeler arasındaki soğurma tesir kesitini ifade etmektedir. Demet soğurulma miktarı taban durumdaki parçacıkların nüfus yoğunluğuna ve ortamın kalınlığına bağlıdır. Denk. 2.3'de ki üstel ifadenin üssü yani nüfus yoğunluğu N_1 ve ortamın uzunluğu (L) büyüdükçe laser demetinin yoğunluğu azalacaktır.

2.1.1. Einstein katsayıları

Şekil 2.2(ii) ile gösterildiği gibi iki enerji seviyesinden oluşan bir sistemi ele aldığımızda enerjisi E_1 olan taban seviyedeki parçacıkların popülasyonu N_1, enerjisi

E_2 olan uyarılmış seviyedeki parçacıkların popülasyonunu da N_2 olarak alırsak toplam popülasyon

$$N = N_1 + N_2 \tag{2.4}$$

denklemine eşit olur. Daha önceki bölümde bahsedilen geçiş türleri için ilk olarak taban seviyeden uyarılmış seviyeye geçiş esnasında ki foton soğurulma süreci için

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{soğ} = \rho N_1 B_{12} \tag{2.5}$$

denklemi tanımlanır. Burada ρ seviyeler arasındaki enerji yoğunluğu oranını belirtir. Taban seviyeden popülasyon değişimi etkilemeli salınım için geçiş oranı

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{uyr} = \rho N_2 B_{21} \tag{2.6}$$

ifadesine eşittir ve 2.5 ve 2.6 denklemlerinde belirtilen B_{12} ve B_{21} ifadeleri ρ yoğunluğundaki enerji alanı için sabitlerdir. Kendiliğinden yayılma sürecinde taban seviyenin popülasyon değişimi

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{knd} = N_2 A \tag{2.7}$$

ile verilmektedir. Kendiliğinden yayılma süreci dış bir alana bağlı değildir ve A ile orantılıdır. Denklem 2.5, 2.6 ve 2.7'de bulunan katsayılar Einstein'ın A ve B katsayıları olarak adlandırılır. Enerji seviyeleri arasında termal denge durumunda

$$N_1 B_{12} \rho = N_2 B_{21} \rho + N_2 A \tag{2.8}$$

2.8 denklemi şeklinde kararlılık şartı yazılır ve buradan enerji yoğunluğu ρ

$$\rho = (N_1 B_{12} / (N_2 B_{21}) - 1)^{-1} A / B_{21} \tag{2.9}$$

denk. 2.9 ile ifade edilmektedir. Ayrıca termal denge durumunda enerji seviyeleri arasındaki popülasyon oranı Boltzmann faktörüne göre

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp(-\frac{E_1 - E_2}{kT}) \qquad 2.10$$

denklemiyle ifade edilmektedir. Burada k Boltzmann sabiti, T ise sıcaklığı ifade etmektedir. Enerji yoğunluğu ifadesi $\rho \to \infty$ ve sıcaklık $T \to \infty$ iken, B-katsayısı $B_{12} = B_{21} = B$ olur. Bohr postülalarından

$$E_2 - E_1 = h\upsilon \qquad 2.11$$

denkleminde υ demetin frekansıdır ve enerji yoğunluğu ifadesi tekrar yazılacak olursa

$$\rho = \left(\exp\left\{\frac{h\upsilon}{kT}\right\} - 1 \right)^{-1} A/B \qquad 2.12$$

denklemi elde edilir ve burada A/B oranı bulmak için Rayleigh-Jeans kanunu ile 2.12 denklemi birleştirildiğinde

$$A/B = (8\pi/c^3)h\upsilon^3 \qquad 2.13$$

2.13 denkleminden Einstein katsayıları oranı A/B elde edilir.

2.1.2. Laser spot yarıçapı, alanı ve hacminin belirlenmesi

Dalga boyu λ olan laser demetinin çapı d olmak üzere, odak uzunluğu f olan bir lens ile odaklanması durumunda elde edilebilecek minumum spot yarıçapı

$$r = 2{,}44\frac{\lambda f}{d} \qquad 2.14$$

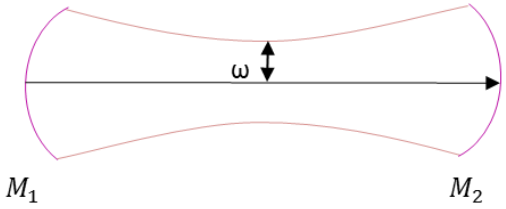
denklemi ile elde edilir. Buradaki spot yarıçapına bağlı olarak laser ile elde edilebilecek alan,

$$A = \pi r^2 \qquad 2.15$$

ifadesi ile hesaplanır. Laser demeti Gaussien biçiminde bir demet dağılımı gösterirse demet mümkün olan en küçük spot hacmi ya da kırılma sınırına odaklanabilir. Bu kırılma sınırı spotunun yarıçapı ω_0

$$\omega_0 = \frac{f\lambda}{\pi r} \qquad 2.16$$

2.16 denklemi ile ifade edilir ve λ ışığın dalga boyunu, f lensin odak uzaklığını, r ise laser demetinin yarıçapını gösterir.



Şekil.2.4. M_1ve M_2 aynaları laser demetlerini paralel hale getirir ve bir arada toplamaktadır. Gaussian biçimindeki demetin sahip olabileceği en küçük spot hacmi ω' ya kadar olabilir.

2.1.3. Femtosaniye laser demet karakteristiği

Laser pik yoğunluğu laser gücünün laserin etkileştiği alana oranı olarak tanımlanır ve birimi $Watt/cm^2$ cinsinden hesaplanarak

$$I = \frac{P}{\pi r^2} = \frac{4P}{\pi d^2} \qquad 2.17$$

2.17 denkleminde ki gibi ifade edilir. Burada r demetin yarıçapı d ise çapını gösteren ifadelerdir. Pulslu laser için iki tipte laser yoğunluğu tanımlar. Birincisi laser yoğunluğunun ortalamasını veren ifadedir.

$$I_{ort} = \frac{ER}{\pi r^2} \qquad 2.18$$

ifadesinde E, laserin puls başına enerjisidir ve birimi joule cinsinden alınır. R ise laserin tekrarlama oranıdır ve birimi Hz'dir. İkinci laser yoğunluğu, pik yoğunluğu ifadesi

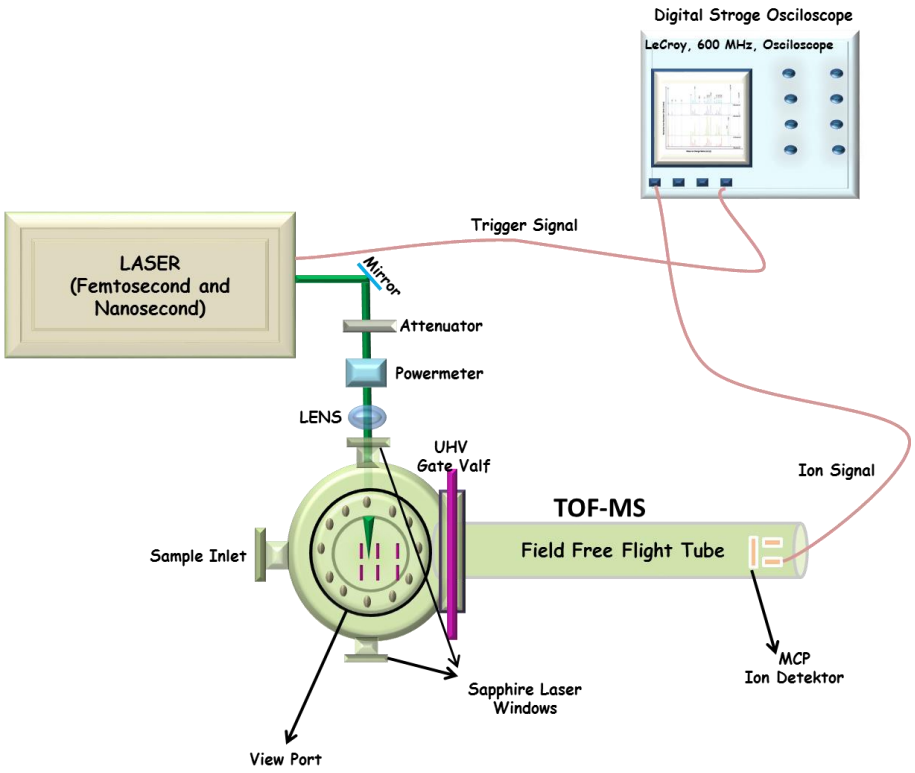
$$I_{peak} = \frac{E}{\pi r^2 \tau_{puls}} = \frac{4E}{\pi d^2 \tau_{puls}} \qquad 2.19$$

2.19 denklemi ele alınarak hesaplama işlemi yapılır. Buradaki τ_{puls} laser puls genişliğini temsil eder.

2.2. Femtosaniye Laser Sistemi

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde hızlı laser laboratuvarı son teknoloji femtosaniye laser sistemine sahiptir. Femtosaniye laser Ti-light laser (Quantronix) tarafından pompalanan, amplifier (Quntronix Integra-C) ile çıkışında 800nm'de 1kHz, 3,5 mJ enerji üretebilen bir sistemdir. Uçuş zamanlı kütle spektrometresi (TOF) ile katı, sıvı ve gaz numunelerin analizlerini yapmak mümkündür. Sıvı ve gaz numuneler numune giriş ünitesine zarar vermeden yerleştirilmelidir. Katı numuneler ise kütle spektrometresine konularak çalışılmalıdır.

Kütle spektrometresi nötr halde bulunan atomik ya da moleküler numunelerin bir ya da birden fazla elektron koparılmış hali olan pozitif iyon halini esas alarak çalışmaktadır. Bu yüzden sisteme verilen numunenin iyonik halde olması ya da vakum içerisinde iyonlaştırılması gerekmektedir.



Şekil 2.5. Laser sistemleri ve uçuş zamanlı kütle spektrımetresi (TOF-MS) deney düzeneğinin genel diyagramı

Deneysel sistem, femtosaniye laser sistemi, kütle spektrometresi ve data toplama-analizi için bir osiloskop ve bilgisayardan oluşmaktadır. Laser puls enerjisi bir enerji düşürücü kullanılarak çıkışında 3,5 mJ enerji alınan laserin istenilen enerji

arasında değiştirilebilmekte ve laser çıkış gücü/enerjisi, bir güç ölçer ve Gentec marka UP19K-30H-W5-D0 serisi bir güç dedektörü kullanılmaktadır. Sistem kurulumunda yüksek güç laser demeti durumuna uygun optikler (lens, ayna) kullanılmaktadır.

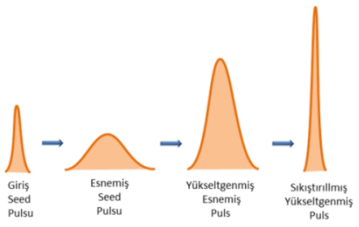
Bu çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 2.5 'de görülmektedir. Sistem, bir optik masa üzerine kurulmuş lazer, optik dizayn (lens, ayna), masadan ayrı olarak kütle spektrometresi, osiloskop ve bilgisayardan oluşmaktadır. Deneylerde kullanılan ns laser sistemi literatürde detaylıca bahsedilmiştir (Yılmaz Alıç ve ark., 2012).

Vakum sistemi $3x10^{-8}$ mbar'a kadar vakum elde edilebilen, yerli olanaklar kullanılarak üretilmiş bir sistemdir. Buna ilave olarak kütle spektrometresinin tüm parametreleri en iyi kütle ve uzay çözünürlüğünü verecek şekilde ayarlanmıştır. Bu çalışmalar kapsamında sistem yardımıyla katı, sıvı veya gaz numuneler üzerinde iyonlaştırma işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

2.2.1. Laser Demet Yükseltici Sistemi:

Ti_2O_3 içinde Al_2O_3 buharlaştırılarak üretilen Titanyum-Sapphire kristali CPA (Chirped Pulse Amplification) tekniğinde 690 nm'den 1080 nm'ye infrared bölgede geniş dalgaboyunda işlem yapabilen katı durumda bir laser ortamıdır. Ti: Sapphire laserlerin yüksek enerjisine bağlı olarak çıkışında yüksek doyuma sahiptir.

Yüksek enerji için, kısa pulsların yüksek yoğunluğundan dolayı kazanç ortamında kayıp eğilimindedir. Ancak CPA tekniği bu sınırı ortadan kaldırır. Bu teknikte bir sonraki bölümde bahsedilecek olan mode locking ile geniş bantlı kısa puls üretilir ve sonrasında puls esnetilir ve pulsun yoğunluğu önemli miktarda azalır. Düşük yoğunluklu optik puls sonrasında yülseltgenir ve böylece kazanç ortamındaki kayıp önemli miktarda azalır. Yükseltgenmeyi takiben puls yüksek enerji seviyesi ile kendi puls süresinde tekrar sıkıştırılır ve bu süreç şekil 2.6'da gösterilmektedir.

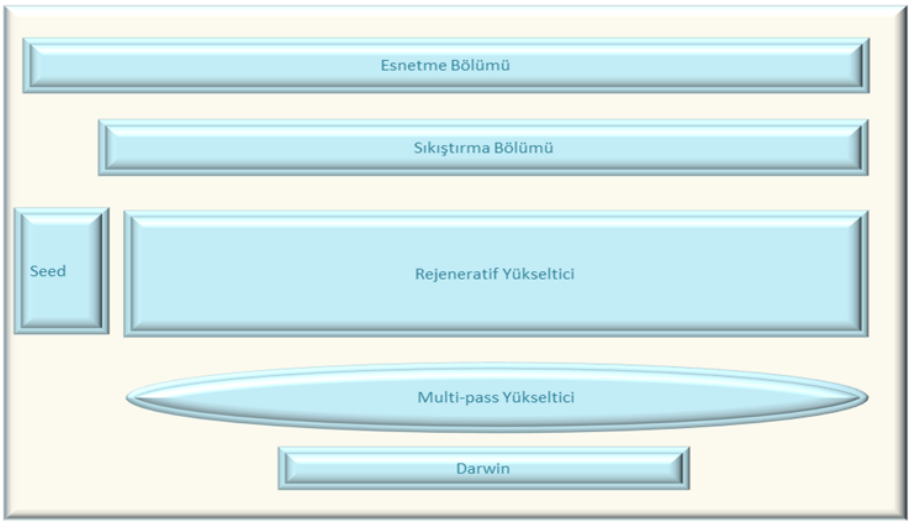


Şekil 2.6. Puls yükseltgenme aşamaları

Laser yükseltici daha önceki bölümde bahsedilen rejeneratif ve multi-pass yükseltici olmak üzere iki adet güç yülseltici bölümüyle, şekil 2.7.'da gösterilen

- ✓ Darwin (pump laser)
- ✓ Strecher
- ✓ Compressor
- ✓ Amplifier (Regenerative + Multipass)
- ✓ Seed

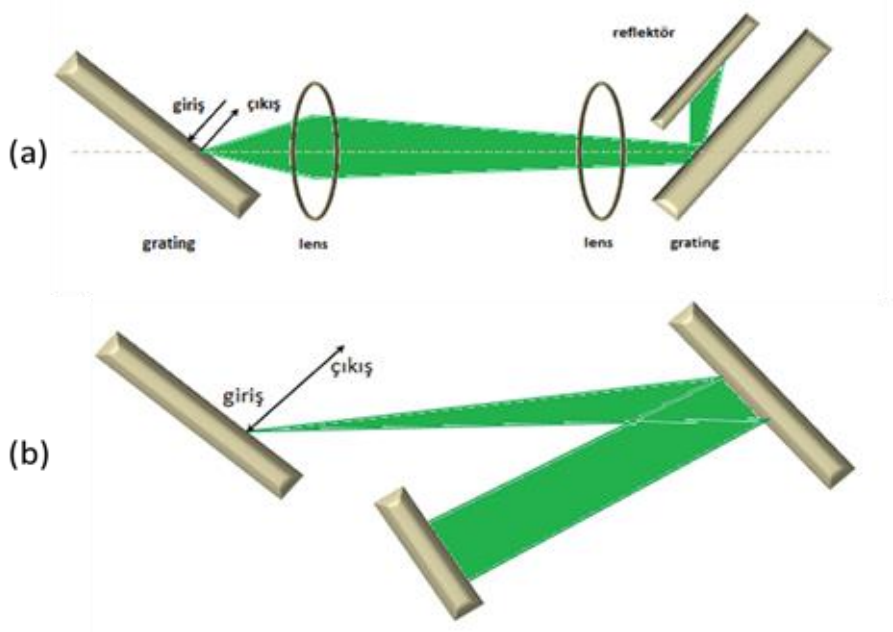
bölümlerinden meydana gelir.



