



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LASER KÜTLE SPEKTROMETRESİ  
KULLANILARAK BÜTAN MOLEKÜLÜNÜN  
İZOMERLERİNİN ANALİZİ**

**Tuğbahan YILMAZ ALIÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK Anabilim Dalı**

**Temmuz-2011**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Tuğbahan YILMAZ ALIÇ tarafından hazırlanan “Laser Kütle Spektrometresi Kullanılarak Bütan Molekülünün İzomerlerinin Analizi” adlı tez çalışması 29/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK

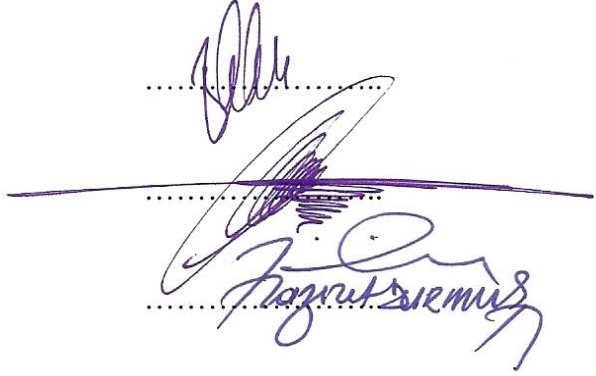
#### Danışman

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

#### Üye

Yrd. Doç. Dr. Haziret DURMUŞ

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

**Prof. Dr. Bayram SADE**  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. BAP Koordinatörlüğü tarafından 10201121 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **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.

Tuğbahan YILMAZ ALIÇ

29.07.2011

**ÖZET****YÜKSEK LİSANS****LASER KÜTLE SPEKTROMETRESİ KULLANILARAK BÜTAN  
MOLEKÜLÜNÜN İZOMERLERİNİN ANALİZİ****Tuğbahan YILMAZ ALIÇ****Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
FİZİK Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ****2011, 63 Sayfa****Jüri****Danışman: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ  
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK  
Yard. Doç. Dr. Haziret DURMUŞ**

Bu çalışmada yüksek güçlü nanosaniye laserle birlikte TOF-MS kullanılarak alkan grubunun bir üyesi olan bütan molekülünün izomerlerinin ayrışmalı iyonlaşması açıklanmıştır. 1064 nm, 532 nm ve 355 nm kullanılarak kütle spektrumundaki pik deseninin dalgaboyu ve laser gücüne bağlılığı sunulmuştur. Bu deneysel metot kimyasal analiz çalışmalarına nanosaniye laser kullanılarak yapılması durumunda bile yeterince ivme kazandıracak niteliktedir ve kütle spektrometresi bu konuda güncel uygulamalar ortaya koyabilme yeteneğine sahiptir. 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.

Bütan molekülünün herbir 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/cm<sup>2</sup> olan benzer laser yoğunlukları kullanıldı ve bütan molekülünün fragmentasyon deseninde dalgaboyun bağlı anlamlı farklılıklar ortaya koyduğu gözlemlendi. Bu farklılıklar sonuç yorum olarak tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ayrışma, bütan, izomerler, kütle spektrometresi, laser iyonlaştırma

**ABSTRACT****MS THESIS****ANALAYSIS OF ISOMERS OF BUTANE MOLECULE  
USING LASER MASS SPECTROMETER****Tuğbahan YILMAZ ALIÇ****THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE****Advisor: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ****2011, 63 Pages****Jury****Advisor Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ  
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK  
Asst. Prof. Dr. Haziret DURMUŞ**

The present work demonstrates dissociative ionisation of butane *isomers* as members of alkanes using a TOF-MS connected to a high power nanosecond laser. Wavelength and laser power dependencies of the fragmentation patterns in mass spectra obtained using 1064 nm, 532 nm and 355 nm have been presented. This experimental method for chemical analysis is gaining momentum even using nanosecond lasers, 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. This kind of ionisation process is known as soft ionisation and mostly being observed in the middle or small sized molecules using longer laser wavelengths and shorter laser pulses.

Interesting new mass spectra of each of the *isomers* of butane molecula display a very small parent ion with dominating fragment ions which increases as laser intensity increases. Similar laser intensities for three wavelengths about  $10^{10}$ - $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> have been used and an amazing difference on the process attending to the dissociative ionisation dynamics have been presented and some significant differences of mass spectra taken at different wavelengths for both *isomers* have been presented in this work but no difference between *isomers* has been observed at these three wavelengths.

**Key Words:** Butane, dissociation, isomers, laser ionisation, mass spectrometry

## ÖNSÖZ

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

Birinci bölümde molekül hakkında genel bilgilerin yanı sıra molekülün önemi hakkında bilgi verilerek, bağ yapıları ile ilgili açıklamalarda bulunuldu. Çok fotonlu ayrışmalı iyonlaşma süreci iki izomer için incelendi. Ayrıca çok fotonlu etkileşim, uyarma, ayrışma, iyonlaştırma ve diğer ışınımlı ya da ışınımsız süreçler ve nanosaniye rezonans zenginleştirilmiş çok fotonlu iyonlaştırma (REMPI) tanımlandı. Bu açıklamalara ek olarak, daha önce yapılan çalışmalardan yola çıkarak kullandığımız tekniğin önemi vurgulanmıştır.

İkinci bölümde laser ve atomik/moleküler sistem arasındaki etkileşimin temel ilkeleri tartışıldı ve rezonans ve rezonans olmayan durumlarda tek foton uyarılması ve gevşeme süreci tanımlandı. Deneysel sistem ve kullanılan teknik kısaca açıklanarak, temel prensipleri hakkında bilgi verildi.

Üçüncü bölümde bütan molekülünün izomerlerin kütle spektrumları karşılaştırılmıştır. Ana iyonun elde edilmesi için açıklandı ve kütle spektrumunda gösterildi. Ayrıca her iki numune için farklı parçalanma ve ayrışmalı iyonlaşma mekanizmaları tanımlandı. Ana iyonun yanı sıra pik desenlerinin kütle spektrumları dalgaboyuna ve laser yoğunluğuna bağlı olarak gösterilerek açıklandı.

Dördüncü bölümde elde ettiğimiz analiz sonuçları, literatür bilgileri karşılaştırılarak tartışıldı. Sonuçlar arasındaki benzerlikler ve farklılıklar ortaya konularak, nötral molekülün yanı sıra moleküler iyonunda incelenmesi gerektiğine vurgu yapıldı.

Bu çalışmayı gerçekleştirebilmem için alt yapı ve bilimsel araştırma desteği sağlayan TÜBİTAK'a 106T679 numaralı proje ve Türkiye Cumhuriyeti Selçuk Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne 10401079 ve 10201121 projeleri ile sağladıkları destekten dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan, yardımlarını, bilgi ve görüşlerini esirgemeyen çok değerli hocam **Sayın Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ'a** çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, desteklerini yanımda hissettiğim babam **Veli YILMAZ'a**, annem **Nazife YILMAZ'a**, kardeşlerim **Metehan YILMAZ'a** ve **Tolgahan YILMAZ'a**, eşim **Hakan ALIÇ'a** çok teşekkür ederim.

Tuğbahan YILMAZ ALIÇ  
KONYA -2011

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Çok Fotonlu İyonlaştırma .....	3
<b>2. DENEYSEL SİSTEM .....</b>	<b>10</b>
2.1. Laser Sistemi.....	12
2.1.1. Nd: YAG laser .....	12
2.1.2. Spot yarıçapı ve alanı.....	14
2.1.3. Odak derinliği .....	15
2.1.4. Laserlerde güç ve enerji.....	15
2.1.5. Optik enerji akısı.....	17
2.1.6. Optiksel güç ve ışık şiddeti.....	17
2.1.7. Spot hacmi .....	19
2.1.8. Foton akısı.....	19
2.2. Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi Sistemi.....	19
2.3. Data Ölçme ve Değerlendirme Sistemi .....	23
2.3.1. Laser puls biçimi.....	24
2.4. MCP Detektör .....	25
<b>3. SONUÇLAR .....</b>	<b>28</b>
<b>4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....</b>	<b>43</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>46</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>54</b>

## 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
P	Optiksel Güç
Pa	Paskal
r	Spot Boyutu
W	Watt
$w_0$	Spot Hacmi
z	Laser Demetinin Dalga Fonksiyonu
$\lambda$	Dalgaboyu
$\tau$	Puls Süresi
$\nu$	Frekans

### Kısaltmalar

C	Karbon
CW	Sürekli Dalga
EI	Elektron İyonizasyon
H	Hidrojen
HV	Yüksek Vakum
FWHM	Yarı Maksimumda Tam Genişlik
IR	İnfrared
LIS	Laser İyonlaştırma Spektroskopisi
MCP	Çok Kanallı Plaka
MS	Kütle Spektrometre
MPI	Çok Fotonlu İyonizasyon
MV	Orta Vakum
NO	Azotmonoksit
RV	Kaba Vakum
REMPI	Rezonans Zenginleştirilmiş Çok Fotonlu İyonizasyon
RIMS	Rezonans İyonizasyon Kütle Spektrometrisinin
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
SPI	Tek Foton İyonizasyon
TOF	Uçuş Zamanı (Time-of-Flight)
TOF-MS	Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi
UHV	Çok Yüksek Vakum
UV	Ultraviyole



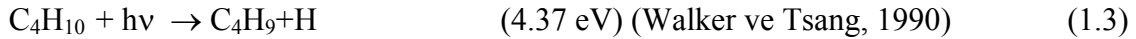
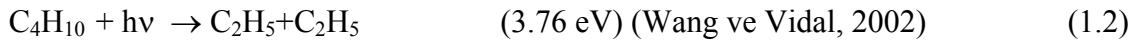
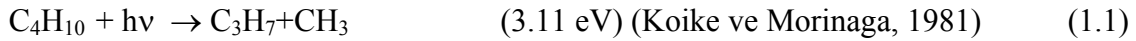
## 1. GİRİŞ

Alkanlar (parafinler), sadece karbon (C) ve hidrojen (H) atomlarının birbirleriyle tek bağ yaparak oluşturdukları  $C_nH_{2n+2}$  genel formülüyle ifade edilen organik bileşiklerin genel adıdır. Alkanlar, tek karbonlu metan ( $CH_4$ ) molekülünden çok karbonlu büyük organik moleküllere kadar birçok moleküle sahiptir. Küçük alkanlar, çok atomlu büyük organik moleküllerde bazı ayrışmaları ve parçalanmaları anlamak için çok önemlidir. Ayrıca bu moleküller, bazı gezegenlerin atmosferinde bulunduğu tespit edildiğinden beri astrofizik içinde önemli bir hal almıştır.

Bütan ( $C_4H_{10}$ ), normal bütan (*n-bütan*) ve *iso*-bütan (*i-bütan* ya da *metilpropan*) olarak adlandırılan iki izomeri olan ve doğal gaz ya da rafine edilerek doğrudan elde edilebilen dört karbonlu bir hidrokarbondur. Bütan molekülünün lastik, 1,3-bütadien ve yakıt ya da yakıt bileşenleri üretimi gibi birçok endüstriyel uygulama alanı vardır. Bütan, maleik anhidrid, *iso*-bütan, asetik asit üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca % 60 oranında bütanın ve %40 oranında propanın (ülkemizde bu oran %70:%30'dur) karıştırılıp sıkıştırılmasıyla renksiz, kokusuz, yanıcı ve patlayıcı özelliğe sahip olan Likit Petrol Gazı (LPG) elde edilmektedir. Endüstride geniş uygulama alanına sahip olması ve yanma için diğer birçok hidrokarbonun üretimini sağlaması nedeniyle, bazı özellikleri bütan molekülünü çok önemli bir molekül haline getirmektedir. Bu önemli teknolojik yapısı nedeniyle bütan molekülünün yanma mekanizması yaygın bir şekilde çalışılmakta olmasına karşın, bu molekül çok fotonlu iyonlaştırma (MPI) kullanılarak ve kütle spektrometrisi yardımıyla incelenmemiş ve henüz literatüre sunulmamıştır. Literatürde mevcut olmayan bu tür bir veriyi literatüre kazandırarak çok yararlı bir çalışma olacağı kaçınılmazdır.

Bütan, endüstride yanma yakıtı olarak kullanıldığı, yanma endüstrisi ve çevre arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılması için parçalanma, ayrışma ve yanma mekanizmalarının açıklanması gerekmektedir. *n*-bütan ve *i*-bütan moleküllerinin yanma reaksiyonlarının sonucunda aromatik ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) üretilmektedir. Bu nedenle, bu karışık sürecin daha iyi anlaşılabilmesi için sürecin tamamı kontrol edilmelidir.

Nötral bütan molekülü, bazı birincil ayrışma süreçleri literatürde bulunmaktadır ve olası ayrışma kanalları (Marinov ve ark., 1998; Bhargava ve Westmoreland., 1998), denk. (1-3)'teki gibi gösterilmiştir.

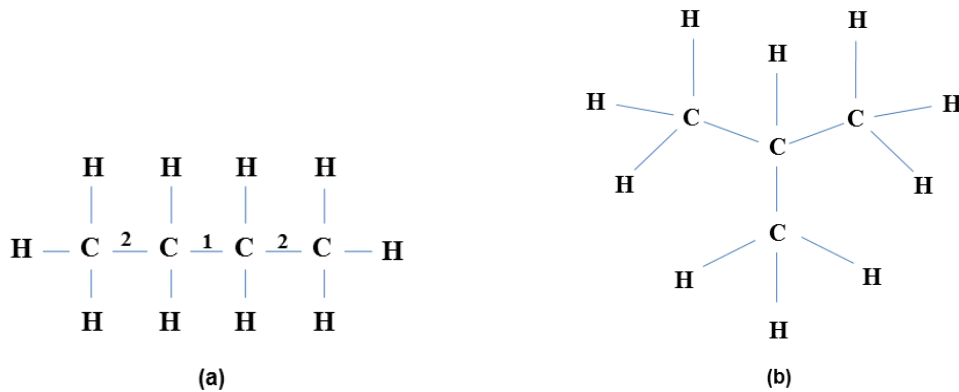


C-H bağ aktivasyonu, alkanların fonksiyonelleştirilmesi için kullanılabilirdiğinden özel bir öneme sahiptir. Bu nedenle, alkan grubunun bir üyesi olan bütan molekülünün araştırılması literatürde, pek çok farklı sebepten dolayı birçok farklı teknik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütan molekülünün dinamik davranışlarının ortaya konulması için birçok spektroskopik çalışma ortaya konmuştur (Marinov ve ark., 1998; Bhargava ve ark., 1998; Stevenson, 1951; Wang ve Vidal, 2002; Walker ve Tsang, 1990; Miyazaki ve ark., 1964; Yoon ve ark., 2009; Fukui ve ark., 1960; Hansen ve ark., 2009; Robinson ve ark., 2003, Robinson ve ark., 2004; Abouelaziz ve ark., 1993; Kameta ve ark., 2002; Cool ve ark., 2005a; Hansen ve ark., 2007; Cool ve ark., 2007; Koizumi, 1991; Rasmussen ve ark., 2005, Cool ve ark., 2003; Cool ve ark., 2005b; McEnally ve ark., 2006; Wang ve ark., 2007; Alkorta ve Elguero, 2006; Gribov ve ark., 2003). Bu çalışmalar, liner uçuş zamanlı kütle spektrometre kullanılarak çok fotonlu iyonlaştırma tekniği (MPI-LTOF-MS) ile bütan molekülünün incelenmesine yol göstermektedir.

Sıvı fazda *n*-hekzan molekülünün piroliz sürecinde C-H bağının kopmasının, gaz fazındaki *n*-hekzan molekülünde ise C-C bağının kopmasının baskın olduğu bilinmektedir (Miyazaki ve ark., 1964). Miyazaki ve ark. (1964) tarafından *n*-bütan molekülünün faz etkisi radyoliz yöntemiyle çalışılmıştır. C-C bağının elektron yoğunluğu C-H bağının elektron yoğunluğundan daha fazla olduğu bilinmektedir (Alkorta ve Elguero, 2006). Ayrıca farklı komşu atomlardan dolayı aynı moleküle ait farklı C-C bağlarının farklı ayrışma enerjilerine sahip olduğu da bilinmektedir (Alkorta ve Elguero, 2006). C-H bağı için 3.95 eV'luk yeniden düzenlenme enerjisiyle bütan molekülünün termal ayrışması, yeniden düzenlenme enerjisi 4.55 eV olan metan ve 4.21 eV olan propan gibi bazı diğer alkanlarla karşılaştırıldığında nispeten düşüktür (Yoon ve ark., 2009). Bütan molekülünde C-H bağı (3.95 eV) **(2)** C-C bağından daha güçlü olduğu bilinmektedir (Yoon ve ark., 2009). Bütan molekülünün iki izomerinin geometrik yapısı Şekil 1.1'de görülmektedir. Bu nedenle, bütan molekülünün ayrışması ve yeniden düzenlenmesi sonucunda ortaya çıkan birincil ayrışma süreci ürünleri C-C bağının kopması sonucu ortaya çıkan küçük hidrokarbonlardır (Yoon ve ark., 2009). Ayrıca, bütan molekülünde termal ayrışmalar ancak 550 °C'nin üzerinde

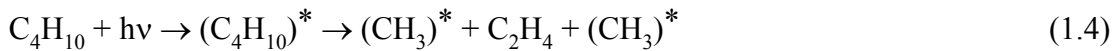
gözlenebilmektedir (Yoon ve ark., 2009). Bu durumda, bütan molekülünün ayrışmasıyla oluşan birincil ürünlerin denk.(1.1)-(1.3)'te de belirtildiği gibi hidrojen, etilen ve propilen olduğu bilinmektedir.

Fukui ve ark.(1960) tarafından verilen C-C bağ enerji değerlerine göre (1) numaralı C-C bağının ayrışma enerjisinin (2) numaralı C-C bağının ayrışma enerjisinden daha küçük olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, (1) numaralı C-C bağı, (2) numaralı C-C bağından biraz daha güçlüdür. Böylece (1) numaralı C-C bağı için gerekli olan kırılma enerjisi, (2) numaralı C-C bağı için gerekli olan enerjiden daha yüksektir. Bu durum da molekül denk(1.3) ifadesinden ziyade denk(1.1) yoluyla ayrışmaktadır.



Şekil 1.1: (a) *n*-bütan ve (b) *i*-bütan moleküllerinin farklı C-C bağlarını gösteren geometrik şekilleri.

Denk(1.1) ve denk(1.3) ifadelerindeki ayrışma kanalları, Şekil 1.1 'de gösterilen C-C bağının kırılması için gerekli enerji verilerek açılır (Fukui ve ark., 1960). Zayıf olan bağın kırılması güçlü bağa göre daha kolay olduğu bilinmektedir. Denk(1.2), denk(1.4)'den (2) numaralı C-C bağının kırılmasıyla iki metil grubu kaybı ve denk(1.5)'ten ise iki metil grubunun yeniden birleşimi ile bir süreç tanımlanmıştır.



Bazı türlerden H kaybı kanalının açılması denk(1.3) birincil ayrışma kanalı olduğu tanımlanmıştır. Bu kanal sıvı fazda gaz fazından daha etkilidir.

## 1.1 Çok Fotonlu İyonlaştırma

Madde enerji etkileşmesinin dayandığı temel süreçler her ne kadar çeşitli tekniklerle anılsa da, temelde yalıtılmış (izole) bir atom veya molekülün foto-fiziksel

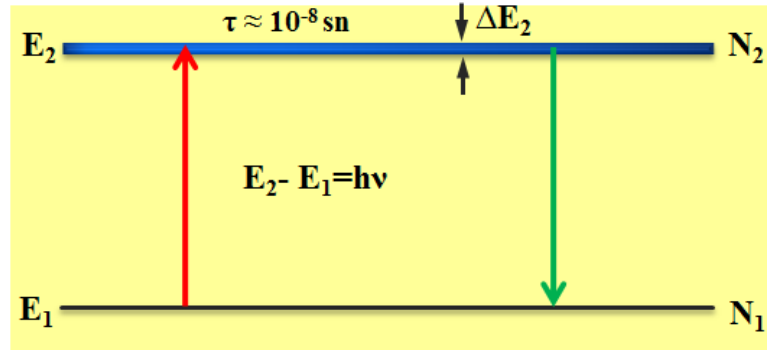
özelliklerine dayanmaktadır. Temel anlamda spektroskopisi olarak tanımlanan bilim dalı kapsamına giren bu etkileşme mekanizması, maddenin ve enerjinin yapısına bağlı olarak özel isimlendirmeye tabi tutulmaktadır. Laserlerle birlikte spektroskopiyeye foto-iyonlaştırma ve çok fotonlu süreçleri olarak tanımlanan ve her birisi başlı başına bir araştırma konusu olan yeni pencereler açılmıştır.

Spektroskopisi yardımıyla yapılan çalışmaların en önemlilerinden birisi, atomik veya moleküler numunelerin uyarılmış seviyeleri ve bu seviyelerin elektromagnetik radyasyon (enerji) ile etkileşip etkileşmediği veya nasıl etkileştiği konusudur.

Oda sıcaklıklarında veya daha soğuk ortamlarda atomlar genellikle taban enerji seviyesinde bulunurlar. Üst enerji seviyeye uyarılabilmeleri için dışarıdan enerji verilmesi gerekmektedir. Şekil 1.2, bir atom veya molekül olarak düşünülebilecek en basit bir iki seviyeli model sistemi göstermektedir. Model sistem uyarılmış ve taban enerji seviyeleri olmak üzere iki seviyeden oluşmakta olduğunu ve bu seviyeler arasındaki geçişlerin tek bir foton ile uyarılabildiğini kabul edelim. Radyasyon-kuantum sistemi arasındaki etkileşmelerde en temel olay radyasyon soğurma ve yayma şeklinde iki temel olaydan ibarettir. Bu sistem başlangıçta  $E_1$  enerji seviyesinde bulunuyorsa ve sisteme dışardan herhangi bir formda bir enerji verilirse, sistem  $E_2$  enerji seviyesine geçiş yapacaktır. Bu geçişe sebep olan sistemin dışarıdan aldığı  $E_2 - E_1 = h\nu$  enerjisidir. Bu durumda sistemin ortamdan  $E = h\nu$  enerjili bir foton yutmuştur. Bu durum, enerji *soğurma* olarak bilinmektedir. Ortamdan soğurulan enerji miktarının ölçülmesi çalışmaları, numunenin türüne bağlı olarak, atomik (veya moleküler) soğurma spektroskopisi olarak tanımlanmaktadır.

Atomik çalışmaların başlaması ile çok fotonlu süreçler moleküler numuneler üzerinde de hemen çalışılmaya başlamıştır ve ilk çalışmalar basit moleküler yapıyı oluşturan tek bağ-iki atomlu moleküler yapı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu öncül çalışmalara örnek teşkil etmesi bakımından NO molekülü üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Bu sistematik ve detaylı çalışmalarda moleküler elektronik spektroskopisi ve ara titreşim-dönme seviyelerinin de sistematığe dahil olduğu çalışmalarda NO molekülünde foto-iyonlaştırma dinamikleri ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır (Leahy ve ark., 1992; Park ve Zare, 1993; Zacharias ve ark., 1996). Bu gelişmeler ışığında ortaya konan araştırma sonuçları, "Laser Floresans Spektroskopisi" (Yasuda ve ark., 1993), "Çok Fotonlu İyonlaştırma Spektroskopisi" (Fisanick ve ark., 1980), "Moleküllerin Foto-Ayrışma ve İyonlaştırma Dinamikleri" nanosaniye ( $10^{-9}$  s), pikosaniye ( $10^{-12}$  s) ve femtosaniye ( $10^{-15}$  s) laser pulsları ve UV, görünür bölge ve IR

dalga boylarında laser radyasyonu kullanılarak birçok moleküler yapının uyarılma, ayrışma ve iyonlaşma dinamikleri tartışılmıştır.

