ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RODAMİN – 610 MOLEKÜLÜN UV İLE IŞINLANMASI DURUMUNDA FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma Yasemin KANLI

FİZİK ANABİLİM DALI

ANKARA
2008

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Fatma Yasemin Kanlı tarafından hazırlanan "**Rodamin – 610 Molekülünün UV ile Işınlanması Durumunda Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi** " adlı tez çalışması 18.10.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ali YAMAN

Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik A.B.D.

Üye : Doç. Dr. Ali YAMAN
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik A.B.D.

Üye : Doç. Dr. Mehmet KABAK
Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği A.B.D.

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RODAMİN – 610 MOLEKÜLÜNÜN UV İLE IŞINLANMASI DURUMUNDA FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma Yasemin KANLI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali YAMAN

Bu tez çalışmasında; spektroskopi, elektromanyetik spektrum, uyarılmış bir moleküle ait enerji seviyeleri ve bu seviyelerden geçişler, floresans ve fosforesans geçiş mekanizmaları, lazerlerin elde ediliş yöntemleri ile kullanım alanları ayrıntılı bir biçimde teorik olarak incelenmiştir. Bir lazer boyası olan Rodamin–610 molekülü etanol çözücü içerisinde belirli bir konsantrasyonda çözülerek soğurma ve yayma spektrumları çekilmiştir. Kaydedilen soğurma spektrumlarından faydalanılarak geçiş olasılığının deneysel olarak elde edilmesini sağlayacak olan soğurma katsayısı hesaplanmıştır. UV ile ışınlama CW-düşük basınç bir civa lambası ile yapılmıştır. UV ile ışınlama sonrasında molekülde meydana gelen değişimler çekilen soğurma spektrumu ile tespit edilmiştir.

Ekim 2008 , 61 sayfa

Anahtar Kelimeler: Soğurma spektrumu, uyarılmş düzeyler,floresans, fosforesans, Rodamin-610

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES IN CASE OF IRRADIATING BY UV OF RHODAMINE - 610

Fatma Yasemin KANLI

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Ali YAMAN

In this thesis study, spectroscopy, electromagnetic spectrum, energy levels of a stimulated electron and transition through these levels, fluorescence and phosphoruscence transition mechanism, obtainment and usage field of lasers were theorically investigated in a detailed way. Rodamin-610 molecule, which is a laser dye, was dissolved in an ethanol solvent by a determined concentration; and absorption and emission spectrums were recorded. By making use of the recorded absorption spectrum, absorption coefficient, which would get the transition possibility obtained, was figured. UV radiation was supplied by a CW-low pressure mercury lamp. The changes in the molecule after the UV radiation were determined by the recorded absorption spectrum.

October 2008, 61 pages

Key Words: Absorption spectra, excited states, fluoresance, phosphorescence, Rhodamine - 610

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın ve deneyin her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı titizlikle inceleyip düzeltme çalışmalarında büyük katkıda bulunan danışman hocam sayın Doç. Dr. Ali YAMAN (Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi)'a; laboratuvar çalışmalarımızda soğurma spektrumlarının çekiminde yardımlarını esirgemeyen sayın Öğr.Gör.Dr.Mustafa HAYVALI (Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi)'ya ve Prof. Dr. Tülay SERİN(Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi)'e, birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma, maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme ve sunum aşamasında yardımlarını esirgemeyen herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Fatma Yasemin KANLI
Ekim, 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....i
ABSTRACT.....ii
TEŞEKKÜR.....iii
SİMGELER DİZİNİ.....v
ŞEKİLLER DİZİNİ..... vi
ÇİZELGELERDİZİNİ.....viii
1. GİRİŞ.....1
2. SPEKTROSKOPİYE GİRİŞ.....2
2.1 Atomik Spektroskopi.....2
2.2 Moleküler Spektroskopi.....4
2.2.1 Dönme spektrumları.....5
2.2.2 Titreşimspektrumları.....6
2.2.3 Titreşim - dönme spektrumları.....8
2.3 Elektromagnetik Spektrum.....11
2.3.1 Radyo dalgaları.....14
2.3.2 Mikrodalgalar.....14
2.3.3 Kızılötesi dalgalar.....15
2.3.4 Görünür ışık dalgaları.....15
2.3.5 Morötesi dalgalar.....16
2.3.6 X – ışınları.....16
2.3.7 Gama ışınları.....16
2.4 Soğurma.....18
2.5Yayma.....20
3. ELEKTROMAGNETİK RADYASYONUN MADDEYLE ETKİLEŞMESİ.....22
3.1 Moleküllerin Uyarılmasıyla Oluşan Düzeyler ve Bu Düzeylerden Geçişler.....23
3.2 Floresans ve Fosforesans.....24
4. LAZER.....29
4.1 Lazerin Elde Edilişi.....30
4.2 Lazer Çeşitleri.....33
4.2.1 Katı lazerler.....33
4.2.2 Yarı iletken lazerleri.....34
4.2.3 Gaz lazerleri.....35
4.2.4 Kimyasal lazerler.....35
4.2.5 Sıvı lazerler.....35
4.3 Boya Lazerlerinin Özellikleri.....36
4.3.1 Boya lazerlerinde dalga boyu ayarlaması.....38
4.3.2 Boya lazerlerinde kullanılan bant daraltma düzenekleri.....40
4.3.3 Boya lazerlerinde bant genişliği için prizmaların kullanılması.....42
4.3.4 Boya lazerlerinin uygulama alanları.....44
5. RODAMİN – 610 LAZER BOYASININ ÖZELLİKLERİ.....48
6. DENEY.....50
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....58
8. TARTIŞMA VE SONUÇ.....59
KAYNAKLAR.....60
ÖZGEÇMİŞ.....61

SİMGELER DİZİNİ

UV	Ultraviyole
UHF	Ultra High Frequency (Ultra yüksek frekans)
ASS	Atomik Soğurma Spektroskopisi
S, T	Singlet, Triplet
CO_2	Karbondioksit
Nd YAG	Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet (Neodimyum uyarmalı itriyum alüminyum)
CuCl	Bakır klorür
MOS	Metal Oxide Semiconductor (Metal oksit yarı iletken)
Hz	Hertz (s^{-1})
Å	Angstrom (10^{-10} m)
E	Foton enerjisi
h	Planck sabiti
ν	Elektromagnetik radyasyonun frekansı
λ	Elektromagnetik radyasyonun dalga boyu
μ	İndirgenmiş kütle
I	Eylemsizlik momenti
L	Açısal momentum
ω	Açısal hız
J	Dönme kuantum sayısı
v	Titreşim kuantum sayısı
ε	Molar soğurma katsayısını
l	Optik yol
C	Molar konsantrasyon
E_0, E_1, E_2,...	Elektronik enerji düzeyleri
v_0,v_1,v_2,...	Titreşim enerji düzeyleri
r_0, r_1, r_2,...	Dönme enerji düzeyleri
$\Delta\theta$	Işın açılma açısı
$(\frac{\delta\alpha}{\delta\lambda})^{-1}$	Dağınım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bazı elementlerin yayma spektrumları.....3
Şekil 2.2 Hidrojenin yayma ve soğurma spektrumları.....3
Şekil 2.3 Bir moleküle ait dönme enerji seviyeleri.....6
Şekil 2.4 Bir molekülün titreşim enerji seviyeleri ve bunlar arasındaki geçişler.....7
Şekil 2.5 Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri.....8
Şekil 2.6 HCl molekülünün P ve R dalları.....10
Şekil 2.7 Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler.....11
Şekil 2.8 Elektromagnetik ışıma spektrumu.....12
Şekil 2.9 Görünür bölgedeki beyaz ışığın renklerine ayrılması.....15
Şekil 2.10 Atomik enerji seviyeleri arasındaki geçişler.....18
Şekil 2.11 Lambert-Beer Kanunu uyarınca ışın soğurulmasının şematik gösterimi.....19
Şekil 2.12 Çeşitli uyarmalar ve bunun sonucunda oluşan yayma biçimleri.....20
Şekil 3.1 Elektromagnetik dalganın şematik gösterimi.....22
Şekil 3.2 Singlet ve triplet durumlar.....24
Şekil 3.3 Bir fotolüminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesi diyagramı.....26
Şekil 4.1 Bir atomun iki enerji düzeyi arasındaki geçişler.....30
Şekil 4.2 Üç düzeyli bir lazer.....31
Şekil 4.3 Yakut kristalli katı lazer.....33
Şekil 4.4 Yarı iletken lazer.....34
Şekil 4.5 Organik çözücü içerisindeki boyaların seyreltik çözeltileri.....36
Şekil 4.6 Bir boya molekülünün enerji seviyeleri arasındaki geçişler.....37
Şekil 4.7 Boya lazerlerinin basit çalışma prensibi.....38
Şekil 4.8 Saçıcı kırınım ağlı düzenek.....39
Şekil 4.9 Littrow düzeneği.....40
Şekil 4.10 Prizmalarla oluşturulan konfigürasyon.....43
Şekil 4.11 Prizmaların bant genişliği için kullanılması.....44
Şekil 5.1 Rodamin 610 lazer boyasının kimyasal yapısı……..……...…48
Şekil 6.1 Rodamin – 610 molekülünün oda sıcaklığında etanol içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda alınan soğurma spektrumu.....52
Şekil 6.2 Rodamin – 610 'un 10^{-5} konsantrasyonda alınmış floresans spektrumu.....53

Şekil 6.3 Rodamin – 610’ un UV ile ışınlanmadan öncesinde ve sonrasında üstüste alınmış soğurma spektrumu.....54
Şekil 6.4 Rodamin – 610 ’un IR bölgesi soğurma spektrumu.....56
Şekil 6.5 Rodamin 610 molekülünün titreşim enerji seviyeleri.....57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bir molekül içerisindeki söz konusu hareketler ve bunların enerji mertebeleri.....4
Çizelge 2.2 Enerji bölgelerine göre spektoskopi uygulamaları.....13
Çizelge 2.3 Elektromagnetik spektrumdaki değişik bölgelere ait fotonların dalgaboyu, frekans ve enerjileri.....14
Çizelge 2.4 Elektromagnetik Spektrumdaki farklı bölgelerdeki frekansları veren etkileşmeler.....17
Çizelge 5.1 Rodamin 610 'un çeşitli çözeltilerdeki soğurma ve yayma dalgaboyları.....49
Çizelge 6.1 IR spektrumunda her dalga sayısına karşılık gelen titreşim enerji değerleri.....55

1. GİRİŞ

Bu çalışmada Rodamin - 610 laser boyasının fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle; uyarılma sonucu oluşan bir moleküle ait elektronik enerji seviyeleri, bu enerji seviyelerine ait titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki radyasyonlu ve radyasyonsuz geçiş mekanizmaları, bundan yola çıkarak elektromagnetik dalganın maddeyle etkileşmesi incelenmiştir. Floresans ve fosforesans geçiş mekanizmaları, oluşma şartları ve çeşitleri üzerinde durulmuştur.

Tezin deney kısmını oluşturan çalışmada en temel amaç Rodamin - 610 laser boyasının UV ile ışınlanmasından önce ve sonrasında fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi olmuştur. Bu nedenle soğurma spektrumları ve geçiş olasılığının elde edilmesini sağlayacak olan soğurma katsayısı da hesaplanmıştır.

Bir laser boyası olan Rodamin sanayi ve tıp başta olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılır. Boya maddesinden elde edilen geniş spektrumlu laser ışınından dar bir dalga boyunun seçilebilmesi için hazırlanmış ayar düzenekleri mevcuttur. Rodamin boya maddesiyle oluşturulan uygun bir çözelti; bir laser ile ışınlandığında verimi çok yüksek olan bir boya laseri elde edilir. Bu nedenle Rodamin ile yapılan UV ışınlama deneyi ve bunun incelenmesi, laser boyalarının kullanım şartları ve boyada oluşacak değişimler hakkında bilgi vermesi açısından yararlıdır.

2. SPEKTROSKOPİYE GİRİŞ

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir (Birla, Cristian ve Hillebran, 2004). Dışarıdan uyarılmış herhangi bir madde tarafından yayılan ışımanın spektroskopisini yaparak, bu maddede hangi enerji düzeyinden geçişlerin bulunduğunu belirlemeye spektral analiz denir. Spektral analiz; kozmoloji, radyoloji, tıp, nükleer teknolojiler ve gıda maddelerinin kontrolü gibi alanlarda kullanılır. Spektroskopik yöntemler ile ilgili çeşitli sınıflandırmalar vardır, yaygın olarak spektoskopik yöntemler Atomik Spektroskopi ve Moleküler Spektroskopi olmak üzere temelde iki gruba ayrılır.

2.1 Atomik Spektroskopi

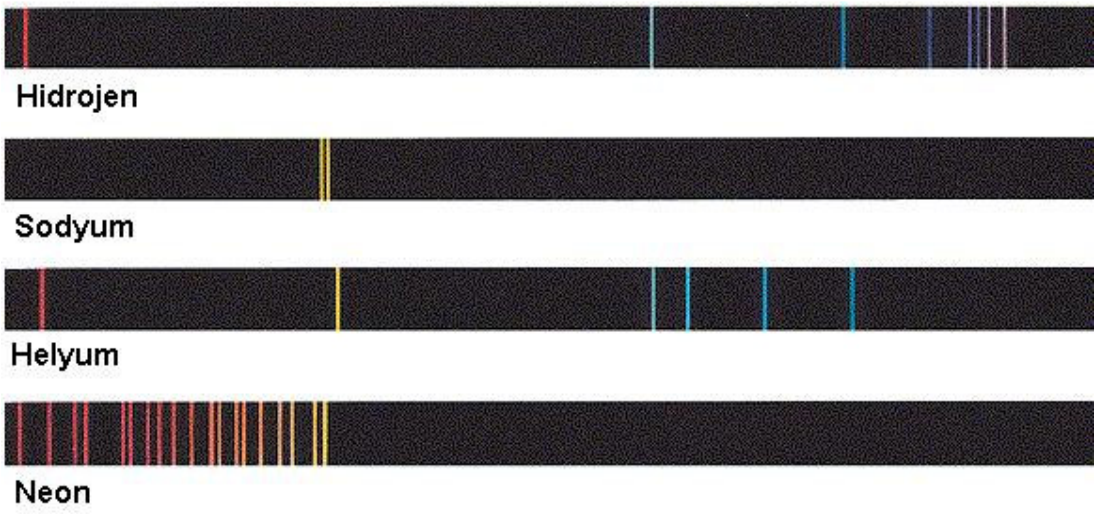
Atomik spektrum sadece elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişlerini içerir. Bu geçişler sırasında soğurulan veya yayılan ışımanın enerjisi toplam enerjideki değişim ile orantılıdır ve;

$$\Delta E = h\nu \tag{2.1}$$

eşitliği ile verilir. Bir atomun elektronlarının yüksek enerjili düzeylere uyarılmasında soğurulan veya uyarılmış bir atomun temel düzeye dönüşü sırasında yayılan elektromagnetik dalgalar elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölge sınırları içindedir.

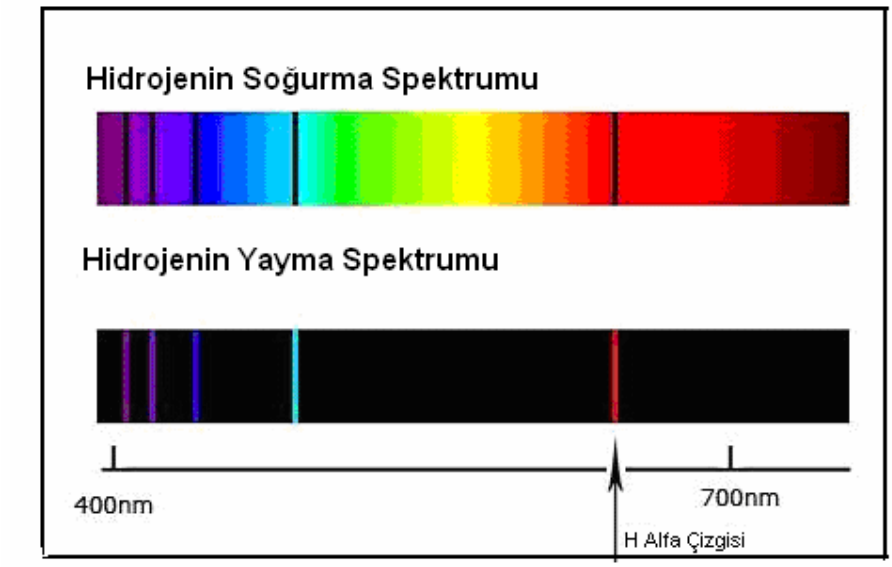
Katılar ve sıvılar; her sıcaklıkta farklı şiddette olmak üzere tüm dalga boylarını içeren elektromagnetik ışınım yayarlar. Bu ışınımın özellikleri; ışınımın, ışıma yapan malzeme tarafından nasıl oluşturulduğu hakkında veya malzemenin doğası hakkında ipucu verir. Seyreltilmiş bir gazın atomları ve molekülleri arasında gerçekleşen çarpışmalar sonucunda yayılacak ışınımlar gazdaki atom veya moleküllerin tanınmasını sağlayacak bilgiler içerir. Genellikle içinden elektrik akımı geçirilerek uyarılan gazın yayma spektrumunda bulunan çizgiler sadece belirli dalga boylarında ortaya çıkarlar.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi her element buhar fazındaki bir örneği uyarıldığında kendine özgü bir spektrum verir.



Şekil 2.1 Bazı elementlerin yayma spektrumları

Bu nedenle spektroskopi bilinmeyen bir maddenin bileşimindeki atom veya molekülleri bilinenler ile karşılaştırarak maddenin bileşimini çözümleme işinde de kullanılabilir.



Şekil 2.2 Hidrojenin yayma ve soğurma spektrumları

Bir gazdan beyaz ışık geçirilirse gazın yayma spektrumunda bulunan belirli dalgaboylarındaki ışığın soğurulduğu gözlenir. Sonuçta ortaya çıkan soğurma çizgi spektrumu aydınlık bir fon üzerinde kayıp dalgaboylarına karşılık gelen karanlık çizgilerden oluşur. Yayma spektrumunda ise karanlık bir fon üzerinde parlak çizgiler bulunur. Kısacası bir elementin yayma spektrumundaki karanlık çizgiler, o elementin soğurma spektrumundaki aydınlık bölgelere karşılık gelir. Şekil 2.2'de Hidrojen atomunun yayma ve soğurma çizgi spektrumları birlikte verilmiştir.

Herhangi bir elementin spektrumundaki çizgilerin sayısı, sıklığı ve kesin dalga boyları; sıcaklığa, basınca, elektrik ve magnetik alanların varlığına ve kaynağın hareketine bağlıdır. Spektrumu incelenerek bir ışık kaynağının hangi elementlerden oluştuğu dışında onların fiziksel durumları hakkında da pek çok şey söylenebilir. Örneğin güneşin ya da başka yıldızların atomik bileşenlerini, sıcaklığını, hareket yönünün dünyaya doğru olup olmadığını spektrumuna bakarak söyleyebiliriz.

