ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HITC IODİDE LASER BOYASININ SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nurcan KALKAN

FİZİK ANABİLİM DALI

ANKARA
2008

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Nurcan KALKAN tarafından hazırlanan "**Hıtc Iodide Laser Boyasının Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması 20.10.2008 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 : Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER
Ankara Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Ali YAMAN
Ankara Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Mustafa HAYVALI
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Orhan ATAKOL
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HITC IODİDE LASER BOYASININ

SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nurcan KALKAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali YAMAN

Bu tez çalışmasında, HITC Iodide laser boyasının spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Temel amaçlarından biri HITC Iodide molekülünün optik uyarılması sonucu elde edilen soğurma spektrumundan yararlanarak, geçiş olasılığının deneysel olarak elde edilmesini sağlayan soğurma katsayıları ε'nin hesaplanmıştır.

Bunun yanısıra moleküler enerji seviyelerinin belirlenmesi için soğurma spektrumu yanında kızılötesi (IR) spektrumu kullanılarak molekülün titreşim enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

Ekim 2008, 79 sayfa

Anahtar Kelimeler : HITC Iodide, soğurma spektrumu, moleküler enerji seviyeleri, floresans, organik laser boyası

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES

OF HITC IODIDE DYE LASER

Nurcan KALKAN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali YAMAN

In this thesis, spectroscopic properties of HITC Iodide laser dye have been investigated. One of the basis purposes is calculating the absorption coefficientε, which is used to obtain transition probability experimentally, by using absorption spectrum that is obtained with optical excitation of HITC Iodide molecule.

Nevertheless, in addition to absorption spectrum for determining the molecular energy levels, vibration energy levels were calculated by using infrared (IR) spectrum.

October 2008, 79 pages

Key Words: HITC Iodide, absorption spectrum, molecular energy levels, floresans, organic dye laser

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, her evrede yardımcı olan ve bana yol gösteren tez yöneticisi hocam Sayın Doç. Dr. Ali YAMAN(Fen Fakültesi, Fizik Bölümü)' a ve laboratuar çalışmalarımda soğurma, yayma ve IR spektrumlarının elde edilmesinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Mustafa HAYVALI(Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi), Sayın Prof. Dr. Tülay SERİN(Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi), Sayın Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ(Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi), Sayın Deniz YİĞİT' e ve desteklerini her an hissettiren Kutluk ve Kalkan ailelerine en derin duygularımla teşekkür ederim.

Nurcan KALKAN

Ankara, Ekim 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
1. GİRİŞ 1
2. SPEKTROSKOPİYE GİRİŞ 2
2.1 Elektromanyetik Dalganın Özellikleri 2
2.2 Elektromanyetik Spektrum 5
2.3 Lambert – Beer Soğurma Yasası 10
2.4 Yayma (Emisyon) ve Soğurma (Absorbsiyon) 11
2.4.1 Elektromanyetik dalganın yayımlanması 12
2.4.1.1 Hidrojen Atomunun yayma spektrumu 13
2.4.2 Elektromanyetik dalganın soğrulması 15
2.4.2.1 Atomik soğurma 15
2.4.2.2 Moleküler soğurma 16
2.4.2.3 Manyetik alanla oluşan soğurma 18
2.5 Moleküler Enerji Durumları 19
2.5.1. Mikrodalga spektroskopisi 20
2.5.1.1 Bağ ekseni etrafındaki dönmeler 21
2.5.1.2 Dönme spektrumları 22
2.5.2 Kızılötesi spektroskopisi 23
2.5.2.1 Titreşim spektrumu 26
2.5.2.2 Titreşim ve dönme spektrumları 27
2.5.3 UV-Görünür bölge spektroskopisi 31
3. MOLEKÜLER ENERJİ DÜZEYLERİ 32
3.1 Moleküler Orbitallerin Sınıflandırılması 32
3.2 Uyarılmış Haller 37
3.3 Floresans ve Fosforesans 38
3.3.1 Elektron spini 40

3.3.2 Singlet/ TripIet uyarıImış durumlar 41
3.3.3 Soğurma ve yayma hızları..... 43
3.3.4 Titreşimsel durulma 44
3.3.4.1 İç dönüşüm 45
3.3.4.2 Dış dönüşüm 45
3.3.4.3 Sistemler arası geçiş 45
3.4 Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Değişkenler..... 46
3.4.1 Kuantum verimi 46
3.4.2 Kuantum verimi ve geçiş tipi 47
3.4.3 Derişim etkisi..... 47
4. LASER ÇEŞİTLERİ VE LASERLERİN SINIFLANDIRILMASI 49
4.1 Laser Çeşitleri 49
4.1.1 Katı laserler..... 49
4.1.2 Sıvı laserler..... 50
4.1.3 Boya laserleri..... 50
4.1.4 Gaz laserleri..... 51
4.1.5 Kimyasal laserler..... 51
4.1.6 Yarıiletken laserler..... 51
4.1.7 Ayarlanabilen laserler..... 52
4.1.8 Laserlerin yükselteç ve osilatör olarak kullanılması..... 53
4.2 Laserlerin Sınıflandırılması..... 53
4.2.1 Kullanılan malzemeye göre sınıflandırma..... 54
4.2.2 Ters doluluğu sağlamaya göre sınıflandırma..... 54
4.2.2.1 Pulslu laserler 54
4.2.2.2 Sürekli laserler 56
4.2.3 Organizmaya verdiği zararlara göre..... 58
4.2.3.1 1.Sınıf laserler..... 58
4.2.3.2 2.Sınıf laserler..... 58
4.2.3.3 3.Sınıf laserler..... 59
4.2.3.4 4.Sınıf laserler..... 59
5. BOYA LASERLERİ..... 60
5.1 Sürekli-Dalga (CW) Boya Laserleri 66

5.2 Pulslu Boya Laserleri 67
6. DENEY 69
7. MATERYAL VE YÖNTEM 76
8. SONUÇ VE TARTIŞMA 77
KAYNAKLAR 78
ÖZGEÇMİŞ 79

SİMGELER DİZİNİ

$\vec{E}$	Elektrik alan vektörü
$\vec{H}$	Manyetik alan vektörü
E	Foton enerjisi
h	Planck sabiti
λ	Işığın frekansı
l	cm cinsinden ışığın maddede aldığı yol
c	Çözeltinin konsantrasyonu
ε	Molar soğurma katsayısı
I_0	Gelen ışığın şiddeti
I_1	Çıkan ışığın şiddeti
A	Absorbans = Optik yoğunluk
$n_{düşük}$,$n_{yüksek}$	Kuantum sayıları
R_H	Raydberg sabiti
GB	Görünür bölge
P	Soğurma gücü
J	Dönme kuantum sayısı
μ	İndirgenmiş kütle
L	Açısal momentum
ω	Açısal hız
I	Eylemsizlik momenti
h	Parabol yaklaşıklığı
R_0	Atomlar arası denge uzaklığı
k	Yay sabiti
υ	Titreşim kuantum sayısı
U	Potansiyel enerji
AO	Atomik orbital
MO	Moleküler orbital
σ_{1s}	Bağ orbitali
σ_{1s}^{*}	Bağa karşı orbital

Φ	Kuantum verimi
k_f	Floresans bağıl hız sabiti
k_s	Sistemler arası geçiş hız sabiti
k_{dd}	Dış dönüşüm hız sabiti
k_{id}	İç dönüşüm hız sabiti
$k_{öa}$	Ön ayrışma hız sabiti
k_a	Ayrışma hız sabiti
F	Floresans şiddeti
C	Düşük derişimlerde derişim
I_p	Pompa güç yoğunluğu
CW	Sürekli Dalga

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1Elektromanyetik dalganın ilerleme yönü 2

Şekil 2.2 Sistemin mümkün iki enerji durumu arasındaki farkı 3

Şekil 2.3 Elektromanyetik spektrum 5

Şekil 2.4 Bir molekülün dönüş hareketi gösterimi 7

Şekil 2.5 CO_2 molekülünün bakışık gerilmesini temsil eden şekil 9

Şekil 2.6 CO_2 molekülünün bakışık olmayan gerilmesi 10

Şekil 2.7 Soğurma ve yayma oluşumunun basit gösterimi 12

Şekil 2.8 Na, Hg, He, H yayma spektrumları 14

Şekil 2.9 Tipik ultraviyole soğurma spektrumları 16

Şekil 2.10 Titreşim enerji seviyeleri ve dalgaboyları 18

Şekil 2.11 İki atomlu bir molekül kütle merkezi etrafında dönebilir 20

Şekil 2.12 Molekül dönmesinin enerji düzeyleri ve spektrumu 23

Şekil 2.13 İki atomlu molekülün, çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak potansiyel enerjisi 25

Şekil 2.14 İki cisimli bir salınıcı 25

Şekil 2.15 İki atomlu bir molekülün, atomlar arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak potansiyel enerjisi 27

Şekil 2.16 İki atomlu bir moleküldeki t=0'dan t=1 titreşim geçişlerinin dönme yapısı 29

Şekil 2.17 Yüksek ayırabilirlik altında CO' teki t=0'dan t=1'e titreşim-dönme soğurma bandı 30

Şekil 2.18 Elektronik geçişler sonucunda oluşan band spektrumunun bir parçası 31

Şekil 3.1 H_2 molekülünün molekül orbitalleri 32

Şekil 3.2 σ orbitali 33

Şekil 3.3 H_2 molekülünün bir elektronunun bağa karşı orbitale geçmesi 33

Şekil 3.4 σ^* orbitali 34

Şekil 3.5 π orbitali 34

Şekil 3.6 π^* orbitali 34

Şekil 3.7 σ, π ve n elektronlarının karbonil grubunda gösterilmesi 35

Şekil 3.8 Molekül orbitallerinin enerji seviyeleri arasındaki mümkün geçişler 35

Şekil 3.9 Polar çözücülerin $\pi \rightarrow \pi^*$ ve n $\rightarrow \pi^*$ geçişleri 37

Şekil 3.10 Singlet ve triplet durumlar arası geçişle 41

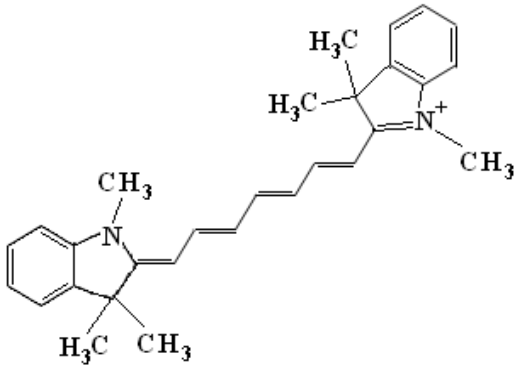
Şekil 3.11 Durulma Süreçleri 43
Şekil 3.12 Uyarma(E) , floresans(F) ve fosforesans(P) için spektrumlar 48
Şekil 4.1 Ruby Laser düzeneği..... 49
Şekil 4.2 Yarıiletken laserlere bir örnek olan GaAs Laseri..... 52
Şekil 4.3 Yakut laserinin genel tasarımı 55
Şekil 4.4 HeNe Laserlerinin genel tasarımı 56
Şekil 4.5 He-Ne Uyarılma Düzeyleri..... 57
Şekil 4.6 Sürekli ve pulslu laser çıkış dalga şekli..... 57
Şekil 5.1 Bir boya molekülünün şematik enerji seviyeleri 60
Şekil 5.2 HITC'nin soğurma bantları..... 63
Şekil 5.3 Boya laserinin enerji şeması 64
Şekil 5.4 Halka –Boya laserinin şematik diyagramı..... 65
Şekil 6.1 HITC Iodide molekülünün oda sıcaklığında, etanol çözücüsü içinde $1,04x10^{-5}$M konsantrasyonda elde edilen soğurma spektrumu..... 71
Şekil 6.2 HITC Iodide molekülünün oda sıcaklığında, etanol çözücüsü içinde $1,04x10^{-5}$M konsantrasyonda elde edilen yayma spektrumu..... 72
Şekil 6.3 HITC Iodide molekülünün IR Spektrumu..... 73
Şekil 6.4 HITC Iodide molekülünün titreşim enerji düzeylerinin gösterimi 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Elektromanyetik Alan Bölgeleri ve Spektroskopi Dalları 6
Çizelge 2.2 Mikrodalga frekans spektrumları 8
Çizelge 2.3 Moleküler Hareket Çeşitleri ve Enerji Mertebeleri 16
Çizelge 4.1 En yaygın laserlerin dalga boyları 53
Çizelge 5.1 En yaygın kullanılan boya laserlerinin fotokimyasal kararlılıkları 62
Çizelge 5.2 Ticari boya laserlerinin bazı tipik çıkış özellikleri 66

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında organik laser boyalarından HITC Iodide molekülünün spektroskopik özellikleri incelenmiştir. 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 elektromanyetik dalganın maddeyle etkileşmesi incelenmiştir. HITC Iodide laser boyasının moleküler yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Molekülün optik uyarılma sonucu elde edilen soğurma spektrumu kullanılarak soğurma katsayıları elde edilmiştir. Soğurma spektrumlarına ek olarak kızılötesi (IR) spektrumundan yararlanarak molekülün titreşim enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

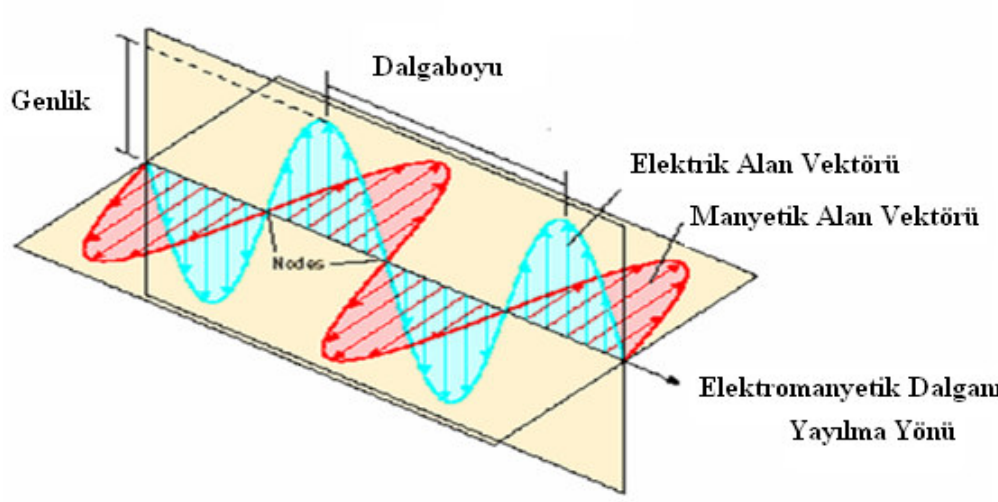
2. SPEKTROSKOPİYE GİRİŞ

Spektroskopi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşmesidir. Atomik ve moleküler spektrumlardan molekülü yapısı (molekül simetri, bağ uzunlukları, bağ açıları) ve kimyasal özellikleri (elektronik dağılım, bağ kuvveti) hakkında bilgi edinmek mümkündür.