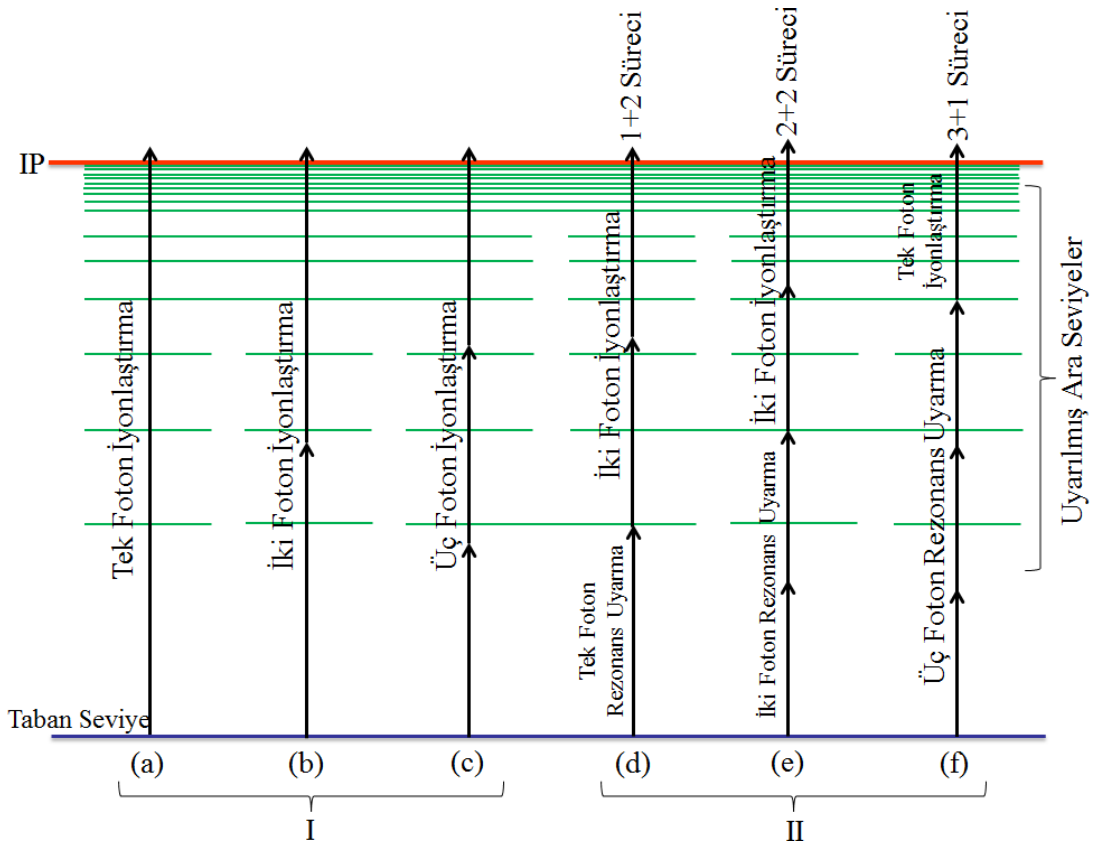


**Şekil 1.2:** Alt ( $N_1$ ) ve üst ( $N_2$ ) enerji seviyeleri arasında muhtemel geçişlerin gösterildiği iki seviyeli model bir kuantum sistemi.

S.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü Laser Spektroskopi Araştırma-Geliştirme Laboratuvarı'nda bulunan ve Laser İyonlaştırma Spektroskopisi (LIS) ve Çok Fotonlu İyonlaştırma (MPI) tekniklerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan yüksek güçlü nanosaniye puls laser ile laser demetinin odaklanma geometrisine de bağlı olarak elde edilebilen foton yoğunluğu yaklaşık  $10^{10-15}$  W/cm<sup>2</sup> civarındadır. Bu boyutlarda foton yoğunluklarıyla çalışırken rezonans çok fotonlu şemasını çalıştırmak ve oldukça yüksek oranlarda iyon üretmek kolay olmaktadır (Kilic ve ark., 2008; Aydın ve ark. 2008; Kilic ve ark., 1997; Kilic, 1997; Ledingham and Singhal, 1997; Ledingham ve ark., 1999). Bu yoğunluk ise analitik tekniklere ve yeni teknik ortaya koyma düşüncelerine oldukça anlamlı bir katkı sağlayabilecek boyuttadır.

Laser iyonlaştırma spektroskopisinin temelinde yatan ve kısa sürede dünya genelinde araştırmacılar tarafından hızlı bir şekilde popüler hale gelmesinin temel gerekçelerinden bir tanesi, tek fotonun kuantum sisteminde rezonans geçişine yeterli enerjiye sahip olmamasına karşın iki, dört veya altı fotonun enerjisinin ilgili geçiş için yeterli enerjiye sahip olması durumunda soğurulan birinci fotonun enerjisi kadar yüksek bir enerji durumuna (güya-yarı kararlı seviye) uyarılan atomun bu seviyede sonlu ve çok kısa hayat süresine sahip olduğu ve bu süre içerisinde atomun (veya molekülün) bir enerji kuantumunu daha soğurma olasılığını doğuracak yeterince fotona sahip olunması halinde kuantum sistemi enerji demetinden bir kuantum (foton) daha soğurarak ikinci enerji kuantumunun enerjisi kadar daha üst enerji değerine uyarılabilmektedir. Bu soğurulan iki foton enerjisi başlangıç ve ikinci bir enerji seviyesi arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip ise ( $\Delta E$  enerji belirsizliği sınırlarında olsa bile) bu durumda

birinci seviyede iki foton birden soğuran sistemi ikinci seviyeye “Rezonans-Çok Fotonlu Geçişi” yaptığı söylenir ve bu mekanizmaya “Rezonans Multifoton Geçişi” adı verilir. Eğer radyasyon demeti yeterince yoğun ise ve üst enerji seviyesinde ilgili seviyenin hayat süresi içerisinde ekstra fotonlar soğuruluyorsa, sistemin iyonik seviyeye uyarılması gerçekleşir ve bu olaya çok fotonlu iyonlaşma olayı adı verilir. Bu olay rezonans geçişlerle veya rezonansın gerçekleşmediği geçişlerle meydana gelebilir. Rezonansta ara seviyelerin kullanılması tekniği “Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation (REMPI)” olarak tanımlanmaktadır ve bir çok çalışmada bu etki net olarak gözlenmiştir (Kilic ve ark., 1997; Singhal ve ark., 1996; 1998; Ledingham ve ark., 1995).



Şekil 1.3: Çok fotonlu süreçleri ana hatları ile verilmektedir.

Çok fotonlu uyarma/iyonlaşma çalışmaları yapılırken ilk etkileşimde yüksek enerjili seviyeye uyarılan numuneler uyarılmış seviyenin hayat süresi çerçevesinde durulma, ayrışma veya ilave bir veya daha çok foton soğurarak daha üst seviyeye veya iyonik seviyeye uyarılmaya maruz kalabilir. Uyarılmış bir seviyedeki kuantum sistemin hayat süresi içerisinde bir veya birçok foton soğurma olasılığını gerçekleştirebilecek büyüklükte laser foton yoğunluğuna sahip olunmaması durumunda (laboratuvarımızda mevcut bir sistem), kuantum sistemi için iki seçenek kalmaktadır, bunlar ışıma yaparak

taban seviyeye geri dönmek veya ayrışmaktır (Kilic ve ark., 1995; Kilic, 1997; Kilic ve ark., 1997; Singhal ve ark., 1998; Ledingham and Singhal, 1997). Moleküler numunelerin ayrışmalı iyonlaşma dinamikleri başarılı bir şekilde çalışılabilmektedir (Kilic, 1997; Kilic ve ark., 1997; Cosmidis ve ark., 1997; Ledingham ve ark., 1998; 1999; Ledingham and Singhal, 1992; Singhal ve ark., 1996; Singhal ve ark., 1998; Smith ve ark., 1998a; 1998b; 1999).

İyonlaşma, kuantum sistemine en zayıf bağlı elektronun sisteme bağlanma enerjisinden daha büyük bir enerji verilerek sistemden koparılabilmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu tür bir iyonlaşmanın gerçekleşmesi için sisteme farklı metodlarla enerji aktarılabilmektedir. Yukarıda genel verilen çok fotonlu iyonlaşma süreçleri Şekil 1.3 ile özetlenmektedir.

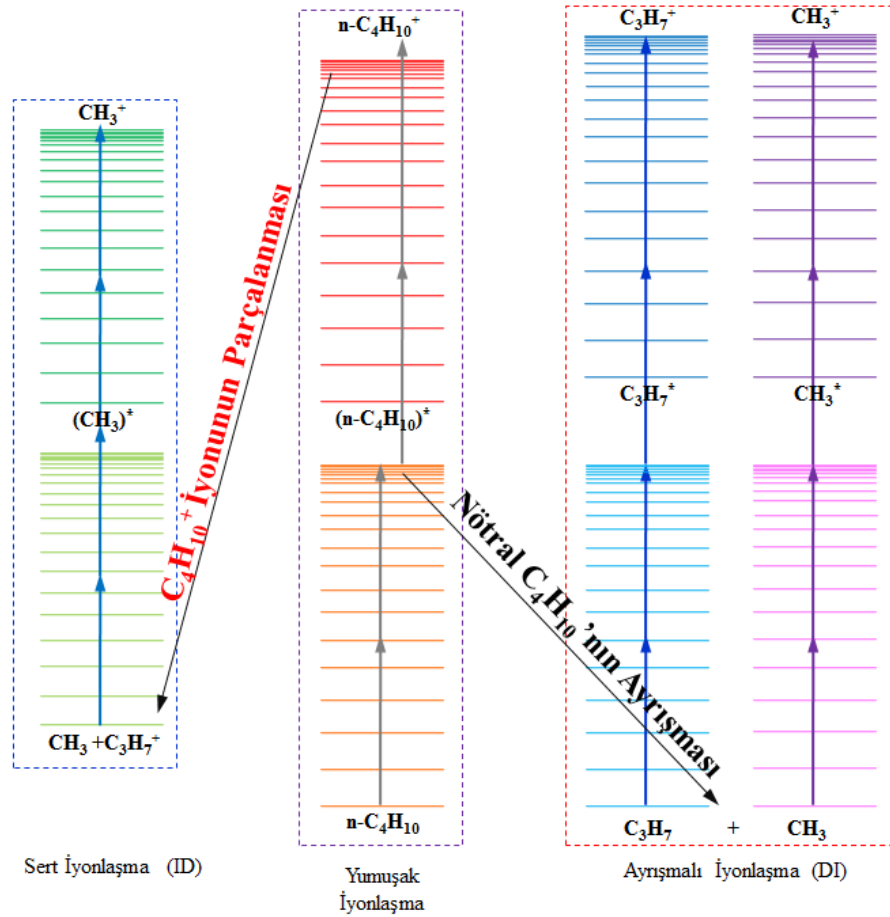
Foton süreçleri kullanılan laserin dalga boyuna bağlı olmakla birlikte Şekil 1.3, çok fotonlu uyarma ve iyonlaştırma süreçlerini en genel örneklerle özetlemektedir. Şekil 1.3(a) tek foton uyarma sürecini ifade etmektedir. Kullanılan laserin dalga boyu x-ışını veya derin UV bölgenin kısa dalga boylarında ise, bazı sistemler için tek foton iyonlaştırma mümkün olmaktadır. Bu durumda kullanılan dalganın enerjisi kuantum sisteminin iyonlaşma enerjisinden büyüktür ve dolayısıyla bir tek fotonun soğurulması sistemi iyonik seviyeye uyarabilmektedir. Bu sistem, tek foton iyonlaştırma sistemi olarak tanımlanmaktadır.

Şekil 1.3(b) iki foton ve (c) üç foton iyonlaşma süreçleri olarak tanımlanmaktadır. Bu süreçler sistemi direk iyonik seviyeye uyarılmaktadır ve herhangi bir ara rezonans seviye üzerinden gerçekleşmeyen iyonlaşma süreçleridir. Bu iyonlaşma süreçleri (I) *rezonans olmayan çok fotonlu iyonlaştırma süreçleri* olarak tanımlanmaktadır.

Şekil 1.3(d), (e) ve (f) süreçleri (II) grubu olarak gruplanmıştır. Bu sınıfta tanımlanan süreçlerde sistem ara uyarılmış seviyelerden herhangi birinde rezonansa sahiptir ve bu süreçler Rezonans Zenginleştirilmiş Çok Fotonlu İyonlaşma Süreçleri “Rezonans Enhanced Multiphoton Ionisation Processes” olarak tanımlanmaktadır. Bu süreçler sırasıyla (d) tek foton rezonans uyarma ve iki foton iyonlaşma (1+2) süreci, (e) iki foton rezonans uyarma ve iki foton iyonlaştırma (2+2) süreci, (f) üç foton rezonans uyarma ve bir foton iyonlaşma (3+1) süreci olarak tanımlanmaktadır.

Elektron İyonlaştırma (EI), Rezonans Zenginleştirilmiş Çok Fotonlu İyonlaştırma (REMPI)/Çok Fotonlu İyonlaştırma (MPI) ve Tek Foton İyonlaştırma (SPI) teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Hansen ve ark., 2009; Robinson ve ark., 2003, Robinson ve ark., 2004; Abouelaziz ve ark., 1993; Kameta ve ark., 2002; Cool ve

ark., 2005a; Hansen ve ark., 2007; Cool ve ark., 2007; Koizumi, 1991; Rasmussen ve ark., 2005, Cool ve ark., 2003; Cool ve ark., 2005b; McEnally ve ark., 2006; Wang ve ark., 2007; Alkorta ve Elguero, 2006; Gribov ve ark., 2003; Gedanken ve ark., 1982; Gobeli ve ark., 1985; Bernstein, 1982).



Şekil 1.4: Bütan molekülünün ayrışmalı iyonlaşma mekanizması

UV dalgaboyunda nanosaniye laser pulslarının kullanılması durumunda bile yaklaşık  $10^7$  W/cm<sup>2</sup> laser puls yoğunluklarında bazı küçük çok atomlu numuneleri herhangi bir parçalanma söz konusu olmaksızın iyonlaştırılması başarılabilmektedir. Bu durum yumuşak iyonlaşma olarak tanımlanmaktadır. Laser yoğunluğu  $10^9$  W/cm<sup>2</sup> değerlerine doğru artırıldığında parçalanma ortaya çıkmaya başlamaktadır, böylece kütle spektrumunda ana iyonun yanı sıra bazı radikal iyonların da gözlenmesi söz konusu olmaktadır. Bu süreç ayrışma sürecinin ardından iyonlaşma (**dissociation followed by ionisation (DI)**) olarak tanımlanmaktadır. Bu süreçte, nötral moleküller iyonlaştırma seviyesi altında uyarılmış bir seviyeye uyarılmaktadır ve kırılmak sureti ile nötral fragmentler üretebilmektedir. Bu durumda, uyarılmış seviyede bulunan nötral



fragmentler aynı laser puls hacmi içerisinde bir veya daha fazla foton soğurmaya devam eden iyonik seviyeye uyarılabilirler (Gedanken ve ark., 1982; Gobeli ve ark., 1985; Yang ve ark., 1983; Yang ve ark., 1985; Smith ve ark., 1998(a); Ledingham ve ark., 1998; Dietz ve ark., 1982; Boesl, 1991).

Diğer bir yandan, eğer laser puls genişliği uyarılmış seviyenin hayat süresinden daha kısa ve yüksek yoğunluklu laser puls aynı sistemi uyarmaya devam ederse, sistem uyarılmış seviyede, ultra yoğun laser puls tarafından çok hızlı pompalama mekanizması üzerinden, herhangi bir ayrışma olmadan sistem hızlıca iyonik seviyeye pompalanır (Kilic ve ark., 1997; Smith ve ark., 1998(a); Ledingham ve ark., 1998; Boesl, 1991; Bekov ve Letokhov, 1983). İyonlaşma sürecinin ardından meydana gelen ayrışma süreci (**ionisation followed by dissociation (ID)**) olarak tanımlanmaktadır ve bu süreç bizim çalışmamız için uygun bir süreç değildir (Smith ve ark., 1998(a)). Bu tartışılan DI ve ID süreçleri Şekil 1.4 ile şematik olarak verilmektedir.

Atomların ve moleküllerin iz-duyarlı algılama ve tanımlanması yaygın ve çeşitli uygulama alanlarında oldukça büyük bir öneme sahiptir. Laserler, özellikle kimyasal iz analizi için oldukça uygun sistemlerdir. Bir kütle spektrometresi, bir laserle birlikte kullanıldığında gaz numunelerin iyonlaştırması rezonans iyonlaştırma kütle spektrometrisinin (RIMS) temelini oluşturmaktadır (Bekov ve Letokhov, 1983; Fassett ve Travis, 1988). RIMS atomları çalışmak için seçici ve oldukça hassas, nispeten bileşenlerin bolluğu hakkında sağladığı bilgilerin yanı sıra atomları tanımlayan bir tekniktir. Moleküller için REMPI olarak bilinen Rezonans Zenginleştirilmiş Çok Fotonlu İyonlaştırma süreci uygulanmaktadır (Boesl ve ark., 1994). REMPI, RIMS ve bunların rezonans olmayan benzerleri, genellikle nanosaniye puls ile UV dalga boyu bölgesinde çıkış dalgaboyu değiştirilebilir laserler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Özellikle atomik ve moleküler yapıların incelenmesi konusunda yapılan temel araştırmalarda bu tür deneysel çalışmalar oldukça başarılıdır.

Bu çalışmada, bütan molekülünün izomerlerinin bir kütle spektrometresi yardımıyla incelenmesinden elde edilen sonuçlar sunulmuştur. 1064 nm, 532 nm ve 355 nm olmak üzere üç dalga boyunda yaklaşık  $10^{12-13}$  W/cm<sup>2</sup> laser yoğunluğuna sahip yüksek güçlü bir nanosaniye laser ve uçuş-zamanlı kütle spektrometresi kullanılmıştır.

## 2. DENEYSEL SİSTEM

Günümüz teknolojisinin ulaştığı nokta ve katettiği aşamalar detaylıca incelendiğinde, gerek bu aşamaların katediliş gerek teknolojik gelişmeler bakımından madde biliminin önemi anlaşılmış bulunmaktadır ve bu noktalara odaklanılmış, yaygın bir şekilde çalışmalar yapılmaktadır. Madde bilimi gerek doğada bulunan yapıyı tanımak, gerek doğada bulunmamasına rağmen bazı yöntemlerle üretilmiş olan yeni madde tiplerinin özelliklerini, kullanım alanlarını araştırmaktadır. Yeni maddelerin üretilmesinde temel esas ise doğada bulunan madde ve elementlerin tam anlamı ile veya kısmen tanınması gerçeğine dayanmaktadır. Bu elementer veya diğer formdaki maddelerin tanınması için ortaya konulan çalışmalar madde biliminin özünü teşkil etmektedir.

Günümüzde madde biliminin ve maddenin yapısının anlaşılmasının temelini oluşturan uzmanlık alanı “spektroskopi“ olup, temel olarak enerji-madde etkileşmesini esas almaktadır. Enerji madde etkileşmesini teşkil eden çalışmalar iyi kontrol edilebilen, güçlü, monokromatik, pulslu veya sürekli dalga formunda çalışan laserlerle hemen hemen giderilmiş durumda görünmekte veya laserler en azından günümüz biliminin ve teknolojisinin bilim adamlarına sunmuş olduğu en iyi enerji kaynaklarından birisi olarak bilinmektedir.

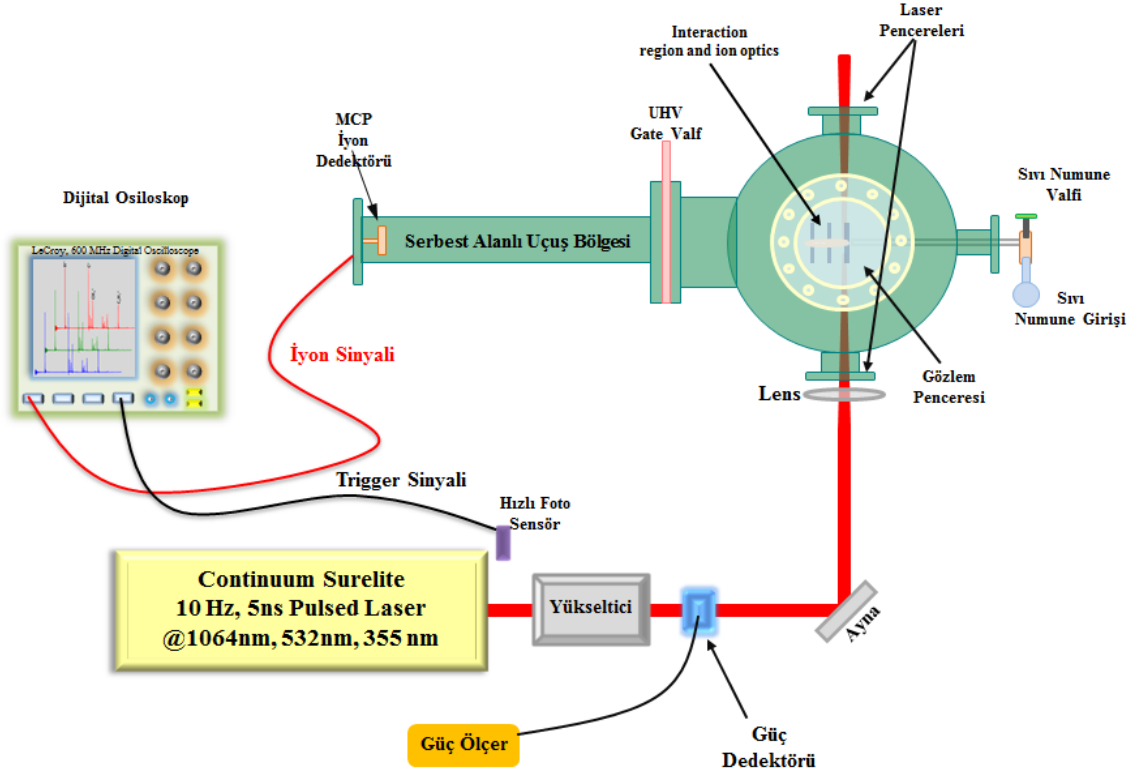


**Şekil 2.1:** Çalışmalarda kullandığımız deney sisteminin blok diyagramı görülmektedir.

Spektroskopi biliminin ortaya konabilmesi için gerekli olan düzenek temel olarak üç ana kısımdan oluşmaktadır ve tüm sistem spektrometre olarak tanımlanmaktadır. Bu anlamda spektroskopi bilimi spektrometre kullanılarak ortaya konmaktadır. Spektroskopik çalışmalarımızı sürdürebilmek için laboratuvarımızda kullanılmakta olan laser kütle spektrometresini kullanmaktayız ve kullanılan sistem blok diyagramı Şekil 2.1 ile verilmektedir.

Deneysel sistem, bir laser sistemi (enerji kaynağı olarak), vakum sistemi (kütle spektrometresi) ve data toplama-analizi için bir osiloskop ve bilgisayardan oluşmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 2.2’de görülmektedir. Sistem, bir optik masa üzerine kurulmuş olan laser, optik dizayn, fotodedektör, masadan ayrı olarak kütle spektrometresi, osiloskop ve bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 2.2: Çalışmalarda kullandığımız deney sisteminin blok diyagramı görülmektedir.

Uçuş zamanlı kütle (TOF) spektrometresi olarak dizayn edilmiş olan vakum sisteminin bir laser sistemi ile birlikte kullanılacak şekilde dizayn edilmiş olmasıyla ortaya konan “laser uçuş zamanlı kütle spektrometresi” deneysel çalışmalarımızın temelini oluşturmaktadır (Yıldırım ve ark., 2010; Ledingham ve ark.,1995; Wiley ve McLaren, 1955).

Vakum sistemi  $3 \times 10^{-8}$  mbar’a kadar vakum elde edilebilen, daha önce çalışma grubumuz tarafından 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.

## 2.1. Laser Sistemi

LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) olayının teorik temelleri 1917 yılında A.Einstein tarafından atılmış olmasına rağmen laser olayı ancak 1950'li yıllarda gözlenebilmiştir. Bu gözlemlere rağmen ilk laser 1960'lı yıllarda dizayn edilmiştir. Günümüzde laserlerin dizaynının yaşı 50 yılın üzerinde olmasına rağmen genç denecek bir tarihi altyapıya sahiptir.

