

T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

**KSİLEN MOLEKÜLÜNÜN LİNEER UÇUŞ ZAMANLI
KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (L-TOF-MS) İLE ANALİZİ**

Meryem ESEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

KASIM-2013
KONYA



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KSİLEN MOLEKÜLÜNÜN LİNEER UÇUŞ
ZAMANLI KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (L-
TOF-MS) İLE ANALİZİ**

Meryem ESEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Eğitimi Anabilim Dalı

KASIM-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin

Adı Soyadı Meltem Eren

Numarası 098307031006

Ana Bilim / Bilim Dalı Kimya Eğitimi Arıcılık Dalı

Programı Tezli Yüksek Lisans

Tez Danışmanı Prof. Dr. Bedrettin Mercimek

Tezin Adı Kristal Moleküllerin İnceer Dava Zamanlı Kristal Spektroskopisi ile analizi

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan başlıklı bu çalışma 06.../12.../2013 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı

Danışman ve Üyeler

İmza

Prof. Dr. Bedrettin Mercimek Danışman

Doç. Dr. İnder Nispetoğlu Üye

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ



Uzmanlık Alan Dersi Değerlendirme Formu

Öğrencinin	Adı Soyadı	Meyem ESEN
	Numarası	09 83 070 31006
	Anabilim / Bilim Dalı	Kimya Eğitimi Ana Bilim Dalı
	Danışmanı	Prof. Dr. Bedrettin Mercimek
	Tez Konusu	Karbon Molekülünün Lineer NMR Zamanlı Katte Spektroskopisi ile Analizi
Program türü	Tezli Yüksek lisans	

Danışmanı bulunduğum öğrenci ile ilgili Uzmanlık Alanı Dersinin/ Derslerinin değerlendirme sonucu aşağıdaki gibidir. Gereğini saygı ile arz ederim.

Değerlendirme Ölçütleri	Ödev	<input checked="" type="checkbox"/>	Çeviri	<input type="checkbox"/>	Çalışma Raporu	<input type="checkbox"/>	Diğer	<input type="checkbox"/>
-------------------------	------	-------------------------------------	--------	--------------------------	----------------	--------------------------	-------	--------------------------	-------

Uzmanlık Alanı Dersi Değerlendirme Sonucu	Başarılı	<input checked="" type="checkbox"/>	Başarısız	<input type="checkbox"/>
---	----------	-------------------------------------	-----------	--------------------------

Öğretim Üyesinin Öğrenci hakkındaki Görüşü	Yukarıda adı geçen öğrenci Y. Lisans galibiyetini başarıyla bir şekilde tamamlamıştır.
--	--

Danışman Adı Soyadı ve İmzası	Prof. Dr. Bedrettin Mercimek
-------------------------------	------------------------------

Uygundur. Ana Bilim dalı Başkanı Adı Soyadı İmzası	Prof. Dr. Abdulkadir SIRT
--	---------------------------



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin

Adı Soyadı *Meryem EREN*

Numarası *998307031006*

Ana Bilim / Bilim Dalı *Konya Eğitim. Ara Bilim Dalı*

Programı *Tezli Yüksek Lisans*

Tezin Adı *Kalın Moleküllerin Lineer Kuvvet Zamanlı
Kütle Spektroskopisi ile Analizi.*

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Öğrencinin imzası
(İmza)

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından 121310003 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KSİLEN MOLEKÜLÜNÜN LİNEER UÇUŞ ZAMANLI KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (L-TOF-MS) KULLANILARAK ANALİZ EDİLMESİ

Meryem ESEN

Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Kimya Eğitim Anabilim Dalı

Danışman:

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Yıl: 2013, Sayfa: 47

Jüri

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

Doç. Dr. İbrahim MÜLAZİMOĞLU

Bu çalışmada yüksek güçlü femtosaniye laserle birlikte L-TOF-MS kullanılarak ksilen molekülü izomerlerinin ayrışmalı iyonlaşma süreçleri incelenmiştir. 800 nm@90fs laser pulsarı kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarındaki pik deseninin laser gücüne bağılılığı incelenmiştir. Bu deneysel metot kimyasal analiz çalışmalarına femtosaniye laser kullanılarak yapılması ile oldukça anlamlı bir katkı sağlanmıştır. Kütle spektrumundaki baskın ana iyonun elde edilmesi arzulanmaktadır. Bu tür iyonlaştırma süreci yumuşak iyonlaştırma olarak bilinir ve uzun laser dalgaboyu ve kısa laser pulsu kullanılarak daha çok küçük ve orta büyüklükteki moleküllerin ana iyonu elde edilmektedir.

Ksilen molekülünün her bir izomeri üzerinde yapılan çalışmalarda, yüksek laser yoğunluğuna rağmen çok küçük bir ana iyon gözlenmiştir ve artan laser yoğunluğuyla fragment iyonların analizlerinde artış olmasına rağmen ana iyonun hacminde artış olmaması oldukça ilginç bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, her üç dalgaboyu için yaklaşık 10^{10} - 10^{13} W/cm² olan benzer laser yoğunlukları kullanılmış ve ksilen molekülünün fragmentasyon deseni karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ksilen, ayrışma, izomerler, çok foton süreçleri, laser iyonlaştırma, kütle spektrometresi

ABSTRACT

MS THESIS

**ANALYSIS OF XYLENE MOLECULES USING LINEAR TIME OF FLIGHT
MASS SPECTROSCOPY (L-TOF-MS)**

Meryem ESEN

THE INSTITUTE OF EDUCATION SCIENCES OF NECMETTİN

ERBAKAN UNIVERSITY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

**Advisor: Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Year, 2013 Pages : 47**

Jury

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

Doç. Dr. İbrahim MÜLAZİMOĞLU

The present work demonstrates dissociative ionisation of xylene isomers using a L-TOF-MS connected to a high power-ultrafast femtosecond laser system. Laser power dependencies of the fragmentation patterns in mass spectra obtained using 800 nm @90 fs laser pulses have been presented. This experimental method for chemical analysis is gaining momentum, the mass spectrometry is presenting popular applications on this subject. The dominant parent ion on the mass spectra makes identification unambiguous and of course desirable.

Interesting new mass spectra of each of the isomers of xylene molecule display a very small parent ion with dominating fragment ions which increases as laser intensity increases. Similar laser intensities about 10^{13} - 10^{14} W/cm² for three isomers have been used and almost no significant differences on the process attending to the dissociative ionisation dynamics have been obtained and some significant differences of mass spectra taken at different laser powers for all of isomers have been presented in this work.

Keywords:Xylene, dissociation, isomers, multiphoton, laser ionisation, mass spectrometry

ÖNSÖZ

Bu çalışmada yüksek çözünürlükte laser tabanlı bir teknik kullanılarak ksilen molekülünün izomerlerinin gösterdiği karakteristik benzerlikler ve farklılıklar ortaya konulmuştur. Buna ek olarak kütle spektrumunda gözlemlenen pik deseninin elde edilmesiyle ilgili mekanizma çalışılmıştır. Bu tezdeki veriler (datalar) femtosaniye laser kütle spektrometrisi uygulaması ile sunulmuştur.

Birinci bölümde molekül hakkında genel bilgilerin yanı sıra molekül hakkında kısa bir bilgi verilmiştir.

İkinci bölümde genel bir literatür özeti ve sistematik hakkında bilgi verilmektedir.

Üçüncü bölümde deney düzeneği ve uygulanan yöntemlerle ilgili bilgi verilmektedir.

Dördüncü bölümde elde ettiğimiz analiz sonuçları, literatür bilgileri verilerek, sonuçlar arasındaki benzerlikler ve farklılıklar ortaya konmuş, nötral moleküler yapı incelendiği sonucuna vurgu yapılmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için alt yapı ve bilimsel araştırma desteği sağlayan Türkiye Cumhuriyeti, Konya-Necmettin Erbakan Üniversitesi, BAP Koordinatörlüğü'ne 12130003 numaralı proje ile sağladığı destekten dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan, yardımlarını, bilgi ve görüşlerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK' e, Sayın Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ' a , Abdullah KEPCEOĞLU' na , Yasemin GÜNDÜDU' ya ve Buket ÖZDEMİR' e çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, desteklerini yanımda hissettiğim aileme, canım arkadaşım Arş. Gör. Emine DALICI' ya ve sevgili ablam Elife YELKEN' e çok teşekkür ederim.

Meryem ESEN
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	6
3.1. Laser.....	6
3.1.1. Einstein Katsayıları.....	10
3.1.2. Laser Spot Yarıçapı ve Hacminin Belirlenmesi	12
3.1.3. Femtosaniye Laser demet Karakteristiği	13
3.1.4. Mode Locking.....	15
3.2.Femtosaniye Laser Sistemi	19
3.2.1. Laser Demet Yükseltici Sistem.....	20
3.2.2. Puls Esnetme ve Sıkıştırma Süreçleri	21
3.2.3.Rejeneratif Yükseltici	22
3.2.4 Multi pass.....	22
3.3.Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi.....	24
3.3.1.Çözünürlük.....	29
3.3.2 Vakum Pompası.....	30
3.3.3 Ölçme ve Değerlendirme Sistemi	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	35
5.1 Sonuçlar	35
5.2 Öneriler	37
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Spot Alanı
c	Işık Hızı
d	Laser Spotunun Çapı
E	Pik Enerjisi
f	Odak Uzaklığı
h	Planck Sabiti
I	Işık Şiddeti
j	Joule
r	Spot Boyutu
W	Watt
w_0	Spot Hacmi
λ	Dalgaboyu
τ	Puls Süresi
ν	Frekans

Kısaltmalar

FWHM	Yarı Maksimumda Tam Genişlik
IR	İnfrared
MCP	Çok Kanallı Plaka
MS	Kütle Spektrometre
TOF	Uçuş Zamanı (Time-of-Flight)
TOF-MS	Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi
UV	Ultraviyole
STX	Styrene, Toluene, Xylene
CI	Kimyasal İyonlaşma
EI	Elektron İyonlaşma
ESI	Elektrosprey İyonlaşma
LIMS	Lazer İyonlaşma Kütle Spektroskopisi
MALDI	Matrix-Assisted Lazer Desorpsiyon İyonlaşma
PD	Plazma-Desorpsiyon İyonlaşması
SIMS	İkincil İyon Kütle Spektroskopisi
TIMS	Termal İyonlaşma Kütle Spektrometresi
LMS	Lazer Kütle Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Kütle Spektrometresi (MS) üzerinde yapılan araştırma ve geliştirmeler bir asrı aşkın bir süredir devam etmektedir ve ilk çalışmalar izotopların keşfedilmesi ile başlayarak günümüze kadar atom ağırlıklarının tam olarak hesaplanması, yeni elementlerin karakteristikleri, kantitatif gaz analizleri, kararlı izotop sınıflandırılmasında oldukça önemli aşamalar kaydetmiştir. Kütle Spektroskopisi tarihinin başlangıcı J.J. Thomson'un Cambridge Üniversitesi Cavendish Laboratuvarı'nda gazların elektriksel deşarj çalışmaları sırasında, 1897'de elektronun keşfi ile başlamıştır. Thomson, 20.yy ilk yıllarında "Parabola Spectrograph" adı verilen iyonların kütle/yük (m/q) oranlarını hesaplayan ilk kütle spektrometresini kurmuştur (Thomson, 1899). Bu cihazda, deşarj tüplerinde oluşturulan iyonlar, elektrik ve manyetik alanlardan geçirildiğinde parabolik yollar üzerinde hareket etmekteydiler. İzlenen yollar floresans ekran ya da fotografik levhalarda algılanmaktaydı. Thomson'ın yardımcısı, Francis W. Aston, Thomson'ın ulaştığı çözünürlüğün daha da üzerinde bir çözünürlüğe sahip, iyonları hız ve kütlelerinin yardımıyla ayırtıran bir kütle spektrometresi dizayn etmiştir (Aston, 1919). Kütle spektroskopisi, madde içindeki elementleri saptamakta yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Kütle spektroskopisi, gözlenebilme sınırları, birçok element için optik yöntemlere göre daha iyi olması, genellikle tayin edilen elemente özgü önemli ölçüde basit spektrumlar elde edilmesi, bunların yorumlarının kolayca yapılması ve atomların izotop oranlarının ölçülebilmesi gibi üstünlükler ortaya koymaktadır.

Uzun bir maraton gibi algılanabilecek çalışmalar sonrasında oldukça hassas ve yüksek çözünürlüğe sahip bir analitik sistem haline gelen TOF sisteminde R=100'ün üzerinde çözünürlük sağlanmış ve Xenon izotopları Lineer TOF-MS ile ayırtılabilirlik noktasına gelinmiştir (Wiley *et al.*, 1955, Katzenstein *et al.*, 1955).