Şekil 2.7. Integra-C yükseltici laser sisteminin iç detayları

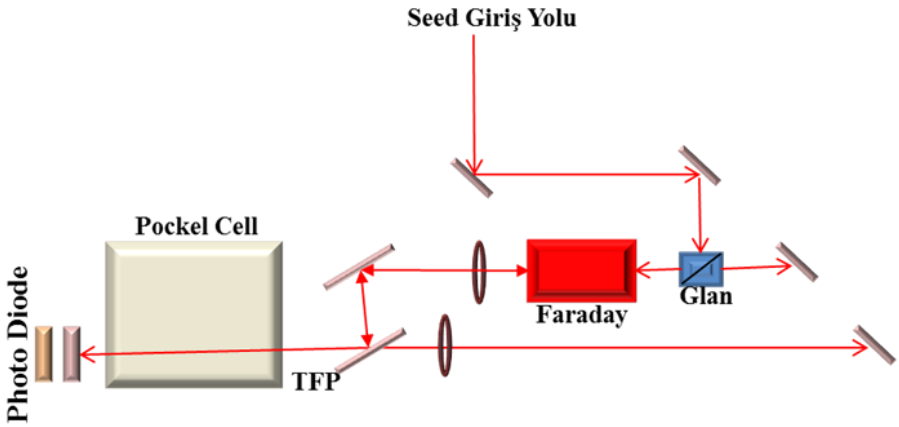
2.2.2. Puls Esnetme ve Sıkıştırma Süreçleri:

Kısa puls yülseltici sisteme gönderilmeden önce 10^3-10^4 faktörü aralığında frekansı esnetilir. Kısa yüksek frekanslı bu puls bir çift grating boyunca kısa puls oluşturularak elde edilebilir. Şekil 2.8.(a)'da gösterilen sistemde gratinglerin arasına lens yerleştirilmiştir ve dağılım (dispersiyon) aradaki mesafe tarafından kontrol edilir. Bu sistemde gelen pulsun esnetme işlemi gerçekleşir. Gratingler arası mesafe optiksel olarak negatif olduğu zaman şekil 2.8.(b)'de gösterildiği gibi, düzenleme grating kompresörün zıt yönünde dağılımına sahip olacaktır. Bu durumda ise puls sıkıştırma işlemi gerçekleşecektir.



Şekil 2.8. Gratingler arasındaki (a) Laser puls esneme ve (b) puls sıkıştırma diagramı.

2.2.3. Rejeneratif yükseltici:

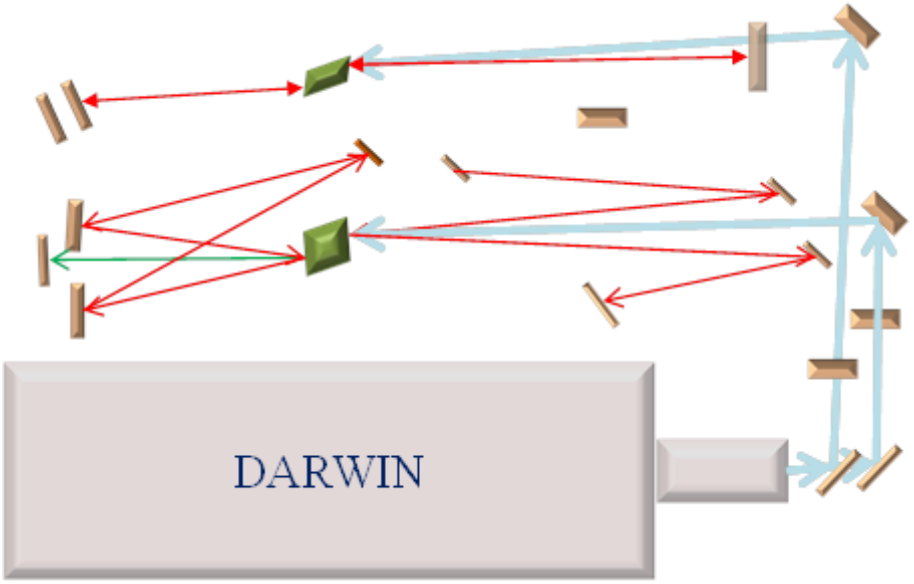


Şekil 2.9. Integra-C regeneratif yükseltgenme iç dizaynının şematik gösterimi

Rejeneratif yükseltgeme laser kavitesine benzer özelliktedir. İnce film kutuplayıcı ya da şekil 2.9.'da gösterildiği gibi Pockels cell olarak bilinen giriş zamanlı kutuplayıcı bir alet kavite içine yerleştirilerek düşük enerjili chirped puls burada bir kazanç ortamı boyunca 10-20 tur atar ve yüksek enerjili puls noktasında ikinci bir giriş zamanlı kutuplayıcı tarafından dışarıya çıkarılır. nJ bir enerji pulsu Ti-Sapphire bir rejeneratif yükselticide mJ enerji seviyesine yükseltgenebilir.

2.2.4. Multi-Pass Yülseltici:

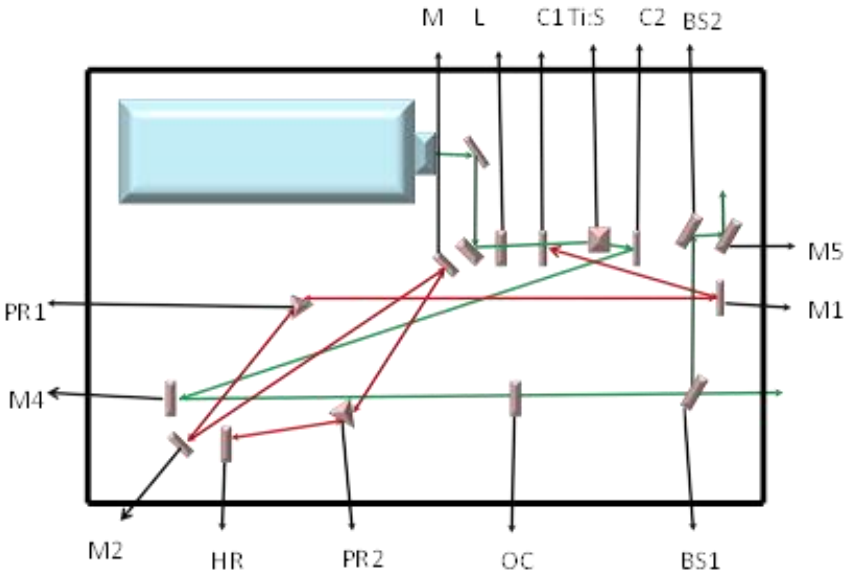
Multi-pass yükseltgenme rejeneratif yükseltgenmeden farklı olarak laser demeti kaviteyi kullanmaksızın kazanç ortamı boyunca çoklu geçiş yapar (şekil 2.10). Yükseltgenmiş kendiliğinden yayılım (ASE) multi-pass yükseltgenmede rejeneratif yükseltgenmeye göre optik yol bir rezonatör olmadığı için daha büyük oranda bastırılmıştır. Bu nedenle multi-pass yükseltgenme rejeneratif yükseltgenme ile karşılaştırıldığında her bir geçiş daha fazla kazanca sahiptir ve rejeneratif yükseltgenmeyi takiben güç yükseltici olarak kullanılır.



Şekil 2.10. Integra-C multi-pass yükseltgenme iç dizaynının şematik gösterimi

Tablo 2.1 Femtosaniye laser sistemi Quantronix integra-C'nin özellikleri

Tekrarlama Oranı	1.0 kHz
Her bir pulsun enerjisi	3.5 mJ (pump Darwin-527-40-M)
Puls Genişliği (FWHM, $sech^2$ fit)	<130 fs
Band genişliği	~8-10 nm
Kararsızlık (instability) RMS	≤ 0.5%
Contrast oranı (pre-: post puls)	>500:1
M^2	<1.3
Kutuplanma(polarization)	Vertical/Horizontal (optional)
Dalgaboyu	795 nm ± 10 nm
Demet boyutu (Beam size)(Gauss fit $FW1/e^2M$)	~7 mm
Çevre sıcaklığı	22±5 ℃



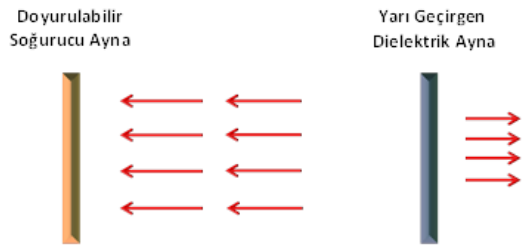
Şekil 2.11. Quantronix Ti-Light kafa laser sisteminin üstten görüntüsü

Tablo 2.2 Quantronix Ti-Light kafa laser sistemininde yer alan optik düzenek isimleri

Optikler	**Tanımlamalar**
L1	Demet odaklama lensi
C1,C2	Birinci ve ikinci kavisli aynalar
M1-M4	Kavite aynaları
PR1,PR2	Birinci ve İkinci Prizmalar
HR	Yüksek yansıtıcı
OC	Çıkış coupler
Ti:S	Ti:Sapphire laser kristali
BS1,BS2	Demet bölücüler
M5	Ayna

2.3. Mode locking

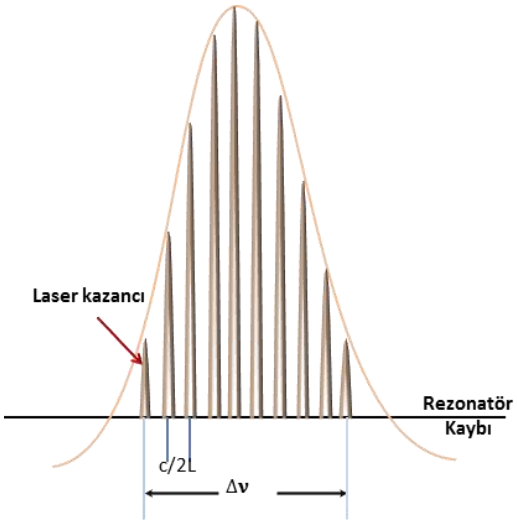
Mode locking laserden ultrakısa pulsları elde etmek için kullanılan bir metottur ve bu işlemi gerçekleştirebilen laserler mode-locked laser olarak adlandırılır. Burada laser kavitesi laser demetinin bir özelliğini yönlendiren optiksel modülatör gibi aktif bir elemandan ya da doyurulabilir bir soğurma gibi doğrusal olmayan pasif (nonlinear passive) bir elemandan oluşur ve bu durum ultrakısa pulsun laser kavitesinde oluşmasına sebep olur. Devamlı durumda dolanan pulsda ki çeşitli etkiler dengededir ve puls parametreleri her bir gidiş dönüş tamamlandıktan sonra değişmez. Şekil 2.12.' de gösterilen yarı geçirgen dielektrik aynaya (semi-transparant dielectric mirror) çarpan her bir pulsdan sonra kullanılabilir bir puls yayılır.



Şekil 2.12. Her bir dolanımını tamamlayarak yarı geçirgen aynaya çarpan pulsdan sonra kullanılabilir bir puls dışarıya yayılır.

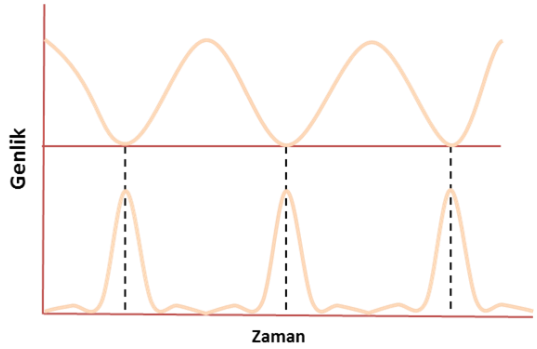
Mode-locking süreci ultrakısa optik pulsların üretiminde önemli bir gelişmedir. Bir laser kavitedeki kayıplardan ve band genişliğindeki kazanç tarafından belirlenen frekanslarda salınır. Laserin salınım modları optiksel kavitede üretilen alan dağılımlarıdır ve laser modları rezonatör ekseni olarak tanımlanan bir eksen boyunca var olan enine dalgalardan meydana gelmektedir. Enine modların her biri optiksel uzunluğu L olan rezonatörde c/2L frekansına sahiptir ve buradaki c ışık hızıdır.

Mode-locked bir laser sisteminde modların birleşmesiyle oluşan temel mod salınımı Gaussian profil olarak şekil 2.13.' de ki gibi gözlenir.



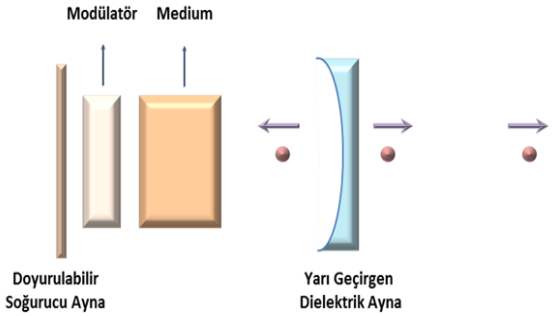
Şekil 2.13. Rezonatör modları salınımı kavite kaybı ve laser kazancı tarafından belirlenmiş olan bir salınım spektrumu

Mode-locking olarak üretilen bir laser çıkış sinyalinin puls genişliği Δτ yaklaşık olarak kilitli modların sayısına eşittir ve periyodu 2L/c olur.



Şekil 2.14. Kayıp modülasyon sürecindeki aktif mode-locking diagram gösterimi. Kavitede kayıplar minimize edilir.

Mode locking süreci aktif ve pasif olmak üzere iki tipte incelenir. İlk olarak aktif mode locking şekil 2.15.'de gösterilen kavitedeki kayıpların düzenli aralıklarla modülasyonunu gerektirir. Modülasyon(kipleme) kavitedeki gidip gelmeler senkronize olursa bu durum ultrakısa pulsların üretilmesine sebep olur.



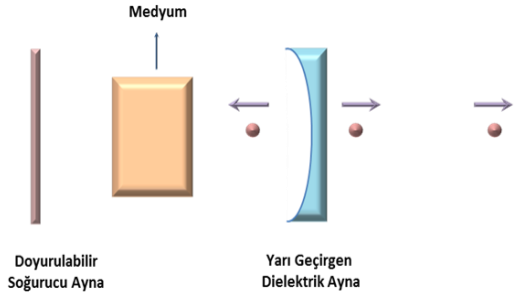
Şekil 2.15. Aktif bir mode locked laserin şematik kurulumu

Aktif mode locking süreci kavite içinde bir genlik modülatörü ya da faz modülatörü kullanılarak oluşturulur. Genlik modülatörü kavite kaybının süresinde periyodik bir modülasyon üretirken, faz modülasyonunda kavitenin optik uzunluğu periyodik olarak değişerek frekans modülasyonu üretilir.

Genlik modülatörlü aktif mode lockingde mod kilitleyici genellikle bir Pockels-cell elektrooptik bir modülatördür ve bu yüksek kazançlı puls laserlerde kullanılır ayrıca acoustooptic olarak adlandırılan modülatör bir başka mod kilitleyicidir ve düşük kazançlı laserlerde kullanılır. Elektrooptik ve acoustooptik modülatörler verilen bir ν_m modülasyon frekansında kavite kaybı şekil 2.16' da gösterildiği gibi sinüsoidal olarak değişir. Kavitede dolanım süresi $\tau_R=1/\Delta\nu$ ile hesaplanır. $\Delta\nu$ boylamsal mode frekansıdır ve $\nu_m = \Delta\nu$ olduğu zaman senkronizasyon sağlanır ve devamlı bir mode locking süreci gözlenir.

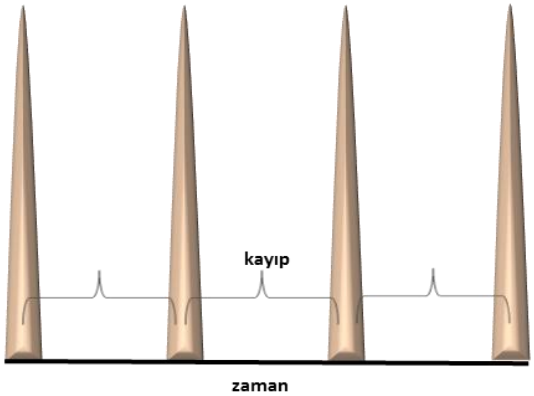
Mode locking sürecinde ikinci tip, pasif mode lockingdir ve bu süreçte önemli olan bir Kerr ortamının kırılma indisinin nonlinear değişmesinden ya da bir doyurulabilir soğurucunun doyurulması gibi etkilerden faydalanmaktır.

Pasif mode locking femtosaniye gibi kısa pulsların üretilmesine izin verir. Pasif mode locking için önemli kavite içi bileşenlerinden biri doyurulabilir soğurucudur. Doyurulabilir soğurucu herhangi bir elektronik modülatörden çok daha hızlı kavite kayıplarını modüle edebilme yeteneğine sahiptir.



Şekil 2.16. Pasif bir mode locked laserin şematik kurulumu

Pasif mode locking için laserin optik kavitesi içine doyurulabilir bir soğurucu elemanı eklenir. Doyurulabillir soğurucu pulsun aniden sonlanmasını sağlayan hızlı soğurmayla birleşmesi kazanç doyumunu (gain saturation) etkiler ve bu durumda pulsun uç kısmı yukarı yönde keskinleşir (şekil 2.17.). Pasif mode locking için uygun bir doyurulabilir soğurucunun niteliklerinin belirlenmesi önemlidir.



Şekil 2.17. Hızlı doyurulabilir soğurucuyla pasif bir mode locked bir laserde optiksel güç ve kayıpların zamana bağlı değişimi

Passive mode locking doyurulabilir soğurucunun dışında Kerr ortamının nonlineer etkileri kullanılarak da elde edilir.