2.1 Elektromanyetik Dalganın Özellikleri

Elektromanyetik ışıma bir kaynaktan yayılan, kırılma ve yansıma dışında bir doğru boyunca ilerleyen, basit harmonik bir dalga olarak tanımlanabilir.

Elektromanyetik dalga, elektrik ve manyetik alanların birleşimidir. Elektrik alan vektörü $\vec{E}$ ve manyetik alan vektörü $\vec{H}$ birbirlerine dik düzlemlerde yer alırlar. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi elektromanyetik dalganın ilerleme yönü ise bu iki vektöre diktir.



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalganın ilerleme yönü

Elektromanyetik ışımanın dalga ve tanecik olarak davrandığı ispatlanmıştır. Elektromanyetik ışımanın frekans, dalga boyu, hız ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir. Ancak ışın enerjisinin soğurması ve yayması ile

ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli başarılı olmamıştır. Bunun için tanecik modeli geliştirilmiştir.

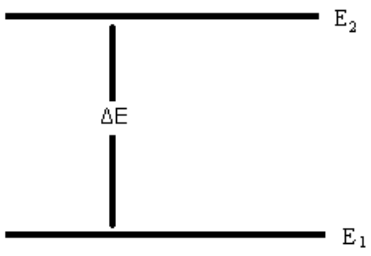
Işığın madde ile etkileşmesini yani soğurma ve yaymayı anlamak için elektromanyetik dalganın parçacık özelliğinin yani Planck tarafından önerilen foton teorisinin bilinmesi gerekir. Foton teorisine göre moleküller, farklı miktardaki enerjileri soğurur veya yayar. Bu, soğurma veya yayma spektrumlarının dar olması durumunda;

$$E = h\nu = hc/\lambda \qquad (2.1.1)$$

enerjisine sahip olan fotonlar ile gerçekleşir. Burada , ν: elektromanyetik dalganın frekansı; h: planck sabiti; λ: dalga boyudur.

Moleküller değişik tipte enerjilere sahiptir. Ağırlık merkezleri etrafında dönmenin yol açtığı dönme enerjisine, denge konumundan periyodik yerdeğiştirmelerin neden olduğu titreşim enerjisine ve elektronların atomla yaptığı bağın hareketinden kaynaklanan enerjiye sahiptirler.

Elektronlar belli enerji seviyelerinde bulunabilirler. Bu, elektronik enerji seviyelerinin kuantumlanmış olduğunu gösterir. Aynı şekilde, titreşim ve dönme enerji seviyeleri de kuantumlanmıştır. Elektronun bir seviyeden diğerine geçmesi sadece sonlu miktarda enerjinin aktarımı ile oluşur.



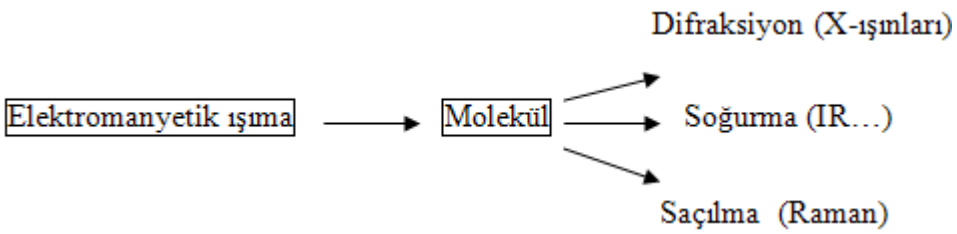
Şekil 2.2 Sistemin mümkün iki enerji durumu arasındaki farkı

Şekil 2.2' de gösterildiği gibi, sistemin mümkün iki enerji durumu E_1 ve E_2 olmak üzere; E_1 ve E_2 durumları arasındaki geçişler, $i\Delta E = E_2 - E_1$, enerjisinin sistem tarafından soğrulması veya yayılması ile gerçekleşir.

Planck soğurulan veya yayılan bu enerjinin elektromanyetik dalga formunu aldığını ve frekansının da Eşitlik (2.1.2)'deki basit formda olduğunu belirtmiştir.

$$\nu = \Delta E / h \qquad (2.1.2)$$

Bu da gösterir ki, E_1 durumundaki bir molekül dar enerji spektrumlu bir elektromanyetik radyasyon demeti ile etkileştiğinde, radyasyonun frekansı $\nu = \Delta E / h$ olmak üzere, enerji soğurulur ve molekül E_2 enerjisinde kararsız bir duruma geçer. Molekül bu kararsız durumda kısa bir süre kalabilir, daha sonra taban duruma döner. Elektromanyetik ışıma molekül ile üç şekilde etkileşir.



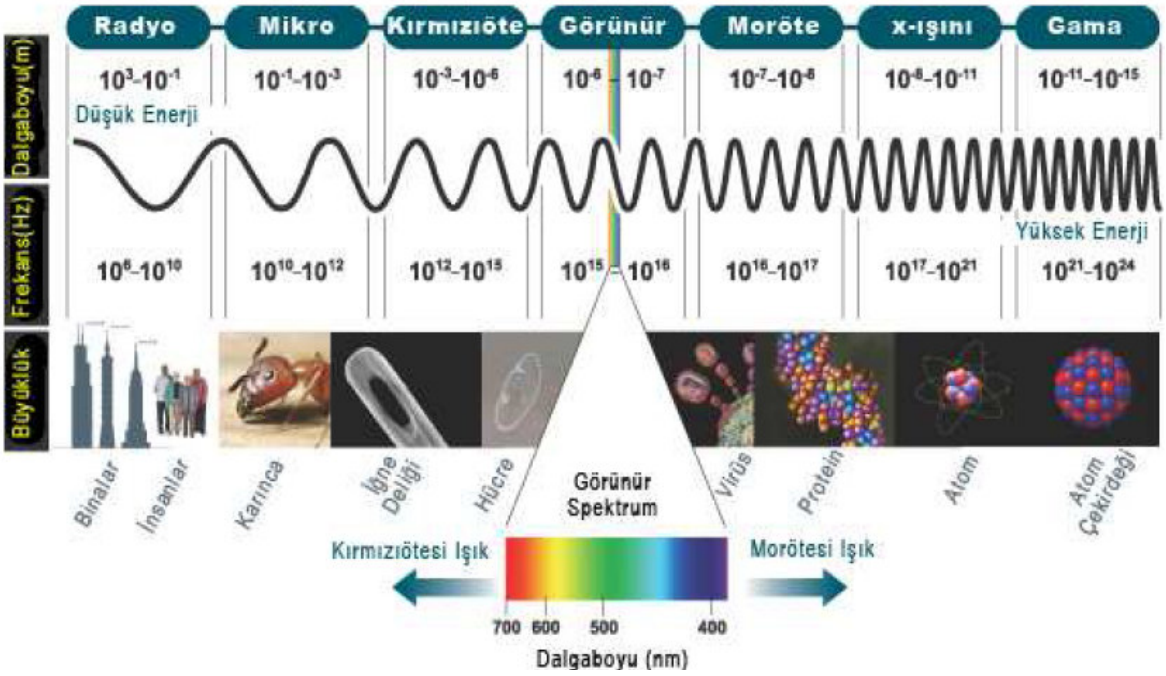
Moleküller üzerlerine düşen elektromanyetik enerjiyi soğururlar. Bu arada bağın gerilmesi sonucu atomlar birbirine yaklaşır veya uzaklaşır. Eğer atom sayısı ikiden fazla ise bağlar arasındaki açı değişir. Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır. Daha doğrusu bir moleküldeki gerilme ve bükülme titreşim enerjileri molekül üzerine düşen elektromanyetik ışınların uygun frekansta olanları molekül tarafından soğrulur.

Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki elektromanyetik dalgalardan ancak bazılarını soğurur. Soğurma ile dalga enerjisi maddeye yani atom veya moleküle aktarılır. Böylece atom veya molekül uyarılmış hale geçer. Uyarılmış atom veya molekül daha sonra soğurduğu dalga enerjisini geri vererek temel haline döner.

Madde tarafından soğurulan dalga enerjisinin geri verilmesi genellikle ısı şeklinde olur ve madde ısınır. Her atom veya molekülün elektromanyetik dalga ile kendine has bir etkileşimi vardır. Atom veya moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinde meydana gelen değişiklikler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur. Farklı spektroskopik tekniklere uygun farklı enerji bölgelerine ayırmak mümkündür.

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrum çok uzun dalga boylarına sahip radyo dalgalarından, atomun boyutundan daha küçük olan kısa dalgaboyuna sahip kozmik (gamma) ışınlara kadar uzanır.



Şekil 2.3 Elektromanyetik spektrum

Çizelge 2.1 Elektromanyetik alan bölgeleri ve spektroskopi dalları

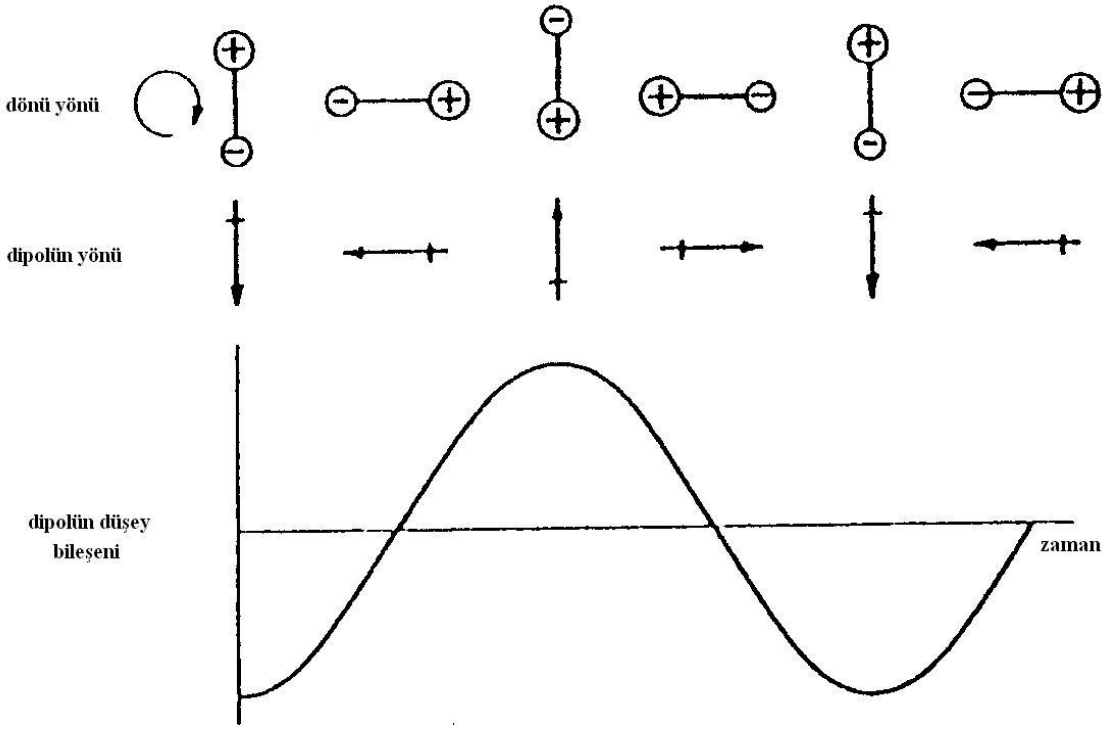
Bölge	Spektroskopi	Frekans(Hz)	Dalga boyu(λ)
1. Radyo Frekans	NMR, ESR	10^6-10^{10}	300 m - 3cm
2. Mikrodalga	Moleküler dönme	10^{10}-10^{12}	3 cm - 300 μm
3. Kırmızı-ötesi	Moleküler dönme, Moleküler titreşim	10^{12}-3×10^{14}	300 μm - 1μm
4. Görünür ve mor-üstü	Elektronik geçişler (dış kabuktaki elektronun sökülmesi)	3×10^{14}-10^{17}	1μm-30 A^0
5. X-ışınları	Elektronik geçişler (iç kabuktaki elektronun sökülmesi)	10^{17}-10^{21}	30-0.003 A^0
6. γ-ışınları	Nükleer geçişler	10^{21}-10^{24}	0.003-0.00003 A^0

1.Radyo-Frekans Bölgesi: 10^6Hz - 10^{10}Hz veya 300m - 3cm dalgaboyu aralığını kapsar. Nükleer manyetik rezonans (NMR) ve elektron spin rezonans (ESR) spektrum bilimi bölgesidir. Çekirdek veya elektron spininin ters dönmesi sonucunda enerji değişikliği ortaya çıkar. Bu enerji değişikliğinin düzeyi, 10^{-3} Joule.mol^{-1} - 10 joule.mol^{-1} dir (Banwell 1972).