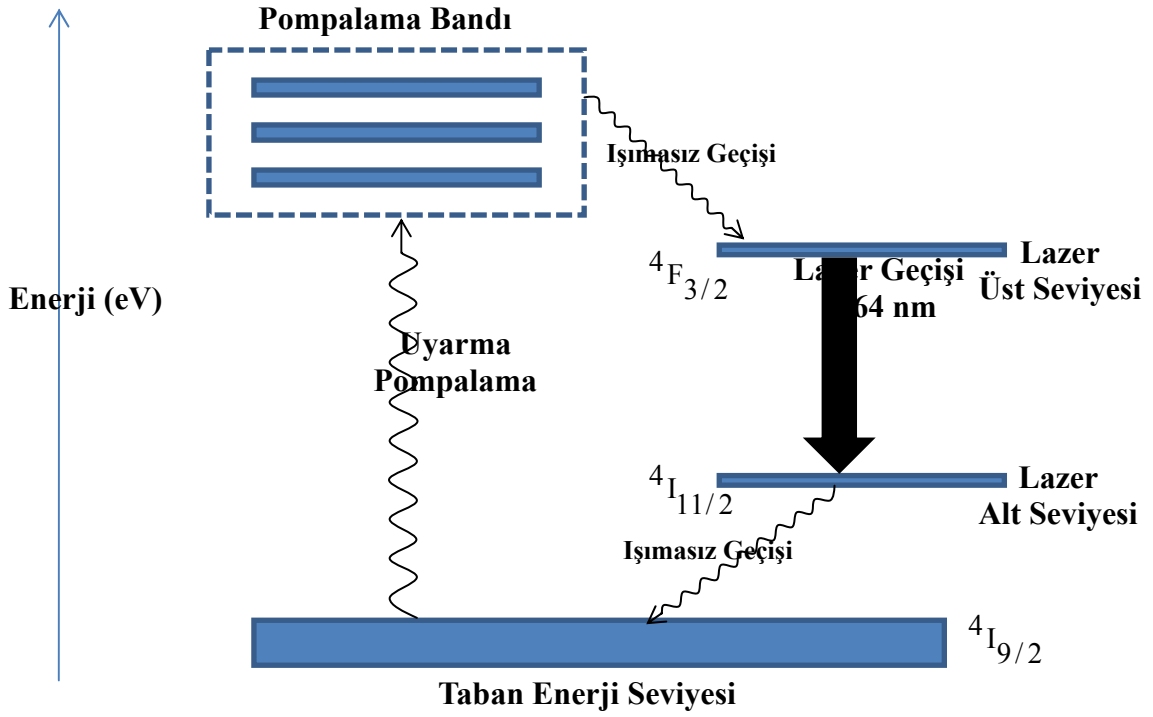
Bütün biyomedikal laser uygulamaları, laser ışığı ile biyolojik numunelerin etkileşmesine dayanmaktadır ve bu etkileşme esnasında meydana gelen temel olaylar incelenmektedir. En basit durumda, düşük enerjili laser soğurular, yansıtılır veya floresans gibi bir formda yeniden ışımaya yarar. Bütün bu olaylar numuneyi oluşturan atom veya moleküllerin enerji seviyeleri arasında uyarmalara dayanmaktadır. UV ve görünür radyasyon, biyolojik olarak birçok önemli moleküllerde elektronik enerji seviyelerini uyarabilir. Koherent olmayan kaynaktan gelen ışığın etkisiyle meydana gelen bu tür olaylar fotobiyolojiciler tarafından çalışılmakta ve fotomedical alanda yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır.

Maddeler üzerindeki işlemler için en çok kullanılan iki laser tipi Nd: YAG ve CO<sub>2</sub> laserleridir. Bu iki laser tipinden CO<sub>2</sub> laserlerinin daha kullanışlı, birçok amaca yönelik olarak kullanım esnekliğine sahip olduğunu söylemek genel anlamda doğrudur. Bu laser tipi geniş bir bölgede çıkış gücünü verecek şekilde kullanım amacıyla elde edilebilir ve makul bir maliyete sahiptir. Daha kısa dalga boyuna sahip olması nedeni ile bazı alanlarda Nd:YAG laserler bir çok avantaja sahiptirler.

### 2.1.1. Nd: YAG laser

Nd: YAG Laser en popüler ve yaygın kullanım alanlarına sahip bir katıhal laserdir. Laser malzemesi daima Y<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ve genel olarak Yttrium Aluminum Garnit kelimelerinin baş harflerinden YAG olarak belirlenen bir kısaltma şeklinde kullanılmaktadır. Bu malzeme içerisinde bazı Y<sup>3+</sup> yttrium iyonlarının %1.5 oranının yerine Nd<sup>3+</sup> iyonları yerleşmektedir. Şekil 2.3 laser olayına dahil olan seviyeleri göstermektedir. <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> ve <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> durumları arasında meydana gelen *laser ışığı* geçişine sahip 4 seviyeli bir sisteme sahip olduğumuzu görürüz. Sondaki durum (<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>), pratik olarak, taban seviyeden oda sıcaklığında boş kalacak kadar yukarıda bir enerjiye sahiptir. Nd: YAG laser temel dalga boyu olarak 1064 nm dalgaboyunda ışımaya yapmaktadır ve daima diğer 3 harmoniğiyle birlikte kullanılmaktadır.

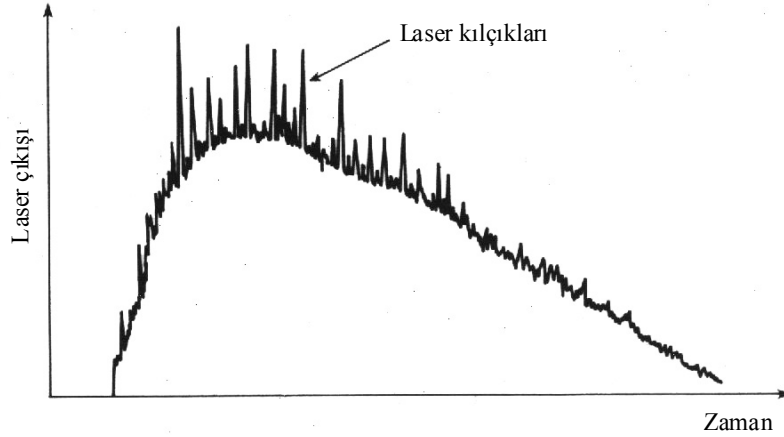
Nd iyonları genellikle YAG içerisinde 1-1.5% oranında doping yapılır. Bu oran daha fazla olduğunda çarpışmalardan kaynaklanan bozunma oranını artırmakta, üst seviyedeki hayat süresinin kısalmasına sebep olmaktadır. Oda sıcaklığındaki emisyon çizgi genişliği  $1.2 \times 10^{11} \text{ Hz}$  ( $\Delta\lambda=0.45 \text{ nm}$ ) ve üst seviyenin hayat süresi  $\tau=230 \text{ }\mu\text{s}$  büyüklüğündedir.



**Şekil 2.3:** Nd:YAG laser kristali için enerji seviyesi diyagramı. Lazer yayımları  $4F_{3/2}$  seviyeleri ile  $4I_{11/2}$  seviyeleri arasındaki geçişler sonucu ortaya çıkar.

Nd: YAG sistemi dört seviyeli bir sistem olduğu için pompalama gereksinimleri düşüktür ve bir *flaş lambası* ile pompalanabilir ve yansıtıcı aynalar kullanılarak oluşturulan kavite geometrisiyle çalıştırılabilir. Aşırı ısınma ve bunun sonucu laser çubuğunun hasar görmesini engellemek için kavite hava ile soğutulur. Daha önce belirttiğimiz gibi, *flaş lambasından* gelen optik *puls* birkaç milisaniye sürer. Yerleşim çevriminin gerçekleştirilmesi de yaklaşık 0.5 ms sürer. Etkilemeli salma bir kez başladığında, üst *laser* seviyesi oldukça hızlı, hatta pompalamanın elektronları yeniden üst seviyeye uyarılmasından çok daha hızlı bir şekilde boşalır ve böylece laser olayının, yeterli bir nüfus terslenimi yeniden oluşturuluncaya kadar kısa bir süre için durması beklenir. Bu nedenle, çıkışta düzenli bir *puls* üretimi sağlanmış olur. Bu metodla üretilen puls laser çıkışı Şekil 2.4 ile ortaya konmaktadır (Svelto, 1989).

Tek bir *flaş lambası pulsu* boyunca toplam enerji çıktısı 0.01 J ‘den 1000 J’e kadar değişebilir ve *puls* tekrarlama frekansları 300 Hz e kadar çıkabilir. Bir *puls* boyunca ortalama güç oldukça geniş olabilir, böylece 0.5 ms süren 10 J’lik bir *puls*,  $2 \times 10^4$  W’lık bir ortalama güç ortaya koyar. Toplam *puls* enerjisinin Q-switching olarak bilinen bir teknikle daha kısa bir süreye sıkıştırılması mümkündür, bu durumda daha büyük güçler elde edilebilmektedir.



**Şekil 2.4:** Nd:YAG laseri pompalayan bir *flaş lambası*’dan, laser atımlarını gösteren tipik çıktı.

Puls laser malzeme işlemek üzere Continuum şirketinden temin edilmiş ve laboratuvarımızda mevcut olan Surelite III model Q-anahtarlamalı bir Nd:YAG laser sistemi kullanılmıştır. Bu laser sistemi 1064 nm dalga boyunda temel, 532 nm dalgaboyunda ikinci ve 355 nm dalga boyunda üçüncü harmonik ışığa yapmaktadır.  $\approx 5-7$  ns (FWHM) genişliğinde üretilen pulslar 1064 nm dalga boyunda 850 mJ puls enerjisinde üretilmektedir.

### 2.1.2. Spot yarıçapı ve alanı

Laser demetinin temel özelliklerinin sonucu olarak uygulamada dile getirilmesi gereken diğer bazı özellikleri de ele alınabilir. Bunlardan birisi de laserlerin küçük spot hacimlerine odaklanabiliyor olmasıdır.

D çapına sahip dairesel bir laser demeti için,  $\lambda$  dalga boylu bir ışık demetinin f odak uzunluğuna sahip mercekten odaklanabileceği minimum spot boyutu,

$$r = 2.44f\lambda / D \quad (2.1)$$

olarak belirlenir. Spot boyutunun çok küçük değerleri odak noktasındaki radyasyonun çok yüksek yoğunluk değerlerinde olmasını sağlar. Spot boyutunun dalga boyuyla ve lens odak uzaklığıyla doğru orantılı iken lensten önce demet çapıyla ters orantılıdır.

Bu hesaplanan spot yarıçapına bağlı olarak laser enerjisinin odaklanabileceği spot alanı

$$A = \pi r^2 \text{ cm}^2 \quad (2.2)$$

ifadesi yardımıyla hesaplanabilmektedir.

### 2.1.3. Odak derinliği

Laser demetinin odak derinliği, laser demeti yoğunluğu yaklaşık aynı olan aralığın ölçümüdür. Odak derinliği, odaklama merceğinin F# numarasının ve laser demetinin dalga boyunun fonksiyonudur ve

$$z = 1.48F^2\lambda \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

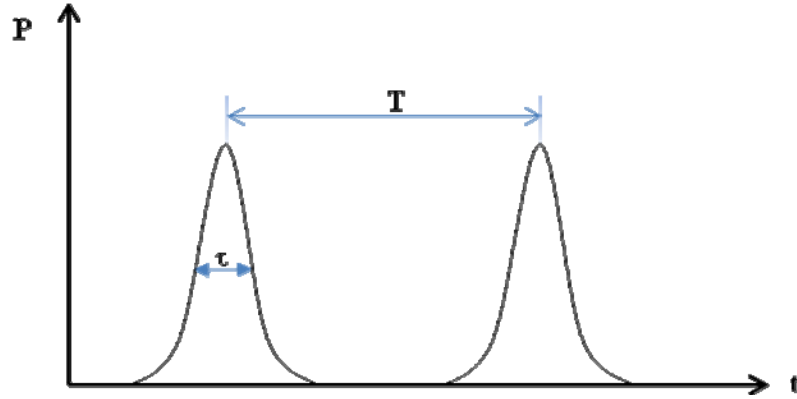
### 2.1.4. Laserlerde güç ve enerji

Laser demetinin gücü genellikle Watt (W) cinsinden ve enerjisi ise joule (J) cinsinden ifade edilmektedir. Bir Watt bir saniyede üretilen/harcanan joule birimlerinde enerji olarak tanımlanmaktadır.

Işık demetini sürekli dalga biçimi üreten laserlere sürekli dalga (Continuous Wave, CW) modlu laserler, ışık demetini periyodik pulslar şeklinde üreten laserlere ise puls modlu laserler denir. Bir laser pulsu, Şekil 2.5 ile verildiği gibi ardışık laser pulsları şeklinde gösterilecek olursa, şekil laser pulsları ve puls süresini göstermektedir. Burada T: puls periyodu,  $\tau$ : Puls süresidir.

CW laserlerde ölçülen güç ortalama güçtür. Pulsu laserlerde ise güç, puls başına ortalama güç ve pulsun tepe gücü olarak iki biçimde ölçülmektedir. Ortalama güç T periyodunda, tepe gücü ise  $\tau$  süresince ölçülmektedir.

Laser ışın demeti ile malzeme üzerinde işlem yapmak için laser cihazının gücünden ziyade, malzemenin birim alanına düşen güç daha önemlidir. Bu parametre güç yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır. Güç yoğunluğu  $W/cm^2$  birimlerinde ölçülmektedir. Eğer radyasyon  $1 \times 10^6 W/cm^2$  değerinden daha küçük ise sadece erime meydana gelir.



Şekil 2.5: Laser pulsları.

Laser demetinin monokromatikliği ve koherensliği, demetin çok küçük bir alana odaklanabilmesini ve çok büyük bir tepe gücü yoğunluğunun elde edilmesini mümkün hale getirmektedir. Elde edilen güç yoğunluğuna göre malzemeyi oluşturan atomik ve moleküler yapıların kolaylıkla iyonlaştırılması gerçekleştirilebilmektedir. Çizelge 2.1 laserlerin güç yoğunluğuna göre malzemeler üzerinde yapabilecekleri işlemleri göstermektedir.

Çizelge 2.1 : Laser güç yoğunluğuna göre uygulama alanları

Güç Yoğunluğu ( $W/cm^2$ )	Malzemenin Tepkisi	Uygulama Alanı
$<10^4$	Isınma	Isıtma, ısıl işlemler
$10^4-10^6$	Erime	Kaynak
$10^6 >$	Buharlaştırma	Ablasyon, Kesme, delme
$10^7 >$	Soğurma, tomizasyon	İyonlaştırma

Çizelgeden anlaşılacağı gibi laboratuvarımızda bulunan laser sisteminin bize sağladığı güç ile katı malzemelerde iyonlaştırma çalışmaları rahatlıkla yapılabilmektedir. Laboratuvarımızdaki laser sistemi 1064 nm dalgaboyunda ve 5 ns puls genişliğinde yaklaşık  $10^{15} W/cm^2$  değerine kadar puls gücü üretmektedir.

Laser sisteminin maksimum çıkış gücü yaklaşık 10 W civarındadır ve dedektörün kullanımı 20 mW – 30 Watt aralığındadır. Dolayısıyla, 20 mW – 10 W



arasındaki güç değerleri optik güç düşürücü kullanılarak kontrol edilmekte ve çalışmalar gücün fonksiyonu olarak irdelenebilmektedir. Diğer taraftan, dedektör 190-2500 nm aralığında kullanılabilme özelliğine sahiptir. 1064 nm dalgaboyunda ölçülebilen maksimum yoğunluk  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> değerlerine ulaşmaktadır. Fiziksel olarak dedektör aktif çapı 18 mm ve aktif alanı 2.54 cm<sup>2</sup> dir. Laser demet çapı 8 mm'dir ve rahatlıkla tüm demet dedektör yüzeyine herhangi bir odaklama yapılmaksızın düşürülebilmektedir.

### 2.1.5. Optik enerji akısı

Laserlerin malzeme üzerindeki etkisi, malzeme üzerine gelen demetin güç yoğunluğuna ve demetin uygulandığı spot büyüklüğüne bağlıdır. Bu bilgileri tamamlama açısından laser ışığının önemli karakteristikleri olan ışık şiddeti ve enerji yoğunluğu (veya akı) terimlerini ifade etmekte fayda vardır. Bu manada tanımlanması gereken ışık şiddeti denk (2.4) ve (2.5) ifadeleriyle tanımlanmıştır.

Laser puls enerjisi sağlıklı bir şekilde ölçülürse, enerji akısı,

$$A_{k1} = \frac{\text{Laser Puls Enerjisi(J)}}{\text{Alan(cm}^2\text{)}} \quad (2.4)$$

olarak belirlenebilmektedir. Burada Laser Gücü ile uygulama zamanının çarpımı bize joule cinsinden puls enerjisini verir. Formülden de görüleceği gibi akı birim alana düşen enerji miktarı olarak W/cm<sup>2</sup> birimiyle tanımlanmaktadır.

Laser demetinin malzemedeki etkisini artırmak veya azaltmak için ışık şiddeti üzerinde çeşitli odaklama özellikleri kullanılabilir. Odaklama yöntemiyle yapılan bu düzenlemeler, malzemenin iyonlaştırılmasını sağlamaktadır.

### 2.1.6. Optiksel güç ve ışık şiddeti

Optik güç, birim zamanda harcanan ortalama veya pik enerjisine bağlı olarak

$$P(\text{Watt}) = \frac{E(\text{Joule})}{\tau(s)} \quad (2.5)$$

biçiminde tanımlanmaktadır. Buna bağlı olarak bu gücün ortaya koyduğu ışık şiddeti  $I$  ( $Wm^{-2}$ ),

$$I = \frac{\text{Gelen Laser Gücü (W/s)}}{\text{Alan (cm}^2\text{)}} \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

**Çizelge 2.2:** Bazı laser parametrelerini göstermektedir.

<b>Yüzey Alanı (cm<sup>2</sup>)</b>					
	0.00785mm	0.03799mm	0.15896mm	0.502mm	3.14mm
<b>Mercek Odak Uzaklığı</b>					
	50	125	250	340	430
<b>Spot Büyüklüğü</b>					
<b>Güç (Watt)</b>	0.1mm	0.22mm	0.45mm	0.6mm	0.8mm
<b>80</b>	1.019.108	210.560	50.924	15.924	2.548
<b>70</b>	891.720	184.240	44.036	13.933	2.229
<b>60</b>	764.331	157.936	37.745	11.952	1.910
<b>50</b>	636.943	131.613	31.454	9.960	1.592
<b>40</b>	509.554	105.290	25.164	7.968	1.273
<b>30</b>	382.165	78.968	18.872	5.976	955
<b>20</b>	254.777	52.645	12.582	3.984	637
<b>10</b>	127.388	26.332	6.291	1.922	318
<b>5</b>	63.694	13.161	3.195	996	159

Bir başka örnek olarak, pulslu laseri göz önüne alırsak, iki ayrı ışık şiddeti göz önünde bulundurulur. İlk olarak  $I_{ort}$  ortalama ışık şiddeti;

$$I_{ort} = \frac{ER}{\pi r^2} = \frac{4ER}{\pi d^2} \quad (2.7)$$

ifadesiyle verilir. Burada E laserin her bir puls için joule cinsinden enerji değeri ve R ise laserin Hertz cinsinden puls tekraralama frekansıdır. İkinci olarak  $I_{pik}$  laser pulsunun pik şiddeti;

$$I_{pik} = \frac{E}{\pi r^2 \tau_{puls}} = \frac{4E}{\pi d^2 \tau_{puls}} \quad (2.8)$$

ifadesiyle verilmektedir. Burada  $\tau$  laserin puls genişliğidir. Laser pulsları Şekil 2.5 ile ortaya konduğu gibi bir  $\tau$  süresince üniform değildir, dolayısıyla sağlıklı bir güç ölçümü yapabilmek oldukça zordur. Bu nedenle pik ışık şiddeti bir puls boyunca laser gücünün gerçek değişiminin sadece kaba bir ölçümüdür.

### 2.1.7. Spot hacmi

Gaussian profiline sahip olan bir laser demetinin odak noktasındaki spot hacmi

$$w_0 = \frac{f\lambda}{\pi r} \quad (2.9)$$

ifadesiyle hesaplanmaktadır. Burada  $\lambda$  ışığın dalga boyu,  $r$  laser demetinin yarıçapı ve  $f$  lensin odak uzaklığıdır.

### 2.1.8. Foton akısı

Bu noktada göz önüne alınmasında fayda görülen son parametre foton  $I$  (*foton  $m^{-2}s^{-1}$* ) akısıdır. Dalga boyu  $\lambda$  olan bir laser demeti için foton akısı;

$$I_{\text{foton}} = \frac{\text{Şiddet}}{\text{Foton Enerjisi}} = \frac{I}{h\nu} = \frac{I\lambda}{hc} \text{ foton}/s.m^2 \quad (2.10)$$

denklemine uygun olarak ışık şiddeti yardımıyla belirlenir.

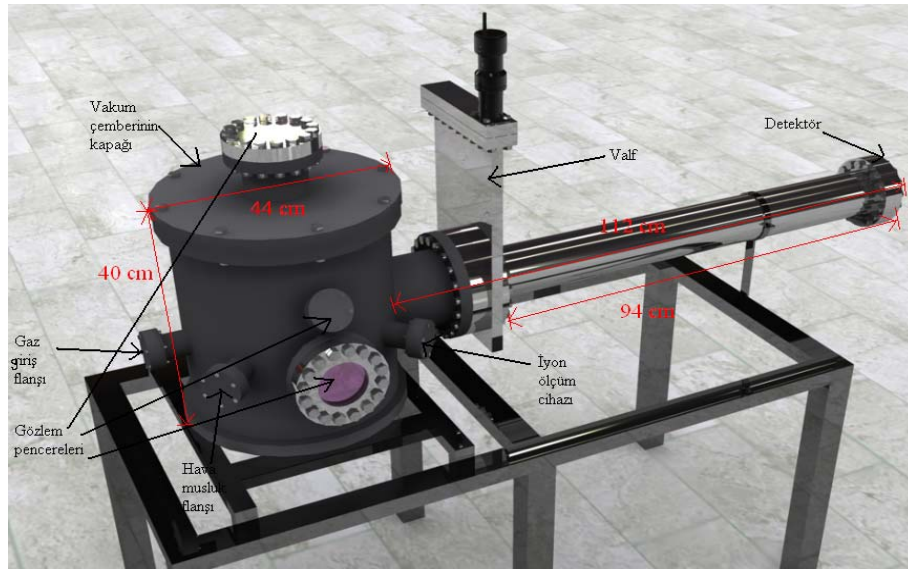
## 2.2. Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometre (TOF-MS) Sistemi

Lineer uçuş zamanlı (Time-of-Flight “TOF”) kütle spektrometreleri değişik alanlarda birçok farklı malzemenin elementer analizi için vazgeçilmez bir araç durumundadır. Yaygın kullanımına rağmen TOF spektrometrelerinde kütle çözünürlüğü hala önemli bir problem olarak detaylı çalışma gerektirmektedir. Çünkü aynı kütleli iyonların uçuş sürelerinin dağılımı iyonlaşma bölgesindeki iyonların konumu ve termal enerjilerinden olumsuz etkilenmektedir. Uçuş sürelerindeki değişim

kütle çözünürlüğünü etkilediğinden birbirine yakın kütleli iyonların spektral olarak ayırt edilmesi güçleşmektedir. Konum ve termal enerjiden oluşan hız dağılımının minimize edilmesi için birçok tasarım geliştirilmiştir.

Yerli sanayi yapımı olan TOF-MS'nin boyutları ve içindeki elektrik yüklü levhaların aralarındaki mesafe tüm ayrıntılarıyla SIMION 3D simülasyon programıyla belirlenip, AutoCAD çizim programında çizildikten sonra paslanmaz çelik malzeme kullanılarak üretilmiştir.

Vakum çemberinde laser demetinin girmesi için bir pencere, dışarıdan gözlem yapabilmek için bir tanesi yukarıda olmak üzere üç gözlem penceresi, levhalara elektrik bağlantılarının yapılabilmesi için, gaz girişi için ve basıncı ölçmek için de birer flanş bulunmaktadır. Gözlem pencerelerinin camları yüksek enerjili laser demetine karşı dayanıklı malzeme olan safir kristalden (sapphire crystal) yapılmıştır. Flanş bağlantı yerlerinden gaz kaçağı olmaması için bakır contalar kullanılmıştır. Şekil 2.7 ile TOF-MS sisteminin AutoCAD programı kullanılarak çizilmiş üç boyutlu çizimi görülmektedir. TOF-MS sisteminin kapağında ise plastik conta kullanılmıştır.



Şekil 2.7: TOF-MS'nin üç boyutlu şekli.

Vakum sistemi, TOF sisteminin bütün ve ana kısmıdır. Çizelge 2.3 ile basınç oranına ve vakum biçimine göre spektrometrede gaz akışı biçimleri belirtilmiştir.

Deneyler yapılmadan önce vakum çemberi bir 520  $\ell/s$  turbomoleküler pompa kullanılarak  $10^{-8}$  mbar vakum değerlerine kadar pompalanmıştır. Uçuş tüpünün basıncını düşürmek için ayrıca pompa kullanmadığımız için uçuş tüpünün basıncını

düşürmek daha zor olmaktadır, bu sebeple vakum çemberinde basınç düşmeye devam ederken uçuş tüpünü dışarıdan ısıtma bantlarıyla ısıtarak istediğimiz basınç ortamının oluşması sağlanmaktadır. Isıtma yoluyla içeride çembere ve uçuş tüpüne yapışmış olan parçacıkların temizlenmesi de sağlanmaktadır.

Deney düzeneğinde değişiklik yapılmak istenmesi durumunda, vakum çemberinin açılması gerekmektedir, bu nedenle, uçuş tüpünün sonunda bulunan MCP detektörünün zarar görmesini engellemek amacıyla, vakum çemberi ile uçuş tüpü arasına bir UHV gate valf takılmıştır. Daha sonra da deney düzeneği değiştirilip vakum çemberinin kapağı sıkıca kapatılıp pompa çalıştırılmaktadır. Böylece detektörün basınç değişiminden zarar görmesi engellenmiş olmaktadır.