2.4. Uçuş zamanlı kütle spektrometresi

Madde analizi yöntemi, maddelerin yapılarının incelenerek hangi amaç doğrultusunda kullanılacağının belirlenebilmesi gibi avantajlarından dolayı teknoloji ve bilim alanında büyük öneme sahiptir. Maddenin tanımlanarak analiz edilmesi 'spektroskopik' yöntemlerle başarılı bir şekilde yapılmaktadır. Spektroskopi yöntemi enerji ve maddenin tepkimeye sokularak incelenmesi esasına dayanmaktadır.

İlk defa 1906 yılında elektronların varlığını kanıtlayarak Nobel ödülünü kazanan J.J. Thomson 1913 yılında Neon'un Ne_{20} ve Ne_{22} olmak üzere iki izotopunun olduğunu göstererek kütle spektrometresinde ilk adımı atmıştır.

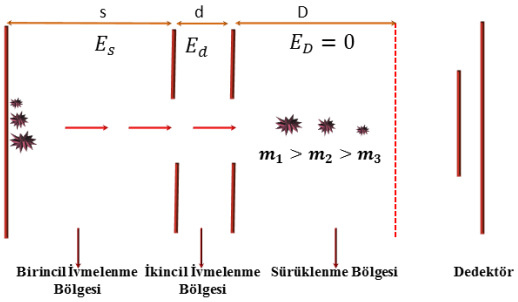
Çift odaklama ve yüksek çözünürlüklü kütle spektormetrelerinin öncüsü kabul edilen Arthur. J. Dempster 1935 yılında elektrik ve manyetik sektörlerin bir kombinasyonunu yaparak bir alet tasarlamıştır. Buna göre fototabakalar yüksek çözünürlükteki aletlerin içinden geçen kütleleri kaydedebiliyor ve manyetik alanda taranan kütleleri farklı iyonlar parçacık dedektörüne ulaşabiliyordu. Spektrum, data sisteminden analog sinyale dönüştürülerek kaydediliyordu.

Arthur J Dempster'ın 1935 yılında elektron iyonlaşma ve termal iyonlaşma konusunda sağladığı ilerlemeler ve Francis Aston'un 1920'li yıllarda izotoplar ve onların kütleleri üzerindeki çalışmaları ile kütle spektrometresinde gelişmeler kaydedilmiştir. Organik moleküllerin detaylı yapı analizleri termal iyonlaşma yöntemi kullanılarak gözlenmiştir (Nier, 1947).

Elektronikteki gelişmeler daha pratik kütle spektrometrelerinin yapılmasına olanak sağlamıştır. Kütle spektrometreciler manyetik alansız bir kütle spektrometresinin yapılabileceğini düşünmüşler ve Pennslyvania Üniversitesine bu öneriyi sunmuşlardır. Bu öneri sonrasında 'iyon hızlandrıcı' olarak adlandırdıkları iyonları sabit bir elektrik alan uygulamasıyla hızlandırdıkları aleti tasarlamışlardır (Cameron, Eggers, 1948).

Uçuş zamanlı kütle spektrometresi, potansiyel ölçümlerinde ve uçuş zamanı ekseniyle kollineer birleşik bir elektron demetinin görüntülenmesinde kullanılmıştır (Katzenstein, Friedland 1955).

Wiley ve Mclaren iki durumlu iyon çıkarabilen uçuş zamanlı kütle spektrometresini (şekil 2.18.) ortaya koymuşlardır (Wiley, Mclaren 1955).



Şekil 2.18. Wiley ve Mclaren'in tasarladığı iki durumlu iyon çıkaran ve yarı zaman odaklı uçuş zamanlı kütle spektrometresi şematik gösterimi

Kütle spektrometresinin ticari amaçla kullanımı ise 1940'lı yıllarda başlamış, petrol ve kimya endüstrisinde kullanıma sunulmuştur. Cihazın biyokimyada kullanımı steroidlerin analizi ile başlamış, 1960'lı yıllarda peptid ve nükleosidlerin analizleri gerçekleştirilmiştir.1980'li yıllarda tandem kütle spektrometresi geliştirilmiş ve birçok alanda kullanıma sunulmuştur.

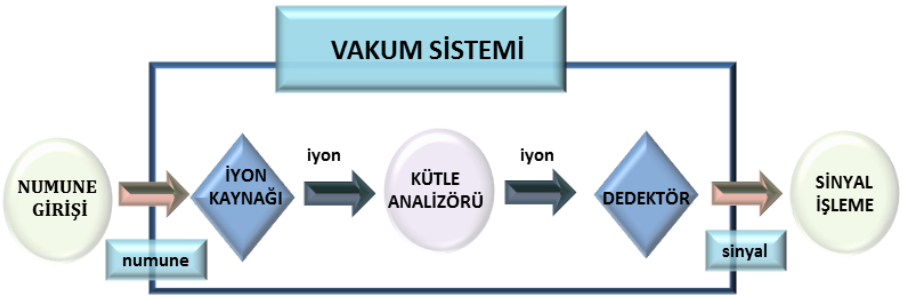
Artık günümüzde yapılacak analizin özelliğine göre değişen tiplerde son derece hassas kütle spektrometreleri geliştirilmiş, tıp, kimya ve fizik gibi bilim dalı laboratuvarlarının önemli cihazları haline gelmiştir.

Kütle spektrometreleri manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü parçacıkları kütle/yük (m/z) oranlarına göre diğer yüklü parçacıklardan ayırt ederek analiz etme esasına göre çalışmaktadırlar. En yaygın kullanım alanı metabolik hastalıkların tanısı olmakla birlikte proteinler, lipitler, karbonhidratlar, DNA ve moleküllerin analizi gibi birçok alanda analiz yapma işleminde kullanılmakta ve bunlara sürekli yenileri eklenmektedir.

Laserlerin son yıllarda en sık kullanıldığı alanlardan biri kütle spektrometreleridir. Kütle spektrometresi tekniği madde içindeki elementlerin ne olduklarını saptamakta ve derişimlerini tayin etmekte kullanılır. Bu teknik madde içindeki elementel bileşiklerin belirlenmesinde, organik, inorganik ve biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında, kompleks karışımların nitelik ve nicelik tayininde, katı yüzeylerin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında, bir numunedeki atomların izotop oranlarının belirlenmesinde, yarı iletken endüstrisi, mikroelektronik endüstri, jeoloji, mineroloji, çevre, sağlık ve biyoloji alanında oldukça geniş bir çerçevede uygulama yapılabilen bir metottur.

Kütle Spektroskopisi dört ana bölümden oluşur (şekil 2.19.):

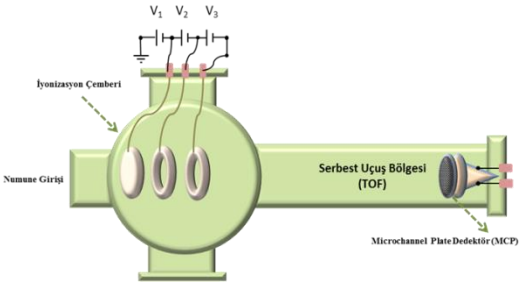
- ✓ İyon Kaynağı
- ✓ Kütle Analizörü
- ✓ Dedektör
- ✓ Data Analizi



Şekil 2.19. Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresine ait bileşenler

Kütle Spektrometresiyle katı, sıvı ve gaz numunelerin analizlerini yapmak mümkündür. Sıvı ve gaz numuneler numune giriş ünitesine zarar vermeden yerleştirilmelidir. Katı numuneler ise kütle spektrometresine konularak çalışılmalıdır.

Kütle spektrometresi nötr halde bulunan atomik ya da moleküler numunelerin bir ya da birden fazla elektron koparılmış hali olan pozitif iyon halini esas alarak çalışmaktadır. Bu yüzden sisteme verilen numunenin iyonik halde olması ya da vakum içerisinde iyonlaştırılması gerekmektedir.



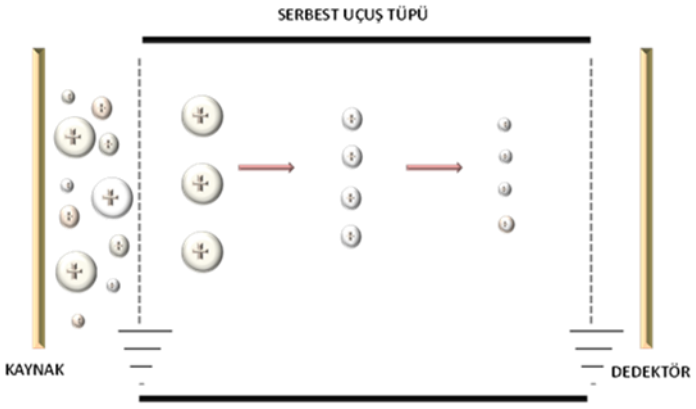
Şekil 2.20. Uçuş zamanlı kütle spektrometresinin şematik gösterimi

Şekil 2.20.'de görüldüğü gibi uçuş zamanlı kütle spektrometresi, numune giriş sistemi, bir iyonlaşma çemberi ve ivmelendirme bölgesiyle basit ve kolay anlaşılır bir sistemdir. Numune giriş bölgesinden alınan sıvı ve gaz formundaki örnekler laserle

etkileşiminden sonra iyonlar, gerilim uygulanan levhalardan hızlanarak elektrik alan uygulanmayan serbest uçuş bölgesinde MCP dedektör tarafından algılanarak saniyeler içinde osiloskop yardımıyla görüntülenebilmektedir. Bu uçuş zamanlı sistem bir çok bilim adamı tarafından detaylıca tanımlanmıştır (Ledingham, ve ark., 1995; Singhal, ve ark., 1996; Kilic, 1997).

Uçuş tüpü genellikle 1-2 metre uzunluğundadır. Bizim kullandığımız kütle spetrometresinin serbest uçuş bölgesi (TOF) lineer sistemlere uygundur ve yaklaşık 120 cm (1.2m) uzunluktadır. Turbo moleküler bir pompa yardımıyla taban basıncı 10^{-8} mbarr'a kadar pompalanmaktadır.

Şekil 2.20.'de gösterilen iyonlaşma çemberi içinde gerçekleşen bir iyonlaşma kaynağı tarafından üretilen iyonlar elektrotlar ya da bir elektrot ve grid arasında uygulanan elektrik alan ile oluşan potansiyel farktan dolayı uçuş tüpüne doğru hızlandırılır. Herhangi bir elektrik alan ya da manyetik alan uygulanmayan serbest uçuş bölgesine geldiklerinde kinetik enerjileri aynı olan ancak farklı kütlelere sahip iyonlar vakum altında bir uçuş tüpünün diğer ucunda bulunan dedektöre farklı sürelerde ulaşırlar (şekil 2.21).



Şekil 2.21. Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde iyonlar m/q oranlarına göre ayrılır ve m/q oranı küçük olan iyonlar dedektöre daha kısa sürede ulaşır.

Kütle/yük oranı dedektör ile iyon kaynağı arasında hareket halindeki iyonlar ölçülerek belirlenir. Kütlesi m ve toplam yükü q olan bir iyon V potansiyeli altında hızlandırılır ve burada elektrik potansiyel enerjisi E_{el} kinetik enerji E_k 'ye dönüşür.

$$E_k = E_{el} \qquad 2.20$$

$$\frac{mv^2}{2} = qV \qquad 2.21$$

Bu enerji dönüşümü denklem 2.20 ve 2.21 deki şekliyle tanımlanır. Kaynaktan ayrılan iyonların hızı

$$v = \left(\frac{2qV}{m} \right)^{1/2} \qquad 2.22$$

denk.2.22 ile ifade edilir ve başlangıçta ivmelenen iyonlar sabit hızda düz bir çizgi boyunca dedektöre doğru yol alırlar. Sürüklenme bölgesi uzunluğu L ve dedektöre varıncaya kadar geçen süre t olmak üzere halindeki iyonlar ölçülerek belirlenir. Kütlesi m ve toplam yükü q olan bir iyon V potansiyeli altında hızlandırılır ve burada elektrik potansiyel enerjisi E_{el} kinetik enerji E_k 'ye dönüşür.

$$t = \frac{L}{v} \qquad 2.23$$

denklem 2.9 olarak verilir. Denklem 2.22' deki ifade 2.23'de yerine yazılırsa

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2qV}} \qquad 2.24$$

denklemi elde edilir. Burada zaman ifadesi t' nin karesi alınarak

$$t^2 = L^2 \frac{m}{2qV} \qquad 2.25$$

2.25 denklemine ulaşılır ve bu durumda iyonların kütleleri dışında diğer faktörler eşit olduğunda dedektöre varış sürelerinin hesaplanabileceği anlamına gelir.

Tüm iyonların dedektöre varış sürelerinin ölçülmesiyle elde edilen zaman spektrumu 2.25 denklemi yardımıyla ve gerekli aletlerin ayarlanmasıyla kütle spektrumuna dönüşür ve 2.25 denklemi tekrar düzenlenerek

$$\frac{m}{q} = \frac{2V}{L^2} t^2 \qquad 2.26$$

ve

$$\frac{m}{q} = at^2 + b \qquad 2.27$$

Kütle/yük oranı elde edilir. 2.27 denkleminde **a** iyonların kütle/yük oranları ve dedektöre varış süresi arasında orantılı olan sabittir, **b** ise veri toplama başlangıç pulsu ve iyon çıkışı arasındaki zaman farkıdır. Burada iç ve dış olmak üzere iki tipte kalibrasyon kullanılır. İç kalibrasyon başlangıç şartları bilinen iyondan aynı spektrumdan bilinmeyen iyonların uçuş süreleri hesaplanmaktadır. Dış kalibrasyonda ise bilinmeyen molekülleri içermeyen iki standart birbirinden bağımsız deneyden kalibrasyon sabitleri **a** ve **b** değerleri hesaplanır ve böylece numunedeki iyonların m/q oranı belirlenebilir.

2.4.1. Çözünürlük

Uçuş zamanlı kütle spektrometrelerinde (TOF-MS) çözünürlük aynı kütledeki paket iyonların dedektöre vardıkları zaman bu iyonların zamana bağlı genişlikleri ile ilgilidir. TOF-MS aletleri için iyonların iyon kaynağında oluşum süresi, ivmelendirme aşamasında iyonların bulunduğu bölge ve başlangıçta sahip oldukları kinetik enerjileri çözünürlükte önemli olan üç ana faktördür.

TOF-MS sistemlerinin çözünürlük m/q oranı ve uçuş süresi arasındaki ilişkiden türetilir. Denk.2.11' in her iki tarafının türevi alınarak

$$\frac{1}{q} dm = \frac{2V}{L^2} 2t dt \qquad 2.28$$

Denklemi elde edilir. 2.26 ve 2.28 denklemleri oranlanırsa

$$\frac{m}{dm} = \frac{t}{2dt} \qquad 2.29$$

Elde edilir ve bu oran TOF-MS aletleri için çözünürlüğe eşittir.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} = \frac{L}{2\Delta x} \qquad 2.30$$

2.16 denkleminde m iyonun kütlesi, t iyonun uçuş süresi, L ise iyonun uçuş mesafesine karşılık gelir. Δm ve Δt ifadeleri yarı maksimumda ölçülen tam pik genişliği (Full Width At Half Maximum (FWHM)) ifadeleridir. Δx ise dedektöre yaklaşan iyon paketinin kalınlığıdır. Laboratuarımızda bulunan uçuş zamanlı kütle spektrometresinin çözünürlüğü 200'dür (Yildirim M., Sise Ö., Doğan M., Kılıç H.S., 2010).

2.4.2. Vakum pompası

Kütle spektrometresinin önemli bileşenlerinden biri vakum pompasıdır. Spektroskopik incelemeler için yüksek vakumda düşük basınç altında çalışmak deneysel verilerin sağlıklı bir şekilde değerlendirebilmesinde büyük öneme sahiptir.

C_n topakları analizinde femtosaniye laser altında inceleme için yapılan deneyimizde kullanılan PFEIFFER vakum sistemi iki adet pompadan meydana gelmektedir. Bunlar Rotary popalama ve turbomoleküler pompalamadır. Rotary pompalama başlangıçta kütle spektrometresinin basıncını 10^{-3} mbarr seviyelerine getirmek için kullanılan etkili bir pompalamadır.

Genel kullanımı turbo olarak bilinen bir diğer pompalama ise turbomoleküler pompalamadır. Turbolar jet motorlarında kullanılan türbin kompresörlerinden meydana gelir ve teknolojik açıdan en gelişmiş turbolar dakikada 90.000 devir yapabilme kabiliyetine sahip oldukça hızlı hareket edebilen pompalardır.



Şekil 2.22 Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde kullanılan Pfeiffer marka vakum sistemine ait resim

Şekil 2.22'de görülen Selçuk Üniversitesi İLTEK binasında yer alan femtosaniye laser laaboratuarında yer alan kütle spektrometresinde yüksek vakum altında basınç 10^{-8} seviyelerine kadar düşebilmektedir. Ayrıca PFEIFFER vakum turbomoleküler pompa saniyede 10 ile 2.700 litre arasında pompalama hızına sahiptir.

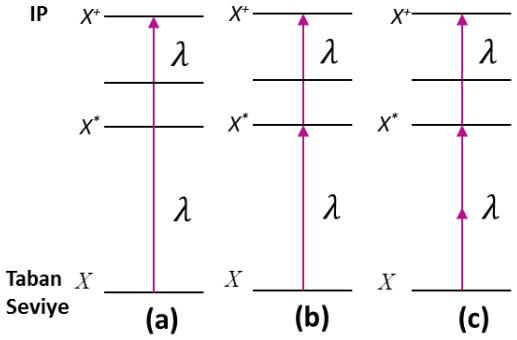
Laboratuarımızda kullandığımız PFEIFFER marka vakum Rotary pompalama ile basıncı 10^{-3} mbarr seviyelerine azalttıktan sonra turbomoleküler pompalama devreye girmekte ve basınç 10^{-8} mbarr seviyesine kadar azaltılabilmektedir.