Atom çekirdeğini ve elektronu, küçük ve yüklü parçacıklar olarak düşünebiliriz. Bu durumda bu parçacıkların spinleri, küçük bir manyetik dipol üretir. Spinin ters dönmesi sonucunda bu dipolün ters dönmesi, uygun frekansta gelen elektromanyetik ışınımın manyetik alanıyla etkileşebilir. Böylece, tüm spin ters dönmelerinde yayma veya soğurma spektrumu elde edilebilir.

2. Mikrodalga Bölgesi: 10^{10}Hz- 10^{12}Hz veya 3cm - 300μm dalgaboyu aralığını kapsar. Moleküler dönmeyle ilgilenen spektrum biliminin ilgi alanıdır. Molekülün dönme düzeyleri arasındaki ayrım 10 joule.mol^{-1} dir.

HCl gibi bir molekülde bir atom (H) net pozitif yük taşırken, diğer atom (Cl) net negatif yük taşır. Böylesi moleküllerin elektrik dipol momenti değişmez. Diğer yandan yük ayrımının H_2 veya Cl moleküllerinin elektrik dipolü sıfırdır. HCl molekülünün dönmesini Şekil 2.4'de inceleyecek olursak, + ve - yükler dönemsel olarak yer değiştirir ve belli bir yöndeki dipol moment bileşeni(örneğin, sayfa düzleminde olup yönü yukarı doğru olan bileşen) düzenli bir biçimde değişir. Değişimin biçimi, elektromanyetik ışınımın elektrik alanının değişim biçimine benzer. Böylece etkileşim ortaya çıkar, enerji salınır veya soğurulur ve dönme enerji düzeyindeki bu değişiklikler spektrum verir. Değişmez momente sahip olan tüm moleküllere *"mikrodalga etkin"* molekül denir.



Şekil 2.4 Bir molekülün dönüş hareketi gösterimi

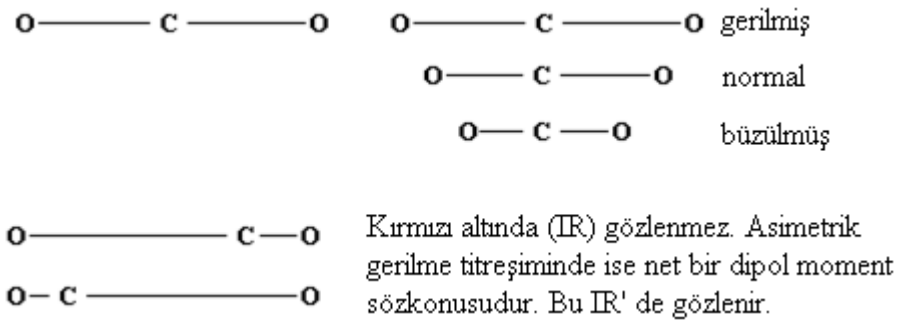
Bu dönüler (dalgalanmalar) düzenlidir ve bir elektrik alan oluşturur. Bu, alanla gönderilen elektromanyetik dalganın etkileşimi ile olur.

Çizelge 2.2 Mikrodalga frekans spektrumları

Frekans	Mikrodalga Band Tanımı ESKİ	Mikrodalga Band Tanımı YENİ
100-250 MHz	VHF	A
250-500 MHZ	VHF	B
500-1000 MHz	VHF	C
1-2 GHz	L	D
2-3 GHz	S	E
3-4 GHz	S	F
4-6 GHz	C	G
6-8 GHz	C	H
8-10 GHz	X	I
10-12.4 GHz	X	J
12.4-18 GHz	Ku	J
18-20 GHz	K	J
20-26.5 GHz	K	K
26.5-40 GHz	Ka	K
40-60 GHz 60-100 GHz	40-300 GHz Milimetrik Dalgalar	L M
>300 GHz	Milimetre Altı Dalgalar	

3. Kırmızı-altı Bölgesi: 10^{12}Hz - 3×10^{14}Hz veya 300μm - 1μm dalgaboyu aralığını kapsar. Moleküler titreşimle ilgilenen spektrum biliminin ilgi alanıdır. Enerji düzeyleri arasındaki ayrım, 10^4 joule.mol^{-1} dir.

Bu bölgede dipol değişikliğine neden olan şey dönme değil titreşimdir. Bir örnek olarak CO_2 molekülünü ele alalım. Molekülün üç atomu bir doğru boyunca dizilmişlerdir. C atomu net pozitif yükleri, O atomları da net negatif yükleri taşırlar.

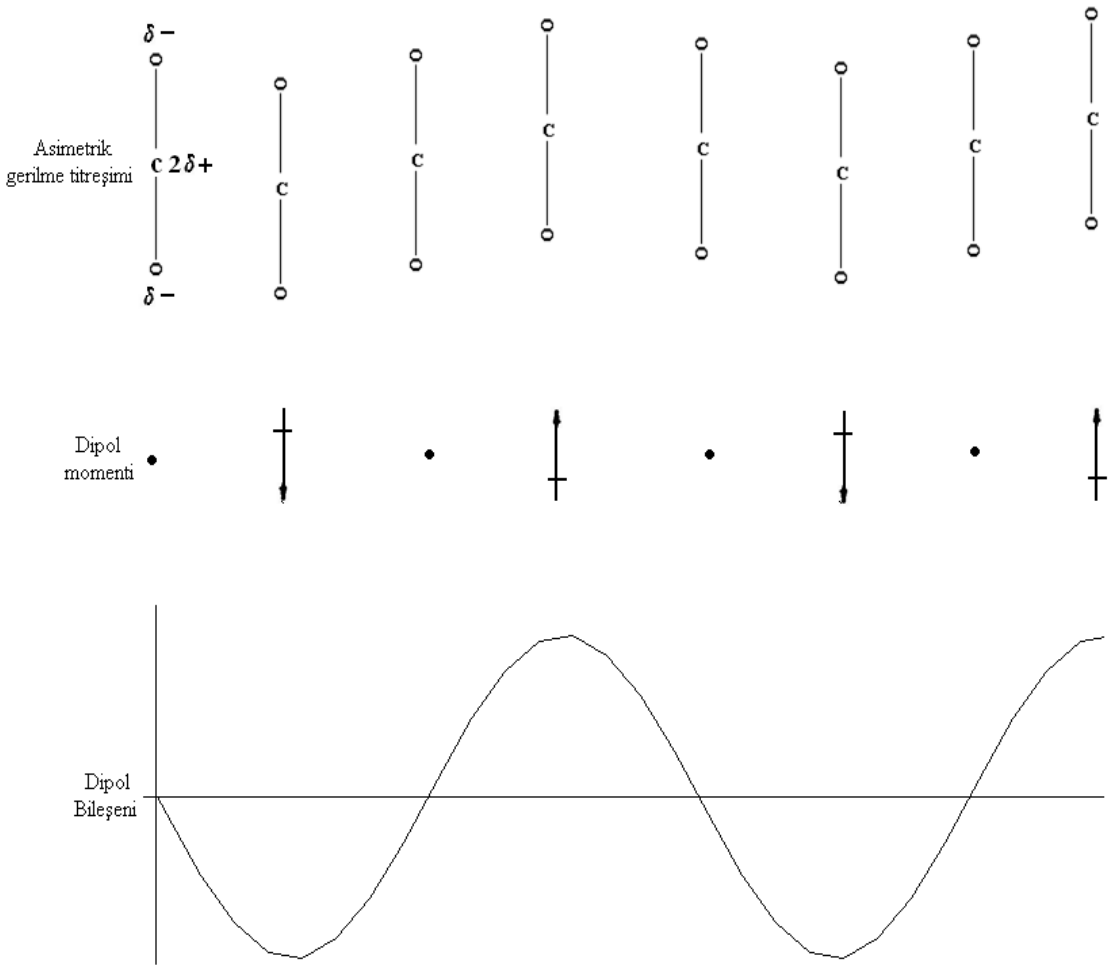


Şekil 2.5 CO_2 molekülünün bakışık gerilmesini temsil eden şekil

"Bakışık gerilme" adı verilen titreşim biçimi sırasında molekül dönüşümlü olarak gerilir ve sıkıştırılır. Bu süreçte Şekil 2.5'te görüldüğü gibi her iki C - O bağı aynı anda değişir. Tüm bu devinim sırasında dipol momentinin sıfır olarak kalacağı açıktır. Bu özgün titreşim, bu nedenle "kırmızıötede etkin" değildir. Ancak, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, "bakışık olmayan gerilme" adı verilen bir başka titreşim biçimi vardır. Bu durumda C - O bağlarından biri gerilirken diğeri sıkışır. Şekilden de görüldüğü gibi, dipol momentte dönemsel bir değişiklik ortaya çıkar ve bu titreşim, gelen elektromanyetik alanın elektrik alanıyla etkileşir ve molekül "kırmızıötede etkin" olur. Bu molekülün bir başka titreşim biçimi daha vardır. Bu duruma "bükülme" biçimi denir. Şekil 2.6'dan da görüldüğü gibi, bükülme biçimi de "kırmızıötede etkin"dir. Bu devinimlerin her ikisinde de molekülün ağırlık özeği durgundur, devinmez.

4. Görünür ve Mor-üstü Bölge: Elektronik spektroskopidir. Molekülde dış kabuktaki elektronların uyartılmasıyla ortaya çıkar. 3×10^{14} Hz - 10^{17}Hz veya 1μm - $30A^0$ dalgaboyu aralığını kapsar. Elektronik spektrum bilimin ilgi alanıdır. Bağ elektronlarının enerji düzeyleri arasındaki ayrım yüzlerce kilo joule.mol^{-1} dir.

5. X-Işınları Bölgesi: 10^{17}Hz – 10^{21}Hz veya $30A^0$ – $0.003A^0$ dalgaboyu aralığını kapsar. Enerji değişiklikleri, atom veya molekülün iç elektronlarında ortaya çıkar. Enerji düzeyleri arasındaki ayrım onbinlerce joule.mol^{-1} dir. Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronları arasındaki geçişlerle ilgili enerji değişimidir.



Şekil 2.6 CO_2 molekülünün bakışık olmayan gerilmesi

6. γ Işınları Bölgesi: Çekirdek parçacıklarının yeniden düzenlenmesi ile ilgilidir. 10^{21}Hz- 10^{24}Hz veya $3mA^0$ - $0.03\ mA^0$ dalgaboyu aralığını kapsar. Nükleer parçacıkların kendilerini yeniden ayarlamaları veya düzenlemeleri sonucunda ortaya çıkan enerji değişikliklerini inceler. Enerji düzeyleri arasındaki ayrım 10^9 joule.mol^{-1} - 10^{11}joule.mol^{-1} dir.

2.3 Lambert – Beer Soğurma Yasası

Soğurma miktarı maddenin özelliğine Lambert-Beer kanunu ile bağlıdır (Calvert and Pitts 1996).

$$\log \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon.c.l = O.Y(optik\ yogunluk) \qquad (2.3.1)$$

l : cm cinsinden örnek kalınlığı (ışığın maddede aldığı yol)

c : molarite (konsantrasyon)

ε : molar soğurma katsayısı

Soğurulan radyasyonun şiddeti ise gelen ışın şiddeti I_0 ile çıkan ışın şiddeti I_l'nin farkına eşittir.

$$I_a = I_0 - I_l \qquad (2.3.2)$$

$$\frac{I_a}{I_0} = 1 - 10^{-\varepsilon.c.l} \qquad (2.3.3)$$

Homojen karışımda birden çok soğurucu sistem varsa, Lambert – Beer yasası (2.3.4)'deki formu alır.