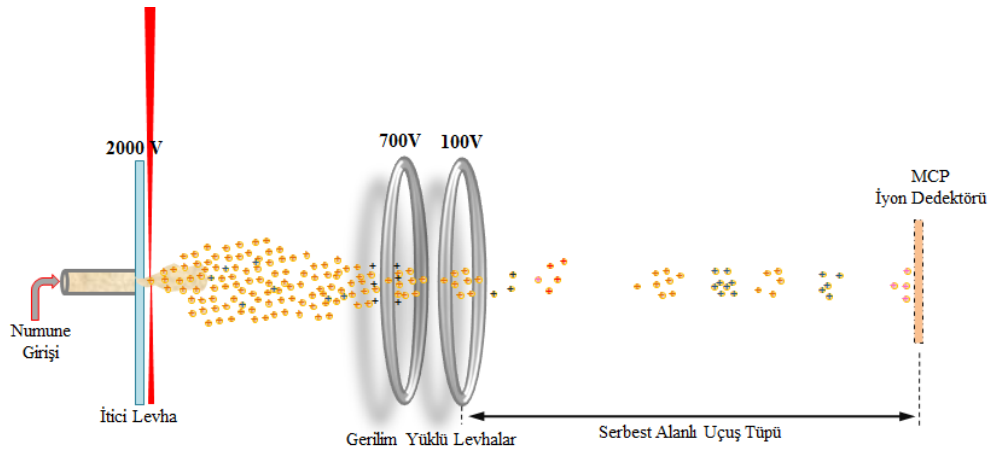
**Çizelge 2.3:** Vakum teknolojisinde basınç aralıkları.

Basınç Oranı (Pa)	Basınç Oranı (mbar)	Basınç Oranı (mtorr)	Vakum	Gaz Akışı
$10^5$ - $10^2$	1 bar-1 mbar	750 tor-750 mtor	Kaba vakum (RV)	Viskoz akış
$10^2$ - $10^{-1}$	$1$ - $10^{-3}$	750-0.75	Orta vakum (MV)	Knudsen akış
$10^{-1}$ - $10^{-5}$	$10^{-3}$ - $10^{-7}$	$0.75$ - $7.5 \times 10^{-5}$	Yüksek vakum (HV)	Moleküler akış
$<10^{-5}$	$<10^{-7}$	$<7.5 \times 10^{-5}$	Çok yüksek vakum (UHV)	Moleküler akış

Vakum çemberi ve uçuş tüpü daha sonra farklı deney düzeneği ve farklı cihazların eklenmesine olanak sağlayacak şekilde esnek olduğundan, parçaların birleşiminden oluşmaktadır. Bu yüzden bağlantı ve kaynak yapılan yerlerden kaçak olmamasına dikkat edilmiştir. Kaçak tespiti için gerekli testler O<sub>2</sub> gazı kullanılarak yapılmaktadır.

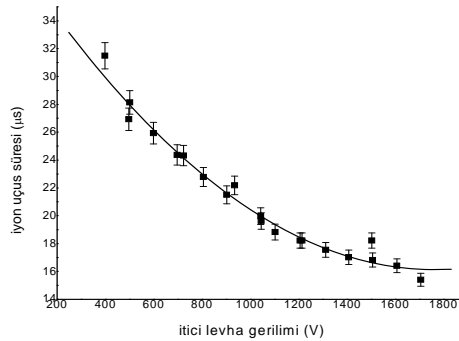
Sistem çok alanlı sistem olarak dizayn edilmiştir, ancak istenildiğinde tek ya da iki alanlı sistem olarak da değiştirilebilmektedir. İtici levha ince bir disk, diğer elektrik yüklü parçacık lensleri ise ince halkalar şeklinde paslanmaz çelikten yapılmıştır. Levhaların boyutları ve verilmesi gereken gerilim değerleri SIMION 8.0 3D programı kullanılarak belirlenmektedir. İç çapı 2cm dış çapı 9.8 cm olan 1mm kalınlıklı levhalar ve iç çapı 3 cm dış çapı 6 cm olan 0.8 mm kalınlıklı iki çeşit levha takımı kullanılmaktadır. Sisteme sıvı ve gaz malzeme girişi sağlamak için itici levha ortasında küçük bir delik bulunmaktadır. Sıvı malzeme gaz haline gelerek bir inlet sistem üzerinden ve itici levha ortasındaki küçük delikten geçerek sisteme sızmaktadır. Laserle iyonlaşmanın yapıldığı yer, yani iyonların oluştuğu yer, itici levhaya ne kadar yakınsa o kadar uçuş süresi kısalmaktadır. Elektrik yüklü levhalar (lensler) iyonların uçuş tüpüne doğru yönelmesi için ve odaklama sağlanması için kullanılmaktadır. İtici

ve elektrik yüklü levhaların sisteme yerleştirilmesi oldukça hassas bir şekilde yapılmaktadır. Levhalar birbirlerinden ve TOF-MS cihazının gövdesi ve masası topraklandığı için vakum çemberi içindeki diğer parçalardan yalıtılmamış bir şekilde sisteme adapte edilmektedir. Bunun için levhaların merkezleri aynı eksen üzerine gelecek şekilde iki tane teflon çubuk üzerine tutturulmuştur. Şekil 2.8 ile TOF-MS sisteminin şematik bir resmi verilmektedir. İtici levha üzerine yapışık olan ya da çok yakın olan numune üzerine laser demeti odaklanarak iyonlaşma sağlanmakta ve oluşan iyonlar itici levha ve diğer gerilim yüklü levhalar vasıtasıyla detektöre ulaştırılmaktadır.



Şekil 2.8: TOF'un şematik gösterimi.

Sistemde itici levhaya uygulanan gerilim oldukça önemlidir. Uygulanan gerilim iyonların hızlandırılmasını oldukça etkilemektedir. Şekil 2.10 ile itici levhaya uygulanan gerilime bağlı olarak  $\text{Cu}^+$  bakır iyonunun uçuş süresindeki değişimi ortaya koymaktadır.

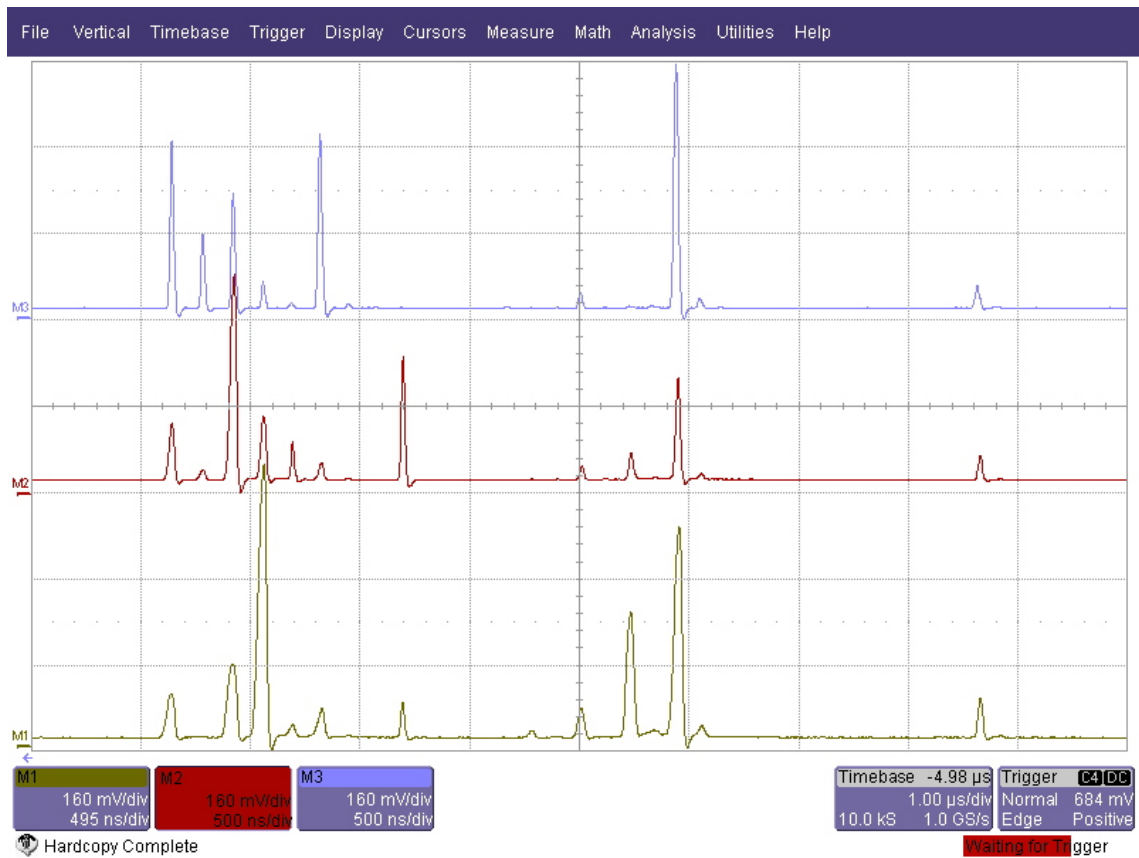


Şekil 2.9: İtici levhaya uygulanan gerilim-TOF değişimi.

Şekil 2.9'dan da görüldüğü üzere itici levha gerilimi artırıldıkça  $\text{Cu}^+$  iyonunun uçuş süresi (TOF) azalmaktadır. Yani itici levhaya uygulanan gerilim değeri arttıkça iyonun kinetik enerjisi artmakta, böylece detektöre ulaşma süresi azalmaktadır.

### 2.3. Data Ölçme ve Değerlendirme Sistemi

Veri toplama ve değerlendirme işleminde temel olarak bir LeCroy 64Xi *WaveRunner*, 600 MHz sayısal depolayıcı osiloskop ve bir PC bilgisayar kullanılmıştır. Bir 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.



**Şekil 2.10:** Bütan molekülü üzerinde üç laser dalga boyu kullanılarak yapılan laser iyonlaştırma çalışmalarının sonuçları, data analizi için kullanılan osiloskop ekranındaki karşılaştırmalı sunumu. Osiloskop ekranının dikey eksenini iyon sayısını ve yatay eksenini ise uçuş zamanını ( $\mu\text{s}$ ) veya m/z oranını ifade etmektedir.

LeCroy 64Xi *WaveRunner*, 600 MHz sayısal depolayıcı osiloskop Microsoft Windows XP yüklü olarak temin edilmiş olup, Windows altında çalışmaktadır ve datayı farklı formatlarda dijital olarak kaydedebilme özelliğine sahiptir. Bu çalışmada veriyi

zaman zaman kullanım amacına yönelik olarak Microsoft Office Excel veya osiloskopun okuyabildiği ikilik sayı koduyla kaydedilebilmektedir. 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. Şekil 2.10 detayları bütan molekülünün üç farklı dalgaboyunda alınan kütle spektrumunu göstermektedir.

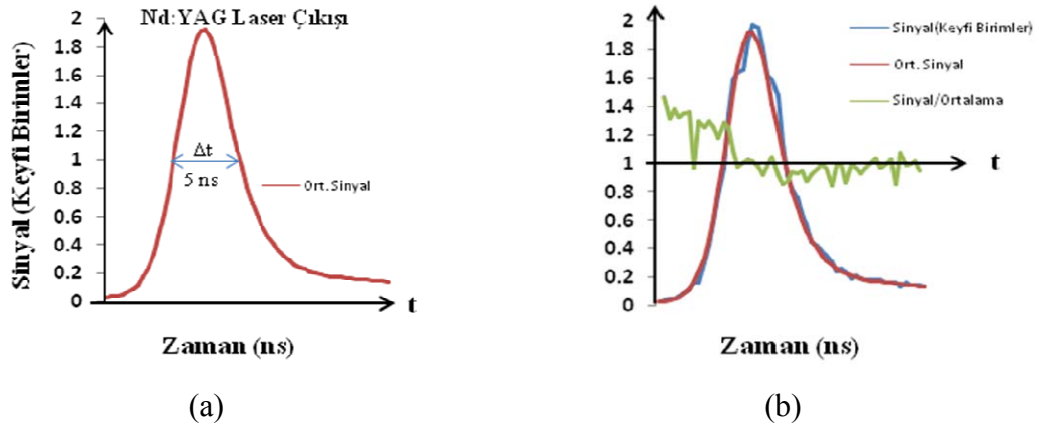
### 2.3.1. Laser puls biçimi

Laboratuvarımızda mevcut olan ve bu çalışmada kullanılan laser sisteminin çıkış enerji profilinin kontrol edilmesi için, bir LeCroy 64Xi *WaveRunner*, 600 MHz dijital depolayıcı osiloskop yardımıyla UPD serisi bir UPD-70-UVIR-D model hızlı bir fotodiyot kullanılmıştır. Kullanılan foto diyodun tepki zamanı 70 ps değerinden daha küçüktür ve 250-1700 nm dalga boyu bölgesinde çalışmaktadır. Laser puls genişliği  $\approx 5-7$  ns civarında katalog değerine sahiptir ve yukarıda tanıtımını yaptığımız osiloskop ve UPD dedektör kullanılarak laser çıkış pulsunun genişliği (FWHM) 5 ns olarak ölçülmüştür. Tekrar tekrar yapılan ölçümlerde puls genişliğinin değeri  $\approx 5-7$  ns arasında ölçülmüştür. 5 ns ölçebildiğimiz minimum çizgi genişliğidir.

Şekil 2.11, Nd:YAG laser çıkışının bir UPD-70-UVIR-D model hızlı fotodiyodun ve LeCroy 64Xi *WaveRunner*, 600 MHz dijital depolayıcı osiloskop tarafından ölçüm sonucunu göstermektedir. Grafik zamana karşı enerji şiddetini göstermektedir.

Diyot üzerine düşen laser puls gücünün büyüklüğü diyodun herhangi bir yüzeyden yansıtılarak dedektörün yansıma noktasına uzaklığı değiştirilerek ayarlanmıştır. Laser güç seviyesi osiloskopun trigger eşik değeri ve diyodun doyum değerleri arasında dar bir bölgeyle sınırlıdır. Çok hassas olmamakla beraber bu sınırlar arasında, doyum değerine yaklaşıldıkça çok az bir güç genişlemesinin gerçekleştiği gözlenmiştir.





**Şekil 2.11:** Laser çıkışı görülmektedir. (a) Laser çıkışını 500 puls üzerinden alınan ortalamasını göstermektedir. (b) Tek laser pulsu ile 500 laser pulsu üzerinden alınan ortalamasının karşılaştırmasını vermektedir.

Şekil 2.11(a) laser çıkışını göstermektedir. Bu data 500 puls üzerinden ortalama alınarak kaydedilmiştir. Grafiğin genişliği laser puls genişliğini ifade etmektedir ve laser pulsunun genişliği (FWHM) 5 ns olarak ölçülmüştür. Fakat yüksekliği skalaya konmaksızın keyfi birimlerde çizilmiştir ve kaydedilmiştir. Şekil 2.11(b) ise (a) ile verilen sinyali tek puls üzerinden alınan veri ile karşılaştırmaktadır. Sinyal, ortalama sinyalin altında kalmakta ve zor bir şekilde görselleşmektedir. Kırmızı sinyal (a) ile verilen 500 puls üzerinden ortalama alınarak kaydedilen sinyal, onun altında zorla görülebilme durumundaki mavi sinyal ise tek puls üzerinden kaydedilen sinyali göstermektedir. Bu karşılaştırmanın daha anlamlı bir şekilde yapılabilmesi için Şekil 2.11(b) ile verilen yeşil çizgi ile bu iki sinyalin birbirine oranını ( $S1/S2$ ) verilmektedir. Bu oran sinyalinden görüldüğü gibi  $S1/S2$  oranının grafiği ( $S1/S2 \approx 1$ ) bir civarında salınmaktadır. Bu durum laserin oldukça kararlı puls ürettiği anlamında yorumlanabilmektedir.

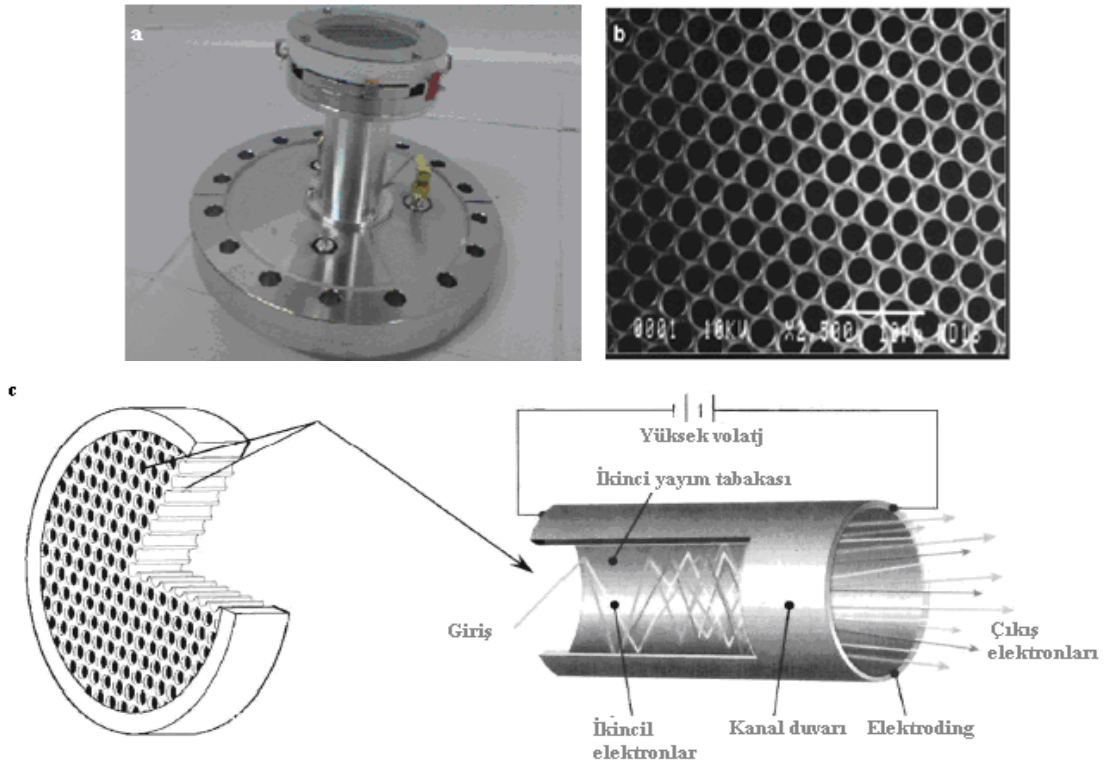
#### 2.4. MCP Detektör

Bir mikrokanallı levha (MCP) (Şekil 2.12a) birbirine paralel olan çok küçük elektron çoğaltıcıların dizilmesiyle oluşmaktadır. Kanal çapları 4-25  $\mu\text{m}$  arası, merkezler arasındaki mesafe 6-32  $\mu\text{m}$  arası ve uzunlukları birkaç milimetreye kadar değişmektedir (Hoffmann ve ark., 2007). MCP detektörler elektron, iyon ve foton ölçümü yapabilmektedirler.

Lineer channeltron tüpünün kanal çapının ölçüsünde birkaç mikrometreye kadar düşüş sağlanabilmiştir (Şekil 2.12c). Bu şekildeki her bir tüpün kesiti her hangi bir

kullanım için çok küçüktür. Bu tüplerin milyonlarcasından oluşan bir demet kanallı elektron çoğaltıcı levhayı daha teknik bir ifadeyle mikro kanallı levha (microchannel plate) (Şekil 2.12a) veya kanallı elektron çoğaltıcıyı oluşturmaktadır. Mikrokanalın paralel eksenine giren iyonları önlemek için levhanın yüzeyinin dik açısına (normaline) belli bir açıyla verilmektedir. Kanal eksenini MCP dedektörünün giriş yüzeyine dik veya küçük bir açıyla ( $8^\circ$ ) eğimlidir.

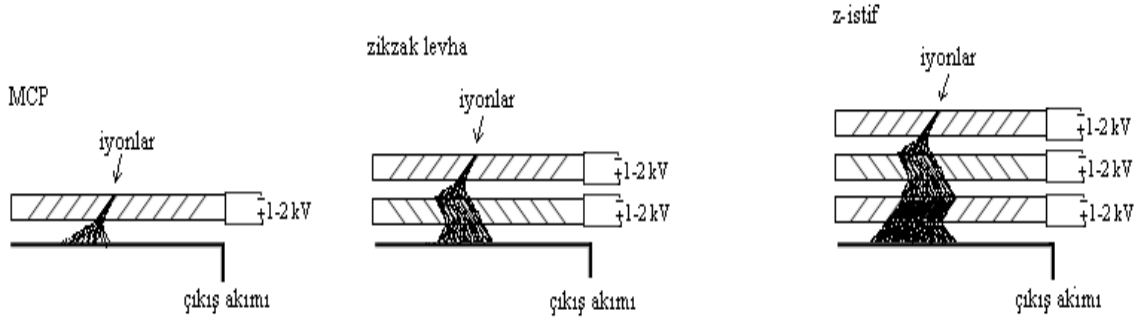
Şekil 2.12c ile ortaya konduğu gibi duvarın iç tarafına çarpan iyon ikincil bir elektron çığı meydana getirmektedir ve bu şekilde bir kartopu büyümesi etkisi gibi kazanç sağlanır. Bir plakalı bir MCP dedektörünün kazancı  $10^2 - 10^4$  boyutlarındadır.  $10^6 - 10^7$  kazancını elde etmek için tek bir MCP yerine iki MCP, genellikle açılardan karşı karşıya gelmesi yoluyla sıkıştırılır. Bazen üç tane MCP bile benzer biçimde sıkıştırılabilmektedir.



**Şekil 2.12:** a) Laser spektroskopi laboratuvarında kullandığımız MCP dedektör (Laser Spektroskopi Lab. Konya.)  
b) Detektörün üst yüzeyi. c) MCP cihazının bir kanalı.

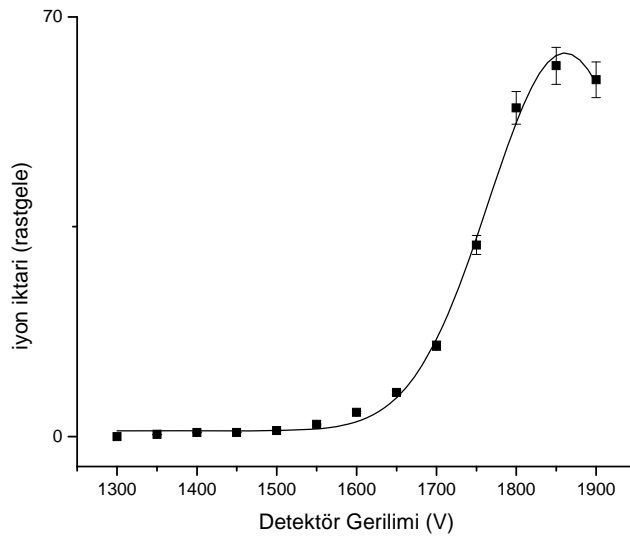
İkincil elektronların kanal içinde yol almaları çok kısa süreli olduğundan, bu dedektörlerin tepki süresi oldukça kısadır. Bu sebeple TOF sisteminde kullanım için oldukça uygundur. Ancak MCP dedektörleri kırılğan, havaya karşı hassas ve mikrokanal plakaları oldukça pahalı sistemlerdir.

MCP çeşitli ebatlarda yuvarlak levha olarak üretilmektedir. Bunların 2-5 cm çapında olanlar tipik olarak kütle spektrometrelerinde kullanılmaktadır. İyonlar detektöre ulaşırken her nanosaniyede elektron akımını belirlemek için TOF-MS sisteminde Şekil 2.8 ile verilen ilk düzenek çok yaygın olarak üretilmektedir. İkinci düzenek, görüntü amaçlı bir dizi detektör yapmak için kullanılabilir.



Şekil 2.13: Kazanç artırmak için MCP'nin dizilimi. Soldan itibaren: tek MCP, zikzak (chevron) levha ve z-istifli biçimi. İstifin üzerinde uzaysal çözünürlük kaybı belirtilmiştir.

Deneilerimizde MCP detektör kullanmamızın en önemli sebebi; serbest uçuş bölgesinin uzunluğunu doğru belirlememizi sağlayan düz bir yüzeyinin olmasıdır. MCP detektöre uygulanan gerilim laser ablasyon ve iyonlaştırma etkilemeyen bir faktördür, ancak oluşan iyonların gözlenmesini etkileyen bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 2.14: Cu<sup>+</sup> bakır iyon miktarının detektör gerilimine bağlı değişimi.