2.2 Moleküler Spektroskopi

Spektroskopik yöntemlerden ikincisi olan Moleküler Spektroskopi, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Çizelge 2.1'de bir molekül içerisinde söz konusu hareketler ve bu hareketlerin enerji mertebeleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Bir molekül içerisindeki söz konusu hareketler ve bunların enerji mertebeleri

Hareketin Türü	**Enerji Mertebesi**
Dönme (rotasyon) Hareketi	$E_r \rightarrow 10^{-4}$ Ev
Titreşim (vibrasyon) Hareketi	$E_v \rightarrow 10^{-1}$ Ev
Uyarılma (eksitasyon) Hareketi	$E_e \rightarrow$(1-10) Ev

Bu geçişler sırasında bir molekülün toplam enerjisi, denklem 2.2 ile verilir. Farklı bileşenlerin olmasından dolayı moleküllerin spektrumları atom spektrumlarına oranla daha karmaşıktır.

$E_{toplam} = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme}$ (2.2)

2.2.1 Dönme spektrumları

Dönme spektrumları; molekülün dönme enerji durumları arasındaki geçişlerden kaynaklanır. İki atomlu bir molekülde, atomlar molekülün kütle merkezi etrafında dönme hareketi yaparlar. Kütleleri m_1 ve m_2; kütle merkezine uzaklıkları r_1 ve r_2 olan ve sabit ω açısal hızıyla dönen bir molekül için kütle merkezine göre toplam eylemsizlik momenti;

$$I = \mu\,(r_1 + r_2)^2 = \mu\, r_0^2 \tag{2.3}$$

dir. Burada $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ olmak üzere indirgenmiş kütledir. Bunun klasik açısal momentumu;

$$L_r = I\omega = \mu\, r_0^2\, \omega \tag{2.4}$$

dır. Kuantum mekaniğinde açısal momentum her zaman kuantumlanmış olarak bulunduğundan dönme kuantum sayısı J = 0, 1, 2, 3... olmak üzere;

$$L = \sqrt{J(J+1)}\ \hbar \tag{2.5}$$

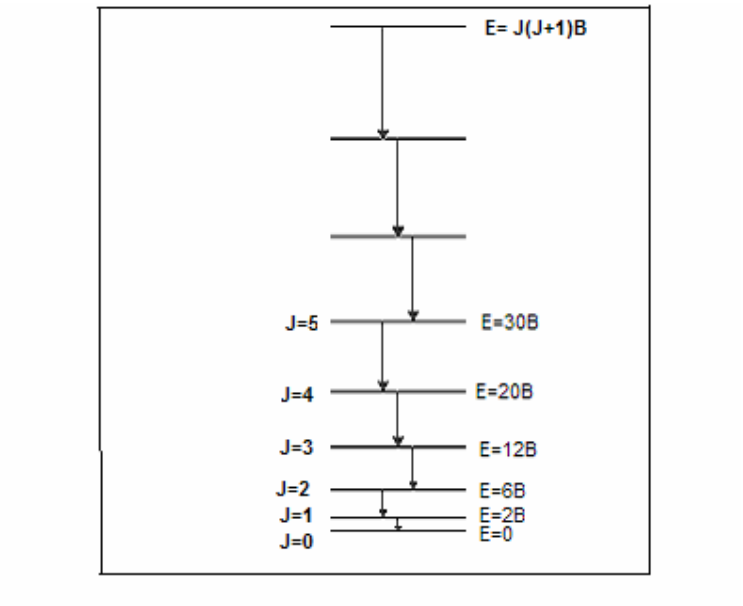
ile verilir. Bu iki bağıntıdan molekülün dönme enerjisi;

$$E_J = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{L^2}{2I} \Rightarrow E_J = \frac{J(J+1)\,\hbar^2}{2\,I} \tag{2.6}$$

olarak bulunur. Dönme hareketlerindeki enerji seviyeleri arasında moleküler geçiş frekansları;

$$\nu = \frac{E_s - E_i}{h} \tag{2.7}$$

denkleminden bulunur. ΔJ = +1 için soğurma geçişleri, ΔJ = -1 için salma geçişleri söz konusudur. Şekil 2.3 'de bir moleküle ait dönme enerji seviyeleri ve bunlar arasındaki geçişler gösterilmiştir. $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ olmak üzere görüldüğü gibi enerji seviyeleri arasındaki fark giderek artmaktadır.



Şekil 2.3 Bir moleküle ait dönme enerji seviyeleri

2.2.2 Titreşim spektrumları

Titreşim spektrumları ise molekülün titreşim durumları arasındaki geçişlerden kaynaklanır. İki atomlu moleküller Şekil 2.4.a'da gösterildiği gibi sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar. İndirgenmiş kütlenin tek başına salınımı da bu kütlelerin salınımına eşdeğerdir. Bu durumda molekülün potansiyel enerjisi ;

$$U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 = \frac{1}{2}kx^2 \tag{2.8}$$

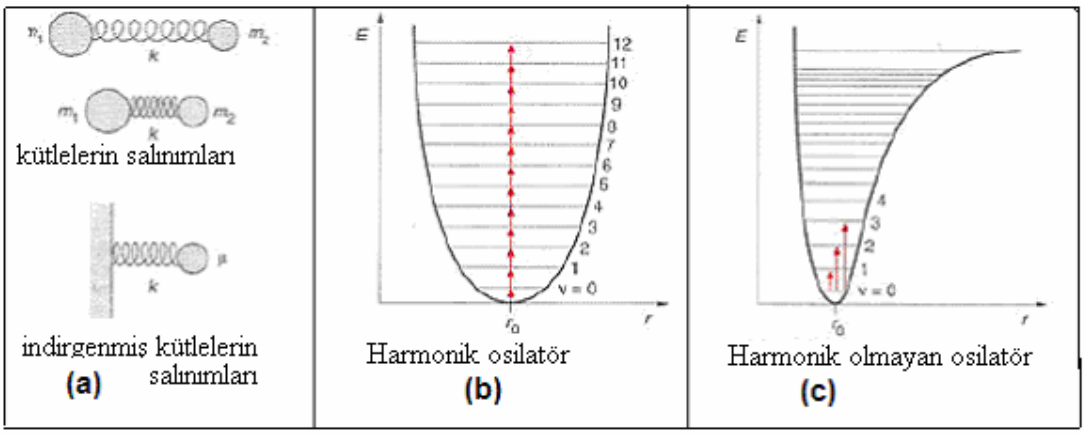
dir. Sistemin Schrödinger dalga denklemi bu potansiyele göre çözülürse;

$$E_{\mathrm{v}} = (\mathrm{v} + \frac{1}{2})h\nu_0, \ \mathrm{v} = 0,1,2,... \qquad (2.9)$$

şeklinde titreşim enerjileri bulunur. İki atomlu moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçiş frekansı,

$$\nu_{\mathrm{v}} = \frac{(E_s - E_i)}{h} = \frac{[(\mathrm{v}_s + \frac{1}{2})h\nu_0 - (\mathrm{v}_i + \frac{1}{2})h\nu_0]}{h} = \nu_s - \nu_i = \nu_0 \qquad (2.10)$$

eşitliğinden bulunur. Burada ν_ν geçiş frekansı, $\mathrm{v} = 0,1,2,...$ şeklinde titreşim kuantum sayılarıdır. $\Delta\nu = \pm 1$ için geçiş frekansı $\nu_{\mathrm{v}} = \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ şeklindedir. Burada (+) soğurmaya, (-) salmaya karşılık gelir. Şekil 2.4'de bir moleküle ait titreşim enerji seviyeleri ve bunlar arasındaki geçişler gösterilmiştir.



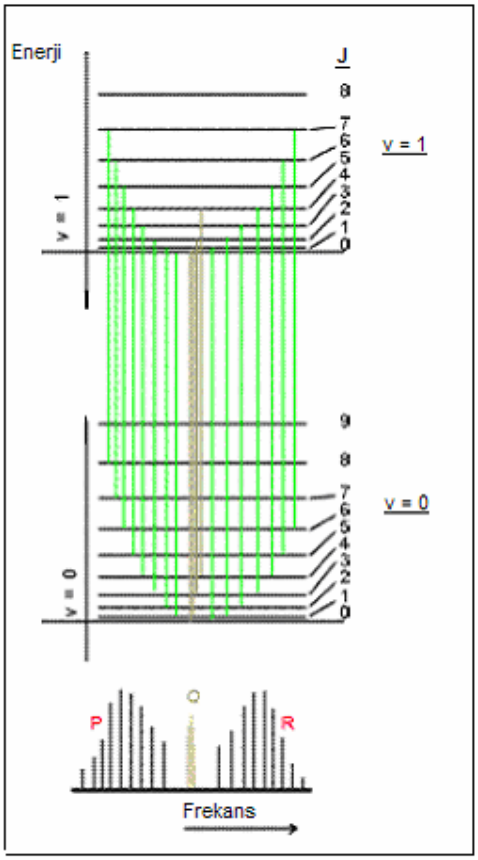
Şekil 2.4 Bir molekülün titreşim enerji seviyeleri ve bunlar arasındaki geçişler.

En küçük titreşim durumunda enerji klasik fizikte olduğu gibi sıfır değil $E = \frac{1}{2}h\nu_0$ olur. Bu sonuç belirsizlik ilkesi ile uyumludur. Eğer titreşen parçacık dursaydı konumundaki

belirsizlik $\Delta x = 0$, dolayısıyla $\Delta p = \infty$ olmalı idi. Fakat E = 0 olan parçacığın momentumundaki belirsizlik sonsuz olamaz. Bir molekülün yüksek titreşim durumları Denklem 2.9'a uymaz; çünkü potansiyel enerji değişim eğrisi parabolik özelliği değişeceğinden geçerliliğini kaybeder. Şekil 2.4.c'de görüldüğü gibi yüksek enerji durumları arasındaki uzaklıklar düşük durumlar arasındakinden daha azdır. Saf titreşim spektrumları sadece sıvılarda gözlenmiştir. Burada komşu moleküller arasındaki etkileşimler dönmeyi engeller.

2.2.3 Titreşim – dönme spektrumları

Molekülün dönmesinde gerekli olan uyarılma enerjisi, titreşim için gerekli olandan çok küçük olduğundan bir gaz veya buhar içinde serbestçe hareket eden moleküller, titreşim durumları ne olursa olsun daima dönme hareketi yaparlar. Bu şekildeki moleküllerin spektrumları titreşim enerjileri arası geçişi temsil eden yalıtılmış çizgileri göstermez.



Şekil 2.5 Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri

Bunun yerine birbirine yakın olarak konumlanmış çizgileri gösterir. Seçiciliği düşük bir spektrometre ile ölçümlerde titreşim – dönme bandı diye anılan geniş bir şerit olarak görünür.

Titreşim ve dönme (aynı molekül için) birbirinden bağımsız olarak gerçekleşirse bu durumda iki atomlu molekül için;

$$E_{J,\mathrm{v}} = (\mathrm{v} + \frac{1}{2})\hbar\omega + J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} = E_J + E_{\mathrm{v}} \qquad (2.11)$$

Şekil 2.5'de iki atomlu bir molekülün v = 0 ve v = 1 titreşim durumları için J = 0,1,2,...,9 düzeyleriyle birlikte $\Delta \mathrm{v} = \pm 1$ ve $\Delta J = \pm 1$ seçme kuralı ile soğurma spektrum çizgileri gösterilmektedir.

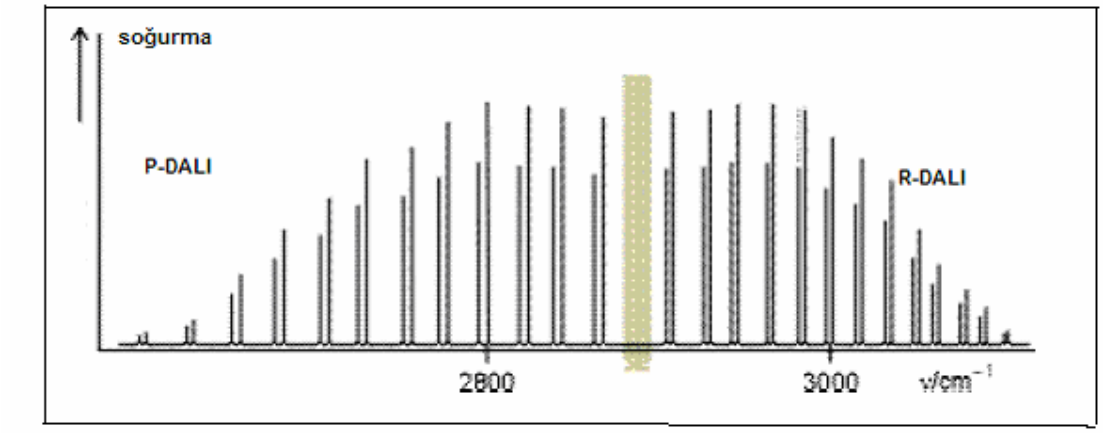
$\mathrm{v} = 0 \rightarrow \mathrm{v} = 1$ geçişleri iki kısma ayrılır;

i) $\Delta J = -1 \qquad J \rightarrow J - 1$ P Dalı (2.12)

ii) $\Delta J = +1 \qquad J \rightarrow J + 1$ R Dalı (2.13)

$$\nu_p = \nu_0 - J\frac{h}{2\pi I} \quad \text{ve} \quad \nu_R = \nu_0 + (J+1)\frac{h}{2\pi I} \quad J=1, 2, 3,... \qquad (2.14)$$

$\nu = \nu_0$ 'da çizgi yoktur; çünkü ΔJ = 0 geçişleri yasaklanmıştır. P ve R dallarının her ikisinde de çizgi aralıkları $\Delta\nu = \frac{h}{2\pi I}$ ile verilir. Dolayısıyla bir molekülün eylemsizlik momenti sırf dönme - mikrodalga spektrumundan bulunabildiği gibi kızılötesindeki titreşim – dönme spektrumundan da bulunabilir. HCl molekülünün P ve R dalları Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 HCl molekülünün P ve R dalları

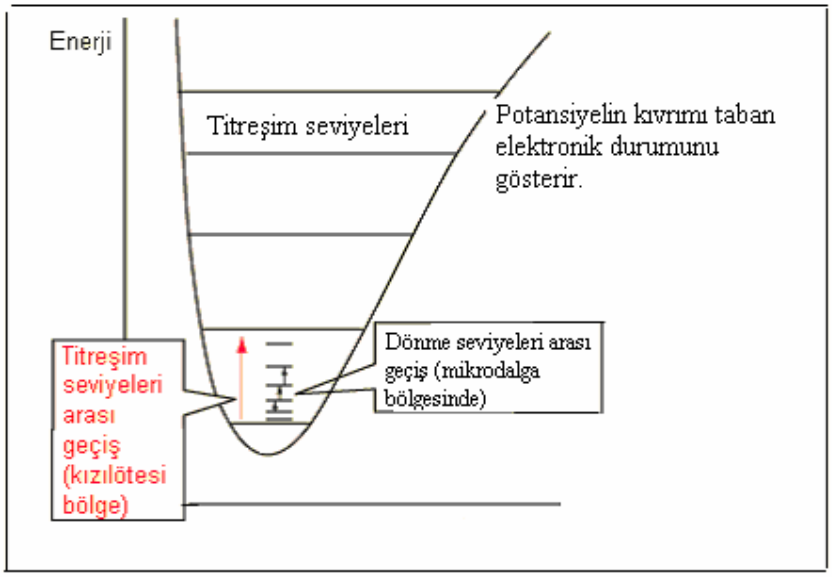
Bir molekül uyarma ile birlikte; titreşim ve dönme hareketlerini, yani her üç hareketi birlikte yapıyor olabilir. Bu durumda molekülün enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde ortaya çıkan enerji değişimi ise;

$$\Delta E_t = \Delta E_e + \Delta E_{\mathrm{v}} + \Delta E_r \tag{2.15}$$

dir. Buradan da toplam geçiş frekansı

$$\nu_t = \nu_e + \nu_{\mathrm{v}} + \nu_r \tag{2.16}$$

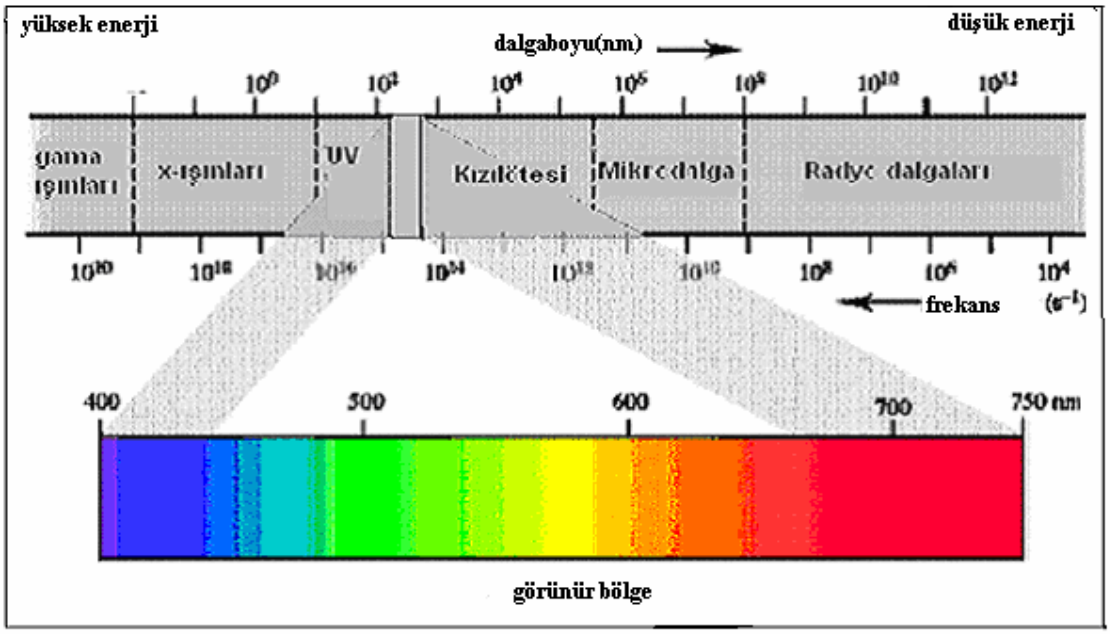
olarak da yazılabilir. Şekil 2.7'de bir molekülün taban düzeyindeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki geçişler gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler

2.3 Elektromagnetik Spektrum

Elektromagnetik ışınım; enerjisine, frekansına ya da dalga boyuna bağlı olarak çeşitli kısımlara ayrılır. Enerjiye göre elektromagnetik ışıma spektumu Şekil 2.8'de belirtilen kısımlara ayrılarak ifade edilebilir. Burada Gama Işınları, atom çekirdeğini değiştirebilecek kadar yüksek enerjili ışınlardır. X-ışınları, atomdan elektron koparark atomu iyonlaştıracak enerjiye sahip elektromagnetik ışınlardır. X-ışınları ile fotoiyonlaşma (ışıkla iyonlaşma), Compton saçılması, elektron-pozitron çifti üretimi yapılabilir. Mor ötesi ışınımlar, molekülleri ve atomları iyonlaştırabilecek kadar enerjiye sahiptirler. Görünür bölgedeki ışınımlar atomları uyarabilecek kadar enerji taşırlar. Kızıl ötesi ışınımlar molekülleri titreştirecek kadar enerjiye sahiptirler. Bu titreşimler ayrıca maddede ısı enerjisi artışına sebep olurlar. Mikrodalga ışınları, molekülleri döndürmek ve titreştirmek için yeterli enerjiye sahip ışınımlardır. Mikrodalga fırınlarda ve iletişim araçlarında kullanılan elektromagnetik ışınımlar mikrodalga bölgesindedirler.