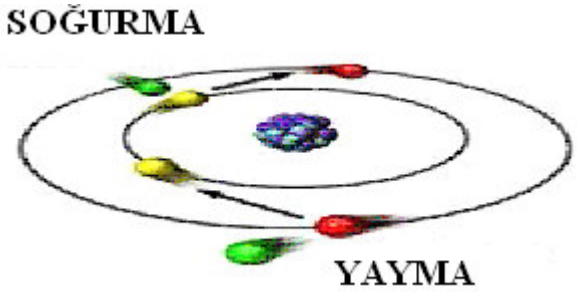
$$\frac{I_a}{I_0} = 10^{-(\varepsilon_1.c_1+\varepsilon_2.c_2+.....).l} \qquad (2.3.4)$$

Bu, düşük konsantrasyonlarda ($\leq 10^{-2}$M) geçerlidir ve her spektroskopi dalına uygulanabilir.

$$\log \frac{I_0}{I_1} = A(absorbans) \qquad (2.3.5)$$

2.4 Yayma (Emisyon) ve Soğurma (Absorpsiyon)

Elektromanyetik radyasyonun soğurması elektronların düşük enerji seviyelerinden daha yüksektekilere geçişlerinde gerçekleşir. Bu sıçramalar için gerekli enerjiler fotonlar tarafından sağlanır. Benzer şekilde, elektronlar yüksek enerji seviyelerinden daha düşük olanlara hareket ettiklerinde fotonlar enerji fazlasını dışarı taşırlar: elektromanyetik radyasyon yayılır ve bir yayma spektrumu oluşur. Soğurma ve yaymada, foton enerjileri ve frekansları (2.4.1) ve (2.4.2) eşitliklerine uymaktadır.



Şekil 2.7 Soğurma ve Yayma oluşumunun basit gösterimi

$$\text{Absorpsiyonla elde edilen Enerji} = E_{foton} = h\nu = \left(E_{yüksek} - E_{düsük}\right) \quad (2.4.1)$$

$$\text{Emisyonla Kaybedilen Enerji} = E_{foton} = h\nu = \left(E_{yüksek} - E_{düsük}\right) \quad (2.4.2)$$

Bu eşitlikler tüm atom ve moleküllere uygulanabilir.

H atomu örneğinde Eşitlik (2.4.1) kuantum sayıları $n_{yüksek}$ ve $n_{düşük}$ belirlendiği taktirde $E_{yüksek}$ ve $E_{düşük}$ enerjilerini vermektedir. Eşitlik (2.4.3)'teki değerleri kullanmak Bohr'un H atomunun yayma çizgilerinin frekanslarını verir.

$$\Delta E = h\nu = R_H \times \left(\frac{1}{n^2_{düsük}} - \frac{1}{n^2_{yüksek}}\right) \quad (2.4.3)$$

2.4.1 Elektromanyetik dalganın yayımlanması

Uyarılmış parçacıkların (atom, iyon veya molekül) daha düşük enerji düzeylerine doğru durulurken, fazla enerjilerini fotonlar şeklinde vermesiyle elektromanyetik ışın oluşur. Uyarılma çeşitli şekillerde oluşabilir.

(1) Genellikle elektronlarla veya diğer temel parçacıklarla bombardıman sonucu X-Işınlarının oluşması.

(2) UV, GB veya IR ışın oluşturacak şekilde bir alev, bir ark, ısıya veya bir elektrik akımına maruz kalma.

(3) Floresans ışını oluşturulacak şekilde bir elektromanyetik ışın demeti ile uyarma; kemiluminesans oluşturan ısıveren bir kimyasal reaksiyon.

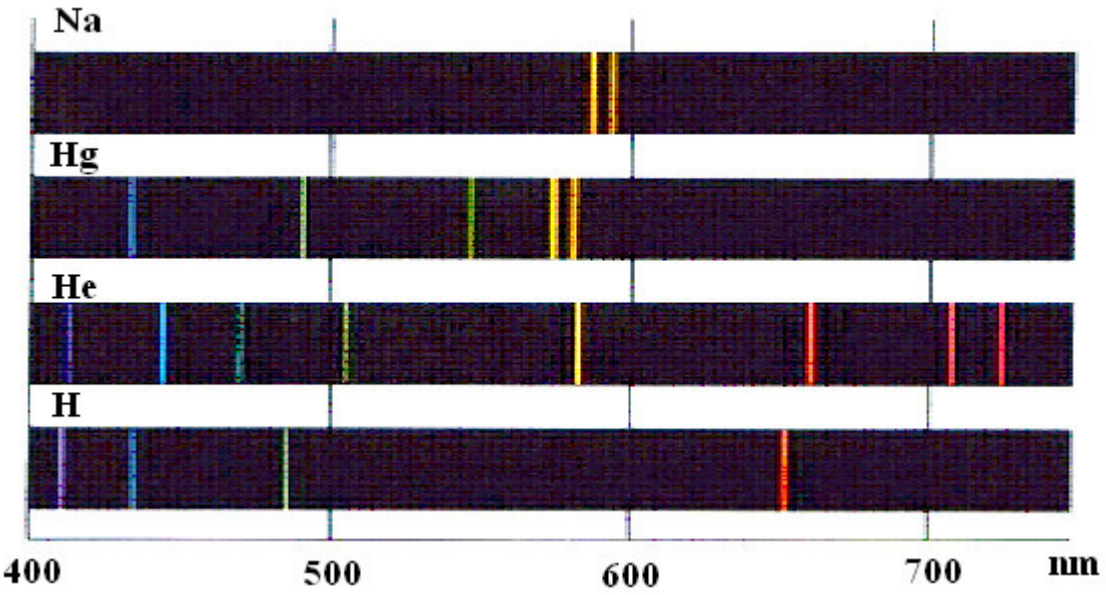
Uyarılmış kaynaktan gelen ışın, genellikle yayılan elektromanyetik radyasyonun gücünün dalga boyu veya frekansın bir fonksiyonu olarak verildiği bir grafik olan *Yayma Spektrumu* ile tanımlanır.

2.4.1.1 Hidrojen Atomunun yayma spektrumu

Atomların elektronik yapılarının modern teorisi en basit atom olan hidrojenin yayma spektrumunu anlama girişimleriyle başlamıştır. Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru H atomu salma spektrumundaki spektral çizgilerin frekanslarının çok basit bir formüle Bohr tarafından sunulan *Hidrojen atomunun* ünlü *Bohr Modeli* bu formülün nereden geldiğini anlamaya yönelik bir çabanın ürünüdür. Bohr, eğer H atomu enerji seviyeleri eşitliğe uyuyorsa, spektral frekansların doğru tahmin edilebileceğinin farkına vardı.

$$E_n = - R_H \left(\frac{1}{n^2}\right) \quad n = 1, 2, 3,\ldots \tag{2.4.4}$$

Burada; R_H = Rydberg sabiti = 2.18×10^{-18} J dir.



Şekil 2.8 Na, Hg, He, H yayma spektrumları

Yayma spektrumlarında çizgi, spektrum ve sürekli olmak üzere 3 tip bölge bulunur.

Çizgi spektrumu, bireysel atomların uyarılmasıyla elde edilen bir dizi keskin, iyi tanımlanmış piklerden oluşmaktadır. Gaz fazında seyreltik durumda tek atomlar ışın yaydığında UV ve GB'de çizgi spektrumu oluşur.

Bant spektrumu ise birbirlerine çok yakın olduğu için tam olarak ayırt edilemeyen bir dizi çizgiden meydana gelmiştir. Bantların kaynağı küçük moleküller veya radikallerdir. Bantlar, molekülün elektronik temel hali üzerindeki çok sayıda kuantlı titreşim düzeyinden oluşur. Çizgi ve bant spektrumları, sürekli spektrumun üzerine binmiş durumdadır.

Sürekli Spektrum: Spektrumun sürekli kısmı belirgin bir artış gösteren zemin sinyalinden oluşur. Sürekli ışıma, katılar ışıma yaptığında meydana gelir. Bu tür termal ışıma ya da siyah cisim ışıması olarak adlandırılır. Yüzeyi oluşturan maddenin cinsine değil, ışıma yapan yüzeyin sıcaklığına bağlıdır. Katı içinde büyük sayıda atomik ve moleküler geçişin ısı enerjisiyle uyarılmasından oluşur.

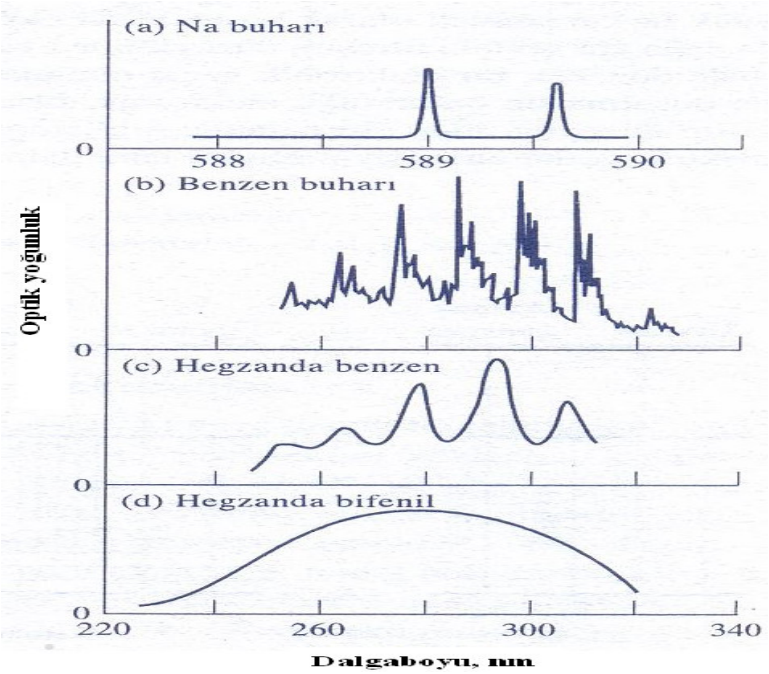
2.4.2 Elektromanyetik dalganın soğrulması

Işın katı, sıvı veya gaz tabakasından geçtiğinde, bazı frekanslar *soğurma* ile seçici olarak ortamdan alınır; bu süreçte ışın enerjisi numuneyi oluşturan atom, iyon veya moleküllere aktarılır. Soğurma, bu parçacıkları normal oda sıcaklığı hali yani temel halden bir veya daha çok sayıdaki yüksek enerjili uyarılmış hallere çıkarır. Kuantum teorisine göre atom, molekül veya iyonlar yalnız belli değer ve sayıda enerji düzeyinde bulunabilir; ışının soğrulabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin, *tam olarak* soğurma yapan türlerin temel hali ile uyarılmış hallerden biri arasındaki enerji farkına eşit olması gereklidir. Bu enerji farkları ise, her tür için özgün olduğundan, soğrulan ışındaki frekansların incelenmesi, numuneyi oluşturan maddenin bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılabilir.

Bu amaçla, deneysel olarak dalga boyu veya frekansa bağlı olarak soğurma *(soğurma,* ışın gücündeki azalmanın bir ölçüsü olup $A=-\log T=\log P_0/P=\log I_0/I$ ile verilir.) değerlerinin bir grafiği hazırlanır. Tipik soğurma spektrumu Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Şekildeki soğurma spektrumlarının görünüşte büyük farklılıklar gösterebileceğini sergiler; bazıları çok sayıda keskin piklerden, bazıları ise düzgün ve sürekli eğrilerden oluşur. Genel olarak spektrumun nitelikleri, soğurma yapan, türlerin karmaşıklığı, fiziksel hali ve çevresinden etkilenir. Bununla birlikte, temel farklar ise atomların ve moleküllerin soğurma, spektrumlarında gözlenir.

2.4.2.1 Atomik soğurma

Bu spektrumların oldukça basit niteliği, soğurma yapan parçacıkların muhtemelen az sayıda enerji düzeyine sahip olmasındandır. Uyarılma, yalnızca atomda bir veya birden çok elektronun üst enerji düzeylerine yükseltildiği elektronik bir süreçle meydana gelir. Örneğin sodyum buharı, *3s* elektronunun ondan biraz daha üst düzeyde olan iki *3p* düzeyine uyarılmasıyla görünür bölgede olan sarı (589,0 ve 589,6 nm) iki adet birbirine yakın ve keskin soğurma piki gösterir. UV ve GB ışın, yalnızca en dıştaki veya bağ yapan elektronlarda geçişlere neden olabilecek yeterlikte enerjiye sahiptir. Kullanılan ışının enerjisi geçişi belirler. (Bransden and Joachain 2003)



Şekil 2.9 Tipik ultraviyole soğurma spektrumları

2.4.2.2 Moleküler soğurma

Özellikle yoğunlaşmış fazlardaki çok atomlu moleküllerin soğurma spektrumları, atom spektrumlarına göre oldukça karmaşıktır; çünkü bu moleküllerdeki enerji düzeylerinin sayısı, sadece atomların enerji düzeyi sayılarına göre genellikle, çok daha fazladır. Moleküllerin spektrumlarına ilişkin enerji (E), dört bileşenden oluşur.

$$E = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme} + E_{öteleme} \qquad (2.4.5)$$

Çizelge 2.3'de görüldüğü gibi moleküllerde $E_r < E_v < E_e$ ilişkisi ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 2.3 Moleküler hareket çeşitleri ve enerji mertebeleri

Hareket Çeşiti	Enerji Mertebesi (eV)
Dönme (Rotasyon) Hareketi	$E_r \sim 10^{-4}$
Titreşim (Vibrasyon) Hareketi	$E_v \sim 10^{-1}$
Uyarılma (Eksitasyon) Hareketi	$E_e \sim$ (1-10)

Molekülün dönme hareketi incelendiğinde;

$$E_r = \frac{H^2}{2I} j(j+1) \qquad j = 0,1,2,.... \tag{2.4.6}$$

elde edilir. Burada I eylemsizlik momenti, j dönme kuantum sayısını gösterir. Molekülün dönme enerjisinin kesikli ve molekülün eylemsizlik momentine bağlı olduğu görülür. Diğer enerjiler arasında olduğu gibi dönme enerjileri arasındaki geçişler için belirli kısıtlamalar vardır. Uzak kırmızı altı ve mikrodalga bölgesine düşen geçişler için seçim kuralları;

$$\Delta j = \pm 1 \tag{2.4.7}$$

olarak yazılır. Molekülü uyarmanın diğer bir modu, molekülün titreşimsel hareketidir. Uyarılma durumunda molekül titreşebilir ve titreşimsel enerji kazanabilir.