Lineer TOF-MS için önemli bir parametre olan çözünürlükte önemli gelişme Bergman *et al.*, tarafından yapılmıştır (Bergman *et al.*, 1989a; 1989b; Bergman *et al.*, 1990a, Bergman *et al.*, 1990b). Wiley-McLaren geometrisi temel alınarak, uzay çözünürlüğünün iyileştirilmesi (Eland, 1993) ve geliştirilen yeni cihazlarla çözünürlüğün artırılmasına (Chandezon *et al.*, 1994) karşılık uçuş tüpünün boyutlarının azaltılması (Srivastava *et al.*, 1995) sağlanmıştır.

Etkileşme bölgesinde oluşan tüm iyonların tam olarak kütle spektrumlarının alınmasına olanak sağlayan Lineer TOF-MS, çeşitli yüzeylerde absorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları (Becker *et al.*, 1953), pulslu lazerlerin kullanımıyla araştırılan iki-foton uyarımı (Hochetrasseret *et al.*, 1974), çoklu foton (Multifoton) MS (Schlag *et al.*, 1983) ile ilk kez organik moleküllerin ²⁵²Cf parçalanması kullanılarak yapılarının ortaya çıkarılmasına (Macfarlaine *et al.*, 1976) olanak sağlamıştır.

TOFMS alanında en çarpıcı ve kapsamlı gelişmeleri 1980-1990 yılları arasında, yüksek kütleli biyomolekülerin analizinin (Tabet *et al.*, 1984) ve metal filmlerin desorpsiyonunun (Huang *et al.*, 1988), 337nm dalga boylu lazer demeti kullanılarak gerçekleştirilmesi, kısa pulslu lazerlerin kullanıldığı biyofizik ve biyokimya araştırma alanında Karas ve arkadaşları MALDI olarak adlandırılan yeni desorpsiyon tekniklerinin ortaya konmasıyla (Karas *et al.*, 1988, Tanaka *et al.*, 1988) birlikte nano parçacıkların analiz edilmesi noktasına gelinmiştir (Noah *et al.*, 2000).

Madde bilimi, gerek doğada mevcut bulunan madde yapısını tanımak, gerekse doğada bulunmamasına rağmen bir takım yöntemlerle üretilmiş olan yeni madde tiplerinin kullanılabilirliğini araştırmaktır. Yeni maddelerin üretilmesi ve tanımlanabilmesindeki temel unsur doğada bulunan madde ve elementlerin tanınabilmesine dayanmaktadır. Bu elementler veya diğer formdaki maddelerin tanınması için ortaya konulan çalışmalar madde biliminin özünü teşkil etmektedir. Maddenin analiz edilmesi, tanımlanması “spektroskopik“ çalışmalarla sağlanmaktadır. Spektroskopik çalışmalar temel olarak enerji-madde etkileşmesini esas almaktadır. Enerji madde etkileşmesini teşkil eden çalışmalar çok iyi bilindiği gibi iyi kontrol edilebilen, güçlü, monokromatik, pulslu veya sürekli dalga formunda çalışan lazerler ile büyük bir hız kazanmıştır ve lazerler günümüz biliminin ve teknolojisinin bilim adamlarına sunmuş olduğu iyi bir enerji kaynağı olarak bilinmektedir.

Lazerlerin keşfinden önce tek foton geçişlere dayalı spektroskopi yapılmakta iken, güçlü lazerlerin keşfinden sonra çok fotonlu geçiş süreçleri gözlenmiş, ilk çok fotonlu süreçler ağırlıklı olarak atomlar üzerinde incelenmiş, bu öncü çalışmalarda çok fotonlu süreçler için spesifik metotlar ortaya konmuş ve sonraki çalışmalara temel teşkil edecek prensipler tanımlanmıştır. Bu çalışmalar bir kararsız (güya) ara seviye üzerinden iki foton soğurulması sonucunda tek foton yasaklı geçişi

gözlenebilir hale getirmiştir (Hurst *et al.*, 1975a ve b; Letokhov *et al.*, 1987). Tek foton rezonansgeçişin dipol yasaklı olduğu bir durumda, iki veya daha çok sayıda fotonun rezonans geçiş için yeterli enerjiye sahip olması durumunda uyarılma gerçekleştirilebilir. Bu tür geçişlere dayalı olarak yapılan spektroskopi çok foton spektroskopi (Multiphoton spectroscopy) olarak tanımlanmaktadır. Bu durumda, radyasyon demeti yeterince yoğun ise ve üst enerji seviyesinin hayat süresi içerisinde ekstra fotonlar soğurulması mümkün haldeyse, sistem ilave foton veya fotonlar soğurarak iyonik seviyeye uyarılır ve bu olaya çok foton iyonlaşma olayı adı verilir. Bu olay rezonans veya rezonanstan uzak geçişlerle meydana gelebilir. Rezonansta ara seviyelerin kullanılması tekniğı “Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation (REMPI)” olarak tanımlanmaktadır (Cosmidis *et al.*, 1997; Kilic, 1997; Kilic *et al.*, 1997; Ledingham *et al.*, 1995; 1998; Singhal *et al.*, 1996; 1998; Smith *et al.*, 1998a; 1998b; 1999).

Atomik numunelerle çalışmaların başlamasının hemen ardından çok fotonlu süreçler moleküler numuneler üzerinde de çalışılmaya başlanmıştır. İlk çalışmalar basit moleküler yapıyı oluşturan iki atomlu moleküler yapılar üzerinde gerçekleştirilmiş ve bu sisteme örnek teşkil etmesi bakımından NO molekülü üzerine oldukça yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Molekülün foto iyonlaşma dinamikleri ve spektroskopik ayrıntıları ele alınmış ve bir çok bilgi ortaya konulmuştur (Leahy *et al.*, 1992; Park ve Zare, 1993; Zacharias *et al.*, 1996). Spektroskopik metotların geliştirilmesi ile birlikte kullanım alanlarının da genişlemesi kaçınılmaz hal almıştır. Bu gelişmeler ışığında ortaya konan araştırma sonuçları, “Lazer Floresans Spektroskopi” (Yasuda *et al.*, 1993), “Multifoton İyonlaşma Spektroskopisi” (Fisanick *et al.*, 1980), “Moleküllerin Foto-Ayrışma ve iyonlaşma dinamikleri” nanosaniye (10^{-9} s), pikosaniye (10^{-12} s) ve femtosaniye (10^{-15} s) genişliklerindeki pulslar ve UV, görünür bölge ve IR dalga boylarında lazer radyasyonu kullanılarak bir çok moleküler yapının uyarılma, ayrışma ve iyonlaşma dinamikleri tartışılmıştır (Cosmidis *et al.*, 1997; Kilic, 1997; Kilic *et al.*, 1997; Ledingham *et al.*, 1995; 1998; Singhal *et al.*, 1996; 1998; Smith *et al.*, 1998a; 1998b; 1999; Fisanick *et al.*, 1980; Leahy *et al.*, 1992; Park ve Zare, 1993; Zacharias *et al.*, 1996).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Moleküler spektroskopi temelde molekülleri bir ya da daha fazla fotonla uyararak moleküllerin spektroskopik özellikleri ile ilgili bilgiler elde edilmesine katkıda bulunan bir metottur.

Moleküllerde iki foton soğurma ve yayılma Dirac dispersiyon dağılımı kullanılarak Goepfert-Mayer tarafından 1931 yılında gerçekleştirilmiştir. Titreşim ve UV multifoton spektroskopi tekniklerinin gelişmesiyle 1960' lı yılların sonunda moleküler spektroskopi dye laserlerin ortaya çıkmasıyla yeni bir alan ortaya çıkmıştır. Dye laserler iki ya da daha fazla farklı frekans türlerinde laser kullanmak yerine tek frekans demet kullanarak multifoton sürecinde uyarma yapabilme yeteneğinden dolayı moleküler spektroskopide önemlidir. Multifoton iyonizasyon tekniğini uyarılan molekülden 1975 yılında Johnson ve Dalby tarafından bilgi elde etme tekniğinin başlamasıyla ilerlemiştir.

Numunelerin iyonlaştırılması sürecinde, kimyasal iyonlaşma (CI), elektron iyonlaşma(EI), elektrosprey iyonlaşma (ESI), hızlı atom bombardmanı (FAB), Lazer iyonlaşma kütle spektroskopisi (LIMS), Matrix-Assisted lazer desorpsiyon iyonlaşma (MALDI), plazma-desorpsiyon iyonlaşması (PD), Rezonans iyonlaşma kütle spektroskopisi (RIMS), İkincil İyon kütle spektroskopisi (SIMS) ve termal iyonlaşma kütle spektrometresi (TIMS) teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında, LIMS, MALDI, RIMS ve SIMS teknikleri lazer tabanlı kütle spektroskopisi teknikleridir ve hemen hepsi katı numunelerin analizinde direk kullanılabilir. Özellikle MALDI tekniği katı numunelerde çalışılmak üzere dizayn edilmiş bir tekniktir ve büyük biyomoleküllerin incelenmesinde olağanüstü derecede başarı ortaya koymaktadır.

Lazer laboratuvarımızda bulunan kütle spektrometresi; katı, sıvı ve gaz halindeki maddeleri özellikle atom veya molekül ağırlıklarının saptanmasında, organik&inorganik maddelerin moleküler yapısının kimyasını açıklamak için kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Kütle spektroskopisi yönteminde, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve bu iyonlar kütlelerine göre birbirinden ayrılarak kaydedilir. İyonların bağıl miktarlarının (kütle/yük) oranlarına göre çizilmiş grafiğine kütle spektrumu ortaya konacaktır.

Kütle spektrometresinde hem pozitif hem de negatif yüklü iyonlar incelenebilir. Ancak pozitif yüklü iyonların incelenmesi daha yaygın bir

uygulamadır. Kütle spektrometresinde, belli koşullarda elde edilen ve parçalanma sürelerini içeren kütle spektrumu aynı koşullarda elde edilmiş spektrumlarla karşılaştırılarak molekülün nitel analizi yapılır. Kütle spektrometresinde gözlenen piklerin yüksekliği örnekte bulunan maddenin derişimi ile doğru orantılı olduğundan bu yöntem, nicel analiz amacıyla da kullanılır. Kütle spektrometresi ile alkaloidler, terpenler, steroidler, ilaçlar ve petrol ürünlerinin nitel ve nicel analizi yapılabilir.

Ksilen, oldukça önemli endüstriyel moleküllerden bir tanesidir ve bu molekül için foto süreçler kimyasal tepkimelerin başlatılabilmesi için oldukça büyük önem taşımaktadır. Puls laser teknolojisi, araştırmacılar için yüksek laser yoğunluklarının elde edilmesine olanak sağlamaktadır ve bu imkanlar ksilen ve benzeri organik moleküllerde foto süreçlerin çalışılmasına olanak sağlamaktadır.

Bu çalışmada, foto absorpsiyon, foto-dekompozisyon, ayrışma ve yanma mekanizmaları, nötral ksilen molekülünde olduğu kadar ksilen moleküler iyonunda da detaylı bir şekilde, ksilen molekülünün çok foton (MP) ayrışmalı iyonlaşma süreçleri yüksek yoğunluksağlayan femtosaniye laser sistemiyle bağlantılı olarak kütle spektrometresi kullanılarak incelenmiştir. Kullanılacak femtosaniye laser sistemi 800 nm dalgaboyunda 90 fs laser pulsları üretmektedir. Ksilen molekülünün parçalanma mekanizması tek bir dalga boyunda (800 nm) laser gücünün fonksiyonu olarak ortaya konacaktır.

Moleküler formülü C_8H_{10} olan ksilen molekülü benzen halkasına iki metil bağlanmasıyla oluşan bir aromatik hidrokarbondur. Ksilenlerin başlıca kaynağı, kömür katranı ve petroldür. Orto, meta ve para ksilenleri birbirinden ayırmak için ayrımsal damıtma ve kristallendirme işlemleri uygulanır. Meta-ksilen diğerlerine nispetle daha büyük yüzdelerde bulunur. Ksilenler uçak yakıtlarının bileşiminde yer alırlar. Elyaf, laklar ve kauçuk endüstrisinde kullanılırlar. Ksilen renksiz, kolayca alevlenebilen ve zehirli olan bir sıvı kimyasaldır.

Ksilen, endüstride plastiklerde ve ilaç üretiminde kullanılan STX (Styrene, toluene, xylene) olarak adlandırılan üç molekül arasındadır. Bu moleküller çeşitli kimyasal süreçler için ham madde olarak kullanılır ve boya, boya pigmenti, yapıştırıcı gibi malzemelerin üretiminde yaygın şekilde uygulanmaktadır (Szu'cs ve ark., 2002).

Femtosaniye laser sistemi kullanılarak yapılan kütle spektrometresi tekniği ksilen gibi izomerleri bulunan bir molekülün özelliklerinin tayin edilmesi için avantajlara sahiptir. Literatürde çalışılmamış ksilen molekülünün izomerleri olan orto,

meta ve para ksilen için ayrışmalı iyonlaşma dinamikleri çalışılmıştır. Ksilen molekülleri üzerinde seri bir çalışma yapılarak sistematik bir data ortaya konmuştur.