Şekil 2.8 Elektromagnetik ışıma spektrumu

Elektromagnetik ışıma spektrumundan yararlanılarak örneğin Astronomide; Dünyanın dışındaki gök cisimlerinin yapıları, yoğunlukları, basınçları, sıcaklıkları, hızları, içerdikleri gazlar, magnetik alanları, vb. birçok özelliği hakkında bilgiler elde edilir. Benzer olarak atomların ve moleküllerin temel ve uyarılmış düzeylerinin incelenmesinde Atomik ve Moleküler spektroskopiden yararlanılır. Çizelge 2.2'de gösterildiği biçimde spektroskopi uygulamaları enerji bölgelerine göre sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.2 Enerji bölgelerine göre spektoskopi uygulamaları

Gama ışını spektroskopisi	Yüksek enerjili gama ışınlarıyla uyarılan atom çekirdeklerinin farklılıklarının incelenmesi, çekirdek fiziği, yüksek enerji fiziği
X – ışını spektroskopisi	X- ışını spektrumlarına göre evrendeki yıldızların çeşitli özellikleri incelenir.
Optik spektroskopi	Yıldızlarda içerilen farklı gazlar; görünür spektrum çizgilerine göre sınıflandırılır, yarı iletkenler de bu şekilde karakterize edilir.
Raman spektroskopisi	Atomlar spektrum çizgilerine göre sınıflandırılır.
Kızılötesi spektroskopisi	Kızılötesi spektrumlarına bakarak kimyasal moleküller ve bileşikler tanımlanır; kızılötesi dedektörlerle farklı cisimler sıcaklıklarına göre tanımlanır; vücut sıcaklığına duyarlı kızılötesi görüş sistemleri buna örnektir.
Mikrodalga spektroskopisi	Mikrodalga ve daha uzun dalga boylu elektromagnetik ışınlarla iletişim sistemleri kullanılır, örneğin; televizyon, radyo yayınları, cep telefonları, radarlar.

Elektromagnetik spektrum düşük frekanslı radyo dalgalarından yüksek frekanslı kozmik ışınlara kadar uzanır (http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/spectrum.html). Çizelge 2.3'de elektromagnetik spektrumdaki değişik bölgelere ait fotonların dalgaboyu, frekans ve enerjileri verilmiştir..

Çizelge 2.3 Elektromagnetik spektrumdaki değişik bölgelere ait fotonların dalgaboyu, frekans ve enerjileri

FOTONUN BÖLGESİ	DALGABOYU	FREKANS (Hz)	FOTONUN ENERJİSİ
Radyo Dalgası	1 km	$3x10^{5}$	1 neV
Mikrodalga	1 cm	$3x10^{10}$	120 μeV
Kızılötesi	10 μm	$3x10^{13}$	120 meV
Görünür Bölge	550 nm	$5x10^{14}$	2 eV
Ultraviyole	100 nm	$3x10^{15}$	12 eV
X-Işını	0,05 nm	$6x10^{18}$	25 keV
Gama Işını	0,00005 nm	$6x10^{21}$	25 MeV

Elektromagnetik ışınımla maddenin etkileşmesi sonucu çeşitli geçişler oluşur. Bu geçişlerde çıkan ışınımlar frekanslarına göre elektromagnetik spektrumdaki farklı bölgeleri oluştururlar. Bu bölgelerdeki frekansları veren etkileşmeler kısaca aşağıda verilmiştir ve Çizelge 2.4'de özetlenmiştir.

2.3.1 Radyo dalgaları

Birkaç km'den 0,3 m'ye kadar dalgaboylarına ve birkaç Hz'den 10^{9} Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Televizyon ve radyo yayın sistemlerinde kullanılan bu dalgalar, titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aygıtlar tarafından üretilirler.

2.3.2 Mikrodalgalar

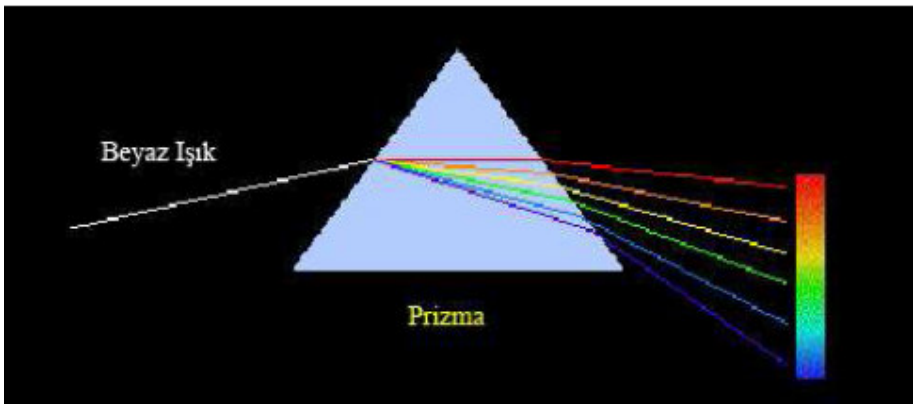
0,3 m'den 10^{-3} m 'ye kadar dalgaboylarına ve 10^{9} Hz 'den 3.10^{11} Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu dalgalar, atomik ve moleküler yapının ayrıntılarının çözümlenmesinde olduğu kadar, radarlar ve diğer iletişim sistemlerinde de kullanırlar. Bu dalgalar da elektronik aygıtlar tarafından üretilir. Mikrodalga bölgesine UHF (ultra high frequency) adı da verilir.

2.3.3 Kızılötesi dalgalar

10^{-3} m'den $7{,}8.10^{-7}$ m'ye kadar dalgaboylarına ve 3.10^{11} Hz'den 4.10^{14} Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu bölge üçe ayrılır; 10^{-3} m'den 3.10^{-5} m'ye uzak kızılötesi, 3.10^{-5} m'den 3.10^{-6} m'ye orta kızılötesi, 3.10^{-6}m'den $7{,}8.10^{-7}$ m'ye yakın kızılötesi adı verilir. Bu dalgalar, moleküller ve sıcak cisimler tarafından üretilir. Endüstri, tıp, astronomi v.b. alanlarda çoklukla kullanırlar.

2.3.4 Görünür ışık dalgaları

Gözün retinasının duyarlı olduğu dalgaboylarıyla sınırlanan oldukça dar aralıkta bulunurlar. Bu dalgalar; $7{,}8.10^{-7}$ m'den $3{,}8.10^{-7}$ m'ye kadar dalgaboylarına ve 4.10^{14} Hz'den 8.10^{14} Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Görünür ışık; elektronların, atom ve moleküllerin içindeki hareketleri sonucu üretilir. Işığın gözde oluşturduğu, renk adı verilen çeşitli duyumlar, elektromagnetik dalganın frekans ve dalga boyuna bağlıdır. Görünür bölgedeki her bir renk farklı bir dalga boyuna karşılık gelir. Kırmızı renge karşılık gelen dalga en uzun dalga boyuna sahipken, mor; en kısa dalga boyuna karşılık gelir. Görünür bölgedeki bütün dalga boyları birlikte gözlendiği zaman beyaz ışığı oluştururlar. Bunun tersi de doğrudur; yani beyaz ışığı Şekil 2.9'da görüldüğü gibi renklerine ayırabiliriz.



Şekil 2.9 Görünür bölgedeki beyaz ışığın renklerine ayrılması

2.3.5 Morötesi dalgalar

$3{,}8.10^{-7}$ m'den 6.10^{-10} m'ye kadar dalgaboylarına ve 8.10^{14} Hz'den 3.10^{17} Hz'e kadar frekanslara sahiptir. Bu dalgalar, elektrik deşarjda atomlar ve moleküller tarafından üretilir. Güneş, oldukça güçlü morötesi kaynağıdır. Güneşin morötesi ışınları atmosferin üst katmanlarındaki atomlarla etkileşir, çok sayıda iyon üretilir. Yaklaşık 80 km'den yüksekteki iyonize haldeki katmana bu nedenle iyonosfer denir. Mikroorganizmalar morötesi ışınları soğurduklarında parçalanırlar. Bu nedenle, morötesi ışınlar tıpta sterilizasyon işleminde kullanılır.

2.3.6 X–ışınları

10^{-9} m'den 6.10^{-12} m'ye kadar dalga boylarına ve 3.10^{17} Hz'den 5.10^{19} Hz'e kadar frekanslara sahiptir. Elektromagnetik spektrumun bu bölgesi 1895'de W. Roentgen tarafından, katot ışınlarını incelerken keşfedildi. Bir metal hedefi bombardımana tabi tutulan yüksek enerjili elektronların frenlenmesi sonucu x-ışınları oluşur. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde kullanılır. Ayrıca x-ışınları kristal yapı incelemelerinde kullanılır. Çünkü; x-ışınlarının dalgaboyları, kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık (=1 Å) boyutundadır.

2.3.7 Gama ışınları

Radyoaktif çekirdekler tarafından nükleer tepkimelerde yayılırlar. 10^{-10} m'den 10^{-14} m'ye kadar dalgaboylarına ve 3.10^{18} Hz 'den 3.10^{22} Hz 'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu ışınlar, çok girici olduklarından, canlı dokular tarafından soğurulunca zarar verirler.

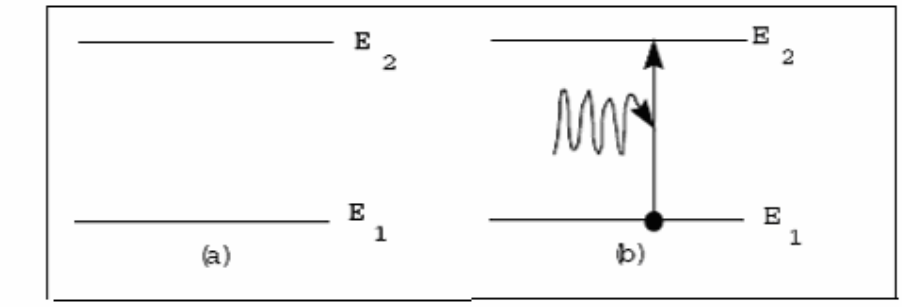
Çizelge 2.4 Elektromagnetik Spektrumdaki farklı bölgelerdeki frekansları veren etkileşmeler

Spektrum Bölgeleri	Geçiş	Soğurma	Yayma
Gama ışınları	Çekirdek	Mössbauer Spektroskopisi	Gama ışını spektroskopisi
X-Işınları	içtabaka elektronları	x-ışınları soğurma spektroskopisi	x-ışınları floresans spektroskopisi
UV	dıştabaka elektronları	-Görünür bölge spektrofotometrisi -(ASS) Atomik soğurma spektroskopisi	Atomik yayma spektroskopisi
Kızılötesi	Titreşim	IR spektrometresi	
Mikrodalga	-Dönme -Elektron spin (magnetik alanda)	-Mikrodalga spektroskopi -Elektron spin rezonans spektroskopi	
Radyo Dalgaları	Nükleer (magnetik alanda)	Nükleer magnetik rezonans spektrometresi	

2.4 Soğurma

Öncelikle katı sıvıya da gaz gibi bir atomlar topluluğu ele alalım. Her atomun (atomu bir çekirdek ve bunu çevreleyen elektron bulutundan oluşan bir sistem olarak düşünerek) belli bir iç enerjisi olduğunu ve bunu en alçak enerji durumunda bulundurma eğiliminde olduğu bilinmektedir. Bu; o atomun *taban durumudur.* Her atom taban durumundan daha yüksek enerjili başka belli durumlarda da bulunabilir. Taban durumunun üstündeki böyle durumlara *uyarılmış durum* denir.

Tungsten lamba diye bilinen bir ışık kaynağında enerji, akım yoluyla ampul telinin atomlarına pompalanır. Sonuçta bu atomlar uyarılmış durumlarına yükseltilirler yani enerji soğururlar. Bir atomun enerji alarak bir üst enerji seviyesine çıkmasına *soğurma* denir. Uyarılmış düzeye yükselen bu atomlar, kendiliğinden (dış etki olmaksızın) taban durumuna geri dönerken, soğurmuş oldukları bu enerjiyi rastgele doğrultuda bir foton olarak salarlar.



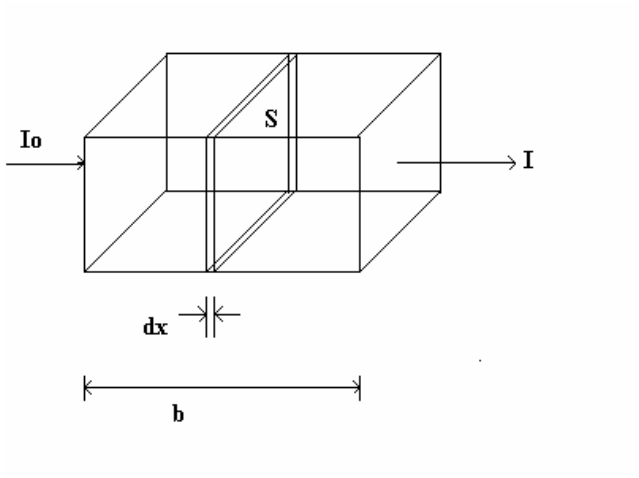
Şekil 2.10 Atomik enerji seviyeleri arasındaki geçişler
a. İki ayrı seviye, b. $E_1 \rightarrow E_2$ 'ye geçişte soğurma

Şekil 2.10'da gösterildiği gibi basitleştirilmiş bir model ile bir atomun sadece iki enerji seviyesinin olduğu (E_1 alt seviye ve E_2 üst seviye) kabul edilir. Normal şartlar altında fiziksel sistemlerin mümkün olan en düşük enerji halinde olmalarından dolayı atom alt seviyede bulunmaktadır. Alt seviyedeki atom ν_{21} frekansında radyasyon aldığı durumda yüksek bir olasılık ile foton soğurup üst seviyeye çıkabilir. Bu yöntem; uyarılmış soğurulma olarak bilinir. Şekil 2.10.b'de gösterilen uyarılmış soğurmanın gerçekleşmesi için ortamda bir ışık enerjisinin olması şarttır. Genellikle atom üst seviyeye

yükseldikten birkaç nanosaniye sonra $h\nu_{21} = E_2 - E_1$ foton enerjisini atıp, alt seviyeye geri döner.

Atomik Soğurma Spektroskopisi (ASS), atomların ışık enerjisini soğurması prensibine dayanır. Temel enerji düzeyinde bulunan bir elektron uyarılmış enerji düzeyine geçişini ya bir fotonu soğurarak ya da ısısal olarak sağlayabilir. Atomlarda çok sayıda uyarılmış hal mümkün olduğu için bir element sadece tek dalga boyunda soğurma yapmaz, farklı dalga boylarında da yapar. Bunlardan soğurma şiddeti büyük olanlar analizlerde kullanılır.

Işığın soğurulması ile ilgili temel kavram Şekil 2.11'de şematik gösterimi verilen *Lambert-Beer Kanunu*dur.



Şekil 2.11 Lambert-Beer Kanunu uyarınca ışın soğurulmasının şematik gösterimi

Soğurucu bir ortama gelen I_0 şiddetindeki bir ışınım şiddetinin bir kısmı ortam tarafından soğurularak şiddetinde azalma meydana gelir ve I şiddeti ile ortamı terk eder. Lambert-Beer Kanunu ;

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cl} \qquad (2.17)$$

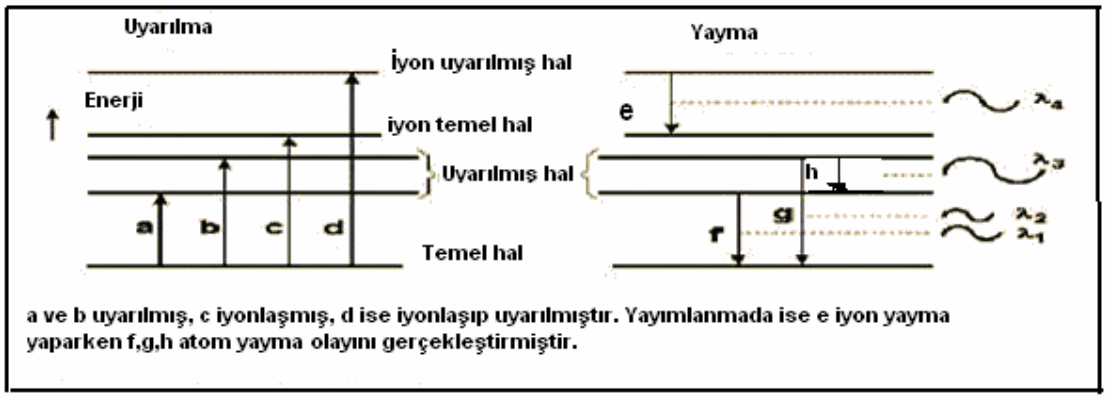
biçimindedir. Denklem 2.17'de ε; molar soğurma katsayısını, l; ışığın geçtiği yolu ve c ise molar konsantrasyonu göstermektedir. Bir ortamdan geçen ışığın soğurulması,

konsantrasyon ve ışığın geçtiği yol ile doğru orantılıdır. Işığın bu şekilde soğurulması spektrofotometre denilen cihazlarla soğurma spektrumu şeklinde kaydedilebilir. Soğurma spektrumuna bakarak örneğimizin hangi dalga boylarında soğurma yaptığını tespit edebiliriz. Bu yöntemde örnekteki atomların gönderilen ışığı soğurmasıyla şiddette oluşan azalmanın Lambert-Beer kanununa göre madde miktarı ile ilişkilendirilerek, örnek içindeki aranan elementin miktar tayini de yapılabilir.

2.5 Yayma

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal kararsız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Yayma spektrumlarında, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerjili düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımaları elde edilir.