2.5. Multifoton iyonlaşma

Bir molekül yoğun laser ışınına maruz bırakıldığında bu durum multifoton iyonlaşması ile sonuçlanır. Ardışık ve eş zamanlı olarak fotonların soğurulmasıyla taban seviyedeki parçacıklar uyarılarak iyonlaşırlar. Multifoton sürecinin parametrelerini iyonlaşma oranı, laserin frekansı, puls genişliği, kutuplanması ve eşfazlılığı ile sistemin elektronik durumlara iyonize olması ve etkileşim bölgesinin fiziksel hali belirler (Parker *ve ark.*, 1978).

Multifoton iyonlaşma metodu moleküllerin uyarılmış seviyelerdeki spektroskopilerini belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Metodun en önemli avantajı Rydberg seviyelerini inceleme olanağına sahip olmasıdır.

Multifoton sürecinde fotonlar atom ya da moleküllerin iyonlaşmasına sebep olurlar. Bu süreçte taban seviyeden uyarılmış seviyelere geçiş yapan parçacıkların geçiş adımları incelenebilir. Multifoton iyonlaşma şematik olarak şekil 2.23.'de gösterilmektedir. Sistemde taban enerji seviyesinden soğurularak uyarılmış seviyeye geçiş tek dalgaboyunda (a)'da tek, (b)'de iki ve (c)'de ise üç foton ile iyonlaşma süreci ele alınmaktadır.



Şekil 2.23. Multifoton sürecinde (a) tek foton (b) iki foton (c) Üç foton iyonlaşma

Çok atomlu moleküllerin uyarılmış seviyeleri doğaları gereği daha karmaşıktır. Bu durum moleküllerin fotoiyonlaşmasının gerçekleşmesini daha zor hale getirir.

Ara uyarılmış seviyelerdeki moleküller soğurma ve iyonlaşma süreçlerinde farklı fotofiziksel ve fotokimyasal dönüşümlere uğrayabilir. Çok atomlu moleküllerin fotoiyonlaşma ürünleri yoğun laser demetinin kullanılmasıyla farklılaşabilir. Böyle bir durumda iyonların saptanabilmesi için kütle spektroskopisi tekniği kullanılması gerekir.

3.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında ortaya konan deneysel çalışmalarda farklı laser sistemleri kullanılmasına rağmen aynı kütle spektrometresi kullanılmıştır ve oldukça iyi denebilecek bir performans ortaya konulmuştur. Ortaya konan deneysel çalışmalar, materyal ve metod kısmında detayları verilmiş olan ve tamamen yerli yapım olan TOF kütle spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Ortaya konan deneysel çalışmalar nanosaniye ve femtosaniye laser pulsları üretebilen sistemlerle gerçekleştirilmiştir. Laser sistemleri tamamen iyonlaştırma maksatlı enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ortaya konan deneysel çalışmaların detayları aşağıda verildiği gibi, fs laser sistemi kullanıldığında sadece 800 nm dalga boyunda gerçekleştirilmesine karşın, ns laser pulsları kullanıldığında ise 1064 nm, 532 nm ve 355 nm olmak üzere farklı dalgaboyları kullanılarak çalışmada dalgaboyuna bağlı bir çalışma performansı ortaya konmuştur.

Diğer taraftan gerçekte bütün bu laser parametreleri ve aynı kütle spektrometresi kullanılarak iki adet numune üzerinde deneysel çalışmalar ortaya konmuştur. Bunlardan C_{60} numunesi üzerinde ayrışmalı iyonlaşma çalışmaları ortaya konurken, diğer taraftan grafit numunesi üzerinde laser desorpsiyon ve yeniden birleşme yoluyla C_n^+ topak iyonlarının üretilmesi ve C atomlarının birleştirilmesi yoluyla C_{60}^+ moleküler iyonunun elde edilmesi dinamikleri çalışılmıştır. Şimdi bu çalışmada ortaya konan bu detaylı çalışmalarda, önce C_{60}^+ ve daha sonra grafit yapıları için her iki laserden elde edilen sonuçları aşağıda detaylarıyla tartışalım.

3.1. C_{60} Molekülünün Ayrışmalı İyonlaştırma Süreçleri

UV ve infrared bölgede CO_2 ve Nd:YAG laser ile ayrışma ve iyonlaşma süreci incelenen C_{60} molekülünden iki iyon grup gözlenmiştir. Bu gruplardan birincisi büyük kütleli olan C_{60}^+ ile C_{30}^+ arasında m/z oranına sahip topaklardır. İkinci grup ise m/z oranı C_1 ile C_{16} iyonları arasındadır. Bu iki grup arasında sinyal boşluğu vardır. Nd: YAG laser ile 355 nm (UV bölge) dalgaboyu ve CO_2 laser uyarmada önemli farklar ortaya konmuştur. Nd:YAG laserde 0,067 J/cm^2 yoğunlukta UV uyarmada C_{60}^+ iyonu C_{58}, C_{56}, C_{54} ve bunu takip eden süreç ile önemli parçalanma şekilleri görünmektedir. Infrared bölgedeki uyarma süreçlerinde 6,5 ile 76,4 kJ/cm^2 yoğunlukları arasında elde edilen kütle spektrumlarında C_{40}^+ iyonundan sonraki m/z bölgesinde iyon piklerinde

daha büyük genişleme gözlenmiştir. Aşağıda C_{60} molekülünün iyonlaşma potensiyeli ve ayrışma sürecini takip eden mekanizma verilmektedir (Hippler ve ark. 1997).

$$C_{60} + nh\upsilon \rightarrow C_{60}^{*}$$

$$C_{60}^{*} \rightarrow C_{60}^{+*} + e^{-} \qquad 7{,}58 \text{ eV}$$

$$C_{60}^{*} \rightarrow C_{58}^{*} + C_2 \qquad 7{,}7 \text{ eV}$$

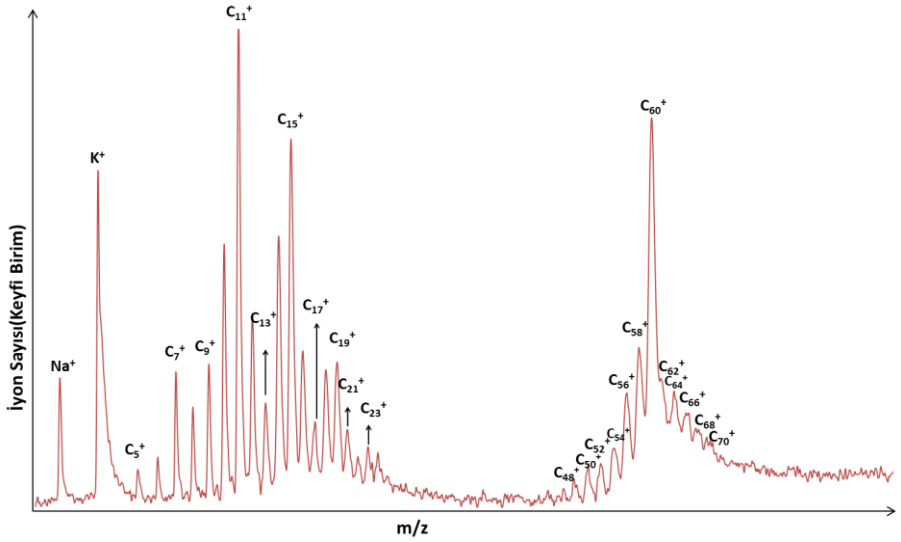
3.1.1 Nanosaniye Laser Kullanılarak C_{60} Ayrışmalı İyonlaştırma Çalışmaları

Katı numuneler uçuş zamanlı kütle spektrometresinde ablasyona maruz bırakıldığında yüzeyin yeterince pürüzsüz ve temiz olması gerekmektedir. Böylece gözlenen kütle spektrumu pikleri çok daha keskin bir şekilde elde edilebilmektedir. Femtosaniye laser kullanılarak yapılan fullerene ablasyon çalışmasında molekülün çok düşük laser yoğunluklarında (10^{11}-10^{12} W/cm^2) çalışıldığında C_1 ve C_{28} arasında bulunan küçük karbon parçalanmaları ve C_{60}^{+} piki açıkça gözlenebilmektedir. C_{60} için iyonlaşma enerjisi (7,6 eV) ve C_2 ayrışma enerjisinden (10,6 eV) çok daha düşüktür. Dolayısıyla yüksek laser yoğunluklarında C_{60}^{+} iyonundaki parçalanmalar $(C_{60})^{2+}$ iyonu oluşumunu engeller. Bu nedenle düşük laser yoğunluklarında $(C_{60})^{2+}$ iyonu gözlenebilmektedir (Kobayashi ve ark. 2007).

Bu tez çalışması için ortaya konan ve 1064 nm dalgaboyunda, 10Hz@5 ns laser pulsları kullanılarak elde edilen spektrum Şekil 3.1 ile verilmektedir. Yapılan deneysel çalışmaların tamamında kütle spektrometresinin arka plan basıncı 10^{-7}mbar ve deney süresince de $9\text{x}10^{-7}$-$2\text{x}10^{-6}$mbar civarında oldukça kararlı durumdaydı.

Aşağıda Şekil 3.1 ile verilen kütle spektrumu, C_{60} numunesi kullanılarak alınan sonuçları göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi $C_{1\rightarrow28}$ iyon pikleri ve ikinci gruptan C_{60}^{+} iyon pikinin her iki yanında C_2 ayrışması veya birleşmesi süreçlerinin gerçekleşerek C_{48}^{+}, C_{50}^{+}, C_{52}^{+}, C_{54}^{+}, C_{56}^{+}, C_{58}^{+}, C_{60}^{+}, C_{62}^{+}, C_{64}^{+}, C_{66}^{+}, C_{68}^{+} ve C_{70}^{+} iyon pikleri açık olarak gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, spektrumun birinci yarısında gözlenen ve $C_{1\rightarrow28}$ iyon piklerinden oluşan spektral bölge dikkatli incelendiğin, m/z oranları birer birim artmaktadır ve bütün C_n^{+} ($n=1\rightarrow28$) pikleri gözlenmiştir. Buna karşın spektrumun ikinci yarısında, yani C_{30}^{+} pikinden büyük topaklar bölgesinde pikler C_2 farkıyla sıralanmaktadır. Buna ilave olarak, C_{30} ile C_{60} arasındaki pikler çift değerli karbon sayılarından oluşmaktadır. Diğer bir deyişle ayrışma süreci C_2 kaybı ile olmakta

iken yeniden birleşme süreci de yine C_2 kombinasyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durum literatürde yer alan bilgilerle uyum sağlandığının bir kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır (Rohlfing ve ark., 1984).

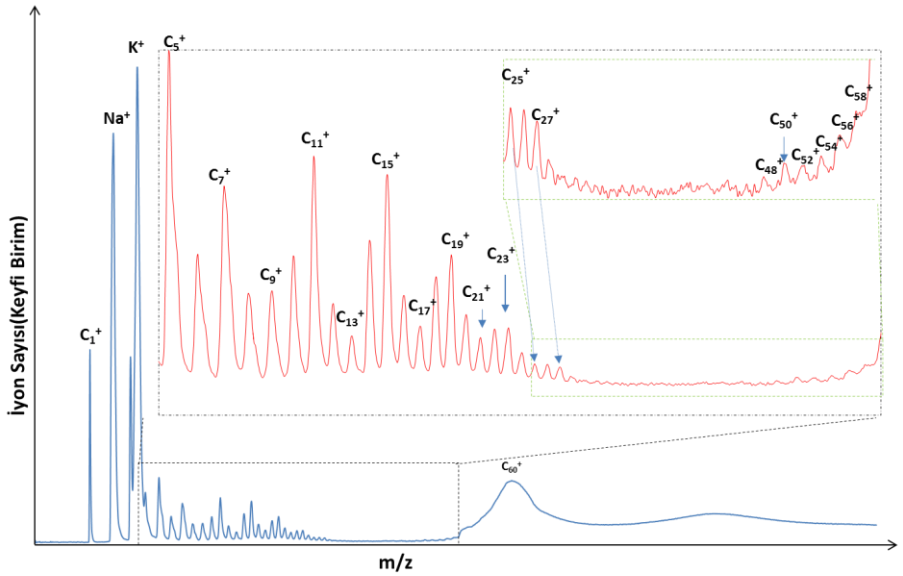


Şekil 3.1. C_{60} Molekülünün ayrışmalı iyonlaşma spektrumu 1064 nm@10 Hz, 5ns laser pulsları

Spektrumun birinci yarısında gözlenen ve $C_{1\rightarrow24}$ iyon piklerinden oluşan spektral bölge dikkatli incelendiğinde, oranları birer birim artmaktadır ve bütün C_n^+ (n=1→24) C_{2n+1}^+ numaralı kütleler C_{2n}^+ numaralı iyon piklerine oranla belirgin bir şekilde büyük iyon sayısı vermektedir. Bu durum farklı araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmiştir. Bu çalışmayla elde edilen ve yüksek çözünürlükle reflektron uçuş zamanlı kütle spektrometreleriyle alınan sonuçlara benzer ve bazı noktalardan daha çok bilgi içeren bir spektrum elde edilmiş durumdadır. Infrared bölgede kaydedilen şekil 3.1'deki spektrum lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresinde infrared bölgede kaydedilmiş olan ve parçalanma, birleşme sürecini açıkça göstermiş olmasından dolayı C_{60} molekünün karakteristik yapısı ile ilgili daha belirgin sonuçlar ortaya koymaktadır (Kobayashi ve ark. 2008).

Diğer taraftan, belirtilmesinde yarar görülen husus, Na^+ (m/z 23) ve K^+ (m/z 39) iyonlarının genellikle numuneyle birlikte spektrumlarda güçlü bir şekilde gözlenmesidir. Bu pikler özellikle spektrumda güzel referans pikleri olarak karşımızda durmaktadırlar. Bu iki piki daima gözlenmesi ve güçlü pik ortaya koymaları nedeni ile C_2^+ ve C_3^+ iyon piklerinin bu piklerin altında zaman zaman ölçülemediği görülmüştür. Bu durum spektrumların bir çoğundan açık bir şekilde Na ve K piklerinin genişlemesi olarak görülebilmektedir.

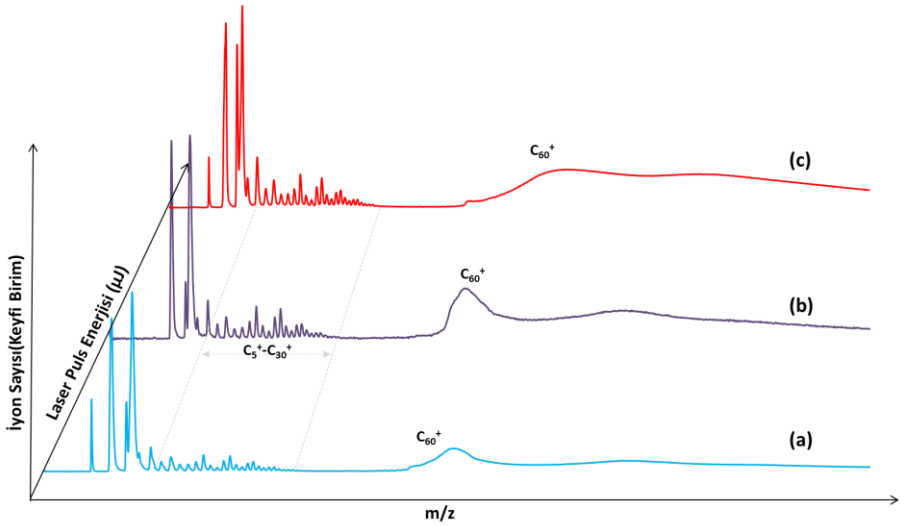
Bu tez çalışmasında ortaya konan ikinci deney, Nd:YAG laserden gelen ikinci harmonik 532 nm dalga boylu demet kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan laser 10Hz tekrarlama sayısında ve 5 ns puls genişliğine sahip laser pulsları üretmektedir. Şekil 3.2 ile ortaya konan spektrum, $9x10^{-7}$-$2x10^{-6}$mbar civarında vakum ortamında alınmıştır. Alınan bu verilerden görüldüğü gibi spektrumun birinci yarısında gözlenen ve $C_{1\rightarrow28}$ iyon piklerinden oluşan spektral bölge dikkatli incelendiğinde, oranları birer birim artmaktadır ve bütün C_n^+ (n=1→28) C_{2n+1}^+ numaralı (tek sayılı) kütleler C_{2n}^+ numaralı (çift sayılı karbon topakları) iyon piklerine oranla belirgin bir şekilde büyük görülmektedir. Bu durum farklı araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmiştir.



Şekil 3.2. C_{60} molekülünün 532 nm dalgaboyunda, 10Hz@5ns laser pulsları kullanılarak elde edilen ayrışmalı iyonlaşma TOF kütle spektrumu.