Birçok alanda varlığını sürdüren ve özellikle atmosferde bulunan ksilen moleküllerinin fotokimyasal reaksiyonlar neticesinde oluşan parçalanma ürünleri üzerinde foto etkileşmeler ve bunların sonuçlarını ortaya koymaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. 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 monokromatik (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 gerçekleştirilebilmektedir.

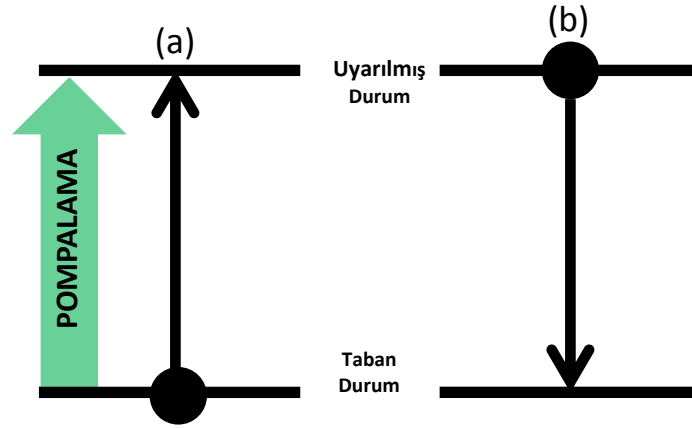
Laserler kısa demet pulslarını üretmek için kompakt disk oynatıcılarda, endüstriyel olarak kesme, delme ve işleme işlemlerinde, sağlık alanında göz bozukluklarının tedavisinde ve diğer medikal alanlarda kullanımı olan teknolojinin modern araçlarındandır.

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

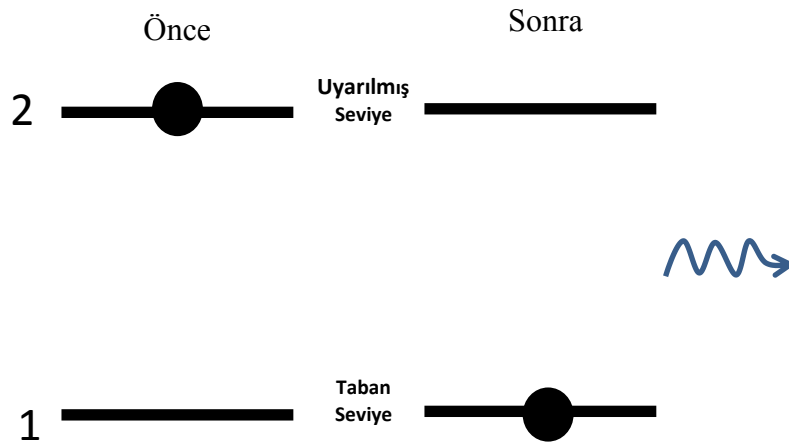
$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad 3.1$$

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



Şekil 3.1 Taban durumundan uyarılmış seviyeye pompalama (a) bir foton soğurma, uyarılmış seviyeden taban durumuna geri dönme (b) bir foton salma olarak adlandırılır.

Şekil 3.1’ 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 3.2’ deki gibi gerçekleşmektedir. Uyarılmış seviyelerin hayat süresinden bahsedilirken taban durumun hayat süresinin sınırsız olduğu kabul edilir.



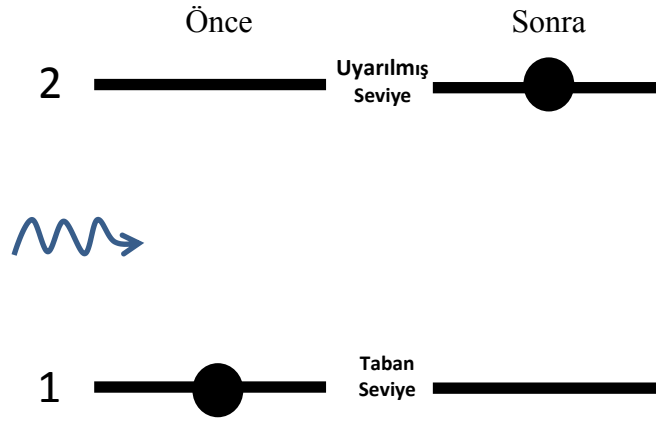
Şekil 3.2. Pompalanarak üst seviyeye geçiş yapan parçacığın kendiliğinden taban seviyeye geri dönmesine kendiliğinden yayılma denir.

Şekil 3.2' de gösterilen 1 ve 2 seviyeleri arasındaki enerji farkı

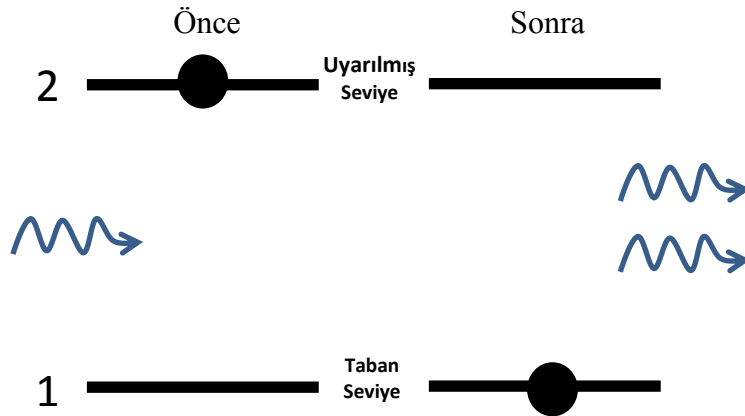
$$\Delta E_{21} = h\nu_{21} = \frac{hc}{\lambda_{21}} \quad 3.2$$

Denklemlerle 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 3.3' de gösterildiği gibi geçiş yapar ve parçacığın foton soğurarak bir üst enerji seviyesine geçmesine soğurmalı etkileşme denir.



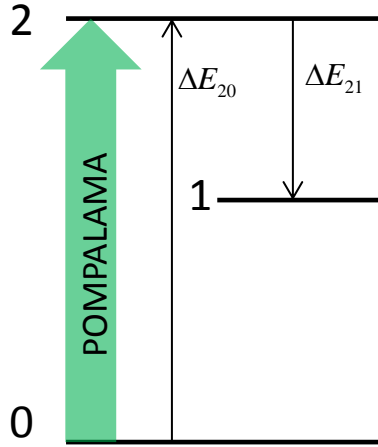
Şekil 3.3 Parçacığın foton soğurarak bir üst enerji seviyesine geçmesine soğurmalı etkileşme denir.



Şekil 3.4 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.

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 3.5’de gösterilen bu süreç uyarmalı ışımaya olarak adlandırılır.

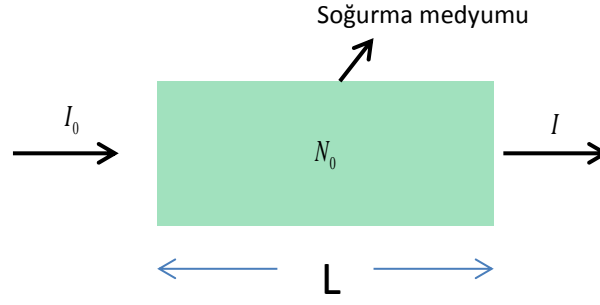


Şekil 3.5 Taban durumda ve ikinci uyarılmış seviye arasındaki enerji farkı ΔE_{20} , birinci uyarılmış seviye ve ikinci uyarılmış seviye arasındaki enerji değişimi ΔE_{21} ile ifade edilir.

Taban durumdaki parçacıkların nüfus yoğunluğu N_1 birim hacimdeki parçacıkların sayısını ifade eder. Şekil 3.6’da gösterilen bir soğurma medyumunun uzunluğu L olmak üzere laser demetinin yoğunluk değişimi ifadesi

$$I = I_0 e^{-\sigma_{20} N_1 L} \quad 3.3$$

İle gösterilir. Burada I_0 demetin yoğunluğunu, σ_{20} ise taban seviye ile taban seviyenin üzerindeki uyarılmış seviyeler arasındaki soğurma tesir kesitini temsil eder. Demet soğurma miktarı taban durumdaki parçacıkların nüfus yoğunluğuna ve medyumun kalınlığına bağlıdır. Denklem 3.3’ de ki eksponansiyel ifadenin üssü yani nüfus yoğunluğu ve medyumun uzunluğu büyüdükçe laser demetinin yoğunluğu azalacaktır.



Şekil 3.6 L uzunluğunda bir medyuma demet yoğunluğu değişimi

Denklem 3.3 ifadesi Beer Lambert Kanunu olarak bilinir ve ifadedeki N_0 ve σ_{20} soğurma katsayılarıdır. Soğurma süreci pompa laserlerde taban durumdan üst seviyelere nüfus geçişini sağlamak için kullanılan tekniklerden biridir.

3.1.1. Einstein Katsayıları

Şekil 3.4 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

$$N = N_1 + N_2 \quad 3.4$$

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

$$\frac{dN_2}{dt}_{soğ} = \rho N_1 B_{12} \quad 3.5$$

Denklemini tanımlanır. Burada ρ seviyeler arasındaki enerji yoğunluğu oranını belirtir. Taban seviyeden popülasyon değişimi uyarmalı ışımaya için geçiş oranı

$$\frac{dN_1}{dt}_{uyr} = \rho N_2 B_{21} \quad 3.6$$

İfadesine eşittir ve 3.5 ve 3.6 denklemlerinde belirtilen B_{12} ve B_{21} ifadeleri ρ yoğunluğundaki enerji alanı için sabitlerdir. Kendiliğinden yayılma sürecinde taban seviyenin popülasyon değişimi

$$\frac{dN_1}{dt} = N_2 A \quad 3.7$$

İle verilir. Kendiliğinden yayılma süreci dış bir alana bağlı değildir ve A ile orantılıdır. Denklem 3.5, 3.6 ve 3.7'de bulunan katsayılar Einstein'ın A ve B katsayıları olarak adlandırılır. Enerji seviyeleri arasında termal denge durumunda

$$N_1 B_{12} \rho = N_2 B_{21} \rho + N_2 A \quad 3.8$$

3.8 denklemi şeklinde kararlılık şartı yazılır ve buradan enerji yoğunluğu ρ

$$\rho = (N_1 B_{12} / (N_2 B_{21}) - 1)^{-1} A / B_{21} \quad 3.9$$

Denklem 3.9 ile ifade edilir. Ayrıca termal denge durumunda enerji seviyeleri arasındaki popülasyon oranı Boltzmann faktörüne göre

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad 3.10$$

Denkleminle ifade edilir. Burada k Boltzmann sabiti, T ise sıcaklık miktarıdır. Enerji yoğunluğu ifadesi $\rho \rightarrow \infty$ ve sıcaklık $T \rightarrow \infty$ iken, B-katsayısı $B_{12} = B_{21} = B$ olur. Bohr postülalarından

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad 3.11$$

Denkleminde ν demetin frekansdır ve enerji yoğunluğu ifadesi tekrar yazılacak olursa

$$\rho = \left(\exp \left\{ \frac{h\nu}{kT} \right\} - 1 \right)^{-1} A/B \quad 3.12$$

Denklemi elde edilir ve burada A/B oranı bulmak için Rayleigh-Jeans kanunu ile 3.12 denklemini birleştirildiğinde

$$A/B = (8\pi/c^3)h\nu^3 \quad 3.13$$

denkleminde Einstein katsayıları oranı A/B elde edilir.

3.1.2. Laser Spot Yarıçapı ve Hacminin Belirlenmesi

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

$$r = 2,44 \frac{\lambda f}{d} \quad 3.14$$

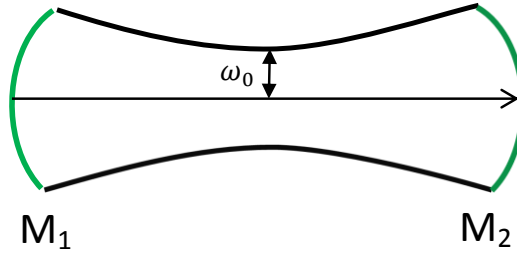
denklemini ile elde edilir. Buradaki spot yarıçapına bağlı olarak laser ile elde edilebilecek alan

$$A = \pi r^2 \quad 3.15$$

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

$$\omega_0 = \frac{f\lambda}{\pi r} \quad 3.16$$

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



Şekil 3.7 M_1 ve M_2 aynaları laser demetlerini paralel hale getirir ve bir arada toplamaktadır. Gaussian biçimindeki demetin sahip olabileceği en küçük spot hacmi ω_0 ' a kadar olabilir.

3.1.3. Femtosaniye Laser demet Karakteristiği

Ksilen molekülünün izomerlerini incelemek için yapılan bu çalışmada fs-laser kullanılmıştır.