Bu titreşim hareketi ve buna karşılık gelen titreşim enerjisi, molekül belirli frekansta ışın salar ise değişebilir. Titreşim enerjisi infrared bölgesinde yer alır. Titreşim frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.4.8}$$

ile verilir. Burada *k*; kuvvet sabitini μ; indirgenmiş kütleyi gösterir.

İki atomlu bir molekülün titreşim izinli enerjileri;

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \qquad v = 0,1,2,..... \tag{2.4.9}$$

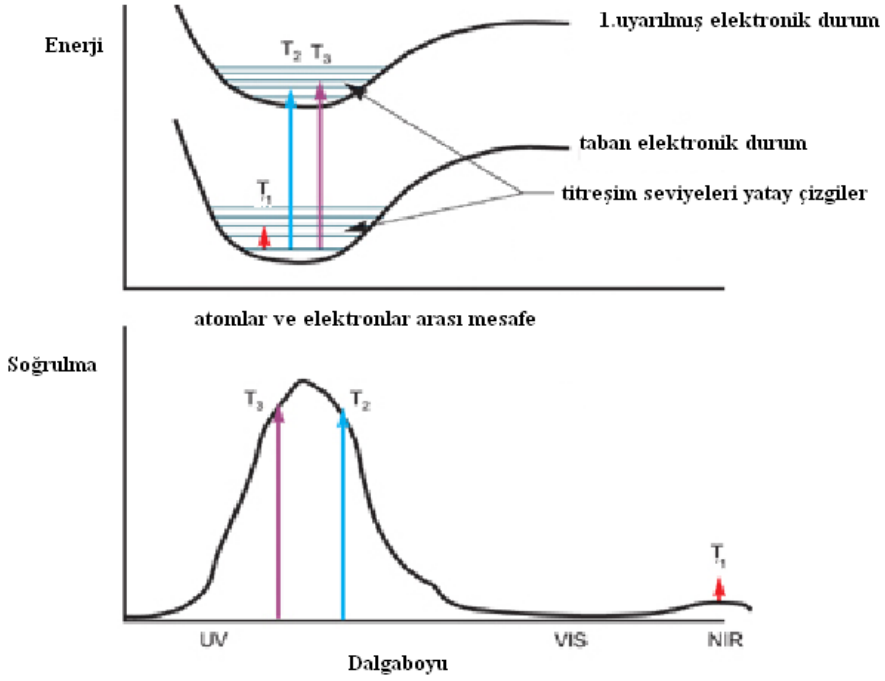
olarak verilir ve *v* tam sayısı titreşim kuantum sayısı adını alır. ν = 0'a karşılık gelen en düşük titreşim durumunda, enerji *1/2 h*ν'dir. Bu durum *"sıfır-nokta enerjisi"* olarak bilinir. Molekül uyarılmamış olsa da sıfır - nokta hareketine eşlik eden titreşim her zaman vardır. Birinci uyarılmış durum ν= 1'dir ve enerji 1/2 hν'dir. Eşitlik (2.4.8)'i eşitlik (2.4.9)'da yerine yazarsak, titreşim enerjisi için;

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad v = 0,1,2,... \tag{2.4.10}$$

elde ederiz. İzinli titreşimli geçişler için $\Delta v = \pm 1$ ile verilir. Eşitlik (2.4.10) herhangi iki ardışık titreşim seviyesi arasındaki enerji farkına eşittir ve bu fark;

$$\Delta E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = h\nu \tag{2.4.11}$$

olarak bulunur.



Şekil 2.10 Titreşim enerji seviyeleri ve dalgaboyları

2.4.2.3 Manyetik alanla oluşan soğurma

Bazı elementlerin çekirdekleri ve elektronları güçlü bir manyetik alana maruz kaldığında, bu temel parçacıkların manyetik özelliklerinden dolayı var olanlara ek olarak bazı kuantlaşmış enerji düzeyleri gözlenebilir. Oluşan bu yeni düzeyler arasındaki enerji farkı çok küçük olup, bu düzeyler arasındaki geçişler, ancak uzun dalga boylu (veya düşük frekanslı) elektromanyetik dalga soğurma ile üretilebilir.

Çekirdek için, 30MHz - 500MHz (λ: 1000 cm - 60 cm) arası radyo dalgaları, elektronlar için ise yaklaşık 9500 MHz (λ:3cm) frekansında mikrodalgalar soğrulur. Çekirdek ve elektronların manyetik alanda soğurma sırasıyla *nükleer manyetik rezonans* (NMR) ve *elektron spin rezonans* (ESR) teknikleriyle incelenir.

2.5 Moleküler Enerji Durumları

Moleküler enerji durumları, molekülün bir bütün olarak dönmesinden, atomların birbirine göre titreşimlerinden ve elektronik yapıdaki değişikliklerden kaynaklanır (Beiser 1994).

1. Dönme durumları, küçük enerji aralıklarıyla (tipik bir değer 10^{-3} eV'tur.) ayrılmışlardır. Bu durumlar arasındaki geçişlerden kaynaklanan spektrumlar mikrodalga bölgesinde olup 0,1 mm ile 0,1 cm arasındadır.

2. Titreşim durumları, daha büyük enerji aralıklarıyla (tipik bir değer 0,1 eV'tur) ayrılmışlardır. Titreşim spektrumları kızılötesi bölgede olup dalgaboyları 1μm ile 0,1mm arasındadır.

3.Moleküler elektron durumları, en yüksek enerjilere sahip olanlardır. Dış elektronların enerji düzeyleri arasındaki tipik aralıklar birkaç eV'tur. Bunlara karşılık gelen spektrumlar, görünen ve morötesi bölgelerdedir.

Belli bir molekülün; bağ uzunluklarını, kuvvet sabitlerini ve bağ açılarını içeren ayrıntılı yapısı çoğu zaman spektrumundan elde edilebilir. Basit olduğu için burada sadece iki atomlu moleküller üzerinde duracağız; fakat ana fikirler daha karmaşık moleküller içinde geçerlidir. Moleküler Spektroskopi üç gruba ayrılabilir.

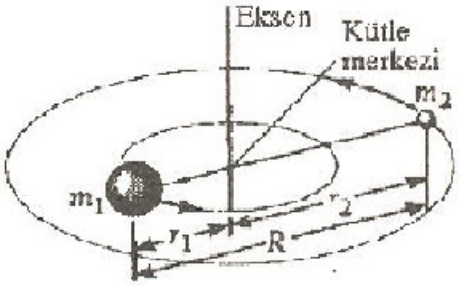
2.5.1 Mikrodalga spektroskopisi

Dönme düzeyleri arasındaki enerji farkı 10^{-3} eV mertebesinde olduğundan, bu düzeyler arasındaki geçişlerde ışınan veya soğrulan foton enerjileri de aynı mertebede olur ve bu, yaklaşık 1 mm dalgaboylu mikrodalga fotonlarına karşılık gelir. O halde, moleküllerin çoğunda dönme spektrumları mikrodalga ışıma bölgesinde yer alır; ancak daha hafif moleküllerde dönme enerjileri daha büyük ve dolayısıyla foton dalgaboyları kırmızı ötesi bölgede olabilir.

İki atomlu bir molekülün en düşük enerji düzeyleri, kütle merkezi etrafındaki dönmesinden kaynaklanır. Böyle bir molekülün, Şekil 2.11'deki gibi, birbirinden R uzaklıktaki m_1 ve m_2 kütleli atomlardan oluştuğunu düşünebiliriz. Bu molekülün, kütle merkezinden geçen ve atomları birleştiren çizgiye dik olan bir eksen etrafındaki eylemsizlik momenti

$$I = m_1 r_1^{\,2} + m_2 r_2^{\,2} \tag{2.5.1}$$

şeklindedir.



Şekil 2.11 İki atomlu bir molekül kütle merkezi etrafında dönebilir.

Burada r_1 ve r_2, sırasıyla, 1 ve 2 numaralı atomların kütle merkezinden uzaklıklarıdır. Kütle merkezinin tanımı

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \tag{2.5.2}$$

verdiğinden, eylemsizlik momenti şöyle yazılabilir:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}(r_1 + r_2)^2 = \mu R^2 \tag{2.5.3}$$

Burada;

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.5.4}$$

molekülün indirgenmiş kütlesidir. (2.5.1) denklemi, iki atomlu bir molekülün dönmesinin, μ kütleli tek bir parçacığın bir eksen etrafındaki dönmesine eşdeğer olduğunu söyler.

Molekülün L açısal momentumunun büyüklüğü

$$L = I\omega \tag{2.5.5}$$

ile verilir. Burada ω açısal hızdır. Açısal momentum, bildiğimiz gibi, doğada her zaman kuantalanmıştır. Dönme kuantum sayısını J ile gösterirsek şunu yazabiliriz:
Açısal momentum

$$L = \sqrt{J(J+1)\hbar} \quad ; \quad J = 0,1,2,3.... \tag{2.5.6}$$

Dönen bir molekülün enerjisi $\frac{1}{2} I\omega^2$ 'dir, dolayısıyla enerji düzeyleri şöyle belirlenir:

Dönme enerji düzeyleri;

$$E_r = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \tag{2.5.7}$$

2.5.1.1 Bağ ekseni etrafındaki dönmeler

Bir iki atomlu molekülün, şimdiye kadar sadece Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, bağ ekseninin dik bir eksen etrafındaki dönmelerini düşündük. Simetri ekseninin kendisi etrafındaki dönmeler yoksanabilir çünkü atomun kütlesi hemen tümüyle, yarıçapı atomun yarıçapının $\approx 10^{-4}$ 'ü kadar olan çekirdeğinde toplanmıştır.

Dolayısıyla, iki atomlu bir molekülün, bağ ekseni etrafındaki eylemsizlik momentumuna ana katkı, eksen etrafında, yarıçapı kabaca R bağ uzunluğunun yarısı kadar bir bölgede yoğunlaşmış, fakat toplam kütlesi toplam molekül kütlesinin yaklaşık 1/400'i kadar olan elektronlarından gelir. İzin verilen dönme enerji düzeyleri 1/I ile orantılı olduğundan simetri ekseni etrafındaki dönmeden doğan enerjiler, diğer tüm dönmenin (simetri eksenine dik bir eksen etrafında) E değerlerinin $\approx 10^4$ katı olmalıdır. Dolayısıyla, iki atomlu bir molekülün simetri ekseni etrafındaki herhangi bir dönmenin enerjisi hiç değilse birkaç eV olacaktır. Bağ enerjileri de bu mertebede olduğundan molekül böyle bir dönmenin uyarabileceği bir ortamda parçalanacaktır.

2.5.1.2 Dönme spektrumları

Dönme spektrumları, dönme enerji durumları arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Böyle geçişlerde, çarpışmalar sırasında, sadece elektrik dipol momentlerine sahip moleküller fotonlar soğurabilir veya yayımlayabilir. Bundan dolayı, polarılmamış H_2 gibi iki atomlu moleküller ve CO_2 (O=C=O) gibi simetrik spektrumları vermezler. Fakat H_2, CO_2 ve CH_4 gibi moleküllerin dönme durumları arasındaki geçişler olabilir.

Kalıcı dipol momentine sahip moleküllerde bile dönme durumları arasındaki tüm geçişler ışınım yayımlamaz. Atomcul spektrumlarda olduğu gibi, dönme durumları arasında ışınımlı bir geçişin mümkün olma koşullarını seçme kuralları özetler. Rijit, iki atomlu bir molekülün dönme geçişleri için seçme kuralı şöyledir:

Seçme kuralı

$$\Delta J = \pm 1 \tag{2.5.8}$$

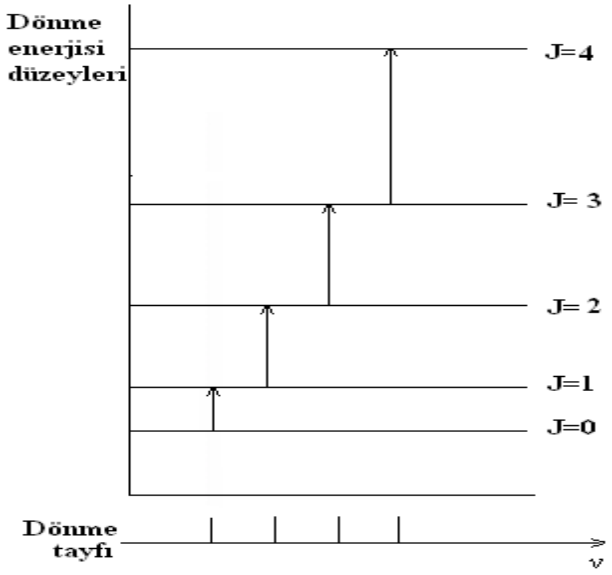
Pratikte, dönme spektrumları her zaman soğurma için gözlenir, dolayısıyla bulunan her geçiş J kuantum sayılı bir ilk durumdan bir üstteki J+1 kuantum sayılı durumadır. Rijit bir molekülde, soğurulan fotonun frekansı

Dönme spektrumları

$$\nu_{j\to J+1} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{\hbar}{2\pi I}(J+1) \qquad (2.5.9)$$

İle verilir. Burada I, bağ eksenine dik bir eksen etrafındaki dönmelerin eylemsizlik momentidir.