Yayma spektrumları Spektroflorimetre denilen cihazla alınır. Tabiatta bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışınların dalga boyları da farklıdır. Çeşitli uyarma biçimleri ve buna karşılık oluşan yaymalar şema olarak Şekil 2.12 'de gösterilmiştir.



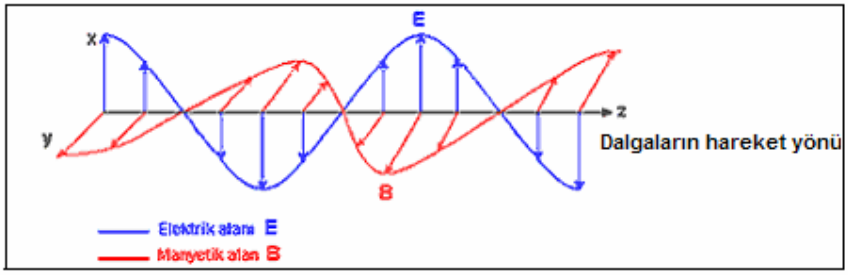
Şekil 2.12 Çeşitli uyarmalar ve bunun sonucunda oluşan yayma biçimleri

Atomik yayma spektrumları, uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre isimlendirilir. Örneğin molekülleri atomlar haline getirmek için alevin kullanıldığı

yönteme Alev Yayma Spektroskopisi denir. Elektriksel boşalım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılan yönteme ise Atomik Yayma Spektroskopisi veya Optik Yayma Spektroskopisi denir.

3. ELEKTROMAGNETİK RADYASYONUN MADDEYLE ETKİLEŞMESİ

Elektromagnetik radyasyon boşlukta foton denilen enerji paketleri halinde yayılmaktadır. Bütün fotonlar ışık hızıyla hareket etmektedir. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi elektrik alan ve manyetik alan bileşenleri birbirlerine ve yayılma doğrultusuna diktir. Fotonun enerjisi, frekansı ile doğru orantılıdır. Elektromagnetik ışıma hem dalga hem de tanecik özelliğine sahiptir. Girişim ve kırınım davranışları dalga özelliği ile açıklanır. Bir metal yüzeyinden ışıma ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay), ışıma enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ve yayılması olayları ışımanın tanecik olayları ile açıklanır.



Şekil 3.1 Elektromagnetik dalganın şematik gösterimi

Elektromagnetik ışıma - madde etkileşmeleri:

1) Elektromagnetik dalganın kırılması ve yansıması
2) Elektromagnetik dalganın saçılması
3) Elektromagnetik dalganın polarizasyonu
4) Elektromagnetik dalganın soğurulması ve yayılması ile verilir.

Elektromagnetik dalga bir ortamdan ikinci bir ortama geçtiğinde kısmen yansır, kısmen de ikinci ortama geçer. İkinci ortamda ilerleyen ışımanın frekansı değişmez, ilerleme yönü ve hızı değişir. Işık demetinin bir ortamdan yoğunluğu farklı başka bir ortama geçerken yön değiştirmesine kırılma denir.

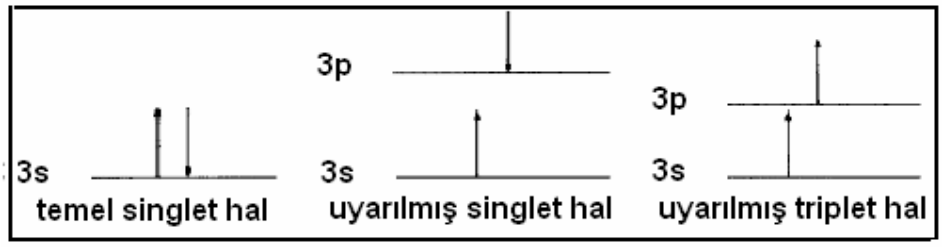
Fotonun örnekteki parçacıklara çarparak yön değiştirmesineyse saçılma denir. Görünür bölge ışıması kullanıldığında bulanık çözeltilerde gözlenen saçılma Tyndall saçılmasıdır. Işığın çözünmüş moleküller veya çok atomlu iyonlardan saçılması Rayleigh saçılmasıdır. Parçacıklarla etkileşen dalga boyunun, ışığı saçan moleküllerin titreşim enerji düzeylerine göre değiştiği saçılma türü ise Raman saçılmasıdır.

Elektromagnetik dalga, genellikle her düzlemde ilerleyen dalgaların karışımıdır. Tek bir düzlemde ilerleyen ışık dalgasına polarize ışık denir. Düzlemsel polarize ışık ile asimetrik ve ışığı soğurmayan maddeler etkileştiği zaman, polarize ışığın düzlemi sağa ya da sola açı değiştirir.

Kuantum kuramına göre atomlar, ancak elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri ile ilgili atomik spektrumları belirlenmiştir. Atomların, elektromagnetik dalgayı soğurarak en düşük enerji düzeyinden uyarılmış düzeylere geçişi Bölüm 2.4'de ve tekrardan temel düzeye dönüş sırasında ultraviyole veya görünür bölge sınırları içinde elektromagnetik dalga yayması Bölüm 2.5'de ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3.1 Moleküllerin Uyarılmasıyla Oluşan Düzeyler ve Bu Düzeylerden Geçişler

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal; bir *singlet* hal olarak adlandırılır ve molekül bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarılma meydana gelmez. Diğer taraftan bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir *triplet* hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber triplet halde; iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar. Şekil 3.2'de bu singlet ve triplet durumlar gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Singlet ve triplet durumlar

Seçim kuralları: $S \rightarrow\leftarrow S$, $T \rightarrow\leftarrow T$ ve $S \rightarrow / \leftarrow T$ (yasaklı geçiş)

Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindekinden önemli derecede farklıdır. Örneğin, bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyetiktir. Bununla beraber; daha da önemlisi, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, singlet - triplet geçişinin, buna karşı gelen, singlet - singlet geçişine göre önemli derecede daha az mümkün olması gerçeğidir. Bunun sonucu olarak uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4}s'den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucu oluşan soğurma piklerinin şiddeti, benzer şekilde singlet - singlet geçişine karşı gelenlerinkinden bir kaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür. Bazı moleküllerin, bir uyarılmış singlet halinden bir uyarılmış triplet hale geçebilmesiyle fosforesans oluşur.

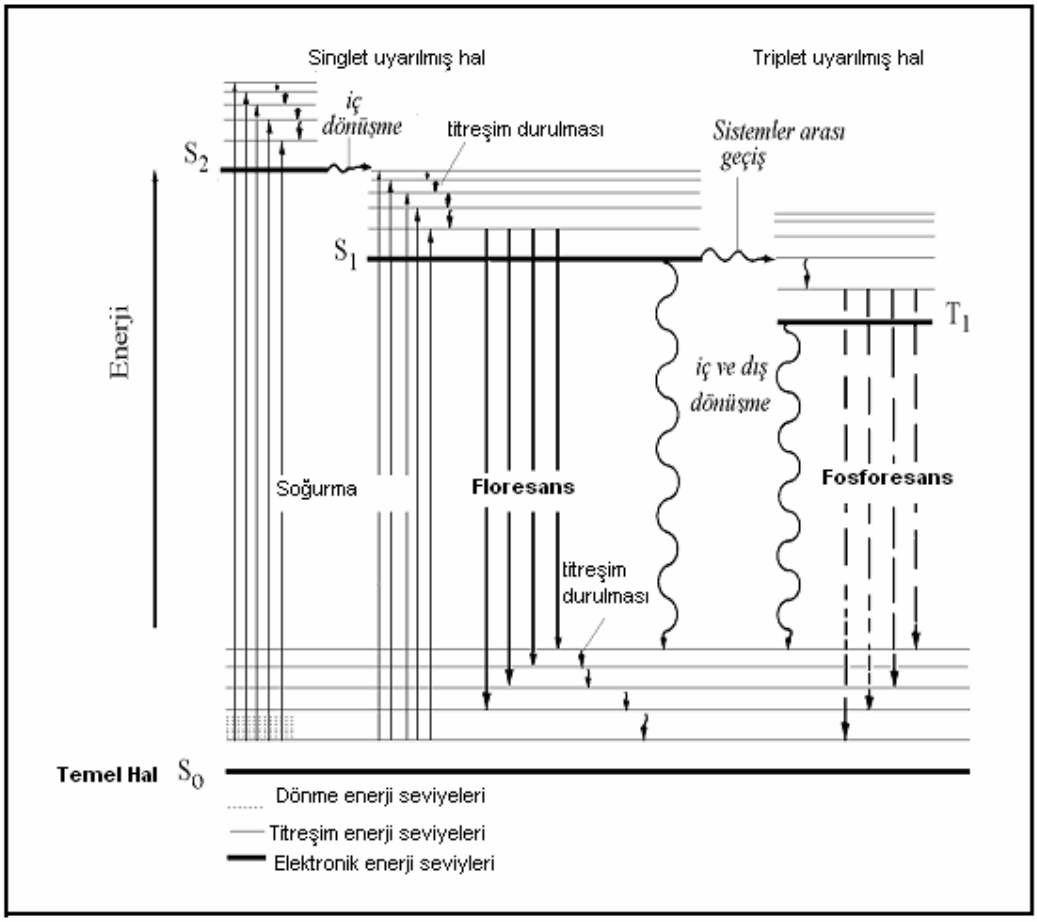
3.2 Floresans ve Fosforesans

Floresans ve fosforesans; uyarılmanın fotonların soğurulması ile olması bakımından benzerdirler. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay sıklıkla daha genel bir terim olan fotolüminesans ile ifade edilir. Floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun bir sonucu olarak, floresans hemen yok olan ($<10^{-5}$s) bir lüminesans olup, kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans yaymaları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir bir süre kadar,

genellikle birkaç saniye veya daha uzun, ışımanın sürmesine sebep olur. Birçok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotolüminesans yayması, onu uyarmak için kullanılan ışımanınkinden daha uzun dalga boyundadır.

Floresans; basit veya karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir. Floresansın en basit tipi, seyreltilmiş atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin; buhar halindeki sodyum atomlarının 3s elektronları; 589,6 ve 589 nm'lik dalga boylarındaki ışınların soğurulması ile *3p* enerji seviyesine uyarılabilir. 10^{-5} - 10^{-8} s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, aynı iki dalga boyunda ışın yayar. Frekansta değişiklik olmaksızın soğurulan ışının yeniden yayılmasını kapsayan floresansın bu tipi *rezonans ışıması* veya *rezonans floresansı* olarak bilinir. Birçok moleküler tür, rezonans floresansı da gösterir. Bununla beraber çok sık olarak, moleküler floresans veya fosforesans bantları rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmiş olarak bulunur. Bu uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere kayma *stokes kayması* olarak ifade edilir. Eğer molekül yüksek bir titreşim enerji seviyesindeyken uyarılmış ve daha düşük titreşimli bir seviyeye geçiş olursa verilenden fazla enerji alınmış olur ki bu duruma da *anti stokes kayması* denir (Beiser 1997).

Uyarılmış elektronik halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir. Triplet bir halde sistemler arası geçişten sonra, iç veya dış dönüşüm veya fosforesans ile biraz daha sönüm olabilir. Bir triplet - singlet geçişi, singlet - singlet dönüşümüne göre çok daha az mümkündür. Bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, yaymaya göre 10^{-4} s'den 10s'ye veya daha fazla süreye kadar olabilir. Böylece, böyle bir geçişten kaynaklanan yayma, ışınlanma kesildikten sonra biraz daha sürebilir.



Şekil 3.3 Bir fotolüminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesi diyagramı

Şekil 3.3'deki en alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S_0 ile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgi, birinci (S_1) ve ikinci (S_2) elektronik singlet hallerini gösterir. Sağdaki tek çizgi (T_1) birinci elektronik triplet halinin enerjisini gösterir. Normal olarak; birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Daha ince yatay çizgilerle gösterilen çok sayıdaki titreşim enerji seviyesi, dört elektronik halin her biri ile ilişkilidir. Bu molekülün uyarılması, biri uzun dalga boyunda ($S^0 \rightarrow S^1$) ve ikincisi de daha kısa dalga boyu ($S^0 \rightarrow S^2$) civarında merkezlenmiş iki ışının soğurulması ile meydana gelebilir. Uyarılma işleminin,

molekülün çok sayıda uyarılmış titreşim halinden herhangi birine dönüşü ile sonuçlandığına dikkat ediniz. Triplet hale doğrudan uyarılma gösterilmemiştir. Çünkü önceden de bahsedildiği gibi bu geçişin olma olasılığı düşüktür; ve bu tip düşük olasılıklı bir geçişe *yasaklanmış geçiş* denir.

Bir ışın fotonunun soğurulma hızı çok büyüktür. Bu işlem 10^{-14} – 10^{-15} s mertebesinde tamamlanır. Diğer taraftan, floresans yayması önemli derecede daha yavaş hızda oluşur. Burada; uyarılmış halin ömrü, uyarılma işlemine karşılık gelen soğurma pikinin molar soğurulması ile ters orantılıdır. Bu nedenle 10^{3} – 10^{5} aralığındaki molar soğurulmalar için uyarılmış hallerin ömrü 10^{-7} – 10^{-9} s'dir. Geçiş olasılığının daha küçük olan sistemler için ömür; 10^{-6} – 10^{-5} s kadar uzun olabilir. Tripletten singlete geçişin ortalama hızı; buna karşılık gelen singlet - singlet geçişinkinden daha azdır. Bu nedenle fosforesans emisyonu 10^{-4} – 10 s veya daha fazla bir süre gerektirir.

Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 3.3'de düz düşey okların gösterdiği gibi; bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışımasız olaylardır. Temel hale gelişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımasız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, şiddetli bir yayma gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışımasız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.

Titreşimsel durulma Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, elektronik uyarılma sırasında bir molekül birçok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Bununla beraber çözeltide aşırı titreşim enerjisi, uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu hemen kaybedilir. Sonuç; bir enerji aktarımı ve çözücü sıcaklığındaki çok az bir artıştır. Titreşim enerji seviyeleri bakımından uyarılmış bir molekülün ortalama ömrü 10^{-12} s veya daha az olup, bu süre elektronik olarak uyarılmış bir halin ortalama ömründen önemli derecede daha kısa olduğundan, durulma işlemi çok etkilidir. Sonuç olarak çözeltiden floresans olduğu zaman, bu floresans daima uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim seviyesinden bir geçiş ile ilgilidir. Bununla beraber, elektron temel halin titreşim seviyelerinden herhangi birine

dönebileceği için, birbirine yakın birçok pik oluşur. Daha sonra daha fazla titreşimsel durulma ile elektron, hızla temel elektronik halin en düşük titreşim seviyesine dönecektir.

İç dönüşüm terimi; bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. Bu olaylar, ne tam olarak tanımlanmış ne de tam olarak anlaşılmıştır; fakat bağıl olarak çok az bileşiğin floresans göstermesi bunların genellikle çok etkili olduklarının açık göstergesidir.

Dış dönüşüm; uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca *dış dönüşüm* veya çarpışma ile sönüm adı verilir. Dış dönüşüm çözücünün floresans şiddeti üzerindeki kuvvetli etkisini içerir; ayrıca tanecikler arasındaki çarpışma sayısını azaltan koşullar (düşük sıcaklık ve yüksek viskozite) genellikle floresansı azaltır. Dış ve iç dönüşümler; fosforesans ile o kadar başarılı bir şekilde rekabet ederler ki normal olarak bu tür yayma sadece düşük sıcaklıklarda ya da soğurulmuş moleküllerde gözlenir.

Sistemler arası geçiş; uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır ve molekülün multiplisitesinde bir değişme olur. İç dönüşümde olduğu gibi; eğer iki halin titreşim seviyeleri örtüşürse bu geçişin olasılığı artar. Şekil 3.3'de gösterilen singlet - triplet geçiş buna bir örnektir. Burada en düşük singlet titreşim seviyesi, daha yüksek triplet titreşim seviyelerinin biri ile örtüşmektedir ve böylece spin halinde bir değişme daha muhtemeldir. Sistemler arası geçiş, iyot veya brom gibi ağır atomları içeren moleküllerde çok yaygındır.

4. LASER

1950'lerin başında birçok bilim adamının çabası ile *Mazer* denilen önemli bir aygıt yapıldı. Bu bilim adamlarının arasında en ünlüleri 1964'de Fizik Nobel Ödülünü paylaşan A.B.D 'den C.H. Townes ile S.S.C.B'den Prokhorov ve Basov idi. MAZER; Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation (uyarmalı ışınım yayınlanması ile mikrodalga yükseltilmesi) ingilizce sözcüklerinin ilk harflarinin dizilmesiyle elde edilen MASER sözcüğünün Türkçe'ye uyarlanmasından elde edilmiştir ve son derece alçak gürültülü mikrodalga yükselteci demektir. Maser; madde ile ışıma enerjisinin kuantum mekaniksel etkileşiminin doğrudan kullanılmasıyla o zamanlarda bilinenin dışında bir tarzda çalışıyordu. Maserin kullanılmaya başlamasından hemen sonra aynı tekniğin optik bölgede uygulanıp uygulanamayacağı tartışılmaya başlandı. Townes ve Schawlow (1958), uyarmalı ışınım yayınlanmasıyla ışık yükseltilmesi (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, LASER) elde edebilmek için gereken genel fiziksel koşulları isabetli olarak öne sürdüler. Bundan sonra 1960'da bir laserin ilk başarılı işleyişi duyuruldu. Böylece optiğin en önemli buluşlarından biri gerçekleşmiş oldu.

Laserin dikkate değer bazı özellikleri şunlardır:

1. Işığı eşfazlıdır, bütün dalgalar birbiriyle tam uyumludur. Sadece bir laser hüzmesine bir çift yarık koyarak değil, iki farklı laserden hüzmeler kullanarak da bir girişim deseni elde edilebilir.