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

$$I = \frac{P}{\pi r^2} = \frac{4P}{\pi d^2} \quad 3.17$$

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

$$I_{ort} = \frac{ER}{\pi r^2} \quad 3.18$$

İfadesinde 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

$$I_{peak} = \frac{E}{\pi r^2 \tau_{puls}} = \frac{4E}{\pi d^2 \tau_{puls}} \quad 3.19$$

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

Spot yarıçapı(cm)	Dalga boyu(cm)	Demet yarıçapı(cm)	Süre(s)	Güç(Watt)
3,66E-04	4,00E-05	8,00E-01	9,00E-14	1,11E+09
7,63E-04	5,00E-05	8,00E-01	9,00E-14	5,56E+09
1,83E-03	6,00E-05	8,00E-01	9,00E-14	6,67E+09
5,34E-03	7,00E-05	8,00E-01	9,00E-14	8,89E+09
1,22E-02	8,00E-05	8,00E-01	9,00E-14	2,78E+10
2,44E-02	1,00E-04	8,00E-01	9,00E-14	3,89E+10

Tablo 3.1 90 fs puls süresince değişen spot yarıçapı, dalga boyları için elde edilebilecek güç değerleri gösterilmektedir.

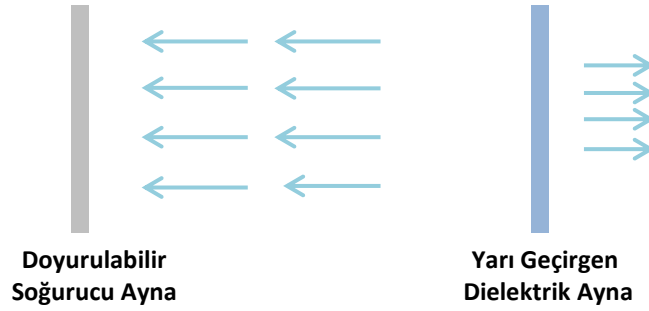
Odak uzaklığı (cm)	Intensity (W/cm ²)	Alan (cm ²)	Enerji(J)
3	2,64E+15	4,21E-07	1,00E-04
5	3,04E+15	1,83E-06	5,00E-04
10	6,34E+14	1,05E-05	6,00E-04
25	9,93E+13	8,95E-05	8,00E-04
50	5,94E+13	4,68E-04	2,50E-03
80	2,08E+13	1,87E-03	3,50E-03

Tablo 3.2 Femtosaniye laser sisteminde çeşitli odak uzaklıkları için elde edilebilecek laser yoğunluğu ifadeleri görülmektedir.

Femtosaniye laser demet karakteristiği yukarıda verilen 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19 denklemleri yardımıyla hesaplanabilmektedir. Tablo 3.1 ve tablo 3.2'de verilen değerler bu denklemler kullanılarak oluşturulmuştur ve 0,8 cm demet çapında, 90 fs laser puls süresi için elde edilebilecek olası laser yoğunluğu (intensity) ifadeleri hesaplanmıştır.

3.1.4. Mode Locking

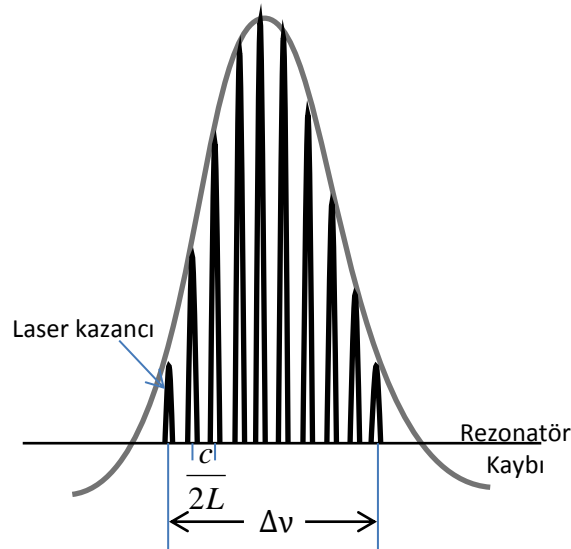
Mode locking laserden ultrakısa pulsları elde etmek için kullanılan bir metottur ve bu işlemi gerçekleştirebilen laserler mode-locked laser olarak adlandırılır. Burada laser kavitesi laser demetinin bir özelliğini yönlendiren optiksel modülator gibi aktif bir elemandan ya da doyurulabilir bir soğurma gibi doğrusal olmayan pasif (nonlinear passive) bir elemandan oluşur ve bu durum ultrakısa pulsun laser kavitesinde oluşmasına sebep olur. Devamlı durumda dolanan pulsta ki çeşitli etkiler dengededir ve puls parametreleri her bir gidiş dönüş tamamlandıktan sonra değişmez. Şekil 3.8’ de gösterilen yarı geçirgen dielektrik aynaya (semi-transparent dielectric mirror) çarpan her bir pulsdan sonra kullanılabilir bir puls yayılır.



Şekil 3.8 Her bir dolanımını tamamlayarak yarı geçirgen aynaya çarpan pulsdan sonra kullanılabilir bir puls dışarıya yayılır.

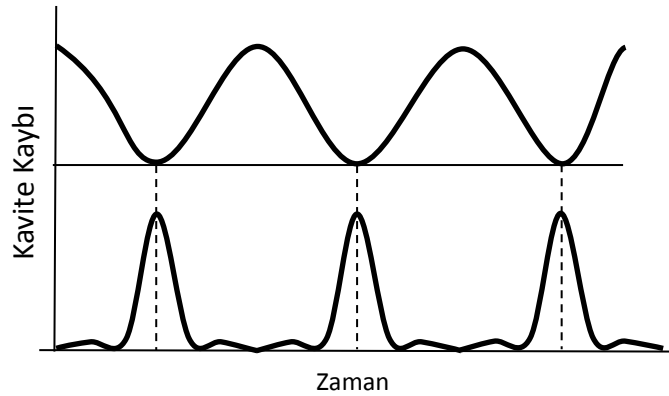
Mode-locking süreci ultrakısa optik pulsların üretiminde önemli bir gelişmedir. Bir laser kavitedeki kayıplardan ve band genişliğindeki kazanç tarafından belirlenen frekanslarda salınır. Laserin salınım modları optiksel kavitede üretilen alan dağılımlarıdır ve laser modları rezonatör eksenini tanımlanan 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 3.9’ da ki gibi gözlenir.



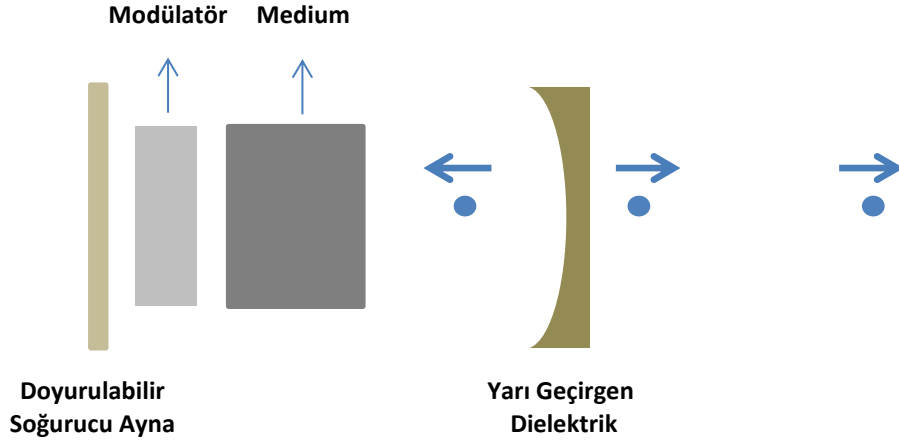
Şekil 3.9 Rezonatör modları salınımlı kavite kaybı ve laser kazancı tarafından belirlenmiş olan bir salınım spektrumu

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



Şekil 3.10 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 3.11’de gösterilen kavitedeki kayıpların düzenli aralıklarla modülasyonunu gerektirir. Modülasyon kavitedeki gidip gelmeler senkronize olursa bu durum ultrakısa pulsların üretilmesine sebep olur.



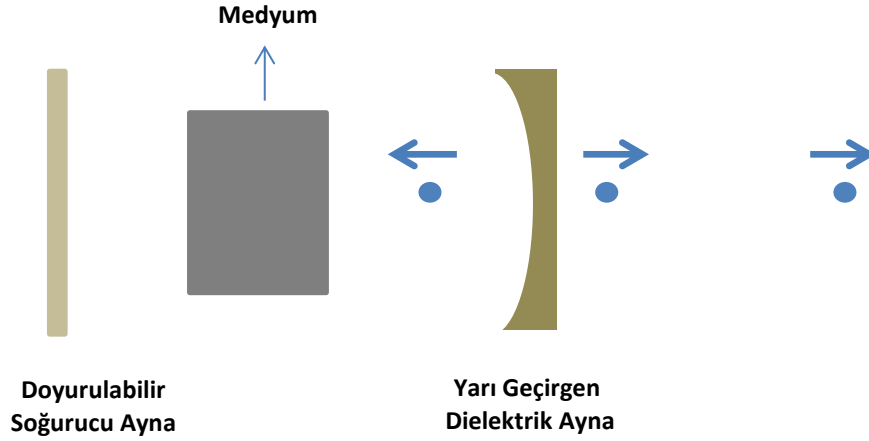
Şekil 3.11 Aktif bir mode locked laserin şematik kurulumu

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

Genlik modülatorlü aktif mode lockingde mod kilitleyici genellikle bir Pockels-cell elektrooptik bir modülatordür ve bu yüksek kazançlı pulslu laserlerde kullanılır ayrıca acoustooptic olarak adlandırılan modülator bir başka mod kilitleyicidir ve düşük kazançlı laserlerde kullanılır. Elektrooptik ve acoustooptic modülatorler verilen bir ν_m modülasyon frekansında kavite kaybı şekil 3.10' da gösterildiği gibi sinüsoidal olarak değişir. Kavitede dolanım süresi $\tau_R = 1/\Delta\nu$ ile hesaplanır. $\Delta\nu$ boylamsal mode frekansdır ve $\nu_m = \Delta\nu$ olduğu zaman senkronizasyon sağlanır ve devamlı bir mode locking süreci gözlenir.

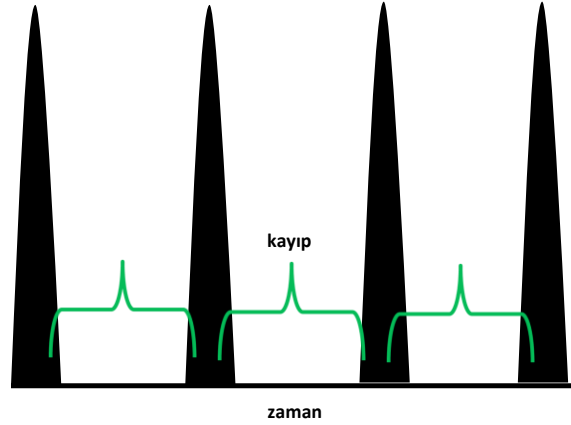
Mode locking sürecinde ikinci tip pasif mode lockingdir ve bu süreçte önemli olan bir Kerr medyumunun kırılma indisinin nonlinear değişmesinden ya da bir doğurulabilir soğurucunun doyurulması gibi etkilerden faydalanmaktadır.

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



Şekil 3.12 Pasif bir mode locked laserin şematik kurulumu

Pasif mode locking için laserin optik kavitesi içine doğurulabilir bir soğurucu elemanı eklenir. Doğurulabilir soğurucu pulsun aniden sonlanmasını sağlayan hızlı soğurma ile birleşmesi kazanç doyumu (gain saturation) etkiler ve bu durumda pulsun uç kısmı yukarı yönde keskinleşir (şekil 3.13). Pasif mode locking için uygun bir doğurulabilir soğurucunun niteliklerinin belirlenmesi önemlidir.