Dolayısıyla, rijit bir molekülün spektrumu, Şekil 2.12'de verildiği gibi eşit aralıklı çizgilerin sırasından bulunabilir. Bu verilerden molekülün eylemsizlik momenti hesaplanabilir. Belli bir spektrum dizisindeki en düşük frekanslı çizgiler kaydedilmemişse, I, ardarda iki çizginin frekanslarından da bulunabilir.



Şekil 2.12 Molekül dönmesinin enerji düzeyleri ve spektrumu

2.5.2 Kızılötesi spektroskopisi

Bazı moleküllerde elektronik düzey değiştirmeden titreşim düzeyleri arasında geçiş yapabilirler. Fakat bu tür geçişlerde de $J \leftrightarrow J+1$ $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ geçiş kuralı geçerli olduğundan, dönme düzeyleri de değişmelidir. Bu geçişlere titreşim – dönme geçişleri adı verilir. Titreşim düzeylerinin yaklaşık 0,1 eV aralıklı ve dönme düzeyleri daha küçük aralıklıdır. Buna göre, titreşim-dönme geçişlerinde yayımlanan veya soğrulan fotonların enerjileri 0,1 eV mertebesinde olup kızılötesi bölgede yer alırlar.

Bir molekülün çok değişik titreşim kipleri olabilir. Yeterince uyarıldığında, bir molekül dönmekten başka titreşebilir de. Daha önce olduğu gibi, sadece iki atomlu molekülleri düşüneceğiz.

Şekil 2.13'de bir molekülün potansiyel enerjisinin çekirdekler arası R uzaklığı ile nasıl değiştiğini göstermektedir. Bu eğrinin, molekülün normal yerleşimine karşılık gelen minimum noktasının civarında eğrinin şekli hemen hemen bir paraboldür. Dolayısıyla, bu bölgede şöyle yazılabilir:

Parabol yaklaşıklığı ;

$$U = U_0 + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \qquad (2.5.10)$$

Burada R_0**;** atomların denge uzaklığıdır.

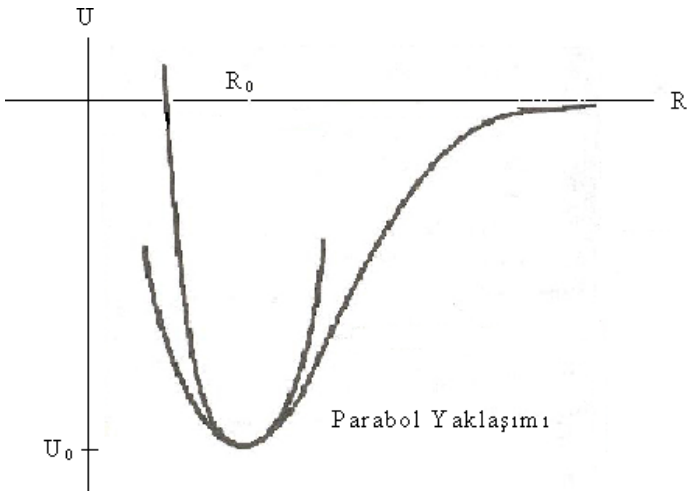
Bu potansiyel enerjiye yol açan atomlararası kuvvet, U'nun türevi alınarak bulunur.

$$F = -\frac{dU}{dR} = -k(R - R_0) \qquad (2.5.11)$$

Bu kuvvet gergin veya sıkıştırılmış bir yayın uyguladığı geri getirici kuvvettir ve yayda olduğu gibi, uygun bir biçimde uyarılmış bir molekül basit harmonik titreşimler yapar.

Klasik olarak, yay sabiti k olan bir yaya bağlı, m kütleli, titreşen bir cismin frekansı şöyle verilir:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (2.5.12)$$



Şekil 2.13 İki atomlu molekülün, çekirdekler arası uzaklığın bir fonksiyonu olarak potansiyel enerjisi

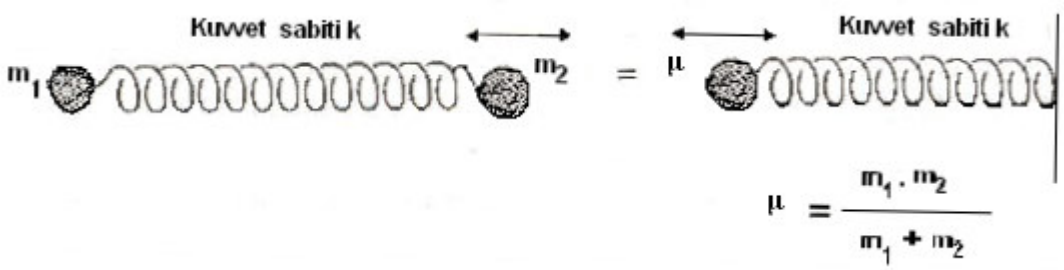
İki atomlu bir molekülün durumu, Şekil 2.14'de gösterildiği gibi, bir yayla birbirine bağlanmış m_1 ve m_2 kütleli iki cisim gibidir. Dış kuvvetlerin yokluğunda, sistemin lineer momentumu sabit kalır ve dolayısıyla cisimlerin titreşimleri kütle merkezinin hareketini etkileyemez. Bu sebepten, m_1 ve m_2 kütle merkezine göre zıt yönlerde ileri geri titreşirler ve her ikisi de hareketlerinin uç noktalarına aynı anda ulaşırlar. Böyle iki cisimli bir titreştiricinin titreşim frekansı eşitlik (2.5.12)'te m yerine, eşitlik (2.5.4)'deki μ indirgenmiş kütlesi konularak bulunur:

iki cisimli titreştirici

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (2.5.13)$$

Harmonik salınıcı

$$E_\upsilon = (\upsilon + \frac{1}{2})h\nu_0 \qquad (2.5.14)$$



Şekil 2.14 İki cisimli bir salınıcı, aynı yay sabitine sahip fakat kütlesi μ indirgenmiş kütlesine eşit olan bir harmonik salınıcı gibi davranır

Titreşim kuantum sayısı

$$\upsilon = 0, 1, 2, 3,...$$

En düşük titreşim durumunun ($\upsilon = 0$) enerjisi klasik fizikte olduğu gibi 0 değil, sıfır noktası enerjisi olan $\frac{1}{2}h\nu_0$'dır. Bu sonuç belirsizlik ilkesi ile uyum içindedir, çünki, titreşen parçacık eğer dursaydı, konumundaki belirsizlik $\Delta x = 0$ olacaktı, dolayısıyla momentumundaki belirsizliğin sonsuz olması gerekirdi. Hâlbuki E = 0 olan bir parçacığın momentumundaki belirsizlik sonsuz olamaz. Eşitlik (2.5.13)'ü kullanarak iki atomlu bir molekülün titreşim enerji düzeylerini yazabiliriz:

Titreşim enerji düzeyleri

$$E_\upsilon = (\upsilon + \frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (2.5.15)$$

Bir molekülün yüksek enerji durumları Eşitlik (2.5.14)'ya uymaz, çünkü potansiyel enerji eğrisinin bir parabole yaklaştırılması yükselen enerji ile giderek geçerliliğini kaybeder.

Şekil 2.15'de gösterildiği gibi, yüksek υ'li komşu enerji durumlarının arasındaki uzaklıklardan azdır. Bu diyagram aynı zamanda, dönme düzeylerinin uyarılmasından dolayı titreşim enerjilerinde oluşan ince yapıyı da göstermektedir.

2.5.2.1 Titreşim spektrumu

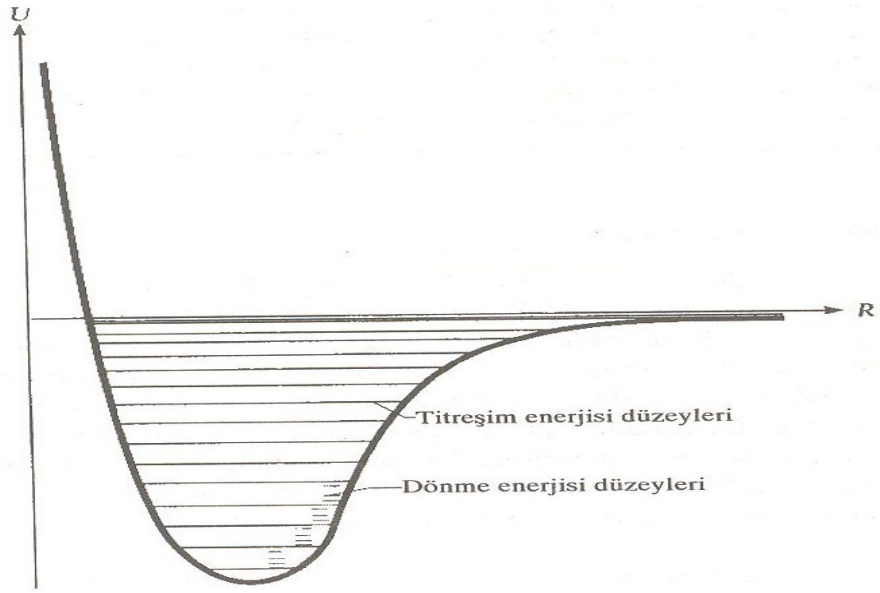
Titreşim durumları arasındaki geçişler için seçme kuralı, harmonik salınıcı yaklaşımında şöyledir:

Seçme kuralı;

$$\Delta\upsilon = \pm 1 \qquad (2.5.16)$$

Bu kuralı anlamak kolaydır. ν_0 frekansı ile salınım yapan bir dipol, sadece aynı frekansta elektromanyetik radyasyon soğurabilir veya yayımlayabilir ve frekansı ν_0 olan bütün kuantumların enerjisi $h\nu_0$'dır. Dolayısıyla, titreşen dipol, bir seferde sadece $\Delta E = h\nu_0$ soğurabilir ve bu durumda enerjisi;

$$\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 \text{'dan} \quad \left(\upsilon + \frac{1}{2} + 1\right)h\nu_0 \text{'a yükselir .}$$



Şekil 2.15 İki atomlu bir molekülün, atomlararası uzaklığın bir fonksiyonu olarak potansiyel enerjisi
(titreşim ve dönme enerji düzeyleri gösterilmiştir.)

Yine, bir seferde sadece $\Delta E = h\nu_0$ yayımlayabilir ve bu durumda enerjisi

$$\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 \text{'dan} \quad \left(\upsilon + \frac{1}{2} - 1\right)h\nu_0 \text{'a}$$

düşer. $\Delta\upsilon = \pm 1$ seçme kuralı buradan çıkar.

2.5.2.2 Titreşim ve dönme spektrumları

Saf titreşim spektrumları sadece komşu moleküller arasındaki etkileşmelerin dönmeye engel olduğu sıvılarda gözlenir. Molekül dönmeleri ile ilgili uyarma enerjileri

titreşimle ilgili olanlara göre çok düşük olduğundan bir gaz veya buhardaki, serbestçe hareket eden moleküller, titreşim durumları ne olursa olsun, her zaman dönme hareketi yaparlar. Böyle moleküllerin spektrumları, her titreşim geçişine karşılık gelen tek tek çizgiler göstermek yerine bir titreşim düzeyine ait dönme durumlarına geçişlerden doğan, çok sayıda, birbirine yakın çizgiler verirler. Yeterli ayırabilirliğe sahip olmayan bir spektrum ölçer kullanılarak elde edilen spektrumlarda, çizgiler, titreşim-dönme spektrumu diye anılan geniş bir şerit olarak görünürler.

İlk yaklaşıklıkta, bir molekülün titreşim ve dönmeleri birbirinden bağımsız olarak gerçekleşir ve harmonik olmayan ve merkezkaç etkilerde yoksanabilir. Bu şartlar altında, iki atomlu bir molekülün enerji düzeyleri şöyle verilir.

İki atomlu molekül

$$E_{\upsilon,J} = (\upsilon + \frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} + J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad (2.5.17)$$

Şekil 2.16'da iki atomlu bir molekülün υ = 0 ve υ = 1 titreşim durumları için J = 0, 1, 2, 3 ve 4 düzeylerini, $\Delta\upsilon = +1$ ve $\Delta J = \pm 1$ seçme kuralları ile uyumlu soğurma spektrumu çizgileriyle birlikte göstermektedir.

υ = 0' dan υ = 1' e geçişler iki kategoriye ayrılır:

$\Delta J = -1$' e sahip (yani, J' den J-1' e) **P dalı** ve

$\Delta J = +1$' e sahip (yani, J' den J+1' e) **R dalı**dır.

Eşitlik (2.5.7)'den her daldaki spektrum çizgilerinin frekansları şöyle bulunur.