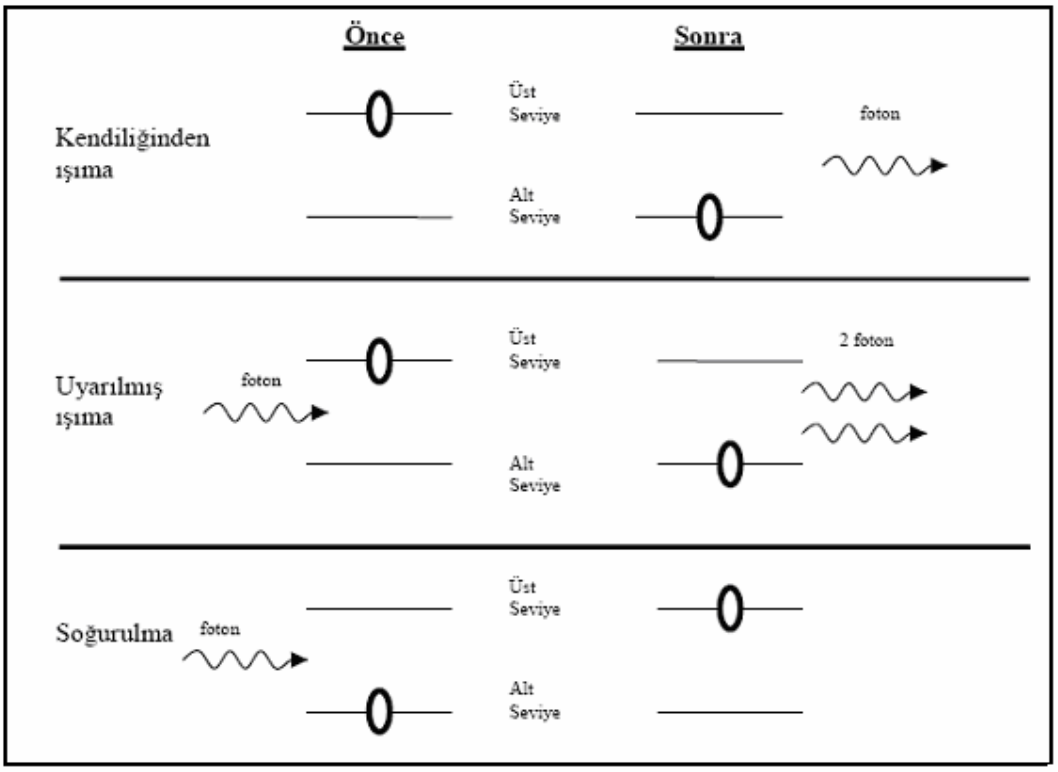
2. Işık tek renklidir.

3. Bir laser demetinde ıraksama hemen hemen hiç yoktur.

4. Laser demeti çok şiddetlidir.

4.1 Laserin Elde Edilişi

Laserin sırrı pek çok atomda ömürleri 10^{-8} s yerine 10^{-3} s veya daha uzun olan uyarılmış bir veya daha fazla enerji düzeyinin bulunmasıdır. Böyle, bağıl olarak uzun ömürlü durumlar ara kararlı (geçici olarak kararlı) diye nitelendirilir. Atomdaki iki enerji düzeyi arasında elektromanyetik ışınımlarla ilgili Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi üç çeşit geçiş mümkündür. Atom başlangıçta alt seviyedeyse; enerjisi, bu iki enerji seviyesi arasındaki enerjiye karşılık gelecek şekilde foton soğurarak üst seviyeye çıkabilir (soğurulma). Eğer atom başlangıçta üst seviyedeyse bu iki enerji seviyesi arasındaki enerjiye karşılık gelecek şekilde bir foton salarak alt seviyeye düşebilir (kendiliğinden ışıma).

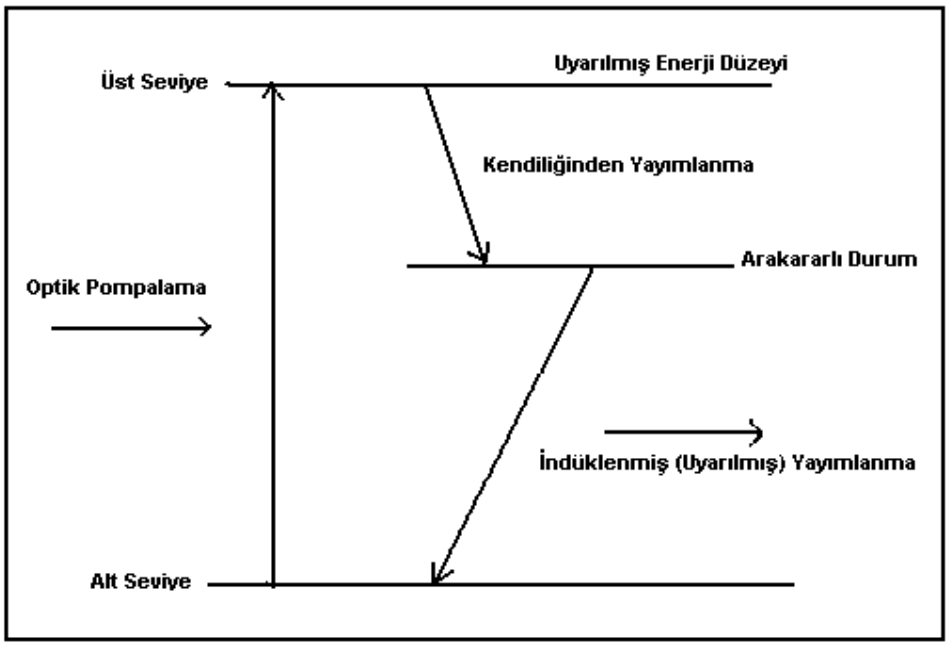


Şekil 4.1 Bir atomun iki enerji düzeyi arasındaki geçişler

Üçüncü olasılık ise bir fotonun üst seviyeden alt seviyeye geçişi yani uyarılmış ışımayı tetiklemesidir, buna i*ndüklenmiş yayımlanma* denir (Serway 1996). İndüklenmiş yayımlanmada yayılan ışık dalgaları gelenlerle aynı fazda olduğundan, sonuç şiddetlenmiş bir uyumlu ışık demetidir. Einstein; indüklenmiş yayımlanmanın,

indüklenmiş soğurulma ile aynı olasılığa sahip olduğunu gösterdi. Yani ν frekanslı bir fotonun; üst seviyedeki bir atom üzerine düştüğünde enerjisi hν olan bir diğer fotonun yayımlanmasına sebep olma olasılığı ile alt seviyedeki bir atom üzerine düştüğündeki soğurulma olasılığı aynıdır.

Laserlerde en basit tür bir üç düzeyli laserdir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi enerjisi taban durumun hν kadar üstünde olan arakararlı bir durumla, bu arakararlı duruma bozunan daha yüksek uyarılmış durumu bulunan bir atomlar veya moleküller topluluğunu kullanılır. İstediğimiz arakararlı durumda, taban durumundan daha fazla atom bulunmasıdır. Buna *tersine birikim* ya da *nüfus terslenmesi* denir (Zengin 1997). Tersine birikimi yaratabilirsek ve topluluğun üzerine frekansı ν olan bir ışık gönderirsek, arakararlı durumdaki atomlardan yapılan uyarılmış yayımlanma, taban durumundaki atomların yapacağı soğurmadan fazla olacaktır. Sonuç; başlangıçtaki ışığın şiddetlenmesidir. Laserin çalışmasının ardındaki temel düşünce budur.



Şekil 4.2 Üç düzeyli bir laser

Tersine birikim yaratmanın değişik yolları vardır. Bunlardan optik beslenme (pompalama) adı verileni Şekil 4.2'de de gösterilmektedir. Burada fotonları, taban

durum atomlarını, istenen arakararlı duruma kendiliğinden bozunan bir uyarılmış duruma çıkarmak için doğru frekansa sahip olan bir dış ışık kaynağı kullanılmalıdır.

Neden üç düzeye gerek vardır? Sadece iki durumun, taban durumu ve bunun hν kadar üstünde bir arakararlı durumun bulunduğunu varsayalım. Atomlar topluluğunu frekansı ν olan fotonlardan ne kadar çok sayıda beslersek, taban durumundan arakararlı duruma o kadar çok geçiş olacaktır. Fakat beslenme aynı zamanda arakararlı durumdan aşağıya, taban durumuna geçişleri de indükleyecektir. Herbir durumda atomların yarısı bulunduğunda, uyarılmış yayımlanma hızı ile soğurulma hızı birbirine eşit olacağından, bu topluluk hiçbir zaman atomlarının yarıdan fazlasını arakararlı durumda bulunduramaz. Bu durumda laser yükseltmesi gerçekleşemez.

Laser işleyişinin gerçekleşmesi için şu şartların sağlanması gerekir:

1. Sistem, bir nüfus terslenmesi durumunda bulunmalıdır.

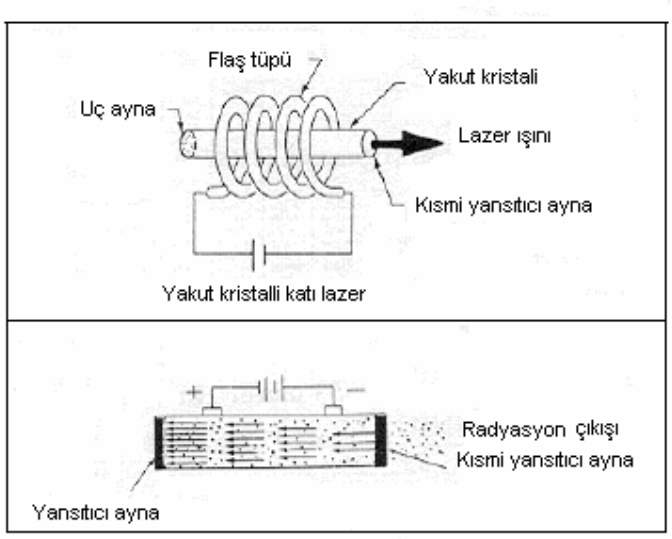
2. Sistemin uyarılmış durumu yarı kararlı bir durum olmalıdır. Böyle bir durumun ömrü, çoğunlukla kısa olan uyarılmış durum ömürleriyle karşılaştırıldığında daha uzundur. Böyle durumlarda uyarılmış yayımlanma kendiliğinden yayımlanmadan önce olur.

3. Yayılan fotonlar diğer uyarılmış atomlardan, uyarılmış yayımlanma artırmaya yetecek kadar uzun süre sistem içerisinde tutulmalıdır. Bu durum, sistemin uçlarına yansıtıcı aynaların yerleştirilmesi ile sağlanır. Uçlardaki aynalardan birisi tamamen yansıtıcı olur, diğer uç ise laser demetinin çıkışına izin verecek şekilde biraz geçirgen yapılır.

4.2 Laser Çeşitleri

4.2.1 Katı laserler

İlk bulunan laser yakut laseridir (Şekil 4.3). Yakut, az miktarda krom ihtiva eden alüminyum oksit kristalidir. Kırmızı laser ışınları yayan, bu kristal içindeki krom atomlarıdır. Krom atomları optik olarak yeşil ve mor ışıkla uyarılır. Bu tür laser ile saniyenin milyarda biri gibi kısa bir sürede birkaç milyon wattlık güç nakledilebilir. İlk yakut laser sadece bir darbe ile çalıştırılmıştır. Daha sonra bunun oda sıcaklığında ve sürekli biçimde çalıştırılması mümkün olmuştur. Darbenin gücünün yükseltgendiği ikincil laserlerle birlikte kullanılan q-anahtarlı laser moduyla saniyenin birkaç milyarda biri kadar devam eden birkaç milyar wattlık güç üretilebilir.

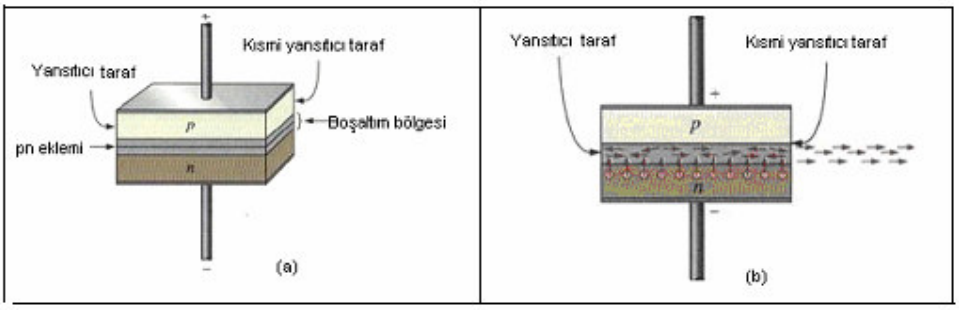


Şekil 4.3 Yakut kristalli katı laser

Günümüzde kullanılan laser, sert şeffaf kristalden meydana gelir. Kristalde küçük miktarda genellikle nadir toprak elementleri mevcuttur. Bu kristalin işlem için oda sıcaklığının çok altına indirilmesi gerekir. Bu laserler optik pompalama gerektirirler ve darbeli olarak çalışarak ısınmayı önlerler. Sıcaklık ve manyetik alanda yapılacak değişiklikle çalışma frekansı ayarlanabilir.

Neodimium çeşitli kristallerde kullanılan nadir toprak elementlerinden biridir. Enerji düzeyi sebebiyle fazla optik pompalamaya ihtiyaç göstermez ve bu sebepten dolayı tercih edilir. Güneş ışığının kullanılması uzay uydusuna yerleştirilen haberleşme sisteminde muhtemel laser kullanımını mümkün kılmaktadır.

4.2.2 Yarı iletken laserleri



Şekil 4.4 Yarı iletken laser a. Yarı iletken laser görünümü, b. Yarı iletken laser oluşumu

Yarı iletken malzemelerden elde edilen kristallerle de laser yapılmıştır. Galyum arsenik kristali yarı iletken lasere örnektir. Şekil 4.4'de de görüldüğü gibi yarı iletken diod gibi p-n malzemenin birleşmesinden meydana gelmiş olup, p-n malzemenin birleştiği yüzey yakut laserindeki aynalar görevini yapar. Birleşim yüzeyinde pozitif voltaj p tarafına ve negatif voltaj n tarafına verildiği zaman elektronlar n malzemesinden p malzemesine geçerken enerjilerini kaybeder ve foton yayarlar. Bu fotonlar tekrar elektronlara çarparak bu elektronların daha çok foton üretmesine sebep olurlar. Neticede yeterli seviyeye ulaşan fotonlar laser ışınını meydana getirmiş olur. Bu tür laserler verimli ışık kaynaklarıdır. Genellikle boyları bir milimetreden büyük değildir. Ancak çok verimli çalışma için ortam sıcaklığı oda sıcaklığının çok altına düşürülmelidir. Çıkış güçleri sınırlı olan yarı iletken laserler, maliyetlerinin düşüklüğü, boyutlarının küçük olması ve verimliliklerinin yüksekliği nedeniyle kısa erimli iletişimde (telefon, televizyon vb.) ve uzaklık ölçme aygıtlarında kullanılır.

4.2.3 Gaz laserleri

İlk gaz laser helyum ve neon karışımı şeklinde kullanılmıştır. Bu karışım uzun bir tüpe ve iki küresel ayna arasına yerleştirilmiştir. Helyum ve neon gazı ile çalışan laserde bu gazlar yüksek voltaj altında iyonize hale gelir. Helyum atomları elektrik deşarjı esnasında elektronların çarpması ile uyarılarak yüksek enerji seviyelerine çıkar. Bunlar, kazandıkları enerjilerini neon atomlarındaki eş enerji seviyelerine aktarırlar. Bu enerji aktarma işlemi fotonun yayılmasına sebep olur. Aynalar vasıtasıyla yeterli seviyeye ulaştıktan sonra laser ışını elde edilmiş olur. Bu tür laser ışınının dalga boyu 1,15 mikrondur.

4.2.4 Kimyasal laserler

Kimyasal laser, kimyasal bir tepkimede açığa çıkan enerji ile pompalanan laserdir. Bu çeşit laserlerin ilki 1964 'de çalıştırıldı, ancak sürekli dalga kimyasal laserinin geliştirilmesi 1969 yılını buldu. Bunların en ümit verici olanı döteryum florit karbondioksit laseridir. Bu kendi kendine beslenen bir laserdir, bir dış güç kaynağına gerek yoktur. Hidrojen ve flüor elementleri hidrojen flüorür oluşturmak üzere tepkimeye girdiğinde ortamda bulunan karbondioksit gazında laser etkisi oluşur. Kısaca, sıradan iki gazın karışımıyla oluşan tepkime, CO_2 laserini pompalamaya yetecek kadar enerjiyi üretir.

4.2.5 Sıvı laserler

En çok kullanılan sıvı laser türü, organik bir çözücü içindeki organik boyanın seyreltik bir çözeltisidir. Bunlardan mor ötesine yakın ve kızılötesine yakın arasında laser türleri elde edilebilir (Şekil 4.5). Genellikle pompalama optik olarak cereyan eder. Birkaç laser paralel olarak çalıştırılabilir. Böylece saniyenin birkaç trilyonda biri devam eden laser darbeleri elde edilebilir. Boya laserlerinin en önemli özelliği dalga boyunun geniş bir alanda hassas bir şekilde ayarlanabilmesidir.



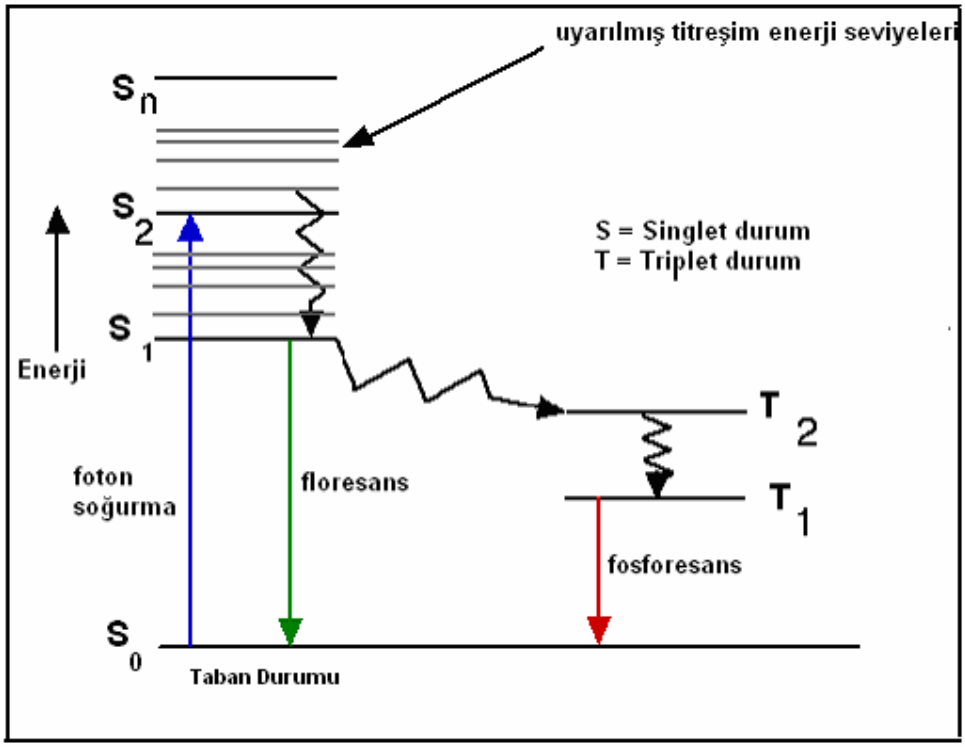
Şekil 4.5 Organik çözücü içerisindeki boyaların seyreltik çözeltileri

4.3 Boya Laserlerinin Özellikleri

Boya laserleri; optik uyarma yapmak için kullanılan bir laser, bu uyarma sonucu geniş spektrumda laser ışıması yapan ve etanol, metanol veya alkol gibi bir çözücü içerisinde seyreltilerek hazırlanmış organik bir boya maddesi, boya maddesinden çıkan geniş spektrumlu ışının filtre edilebilmesi için kullanılan filtreler ve boya maddesinden alınan bu çok dalga boylu ışın demetinin istenilen bir dalga boyunun seçilebilmesi için hazırlanmış ayar düzeneği olarak sayabileceğimiz bölümlerden oluşur (Duarte and Hillman 1990).