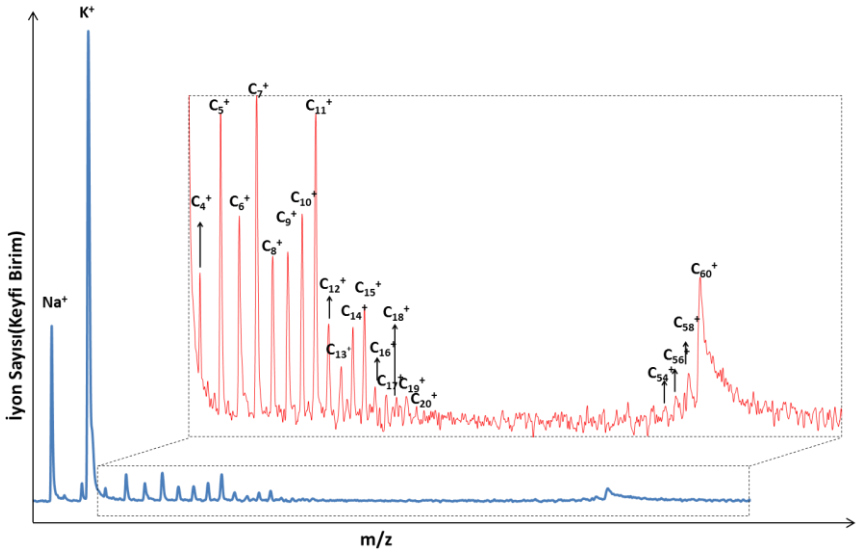
Şekil 3.3, 532 nm laser pulsları kullanılarak ve farklı laser puls enerjileri kullanılarak alınan spektrumları göstermektedir. Bütün tez çalışması boyunca kullanılan laser puls enerjileri 50-100 μJ aralığında değişmektedir. Çok düşük puls enerjilerinin kullanılmasının yanı sıra, laser ablasyon sürecinin doğasından gelen bir gerçekle, iyon pikinin biçiminin laser pozisyonu ve odaklama şartlarını oldukça hassas bir şekilde bağlı olduğu çok iyi bilinmektedir. Gerek laser puls enerjisi gerekse laser odaklama şartları elde edilen pikleri hassas bir şekilde etkilemektedir. Dolayısıyla analitik olarak analiz yapılacak olursa, iyon pikinin fragment piklere oranı oldukça dinamik bilgi verebilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi laser puls enerjisi artırıldıkça, ana iyon (C_{60}^+) pikinin miktarı (çizgi altında kalan alan) artmaktadır ve oldukça dramatik artan bir iyon miktarından bahsetmek mümkün hale gelmektedir. Bu artış nedeniyle, C_{60}^+ piki etrafında çözünürlük tamamen kaybolduğu gözlenmektedir. Buna

karşın fragmentasyon süreci oldukça zayıf bir şekilde gerçekleşmekte, C_{60}^+ pikinin oldukça kararlı bir yapı ortaya koyduğu gözlenmektedir.



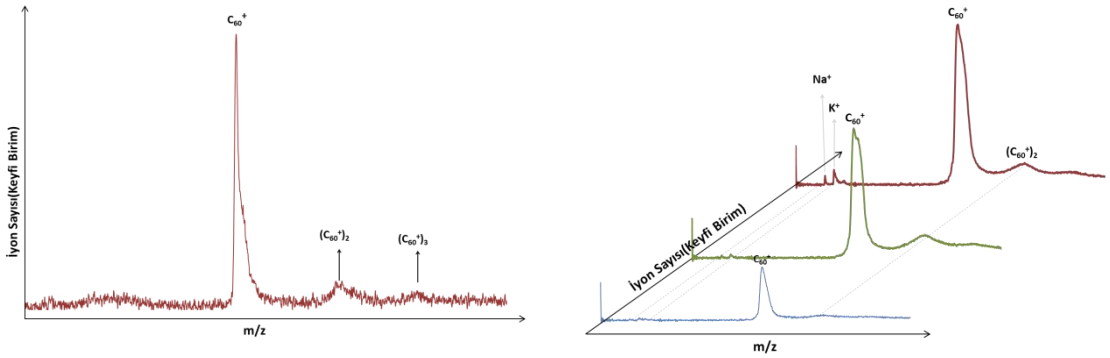
Şekil 3.3. Yüksek güçlü laser pulsları durumunda C_{60} molekülü ve topakları etrafında yoğun bir plazma oluştuğu görülmektedir.

Bu tez çalışmasında kullanılan ns laser pulslarından üçüncü dalgaboyu olan 355 nm laser dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen UV deney çalışmalarının sonucu olarak alınan kütle spektrumu Şekil 3.4 ile verilmektedir. Şekil 3.4 ile verilen spektruma bakıldığında, spektrumun birinci yarısında gözlenen sadece ilk n=20 ($C_{1\rightarrow20}$) üyesi gözlenebilmiş fakat C_{60} iyon pikinin etrafında yeterli sayıda pikin elde edilemediği gözlenmesine karşın ana iyon pikinden önce oluşan C_{54}^+, C_{56}^+, C_{58}^+ iyonları büyütme işleminden sonra daha açık bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 3.4. C_{60} molekülünün 355 nm dalgaboyunda, 10Hz@5ns laser pulsları kullanılarak elde edilen ayrışmalı iyonlaşma kütle spektrumu, 50-100 μJ, $2.6x10^{-7}$mbarr parametreleri kullanılarak alınmıştır.

Diğer taraftan, Şekil 3.5(a) ile verilen spektrum, oldukça düşük enerjili ve 355 nm dalgaboyunda 5 ns süreli laser pulsları kullanılarak alınmıştır. Spektrumdan C_{60}^+ iyon piki ve etrafında $(C_{60}^+)_2$ ve $(C_{60}^+)_3$ çoklu yapıları elde edilmiştir ve açık olarak görülebilmektedir. Buna karşın, Şekil 3.5(b) ile verilen spektrumda, düşük laser enerjili (Şekil 3.5b(i)) pulslarının kullanılması durumunda herhangi bir parçalanmanın olmadığı açık olarak görülmektedir. Laser gücü artırılmaya başlandığında (Şekil 3.5b (ii)) Na^+ (m/z 23) ve K^+ (m/z 39) iyon pikleri görülür hale gelmekte ve yüksek laser gücü kullanıldığında (Şekil 3.5b(iii)) ise bu pikler ve bu piklerin etrafındaki yapılar görülür hale gelmeye başlamaktadır. Bütün bunlara paralel olarak düşük güçlü laser pulsları kullanıldığında güçlü bir C_{60}^+ iyon pikinin elde edilebildiği açık olarak ortaya konulmuştur.



(a) **(b)**

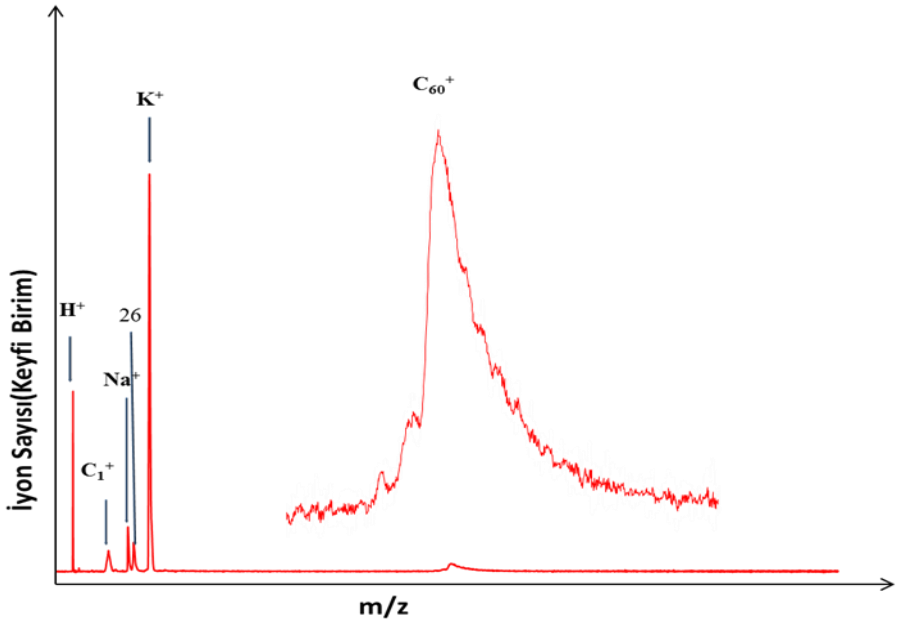
Şekil 3.5. 355nm'de düşük laser enerjisinde elde edilen C_{60} birleşme spektrumu, 5 ns laser pulslar kullanılarak 2,7 x 10^{-7}mbarr basınç altında gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Femtosaniye Laser Kullanılarak C_{60} Ayrışmalı İyonlaştırma Çalışmaları

Yukarıda detayları tartışılan nanosaniye ayrışmalı iyonlaşma süreçlerine paralel olarak, fs laser pulsları kullanılarak deneysel çalışmalar tekrarlanmış ve oldukça anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, Şekil 3.6 ve 3.7 spektrumlarıyla verilmektedir.

Şekil 3.6 ve 3.7 ile verilen spektrumlar incelendiğinde, oldukça geniş bir ana iyon piki (C_{60}^+) elde edilmiştir ve küçük kütleli (C_n^+, n<24) karbon topak pikleri arasında yalnızca C_1^+ iyonu ve bunun dışında H^+ iyonu gözlenmektedir. 800 nm dalgaboyunda 90 fs laser pulsları, 25 cm odak uzunluğuna sahip lens kullanılarak C_{60} molekülünün üzerine odaklanmıştır. Bu odaklama şartlarında, odak noktasında 10^{12-14}W/cm^2 laser yoğunluğu elde edilmektedir. %99,5 saflıkta pelet halinde ticari olarak

temin edilen C_{60} molekülü kütle spektrometresi içerisinde itici (birinci) levha üzerine yerleştirilmiş ve laser ablasyon yöntemi ile buharlaştırılmıştır.



Şekil 3.6. C_{60} numunesi kullanılarak 800 nm'de, 25 μJ enerjide elde edilen kütle spekturumunda C_{60}^{+} iyonu oldukça geniş olarak görülmektedir.

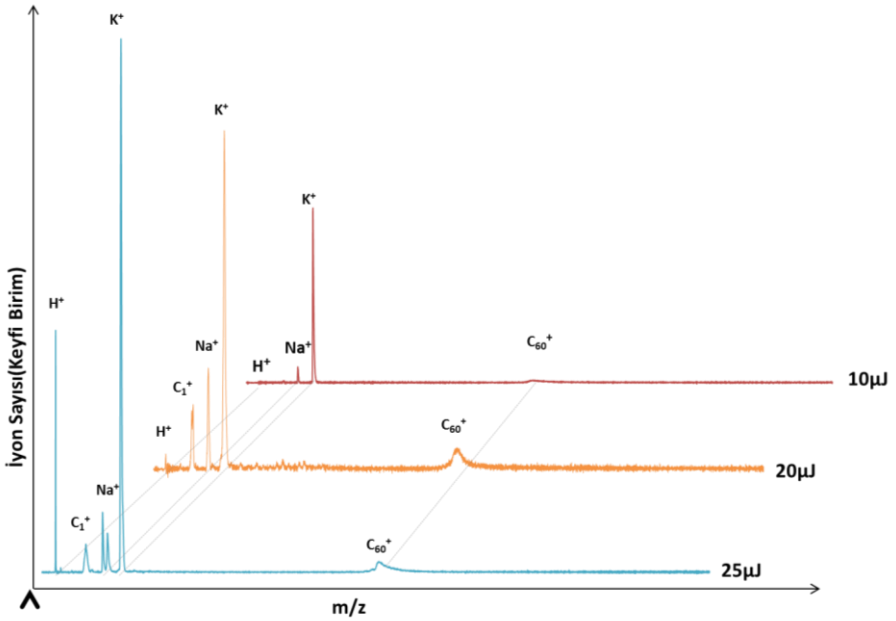
Şekil 3.6 ile verilen spektrum, 25 μJ enerjiye sahip puls kullanılarak elde edilen kütle spektrumunu vermektedir ve bu spektrumdaki m/z 39 (K^{+}) iyonu en güçlü pik olarak görülmektedir. Ana iyon piki bu piklerle karşılaştırıldığında oldukça küçük bir pik olarak ölçülmüştür ve şekil üzerinde ana iyon piki 50 kat büyütülerek verilmektedir.

800 nm dalgaboyunda laser demeti kullanılarak elde edilen bir diğer kütle spektrumu Şekil 3.7 ile verilmektedir. Deneye başlandığında, numune sistem üzerinden iyonlaştırma bölgesine yerleştirilmiş ve sisteme numune sunulmasından sonra kütle spektrometresi içerisindeki numune basıncı deney boyunca $4\text{-}5x10^{-7}$ mbar değeri civarında sabit tutulmuştur.

800 nm dalgaboyunda laser demeti kullanılarak elde edilen bir diğer kütle spektrumu Şekil 3.7 ile verilmektedir. Güç/enerji düşürücü kullanılarak kontrol edilen ve 20 μJ enerji değerine ayarlanan laser pulsları, 25 cm odak uzaklığı için elde edilen akı değeri 2,15 J/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar, vakum sistemi 10^{-8} mbar basınç ortamında ortaya konmuştur. Deneye başlandığında, numune sistem üzerinden iyonlaştırma bölgesine yerleştirilmiş ve sisteme numune sunulmasından sonra

kütle spektrometresi içerisindeki numune basıncı deney boyunca 4-5x10^{-7} mbar değeri civarında sabit tutulmuştur.

Şekil 3.7 ile verilen spektrumlar 800 nm laser dalgaboyunda ve laser gücünün fonksiyonu olarak ortaya konan ve C_{60} molekülü kullanılarak elde edien spektrumların karşılaştırmalı olarak vermektedir. C_{60}^{+} ana iyon piki 25µJ, 20µJ ve 10µj enerji değerlerinin üçü için geniş bir şekilde görülmektedir. Burada gecikmiş iyonların dedektörde birikerek sinyalin genişlemesine yol açtığı kaydedilen piklerden görülmektedir. Nanosaniye (10^{-9}) ve pikosaniye (10^{-12}) laserlerde oluşan termal etkiler femtosaniye laserde 10^{-15} saniye gibi çok kısa puls süresinde malzemede termal etkilere neden olmamaktadır.

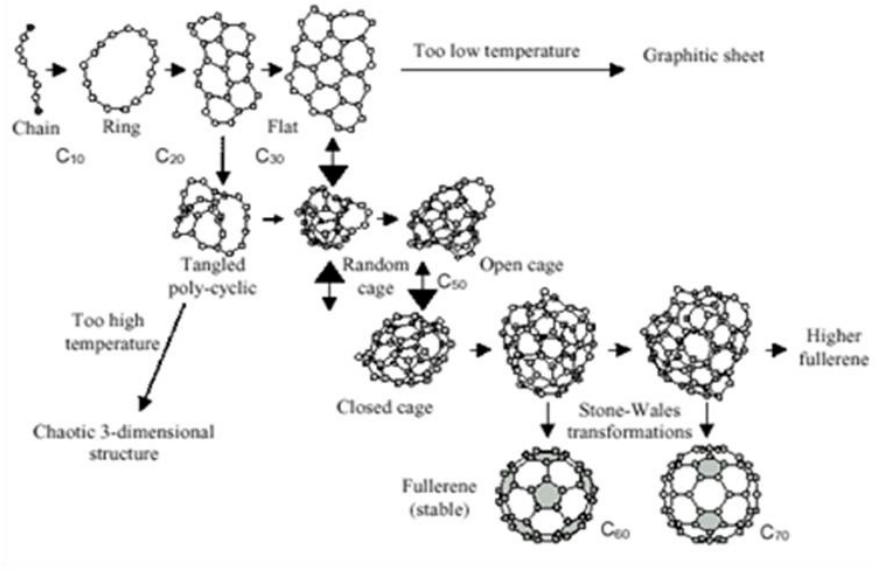


Şekil 3.7. 800 nm dalgaboylu laser demetleri kullanılarak, üç farklı enerji değeri için C_{60} molekülünün kütle spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

3.2. Grafit Hedeften Puls Laser Yardımıyla Yeniden Birleştirme Süreçleri

Grafit hedef numune olarak kullanılmak üzere, laser ablasyon tekniği ile yapılan deneyler sonucunda büyük boyutlarda topak yapılar ölçülebilmiştir. Burada en dikkat çekici pikler arasında C_{60} pikinin elde edildiği kütle spektrumları kaydedilmiştir. Kararlı yapıya sahip C_{60} molekülünün keşfinden sonra molekülün yapısının daha iyi anlaşılabilmesi için daha önceki bölüm de bahsedilen literatürde yer alan birçok çalışma bulunmaktadır (Kroto ve ark., 1985; O'Brien, 1988; Cordero ve ark.,1996; Rohlfing,ve ark., 1984; Kratschmer, ve ark., 1990; Wurz ve Lykke 1992; Wülker ve ark. 1994; Wurz ve ark. 1992; Creasy ve ark., 1993; Helden ve ark. 1997; Biasioli ve ark. 1997;

Campbell, 2001; Hunsche ve ark. 1996; Hay ve ark., 1999; Hoffmann, Dühr, Campbell ve ark. 2000; Laskin ve ark., 1997; Tchaplyguine ve ark., 2008; Schafer ve ark.; 1997; Rohmund ve ark., 2001; Scharff ve ark., 2004; Campbell ve ark. 2006; Belyaev ve ark., 2007; Hansen ve ark., 1997; 2005; Boyle ve ark., 2005; Hertel ve ark., 2005; Shchatsinin ve ark., 2008; Bouse ve Scuseria, 1998; Kidun ve ark. 2004; Kobayashi ve ark. 2007; 2008; 2009; 2011; Jones ve ark. 2007; Lin ve Chen, 2013; Gruszeckave ark., 2013).