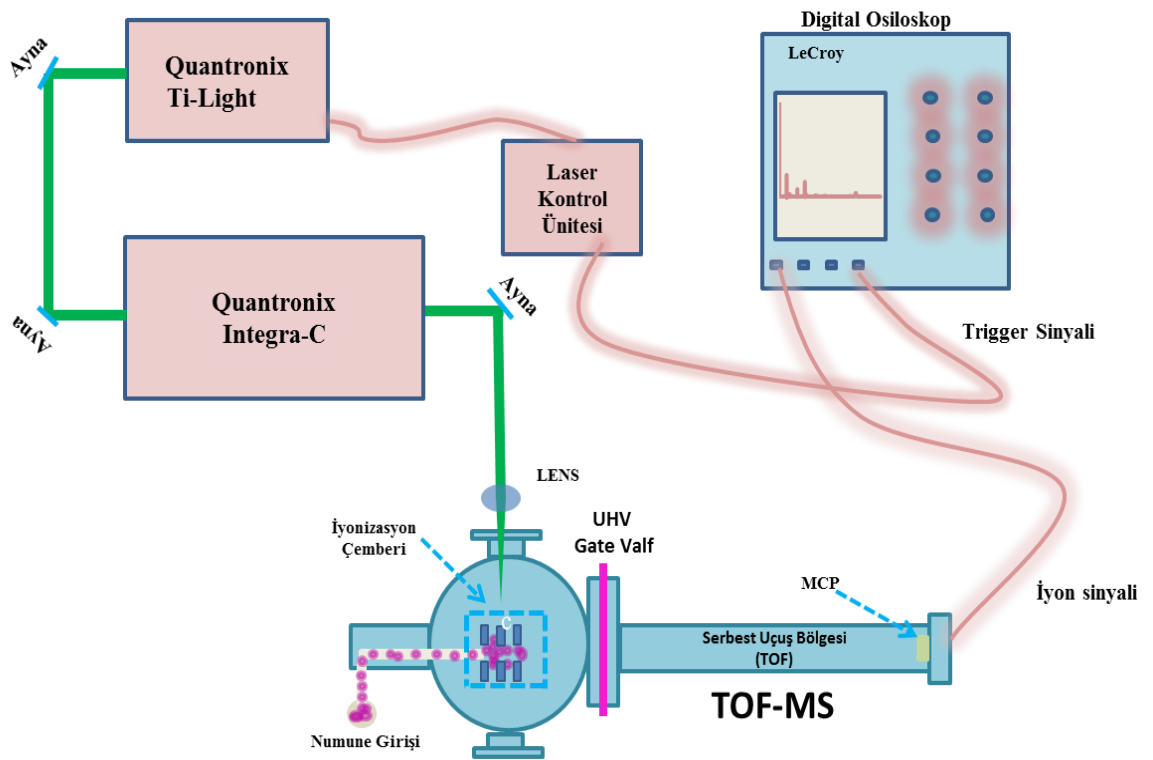
Şekil 3.13 Hızlı doğurulabilir soğurucuyla pasif bir mode locked laserde optiksel güç ve kayıpların zamana bağlı değişimi

Passive mode locking doğurulabilir soğurucunun dışında Kerr medyumunun nonlineer etkileri kullanılarak da elde edilir.

3.2.Femtosaniye Laser Sistemi

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezi'nde hızlı laser laboratuvarı son teknoloji femtosaniye laser sistemine sahiptir. Laboratuvarımız Quantronix Ti-light laser, Quntronix Integra-C amplifier ile çıkışında 800nm'de 1 kHz, 3,5 mJ enerji üretilmektedir.

Femtosaniye laser sistemi ve uçuş zamanlı kütle spektroskopisi sistemi deney düzeneği şeması şekil 3.14'te gösterilmektedir. Sistem içerisinde Quantronix Ti-light laser, Quantronix Integra-C amplifier laser çıkışından 800 nm dalgaboyu üretilmektedir. Uçuş zamanlı kütle spektroskopisinden elde edilen veriler digital osiloskopa kaydedilmektedir ve bir bilgisayar yardımıyla spektrumlar analiz edilerek istenilen sonuçlar yorumlanabilmektedir.

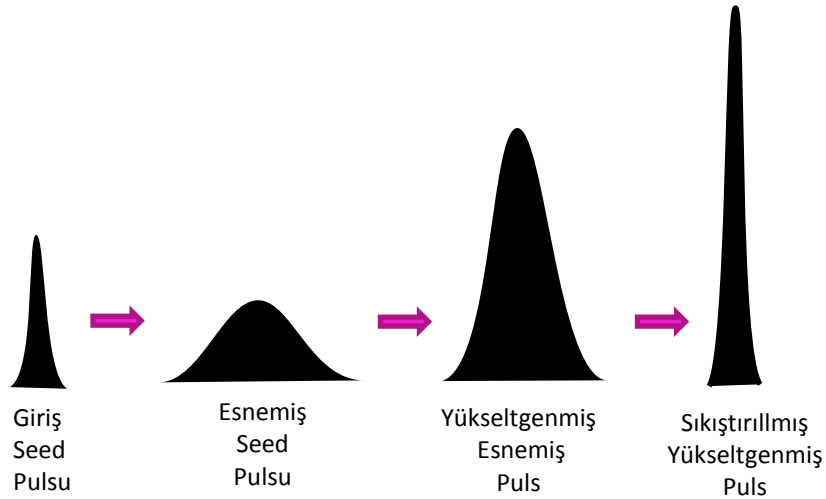


Şekil 3.14 Femtosaniye laser sistemi ve uçuş zamanlı kütle spektroskopisi sistemi deney düzeneği şeması gösterilmektedir.

3.2.1. Laser Demet Yükseltici Sistem

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 medyumudur. Ti: Sapphire laserlerin yüksek enerjisine bağlı olarak çıkışında yüksek doyuma sahiptir.

Yüksek enerji için sınır kısa pulsların yüksek yoğunluğundan dolayı kazanç medyumunda kayıp eğilimindedir. Ancak CPA tekniği bu sınırı ortadan kaldırır. Bu teknikte başlangıçta bir önceki bölümde bahsedilen mode locking ile geniş bantlı kısa puls üretilir ve sonrasında puls esnetilir ve pulsun yoğunluğu önemli miktarda azalır. Düşük yoğunluklu optik puls sonrasında yükseltgenir ve böylece kazanç medyumundaki kayıp önemli miktarda azalır. Yükseltgenmeyi takiben puls yüksek enerji seviyesi ile kendi puls süresinde tekrar sıkıştırılır ve bu süreç şekil 3.15'de gösterilmektedir.

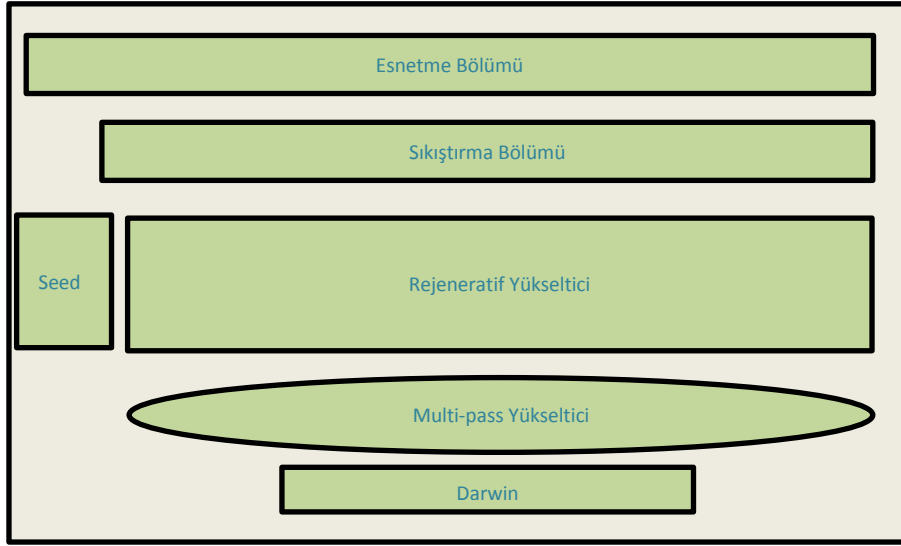


Şekil 3.15 Puls yükseltgenme aşamaları

Laser yükseltici daha önceki bölümde bahsedilen rejeneratif ve multi-pass yükseltici olmak üzere iki adet güç yükseltici bölümüyle, şekil 3.16'da gösterilen

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

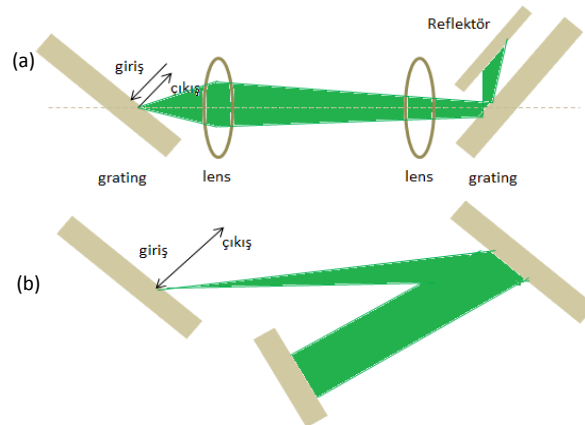
Bölmelerinden meydana gelir.



Şekil 3.16 Integra-C yükseltici laser sisteminin iç detayları

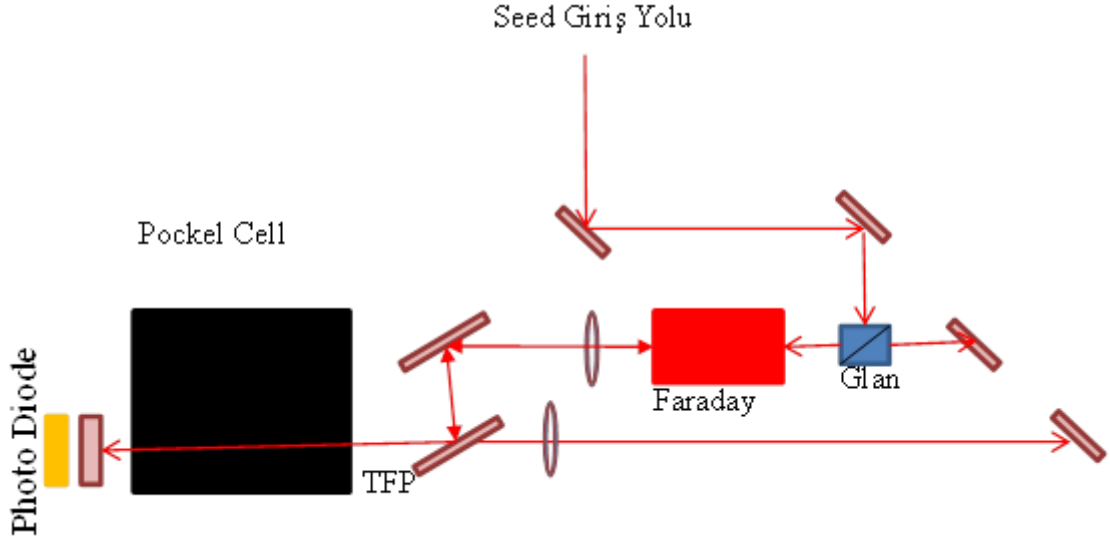
3.2.2. Puls Esnetme ve Sıkıştırma Süreçleri

Kısa puls yükseltici 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 3.16'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, düzenleme grating kompresörün zıt yönünde dağılımına sahip olacaktır. Bu durumda ise puls sıkıştırma işlemi gerçekleşecektir.



Şekil 3.17 Gratingler arasındaki (a) Laser puls esnetme ve (b) puls sıkıştırma diagramı.

3.2.3.Rejeneratif Yükseltici

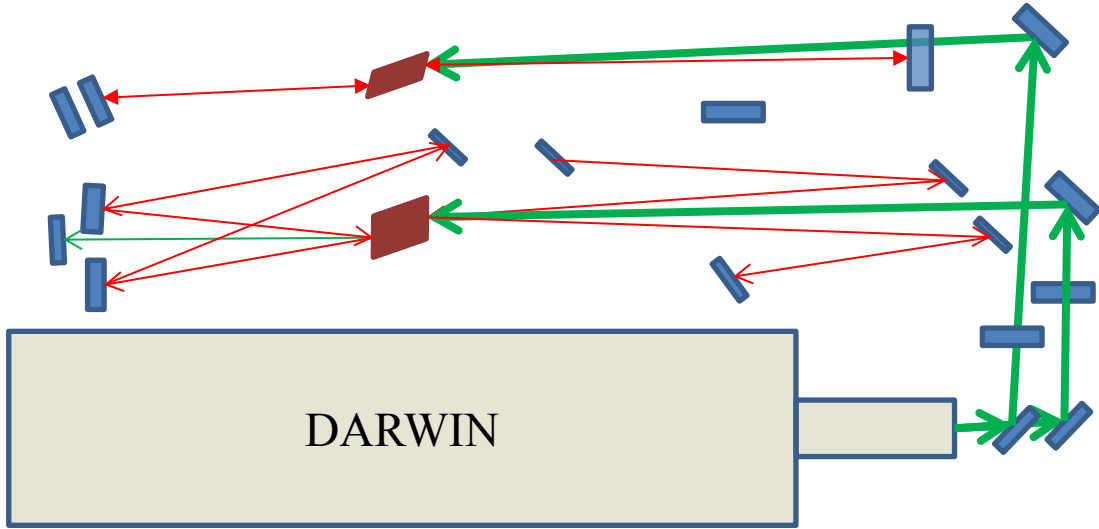


Şekil 3.18 Integra-C rejeneratif yükseltgenme iç dizaynının şematik gösterimi

Rejeneratif yükseltgenme laser kavitesine benzer özelliktedir. İnce film kutuplayıcı ya da şekil 3.18’de gösterildiği gibi Pockels cell olarak bilinen giriş zamanlı kutuplayıcı bir alet kavite içine yerleştirilerek düşük enerjili chirped puls burada bir kazanç medyumu boyunca 10-20 tur atar ve yüksek enerjili puls noktasında ikinci bir giriş zamanlı kutuplayıcı tarafından dışarıya çıkarılır. Düşük kazançlı yapılandırma rejeneratif yükseltgenme kavitesinde yükseltgenmiş kendiliğinden yayılım (ASE) takviyesini önlemek için kullanılır. Yarı-nJ bir enerji pulsu Ti-Sapphire bir rejeneratif yükselticide mJ enerji seviyesine yükseltgenebilir.