Bazı organik boya maddeleri üzerlerine düşen ışığı farklı bir renkte yeniden yayımlarlar. Atomlarının uyarılmış durumda bulunma süresinin saniyenin kesri kadar küçük

olmasına ve yayımlanan ışığın dar bir bantta toplanmasının olanaklı olmamasına karşılık, boyarmaddelerin laserde kullanılmasının nedeni bunların geniş bir frekans bölmesi içinde ayarlanabilme özelliği göstermesidir. Rodamin 6-G gibi boyarmaddeler başka bir laserle uyarılma sonucunda laser etkisi gösterir. Boya molekülünün enerji seviyeleri ve bunlar arasındaki geçişler Şekil 4.6'da sembolik olarak gösterilmektedir.



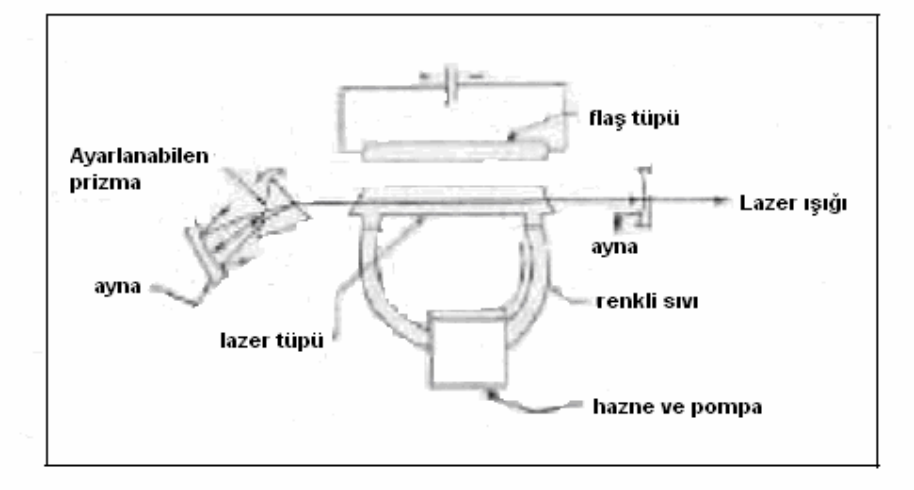
Şekil 4.6 Bir boya molekülünün enerji seviyeleri arasındaki geçişler

Bir boya molekülünde E_0, E_1, E_2,... elektronik enerji düzeylerinin yanı sıra bu elektronik enerji seviyelerine ait v_0, v_1, v_2,... titreşim ve r_0, r_1, r_2,... dönme enerji düzeyleri vardır. Bu enerji düzeyleri boya molekülünün optik olarak uyarılması ile oluşan ışınımın geniş bir spektruma sahip olmasına neden olur. Taban durumundan herhangi bir düzeye uyarılan molekül bu düzeyden ara bir düzeye çeşitli dalga boylarında ışıma yapabilir. Bu şekilde bu dalgaboylarının toplamını içeren geniş spektrumlu ışıma, laser boyasının bir pompalama laseri ile uyarılması sonucu ortaya çıkan ışımadır.

Kullanılan laserin ışıma çizgi genişliği dar olmasına karşın boya maddesinden alınan ışıma çok geniştir ve bu geniş spektrumda bir çok dalga boyunu içermektedir. Geniş spektrumlu laser ışımasının çizgi genişliği çeşitli filtre sistemleri kullanılarak daraltılır ve yine çeşitli ayarlama düzenekleri ile istenilen dalga boyu seçilerek daraltılmış bir laser ışıması elde edilmiş olur.

4.3.1 Boya laserlerinde dalga boyu ayarlaması

Laserlerde aktif ortam olarak organik boya maddesinin kullanılmasının nedenlerinden biri bu organik boya maddesinden alınan ışının spektrumunun çok geniş bir aralıkta ayarlanabilir olmasıdır. Laserle uyarılan boya laserlerinde ilk denemelerde elde edilen ışının dalga boyu, aynaların yansıtıcılıkları ve boya konsantrasyonları gibi parametrelerin değiştirilmesiyle ayarlanmıştır. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi flaş tüpün patlaması ile sıvı harekete geçirilir. Bu sırada boya moleküllerinin enerji düzeyleri yükseltilerek foton üretilir. Bu işlem dahili aynaların geri besleme işlemi yapıncaya kadar sürer. Atomların tüp içerisinde gidip gelme hareketi, bir miktar ışığın kısmi yansıtıcı aynadan laser ışını olarak çıkmasına kadar devam eder.

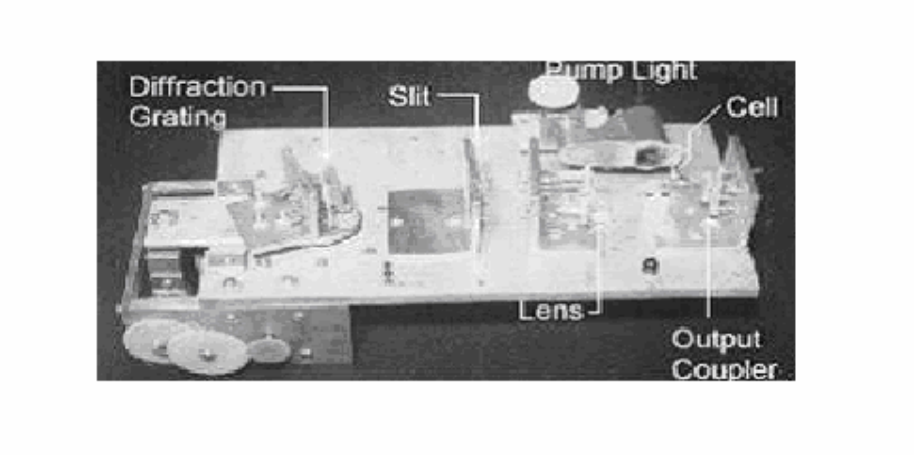


Şekil 4.7 Boya laserlerinin basit çalışma prensibi

Boya laserleri ayarlanabilen prizması nedeniyle özellikle kimyasal analiz işlemleri için uygundur. Ayarlanabilir prizma aracılığıyla, ayarlanan prizma açısına göre değişik renk

ve dalga boyları elde edilir. Konsantre olan boya çözeltisi için toplam ayarlama aralığı yaklaşık olarak 40 nm'dir. Daha az konsantre olan boya çözeltisi için yaklaşık ayarlama aralığı 30 nm'dir. Ayarlama aralığının kısa dalga boyu sınırı her iki konsantrasyon için de yaklaşık olarak 550 nm'dir.

Hansch (1972) tarafından dar çizgi genişliğine sahip laser ışını elde etmek için farklı bir yöntem geliştirilmiştir. Uyarma yapmak için Azot laseri kullanılmış ve bu uyarma ile kullanılan boya çözeltisinden çok yüksek bir optik kazanç elde edilmiştir.

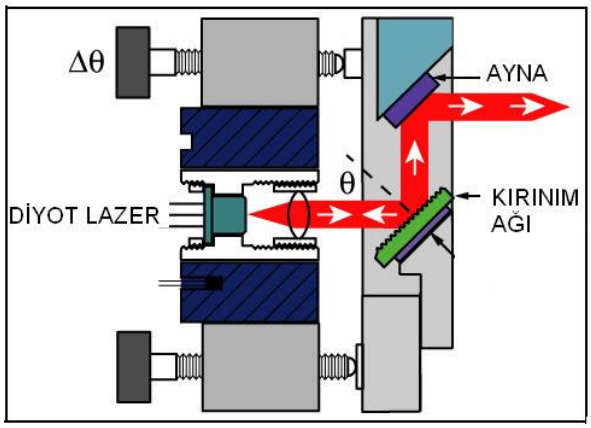


Şekil 4.8 Saçıcı kırınım ağlı düzenek

Bu düzenek içine boya çözeltisi ile ara bölgeye bir saçıcı kırınım ağı ile ayarlama yapabilmek için sabit olmayan bir rezonatör kullanılarak elde edilen fluoresans laser ışımasının istenilen bir bölümü seçilebilir (Şekil 4.8). Işın genişletme teleskobu, etalon kırınım ağı, sisteminin hasalığını artırmak için kullanılır. Bununla birikte Fabry-Perot etalon, elde edilen laser ışın demetini filtre eder. Filtre işlemi için kullanılan etalonun döndürülmesiyle yaklaşık 7Å'luk bir aralıkla laser ayarlanabilmektedir. Bu düzeneği kullanarak Hansch; 0,004 Å'luk bir çizgi genişliği ve birkaç kW çıkış gücü elde etmiştir. Kullanılan bu ek Fabry-Perot etalon filtre ile yaklaşık 7MHz 'lik bir çizgi genişliği oyuğun dışında filtre edilir (Schaffer 1976).

4.3.2 Boya laserlerinde kullanılan bant daraltma düzenekleri

Aynalardan yansımalı boya laserlerinden elde edilen laser ışınının çizgi genişliği birkaç nm civarında iken çeşitli çizgi genişliği daraltma düzenekleri kullanılarak bu laser ışınının çizgi genişliği 0,001 nm 'ye kadar daraltılmaktadır. Bu amaçla kullanılan en basit düzenek, Şekil 4.9'da görülen kırınım ağı - ayna Littrow düzeneğidir.



Şekil 4.9 Littrow düzeneği

Dağınımlı bir ortamdan Δθ ışın açılma açılı ince bir demetin geçmesi halinde tek geçiş ışın demeti çizgi genişliği için;

$$\Delta\lambda = \Delta\theta\left(\frac{\delta\alpha}{\delta\lambda}\right)^{-1} \tag{4.1}$$

yazılabilir burada $\left(\frac{\delta\alpha}{\delta\lambda}\right)^{-1}$ ortamdaki optik bileşenlerin sağladığı toplam dağınımdır. Denklem (4.1)'i şu şekilde açıklayabiliriz (Strome and Webb 1971); çok dalga boylu bir kaynaktan çıkan Δθ ışın demeti açılarak bir kırıcı yüzeyden yansır ve yoluna devam eder, yansıtıcı bir yüzeye çarparak gerisin geriye aynı yoldan dönerek ışın demetinin başladığı noktaya gelir. Burada çok dalgaboylu bir kaynaktan çıkan ışın demetinin spektrumu ve bu spektrumun $\lambda_1,...,\lambda_2$ dalga boylu ışınlardan oluştuğu gözönüne alınırsa ilk ışının dalga boyu λ_1 ve spektrumun son ışınının dalga boyu λ_2 olmak üzere bu

ışınların açılımı Δθ'dır. Bu ışınlardan dalga boyu λ_1 olan ışının kırıcı yüzeye giriş açısı α_1 ve dalga boyu λ_2 olan ışının kırıcı yüzeye giriş açısı α_2 'dir. Kırıcı yüzeye bu açılarla giren ışınların aynı yoldan geri dönebilmeleri için iki ışının kırıcı yüzeye giriş açıları arasındaki fark olan $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ değerinin kaynaktan çıkan ışınların açılımı olan Δθ 'ya eşit olması gerekir. Ancak $\Delta\theta = \Delta\alpha$ koşulu sağlanırsa kaynaktan çıkan ışınlar yansıtıcı bir yüzeyden geri dönmek için yine aynı yolu izler. Bu koşulun sağlanması ışın demetinin yoluna aynen devam etmesi ve demete daha fazla bir açılım olmaması demektir. Bu yüzden, dağıtıcı ortam geliş açılarının λ ile değişimi olan $(\frac{\delta\alpha}{\delta\lambda})$ 'nın Δ λ ile çarpımı yine Δθ 'ya eşit olmalıdır. O halde 4.1 denklemi;

$$(\frac{\delta\alpha}{\delta\lambda})\ \ \Delta\lambda = \Delta\theta \tag{4.2}$$

şeklinde yazılabilir. Bu demektir ki dağınım sonucu demet Δθ kadar açılırsa Δλ aynı oranda küçülmek zorundadır. Kırınım ağlı ayna sisteminde;

$$m\lambda = (\sin\alpha + \sin\alpha) \text{ ya da } \frac{\delta\phi}{\delta\lambda}$$

$$m\lambda = (\sin\alpha - \sin\alpha) \tag{4.3}$$

yazılabilir. Denklem (4.3); yansıtıcı tip bir kırınım ağına paralel olarak gelmesi gereken bir ışın demetinin paralelliğini kaybederek açılması sırasında her ışığın uyduğu bir denklemdir. Geliş yönündeki bu ışın açılımı yansıma sırasında daha da artarak devam eder. Buna göre geliş yönünde hesaplanan iki geliş ışınının yol farkı;

$$l = a\cos(90 - \alpha')$$

$$l = a\sin\alpha' \tag{4.4}$$

Aynı şekilde yansıma yönündeki iki yansıyan ışın arasındaki yol farkı da Denklem (4.4)'deki gibi olur. Yapıcı girişim olması için yukarıda hesaplanan iki yol farkının toplamının mλ 'ya $l = a\sin\alpha'$ eşit olması gerekir. Burada m; saçılmanın mertebesi, a; ağ

sabiti, α; geliş açısı, α`; saçılma açısıdır. Littrow düzeneğinde kullanılan bir kırınım ağı için geliş açısı, saçılma açısına eşittir (α = α`). Bu durumda Denklem (4.2);

$$m\lambda = a2\sin\alpha \tag{4.5}$$

haline gelir. Denklem (4.5) kullanılarak dağınım denklemi Littrow düzeneği için;

$$(\frac{\delta\alpha}{\delta\lambda})_G = \frac{2\frac{a\sin\alpha}{a\cos\alpha}}{\lambda}$$

$$(\frac{\delta\alpha}{\delta\lambda})_G = \frac{2\tan\alpha}{\lambda} \tag{4.6}$$

şeklinde yeniden düzenlenir. Bu tip bir kırınım ağı düzeneği kullanılarak frekans katlamalı yakut laseri ile uyarılan Rodamin 6G boyası yardımıyla 0,06 nm çizgi genişliği elde edilmiştir. Aynı deney, kırınım ağı yerine ayna - ayna yansımalı laser oyuğu kullanılarak yapılınca elde edilen çizgi genişliği 6nm'dir. Geniş bant ayna yansıtıcılarından biri ile bir kırınım ağının yer değiştirmesi sürekli ayarlanabilen laserlerde bant genişliği daraltılmasını elde etmek konusunda öncülük etmiştir.

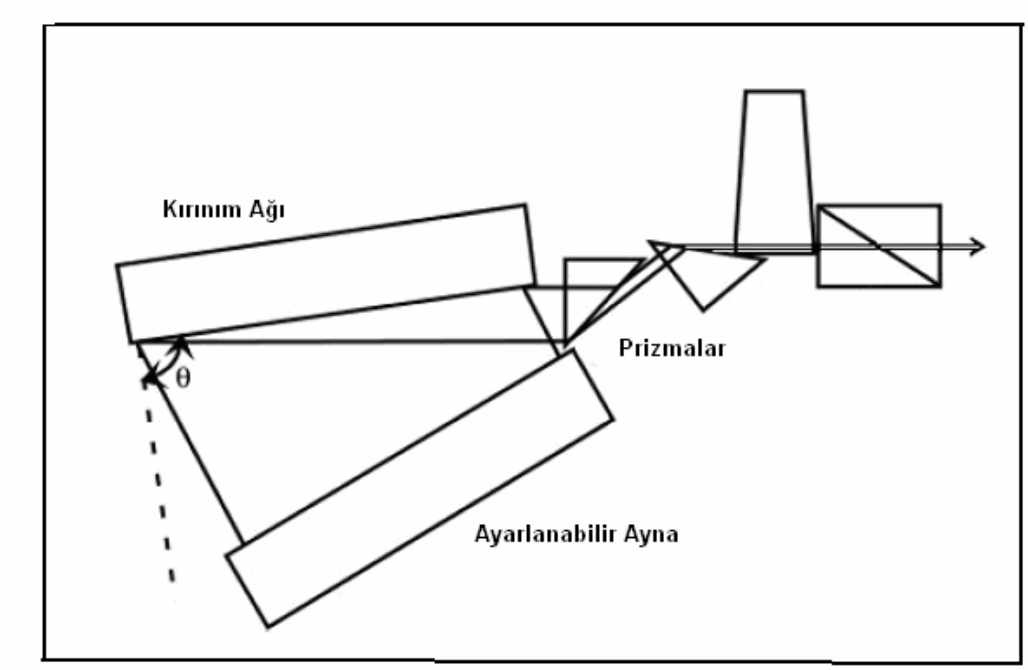
4.3.3 Boya laserlerinde bant genişliği için prizmaların kullanılması

Prizmalar ilk olarak Strome ve Webb tarafından, boya laserlerinde biri ayarlı olan iki ayna arasına bir boya hücresi ile birlikte eşkenar prizmalardan oluşacak bir sistem yerleştirmek suretiyle kullanılmıştır (Şekil 4.10).

Şekil 4.10'da kullanılan eşkenar prizmalar; bir prizmanın çıkış açısı (ϕ), ardındaki prizmanın giriş açısına (ϕ) eşit olacak şekilde düzenlenmişlerdir. Bu sistemde tek bir prizmaya ait dağınımı; $\frac{\delta\phi}{\delta\lambda}$ olacağından bütün prizmaların sağladığı toplam dağınım;

$$(\frac{\delta\alpha}{\delta\lambda})_P = r(\frac{\delta\phi}{\delta\lambda}) \tag{4.7}$$

şeklinde hesaplanır. Denklem (4.7)'de r; prizmaların sayısını belirtir. Strome ve Webb tarafından oluşturulan sistemde, 4 tane eşkenar prizma ve boya maddesi olarak da Rodamin 6G boyası kullanılarak 0,17 nm'lik çizgi genişliği elde edilmiştir. Yapılan çeşitli deneyler sonucu ölçülen çizgi genişliklerinin, hesaplanan çizgi genişliklerine daha dar olduğu bulunmuştur. Bu sistemde prizma sayısı arttırılarak dağınım da arttırılır. Dağınımın arttırılması ile Denklem (4.2)'ye göre çizgi genişliğinin daralması sağlanmaktadır. Şekil 4.11'da yüksek enerjili CO_2 laserinde prizmaların kullanılışı gösterilmektedir.