Şekil 2.14, laboratuvarımızda mevcut MCP dedektörüne uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak kaydedilen Cu<sup>+</sup> iyonlarının miktarı ortaya koymaktadır ve buradan dedektör geiliminin artırılmasıyla Cu<sup>+</sup> iyon sayısının arttığı görülmektedir.

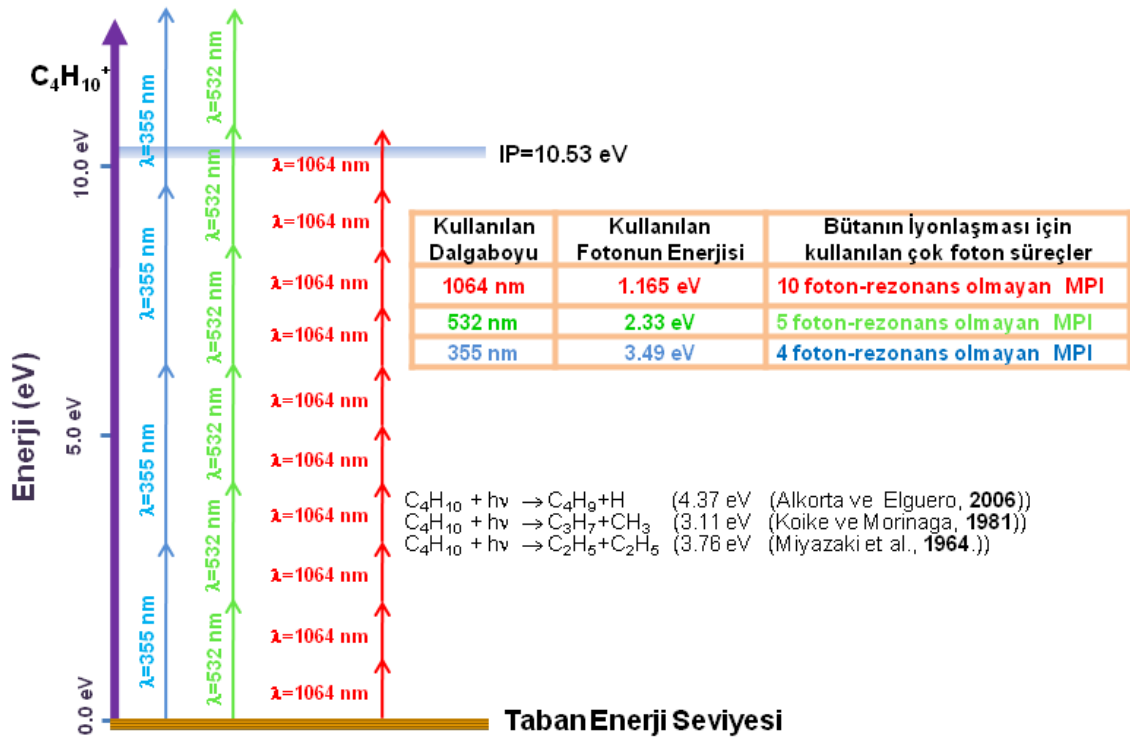
Şekil 2.14'den gördüğümüz gibi, düşük gerilimlerde  $\text{Cu}^+$  iyonlaştırma gözlenemezken, 1550 V'dan sonra iyonlaştırma oluşumu algılanmaya başlamaktadır. Elde ettiğimiz iyon miktarının detektör gerilimine bağlı olarak değişimi Kponou ve ark. (1994)'nin yaptığı çalışmayla uyum içindedir. Yaptığımız deneylerde detektör gerilimi hem gözlemleyebileceğimiz iyon miktarını rahatlıkla görebildiğimiz için, hem de detektörün ömrünün uzaması için 1700 V değerine ayarlanarak kullanılmaktadır.

### 3. SONUÇLAR

Alkanlar yüksek iyonlaşma enerjilerine, uyarılmış seviyelerde kısa hayat sürelerine sahip (Kilic ve ark., 1997) türler olmaları nedeniyle, nanosaniye genişlikte pulslara sahip laser kullanılarak bu moleküler incelendiğinde ana iyon genellikle elde edilemez veya çok az bir oranda elde edilebilmektedir. Bu durum, parçalanma deseninin yorumlanmasını zorlaştırır. Diğer taraftan dallanmış alkanlarda, karbon zincirleri kırılmak suretiyle serbest radikallerin oluşmasına sebep olmaktadır. n-butan gibi zincir yapıdalar da, tek bir metil ( $\text{M}-15$ ) grubunun kaybıyla ortaya çıkan parçalar oldukça sıklıkla gözlenebilmektedir ve diğer parçalar  $\text{CH}_3$ -grubunun kaybedildiğini ortaya koyacak yapıda bir kütle spektrumu deseni ortaya koyacak şekilde kendini göstermektedir.

Şekil 3.1, bütan molekülünde, literatürde en çok çalışılmış olan birincil ayrışma kanalları ve rezonanstan uzak çok fotonlu iyonlaşma süreçlerini göstermektedir. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi, bütan molekülünün herhangi bir uyarılmış seviye üzerinden ayrılmaya uğramasından önce iyonlaştırılabilmesi için, moleküler yapı tarafından, 355 nm'de dört foton, 532 nm'de beş foton ve 1064 nm'de on fotonun soğurulması gerekmektedir. Birincil ve ikincil ayrışma/yeniden düzenlenme süreçleri ve bu düzenlenme için gerekli enerjiler, manifold moleküller ve sonuç iyonik ürünler gerekli referanslarla birlikte Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Deneyel çalışmalar, vakum sistemi birkaç  $10^{-8}$  mbar vakum değerine pompalanmak suretiyle sistem temizlendikten sonra ortaya konmuştur. Deneye başlandığında, numune inlet sistem üzerinden iyonlaştırma bölgesine sunulmuş ve sisteme numune sunulmasından sonra kütle spektrometresi içerisindeki numune basıncı deney boyunca  $4.5 \times 10^{-6}$  mbar değeri civarında sabit tutulmuştur. Deneyel çalışmalar laser dalgaboyunun ve her dalgaboyunda ayrı ayrı laser gücünün fonksiyonu olarak ortaya konarak veriler toplandı ve kaydedildi.

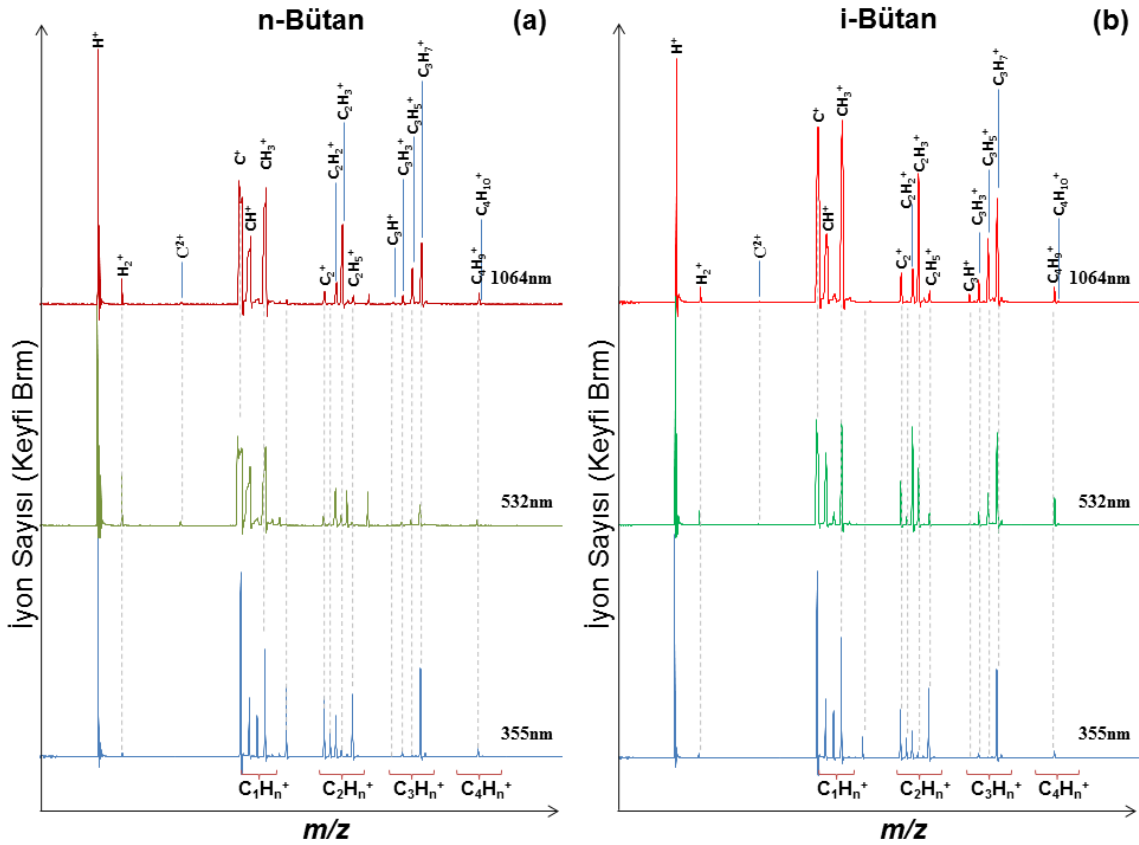


**Şekil 3.1:** Nötral bütan molekülünde enerjik olarak izinli ve teşhis edilebilmiş olan ayrışma kanalları gösterilmektedir. Dört adet 355 nm, beş adet 532 nm ve on adet 1064 nm fotonun soğurulması sonucunda ana iyonun elde edilmesi mümkün hale gelmektedir.

İyon sinyali bir mikro kanal levha “Microchannel Plate” (MCP) dedektör kullanılarak üretilmiştir. MCP dedektörü direk olarak dijital kaydedici bir osiloskopa bağlanarak, dedektör sinyali ölçülmüş ve ikili kod sisteminde kaydedilmiştir. Bu elde edilen veriler, bir bilgisayar ve uygun bir yazılım kullanılmasıyla yanı sıra bir osiloskop kullanılarak analiz edilmiştir.

Bütan molekülü ve bütan moleküler iyonunda meydana gelen ayrışma ve parçalanma mekanizmaları yoğun bir şekilde çalışılmış ve bu konuda literatürde birçok çalışma ortaya konulmuştur (Marinov ve ark., 1998; Bhargava ve ark., 1998; Stevenson, 1951; Wang ve Vidal, 2002; Walker ve Tsang, 1990; Miyazaki ve ark., 1964; Yoon ve ark., 2009; Fukui ve ark., 1960; Hansen ve ark., 2009; Robinson ve ark., 2003, Robinson ve ark., 2004; Abouelaziz ve ark., 1993; Kameta ve ark., 2002; Cool ve ark., 2005a; Hansen ve ark., 2007; Cool ve ark., 2007; Koizumi, 1991; Rasmussen ve ark., 2005, Cool ve ark., 2003; Cool ve ark., 2005b; McEnally ve ark., 2006; Wang ve ark., 2007; Alkorta ve Elguero, 2006; Gribov ve ark., 2003; Omura, 1961; Omura, 1962; Sagert ve Laidler, 1963; Williams ve Hamill, 1968; Luo, 2003; Franklin ve ark., 1969; Yoon ve ark., 2009; Mansha ve ark., 2010; Ainan Bao, 2008; Chen ve ark., 1975; Chupka ve Berkowitz, 1967; Benson ve O’Neal, 1970; Suzuki ve Maeda, 1977(a);

Koike ve Morinaga, 1981; Maeda ve ark., 1974; Finney ve Harrison, 1972; Benson ve Haugen, 1967; Morrison ve Traeger, 1973; Tsuboi, 1978; Olson ve ark., 1979; Martinho Simões, 1992; Stockbouer ve Inghram, 1975; Suzuki ve Maeda, 1977(b); Pothireddy, 2003; Hoffmann ve Stroobant, 2007; Surla ve ark., 2004; Adeeva ve Sachtler, 1997; Hudson ve ark., 2003; Fan ve Pratt, 2005; Cottrell, 1958; Bywater ve Steacie, 1951; Kumpaty ve Subramanian, 1995; Xu, ve ark., 1999). Denk (3.1), (3.2) ve (3.3) ifadeleriyle verilen ve literatürde oldukça yaygın çalışmalar yapılarak ortaya konan ayrışma kanalları bütan molekülü ve bütan moleküler iyonu için paralel bir şekilde ortaya konmuştur (Gedanken ve ark., 1982). Bütan izomerlerinden üç ayrı dalgaboyu kullanılarak bu çalışmada elde edilen bütün kütle spektrumlarının Çizelge 3.1 ile verilen birincil ayrışma/parçalanma kanallarına paralel bir desen ortaya koymaktadır.



**Şekil 3.2:** (a) *n*- ve (b) *i*-bütan ( $C_4H_{10}$ ,  $m = 58$ ) moleküllerinin 1064 nm, 532 nm ve 355 nm dalgaboylu fotonlar kullanılarak elde edilen TOF kütle spektrumları. Relatif iyon sayıları **kütle/yük** ( $m/z$ ) oranı veya ilgili iyonların uçuş sürelerinin (TOF) bir fonksiyonu olarak çizilmiştir.

Şekil 3.2, *n*-bütan and *i*-bütan molekülü için 1064 nm, 532 nm ve 355 nm dalgaboylarında yaklaşık eşit enerjili 5 ns laser pulsları kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarını göstermektedir. Her bir izomer için elde edilen kütle spektrumlarının bu

şekilde bir karşılaştırılmasından kütle spektrumlarının her bir dalgaboyundaki kütle deseni için nispeten farklılıklar ortaya koymaktadır.

**Çizelge 3.1:** Nötral Bütan molekülünün birincil ayrışma ve parçalanma kanalları

	Ürün Molekül	Birincil Reaksiyon	İkincil Reaksiyon	Ayrışma ürünleri	Molekül	Ayrışma Enerjisi(eV)	İyonlaşma Enerjisi(eV)
1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ↔ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> +CH <sub>3</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	Propil Metil Radikali	3.11 (Koike ve Morinaga, 1981)	8.1(Franklin ve ark., 1969) 9.8(Franklin ve ark., 1969)
2	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etil Radikali	3.51(Miyazaki ve ark., 1964)	8.4(Franklin ve ark., 1969)
3	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ↔ C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> +H		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> H	n-Butil Hidrojen	4.36 (Alkorta, 2006)	8.64(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ↔ CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> ↔C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etan Etilen	0.55(Yoon ve ark., 2009)	11.5(Franklin ve ark., 1969) 10.45(Franklin ve ark., 1969)
5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etilen Etil Radikali	0.95(Sagert ve Laidler, 1963)	10.45(Franklin ve ark., 1969) 8.4(Franklin ve ark., 1969)
6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ↔ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CH <sub>3</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	Propene Metil Radikali	1.04(Sagert ve Laidler, 1963)	9.74(Franklin ve ark., 1969) 9.8(Franklin ve ark., 1969)
7	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	Etilen Metil Radikali	3.85(Alkorta, 2006)	10.45(Franklin ve ark., 1969) 9.8(Franklin ve ark., 1969)
8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +CH <sub>3</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Etil Radikali Metil Radikali	0.04(Chen ve ark., 1975)	8.4(Franklin ve ark., 1969) 9.8(Franklin ve ark., 1969)
9	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> ↔ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Siklopropenilen H Molekülü	9.90(Bhargava,1998)	14.0(Franklin ve ark., 1969) 15.37(Bleakney, 1932)
10	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H	Etil Radikali Hidrojen	12.66(Williams ve Hamill., 1968)	8.4(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
11	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H <sub>2</sub>	Etil Radikali H Molekülü	0.4(Koike ve Morinaga, 1981)	8.4(Franklin ve ark., 1969) 15.37(Bleakney, 1932)
12	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +CH <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>4</sub>	Etil Radikali Metan	0.45(Mansha ve ark., 2010)	8.4(Franklin ve ark., 1969) 12.7(Franklin ve ark., 1969)
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> H	Etilen Hidrojen	1.71(Sagert ve Laidler, 1963)	10.45(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
14	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Vinil H Molekülü	0.99(Koike ve Morinaga, 1981)	9.45(Franklin ve ark., 1969) 15.37(Bleakney, 1932)
15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>4</sub>	Vinil Metan	0.39(Mansha ve ark., 2010)	9.45(Franklin ve ark., 1969) 12.7(Franklin ve ark., 1969)
16	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Etil Radikali	1.3(Koike ve Morinaga, 1981)	8.4(Franklin ve ark., 1969)
17	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Asetilen H Molekülü	13.61(Omura, 1961)	11.4(Franklin ve ark., 1969) 15.37(Bleakney, 1932)
18	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H	Asetilen Hidrojen	1.43(Fan ve Pratt, 2005)	11.4(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
19	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Etilen Asetilen	10.60(Bhargava,1998)	10.45(Franklin ve ark., 1969) 11.4(Franklin ve ark., 1969)
20	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propen	12.02(Williams ve Hamill., 1968)	9.74(Franklin ve ark., 1969)
21	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	Vinil	0.1(Chen ve ark., 1975)	9.45(Franklin ve ark., 1969)
22	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H+H <sub>2</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H	Asetilene Hidrojen	0.087(Mansha ve ark., 2010)	11.4(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
23	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> ↔ C + 2H <sub>2</sub>		C H <sub>2</sub>	Karbon H Molekülü	0.53(Yoon ve ark., 2009)	11.3(Franklin ve ark., 1969) 15.37(Bleakney, 1932)
24	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> ↔ CH <sub>3</sub> +H		CH <sub>3</sub> H	Metan Hidrojen	4.55(Luo, 2003)	9.8(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
25	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> +H ↔ CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Metan H Molekülü	0.47(Mansha ve ark., 2010)	9.8(Franklin ve ark., 1969) 15.37(Bleakney, 1932)
26	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> +CH <sub>2</sub> ↔ CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	Metan	0.36(Chen ve ark., 1975)	9.8(Franklin ve ark., 1969)
27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> ↔ CH <sub>4</sub> +H		CH <sub>4</sub> H	Metan Hidrojen	0.65(Koike ve Morinaga, 1981)	12.7(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etan	14.1(Suzuki ve Maeda, 1977)	11.5(Franklin ve ark., 1969)
29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ↔ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Propil	0.25(Chen ve ark., 1975)	8.1(Franklin ve ark., 1969)
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> ↔ H+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H	Etil Radikali Hidrojen	0.46(Chen ve ark., 1975)	8.4(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
31	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H+H		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H	Asetilen Hidrojen	0.48(Chen ve ark., 1975)	11.4(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)
32	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Asetilen H Molekülü	0.52(Chen ve ark., 1975)	11.4(Franklin ve ark., 1969) 15.37(Bleakney, 1932)
33	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> ↔ CH <sub>3</sub> +H		CH <sub>3</sub> H	Metan Hidrojen	0.31(Mansha ve ark., 2010)	9.8(Franklin ve ark., 1969) 13.6(Franklin ve ark., 1969)

Üç ayrı dalgaboyunda alınan kütle spektrumlarından bütan izomerlerindeki birincil ayrışma kanallarının bütün yapıdan bir (2) etiketli C-CH<sub>3</sub> bağının kırılması sonucunda CH<sub>3</sub> kısmının (M-CH<sub>3</sub>) kopması ve m/z 43 amu kütesine sahip CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> yapısını oluşturması sürecinin gerçekleştiği kolayca görülebilmektedir. Bu açılan kanalın hem bütan molekülü, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, hemde bütan moleküler iyonu, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, için birincil ayrışma kanalı olduğu literatürden bilinmektedir. Dolayısıyla, söz konusu bağın kırılması sonrasında m/z 43 değerinde C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> ve m/z 15 değerinde CH<sub>3</sub><sup>+</sup> iyon pikleri kütle spektrumlarında dominant pikler olarak ortaya çıkmaktadır.

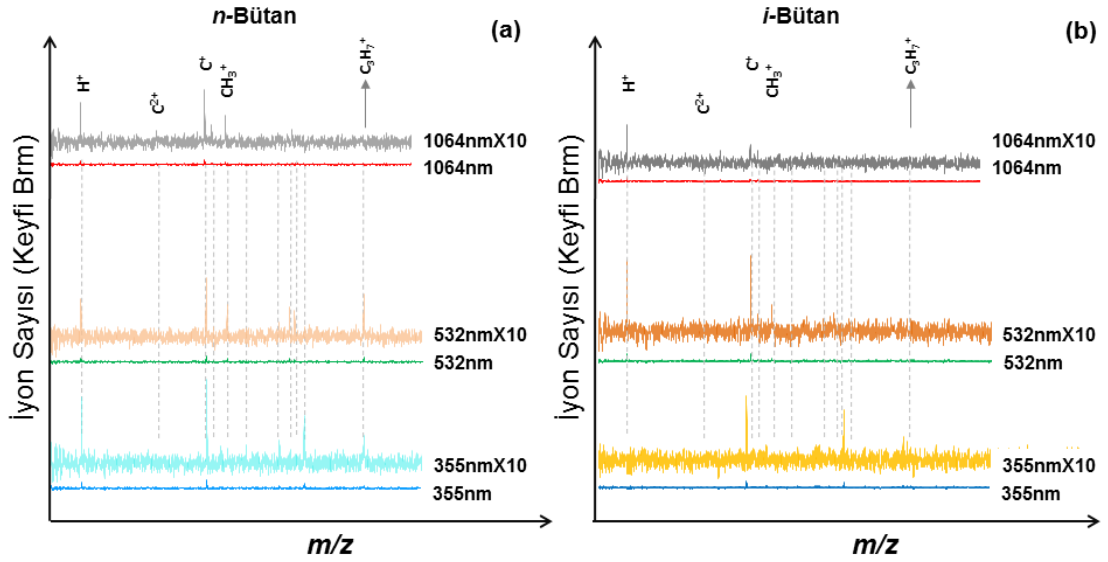
Her üç dalga boyunda elde edilen spektrumlardan her iki izomer içinde çok küçük bir ana iyon pikini elde edilebildiği görülmüştür ve Şekil 3.2 ile ortaya konulmaktadır. Bunu yanı sıra, m/z 57 kütle biriminde oldukça anlamlı bir hacme sahip bir pik elde edilmektedir ve bu pikin denk(3.3) üzerinden bir H kaybı sonucunda elde edilen C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> iyonunun üretildiğini ifade etmektedir. Şekil 3.3(a) *n*-bütan ve (b) *i*-bütan için sırasıyla alttan yukarı doğru 355 nm, 532 nm ve 1064 nm dalga boylarında ve minimum laser enerjileri kullanılarak alınan spektrumları göstermektedir. Spektrumların alınmasında kullanılan laser enerjileri, en küçük sinyal elde edilecek şekilde ayarlanarak alınmıştır. 1064 nm ve 532 nm dalgaboyu fotonları kullanılarak en düşük laser enerjilerinde, H<sup>+</sup> ve C<sup>+</sup> iyon pikleri eş zamanlı olarak ve kütle spektrumunda belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Ana iyon, m/z 58, gözlenmezken büyük parça iyon pikleri gözlenmiştir. Kütle spektrumlarında gözlenen bu kütle desenleri, bu dalga boylarında en olası birincil ayrışma kanallarının açıldığı ve büyük miktarda küçük kütleli iyon piklerinin ortaya çıkmasından net bir şekilde görülebilmektedir. Şekil 3.3(a) ve 3.3(b) ile verilen bu durum, (1)&(2) numaralı C-C bağlarının ve C-H bağının eşzamanlı olarak kırıldığını ifade etmektedir. Aynı zamanda, spektrumlardan, bu aşamadaki baskın sürecin nötral molekülün küçük kütleli parçalar üretmek üzere ayrıştığını göstermektedir.

355 nm dalgaboyunda ise, minimum laser gücü kullanıldığında, relatif olarak çok büyük bir C<sup>+</sup> piki C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> iyon piki ile hacimsel olarak yarışmasına ortaya çıkmaktadır. Bu durumda, 355 nm dalgaboyunda H kayıp kanalının açılma olasılığı çok küçük görünmektedir, ancak 532 nm ve 1064 nm dalga boylarında bu kanalın açılma olasılığı her iki izomer için de çok daha yüksek görünmektedir.