Şekil 3.8. Fullerene molekülünün bottom up modeliyle, yani C atomlarının yeniden birleşmesi yoluyla oluşum mekanizması görülmektedir (Maruyama ve Yamaguchi, 1998).

Karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşan grafit bir yüzeyin sıcaklık etkisiyle fullerene grubundan C_{60} ve C_{70} moleküllerine dönüşümü Şekil 3.8 ile ayrıntılı olarak verilmektedir.

Deneysel çalışmalarda kütle spektrometresinden alınan sonuçlara bakıldığında grafit hedef kullanılarak elde edilen spektrumlarda C_{60} molekülü ve diğer C_n ($1 \leq n \leq 24$) topak iyonları gözlenmiştir. Karbon atomlarının biraraya gelmesiyle oluşan birleşme mekanizması C_{60} molekülünün kararlı yapı formunun oluştuğu hesaplamalar sonusunda görülmüştür.

Laser ile ablasyona maruz bırakılan grafit hedef sonucunda oluşan fullerene cluster iyonlarının bileşme süreci ve ana iyon piki C_{60} molekülünün oluşum mekanizması aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.

$C_{10} + C_{12} + 2C_{18} + C_2 = C_{60}$

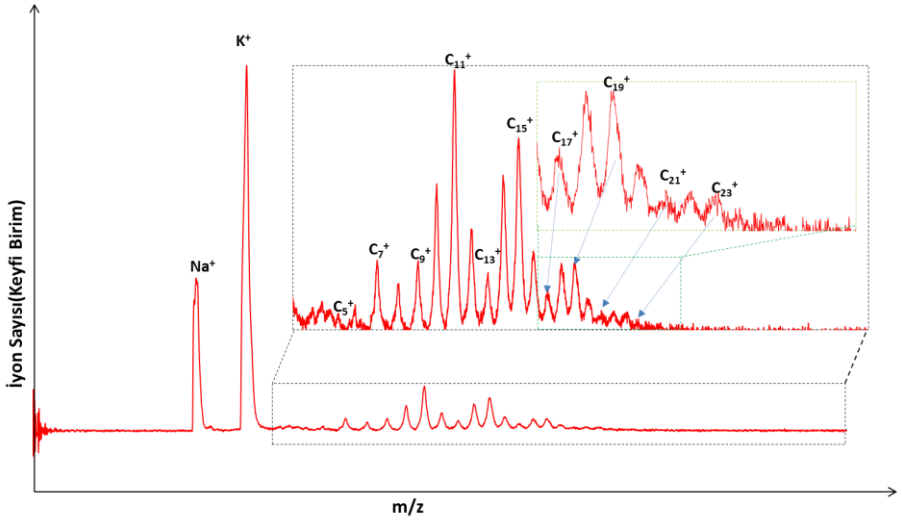
$C_{10} + C_8 + C_{20} + C_{16} + 3C_2 = C_{70}$

Ortaya konulan bu çalışmada, C_{70}^+ iyon piki etkin bir şekilde üretilememektedir fakat etkin bir şekilde üretimi başarılan C_{60}^+ iyon piki ve sonuçların tartışılması aşağıda detaylarıyla ortaya konacaktır.

3.2.1 Nanosaniye Laser Pulsları Kullanılarak Grafit Hedeften Yeniden Birleştirme Süreçleri

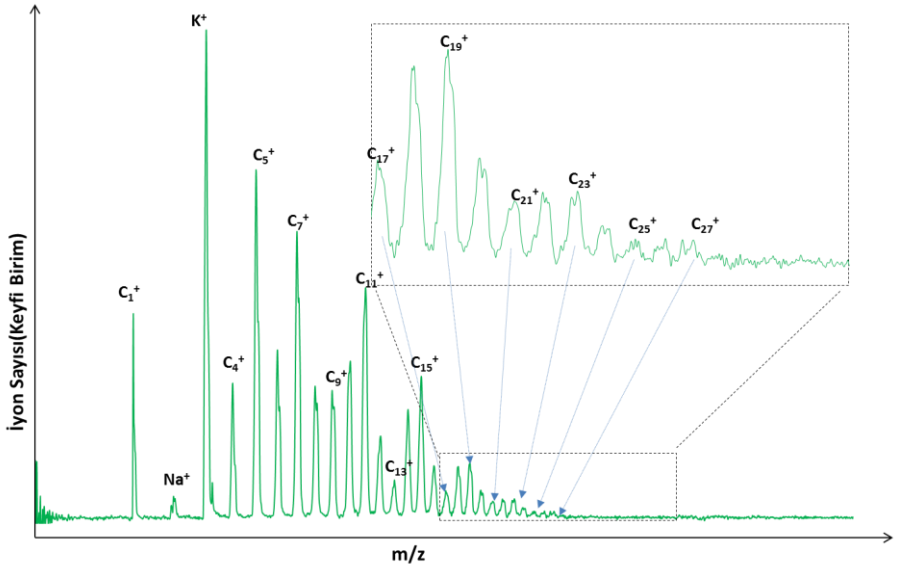
Yukarıda detayları verilen ve oldukça başarılı sonuçların ortaya konduğu C_{60} molekülünün ayrışmalı iyonlaşmasından sonra, grafit hedefin dövülmesi ile bir laser pulsu hacmi içerisinde C atomlarının yeniden birleşme süreci ile C_{60} moleküler iyonunun üretilebilmesi çalışmalarını oldukça önemsemekteyiz. Ortaya konan çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Şekil 3.9, grafit hedefin 5ns laser pulsları ile dövülmesi neticesinde ortaya konan bir laser pulsu içerisinde karbon atomlarının yeniden birleşme sürecini ve elde edilen ürün topak iyonları göstermektedir. Şekil 3.9 ile verilen spektrum, 1064 nm dalga boylu laser demeti kullanılarak elde edilmiştir. Düşük laser gücü kullanılarak elde edilen spektrumda çözünürlüğün yeterince güzel olduğu görülmektedir. Çözünürlüğün iyi olmasına karşın, sadece $C_{5\rightarrow 24}$ atomik birleşme gerçekleşmiştir. Buna ilave olarak, yüksek kütleli topaklarda ve ana iyon pikinin elde edilemediği gözlenmiştir. Literatür de bulunan verilere göre, benzer bir yöntem kullanılmak üzere C_{19} pikine kadar üretilmesi başarılabilmiştir (Choi ve ark., 1999). Grafit hedef kullanılarak en fazla birleşme yoluyla elde edilen en büyük topak hacminin elde edildiği bu çalışmada, C_{24} yapısı üretilebilmesine karşın, $C_{n<5}$ yapılarının elde edilememesi oldukça anlamlıdır.



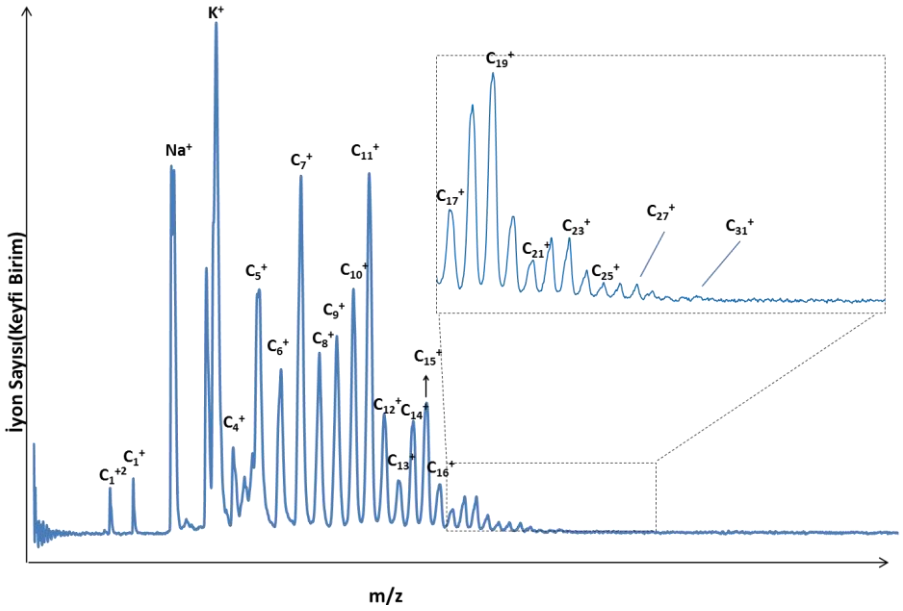
Şekil 3.9. Hedef numune olarak grafit numunesi kullanılarak 1064 nm dalgaboyunda, 10 Hz tekrarlama oranına sahip 5ns laser pulslarıyla yeniden birleşme yoluyla elde edilen karbon topak iyonlarının kütle spektrumu görülmektedir.

Şekil 3.10 ile, Nd:YAG laserden gelen 532 nm dalgaboylu laser demeti kullanılarak garafit hedefin ablasyonu ve yeniden birleşmesi yoluyla elde edilen karbon topak iyonlarının kütle spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.10. 532 nm dalgaboylu ve 5ns puls süresine sahip laser pulsları kullanılarak grafit hedefin ablate edilmesi ve laser hacmi içerisinde karbon atomlarının yeniden birleşmesi yoluyla elde edilen kütle spektrum deseni görülmektedir.

Şekil 3.10 ile verilen kütle spektrumundan görüldüğü gibi, $C_{1\rightarrow 28}$ topak iyon pikleri net bir şekilde ve mükemmel çözünürlükle elde edilmiş ve işaretlenmiştir. C_2 ve C_3 piklerinin Na^+ (m/z 23) ve K^+ (m/z 39) pikleri ile birlikte oluştuğu için büyüklüklerinin net olarak tahmin edilmesi oldukça zor görünmektedir.



Şekil 3.11. 355 nm dalgaboylu ve 5ns uzunluğa sahip laser pulsları kullanılarak grafit hedefin ablasyonu ile laser hacmi içerisinde karbon atomlarının yeniden birleşmesi süreci gösterilmektedir.

Şekil 3.11 ile verilen kütle spektrumu oldukça ilginç bir sonucu göstermektedir. Çok küçükte olsa $C_{1\rightarrow31}$ topak pikleri gözlenebilmiştir fakat spektrumun ikinci yarısına ait C_{60}^{+} ve etrafındaki piklerden herhangi birisi gözlenememiştir.

Şekil 3.9, 3.10 ve 3.11 ile verilen nanosaniye laser puls birleşme süreçlerinin farklı dalgaboylarına göre bir karşılaştırması verilmektedir. Bu karşılaştırmadan çıkartılabilecek net bir sonuç, yeniden birleşme süreci dalgaboyuna oldukça bağlı bir süreçtir.

Şekil 3.9, 3.10 ve 3.11 ile verilen spektrumlar yaklaşık olarak benzer laser puls enerjileri kullanılarak 5 ns uzunluğunda ve 10Hz tekrarlama oranına sahip laser pulsları kullanılarak elde edilmiştir ve elde edilen bu spektrumların karşılaştırmasından, 1064 nm laser dalgaboyu kullanıldığında yeniden birleşme sürecinin gerçekleşme oranının oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Şekil 3.10 ile verilen ve 532 nm dalgaboylu laser demeti kullanılarak elde edilen spektruma bakıldığında ise Şekil 3.9 ile verilen spektrumdan farklı olarak $C_{1\rightarrow28}$ pikleri açık olarak görülebilmektedir. Bunun yanı sıra 355 nm UV dalgaboyuna sahip laser pulsları kullanıldığında yeniden birleşme sürecinin diğer iki dalgaboyuna kıyasla daha yüksek olduğu, $C_{1\rightarrow31}$ piklerinin ve özellikle C_1^{2+} iyon pikini güçlü bir şekilde ölçüldüğü gözlenmektedir. Özellikle diğer dalgaboylarında alınan spektrumlara referans olacak biçimde Na^+ iyon pikinin hemen sağında C_2^+ ve K^+ iyon pikinin hemen

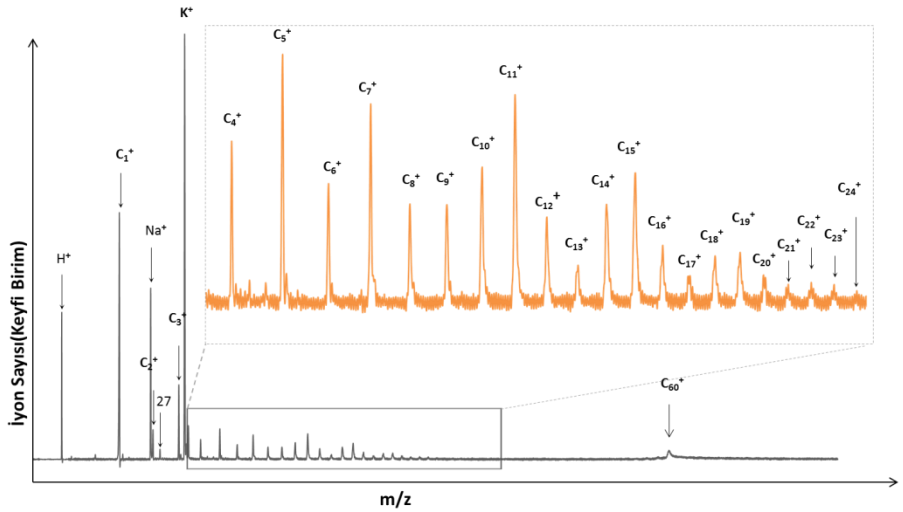
solunda C_3^+ pikinin belirgin bir şekilde gözlendiğini ifade etmekte yarar var. Bu piklerin 1064 nm ve 532 nm dalgaboyları kullanılarak elde edilen spektrumlarda ayrışmamış olması, 355 nm dalgaboyunda daha az genişleme ile karşılaşıldığı ve spektrumun çözünürlüğünün daha iyi olduğu anlamına gelebilir.

3.2.2 Femtosaniye Laser Pulsları Kullanılarak Grafit Hedeften Yeniden Birleştirme Süreçleri

Şekil 3.12 ve 3.13 ile verilen kütle spektrumları grafit hedef üzerinde fs laser pulsları kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarıdır. Spektrumlar, spektrometreye katı malzeme olarak yerleştirilen grafit çubuklar üzerinde laser ablasyon, laser yeniden birleşme ve iyonlaştırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Grafit çubuklar kütle spektrometresi içerisinde, itici levha üzerine yerleştirildikten sonra sistem tekrar vakuma alınmış, basınç 10^{-8} mbarr mertebelerine kadar pompalanmış ve elde edilen bu yüksek vakum ortamında deney gerçekleştirilmiştir. 800 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen ve Şekil 3.12 ile verilen spektrumdan, C_n^+ (n=1-24) piklerinin güçlü bir şekilde gözlendiği ve etkin bir birleşme sürecinin gerçekleştiği görülmektedir. Düşük laser enerjisinin kullanılması, ana moleküler iyonun ve daha küçük kütleli iyonların ölçüldüğünü ortaya koymaktadır.

Düşük laser enerjisinin kullanılması, ana moleküler iyonun ve daha küçük kütleli iyonların ölçüldüğünü ortaya koymaktadır. 40 μJ laser enerjisinde, önce C_1^+, C_2^+ ve C_3^+ iyonlarından sonrasında K^+ iyonu oldukça güçlü bir pik olarak gözlenmektedir C_5^+, C_7^+, C_{11}^+ ve C_{15}^+ pikleri uygulanan bu enerji değerinde küçük kütleli karbon pikleri arasında oldukça belirgin şekilde görülmektedir. C_{24}^+ iyonunun en belirgin karbon pikleri arasında ortaya çıkmasından sonra C_{60}^+ ana moleküler iyonu gözlenmeye başlanmaktadır.