Şekil 4.10 Prizmalarla oluşturulan konfigürasyon



Şekil 4.11 Prizmaların bant genişliği için kullanılması

4.3.4 Boya laserlerinin uygulama alanları

Organik boya laserleri; en çok spektroskopi, holografi ve biyomedikal uygulamalarda kullanılır. Spektroskopi, bilindiği üzere elektromagnetik ışınımın madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Söz konusu madde atom, iyon ya da molekül olabilir. Spektroskobik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek, nitel veya nicel birtakım analizler yapmak mümkündür. Bazı hassas tarayıcıların yapımında da boya laserleri kullanılır. Laserler; endüstride, bilimsel araştırmalarda, haberleşmede, tıp ve askeri alanlarda gün geçtikçe daha da önemli olmaktadır.

Endüstride;

• Her türlü malzemeyi çok hassas bir şekilde kesme, delme, eritme, lehimleme ve şekil verme işlemleri ,

• Mikroelektronikte dirençlerin aktif veya pasif olarak 0,01% hassasiyetinde üretilmeleri,

• Çip üretiminde hat kalınlıklarının 0,25 μm'den az olarak desenlendirilmesi,

• Yeni maddelerin analiz işlemlerinin yapılması,
• Yüksek ve uzun yapıların düzgünlüğünün ölçümü,

• Yüzey sertleştirme.

Bilimsel araştırmalarda;

• Çok hassas bilimsel ölçümler (ışık hızı ölçümü),

• Yerküre üzerindeki hareketlerin hassas ölçümü,

• Malzemelerin kimyasal analizleri.

Haberleşmede;

• Yeryüzü ile uydular arası haberleşme sistemleri,

• Dünya üzerindeki haberleşme ağında fiber-optik sistemlerle birlikte kullanılması,

• Yüksek yoğunlukta ses ve görüntü bilgileri depolanması (kompakt disk, video disk),

Tıp alanında;

• Zarar görmüş dokuların keserek alınması,

• Yaraların iyileştirilmesi,

• Kanamanın durdurulması,

• Göz retinasında oluşan zedelenmelerin giderilmesi

Askeri alanlarda;

• Açısal hassasiyet (ışınımlarının doğrusal şekilde olması),

• Uzun mesafelere ulaşma (Laser gücünün yüksek olması),

• Mesafe ölçümünde hassasiyet (darbe genişliğinin çok dar olması),

• Seçici tespit (spektral band aralığının çok dar olması sebebi ile),

• Kullanım kolaylığı (küçük boyutta ve hafif olmaları),

Bunun dışında boya laserleri, malzeme işleme alanında, kimyasal madde üretimi alanında ve teşhis alanında da kullanılmaktadır. Bunlara örnek aşağıda verilmiştir.

Kuru kimyasal aşındırma diye adlandırılan bir aşındırma yöntemiyle krom ile kaplanmış bir bakır tabaka herhangi bir asit ve benzeri aşındırıcı sıvı kullanılmaksızın bakır tabaka ortaya çıkartılabilmektedir. Kuru kimyasal aşındırma için excimer laser kullanılır, krom ile kaplanmış olan bakır tabaka tamamıyla klor gazı ile dolu ortamda bulunmaktadır. Kromun aşınması ile klor gazı bakıra yaklaşmaktadır. Bakır açığa çıkar çıkmaz aşındırma işlemi durur, klor gazı bakırla birleşerek CuCl'yi oluşturur. Bir boya laseri ortaya çıkan CuCl'nin soğurma çizgisine ayarlanarak yüzey üzeri aydınlatılır. Oluşur oluşmaz boya laseri ile pompalanan CuCl bir flüoresans meydana getirir ve işlem hemen durdurulur.

MOS diye adlandırılan (Metal Oxide Semiconductor) metal oksit yarı iletken sandviçdeki iki iletken levha arasındaki bağlantı için bir düzenek oluşturulmuştur. Bir deşik yapılır ve metal bir azot laser pompalı pulslu boya laseri ya da benzer laserlerle eritilir. Puls enerjisi ve puls genişliği her ikisi de bu uygulamada kritiktir ve boya laserlerinin ayarlanabilir puls genişliği özelliğinden dolayı bu durum için boya laserleri çok kullanışlıdır. MOS filmlerin polarizasyonu için bir flaş lamba pompalı boya laserinden uzun (10^{-6} saniye) puls elde edilebilir. Bu, düzeneği oluşturabilmek için

gerekli bir adımdır. 10^{-6} saniye puls, metal yüzeyi eritmek ve düzenli bir şekilde metale işlemek için yeterince uzundur.

Boya laserleri kimyasal madde üretimi alanında çok yoğun kullanılan bir laser türüdür. Schaffer (1976) tarafından, boya laserlerinin fotokimyasal alanda kullanımı incelenmiştir; fakat boya laserlerinin yeteneği iki sebepten dolayı endüstriyel reaksiyonda kullanışlı değildir. Bunlardan birincisi endüstriyel reaksiyonların genellikle yüksek basınç ya da sıvı fazında oluşması ve reaksiyon oluşmadan önce uyarmanın hızlıca ısıtılarak yapılıyor olmasıdır. İkincisi ise her moleküler bağ için laser fotonu gerekirse bunun çok da ekonomik olmayacağıdır. Boya laserlerinin endüstride kullanılması için bir reaksiyonun bulunması gerekir ve bu reaksiyonun yüksek kuantum verimine sahip olması gerekmektedir. Laser kimyasının ortaya atıldığı ilk yıllarda Hall (1982) izotop seçimi, yeni malzemeler, arıtma işlemi, yüzey kimyası, katalizör üretimi ve zincir reaksiyonlar gibi durumlarda laser üretiminin uygun olabileceğini ortaya atmıştır. Hücre birleşmesi ile genetik transformasyonu ve kromozomların mikron mertebesinde kesilme işlemleri için kullanılan ve bir mikroskoba monte edilmiş bir UV boya laserinin kullanılması gibi Wolfrum (1988) çeşitli örnekler vermiştir.

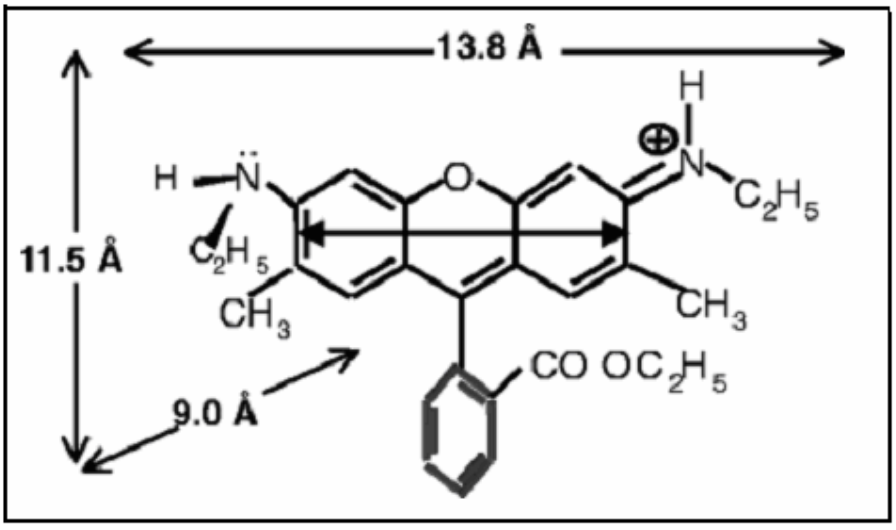
Boya laserleri malzeme teşhisinde önemli oranda mikro elektronik alanında kullanılır. İlk olarak Johnson and Johnson (1986) bir güneş pilinde ve silikon bir külçe ile birlikte insansız uzay taşıyıcısında uzun ömürlü olması için yakın IR'de (1-13 mikrometre) ışıma veren pulslu boya laseri kullanılmıştır. Mikro elektronik devrelerin içinde kullanılmak üzere fotoiletken anahtarlar üretilmiştir. Bu anahtarlarda devreyi uyarmak için bir mode-locked boya laserinin sağladığı kısa pulslardan yararlanılmıştır.

Kimyasal reaksiyonların teşhisinde de boya laserleri kullanılır ve bu teşhis iki bölümde incelenebilir. Birincisi, kimyasal madde işleme sırasında yapılacak teşhis, ikincisi ise analitik olarak kimyasal maddelerin teşhisidir. Boya laserlerinden LIF diye adlandırılan flüoresansa neden olan laserler kağıt hamuru ve endüstrisinde kullanılır. Bu alandaki bir uygulama da kısa pulslu bir boya laserinin kullanıldığı zaman çözümlü LIF'nin petrol ve kömür endüstrisindeki uygulamasıdır. Uranyum madenciliği, işleme endüstrisi ve benzeri alanlarda da kullanılmaktadır.

5. RODAMİN – 610 LASER BOYASININ ÖZELLİKLERİ

Bazı organik boyarmaddeler flüorışıma özelliği gösterir. Bir başka deyişle üzerlerine düşen ışığı farklı bir renkte yeniden yayımlarlar. Atomlarının uyarılmış durumda bulunma süresinin çok kısa (saniyenin kesri kadar) olmasına ve yayımlanan ışığın dar bir bantta toplanmasının olanaklı olmamasına karşılık, boyar maddelerin laserlerde kullanılmasının nedeni bunların geniş bir frekans bölmesi içinde ayarlanabilme özelliği göstermesidir.

Rodamin 6G gibi boyarmaddeler başka bir laserle uyarılma sonucunda laser etkisi gösterir. Turuncu - sarı bir ışık yayan rodamin 6G, sürekli olarak çalışan (ışığı darbeler biçiminde değil de sürekli bir demet olarak veren) ilk laserin gerçekleştirilmesinde yararlanılan boyar maddedir. Böylece frekansı ayarlanabilen sürekli bir laser demetinin elde edilmesi olanaklı olmuştur. Şimdi Rodamin laser boyasının bazı özelliklerini inceleyeceğiz.



Şekil 5.1 Rodamin - 610 laser boyasının kimyasal yapısı

Adı: Rodamin - 610 (Rodamin 6G)

Rodamin 6G sıklıkla “Rodamin 590, R6G, Rh6G, C.I. Pigment Red 81, C.I. Pigment Red 169 ” şeklinde de ifade edilebilir.

Görünüş: Kırmızı, katı kristal

Maksimum soğurma (etanolde): 530 nm

Maksimum floresans (etanolde): 556 nm

Molekül Formülü: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$

Moleküler Ağırlık: 479.02 g/mol

Kimyasal Yapısı: Şekil 5.1' de görüldüğü gibidir.

Rodamin - 610; genellikle Nd:YAG laser tarafından pompalanır. Rodamin - 610 dikkat çekici derecede yüksek istikrara, yüksek verime, az masrafa sahiptir. Rodamin 610 'un çeşitli çözücülerle hazırlanmış çözeltilerinin spektroskobik özellikleri aşağıda Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizele 5.1 Rodamin 610 'un çeşitli çözeltilerdeki soğurma ve yayma dalgaboyları

Çözücü	$\lambda_{soğurma}$ (nm)	λ_{yayma}(nm)
H_2O	525	550
Etanol	531	558
SDS	532	555
Toluen/su arayüzü	536	557

6. DENEY

Çalışmamızın deney aşamasında Rodamin – 610 organik laser boyasının fotofiziksel ve spektroskobik özellikleri incelenmiştir.

Rodamin laser boyası etanolde çözülerek elde edilen 10^{-5} M konsantrasyonlu çözeltinin soğurma spektrumu UNICAM UV/VS spektrometresi ve UV-3600 UV-VIS-NIR spektrometresi yardımıyla çekilmiştir. Rodamin - 610 boya molekülünün, oda sıcaklığında etanol çözücüsü içinde 10^{-5} M konsantrasyonda alınan soğurma spektrumu Şekil 6.1'de görülmektedir.

Rodamin - 610 organik laser boyasının optik uyarılması sonucu elde edilen soğurma spektrumundan yararlanarak, geçiş olasılığının deneysel olarak elde edilmesini sağlayan soğurma katsayıları (ε) hesaplanmıştır. Moleküler soğurma katsayısı, Bölüm 2.4'de de anlatıldığı gibi Lambert Beer yasası (denklem 2.17) kullanılarak hesaplanmıştır.

Lamber Beer Yasası;

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cl}$$

denkleminde $\log \frac{I_0}{I}$ = A (Absorbans) εcl = Optik Yoğunluk

Absorbans = Optik Yoğunluk

$$A = \varepsilon cl \qquad (6.1)$$

Molekülün konsantrasyonu (c) $\cong 10^{-5}$ M, optik yol (L) = 1cm ve herbir dalga boylarına denk gelen Absorbans (A) soğurma spektrumundan okunarak, molekülün soğurma katsayıları (ε) denklem 6.1 kullanılarak aşağıdaki hesaplar elde edilmiştir.

λ_1 = 256 nm için A_1= 0,485 olduğundan ε_1= 23848

λ_2 = 306 nm için A_2= 0,221 olduğundan ε_2= 7981

λ_3 = 356 nm için A_3= 0,132 olduğundan ε_3= 6608

λ_4 = 544 nm için A_4= 1,559 olduğundan ε_4= 5373

Soğurma spektrumundan faydalanılarak moleküler enerji seviyeleri, denklem 2.7'den yola çıkarak;

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{6.2}$$

denklemi ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

λ_1 = 256 nm için E_1= 7,74x10^{-19} j = 4,84 eV

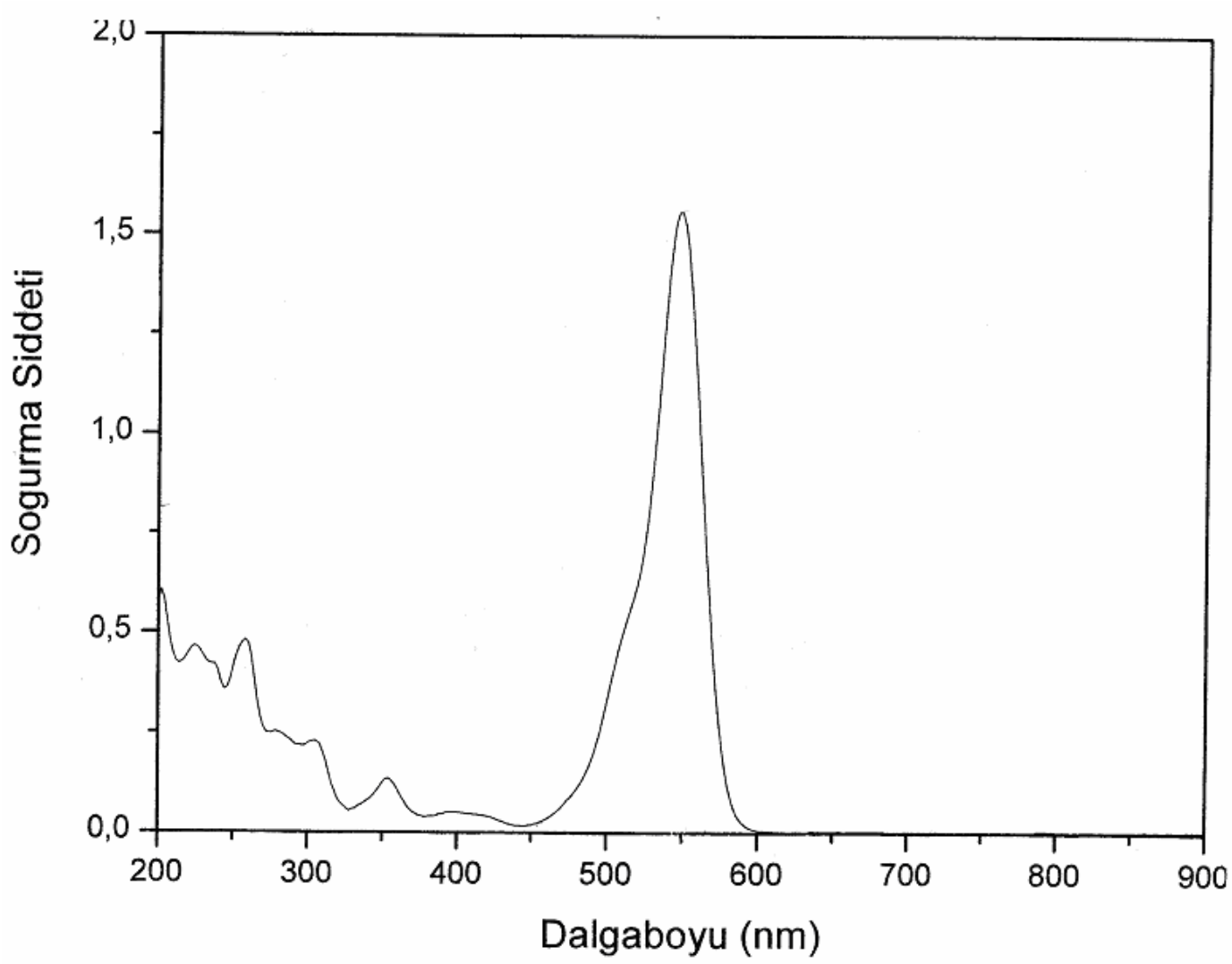
λ_2 = 306 nm için E_2= 6,47x10^{-19} j = 4,04 eV

λ_3 = 356 nm için E_3= 5,56x10^{-19} j = 3,46 eV

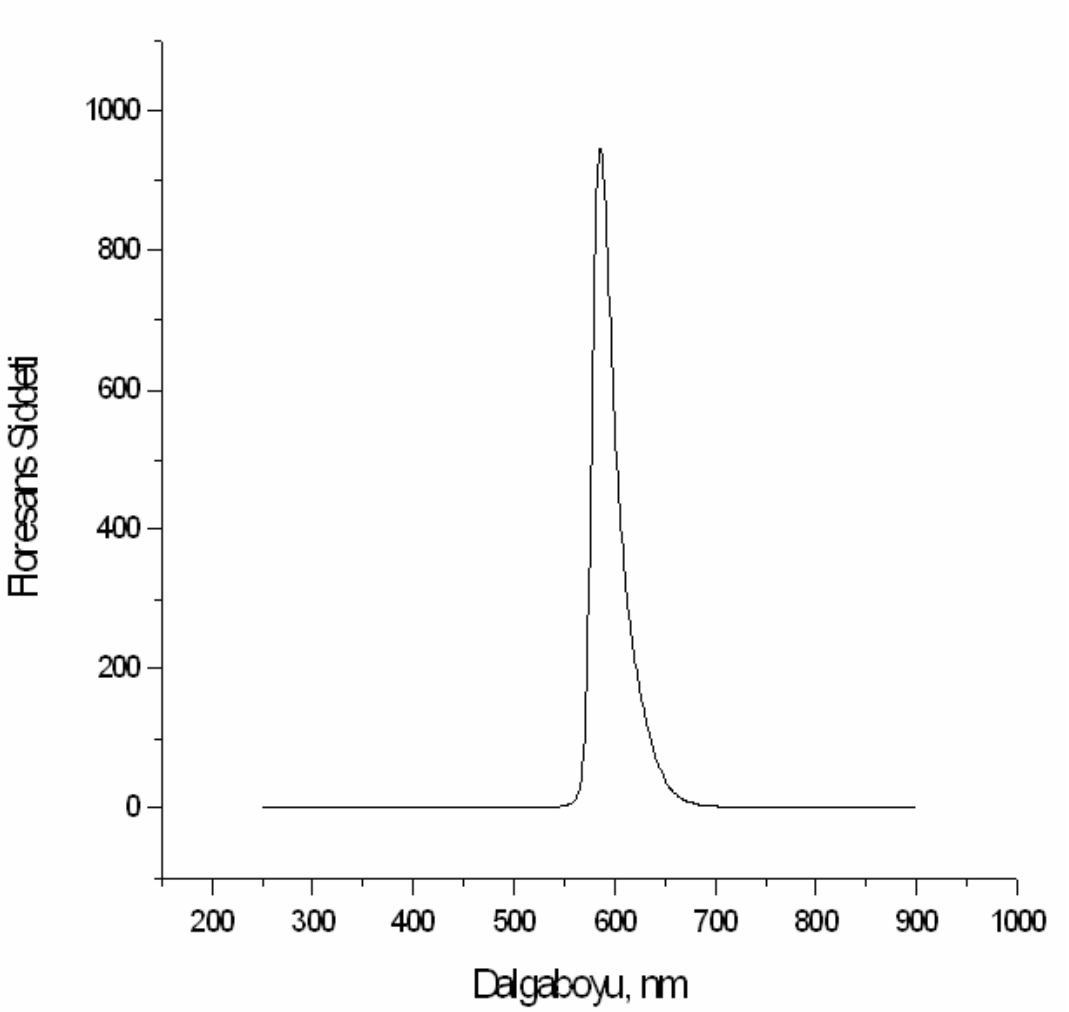
λ_4 = 544 nm için E_4= 3,64x10^{-19} j = 2,28 eV

Görüldüğü gibi molekül iyonizasyon potansiyeline en küçük dalga boyunda ulaşmaktadır; yani molekül bu enerji ile uyarıldığında iyonlaşmaktadır.