Deneysel veriler farklı günlerde olmak üzere, birçok deneysel çalışma yapılarak elde edilmiştir. Dolayısıyla, bu tez içerisinde bazı yerlerde de detaylıca açıklandığı gibi, her numune değiştirmenin yanı sıra her dalgaboyu değişikliğinin yapılması sonrasında demet pozisyonu, laser uygulama şartları, laboratuvar ortamı vb. parametrelerde kısmen



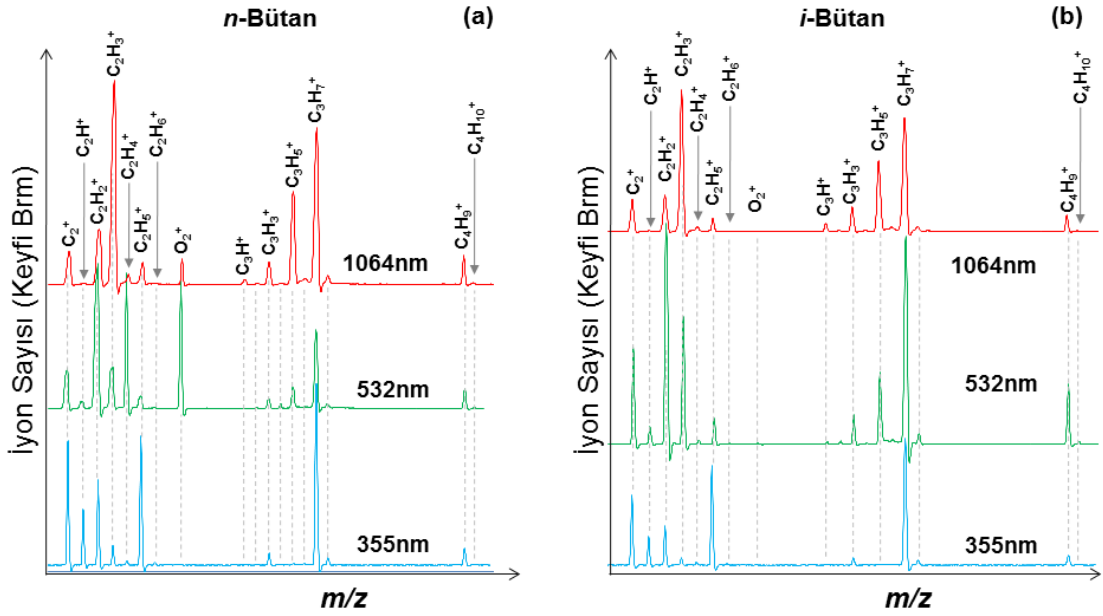
değişiklikler olmaktadır. Dolayısıyla, 532 nm ve 1064 nm dalgalı boylarında alınan *n*-bütan kütle spektrumlarında safsızlıkların oluşması nedeniyle küçük bir  $O_2^+$  iyon piki ortaya çıkmaktadır. Aynı problemden 355 nm’de her iki izomerden alınan kütle spektrumlarında bahsetmek oldukça zordur.



**Şekil 3.3:** ( $C_4H_{10}$ ,  $m/z$  58) izomerlerinin minimum laser enerjisi kullanılarak 355 nm, 532 nm ve 1064 nm dalgalı boylarının her biri ile alınan TOF kütle spektrumları gösterilmektedir. Her bir spektrumun 10 katı alınan spektrum gösterilmektedir. Relatif iyon miktarı  $m/z$  oranına göre çizilmiştir.

Şekil 3.4, Şekil 3.2 ile verilen kütle spektrumlarının büyük kütle bölgelerini vermektedir. Her iki şekilde de her iki izomer için üç ayrı dalgalı boyunda elde edilen spektrumlar ortaya konmaktadır. Şekil 3.2 ve 3.4 ile verilen spektrumlarda çok küçük bir ana moleküler iyon gözlenmektedir. Yine aynı spektrumlar incelendiğinde  $C_4H_n^+$  iyon grubunun H kayıp kanalının açıldığını ifade eden  $C_4H_9^+$  iyon piki haricindeki hiç bir üyesi belirlenmemektedir. Spektrumlarda açık olarak gözlenen  $C_3H_n^+$  pik grubu bu iki izomerin dalgalı boyuna bağlı olarak alınan spektrumlarında oldukça anlamlı ve açıklanabilir bilgiler ortaya koymaktadır. Oldukça küçük bir  $C_3^+$  iyon pikinin 355 nm dalgalı boyu kullanıldığında ortaya çıktığını belirtmekte fayda vardır.

Bütan molekülünün izomerlerinden elde edilen kütle spektrumlarındaki kütle desenlerinin dalgalı boyuna bağlılığının Şekil 3.4 ile verilen  $C_2H_n^+$  ve  $C_3H_n^+$  iyon gruplarına uygun olarak tartışılabilmesine vurgu yapmak anlamlı olacaktır. Üç dalgalı boyunda elde edilen ve Şekil 3.4 ile verilen spektrumlardan net olarak görüldüğü gibi,  $C_2H_3^+$  iyon piki 1064 nm dalgalı boyu kullanıldığında her iki izomer için de baskın pik halini almaktadır. Bu dalgalı boyunda, her iki izomerin de  $C_2H_n^+$  iyon grubu için  $C_3H_n^+$  iyon grubunda olduğu gibi benzer bir desen ortaya koymaktadır ( $n=1, 2, 3, 4, 5$ ).



**Şekil 3.4:** 355 nm, 532 nm ve 1064 nm dalgaboylarında elde edilen (a) *n*- ve (b) *i*-bütan kütle spektrumlarının büyük kütle bölgeleri görülmektedir. Spektrumlar birbirine yakın laser enerjileri kullanılarak elde edilmiştir. Şekil her iki izomerin dalgaboyuna duyarlılığını net bir şekilde göstermektedir.

Spektrumlarda, 1064 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarından,  $C_2H_n^+$  ( $n=1-5$ ) piklerinin daha güçlü bir şekilde gözlemlendiği ve bu durum daha etkin bir parçalanma sürecinin gerçekleştiğinin bir ifadesi olarak yorumlanabilmektedir. Düşük laser enerjilerinin kullanılması, herhangi bir ana moleküler iyonun dedekte edilmediği ve daha küçük kütleli iyonların ölçüldüğü ortaya konmaktadır. Laser enerjisi artırılırken, ana moleküler iyon gözlenmeye başlanmaktadır. Dolayısıyla, laser enerjinin küçük olduğu bölgelerde görünür hale gelen moleküler ana iyon, laser enerjisi arttırıldığında daha geniş hale gelmemektedir, değişmez kalmaktadır. Bu durum, moleküler ana iyonun belli laser enerjisinden sonra laser fotonlarını soğurarak parçalanabileceğinin bir işareti olarak vurgulanabilmektedir.

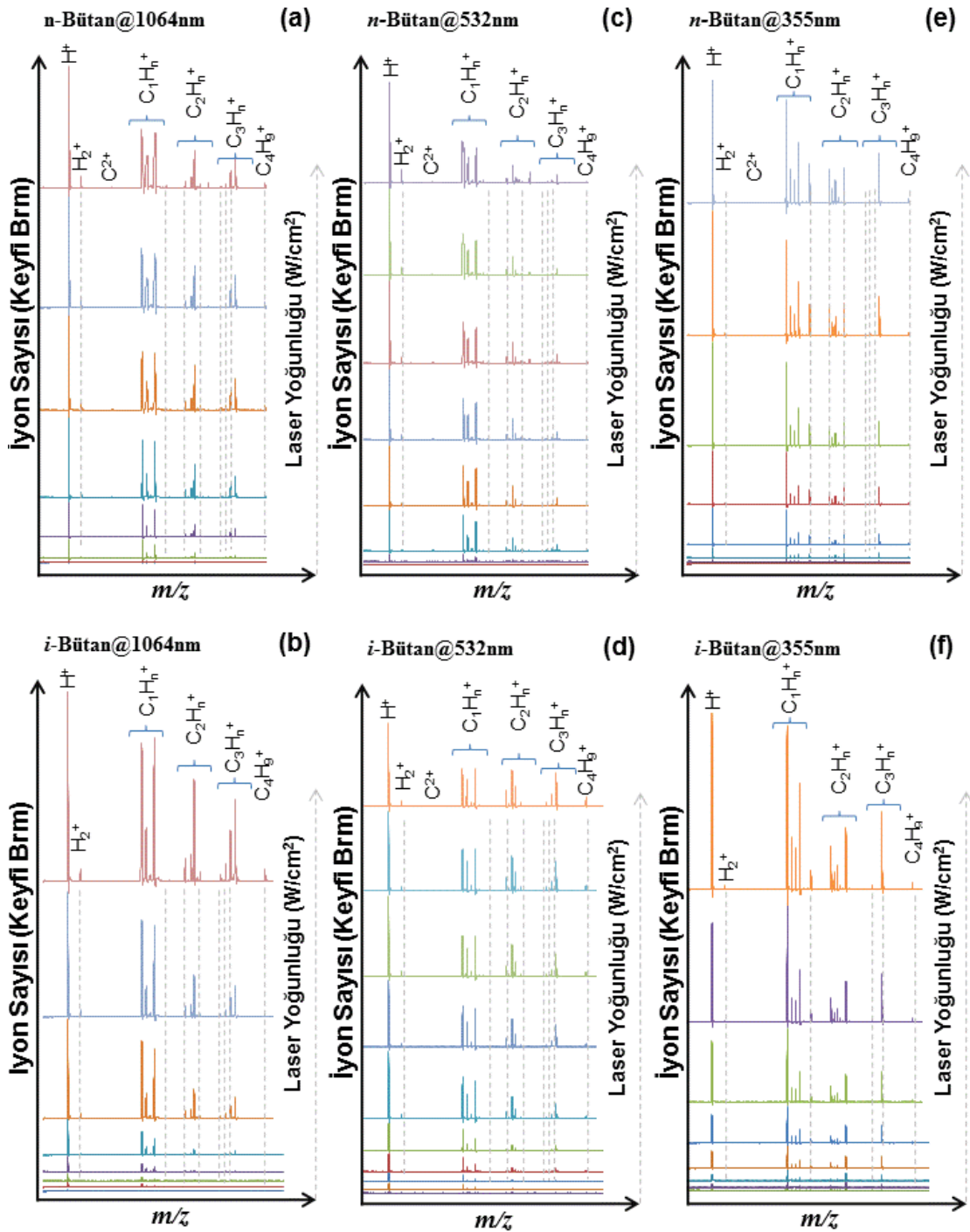
1064 nm ve 532 nm dalgaboyları kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarındaki  $C_2H_n^+$  ( $n=1-5$ ) iyon grubunun karşılaştırılmasında anlamlı bir takım değişiklikler ortaya çıkmaktadır. 532 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarında, gözlenen en büyük pik her iki izomer durumunda da  $C_2H_2^+$  iyon pikidir. Bu durum, iki adet  $CH_3^+$  iyonunun koptuğu anlamına gelmektedir. Bu durum, *n*-bütan durumunda (2) bağının 532 nm dalgaboyunda güçlü bir soğurmaya sahip olduğu anlamına gelmektedir. Fakat bu pik 1064 nm ve 355 nm dalgaboylarında oldukça küçüktür.

Şekil 3.5(a) ile (b) ve Şekil 3.6(a) ile (b) sırasıyla *n*- ve *i*-izomerleri için 1064 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarının pik desenlerinin ve her bir pikin laser puls enerjisine bağlı değişimini göstermektedir. Deneyler laser gücü değiştirilerek ortaya konmuş ve her bir laser gücünde alınan spektrumlar dijital ortama kaydedilmiştir. Laser gücü M-935-10 model bir yüksek laser güç düşürücüsü kullanılarak kontrol edilmiştir. Puls enerjisi bir 1918-C model güç ölçer ve P818 model bir güç dedektörü kullanılarak ölçülmüştür.

Şekil 3.5 ile ortaya konan spektrumlardan, denk.(1.1), (1.2) ve (1.3) ifadeleriyle verilen baskın birincil ayrışma kanallarının her üç dalgaboyunda da  $H^+$  and  $C_4H_9^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $C_3H_7^+$  ve  $C_2H_5^+$  iyon piklerini üretecek şekilde açıldığını söylemek oldukça anlamlı olur. Bu ürünlerin ortaya konabilmesi için hem bazı C-C hemde bazı C-H bağlarının kırılması gerektiği bilinmektedir ve bu bağ kırılmalarının gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Diğer taraftan, kütle spektrumlarındaki  $C_2H_n^+$  iyon grubunda dalgaboyuna bağlı olarak gözlenen temel değişikliklerin detaylıca tartışılması anlamlı olacağı kanaatindeyim. Yani, 355 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarının  $C_2H_n^+$  ( $n=1-5$ ) iyon grubundaki en güçlü pik  $C_2H_5^+$  iyon pikidir. Bu durum, denk.(1.2) ile verilen birincil ayrışma kanalının Şekil 1.1 ile verilen (1) C-C bağının kırılması yoluyla açıldığını ifade etmektedir. Bu kanalın açılması *n*-bütan için iki adet  $m/z$  29( $C_2H_5^+$ ) üretebilmektedir.  $m/z$  27 ( $C_2H_3^+$ ) ve  $m/z$  28 ( $C_2H_4^+$ ) kütle değerlerin hemen hemen hiç bir iyon ölçülmemekte veya çok az sayıda iyon ölçülebilmektedir. Bu durum, 532 nm ve 1064 nm dalgaboylarında alınan spektrumlarda gözlenen kütle desenine zıt bir durum ortaya koymaktadır. 355 nm, 532 nm ve 1064 nm dalgaboyları arasındaki diğer bir önemli farklılık,  $m/z$  25 ( $C_2H_1^+$ ) kütle değerinde 355 nm dalga boyu kullanıldığında orta büyüklükte bir pik elde edilebilmekteyken, 532 nm dalgaboyu kullanıldığında çok küçük veya neredeyse kaybolan bir pik gözlenebilmektedir. Fakat 1064 nm dalgaboyu kullanıldığında bu pik tamamen yok olmaktadır. Her üç dalga boyu kullanılarak her iki izomer için elde edilen kütle spektrumlarındaki  $C_2H_n^+$  iyon grubu penceresinden bakmaya devam ettiğimizde, spektrum desenini relatif pik yüksekliklerinin laser gücüne bağlı olarak değişimleri hariç aynı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, *n* ve *i*-bütan izomerlerinin  $C_2H_n^+$  ve  $C_3H_n^+$  iyon gruplarına bağlı olarak net bir farklılık ortaya koymadıkları söylenebilir. Daha küçük kütleli iyon bölgesindeki piklerin farklı ayrışma kanallarından katkı alabilecekleri gerçeğinden, anlamlı bir

yapısal bilgi vermemektedirler. Bu nedenle küçük kütle bölgesini detaylı olarak analiz etmek mümkün olmamakla birlikte anlamsızdır.



Şekil 3.5. *n*- ve *i*-bütan kütle spektrumları (a) ve (b) 1064 nm dalgaboyu kullanılarak, (c) ve (d) 532 nm dalgaboyu kullanılarak, (e) ve (f) 355 nm dalgaboyu kullanılarak laser enerjisi değiştirilerek alınmıştır.

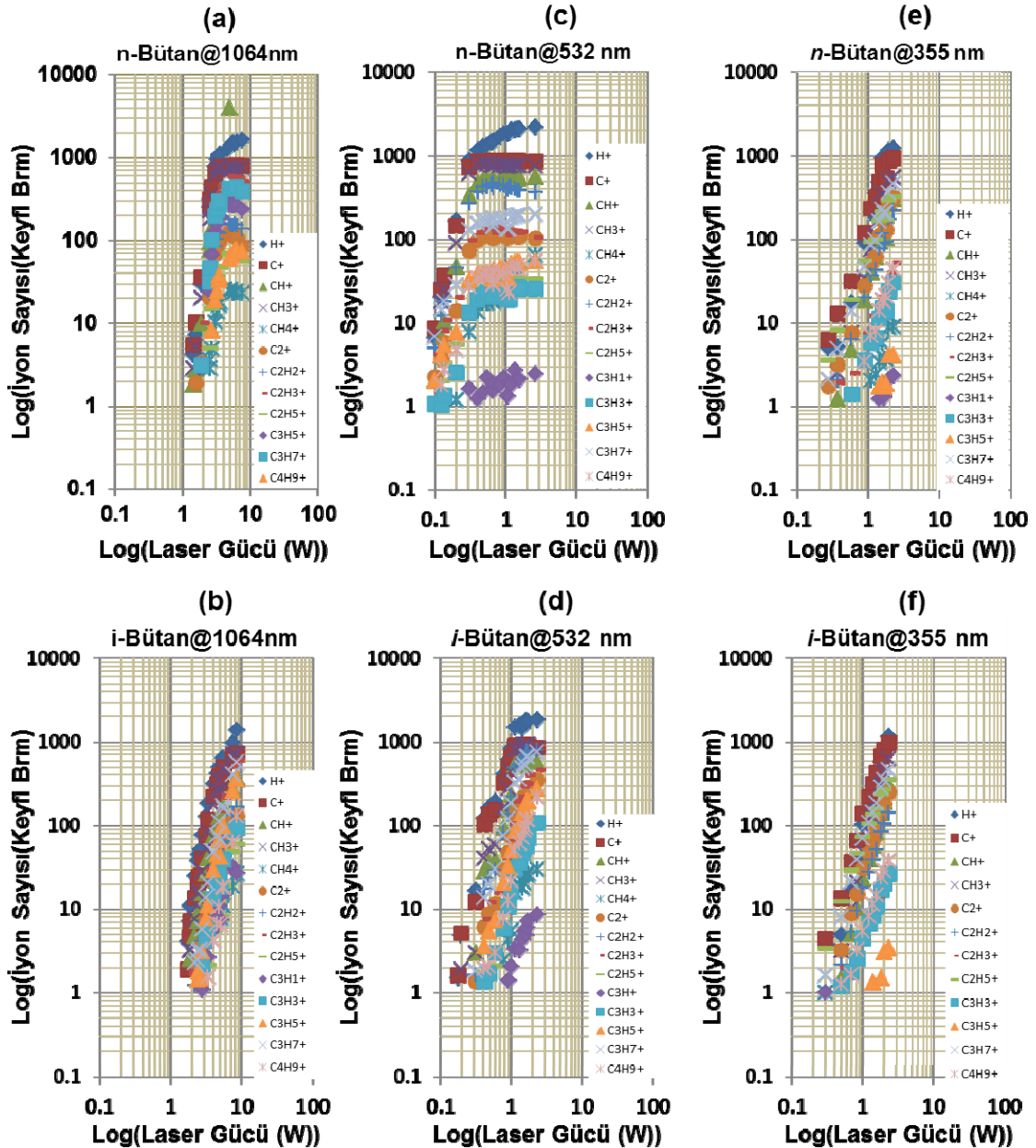
Şekil 3.5(e) ile (f), 355 nm dalgaboyu kullanılarak ve laser puls enerjileri değiştirilerek laser puls enerjisinin fonksiyonu olarak alınan bütanın kütle spektrumlarını göstermektedir. En yüksek laser puls enerjileri kullanıldığında bile

hemen hemen yok denecek kadar küçük bir ana molekül iyonu gözlenmiştir fakat bütün  $\text{CH}_n^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_n^+$  ve  $\text{C}_3\text{H}_n^+$  gibi fragment iyonlar için gözlenen baskın piklerin özellikle  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  ve  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  iyon piklerinin bütün laser puls enerjisi bölgesi boyunca baskın pikler olduğu görülmektedir. Bu durum 532 nm ve 1064 nm dalgaboylarındaki duruma oldukça benzemektedir. En küçük laser puls enerjileri kullanıldığında, laser puls enerjisi artırılırken, görünen ilk pik  $\text{H}^+$  iyon pikidir ve bunu  $\text{C}^+$  iyon piki takip etmektedir. En yüksek laser puls enerjisi kullanıldığı durumda ise,  $\text{C}^+$  iyon piki hala baskın pik konumunu korumaktadır fakat güçlü  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  (m/z 43) piki etkin bir şekilde parçalanmaktadır.

Bu çalışmada ortaya koyduğumuz sonuçlarda, spektrumlardaki  $\text{C}_3\text{H}_n^+$  iyon grubuna dikkat çekmek istiyoruz. Bu grup için göze çarpan kaynak pik  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  pikidir. Bu pik, nötral molekülün denk(1) ile verilen birincil ayrışma mekanizması üzerinden ayrışması sonucunda ortaya çıkan nötral  $\text{C}_3\text{H}_7$  radikalının ekstra foton ya da fotonlar soğurması sonucunda iyonlaşmasıyla elde edilen  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  iyonundan gelmektedir. Spektrumdaki bu grubun en dikkat çekici özelliği, bu gruptaki iyon piklerinden sadece  $\text{C}_3\text{H}_n^+$  (n=1, 3 ve 5) tek değerli n sayıları olan radikal iyonları üretilebilmekte oluşudur. Çift değerli n sayıları için  $\text{C}_3\text{H}_n^+$  (n=2, 4) grup üyeleri hemen hiç veya algılanma sınırlarına yakın sayılarda üretilebilmektedir. Diğer bir değişle detaylandırılacak olursak,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_1^+$  ve  $\text{C}_3^+$  pikleri 1064 nm dalgaboyunda güçlü bir şekilde gözlenmektedir. Fakat,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  ve  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  pikleri 532 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen spektrumlarda gözden kaybolmaktadırlar. 355 nm dalgaboyu kullanılarak alınan spektrumlarda, güçlü bir  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  iyon pikiyle birlikte sadece  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  ve  $\text{C}_3^+$  iyon pikleri gözlenmektedir. Spektrumlardan ortaya konabilecek en önemli sonuçlardan biri ise  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  iyon pikinde anlamlı bir parçalanma sürecinin gözlenememesidir. Laser yoğunluğu artırılırken, bu pikin hacminden parça yapıların piklerindeki artışa paralel bir artış görülmektedir.

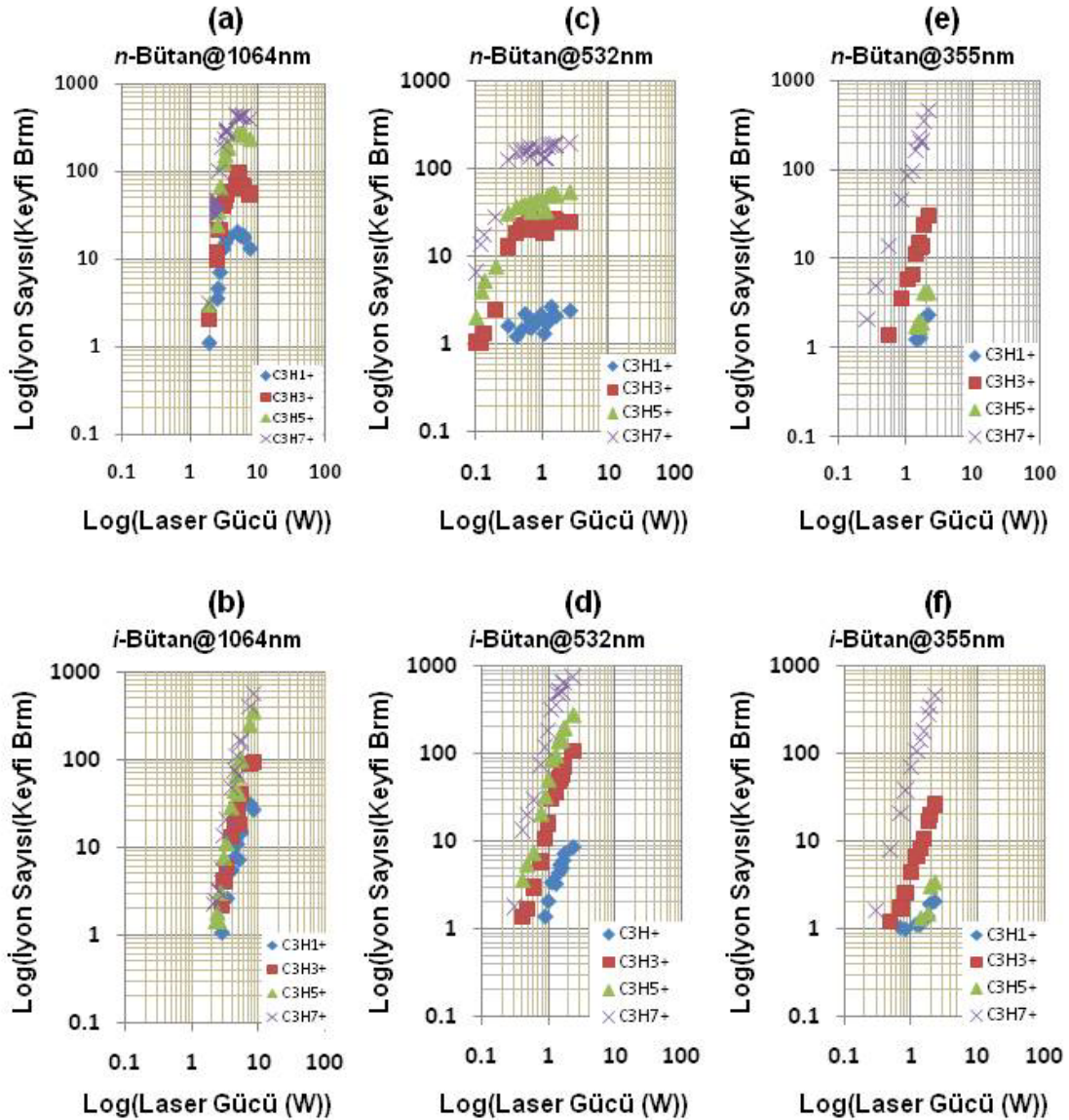
Bütün molekülünün izomerlerinin kütle spektrumlarında, molekülün dalgaboyuna bağlılık gösterdiği önemli ölçüde ortaya konmaktadır. Özellikle,  $\text{C}_3\text{H}_n^+$  iyon grubundaki farklı kütleli piklerin iyon sayılarının birbirine oranı penceresinden bakıldığında bu göze çarpmaktadır. Bu grubun hemen hemen bütün üyelerinin  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  manifoldundan geldiği,  $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$  veya  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  manifoldlarından gelmediği gözönüne alınmaktadır. Bu durum her bir dalgaboyu için yapılan çalışmalardan elde edilen spektrumlardan net bir şekilde görülmektedir. Özellikle, her bir dalgaboyu için, tartışmalar  $\text{C}_3\text{H}_n^+(n=1\rightarrow6)/\text{C}_3\text{H}_7^+$  oranı irdelenerek ortaya konabilir. 1064 nm

dalgaboyunda, *n*-bütan durumunda  $C_3H^+$ ,  $C_3H_3^+$  ve  $C_3H_5^+$  pikleri için  $C_3H_1^+/C_3H_7^+ = 0.113$ ,  $C_3H_3^+/C_3H_7^+ = 0.307$ ,  $C_3H_5^+/C_3H_7^+ = 0.771$  olarak hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla 532 nm dalgaboyunda 0.011, 0.145 ve 0.370 ve 355 nm dalgaboyunda 0.005, 0.066 ve 0.09 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra, 355 nm dalgaboyunda, sadece  $m/z$  39 ( $C_3H_3^+$ ) piki anlamlı bir veri olarak ölçülebilmektedir. Anlamlı bir pik serisinin bu dalgaboyunda gözlenmemesinde, etkin bir ayrışma sürecinin gerçekleşmediği anlamına gelebilir.