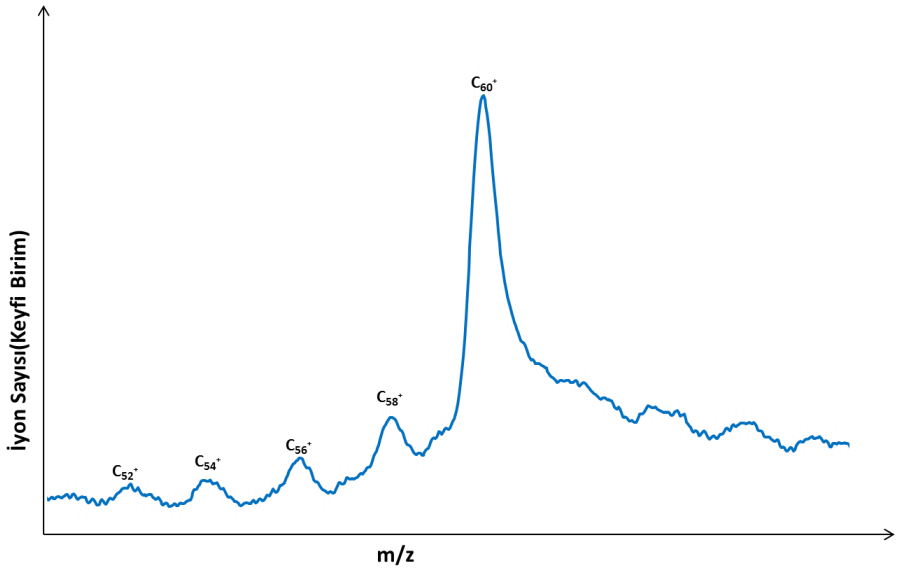
Literatürde yer alan bilgiler doğrultusunda hedefe grafitin konulduğu laser ablasyon çalışmalarında Na^+ ve K^+ iyonlarına rastlandığı belirlenmiştir. Grafit hedef kullanılarak elde edilen SALDI kütle spektrumundan Na^+ (m/z 23) ve K^+ (m/z 39) pikleri glycerol ve diethanolamine içindeki grafitin 337 nm dalgaboyunda laser ile uyarılmasıyla gözlenmiştir (Sunner et al. 1995). Ayrıca endüstriyel atıklardaki karbon salınımını saptamak için yapılan karbon emici bir yüzey üzerinden alınan laser ablasyon çalışmasında K^+ ve Na^+ iyon pikleri gözlenmiştir (Khodorkovskii et al.2012).



Şekil 3.12. Grafit hedef kullanılarak 800 nm'de 3,8 x10^{-8} mbarr basınç altında 40 µJ enerji'de elde edilmiştir.

Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde (TOF-MS) birinci levhanın gerilimi V_1=4,5 kV olarak ayarlanarak sırasıyla ikinci levha için V_2=1133 V ve üçüncü levha için V_3=112V gerilim değerleri kullanılarak alınmıştır. 800 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen ve Şekil 3.12 ve 3.13 ile verilen kütle spektrumlarından, C_n^+ (n=1-24) piklerinin güçlü bir şekilde gözlendiği ve etkin bir parçalanma sürecinin gerçekleştiği görülmektedir. Spektrumlardan, C_5^+, C_7^+, C_{11}^+ ve C_{15}^+ pikleri uygulanan bu enerji değerinde küçük kütleli karbon pikleri arasında oldukça belirgin şekilde görülmektedir. C_{24}^+ iyonunun en belirgin karbon pikleri arasında ortaya çıkmasından sonra C_{52}^+, C_{54}^+, C_{56}^+, C_{58}^+ topak iyonlarının yanı sıra ana moleküler iyon C_{60}^+ gözlenmeye başlanmaktadır. Dolayısıyla, laser enerjinin küçük olduğu bölgelerde görünür hale gelen moleküler ana iyon, laser enerjisi azaltıldığında daha geniş hale gelmemektedir.

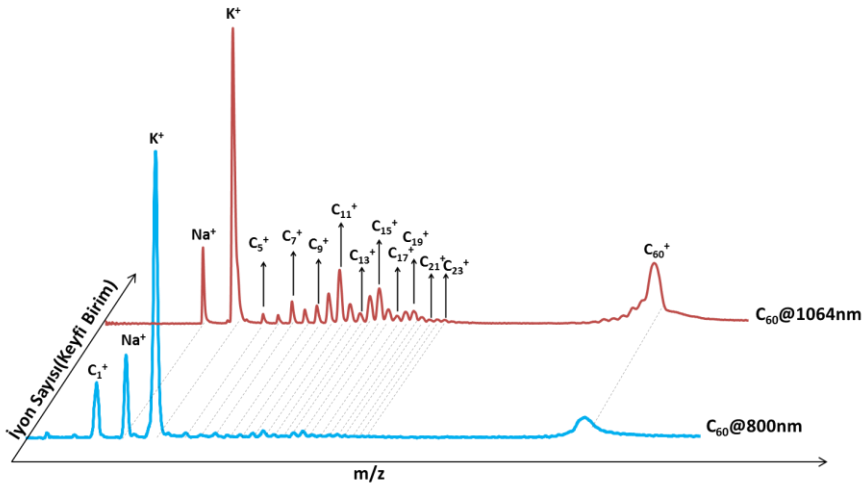
Grafit hedeften elde edilen kütle spektrumunda C_{60} piki ve onun öncesinde oluşan karbon piklerinin 50 kat büyütülmüş hali Şekil 3.13 ile verilmektedir. Şekil 3.13 genişletilmiş spektrumda C_{52}^+, C_{54}^+, C_{56}^+ ve C_{58}^+ iyonları 50 µJ laser enerjisi kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.13. C_{60} piki ve onun öncesinde oluşan C_{52}, C_{54}, C_{56} ve C_{58} pikleri görülmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

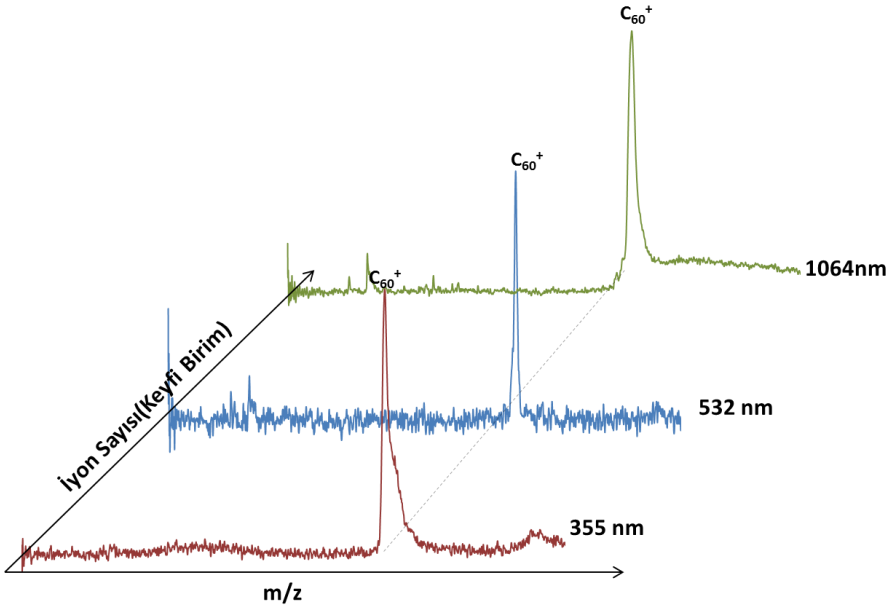
Sonuç olarak, elde edilen verilerden özellikle C_{60} molekülünün keşfi ile başlayan çalışmalardan sonra yoğun bir şekilde çalışılan ablasyon ve iyonlaştırma çalışmaları laser ablasyon sürecinde C_{60} molekülünün lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresi yoluyla elde edilmesinin oldukça zor bir süreç olduğu kanaatine varılmıştır. Laser ablasyon sürecinde numunenin ısıtılması sürecinin işletilmesini istemediğimiz bu çalışmada daha yüksek enerjili fotonlarla aynı çalışmanın devam ettirilmesinin ve bu fiziksel olayın ortaya konmasının faydalı ve anlamlı olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.1. Fs ve ns laser pulsları kullanılarak C_{60} numunesinde gerçekleştirilen ayrışmalı iyonlaşma süreçlerini ortaya koyan kütle spektrumlarının karşılaştırılması.

Şekil 4.1 ile verilen ve IR bölgeye düşen fotonlarla gerçekleştirilen deneylerde fs laser pulsları@800 nm ve 5 ns laser pulsları@1064 nm laser demetleriyle C_{60} numunesi üzerinde ortaya konan çalışmalarla elde edilen sonuçlardan düşük güçlü laser demetlerinin daha etkin bir şekilde C_{50}^{+} ve diğer fragmentlerin üretilmesinde daha etkin bir performans ortaya koymaktadır. Yüksek güçlü laser kullanıldığında parçalanma sürecinin etkin hale geldiği gözlenmektedir.

Buna ilaveten, Şekil 4.2 ile verilen kütle spektrumları, düşük laser enerjileri kullanılarak farklı dalgaboylarında ve ns laser pulsları kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarının karşılaştırılması görülmektedir. Şekil 4.2 karşılaştırmasından görüldüğü gibi, hemen hemen bütün dalgaboylarında benzer spektrum alınmaktadır fakat kısa dalgaboylarına doğru gidildikçe C_{60}^{+} iyon pikinin yanı sıra $(C_{60}^{+})_n$ çoklu yapılarının elde edilme olasılığının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.2. Ns laser pulsları kullanılarak farklı laser dalgaboylarında elde edilen kütle spektrumlarının karşılaştırılması.

Literatürde, femtosaniye laser kullanılarak fullerene molekülü üzerinde gerçekleştirilen ablasyon ve iyonlaştırma çalışmalarında, 10^{11}-10^{12} W/cm^2 laser yoğunluklarında çalışıldığında $C_{1\rightarrow28}$ arasında bulunan küçük karbon topak iyonları ve C_{60} iyon piki açık bir şekilde gözlendiği bilinmektedir. 6,2x10^{11} W/cm^2 değerinin altındaki laser yoğunluklarında $(C_{60})^{2+}$ iyonu gözlenmiş ve artan laser yoğunluğu değerlerinde spektrumda $(C_{60})^{2+}$ iyon sinyalinde azalma kaydedilmiştir (Kobayashi et al. 2007).

Bu tez çalışmasında $(C_{60})^{2+}$ iyon piki elde edilememiştir ve elde ettiğimiz sonuçlar C_{60} ve grafit hedef numuneleri için ayrı ayrı ele alınıp femtosaniye (10^{-15} s) ve nanosaniye (10^{-9} s) laser sistemleri ve farklı dalgaboyları kullanılarak kaydedilmiştir.

Grafit hedef kullanılarak ns laser sisteminde elde edilen spektrum incelendiğinde, özellikle UV bölgede çalışıldığında $C_{1\rightarrow31}$ bölgesinin düşük laser enerjilerinde oldukça belirgin şekilde elde edildiği görülmüştür. C_{60}^+ iyon pikinin elde edilemediği (ns pulslarla) çalışmada literatürde verilen benzer doğrultuda yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, spektrumun birinci bölgesinin bütün iyon piklerinin belirgin şekilde gözlenmesi bu çalışmanın literatüre yeni bilgiler sunabilmesi olarak yorumlanabilir (Choi ve ark., 1999). Aynı zamanda yine UV bölgede ns laser sisteminde C_{60} numunesi hedef olarak kullanıldığında $C_{1\rightarrow20}$ iyonlarının

ve ana iyonla öncesinde oluşan fragment iyonların elde edilmiş olması literatürle oldukça uyumlu sonuçlara ulaşıldığının göstermektedir (Kobayashi ve ark**.,** 2008).

Buna ilave olarak dalgaboyuna bağlı spektrum değişimleri incelendiğinde oldukça anlamlı farklılıklarr gözlenmektedir. 532 nm laser dalgaboyu kullanılarak yapılan deneylerde bu çalışmada oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu başarılı çalışmalarda şekil 3.2 ve şekil 3.10 sırasıyla C_{60} ve grafit için 532 nm dalgaboyunda ns laser pulsları kullanılarak elde edilen sonuçları vermektedir. Elde edilen sonuçlara göre her iki spektrumda da spektrumun birinci yarısının hemen hemen tamamı gözlenmiştir. Buna ilave olarak C_{60} numunesi üzerinde yapılan deneylerde 532 nm dalgaboyu ve ns laser pulsları kullanıldığında çok büyük bir C_{60} iyon piki gözlenmesinin yanı sıra $C_{45\rightarrow60}$ iyon pikleri iyi bir çözünürlükle elde edilebilmiştir. Bu noktadan değerlendirildiğinde ve literatür ile karşılaştırıldığında literatüre tamamen bir katkı olarak ortaya çıkmaktadır.

Literatürde fırınlama yoluyla buharlaştırılan C_{60} molekülünün iyonlaştırma çalışmaları fs laser pulsları kullanılarak ortaya konmuş ve $(C_{60}^{+})_2$, $(C_{60}^{+})_3$ pikleri elde edilmiştir. C_{60} numunesi kullanıldığında ns bölgede 355 nm UV dalgaboyu kullanıldığında yazarın bilgisi çerçevesinde herhangi bir ön işlem uygulanmaksızın bir laser puls hacmi içerisinde $(C_{60}^{+})_2$, $(C_{60}^{+})_3$ çoklu yapılarının lineer TOF sistemi kullanılarak ilk defa bu çalışmada gözlendiği net bir şekilde ortaya konmuştur. Bu sonuçta literatüre ciddi bir katkı olarak gözükmektedir.

Bütün çalışma özetlenecek olursa lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresi kullanılarak ve laser pulsu öncesinde herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın laser pulsu içerisinde elde edilen veriler penceresinden bakıldığında literatüre tamamen yeni ve orijinal sonuçlar sunulmuştur.

KAYNAKLAR

Bakker, J. M., Lapoutre, V. J. F., Redlich, B., Oomens, J., Sartakov, B.G., Intensity-resolved IR multiple photon ionization and fragmentation of C_{60}, *The Journal Of Chemıcal Physics*, Germany.

Barrow, M. P., Feng, X., Wallace, J. I., Boltalina, O. V., Taylor, R., Derrick, P.J., Drewello, T., 2000, Characterization of fullerenes and fullerene derivatives by Nanospray, Chemical Physics Letters, 267-274.

Bauer, D., Ceccherini, F., Macchi, A. and Cornolti, F., 2008, C_{60} in intense femtosecond laser pulses: nonlinear dipole response and ionization.

Bekkerman, A., Kolodney E., Helden G., Sartakov B., Heijnsbergen D., 2006, Infrared multiphoton ionization of superhot C_{60}: Experiment and model calculations, *The Journal Of Chemıcal Physıcs*, Germany.

Belyaev, A. K, Ivanov, V. K., Polozkov, R. G., Tiukanov, A. S., Solov'yov, A. V. and Greiner, W., 2007, Photoabsorption of the Fullerene Ions C_{60}^{+} and C_{60}^{++}, *International Journal Of Quantum Chemistry*, Vol. 107, No. 14, 2782-2786.

Biasioli, F., Boschetti, A., Barborini, E., Piseri, P., Milani, P., & Iannotta, S., 1997, Photofragmentation of C_{60} in seeded supersonic molecular beams: effects of ro-vibrational cooling. *Chemical physics letters*,*270*(1), 115-120.

Boese, A.D., Scuseria, G. E., 1998, C2 Fragmentation Energy Of C_{60} Revisited: Theory Disagrees With Most Experiments, *Chemical Physics Letters* , *USA*, 233–236.

Bordenave-Montesquieu, B., Moretto-Capelle, P., Bordenave-Montesquieu, A. and Rentenier, A., 2001, Scaling of C_{60} ionization and fragmentation with the energy deposited in collisions with H+, H2+, H3+ and He+ ions (2-130 keV) *Journal Of Physıcs B: Atomıc, Molecular And Optıcal Physıcs,* France, L137–L146.

Boyle, M., Laarmann, T., Shchatsinin, I., Schulz, C.P. and Hertel, I.V., 2005, Fragmentation dynamics of fullerenes in intense femtosecond-laser fields: Loss of small neutral fragments on a picosecond time scale, *American Institute of Physics*, Germany, 181103.

Buseck, P.R., 2002, Geological fullerenes: review and analysis, *Earth and Planetary Science Letters, USA,* 781-792.

Burnett, K., Reed, V.C. and Knight, P.L.,1993, Atoms in ultra-intense laser fields, *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*. UK, 561-598.

Busch, K. L., 1995, Desorption Ionization Mass Spectrometry, *Journal Of Mass Spectrometry*, Vol. 30, 233-240.

Cameron, SA. E. and Eggers, D. F., 1948, Jr., Rev. Sci. lnstr. 19, 605.

Campbell, E.E.B., Raz, T., Levine, R.D., 1996, Internal energy dependence of the fragmentation patterns of the C_{60} and C_{60}^{+}, *Chemical Physics Letter,* Germany, 261-267.

Campbell, E. E. B., Hansen, K., Hoffmann, K., Korn, G., Tchaplyguine, M., Wittmann, M., and Hertel, I.V., 2000 From Above Threshold Ionization to Statistical Electron Emission: The Laser Pulse-Duration Dependence of C_{60} Photoelectron Spectra, *Physıcal Revıew Letters,* Vol.84, No. 10.

Campbell, E.E.B., Hansen, K., Hed´en, M., Kjellberg, M. and Bulgakov, A. V., 2006, Ionisation Of Fullerenes And Fullerene Clusters Using Ultrashort Laser Pulses, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1183-1189.

Chung, F., Sternberg, S., 1993, Mathematics and the buckyball. *American scientist*, 56-71.

Choi, Y. K., Im, H. S., & Jung, K. W. 1999, Laser ablation of graphite at 355 nm: cluster formation and plume propagation. *International journal of mass spectrometry*, *189*(2), 115-123.

Cotter, J.R., 1997, Time of flight mass spectrometry-instrumentation and applications of biological research, *American Chemical Society*, Washington, DC,19-23.

Creasy, W. R., Zimmerman, J. A., and Ruoffr, R. S., 1993, Fullerene Molecular Weight Distributions in Graphite Soot Extractions Measured by Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry.*

Dass, C., 2007, Fundamentals of contemporary mass spectrometry, *John Wiley & Sons, Inc*., Hoboken, New Jersey, 80-83.