3.2.4 Multi pass

Multi-pass yükseltgenme rejeneratif yükseltgenmeden farklı olarak laser demeti kaviteyi kullanmaksızın kazanç medyumu boyunca çoklu geçiş yapar. 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 kazançla sahiptir ve rejeneratif yükseltgenmeyi takiben güç yükseltici olarak kullanılır.



Şekil 3.19 Integra-C multi-pass yükseltgenme iç dizaynının şematik gösterimi

Tekrarlama Oranı	1.0 kHz
Her bir pulsun enerjisi (3.0 mJ model)	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 ² M)	~7 mm
Çevre sıcaklığı	22±5 °C

Tablo 1. Femtosaniye laser sistemi Quantronix integra-C'nin özellikleri

3.3.Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi

Madde analizi yöntemi, maddelerin yapılarının incelenerek hangi amaç doğrultusunda kullanılacağı 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 spektrometrelerinin öncüsü kabul edilen Arthur. J. Dempster 1935 yılında elektrik ve manyetik sektörlerin bir kombinasyonunu yaparak bir alet tasarlamıştır. Buna göre foto tabakalar yüksek çözünürlükteki aletlerin içinden geçen kütleleri kaydedebiliyor ve manyetik alanda taranan kütleleri farklı iyonlar parçacık dedektörüne ulaşabiliyordu. Spektrum, data sisteminden analog sinyale dönüştürülerek kaydediliyordu.

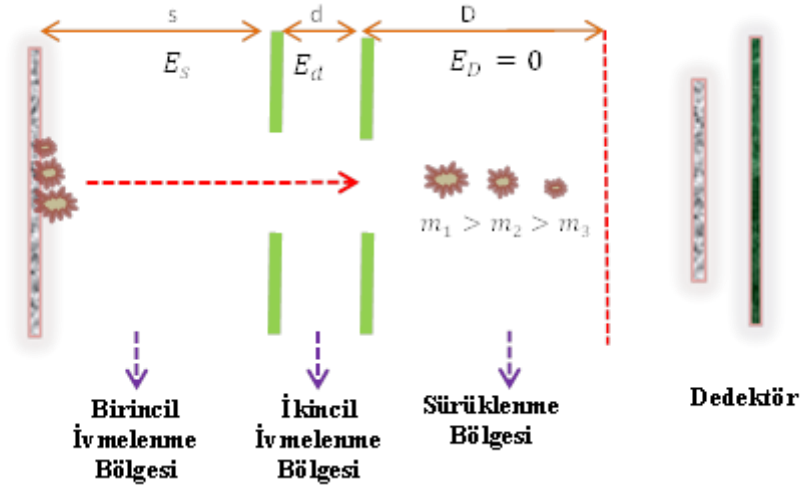
Arthur J Dempster'in 1935 yılında elektron iyonizasyon ve termal iyonizasyon konusunda sağladığı ilerlemeler ve Francis Aston'un 1920'li yıllarda izotoplar ve onların kütleleri üzerindeki çalışmaları ile kütle spektrometresinde gelişmeler kaydedilmiştir. Organik moleküllerin detaylı yapı analizleri termal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

Elektronikteki gelişmeler daha pratik kütle spektrometrelerinin yapılmasına olanak sağlamıştır. Kütle spektrometreciler manyetik alansız bir kütle spektrometresinin yapılabileceğini düşünmüşler ve Pennsylvania Üniversitesine bu öneriyi sunmuşlardır (Stephens, 1946). Bu öneri sonrasında 'iyon hızlandırıcı' olarak adlandırdıkları iyonları sabit bir elektrik alan uygulamasıyla hızlandırdıkları aleti tasarlamışlardır (Cameron, Eggers, 1948).

Cameron ve Eggers ilk kez Uçuş Zamalı Kütle Spektrometresini deneysel olarak kanıtlayarak sürüklenme bölgesinde, sabit enerjiyle hızlandırılan iyonların uçuş süreleri kaydetmişlerdir (Keller, 1949).

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

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



Şekil 3.20 Wiley ve McLaren'in tasarladığı iki durumlu iyon çıkararak 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 göredeğişen tiplerde son derece hassas kütle spektrometreleri geliştirilmiş, tıp, kimya ve fizik gibi bilim dalı laboratuvarlarının önemli cihazları haline gelmiştir.

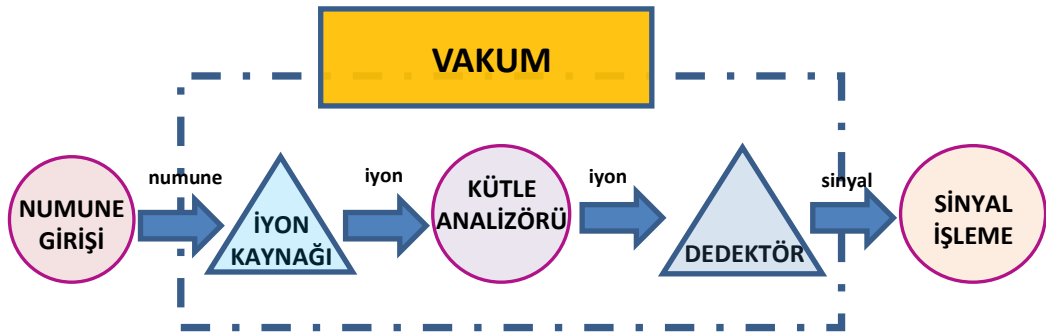
Kütle spektrometreleri manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü parçacıkları kütle/yük (m/z) oranlarına göre diğer yüklü parçacıklardan ayırarak analiz etme esasına göre çalışmaktadırlar. En yaygın kullanım alanı metabolik hastalıkların tanısı olmakla birlikte proteinler, lipidler, karbonhidratlar, 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

taininde, 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:

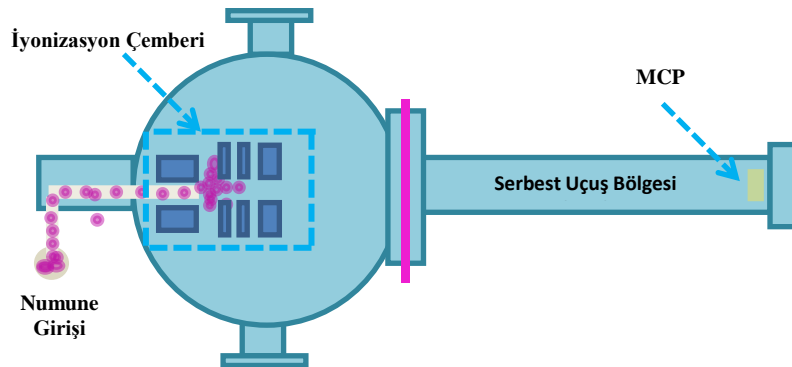
1. İyon Kaynağı
2. Kütle Analizörü
3. Dedektör
4. Data Analiz



Şekil 3.21 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.

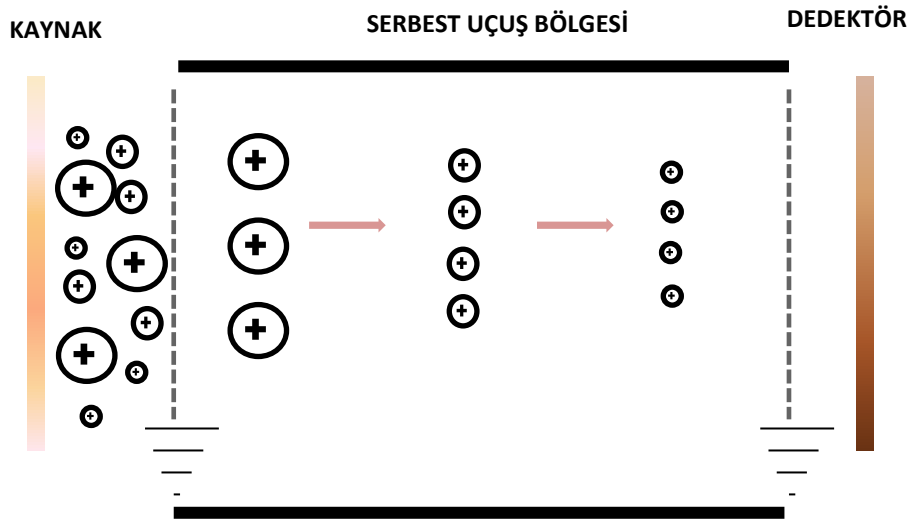


Şekil 3.22 Uçuş zamanlı kütle spektrometresinin şematik gösterimi

Uçuş zamanlı kütle spektrometresi şekil 3.22’de görüldüğü gibi numune giriş sistemi, bir iyonizasyon çemberi ve ivmelendirme bölgesiyle basit ve kolay anlaşılır bir sistemdir. Bu uçuş zamanlı sistem bir çok bilim adamı tarafından detaylıca tanımlanmıştır (Marshall ve ark., 1992a; 1992b; 1992c; Clark ve ark., 1993; Ledingham, ve ark., 1995a; Singhal, ve ark., 1996; Kilic, ve ark., 1997; Kosmidis, ve ark., 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 3.22’de gösterilen iyonizasyon çemberi içinde gerçekleşen bir iyonizasyon 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 3.23 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. Kütle 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.

$$E_k = E_{el} \quad 3.20$$

$$\frac{mv^2}{2} = qV \quad 3.21$$

Bu enerji dönüşümü denklem 3.20 ve 3.21 deki şekliyle tanımlanır.
Kaynaktan ayrılan iyonların hızı

$$v = \left(\frac{2qV}{m} \right)^{1/2} \quad 3.22$$

Denklem 3.22 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

$$t = \frac{L}{v} \quad 3.23$$

Denklem 3.23 olarak verilir. Denklem 3.22' deki ifade 3.23'de yerine yazılırsa

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad 3.24$$

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

$$t^2 = L^2 \frac{m}{2qV} \quad 3.25$$

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 3.25 denklemi yardımıyla ve gerekli aletlerin ayarlanmasıyla kütle spektrumuna dönüşür ve 3.25 denklemi tekrar düzenlenerek

$$\frac{m}{q} = \frac{2V}{L^2} t^2 \quad 3.26$$

ve

$$\frac{m}{q} = at^2 + b \quad 3.27$$

Kütle/yük oranı elde edilir. 3.27 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.

3.3.1.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 aletlerinde çözünürlük m/q oranı ve uçuş süresi arasındaki ilişkiden türetilir. Denklem 3.25' in her iki tarafının türevi alınarak

$$\frac{1}{q} dm = \frac{2V}{L^2} 2tdt \quad 3.28$$

Denklemini elde edilir. 3.26 ve 3.28 denklemleri oranlanırsa

$$\frac{m}{dm} = \frac{t}{2dt} \quad 3.29$$

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

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} = \frac{L}{2\Delta x} \quad 3.30$$

3.30 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. Laboratuvarımızda bulunan uçuş zamanlı kütle spektrometresinin çözünürlüğü 200'dür (Yıldırım M., Sise Ö., Doğan M., Kılıç H.S., 2010).

3.3.2 Vakum Pompası

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

Ksilen molekülünü 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.

Turbo olarak bilinen ve kullanımı yaygın olan 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. Bu yüksek vakum altında basınç 10^{-11} seviyelerine kadar düşebilmektedir. Ayrıca PFEIFFER vakum turbomoleküler pompa saniyede 10 ile 2.700 litre arasında pompalama hızına sahiptir. Laboratuvarımızda 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.

3.3.3 Ölçme ve Değerlendirme Sistemi

Veri toplama ve değerlendirme işleminde temel olarak bir LeCroy 64Xi *WaveRunner*, 600 MHz sayısal depolayıcı osiloskop kullanılmıştır. Yüksek hızlı foto diyod osiloskopa bağlanarak kullanılmak sureti ile laser çıkışının demet profili kontrol altında tutulmuş ve malzeme yüzeyinden yansıyan enerji şiddeti sürekli bir şekilde osiloskop ekranından monitörize edilmiştir.

LeCroy 64Xi *WaveRunner*, 600 MHz sayısal depolayıcı osiloskop Microsoft Windows XP yüklü olarak temin edilmiş olup, Windows programıyla çalışmaktadır ve datayı farklı formatlarda dijital olarak kaydedebilme özelliğine sahiptir. Bu çalışmada veriler binary formatıyla kaydedilmiştir ve daha sonra Microsoft Office Excel formatına osiloskop yardımıyla dönüştürülmüştür. Osiloskop ikilik sayı kodunda kaydedilen sinyali tekrar okuyabilmek ve analiz edebilmemize yardımcı olmaktadır. Excel formatında kaydettiğimiz sinyalleri ise Microsoft Office ortamında analiz edebilmekteyiz. Kullanılan osiloskop 4 hafıza kanalına sahip 4 spektrumu birlikte ekranda bulundurup, düzenleyip, direk yazıcıya veya arzu edilen konuma JPG formatında kaydedebilmektedir.