Şekil 3.6: *n*- ve *i*-bütan molekülünden elde edilen laser kütle spektumlarını laser gücüne bağlılığı görülmektedir. (a) ve (b) 1064 nm, (c) ve (d) 532 nm, (e) ve (f) 355 nm dalgaboyu laser kullanılarak *n*- ve *i*-bütan izomerleri için alınmıştır. Grafikler log-log skalasında çizilmiştir. Yatay eksen laser yoğunluğunu ve dikey eksen iyon sayısını ifade etmektedir. Grafiklerdeki eğimler, ilgili iyonların elde edilebilmesi için gerekli iyon sayısını ifade etmektedir.

Şekil 3.7’de  $C_3H_7$  nötral molekülünün çok fotonlu iyonlaştırılması sonucunda elde edilen  $C_3H_7^+$  radikal iyonunun parçalanmasıyla elde edilen iyon sayısındaki değişimin laser gücüne bağlılığı görülmektedir. (a) ve (b) 1064 nm, (c) ve (d) 532 nm, (e) ve (f) 355 nm dalgaboylarında elde edilen *n*- and *i*-bütan iyon sayılarındaki laser yoğunluğuna bağlı olarak gerçekleşen değişimleri göstermektedir. Grafikler log-log skalasında çizilmiştir. Yatay eksen laser yoğunluğunu ve dikey eksen iyon sayısını ifade etmektedir. Grafiklerdeki eğimler, ilgili iyonların elde edilebilmesi için gerekli iyon sayısını ifade etmektedir.



Şekil 3.7:  $C_3H_7$  nötral molekülünün laser yoğunluğuna bağlı iyon sayısındaki değişim görülmektedir.

Literatür çalışmalarımızdan elektron demeti kullanılarak bütan molekülünün iyonlaştırılması ve kütle spektrometrisi kullanılarak incelenmesi son zamanlarda ortaya

konan çalışmalarla tartışılmıştır. Bu çalışmalarda, 25 eV, 40 eV ve 70 eV enerjili elektronlar kullanılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, ortaya konan kütle spektrumlarında  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  ve oldukça küçük bir ana moleküler iyon elde edilmiştir fakat  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_1^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_1^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4^+$  iyon pikleri gözlenememiştir. Bu sonuçlar bizi bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlarla bazı benzerlikler ortaya koymaktadır. Özellikle bizim sonuçlarımızda  $\text{C}_3\text{H}_n^+$  ( $n=2, 4$ ) pikleri gözlenmemekte ve  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  ile karşılaştırmalı olarak çok küçük bir  $\text{C}_3\text{H}_6^+$  piki gözlenmiştir. Bu pik  $m/z$  42 ( $\text{C}_3\text{H}_6^+$ ) radikal iyonu olarak dedekte edilmektedir ve aynı zamanda Hoffmann and Stroobant (2007) tarafından  $\text{C}_3\text{H}_6^+$  olarak yorumlanmıştır. Hoffmann ve Stroobant (2007) tarafından verilen bu sonuçlar oransal olarak Pothireddy (2003) tarafından verilen sonuçlarla oldukça benzer bir yapıdadır. Aynı zamanda  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  iyon piki Hoffmann ve Stroobant (2007) tarafından tartışılmış ve numunenin *i*-bütan olamayacağı sonucu ortaya konmuştur, yani; bu numunenin *n*-bütan olması gerektiği sonucuna varmıştır. Bizim ortaya koyduğumuz bu çalışmada, numunenin kimliğinden emin olup, sağlıklı bir şekilde karşılaştırma yapabilmek için, herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmayacak şekilde 99.99% saf bütan izomerleriyle çalışılmıştır. Numunelerin *n*-bütan veya *i*-bütan olup olmadıklarından emin olmak için ticari olarak Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada bu şartlarda elde ettiğimiz sonuçlara göre, 355 nm dalgaboyu kullanılarak her iki izomerden elde edilen spektrumlarda görüleceği gibi  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  iyon piki  $\text{C}_2\text{H}_n^+$  grubunun en büyük piklerinden bir tanesidir.

$\text{C}_3\text{H}_7$  molekülü veya  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  moleküler iyonu üzerinde bazı detaylı çalışmalar literatürde ortaya konmuştur.  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  iyonundan denk.(3.1) ifadesine uygun  $\text{H}_2$  kayıp kanalı Hudson ve ark.(2003) tarafından ortaya konmuştur



Bu durumda,  $\text{C}_3\text{H}_7$  nötral fragmentinin üretildiğini (Oehlschlaeger ve ark., 2004) ve daha sonra  $\text{C}_3\text{H}_7 + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^+ + e^-$  (Hudson ve ark., 2003) mekanizması üzerinden iyonlaştırıldığını, yani bir DI sürecinin gerçekleştiğini açık olarak söyleyebiliriz. Bu süreç sonunda elde edilen  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  iyonunun parçalanarak  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  ve  $\text{C}_3\text{H}_1^+$  fragment iyonlarını verdiğini net olarak ortaya koyabilmektedir. Yine literatürden elde



edilen verilere göre  $C_3H_7$  radikali oldukça kararlı bir yapıya sahipken (Fan ve Pratt, 2005),  $C_3H_7^+$  iyonu oldukça kararsız bir yapıdadır (Dyke ve ark., 1985). Aynı zamanda,  $C_3H_7$  radikalinden  $C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$  yoluyla H kayıp mekanizması neredeyse imkansız bir mekanizmadır çünkü bu radikalın iç enerjisi oldukça küçüktür ve bu durum literatürde detaylarıyla  $C_3H_7I \rightarrow C_3H_7 + I$  mekanizması üzerinden tartışılmıştır (Fan ve Pratt, 2005). Taban enerji seviyesinde bulunan nötral propel radikalının iyonlaşma enerjisi 7.43 eV (Stevens ve ark., 2010) olarak verilmektedir. Dolayısıyla, sekiz foton 1064 nm, dört foton 532 nm ve üç foton 355 nm laser fotonlarının soğurulması propil radikale iyonlaştırılması için yetecek kadar büyük bir enerji vermektedir ve propil radikal iyonu kolayca üretilmektedir. Üretilen bu  $C_3H_7^+$  iyonu tarafından ekstra foton veya fotonlar soğurulmaya devam etmekte ve sonuç olarak  $C_3H_7^+$  iyon kolayca  $C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_5 + H_2$  (Fan ve Pratt, 2005) mekanizması üzerinden bir  $H_2$  kaybına uğramaktadır. Bu durumlar tam olarak bizi bu çalışmada ortaya koyduğumuz verilerle uyumlu bir görüntü sergilemektedir.

$C_3H_7$ ,  $C_3H_5$ ,  $C_3H_3$ ,  $C_3H$  radikallerinin ayrışmalı iyonlaşması veya reaksiyon mekanizmalarının tamamı yanma ve yağ kimyası için oldukça önem arz etmektedir. Bu radikallerin ayrışmalı iyonlaşması veya bu radikallerin iyonik yapılarının fragmentasyonu üzerine sistematik bir sonuç yorum yapılmıştır.  $C_3H_7$  radikalının ayrışmalı iyonlaşması Noller ve Fischer (2007), Fan ve Pratt (2005) tarafından yakın zamanda ayrı ayrı ortaya konmuştur ve  $C_3H_5$  için detaylı bir çalışma ortaya konmuştur (Deyerl ve ark., 1999(a); Gladstone ve ark., 1996)  $C_3H_3$  radikalının reaksiyon mekanizmaları da bazı çalışmalarda tartışılmıştır (Deyerl ve ark., 1999(b); Vereecken ve ark., 1998). Söz konusu olan radikallerin her birisi çalışmamızda gözlenmiş ve Şekil 3.4 ve 3.5 ile detaylıca tartışılmıştır. Çalışmamızda elde edilen ve tartışılan sonuçlar literatürde tartışılan fragmentasyon desenleriyle tamamen paralel bir görüntü ortaya koymaktadır.  $C_3H_3$  radikalının çoğunlukla  $H_2C^{\bullet} - C \equiv CH$  yapısında bulunduğu bilinmektedir ve kolayca  $CH_2$  kısmını kaybederek  $C_2H^+$  iyon pikinin üretimine yol açar. Bu iyon piki her iki izotop durumunda da 1064 nm dalgaboyunda hemen hemen hiç görünmeyecek kadar küçüktür fakat 355 nm ve 532 nm dalgaboylarında gözlenebilir pik vermektedir. Vereecken ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmada  $C_3H_3$  radikalinde diğer bir  $C_3H_3 \rightarrow C_2H_2 + CH$  ayrışma veya yeniden düzenlenme mekanizmasını önerdi. Bu ayrışma veya yeniden düzenlenme mekanizması bu çalışmada yorumladığımız sonuçlara paralel bir durum ortaya koymaktadır. Şekil 3.4'de ortaya koyduğumuz

sonuçlarda,  $C_2H_n^+$  grubunun özellikle iki kısa dalgaboylarında en güçlü üyelerinden birisi  $C_2H_2^+$  iyon pikidir fakat 1064 nm dalgaboyunda en güçlü piklerden birisi  $C_2H_3^+$  iyon pikidir. Vereecken ve ark.(1998) tarafından ortaya konan teorik çalışmada  $C_3H_2^+$  ve  $C_3H_1^+$  iyon piklerinin  $C_3H_3$  radikalinden H ve  $H_2$  kayıp kanallarının açılması sonucunda elde edilebileceğini önermiştir. 532 nm dalgaboyunda alınan *i*-bütan molekülünün kütle spektrumunda çok küçük bir  $C_3H_2^+$  iyon piki görülmesine karşın diğer dalgaboylarında alınan spektrumlarda ve *n*-bütan spektrumlarında bu pik tamamen yok olmuş durumdadır.  $C_3H_1^+$  piki 1064 nm dalgaboyunda her iki izomerin kütle spektrumunda da görülmektedir, buna karşın 532 nm ve 355 nm dalgaboylarında alınan kütle spektrumlarında  $C_3H_1^+$  iyon piki gözlenmemiştir.

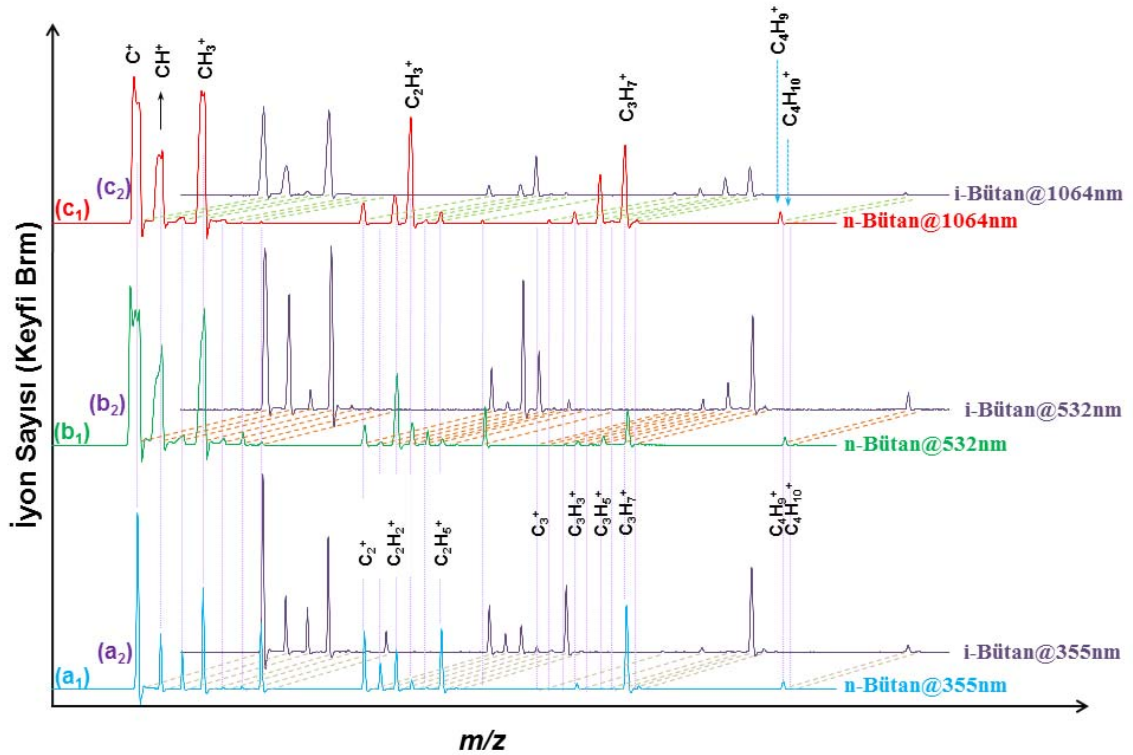
$C_3H_7^+$  manifoldundan gelen  $C_3H_5^+$ ,  $C_3H_3^+$  ve  $C_3H_1^+$  iyon piklerine laser yoğunluğuna bağlılığı Şekil 3.7'de görülmektedir ve farklı izomerler için farklı dalga boylarında alınan kütle spektrumlarındaki iyon piklerinin benzer güçte yoğunluk ortaya koyması, sadece 355 nm dalgaboyunda alınan *i*-bütan kütle spektrumu farklı, oldukça ilgi çekicidir. Sonuçların bu karakteri aynı kaynaktan geldiğinin bir göstergesi olarak yorumlanmaktadır (Kilic ve ark., 1997). Bu sonuç,  $C_3H_5^+$ ,  $C_3H_3^+$  and  $C_3H_1^+$  piklerinin  $C_3H_7^+$  iyonunun parçalanması sonucu üretildikleri sonuç yorumunu destekler niteliktedir. Şekil 3.7(f)'de gösterilen spectrum piklerin laser yoğunluğuna bağlılığının birbirine benzemediğini ortaya koymaktadır ve bu durumun nötral  $C_3H_7$  radikalinin ayrışabileceği veya  $C_3H_7$  radikalının ayrışması ile birlikte eşzamanlı olarak  $C_3H_7^+$  iyonunun parçalanması süreçlerinin bir karışımının da gerçekleşebileceğine bir işaret olarak yorumlanabilecektir.

Üç dalgaboyundaki laser yoğunluğuna bağlılıklar Şekil 3.6 ve 3.7'de görüldüğü gibi iyon sayılarının bazı farklı davranışlarını göstermektedir ve yüksek laser güç yoğunluklarındaki doyum etkilerinin spektrumları etkilediği açık olarak görülmektedir. Fakat Şekil 3.6 ve 3.7'den doyum etkisinin *n*-bütanda *i*-bütana göre çok daha belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Her bir dalgaboyunda her bir izotop için alınan spektrumlardaki iyon pikleri için çizilen eğimler iyonlaşma sürecinin çok fotolu iyonlaşma sürecini desteklemektedir. Fakat, yüksek laser yoğunluklarında, özellikle 1064 nm ve 532 nm dalgaboylarında, iyon piklerinin laser yoğunluğuna bağlılık eğrileri daha düşük foton sayısına gereksinim duyulduğunu ifade etmektedir. Her iki izomer için gözlenen bu durum güçlü bir doyum etkisinin bir ifadesi olarak yorumlanmaktadır (Kilic ve ark., 1997).

#### 4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Laser kütle spektrometrisi (LMS) bütan molekülünün izomerlerine 1064 nm, 532 nm and 355 nm dalgaboylarında  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> yoğunluk değerlerine yakın laser yoğunluklarında uygulanmıştır. Literatürden, bütan molekülünün ayrışmalı iyonlaşması veya yeniden düzenlenme mekanizmalarının tanımlanması amacıyla yapılan birçok çalışmanın nötral bütan molekülünden ziyade moleküler iyonla ilgilenmekte olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmada elde edilen sonuçların yorumlanmasında bütan iyonunun fragmentasyonu da gözönüne alınmıştır. Bütan moleküler iyonunun yeniden düzenlenmesindeki birincil süreçlerin açıklanması son yüzyıl boyunca yaygın olarak çalışılmaktadır. Öncelerde yapılan çalışmalarda, çeşitli gruplar tarafından dört temel ayrışma süreci ortaya konmuştur. Bu temel ayrışma süreçleri bütan molekülü içinde önerilmiştir (Marinov ve ark., 1998; Bhargava ve ark., 1998; Stevenson, 1951; Wang ve Vidal, 2002; Walker ve Tsang, 1990; Miyazaki ve ark., 1964; Yoon ve ark., 2009; Fukui ve ark., 1960; Hansen ve ark., 2009; Robinson ve ark., 2003, Robinson ve ark., 2004; Abouelaziz ve ark., 1993; Kameta ve ark., 2002; Cool ve ark., 2005a; Hansen ve ark., 2007; Cool ve ark., 2007; Koizumi, 1991; Rasmussen ve ark., 2005, Cool ve ark., 2003; Cool ve ark., 2005b; McEnally ve ark., 2006; Wang ve ark., 2007; Alkorta ve Elguero, 2006; Gribov ve ark., 2003; Gobeli ve ark., 1985).

Bu çalışmada, bütan molekülünün izomerlerinin ayrışmalı iyonlaşma dinamiklerini ortaya koymak amacıyla detaylı deneysel çalışmalar ortaya konulmuştur ve Şekil 3.8’de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Sonuçların detayları yukarıda Şekil 3.2-3.7’de verilmiştir. Şekil 3.8 sonuç-yorum için özet ve her bir dalgaboyunda her iki izomer için detaylı bir karşılaştırma olarak verilmektedir. Genel olarak, bütan izomerlerinin herhangi bir dalgaboyundaki karşılaştırılması önemli bir fark ortaya koymamaktadır. Çünkü molekülün elektronik olarak uyarılmasından ve iyonlaştırılmasından önce muhtemelen hızlı bir izomerizasyon gerçekleşmektedir. Bu hızlı izomerizasyon yorumuna, özellikle 355 nm dalgaboyunda alınan spektrumun 532 nm ve 1064 nm dalgaboylarında alınan spektrumlarla karşılaştırma sonucunda varılmaktadır.



**Şekil 3.8:** Bütan molekülü izomerlerinin kütle spektrumları görülmektedir. (a) 355 nm, (b) 532 nm ve (c) 1064 nm dalgaboylarında alınmış ve (a<sub>1</sub>), (b<sub>1</sub>) ve (c<sub>1</sub>) sırasıyla 355 nm, 532 nm ve 1064 nm dalgaboylarında alınan *n*-bütan spektrumlarını göstermekteyken taken, (a<sub>2</sub>), (b<sub>2</sub>) ve (c<sub>2</sub>) aynı dalgaboylarında alınan *i*-bütan spektrumlarını göstermektedir.

Bütan izomerlerinin yeniden düzenlenmesi bu moleküllerdeki reaksiyon mekanizmalarının başlatılması aşamasında çok önemlidir. Bu düzenlenme süreçleri izomerizasyon olarakta gerçekleşebilmektedir (Chen ve ark, 1975; Benson ve O'Neal, 1970). Bu noktada, normal olarak bu iki izomerdeki ayrışma ve iyonlaşma kanalları Şekil 1.1'de verilen farklı geometrilere uygun olarak farklı olmalıdır, fakat yukarıda anlatılan ve üç ayrı dalgaboylarında iki izomer için alınmış olan kütle spektrumlarının aynı olduğu açık olarak görülebilmektedir. Bu gerçekten süpriz olarak algılanabilir fakat Chen ve ark.(1975), bütan molekülünün izomerizasyon mekanizmasını detaylarıyla tartışmıştır ve bu çalışmada kullanılan herhangi bir dalgaboyunda bir foton tarafından taşınan enerjinin küçük bir kısmı bütan molekülünün  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \leftrightarrow i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (0.09 eV) mekanizmasıyla izomerizasyonuna sebep olduğunu ortaya koymuştur. Şekil 3.2, her bir dalgaboyuna ait sadece bir tek foton tarafından taşınan enerjinin bu molekülün izomerizasyon sürecini başlatabileceğini ifade etmektedir. Bu durum 532 nm ve 1064 nm dalgaboylarında elde edilen sonuçların karşılaştırılmasından görülememektedir. Fakat bu dalgaboylarında elde edilen sonuçların 355 nm dalgaboyu

kullanılarak elde edilen spektrumla karşılaştırıldığında bu etki açık olarak görülebilmektedir. 355 nm dalgaboyunda, Şekil 1.1(b) ile verilen *i*-bütan molekülünde gözlenen temel ayrışma süreçlerinin bir sonucu olarak  $C_2H_5^+$  ( $m/z$  29) iyonu gözlenmektedir. Bu iyon piki her iki izomerden elde edilen kütle spektrumlarındaki baskın piklerden bir tanesidir ve bu pik *n*-bütandan gelen bir birincil süreç ürünü olmasına karşın *i*-bütandan birincil ayrışma süreçlerinin sonucu olan bir ürün değildir. Bu durumda, *i*-bütan molekülünün *n*-bütan yapısına izomerizasyonu, *i*-bütan molekülünün ayrışma ve iyonlaşma süreçlerinden daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna varmamızı gerektirmektedir.

Bütan molekülünün izomerizasyonu yakın zamanlarda literatürde verilen bazı çalışmaların konusu olmuştur (Surla ve ark.,2004; Adeeva ve ark., 1997). Fakat bildiğimiz kadarıyla, *i*-bütan  $\Leftrightarrow$  *n*-bütan izomerizasyon sürecinin hayat süresi ile ilgili herhangi bir data literatürde mevcut değildir. 5 ns laser pulsları kullanılarak ortaya konan bütün bu deneysel çalışmaların sonuçları olarak ortaya konan süreçler bu noktada “*bütan molekülünün izomerizasyon hayat süresinin*” 5ns ile karşılaştırılabilir boyutlarda ya da *i*-bütan  $\Leftrightarrow$  *n*-bütan izomerizasyonunun (Kilic ve ark.; 1997; Chen ve ark. 1975) 5 ns ‘den daha kısa sürede gerçekleştiği” sonucuna varmamızı sağlamaktadır. Bütan hayat süresinin uygun bir teknikle ölçülmesine oldukça fazla gereksinim duyulmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Abouelaziz, H., Gomet, J.C., Pasquerault, D., Rowe, B.F.L., and Mitchell, J.B.A., **1993**, Measurements of  $C_3H_3^+$ ,  $C_5H_3^+$ ,  $C_6H_6^+$ ,  $C_7H_5^+$  and  $C_{10}H_8^+$  dissociative recombination rate coefficients, *Chem. Phys.*, 99 (1), 237.
- Adeeva, V. and Sachtler, W.M.H., **1997**, Mechanism of butane isomerization over industrial isomerization catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 163, 237.
- Ainan Bao, M.S., **2008**, Ignition of Hydrocarbon Fuels By A Repetitively Pulsed Nanosecond Pulse Duration Plasma, Thesis for Doctor of Philosophy, *The Ohio State University*,
- Alkorta, I. and Elguero, J., **2006**, The carbon-carbon bond dissociation energy as a function of the chain length, *Chem. Phys.*, 425, 221.
- Aydın, R., Kaymak, N., Yıldırım, M., Uçar, Ü., Erengil, Z., Şişe, Ö., Doğan, M. and Kılıç, H.S., **2008**, Laser Ionisation of  $CS_2$  and A Time of Flight Mass Spectrometric Study, Page: 307, in *Abstract Books Published by Turkish Physical Society 25<sup>th</sup> International Physics Conference, (Poster Presentation), 25-29 August, Bodrum-Turkey*.
- Bekov, G.I. and Letokhov, V.S., **1983**, Laser Atomic Photo-Ionization Spectral-Analysis of Element Traces, *Appl. Phys.* **B**, 30, 161.
- Benson, S.W. and Haugen, G.R., **1967**, Mechanisms for some high-temperature gas-phase reactions of ethylene acetylene and butadiene, *J. Chem. Phys.*, 71, 1735.
- Benson, S.W. and O'Neal, H.E., **1970**, Kinetic data gas-phase unimolecular reactions, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (NSRDS-NBS)*, 21.
- Bernstein, R.B., **1982**, Systematics of Multiphoton Ionization-Fragmentation of Polyatomic Molecules, *J. Phys. Chem.*, 86, 1178.
- Bhargava, A. and Westmoreland, P.R., **1998**, Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel Rich Ethylene Flame, *Combust. Flame*, 113, 333.
- Bleakney, W., **1932**, The Ionization Potential of Molecular Hydrogen, *Phys. Rev.*, 40, 496.
- Boesl, U., **1991**, Multiphoton Excitation and Mass-Selective Ion Detection for Neutral and Ion Spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 95, 2949.
- Boesl, U., Zimmermann, R., Weickhardt, C., Lenoir, D., Schramm, K.W., Kettrup, A. and Schlag, E.W., **1994**, Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization-A Species-Selective Ion-Source for Analytical Time-of-Flight Mass-Spectroscopy, *Chemosphere*, 29, 1429.