Ding, D., Compton, R. N., Haufler, R. E., and Klots, C. E., 1993, Multiphoton Ionization of C_{60}, *The Journal oJPhysical Chemistry,* 2500-2504.

Downard, K., 2004, Mass spectrometry a foundation course, *The Royal Society of Chemistry, University of Sydney, Sydney, Australia* 61-64.

Grossmann, F., 2008, Theoretical Femtosecond Physics Atoms and Molecules in Strong Laser Fields, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Berlin Heidelberg, 1-5.

Hansen, K., Campbell, E.E.B. and Hertel, I.V**.,** 2005, Laser power dependence in femtosecond ionization of fullerenes, *Sixth International Conference on Dissociative Recombination*, Germany, 10.1088/1742-6596/4/1/043, 282–285

Hansen, K., Müller, R., Brockhaus, P., Campbell, E.E.B., Hertel, I.V., 1997, Resonant two-photon ionisation spectroscopy of C_{60}, *Zeıtschrıft Für Physık D,* Berlin, Germany, 153–155.

Hansen, K., Campbell, E.E.B., Echt, O., 2006, The frequency factor in statistical fullerene decay, *International Journal of Mass Spectrometry*, 79–95.

Hay, N., Springate, E., Mason, M.B., Tisch, J.W.G., Castillejo, M. and Marangos, J.P.,1999, Explosion of C_{60} irradiated with a high-intensity femtosecond laser pulse, *Journal Of Physıcs B: Atomıc, Molecular And Optıcal Physıcs*, UK, L17–L25.

Heath, J. R., Curl, R. F., and Smalley, R. E., 1987, The UV absorption spectrum of C_{60} (buckminsterfullerene): A narrow band at 3860 A, *American Institute of Physics, J. Chern. Phys.*

He, C., Becker, C.H., 1996, Surface analysis with 10^{14} -10^{15} Wcm^{-2} Laser intensities *Surface and interface analysis*, USA, 79-85.

Helden, G., Holleman, I., Meijer, G. and Sartakov, B., 1999, Excitation of C_{60} using a chirped free electron laser, *Optical Society of America*, Netherlands, 46-52.

Hertel, I.V. Laarmann, T., and Schulz, C.P.,2005, Ultrafast excitation, ionization and fragmentation of C_{60}, Berlin-Germany, *Atomic, Moleculer And Optical Physics, 219-286.*

Hippler, M., Quack, M., Schwarz, R., Seyfang, G., Matt, S., Mark, T., 1997, Infrared multiphoton excitation, dissociation and ionization of $C_{60,}$ *Chemical Physics letters*, 111-120.

Hoffmann, E. And Stroobant, V., 2007, Mass spectrometry principles and applications-3rd ed., *John Wiley & Sons Ltd*, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 126.

Hunsche, S., Starczewski, T., Huillier, A.,Persson, A., Wahlström, G.,Yan Linden van den Heuvell, B. and Svanberg, S., 1996, Ionization and Fragmentation of C_{60} via Multiphoton-Multiplasmon Excitation, *The American Physical Society*,1966-1969.

Hutchinson, M. H. R, Ditmire, T., Springate, E., Tisch, J. W. G., Shao, Y.L., Mason, M. B., Hay, N. and Marangos, J.P., 1998, High-intensity lasers: interactions with atoms, molecules and clusters, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A, 297-315.

Hunt, J.E., Lykke, K. R., Pellin, M. J.,1991, Laser desorption/photoionization time of flight mass spectrometry of polymer additives, Methods and mechanism for producing ions from large molecules, Newyork.

Itoh, A., Tsuchida, H., Majima, T. and Imanishi, N., 1999, Ionization and fragmentation of C_{60} in charge-transfer collisions of 2-MeV lithium ions, *The American Physical Society*, Vol. 59, Num. 6, 4428-4437.

Jones, E. A,. Lockyer, N. P, Vickerman, J. C., 2007, Mass spectral analysis and imaging of tissue by ToF-SIMS-The role of buckminsterfullerene C_{60}^{+}, primary ions, *International Journal of Mass Spectrometry*, UK, 146–157.

Jonsson, D., Norman, P., Ruud, K., Agren, H. and Helgaker, T., 1998, Electric and magnetic properties of fullerenes, *American Institute of Physics*, Volume 109, Number 2, 572.

Kato, T., Kurata-Nishimura, M., Kobayashi, T., Okamura-Oho, Y., Sano, T., Hayashizaki, Y., Matsuo Y., Kawai, J., 2008, Ion extraction from the surface ablated materials in electric fields using an intense femtosecond laser pulse, *Apply Physics A*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 809–812.

Katzenstein, H. S., Friedland, S. S., 1955, New Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, *26*(4), 324-327.

Kidun, O., Fominykh, N., Berakdar, J., 2006, Multiple ionization of the fullerene by a single photon, *Computational Materials Science*, 354–358.

Kilic, H.S., **1997,** A Comparison of Nanosecond and Femtosecond Laser Mass Spectrometry (FLMS), Ph.D. Thesis, *The University of Glasgow, Department of Physics&Astronomy.*

Khodorkovskii, M. A., Murashov, S. V., Artamonova, T. O., Rakcheeva, L. P., Lyubchik, S., & Chusov, A. N., 2012, Investigation of carbon graphite-like structures by laser mass spectrometry. *Technical Physics*, *57*(6), 861-864.

Kobayashi, T., Kato, T., Matsuo, Y., Kurata-Nishimura, M., Hayashizaki, Y., 2007, Wavelength-dependent fragmentation and clustering observed after femtosecond laser ablation of solid C_{60}, *The Journal Of Chemical Physics*, 111101.

Kobayashi, T., Kato, T., Matsuo Y., Kurata-Nishimura, M., Hayashizaki, Y., Kawai, J., 2008, Temporal pulsewidth and the wavelength dependences of the product ions obtained by laser ablation of solid C_{60}, *Apply Phyics A*, Berlin, 777–780.

Kobayashi, T., Matsuo, Y. , Kurata-Nishimura, M., Hayashizaki, Y., Kawai, J., 2009, Hydrogenation of carbon fragments after femtosecond laser ablation of solid C_{60}, *Applied Surface Science*, Japan, 9652–9654.

Kobayashi, T. and Matsuo, Y., 2011, Study on the carbon fragment anions produced by femtosecond laser ablation of solid C_{60}, *The Journal Of Chemical Physics*, 064320.

Kobayashi, T., Kato, T., Matsuo, Y., Kurata-Nishimura, M., Kawai, J., 2007, Ionization and fragmentation of solid C_{60} by femtosecond laser ablation, *The Journal Of Chemıcal Physıcs*, Japan.

Kratschmer, W., Fostiropoulos, K. and Huffman, D. R., 1990 The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C_{60} molecule, *Chemıcal Physıcs Letters*, USA.

Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985, C_{60}: Buckminsterfullerene, *Nature Publishing Group*, USA.

Kurata-Nishimura, M., Tokanai, F., Matsuo, Y., Kobayashi, T., Kawai, J., Kumagai, H., Midorikawa, K., Tanihata, I., Hayashizaki, Y., Simultaneous atomization and ionization of large organic molecules using femtosecond laser ablation, *Applied Surface Science*, Japan, 715–719.

Laarmann, T., Shchatsinin, I., Pushkar, S., Zhavoronkov, N., Schulz, C.P. and Hertel I. V., Femtosecond pulse shaping as analytic tool in mass spectrometry of complex polyatomic systems, *Journal Of Physıcs B: Atomic, Molecular And Optical Phyiics,* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 074005 (9pp).

Laskin, C., Weickhardt, C., Liftshitz, C., 1997, Time-resolved kinetic energy releases for $C_{60}^{+} \rightarrow C_{58}^{+} + C_2$, *International Journal of Mass spectrometry and Ion Process*, L7-L11.

Laowachirasuwan, K**.,** Fullerenes and Fullerene Derivatives in Properties and Potential Applications.

Ledingham, K.W.D., Kilic, H.S., Kosmidis, C., Deas, R.M., Marshall, A., McCanny, T.,Singhal, R.P., Langley, A.J. and Shaikh, W., 1995, A comparison of femtosecond and nanosecond multiphoton ionization and dissociation for some nitro-molecules,*Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 9, 15

Levis, R. J. and DeWitt, M. J., 1999, Photoexcitation, Ionization, and Dissociation of Molecules Using Intense Near-Infrared Radiation of Femtosecond Duration, *American Chemical Society*.

Lifshitz, C., 2000, Carbon clusters, *International Journal of Mass Spectrometry*, 423–442.

Lin, Z.Z., Chen, X., 2013,Ultrafast dynamics and fragmentation of C_{60} in intense laser pulses, *Physics Letters* ,China, 797–800.

Maruyama, R., 2007, The electrical transport properties of C_{60} treated by argon plasma, 10-17.

Maruyama, S., Yamaguchi, Y. 1998, A molecular dynamics demonstration of annealing to a perfect C_{60} structure.*Chemical physics letters*, *286*(3), 343-349.

McElvany, S.W. and Mark, M. R., 1992, Mass Spectrometry and Fullerenes, *American Society for Mass Spectrometry*, USA, 268-280.

Michalak, L., Hopwood, F.G., Alderdice, D. S., Fisher, K.J. And Willett, G. D., 1995, C_{60} Assisted Laser Desorption–Ionızation Mass Spectrometry, Fızıka A 4, 321–327.

Moretto-Capelle, P., Rentenier, A., Bordenave-Montesquieu, D. And Bordenave-Montesquieu, A., 2004, Electron Capture, Ionization and Fragmentation in Collisions of Singly Charged Ions with C_{60}, *Physica Scripta*, France, 325–331.

Mukamel, S., Jortner J., 1976, Multiphoton Molecular Dissociation İn İntense Laser Fields, *The Journal Of Chemical Physics*, Israel, 5204-5225.

Nier, A. O., 1947, A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Review of Scientific Instruments*, *18*(6), 398-411.

O'Brien, S.C., Heath, J.R., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1988, Photophysics Of Buckminsterfullerene And Other Cabon Cluster İons, *The Journal of Chemical Physics.*

Parker, J. And Stroud, C.R., 1989, Generalization Of The Keldysh Theory Of Above-Threshold Ionization For the Case Of Femtosecond Pulses, *American Physical Society*, Newyork, vol. 40, no. 10.

Parker, D. H., Chatterjee, K., Wurz, P., Lykke, K. R., Pellın, M. J., And Stock, L. M., Hemminger, J. C., 1992, Fullerenes And Gıant Fullerenes: Synthesıs, Separation, And Mass Spectrometrıc Characterization, 1167-1182.

Rohmund, F., Hedén, M., Bulgakov, A. V., and Campbell, E. E. B., 2001, Delayed ionization of C_{60}: The competition between ionization and fragmentation revisited, *Journal Of Chemıcal Physıcs,* Vol.115, No.7

Rohlfing, E. A., Cox, D. M. and Kaldor, A., 1984, Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. *The Journal of chemical physics*, *81*(7), 3322-3330.

Saldi, F., Marie, Y., Gao, Y., Simon, C. Migeon, H.N., Begin, D.and Mareche, J.F., 1995, Time of Flight secondary ion mass spectrometry of fullerenes, *Euro mass Spectrum 1*,Luxembourg, 487-492.

Schafer, V., Hathıramanı, D., Aıchele, K., Hartenfeller, U., Scheuermann, F., Steidl, M., Westermann, M. And Salzborn, E., 1997, Ionisation and fragmentation of fullerene ions by electron impact, Vol. 110, Num.9-10, 1223-1226.

Scharff, P., Risch, K., Carta-Abelmann, L., Dmytruk, I.M., Bilyi, M.M., Golub, O.A., Khavryuchenko, A.V., Buzaneva, E.V., Aksenov, V.L., Avdeev, M.V., Prylutskyy, Yu.I. and Durov, S.S., 2004, Structure of C_{60} fullerene in water: spectroscopic data, *Elsevier*,1203-1206.

Shchatsinin, I., Laarmann, T., Zhavoronkov, N., Peter, S.C. and Hertel, I.V., 2008, Ultrafast energy redistribution in C_{60} fullerenes: A real time study by two-color femtosecond spectroscopy, *The Journal Of Chemıcal Physıcs*, Germany, 129

Singhal, R.P., Kilic, H.S., Ledingham, K.W.D., Kosmidis, C, McCanny, T., Langley, A.J. and Shaikh, W., 1996, Multiphoton Ionization and Dissociation of NO2 by 50 fs Laser Pulses, *Chem. Phys. Lett.*, 253,.

Szoke, A., 1986, Theory Of Multiphoton Ionization Of Atoms, Lawrence Livermore National Laboratory University of California Livermore, CA 94550.

Tchaplyguine, M., Hoffmann, K., Dühr, O., Hohmann, H., Korn, G., Rottke, H., Wittmann, M., Hertel, I.V., and Campbell, E.E.B., 2000, Ionization and fragmentation of C_{60} with sub-50 fs laser pulses, *American Institute of Physics,* Germany S0021-9606(00)00306-8.

Terrones, H., and A. L. Mackay. "The geometry of hypothetical curved graphite structures." *Carbon* 30.8 (1992): 1251-1260.

Träger, F., 2007, Springer Handbook of Lasers and Optics, Springer Science Business Media, LLC New York, 612-614.

Trushin, S.A., Fuß, W. and Schmid, W.E., 2004, Dissociative ionization at high laser intensities: importance of resonances and relaxation for fragmentation, Germany, *Journal Of Physıcs B: Atomıc, Molecular And Optıcal Physıcs,* 3987–4011.

Tsuchida, H., Itoh, A, Miyabe, K., Bitoh, Y. and Imanishi, N., 1999,

Volkova, E.A. And Popov, A.M., 1994, Tunneling Ionization From A Short Range Potential İn An İntense Laser Field: Numerical Simulations, *Laser Physics*, vol.4, no.6, 1142-1145.

Wurz, P., Lykke, K.R., Pellin, M.J. and Gruen, D. M., 1992, Characterization of fullerenes by laser-based mass spectrometry, *Materials Science/Chemistry Divisions,* USA volume 43, numbers 5-7l, 381-385.

Weickhardt, C., Friedrich, M. and Grotemeyer, J.,1996, Multiphoton ıonization Mass Spectrometry: Principles and fields of application, *Eur. Mass Spectrom*, 151-160.

Weinberger, S. R., Davis, S., Makarov, A., Thompson, S., Purves, R. and Whittal, M.R., Time of flight mass spectrometry, *Encyclopedia of analytical chemistry.*

Wiley, W.C. and Mclaren, I.H., 1955, Time Of Flight Mass Spectrometer With Improved Resolution, *The Rewiev Of Scientific Instruments*, Detroit, Michigan, 1150-1157.

Wurz, P. and Lykke, K. R., 1992, Multiphoton Excitation, Dissociation, and Ionization of C_{60}, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, No. 25.

Wülker, C., Theobald, W., Ouw, D., Schtifer, F. P., Chichkov, B. N., 1994, 1994Short-pulse laser-produced plasma from C_{60} molecules, *Optics Communications*, Germany, 21-28.

Yılmaz Alıç, T., Kılıç, H. Ş., Durmuş, H., Doğan, M., & Ledingham, K. W., 2012, A mass spectrometric investigation of isomers of butane. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, *26*(8), 893-905.

Yildirim, M., Sise, Ö., Dogan, M, Kilic, H.S., 2010, Designing multi-field linear time-of-flight mass spectrometers with higher-order space focusing, *International Journal of Mass Spectrometry*, Türkiye, 1–12.

Zhang, Q. L., O'Brien, S. C., Heath, J. R., Liu, Y., Curl, R. F., Kroto, H. W., & Smalley, R. E. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot, 1986, *The Journal of Physical Chemistry*, *90*(4), 525-528

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Yasemin GÜNDOĞDU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 01.01.1989
Telefon : 05066978811
Faks :
e-mail : ysmngndgd23@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Karatay YDAL, Karatay, Konya**	**2007**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2011**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuku, Konya**	**-**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI : **LASER KÜTLE SPEKTROSKOPİ**

YABANCI DİLLER : **İngilizce**

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Gündoğdu Y., Kepceoğlu A., Kılıç H.Ş., Akbaş M., Doğan M. ve Ledingham K.W.D., 2014, Femtosaniye Laser Pulsları Yardımıyla Cn+ (N=1...60) Topak İyonlarının Hem C_{60} Hemde Grafit Hedefler Kullanılarak Ayrı Ayrı Üretimi Ve Ölçümü, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Afyon, Türkiye **(Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır)**

Gündoğdu Y., Kılıç H.Ş., Kepceoğlu A., Doğan M., (2013) Turkish Physical Society 30th International Physics Congress, "Ablation and Evaporation Rate of Silver And Copper Targets By Nanosecond High Power Laser", Istanbul, Turkey

Kepceoğlu A., Kılıç H.Ş., Gündoğdu Y., Alıç T.Y., Doğan M., (2013) Turkish Physical Society 30th International Physics Congress, "A Spectroscopic Investigation of Isomers of Butanol", Istanbul, Turkey

Kars, M.D., Kara, R., Gündoğdu, Y., Kepceoğlu, A., & Kilic, H.Ş. (2014), Femtosecond laser induced photodynamic therapy on 5-ALA treated SKMEL-30 cells: An efficient theranostic strategy to combat melanoma, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, DOI: 10.1016/j.biopha.2014.04.001.