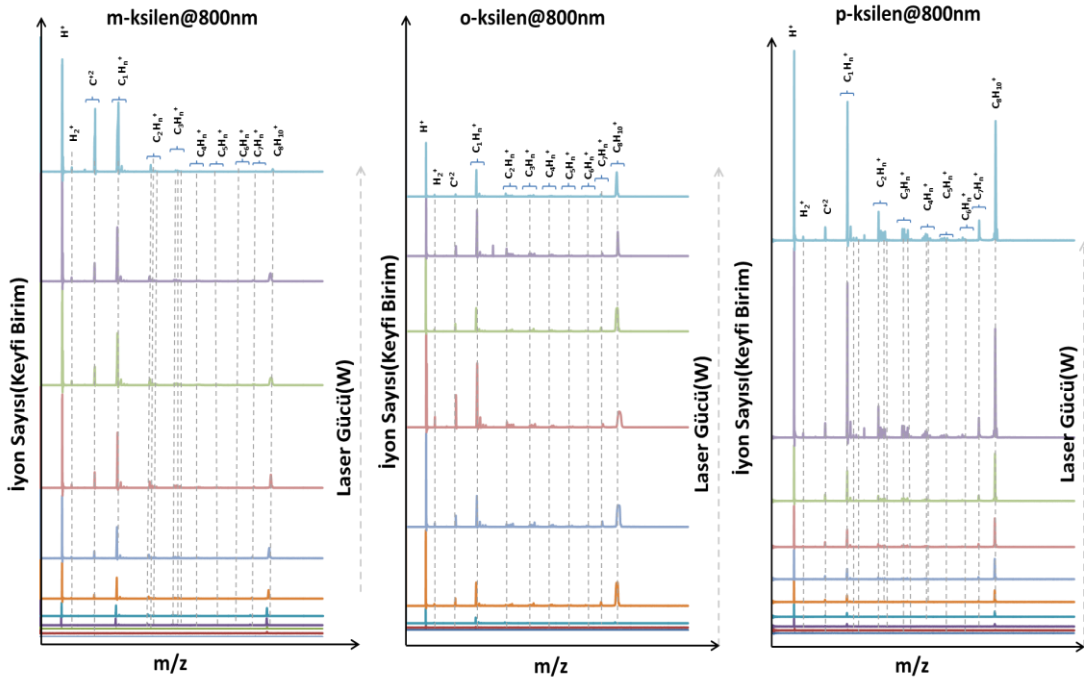
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Ksilen molekülü ve ksilen moleküler iyonunda meydana gelen ayrışma ve parçalanma mekanizmaları ile ilgili literatürde sınırlı sayıda bazı çalışmalar ortaya konmuştur (Cruzve ark., 2007; Walther ve ark., 2001; Joos ve ark., 2003; Urbasch ve ark.,2007; Dongqiang ve ark.,2006, Szu' cs ve ark. 2002).

Bu tez çalışmasında ksilen molekülünün çok foton iyonlaşmalı ayrışma dinamikleri deneysel olarak çalışılmıştır. Bu deneysel çalışma süreci Şekil 3.14, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22 ile verilen ve detaylarıyla Kesim 3.2 ve 3.3 'te tartışılan sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bir kütle spektrometresi olarak kullanılan vakum sistemi 10^{-8} mbar taban basıncına kadar inebilen yerli sanayi imkanları kullanılarak Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ tarafından dizayn edilmiş ve üretilmiş bir sistemdir. 10^{-8} mbar taban vakum değerinde pompalama yapıp sistem temizlendikten sonra sisteme numune sunularak deneysel çalışmalar

gerçekleştirilmektedir. Numune sistem içerisine bir inlet sistem üzerinden sızıntı şeklinde sunulmaktadır ve numune iyonlaşma bölgesine ulaştığında laser demetiyle etkileşmeye sokulmaktadır. Numune sisteme sunulduktan sonra sistem içerisindeki numune basıncı yaklaşık olarak 10^{-6} - 10^{-7} mbarr seviyesinde hemen hemen sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalar tek bir 800 nm dalga boyunda farklı (1-3.5 mW) laser güçleri kullanılarak ortaya konmuştur.

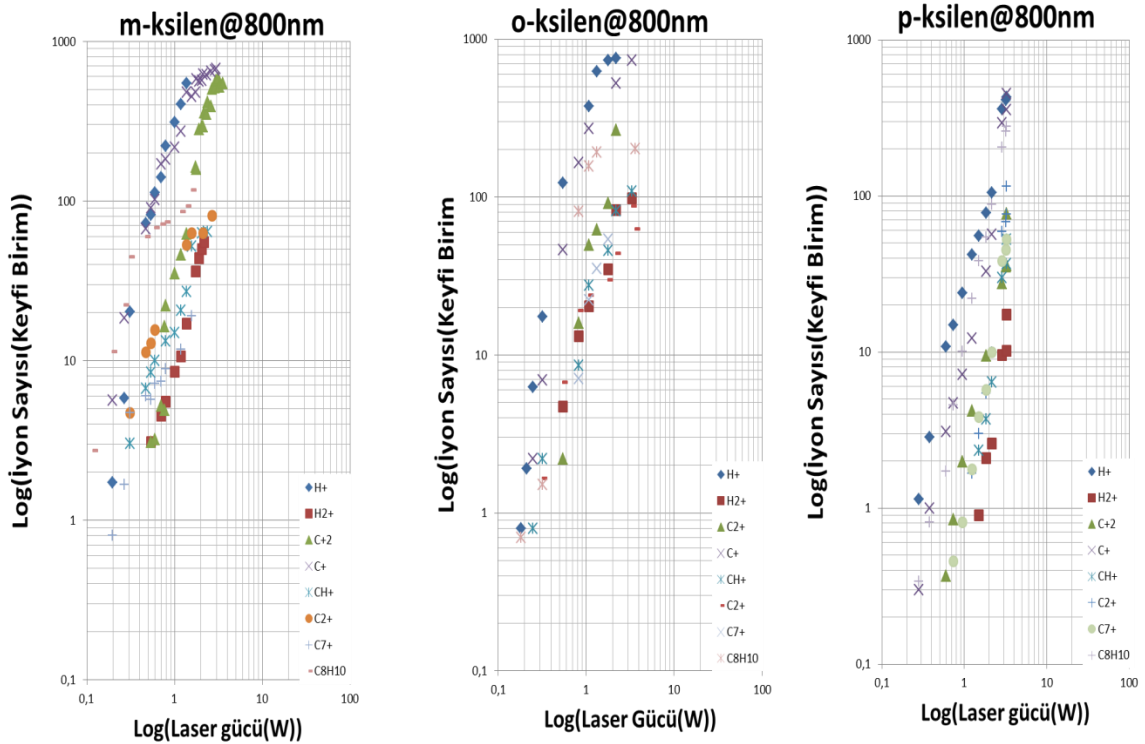
Spektrumlarında, 800 nm dalgaboyu kullanılarak o-, m- ve p-ksilen molekülleri isomerleri için elde edilen uçuş zamanlı kütle spektrumları görülmektedir. Kütle spektrumlarından, o ve m-ksilen molekül isomerlerinde oldukça küçük bir moleküler iyon piki gözlenebilmesine karşın, p-ksilen moleküler isomerde oldukça güçlü bir moleküler iyon piki gözlenmektedir. Buna karşın, karşılaştırmalı olarak ifade edilmesi halinde, p-ksilen molekül spektrumlarında fragmentasyon deseni daha belirgin olarak elde edilmesine karşın, bütün izomerlerde kütle spektrum deseninde $C_1H_n^+$, $C_2H_n^+$, $C_3H_n^+$, $C_4H_n^+$, $C_5H_n^+$, $C_6H_n^+$, $C_7H_n^+$ ve $C_8H_n^+$ gruplarının tamamı gözlenebilmiştir. Buna karşın, H^+ ve $C_8H_{10}^+$ moleküler iyon piki hemen hemen eş zamanlı ve yaklaşık aynı laser güçlerinde ilk gelen piklerdir. Kullanılan minimum enerji değerinde H^+ ve $C_8H_{10}^+$ iyon pikleri eş zamanlı olarak ortaya çıkmasından sonra, laser gücü artırıldıkça spektrum deseni güce paralel olarak ortaya çıkmaktadır ve bütün pikler laser gücüyle doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 4.1 m-,o- ve p-ksilen (C_8H_{10} , $m=106$) kütle spektrumları 800 nm dalgaboyu kullanılarak değişen enerjilerde elde edilmiştir.

Ksilen molekülünün izomerlerinin incelendiği deney sisteminde elde edilen veriler farklı günlerde elde edilmiştir. Dolayısıyla, numune değiştirilmesinden, demet pozisyonuyla oynanmasından sonra ve laser parametrelerindeki değişikliklerden dolayı *p*- ve *o*-ksilen kütle spektrumlarında safsızlıkların oluşmasından kaynaklı O_2^+ iyon piki ortaya çıkmaktadır.

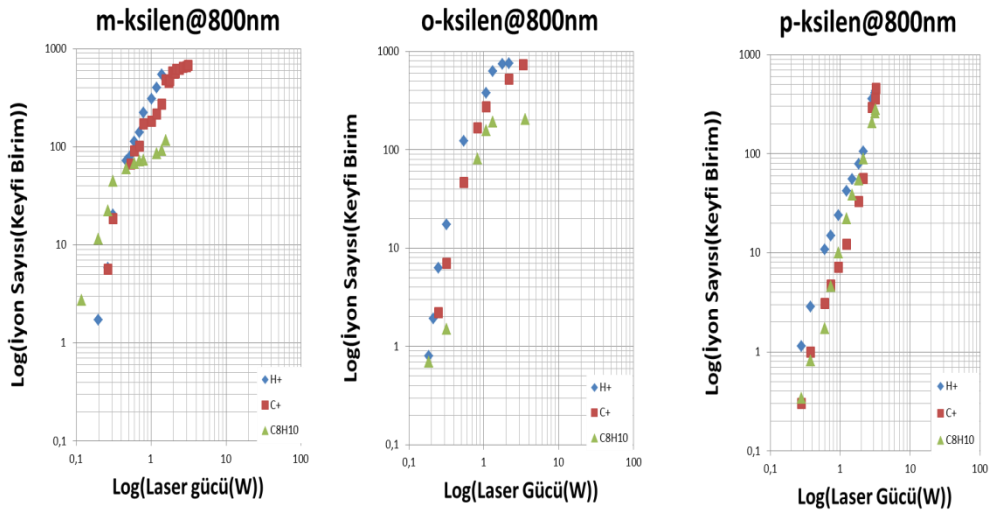
Laser çıkışından direk elde edilen 800 nm dalga boyu kullanılarak alınan kütle spektrumlarından C_1H_n piklerinin ksilenin üç izomerinde de daha güçlü gözlenmiştir ve bu durum nötral moleküler yapıda, iyonlaşmanın gerçekleşmesinden önce etkin bir nötral parçalanmanın gerçekleşmesi olarak yorumlanabilmektedir. Düşük laser gücü uygulamalarında küçük kütleli iyonlar gözlemlenirken laser enerjisi artırılarak ana moleküler iyon daha güçlü bir şekilde gözlenmeye başlamaktadır. Ayrıca laser enerjisinin küçük olduğu yerlerde görünmeye başlayan ana iyon piki laser enerjisinin artırılmasıyla daha geniş hale gelmemektedir. Bu durum, moleküler ana iyonun belli laser enerjisinden sonra laser fotonlarını soğurarak parçalanabileceğinin bir işareti olarak yorumlanmaktadır.



Şekil 4.2 *m*-,*o*- ve *p*-ksilen molekülünden elde edilen laser kütle spektrumlarını laser gücüne bağlılığı görülmektedir. 800 nm dalga boyunda *m*-,*o*- ve *p*- ksilen izomerleri için alınmıştır. Grafikler log-log skalasında çizilmiştir. Yatay eksen laser gücünü ve dikey eksen iyon sayısını ifade etmektedir. Grafiklerdeki eğimler, ilgili iyonların elde edilebilmesi için gerekli iyon sayısını ifade etmektedir.

m-,*o*- ve *p*-ksilen molekülünden elde edilen laser kütle spektumlarını laser gücüne bağlılığı görülmektedir. 800 nm dalga boyunda *m*-,*o*- ve *p*-ksilen izomerleri için alınmıştır. Grafikler *log-log* skalasında çizilmiştir. Yatay eksen laser gücünü ve dikey eksen iyon sayısını ifade etmektedir. Grafiklerdeki eğimler, ilgili iyonların elde edilebilmesi için gerekli foton sayısını ifade etmektedir. *m*-,*o*- ve *p*-ksilen izomerler molekülleri için iyonlaşma potansiyelleri sırasıyla 8.56, 8.56 ve 8.45 eV enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır ve 800nm dalgaboylu laser fotonu 1.53 eV enerji taşımaktadır ve bu iyonlaşma enerjilerinin ulaşılabilmesi için her üç molekül isomeri için de 6 foton gerekmektedir ve grafiklerden elde edilen eğimler bu veriyle uyumlu bir sonuç vermektedir. Dolayısıyla, iyonlaşma sürecinin çok foton iyonlaşma süreci olduğu sonucuna varmak mümkündür.