- Bywater, S. and Steacie, E.W.R., **1951**, The Mercury (3PI) Photo-Sensitized Reaction of Ethane at High Temperatures, *J. Chem. Phys.*, 19, 326.
- Chen, S.S., Wilhoit, R.C. and Zwolinski, B.J., **1975**, Ideal Gas Thermodynamic Properties and Isomerization of *n*-Butane and Isobutane, *J. Phys.Chem.Ref.Data*, 4(4), 859.
- Cosmidis, C., Ledingham, K.W.D., Kilic, H.S., McCanny, T., Singhal, R.P., Langley, A.J., Shaikh, W., **1997**, On the fragmentation of nitrobenzene and nitrotoluenes induced by a femtosecond laser at 375 nm, *J. of Phys. Chem. A*, 101(12).
- Cool, T.A., Nakajima, K., Mostefaoui, T.A., Qi, F., McIlroy, A., Westmoreland, P.R., Law, M.E., Poisson, L., Peterka, D.S. and Ahmed, M., **2003**, Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry, *J. Chem. Phys.*, 119(16), 8356.
- Cool, T.A., Wang, J., Nakajima, K., Taatjes, C.A. and McIlroy, A., **2005(a)**, Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion, *Int. J.Mass Spectrom.*, 247, 18.
- Cool, T.A., Nakajima, K., Taatjes, C.A., McIlroy, A., Westmoreland, P.R., Law, M.E., and Morel, A., **2005(b)**, Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry, *Proceed. Combust. Inst.*, 30 1681.
- Cool, T.A., Wang, J., Hansen, N., Westmoreland, P.R., Dryer, F.L., Zhao, Z., Kazakov, A., Kasper, T. and Kohse-Höinghaus, K., **2007**, Photoionization mass spectrometry and modeling studies of the chemistry of fuel-rich dimethyl ether flames, *Proceed. Combust. Inst.*, 31, 285.
- Cottrell, T.L., **1958**, *The Strength of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworth & Co., London.
- Chupka, W.A. and Berkowitz J., **1967**, Photoionization of Ethane, Propane, and *n*-Butane with Mass Analysis, *J.Chem.Phys.*, 47(8), 2921.
- Deyerl, H.J., Fischer, I. and Chen, P., **1999(a)**, Photodissociation dynamics of the allyl radical, *J. Chem. Phys.*, 110(3), 1450.
- Deyerl, H.J., Fischer, I. and Chen, P., **1999(b)**, Photodissociation dynamics of the propargyl radical, *J. Chem. Phys.*, 111(8), 3441.
- Dyke, J., Ellis, A., Jonathan, N. and Morris, A., **1985**, Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Transient Species, *J. Chem. SOC., Faraday Trans. 2*, 81, 1573.
- DeWitt, M.J. and Levis, R.J., **1995**, Near-Infrared Femtosecond Photoionization Dissociation Of Cyclic Aromatic-Hydrocarbons, *J. Chem. Phys.*, 102, 8670.

- DeWitt, M.J., Peters, D.W. and Levis, R.J., **1997**, Photoionization/Dissociation of Alkyl Substituted Benzene Molecules using Intense Near-Infrared Radiation, *Chem. Phys.*, 218, 211.
- Dietz, W., Neusser, H.J., Boesl, U., Schlag, E.W. and Lin, S.H., **1982**, A Model for Multi-Photon Ionization Mass-Spectroscopy With Application to Benzene, *Chem. Phys.*, 66, 105.
- Fan, H. and Pratt, S.T., **2005**, Photoionization of hot radicals: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, and *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *J. Chem. Phys.*, 123, 204301.
- Fassett, J.D. and Travis, J.C., **1988**, Analytical Applications of Resonance Ionization Mass-Spectrometry (Rims), *Spectrochem Acta*, 43, 1409.
- Finney, C.D. and Harrison, A.G., **1972**, A third-derivative method for determining electron-impact onset potentials, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 9, 221.
- Fisanick, G.J., Eichelberger IV, T.S., Barbara A.H. and Robin, M.B., **1980**, Multiphoton Ionization Mass Spectroscopy of Acetaldehyde, *J. Chem. Phys.*, 72(10),.
- Franklin, J.L., Dillard, J.G., Rosenstock, H.M., Herron, J.T., Draxl, K. and Field, F.H., **1969**, Ionization Potentials, Appearance Potentials And Heats of Formation Of Gaseous Positive Ions, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (NSRDS-NBS)*, 26, 289.
- Fukui, K., Kato, H., and Yonezawa, T., **1960**, A molecular orbital theory of saturated compounds. I. Ionization potential and bond dissociation energy, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 33(9), 1197.
- Gedanken, A., Robin, M.B. and Keubler, N.A., **1982**, Non-Linear Photochemistry In Organic, Inorganic and Organo-Metallic Systems, *J. Phys. Chem.*, 86, 4096.
- Gladstone, G.R., Allen, M. and Yung, Y.L., **1996**, Hydrocarbon Photochemistry in the Upper Atmosphere of Jupiter, *ICARUS*, 119, 1–52.
- Gobeli, D.A., Yang, J.J., and El-Sayed, M.A., **1985**, Laser Multiphoton Ionization-Dissociation Mass Spectrometry, *Chem. Rev.*, 85, 529.
- Gribov, L.A., Novakov, I.A., Pavlyuchko, A.I., Kulago, I.O. and Orlinson, B.S., **2003**, Spectroscopic Calculations of CH Bond Dissociation Energies for ethane, propane, butane, isobutane, pentane, hexane and neopentane using fundamental vibration frequencies” *Journal Of Structural Chemistry*, 44(6), pp. 961-969.
- Hansen, N., Miller, J.A., Wang, C.A.T.J., Cool, T.A., Law, M.E. and Westmoreland, P.R., **2007**, Photoionization mass spectrometric studies and modeling of fuel-rich allene and propyne flames, *Proceed. Combust. Inst.*, 31, 1157.



- Hansen, N., Cool, T.A., Westmoreland, P.R. and Höinghaus, K.K., **2009**, Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry, *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, 168.
- Hoffmann, E. and Stroobant, V., **2007**, Mass Spectrometry Principles and Applications (Third Edition), *John Wiley & Sons Ltd*, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England,
- Hudson, C.E., Eapen, S. and McAdo, D.J., **2003**, Theoretical studies of methane elimination from  $C_4H_9^+$  and  $H_2$  elimination from  $C_3H_7^+$ , *Int. J. of Mass Spectrom.*, 228, 955.
- Kameta, K., Kouchi, N., Ukai, M. and Hatano, Y., **2002**, Photoabsorption, photoionization, and neutral-dissociation cross sections of simple hydrocarbons in the vacuum ultraviolet range, *J. Electron Spect. and Related Phenom.*, 123, 225.
- Kilic, H.S., Peng, W.X., Deas, R.M., Ledingham, K.W.D. and Singhal, R.P., **1995**, Spectroscopic Aspects of Resonant Laser Ablation (RLA) of Aluminum (Al), *The Royal Society of Chemistry Annual Chemical Congress*, Heriot-Watt University, FP20, Edinburgh, Scotland.
- 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*.
- Kilic, H.S., Ledingham, K.W.D., Kosmidis, C., McCanny, T., Singhal, R.P., Wang, S.L., Smith, D.J., Langley, A.J. and Shaikh, W., **1997**, Multiphoton ionization and dissociation of nitromethane using femtosecond laser pulses at 375 and 750 nm, *J. Phys. Chem. A*, 101, 817.
- Kılıç, H.S., Uçar, Ü., Kaymak N., Aydın, R., Erengil, Z., Yıldırım, M., Şişe, Ö. and Doğan, M., **2008**, Establishment and Performance of A Homemade Laser Time of Flight Mass Spectrometry (L-TOF-MS) Sistem, *Page: 63, in Abstract Books Published by Turkish Physical Society 25<sup>th</sup> International Physics Conference, (Oral Presentation), 25-29 August Bodrum-Turkey*.
- Kponou, A., Hershcovitch, A., McCafferty, D., Usack, F., **1994**, A Time-of-Flight Spectrometer for SuperEBIS, Accelerator Division Alternating Gradient Synchrotron Department, Brookhaven National Laboratory.
- Kumpaty, S.K. and Subramanian, K., **April 1- June 1995**, Computational Modeling and Experimental Studies on NO<sub>x</sub> Reduction Under Pulverized Coal Combustion Conditions, *Technical Progress Report Second Quarter*, 30.
- Leahy, D.J., Katharine, L.R., Park, H. and Zare, R.N., **1992**, Measurement of circular dichroism in rotationally resolved photoelectron angular distributions following the photoionization of NO  $A^2\Sigma^+$ , *J.Chem.Phys.*, 97(7),

- 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
- Ledingham, K.W.D. and Singhal, R.P., **1992**, Laser Mass Spectrometry in Applied Laser Spectroscopy, *VCH Publishers, Inc.*
- Ledingham, K.W.D. and Singhal, R.P., **1997**, High intensity laser mass spectrometry - A review, *International Journal Of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 163(3).
- Ledingham, K.W.D., Smith, D.J., Singhal, R.P, McCanny, T., Graham, P., Kilic, H.S., Peng, W. X Langley, A. J., Taday, P. F. and Kosmidis, C., **1998**, Behavior of polyatomic molecules in intense infrared laser beams, *J. Phys Chem. A.*, 102, 3002.
- Ledingham, KWD, Smith DJ, Singhal RP, McCanny T, Graham P, Kilic HS, Peng WX, Langley AJ, Taday PF, Kosmidis, C., **1999**, Multiply charged ions from aromatic molecules following irradiation in intense laser fields, *J. Phys. Chem. A*, 103(16),.
- Koike, T. and Morinaga, K., **1981**, UV Absorption Studies of The Prolysis of Butane in Shock Waves, *Bull.Chem. Soc. Japan*, 54, 2439.
- Koizumi, H., **1991**, Predominant decay channel for superexcited organic molecules, *J.Chem. Phys.*, 95(8), 5846.
- Maeda, K., Suzuki, I.H. and Koyama, Y., **1974**, Ionization efficiency curves of ethylene by electron impact, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 14, 273.
- Mansha, M., Saleemi, A.R. and Ghauri, B.M., **2010**, Kinetic models of natural gas combustion in an internal combustion engine, *J. Nat. Gas. Chem.*, 19, 1.
- Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Vincitore, A.M., Castaldi, M.J., Senkan, S.M. and Melius, C.F., **1998**, Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame, *Combust. Flame*, 114, 192.
- McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Atakan, B. and Kohse-Höinghaus, K., **2006**, Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap, *Progress in Energy and Combustion Science*, 32, 247.
- Miyazaki, T., Arai, S., Shida, S., and Sunohara, S., **1964**, Radiolysis of n-Butane in The Gass, Liquid and Solid Phases, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 37(9), 1352.
- Morrison, J.D. and Traeger, J.C., **1973**, Ionization and dissociation by electron impact III. CH<sub>4</sub> and SiH<sub>4</sub>, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 11, 289.
- Martinho Simões, J.A., Greenberg, A. and Liebman, J.F., **1992**, Energetics of organic free radicals, *Blackie A&P, Search series*, 4, 40.

- Noller, B. and Fischer, I., **2007**, Photodissociation dynamics of the 2-propyl radical,  $C_3H_7$ , *J. Chem. Phys.*, 126, 144302.
- Oehlschlaeger, M.A., Davidson, D.F., and Hanson R.K., **2004**, High-Temperature Thermal Decomposition of Isobutane and *n*-Butane Behind Shock Waves, *J. Phys. Chem. A*, 108, 4247-4253.
- Olson, D.B., Tanzawa, T. and Gardiner, W.C.J., **1979**, Thermal Decomposition of Ethane, *Int.J.Chem.Kinet.*, 11, 23.
- Omura, I., **1961**, Mass spectra at low ionizing voltage and bond dissociation energies of molecular ions from hydrocarbons, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1227.
- Omura, I., **1962**, Study on unimolecular decomposition of excited olefin ions, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1845.
- Park, H. and Zare, R.N., **1996**, Molecular-orbital decomposition of the ionization continuum for a diatomic molecule by angle- and energy resolved photoelectron spectroscopy. II. Ionization continuum of NO, *J.Chem.Phys.*, 104(12).
- Pothireddy, J., **2003**, Mass Spectroscopy Applied To Gas Leak Detection and Fuel Ionization, A Thesis Presented to The Graduate School of The University of Florida In Partial Fulfillment of The Requirements for The Degree of Master of Science, *University of Florida*.
- Rasmussen, C.L., Skjøth-Rasmussen, M.S., Jensen, A.D. and Glarborg, P., **2005**, Propargyl recombination: estimation of the high temperature, low pressure rate constant from flame measurements, *Proceed. Combust. Inst.*, 30, 1023.
- Robinson, J.C., Sveum, N.E. and Neumark, D.M., **2003**, Determination of absolute photoionization cross sections for vinyl and propargyl radicals, *J. Chem. Phys.*, 119(11), 5311.
- Robinson, J.C., Sveum, N.E. and Neumark, D.M., **2004**, Determination of absolute photoionization cross sections for isomers of  $C_3H_5$ : allyl and 2-propenyl radicals, *Chem. Phys. Lett.*, 383 601
- Stevenson, D.P., **1951**, Thermal Decomposition of Butane, *Discuss. Faraday Soc.*, 10, 35.
- Sagert, N.H. and Laidler, K.J., **1963**, Kinetics and Mechanisms of The Pyrolysis of *n*-Butane PART I. The Uninhibited Decomposition, *Canadian Journal of Chemistry*, 41, 838.
- 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  $NO_2$  by 50 fs Laser Pulses, *Chem. Phys. Lett.*, 253,.

- Singhal, R.P., Kilic, H.S., Ledingham, K.W.D., McCanny, T., Peng, W.X., Smith, D.J., Kosmidis, C., Langley, A.J. and Taday, P.F., **1998**, Comment on "On the ionisation and dissociation of NO<sub>2</sub> by short intense laser pulses", *Chem.Phys.Lett.*, 292(4-6), 643.
- Smith, D.J., Ledingham, K.W.D., Kilic, H.S., McCanny, T., Peng, W.X., Singhal, R.P., Langley, A. J., Taday, P. F. and Kosmidis, C., **1998(a)**, Ionization and dissociation of benzaldehyde using short intense laser pulses, *J.Phys.Chem. A*, 102, 2519.
- Smith, DJ Ledingham, KWD Singhal, RP Kilic, HS McCanny, T Langley, AJ Taday, PF Kosmidis, C. , **1998(b)**, Time-of-flight mass spectrometry of aromatic molecules subjected to high intensity laser beams, *Rapid Commun. In Mass Spectrom.*, 12.
- Smith, D.J., Ledingham, K.W.D., Singhal, R.P., McCanny, T., Graham, P., Kilic, H.S., Tazallas, P., Kosmidis, C., Langley, A.J. and Taday, P.F., **1999**, The Onset of coulomb explosions in polyatomic molecules, *Rapid Commun. In Mass Spectrom.*, 13.
- Stevens, W.R., Bodi, A. and Baer, T., **2010**, Dissociation Dynamics of Energy Selected, Propane, and *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X<sup>+</sup> Ions by iPEPICO: Accurate Heats of Formation of *i*- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, *i*- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl<sup>+</sup>, *i*- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br<sup>+</sup>, and *i*- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I<sup>+</sup>, *J. Phys. Chem. A*, 114, 11285.
- Stockbouer, R. and Inghram, M.G., **1975**, Threshold photoelectro-photoion coincidence mass spectrometric study of ethylene and ethylene-*d*<sub>4</sub>, *J. Chem. Phys.*, 62, 4862.
- Svelto, O., **1989**, Principles of Lasers 3rd ed., Plenum Press, Newyork and London.
- Surla, K., Vleeming, H., Guillaume, D. and Galtier, P., **2004**, A single events kinetic model: *n*-butane isomerization, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4773.
- Suzuki, I.H. and Maeda, K., **1977(a)**, Ionization efficiency curves of ethane by electron impact, *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 24, 147.
- Suzuki, I.H. and Maeda, K., **1977(b)**, Ionization efficiency curves of acetylene by electron impact, *Int.. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 25, 223.
- Tsuboi, T., **1978**, UV Absorption Study on the Reaction of Methyl Radicals behind Shock Waves, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17, 709.
- Vereecken, L., Pierloot, K. and Peeters, J., **1998**, B3LYP-DFT characterization of the potential energy surface of the CH.X 2P.1C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> reaction, *J. Chem. Phys.*, 108 (3), 1068.
- Wang, P.Q. and Vidal, C.R., **2002**, Dissociation of multiply ionized alkanes from methane to *n*-butane due to electron impact, *Chem. Phys.*, 280, 309.
- Wang, J., Yang, B., Li, Y., Tian, Z., Zhang, T., Qi, F. and Nakajima, K., **2007**, The tunable VUV single-photon ionization mass spectrometry for the analysis of individual components in gasoline, *Int. J. Mass Spectrom.*, 263, 30.

- Walker, J.A. and Tsang, W., **1990**, Single-Pulse Shock-Tube Studies On The Thermal-Decomposition of Normal-Butyl Phenyl Ether, Normal-Pentylbenzene, and Phenotole and The Heat of Formation of Phenoxy and Benzyl Radicals, *J. Phys. Chem.*, 94, 3324.
- Wiley, W.C. and McLaren, I.W., **1955**, Time-of-Flight mass spectrometer with improved resolution, *Rev. Sci. Instrum.*, 26, 1150.
- Williams, J.M. and Hamill, W.H., **1968**, Ionization Potentials of Molecules and Free Radicals and Appearance Potentials by Electron Impact in the Mass Spectrometer, *J. Chem. Soc.*, 49(10), 4467.
- Xu, K.S., Amaral, G. and Zhang, J.S., **1999**, Photodissociation dynamics of ethanol at 193.3 nm: The H-atom channel and ethoxy vibrational distribution, *J.Chem.Phys.*, 111, 6271.
- Yang, J.J., Gobeli, D.A., Pandolpi, R.S. and El-Sayed, M.A., **1983**, Wavelength Dependence of Multiphoton Ionization-Fragmentation Mass Spectroscopic Pattern of Benzaldehyde, *J.Phys. Chem.*, 87, 2255.
- Yang, J.J., Gobeli, D.A. and El-Sayed, M.A., **1985**, Change in the Mechanism of Laser Multiphoton Ionization-Dissociation in Benzaldehyde by Changing the Laser Puls Width, *J.Phys. Chem.*, 85, 3426.
- Yıldırım, M., Şişe, O., Dogan, M. and Kılıç, H.S., **2010**, Design a multi-field linear time-of-flight mass spectrometer with higher order space focusing, *Int. J. Mass Spectrom.*, 291, 1.
- Yasuda, A., Yoshizawa, M. and Kobayashi, T., **1993**, Fluorescence spectrum of a blue-phase polydiacetylene obtained by probe saturation spectroscopy, *Chemical Phys. Lett.*, 209(3),
- Yoon, S.H., Park, N.K., Lee, T.J., Yoon, K.J. and Han, G.Y., **2009**, Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of butane over a carbon black catalyst, *Catalysis Today*, 146, 202.
- Zacharias, H., de Rougemont, F., Heinz, T.F. and Loy, M. M., **1996**, Ionization probabilities of  $A^2\Sigma^+(v'=0, 1, 2)$  and  $B^2\Pi(v'=0, 2)$  states of NO, *J.Chem.Phys.* 105(1).

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tuğbahan YILMAZ ALIÇ  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum Yeri ve Tarihi : Osmaniye - 10.02.1986  
 Telefon : 0332 223 18 47  
 e-mail : tgbhn.ylmz@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: M.A. Ersoy Yab. Dil Ağr. L. Merkez/OSMANİYE	<b>2004</b>
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Selçuklu/KONYA	<b>2009</b>
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi Selçuklu/KONYA	-

### UZMANLIK ALANI

Moleküler Yapıların İyonlaşması  
 Moleküler Yapıların Laser Uyarımlı İyonlaşması

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### YAYINLAR

#### A) Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler :

Yilmaz Alic, T, Kilic, H.S., Durmus, H., Dogan, M. and Ledingham, K.W.D., "A Mass Spectrometric Investigation of isomers of Butane" (SUBMITTED) (Yüksek lisans tez çalışmasından üretilmiştir.)

#### B) Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :

T. YILMAZ, N.KAYMAK, Y. TÜRKOĞLU, H. DURMUŞ, Ö.ŞİŞE, M. DOĞAN and H.S. KILIÇ, "Laser Ablation/Ionization of Boron Using Harmonics of A Ns Nd:Yag Pulsed Laser System", Turkish Physical Society 26. International Physics Conference, 24-27 September 2009, Bodrum/TURKEY.

Y. TÜRKOĞLU, N.KAYMAK, T. YILMAZ, H. DURMUŞ, Ö.ŞİŞE, M. DOĞAN and H.S. KILIÇ, "Multiple Ionization of Titanium (Ti) Atom Using A Ns

*Nd:Yag Pulsed Laser*”, Turkish Physical Society 26. International Physics Conference, 24-27 September 2009, Bodrum/TURKEY.

H.S. KILIÇ, T. YILMAZ, Y. TÜRKOĞLU, N.KAYMAK, H. DURMUŞ, Ö.ŞİŞE, and M. DOĞAN, “*Dissociative Ionization of Nitromethane*”, Turkish Physical Society 26. International Physics Conference, 24-27 September 2009, Bodrum/TURKEY.

Hamdi Ş. KILIÇ, T.YILMAZ ALIÇ, M.YILDIRIM, Y.TÜRKOĞLU, Ü.UÇAR, H.DURMUŞ, D. YENER and M.DOĞAN, “*Isomer Separation Of Some Small Members Of Hydrocarbones*”, Turkish Physical Society 27. International Physics Conference, 14-17 September 2010, İstanbul/TURKEY.

T. YILMAZ ALIÇ, H.Ş.KILIÇ, M.YILDIRIM, H. DURMUŞ, R. AYDIN, D.YENER, M. ULU and M. DOĞAN, “*Laser Dissociative Ionisation of n-Butanol*”, Turkish Physical Society 27. International Physics Conference, 14-17 September 2010, İstanbul/TURKEY.

**C) Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:**

M.Yıldırım, T. Yılmaz, Ö. Şişe, D. Yener, H. Çolpan, Y. Ceylan, A. Erkuş, M. Ulu, H. Durmuş, M. Doğan, H. Ş. Kılıç, “*Developments on the Resolution of Mass Spectrometer Studied by Theoretical Simulations in Comparison with Experimental Data*”, ADIM Fizik Günleri, 21-22 Mayıs 2010, Afyonkarahisar / TÜRKİYE.

H. Ş. Kılıç, T. Yılmaz, Ü. Uçar, M. Yıldırım, R. Aydın, Ö. Şişe, D. Yener, M. H. Çolpan, Y. Ceylan, A. Erkuş, M. Ulu, H. Durmuş and M. Doğan, “*Mass Spectrometry and Some Applications of Laser Time of Flight Mass Spectroscopy (L-TOF-MS)*”, ADIM Fizik Günleri, 21-22 Mayıs 2010, Afyonkarahisar / TÜRKİYE.