P dalı

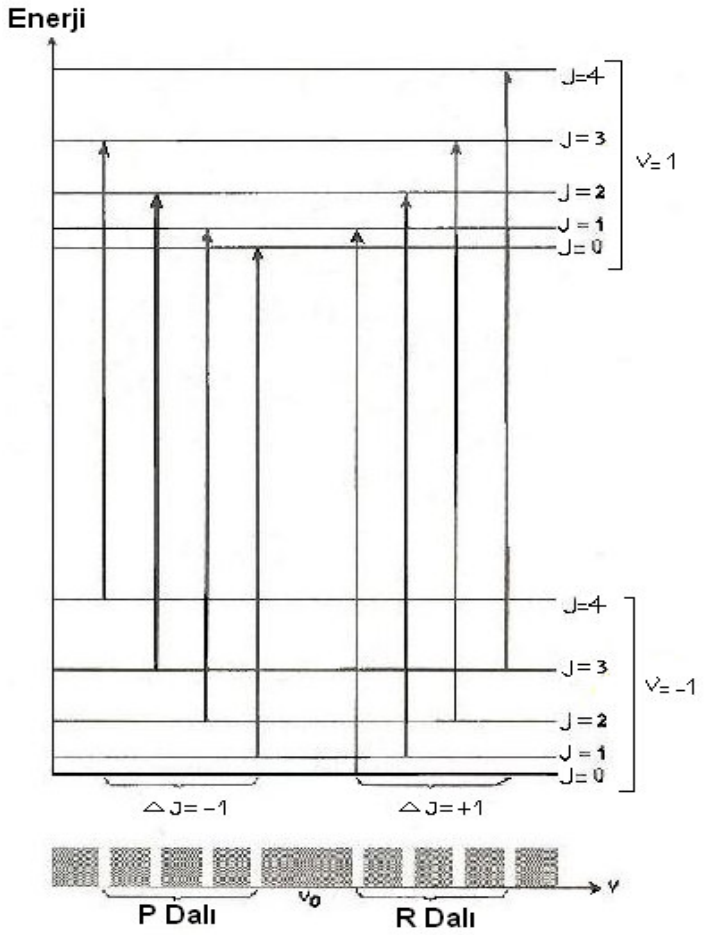
$$\nu_p = \frac{E_{1,J-1} - E_{0,J}}{h} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} + \left[(J-1)J - J(J+1)\right]\frac{\hbar}{4\pi I}$$

$$\nu_p = \nu_0 - J\frac{\hbar}{2\pi I} \quad ; \quad J = 1,2,3,..... \qquad (2.5.18)$$

R dalı

$$\nu_R = \frac{E_{1,J+1} - E_{0,J}}{h} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} + \left[(J+1)(J+2) - J(J+1)\right]\frac{\hbar}{4\pi I} \qquad (2.5.19)$$

$\nu = \nu_0$' da çizgi yoktur, çünkü iki atomlu moleküllerde $\Delta J = 0$ geçişleri yasaklanmıştır. P ve R dallarının her ikisinde de çizgi $\Delta\nu = \hbar/2\pi I$ aralıkları ile verilir.



Şekil 2.16 İki atomlu bir moleküldeki $\upsilon = 0$'dan $\upsilon = 1$ titreşim geçişlerinin dönme yapısı

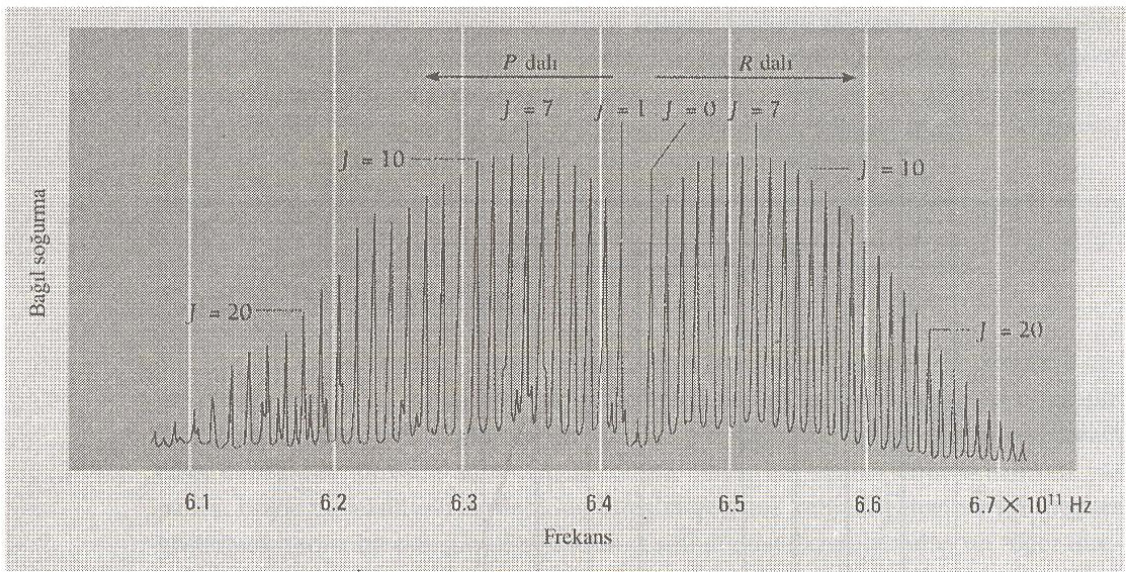
($\nu = \nu_0$'da (Q dalı) $\Delta J = \pm 1$ seçme kuralından dolayı çizgi yoktur.)

Dolayısıyla, bir molekülün eylemsizlik momenti, sırf-dönme mikrodalga spektrumundan bulunabildiği gibi, kızılötesindeki titreşim-dönme spektrumundan da bulunabilir.

Şekil 2.17, CO'teki $\upsilon = 0$'dan $\upsilon = 1$ titreşim-dönme soğurma şeridini göstermektedir.

Karmaşık bir molekülün çok sayıda değişik titreşim kipleri bulunabilir. Bu kiplerden bazıları molekülün tümüyle ilgilidir (şekil 2.18). Kimileri ise; titreşimleri molekülün diğer kısımlarından hemen hemen bağımsız olarak gerçekleşen atom gruplarını içerir. Dolayısıyla, -OH grubunun belgin titreşim frekansı $1{,}1.10^{14}$Hz ve $-NH_2$ grubunun belgin titreşim frekansı $1{,}0.10^{14}$ Hz'dir. Karbon-karbon grubunun belgin titreşim frekansı karbon atomları arasındaki bağların sayısına bağlıdır:


grubu $3{,}3.10^{13}$ Hz civarında bir frekansla, 
grubu $5{,}0.10^{13}$ Hz civarında bir frekansla ve -C≡C- grubu $6{,}7.10^{13}$ Hz civarında bir frekansla titreşir (Beklendiği gibi karbon-karbon bağlarının sayısı arttıkça k kuvvet sabiti ve frekans büyür.). Bütün durumlarda; frekans, molekülün cinsine veya grubun molekül içindeki yerine kuvvetle bağlı değildir. Bu, molekül yapılarının belirlenmesinde titreşim spektrumlarını değerli bir araç kılar.



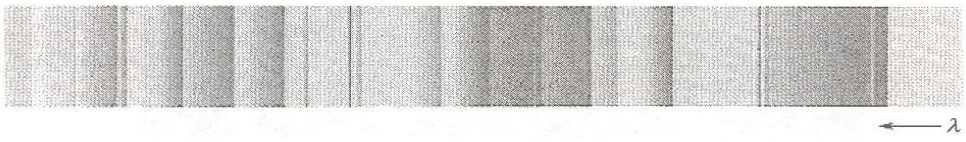
Şekil 2.17 Yüksek ayırabilirlik altında CO'teki υ = 0'dan υ = 1'e titreşim-dönme soğurma spektrumu
(Çizgiler, başlangıçtaki dönme durumunun J değeriyle adlandırılırlar.)

2.5.3 UV- Görünür bölge spektroskopisi

Bir molekülün dönme ve titreşim enerjileri, molekülün hemen hemen tüm kütlesini içeren atom çekirdeklerinin hareketlerinden ötürüdür. Molekülün elektronları da, taban durumuna karşılık gelen enerji düzeylerinden daha yüksek enerjlere uyarılabilirler. Fakat bu düzeylerin aralıkları, dönme veya titreşim düzeylerinin aralıklarına göre çok büyüktür (Jaffe and Orchin 1962).

Elektronik geçişler, spektrumun görünür veya morötesi bölgelerindeki ışınımları içerir. Her geçiş, bant adı verilen bir dizi, birbirine yakın çizgi olarak görünür; çünkü her elektronik durumun farklı dönme ve titreşim durumları vardır (Şekil 2.18). Dipol momentindeki bir değişiklik her zaman molekülün elektronik konfigürasyonundaki bir değişiklikle birlikte gerçekleştiğinden, bütün moleküllerin elektronik spektrumları vardır. Dolayısıyla, H_2 ve N_2 gibi, sürekli dipol momentleri olmadığı için dönme veya titreşim spektrumlarına sahip olmayan eşçekirdekli moleküllerin elektron spektrumları olup bunların dönme ve titreşim ince yapılan eylemsizlik momentleri ve bağ kuvvet sabitlerinin bulunmasını sağlar.

Çok atomlu bir molekülde elektron uyarılması, çoğu zaman molekülün şeklinde değişmeye yol açar. Bu değişiklik, bant spektrumundaki dönme ince yapısından belirlenebilir.Bu değişikliklerin kaynağı, farklı bağ geometrilerine yol açan, farklı durumlardaki elektronların dalga fonksiyonlarının farklı göstergeleridir. Örneğin, berilyum hibrit molekülü BeH_2 bir durumda çizgisel (H-Be-H), diğerinde bükülmüştür(H-Be-H).



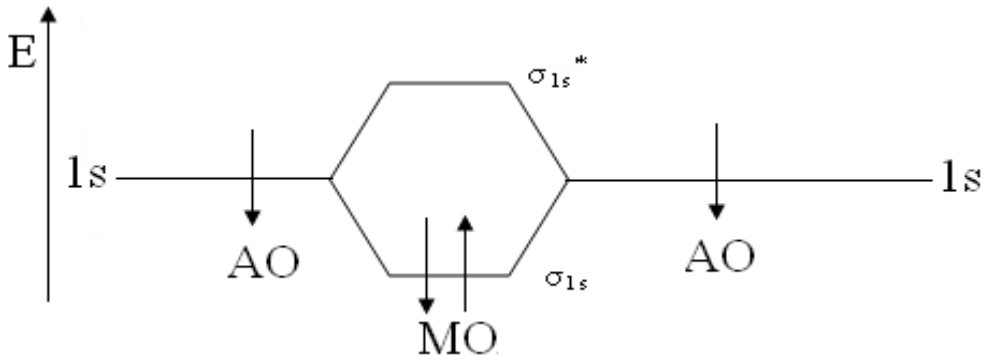
Şekil 2.18 Elektronik geçişler sonucunda oluşan band spektrumunun bir parçası

3. MOLEKÜLER ENERJİ DÜZEYLERİ

3.1 Moleküler Orbitallerin Sınıflandırılması

Molekül orbitalleri, atom orbitallerinden meydana gelirler. Bağ ve bağa karşı olmak üzere iki tür moleküler orbital vardır. Elektronun enerji almadan önce içinde bulunduğu düşük enerjili moleküler orbitale bağ orbitali, enerji aldıktan sonra bir an içinde bulunduğu moleküler orbitale ise bağa karşı orbital denir.

H_2 molekülü gözönüne alınarak, bu iki moleküler orbital Şekil 3.1 üzerinde gösterilmiştir. H_2 molekülü, iki hidrojen atomundan meydana gelir. Atomların her birinde bir elektron ve bir atom orbitali vardır. Bu iki atom orbitali birleşerek iki molekül orbitali meydana getirir. (Stoog 1986)

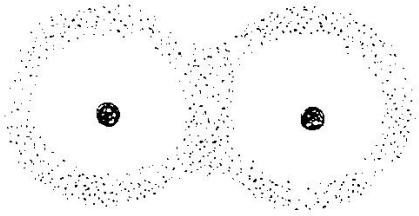


Şekil 3.1 H_2 molekülünün molekül orbitalleri

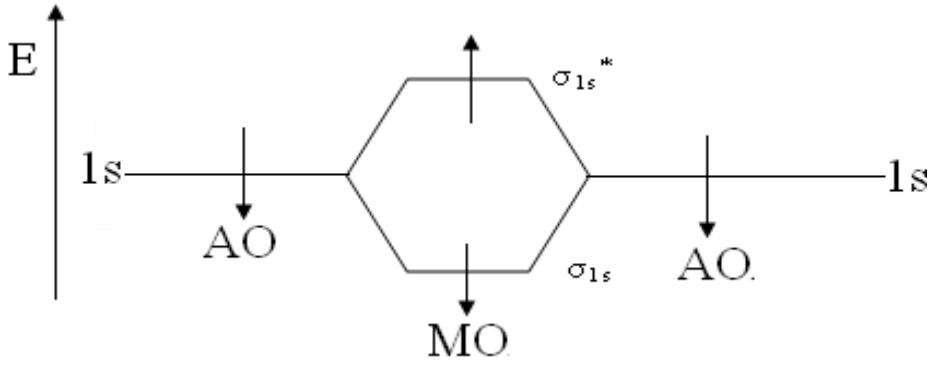
Burada H_2 molekülünün, molekül orbitallerinden σ_{1s} bağ orbitalidir ve temel hali temsil eder, σ_{1s}^* ise bağa karşı orbitaldir ve uyarılmış hali temsil eder.