Şekil 4,2 ve 4.3’de, 800 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen laser gücüne bağlı fragmentasyon desenleri görülmektedir. Laser kütle spektrumlarındaki fragmentasyon desenleri dikkatlice incelendiğinde iyon sayılarında bazı temel farklı davranışlar gözlenmektedir. Yüksek laser güç yoğunluklarında spektral piklerinde doyum etkisi gözlenmektedir. Fakat Şekil 4.2 ve 4.3’den doyum etkisinin *o*-ksilende, *m*-, *p*-ksilene göre çok daha belirgin bir şekilde görülebilmektedir. 800 nm dalga boyunda her bir izotop için alınan spektrumlardaki iyon pikleri için çizilen eğimler iyonlaşma sürecinin çok fotonlu iyonlaşma sürecini desteklemektedir. Bu durum güçlü bir doyum etkisinin bir ifadesi olarak yorumlanmaktadır (Kilic ve ark., 1997).



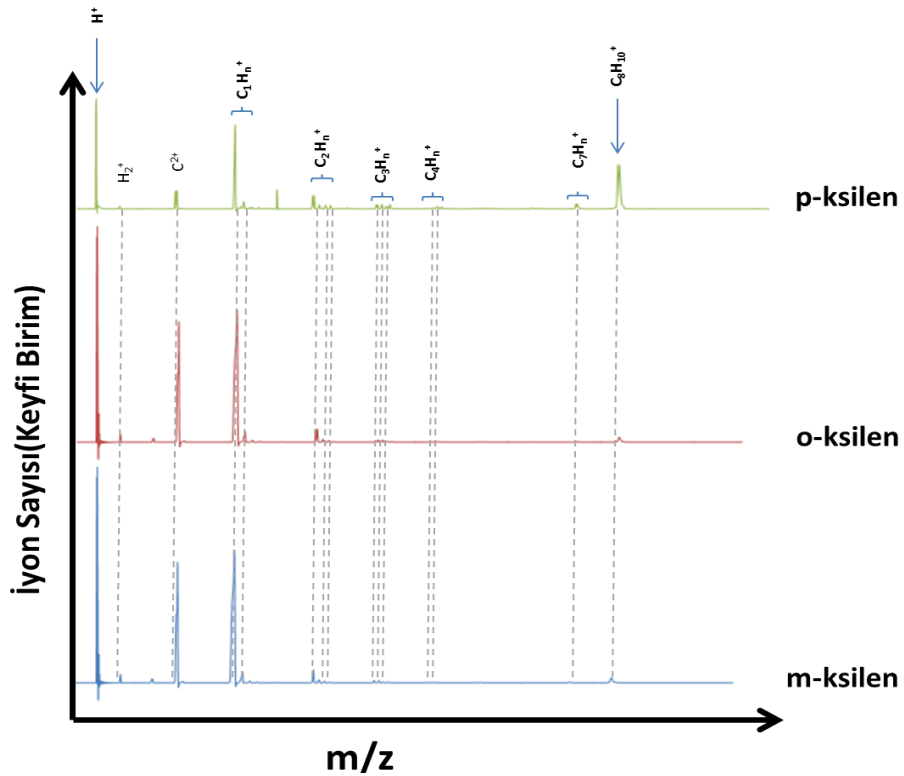
Şekil 4.3 H^+ , C^+ ve ana iyon $C_8H_{10}^+$ molekülünün laser gücüne bağlı iyon sayısındaki değişim görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Laser kütle spektrometrisi (LMS) ksilen molekülünün izomerlerine 800 nm dalgaboyunda 10^{14} W/cm² yoğunluk değerlerine yakın laser yoğunluklarında uygulanmıştır. Literatürden, ksilen molekülünün ayrışmalı iyonlaşması veya yeniden düzenlenme mekanizmalarının tanımlanması amacıyla yapılan çalışmalarda ksilen molekülünün üç izomerinin aynı anda analizinden ziyade molekülün sadece iki izomeri ele alınmıştır. Dolayısıyla, bu çalışmada elde edilen sonuçların yorumlanmasında ksilen izomerlerinin tümü için parçalanma süreci göz önüne alınmıştır. Ksilen moleküler iyonunun yeniden düzenlenmesindeki birincil süreçlerin açıklanması son yüzyıl boyunca yaygın olarak çalışılmaktadır.

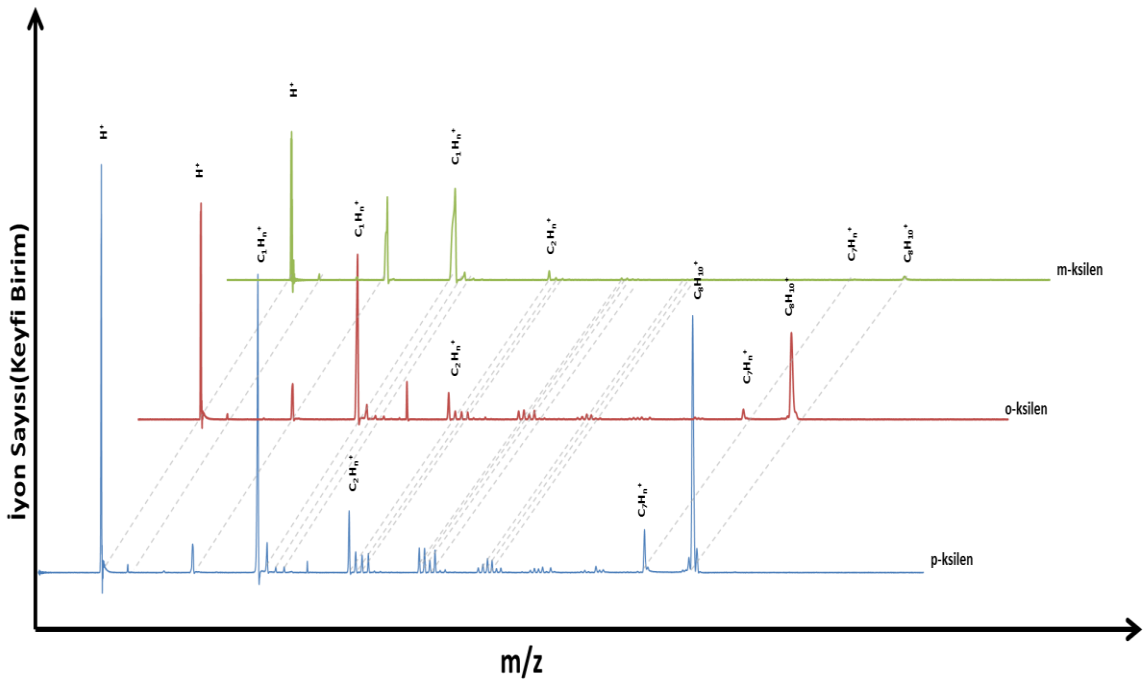
Bu çalışmada, ksilen molekülünün izomerlerinin ayrışmalı iyonlaşma dinamiklerini ortaya koymak amacıyla detaylı deneysel çalışmalar ortaya koymaktadır.



Şekil 4.4. Ksilen molekülünün izomerleri o-ksilen için 3,62 mJ, m-ksilen için 3,60 mJ ve p-ksilen için 3,45 mJ enerji değerlerinde elde edilmiştir.

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’ de verilen kütle spektrumlarında ksilen molekülünün üç izomeri görülmektedir. Aynı ayrı çalışılarak elde edilen spektrumlar *o*-ksilen için 3,62 mW, *m*-ksilen için 3,60 mW ve *p*-ksilen için 3,45 mW laser güçleri kullanılarak elde edilmiştir. Her üç deneyde de numune basıncı karşılaştırılabilir ve oldukça sabit olarak tutulmuştur.

Ksilen molekülünün her üç izomeri için verilen güç değerlerinde H^+ iyonu kaydedilen tüm spektrum değerlerinde en güçlü pik olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca ortaya konulan sonuçlar arasında C_1H_n grubu *m*-,*o*- ve *p*-ksilen için belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Şekil 4.4’te elde edilen spektrum için C^{+2} iyon piki *p*- ve *o*-ksilen için C^+ pikine benzer büyüklükte elde edilmekteyken bu durum *m*-ksilen için daha farklı görülmektedir. Diğer taraftan $C_7H_n^+$ iyonu ana iyon pikinin yanında *p*-ksilen için daha belirgin olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5 Ksilen molekülü izomerlerinin kütle spektrumları görülmektedir. Spektrumlar femtosaniye laser kullanılarak 800 nm dalgaboyunda elde edilmiştir.

5.2 Öneriler

Bu çalışma elektron iyonlaştırma ve farklı yöntemlerle tekrarlanmak sureti ile farklı bir perspektiften çalışılmasında fayda var. Elimizde olan imkanlar kapsamında değerlendirmeye çalıştığımız bu numune türünün oldukça faydalı olacak şekilde bilinmesinde fayda olacağı kanaatindeyiz.

KAYNAKLAR

- Becker, J.A., Hartman, C.D., J. Phys. Chem., "Field Emission Microscope and Flash Filament Techniques for the Study of Structure and Adsorption on Metal Surfaces" 57 1953.
- Becker, J.S., "Application of inductively coupled plasma mass spectrometry and lazer ablation inductively coupled plasma mass spectrometry", Spectrochimica Acta Part B, 57, 1805-1820, 2002.
- Becker, J.S. and Dietze, HJ, "Inorganic trace analysis by mass spectrometry ", Spectrochimica Acta Part B, , 1475-1506, 1998.
- Becker, J.S. and Dietze, HJ, "Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope and surface analysis ", International Journal of Mass Spectrometry, 197, 1-35, 2000.
- Bergman, T., Martin, T.P. and Schaber, H. "High-resolution time-of flight mass spectrometer", Rev. Sci. Instrum., 60 1989a.
- Bergman, T., Martin, T.P. and Schaber, H. "High-resolution time-of flight mass spectrometer: Part I. Effects of field distortions in the vicinity of wire meshes", Rev. Sci. Instrum., 60 1989b.
- Bergman, T., Goehlich, H., Martin, T.P. and Schaber, H. "High-resolution time-of flight mass spectrometer: Part II. Cross beam ion optics", Rev. Sci. Instrum., 61 1990a.
- Bergman, T., Martin, T.P. and Schaber, H. "High-resolution time-of flight mass spectrometer: Part III. Reflector design" Rev. Sci. Instrum., 61 1990b.
- Boesl, U., Weinkauff, R., Weickhardt, C. and Schlag, E.W., "Lazer ion sources for time of flight mass spectrometry", Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes, 131, 1994.
- Chandezon, F., Huber, B. and Ristori, C., "A new-regime Wiley-McLaren time-of-flight mass spectrometer", Rev. Sci. Instrum., 65 1994
- Eland, J.H., "Second order space focusing in two-filed time-of-flight mass spectrometer", Meas. Sci. Technol., 4 1993
- Fisanick, G.J., Eichelberger IV, T.S., Barbara A.H. and Robin, M.B., "Multiphoton Ionization Mass Spectroscopy of Acetaldehyde", J.Chem.Phys., 72(10), 1980.
- Hochetrasser, R.M., Wessel, J.E., and Sung, H. N., "Two-photon excitation spectrum of benzene in the gas phase and the crystal" J. Chem. Phys., 60 1974
- Huang L.Q., Conzemius R.J., Junk G.A., and Houk R.S., "Lazer Desorption Time-of-Flight Mass Spectrometry Using a 300-ps Ultraviolet Lazer", Anal. Chem., 60 1988
- Hurst, S.G., Payne, M.G., Kramer, S.D. and Young, J.P., "Resonance Ionisation Spectroscopy and One-Atom Detection", Rev.Mod.Phys. 51(4), 1975a.
- Hurst, S.G., Payne, M.G., Nayfeh, M.H., Judish, J.P. and Wagner, E.B., "Saturated Two Photon Resonance Ionization of He(2^1S)*", Phys.Rev.Lett. 35(2), 1975b.
- Hurst, S.G., Payne, M.G., Kramer, S.D. and Chen, C.H., " Counting the Atoms", Rev.Mod.Phys. 51(4), 1980.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Meryem ESEN
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Erzurum / 1980
Telefon : 0533 330 7184
Faks :
e-mail : m.esen1907@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı,	İlçe,	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Sincan İ.H.L.	Sincan	Ankara	1996
Üniversite	: Karadeniz Tek. Üni.		Trabzon	2006
Yüksek Lisans	: N. Erbakan Üni.		Konya	2013
	:			