Rodamin – 610 molekülünün floresans spektrumu 10^{-5} M konsantrasyonda kayıt edilmiştir. Molekülün floresans şiddeti - dalgaboyu spektrumu Şekil 6.2'de görülmektedir.

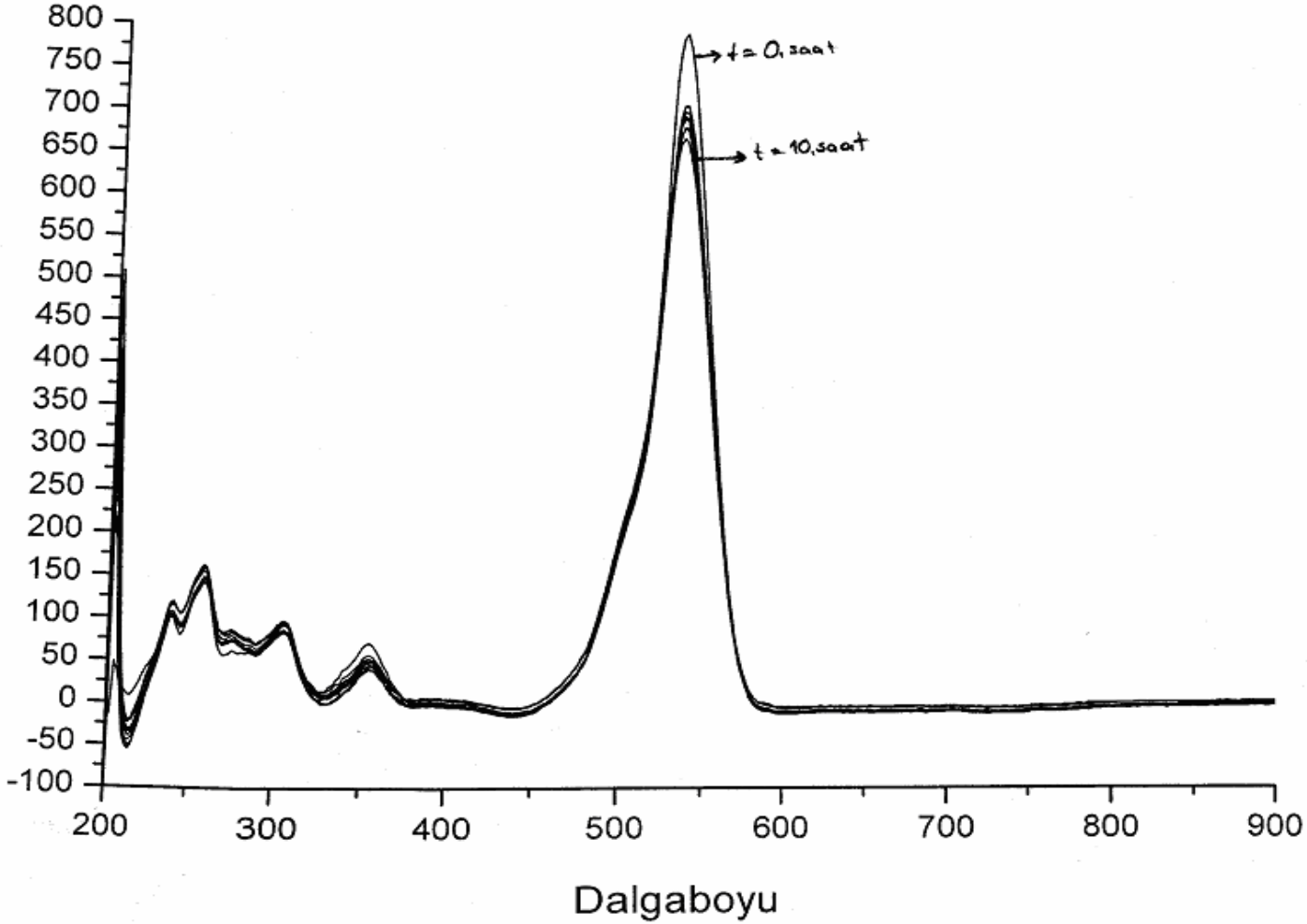


Şekil 6.1 Rodamin – 610 molekülünün oda sıcaklığında 10-5 M konsantrasyonda alınan soğurma spektrumu



Şekil 6.2 Rodamin – 610 'un 10^{-5} konsantrasyonda alınmış floresans spektrumu

Rodamin – 610 molekülünün 10 saat boyunca UV ile ışınlanması sırasında her saat başı soğurma spektrumu çekilmiştir. Şekil 6.3'de Rodamin – 610 molekülünün UV ile ışınlamadan önce ve sonrasındaki soğurma spektrum grafikleri çakıştırılmış olarak gösterilmiştir. Şekil 6.3'de UV ile ışınlandıkça molekülün soğurma şiddetinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 6.3 Rodamin – 610' un UV ile ışınlanmadan öncesinde ve sonrasında üstüste alınmış soğurma spektrumu

Molekülün IR bölgesi soğurma spektrumu çözelti soldurma işlemine bırakılmadan önce bir FTIR spektrometresi yardımıyla alınmıştır. Molekülün IR bölgesi soğurma spektrumu Şekil 6.4'de görülmektedir.

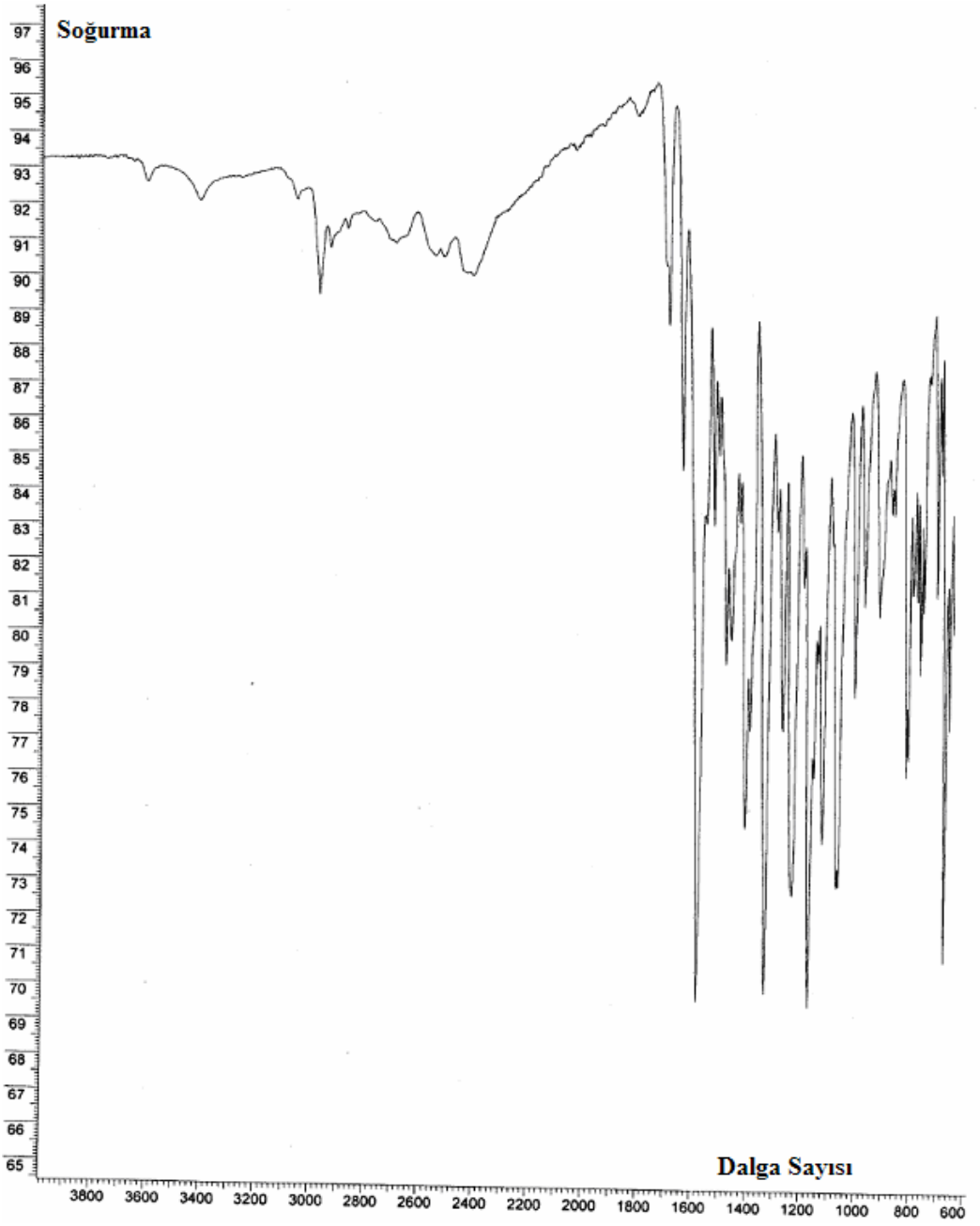
IR soğurma spektrumundan yararlanılarak titreşim enerji seviyeleri aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanmıştır.

$$E = hc\bar{\nu} \tag{6.3}$$

Her dalga sayısına karşılık gelen enerji değerleri tek tek hesaplanmış ve aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

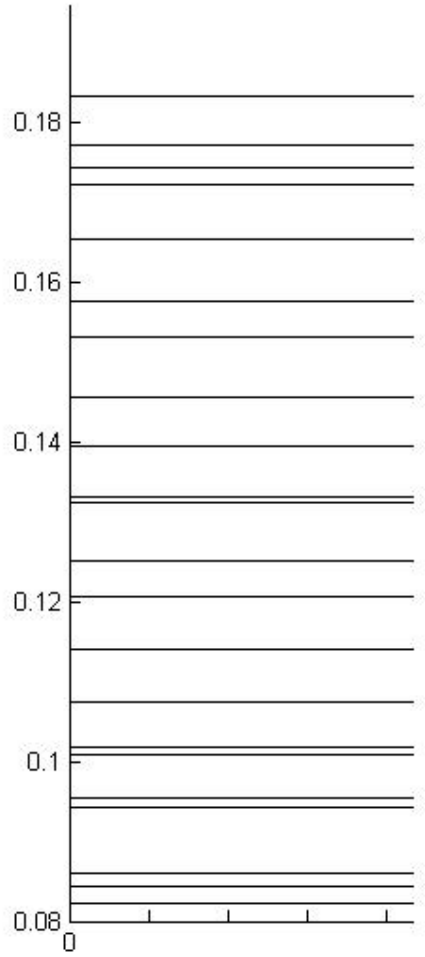
Çizelge 6.1 IR spektrumunda her dalga sayısına karşılık gelen titreşim enerji değerleri

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Enerji (eV)
665	0,082294
682	0,084398
695	0,086006
761	0,094174
772	0,095535
816	0,10098
822	0,101723
868	0,107415
922	0,114098
976	0,12078
1011	0,125111
1070	0,132413
1077	0,133279
1128	0,13959
1177	0,145654
1238	0,153203
1274	0,157658
1337	0,165454
1393	0,172384
1409	0,174364
1433	0,177334
1482	0,183398



Şekil 6.4 Rodamin – 610 'un IR bölgesi soğurma spektrumu

Molekülün titreşim enerji seviyeleri toplamı E_{toplam} = 2,84 eV bulunmuştur. Bu değer 2,28 eV enerjili $S_0 \rightarrow S_1$ bandının enerjisi ile kıyaslandığında ΔE= 0,56 eV olarak bulunur. Bu değer deneysel ve teorik hesaplama arasındaki farkı, enerjideki sapmayı verir. Molekülün S_0 singlet taban durumuna ait titreşim enerji değerleri dikkate alınarak çizilen enerji seviyeleri Şekil 6.5 'de gösterilmiştir.



Şekil 6.5 Rodamin 610 molekülünün titreşim enerji seviyeleri

7. MATERYAL VE YÖNTEM

Rodamin, etanol çözücüsü içerisinde yaklaşık 10^{-5} M konsantrasyonda çözülerek numune hazırlanmıştır. Rodamin – 610'un UV ile ışınlanma aşamasında CW - düşük basınç civa lambası kullanılmıştır. Işınlamadan önce ve sonrasında soğurma spektrumları, UNICAM UV/VIS Spektrometresi yardımıyla Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü 'nde alınmıştır. UV ile ışınlamadan önce ve sonrasındaki değişimler soğurma spektrumları sayesinde değerlendirilmiştir. Elde edilen soğurma spektrumları spektroskobik yöntemlere tabi tutulup enerji seviyeleri ve molar soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Molekülün IR bölgesi soğurma spektrumu Ankara Üniversitesi'nde Perkin Elmer Spectrum 100 IR Spektrometresi ile alınmıştır. IR bölgesi soğurma spektrumundan yararlanılarak titreşim enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında spektroskopiye ayrıntılı bir biçimde yer verilmiştir. Laserlerin elde edilmesi ve boya laserlerinin özellikleriyle kullanım alanları derin bir incelemeye tabi tutulmuştur. Bu nedenle uyarılma sonucu oluşan bir moleküle ait elektronik enerji seviyeleri, bu enerji seviyelerine ait titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki radyasyonlu ve radyasyonsuz geçiş mekanizmaları, bundan yola çıkarak elektromagnetik dalganın maddeyle etkileşmesi incelenmiştir. Floresans ve fosforesans geçiş mekanizmaları ile bunların çeşitleri üzerinde durulmuş ve oluşma şartları ele alınmıştır.

Rodamin – 610 molekülünün fotofiziksel özellikleri; soğurma ve emisyon spektrumlarının kayıt edilmesi suretiyle incelenmiştir. Oda sıcaklığında 10^{-5} M konsantrasyondaki boya çözeltisinin soğurma spektrumu çekilmiştir ve bu spektrumdan yararlanılarak elektronik enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

Molekülün IR bölgesi soğurma spektrumundan faydalanılarak titreşim enerji seviyeleri hesaplanmış ve bunların molekülün S_0 singlet taban durumuna ait titreşim enerji değerleri olduğu görülmüştür.

Rodamin boya molekülünün 10 saat boyunca UV ile ışınlanması sonucunda spektrumu çekildiğinde molekülün daha az soğurulma şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu da boyanın UV ile ışınlandıkça daha az molekülün soğurulduğunun ve molekülün gitgide bozulduğunun bir göstergesidir. UV ile ışınlamadan sonra Rodamin – 610 boya molekülünde meydana gelecek değişimlerin saptanması, çok geniş kullanım alanına sahip olan laser boyalarının kullanım şartları hakkında bilgi vermesi açısından çok önemlidir.

KAYNAKLAR

Anonymous. 2008. (http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/spectrum.html), Erişim tarihi: 27.08.2008

Aygün, E ve Zengin, M. 1992. Atom ve Molekül Fiziği, Ankara Üniversitesi Yayınları

Beiser, A. 1997. Modern Fiziğin Kavramları (Çeviri: Gülsen Önengüt), İstanbul, Birinci basım, Sayfa 280 - 293

Birla, L. and Cristian, A. M. 2004. Spectrochim, Bucharest

Duarte, F. J. and Hillman, L.W. 1990 Dye Laser Principles With Applications, Acad Press, London

Hall, R.B. 1982. Lasers in Industrial Chemical Synthesis, Heidelberg, pages 57- 62

Hansch, W. 1972. Repetitively Pulsed Dye Laser for High Resolution Spectroscopy, Appl. Opt., vol 11, page 895-898

Johnson, S. M. and Johnson, L.G. 1986. Contactless Measurement of Bulk Free Carrier Lifetime in Cast Polycrystalline Silicon Ingots, J. Appl. Phys., vol. 60, page 2008-2015

Schaffer, F. P. 1976. Dye Laser Technology in Tunnable Lasers and Applications, New York, vol. 3, page 50-59

Schawlow, A. L. and Townes, C. H. 1958. Infrared and Optical Masers, New Jersay, pages 1940 – 1949

Serway 3, 1996. Fen ve Mühendislik için Fizik,

Strome, F. and Webb, J.P. 1971. Flastube Pumped Dye Laser with Multipleprism Tuninng, vol. 10 pages 1348 - 1353

Wolfrum, J. 1988. Laser Spectroscopy for Studying Chemical Process. Appl. Phys., B46, page 221-236

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma Yasemin KANLI

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 08.08.1983

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu Kurum ve Yılı

Lise : Dikmen Süper Lisesi 1997

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü (2001-2005)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı (Ekim 2005-Ekim 2008)