Birbirinden yeterince uzakta bulunan iki atomun belirli bir uzaklığa kadar (bağıl uzaklığa kadar) yaklaşması sonucunda atomik orbitaller kaynaşarak iki molekül orbitali meydana getirirler. Şekil 3.2'de **σ** orbitalinin oluşumu gösterilmiştir. Temel halde bulunan H_2 molekülü uyarılırsa gelen elektromanyetik dalganın soğrulmasıyla bağ orbitalinde bulunan iki elektrondan biri spin yönünü değiştirmeden bağa karşı

orbitale atlar. Şekil 3.3'de gösterilen bu olaya elektronik geçiş denir. Böyle bir geçiş sonucu oluşan hale uyarılmış hal denir.



Şekil 3.2 σ orbitali



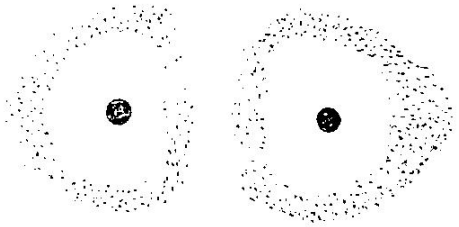
Şekil 3.3 H_2 molekülünün bir elektronunun bağa karşı orbitale geçmesi

Organik moleküllerde tek bağlar sigma (σ) moleküler orbitallerini kapsar. Sigma orbitalinde elektronlar bağıl eksen etrafında dairesel simetrik olarak yoğunlaşmıştır. Böylece bağın iki yanında bulunan atom çekirdekleri arasındaki itme en aza inmiş olur.

Bir maddenin soğurma yapabilmesi için dipol momentinin ışının elektrik alanı ile etkileşmesi gerekir. Kalıcı dipol momentine sahip maddelerin soğurma yapmasını açıklamak daha kolaydır. Kalıcı dipol momenti olmayan moleküllerin soğurma yapabilmesi için ise geçici dipol momenti oluşturmaları gerekir.

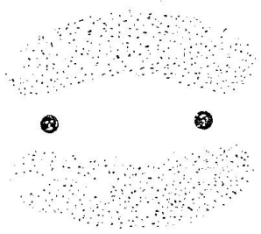
Molekül, soğurma yapabileceği dalga boyunda bir ışınla ışınlandığında geçici dipol momenti oluşturabilir. Molekülün geçici dipol momenti kazanması uyarılmış duruma karşılık geldiği için bu durumda bağa karşı orbital oluşur.

Şekil 3.4'de gösterilen bağa karşı orbitallerde çekirdekler arasındaki yük yoğunluğu minimumdur.

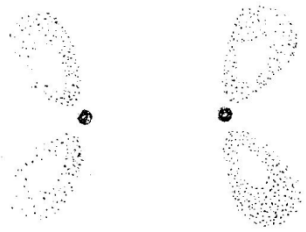


Şekil 3.4 σ^* orbitali

Organik moleküllerdeki çift bağ ise iki tip moleküler orbital içerir. Bunlar sigma(σ) ve pi (π) orbitalleridir. Şekil 3.5'de gösterilen pi orbitalleri, atomik pi orbitallerinin paralel olarak üstüste gelmesiyle oluşur. Pi orbitalinin yük dağılımı bağ ekseni boyunca minimum, bu eksenin üstünde ve altında ise maksimum yoğunluktadır. Şekil 3.6'da gösterilen π orbitalinin bağa karşı orbitali olan π^*'da da çekirdekler arasındaki yük yoğunluğu minimumdur.

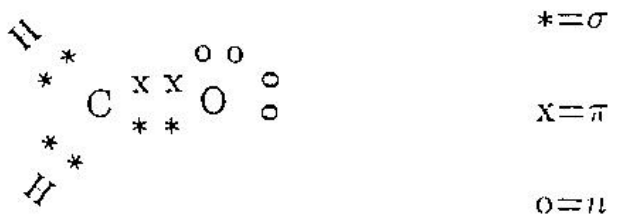


Şekil 3.5 π orbitali

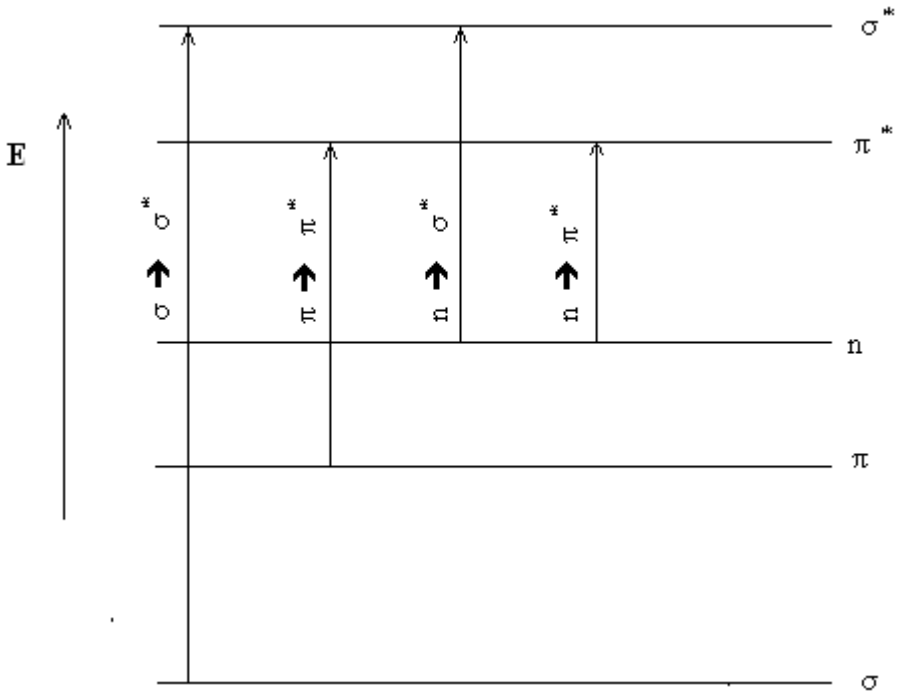


Şekil 3.6 π^*orbitali

σ ve π orbitallerine ek olarak, pek çok organik bileşik, sisteme bağlı olmayan elektronlar içerirler. Bu paylaşılmamış elektronlar n ile sembolize edilir. Basit bir organik molekül içinde yer alan üç tip elektron, Şekil 3.7' deki karbonil grubunda gösterilebilir.



Şekil 3.7 σ, π ve n elektronlarının karbonil grubunda gösterilmesi.



Şekil 3.8 Molekül orbitallerinin enerji seviyeleri arasındaki mümkün geçişler.

Genellikle ortaklanmamış elektronların enerji seviyesi, bağ ve bağa karşı σ ve π orbitallerinin arasında yer alır.

Şekil 3.8'de görülen enerji seviyeleri arasında dört tip geçiş mümkündür. Bu geçişler; $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi: Bu geçişte bağ orbitali σ'da bulunan bir elektron, radyasyonun soğurulmasıyla, bağa karşı orbital σ^* 'a geçer. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi çok enerji isteyen bir geçiştir, çok kısa dalga boylu ışınlarla ve özel olarak vakum morüstü bölgede gerçekleşir.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişindeki maksimum soğurma normalde morüstü bölgede görülemez.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişi: Ortaklanmamış elektron çiftli atomları içeren doymuş bileşikler $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine uygundur. 150-250 nm arasındaki bölgede ışının soğurulmasıyla oluşurlar. Bu tip soğurma için molar soğurma katsayısı (ε) büyüklük olarak düşük olup genelde 100-3000 $Lcm^{-1}mol^{-1}$aralığındadır. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişindeki maksimum soğurma su veya etanol gibi polar çözücülerin bulunması halinde daha kısa dalga boylarına kayma eğilimindedir.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Soğurma spektroskopisinde, yapı tayininde kullanılan ve en çok rastlanılan geçişler $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Çünkü düşük enerjili geçişlerdir ve bu geçişler için istenen enerji deneysel olarak uygun spektral bölgede, 200-700 nm bölgesinde soğurma pikleri verir.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri için molar soğurma genellikle düşüktür ve 10-100 Lcm^{-1} mol^{-1} bölgesindedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için ise 1000-10000 Lcm^{-1} mol^{-1} bölgesindedir. Bu iki soğurma tipi arasındaki diğer karakteristik farklılık kullanılan çözücüye göre soğurma piklerinin dalga boylarında oluşan değişimdir.

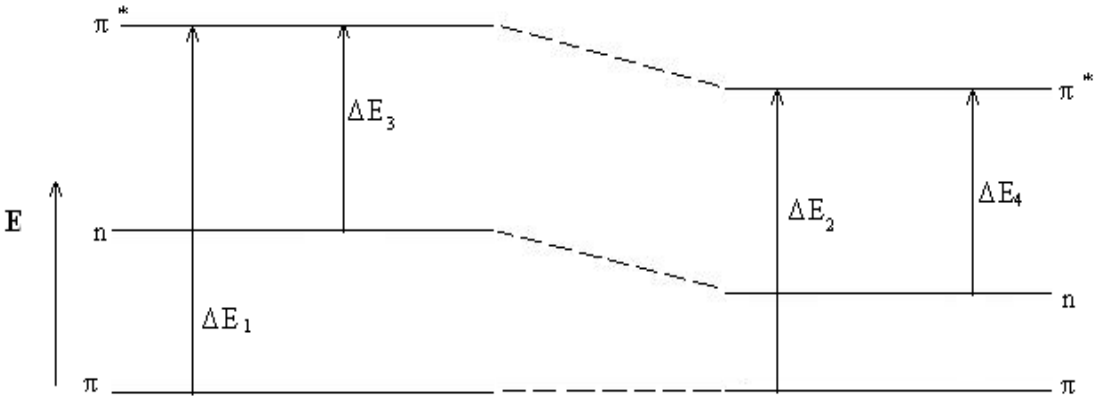
Çözücünün polaritesinin artmasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi uzun dalga boylarına doğru kayar. Bu kayma şu şekilde meydana gelir. Çözücünün dipol momenti, küçükte olsa madde üzerinde bir etki oluşturur ve bir dipol momenti meydana getirir.

π orbitali az polarlanan bir orbitaldir. Buna karşılık π^*orbitali kolay polarlanan veya etkilenen bir orbitaldir. π^*orbitalinin çözücü ile etkileşmesi sonucunda enerji seviyesi daha çok düşer.

Şekil 3.9'da da görüldüğü gibi $\Delta E_1 > \Delta E_2$ dir. Bunun sonucu olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi düşer ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin soğurması daha uzun dalga boylarına kayar. Bu kırmızıya kayma olarak adlandırılır.

Çözücünün $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine etkisi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine olan etkisinin tam tersidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde, çözücünün polaritesinin artmasıyla, pikler daha düşük dalga boylarına kayarlar. Polar çözücülerden en çok etkilenen orbital n orbitalidir. n orbitali π^* orbitalinden daha çok polarlanır ve n orbitalinin enerjisi π^* orbitalininkine göre daha çok düşer.

Polar çözücü içinde $n \rightarrow \pi^*$ enerji aralığı daha büyüktür dolayısıyla $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin dalga boyu daha kısa dalga boylarına doğru kayma gösterir.($\Delta E_4 > \Delta E_3$). Bu, maviye kayma olarak adlandırılır.



Şekil 3.9 Polar çözücülerin $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine etkileri
($\Delta E_1 > \Delta E_2$ ve $\Delta E_4 > \Delta E_3$)

3.2 Uyarılmış Haller

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu elektronların en düşük enerjili orbitallere *Hund* kuralına göre yerleşimi ile ortaya çıkar ve bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini veya temel halini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur.

Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını elektromanyetik dalga şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir elektromanyetik dalga yayılması gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak lüminesans denir. Fazla enerjinin tümü elektromanyetik dalga şeklinde yayılıyorsa, yayılan elektromanyetik dalganın enerjisi uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına eşittir.

Atom veya molekül, gerekli uyarılma enerjisini çeşitli yollarla sağlayabilir. Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen lüminesans olayına kemilüminesans adı verilir. Uyarılma için gerekli enerji bir elektrot tepkimesinden sağlanıyorsa bu olaya elektrolüminesans veya elektrokemilüminesans denir. Biyolojik sistemlerde gözlemlenen lüminesans ise biyolüminesans olarak adlandırılır. Sistem ısıtılarak lüminesans gözleniyorsa bu olay termolüminesans adını alır.

Uyarılma olayı, atom veya molekülün fotonları soğurması sonucu gerçekleşiyorsa, gözlenen elektromanyetik dalga yayılımına fotolüminesans denir. Atom veya molekülün elektronları orbitallere spinleri ters olarak yerleşmiş ise, bu hale singlet hal, orbitallerin birinde tek bir elektron varsa dublet hal, iki ayrı orbitalde spinleri birbirine paralel birer elektron varsa triplet hal ortaya çıkar. Singlet, dublet veya triplet haldeki bir sistem temel enerji düzeyinde bulunabileceği gibi, uyarılmış enerji düzeylerinde de bulunabilir.

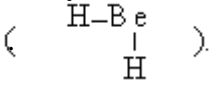
3.3 Floresans ve Fosforesans

Bir molekülün dönme ve titreşim enerjileri, molekülün hemen hemen tüm kütlesini içeren atom çekirdeklerinin hareketlerinden ötürüdür. Molekülün elektronları da, taban durumuna karşılık gelen enerji düzeylerinden daha yüksek düzeylere uyarılabilirler. Fakat bu düzeylerin aralıklarına göre çok büyüktür.

Elektronik geçişler, spektrumun görünür veya morötesi bölgelerdeki ışınımları içerir. Her geçiş, bant adı verilen bir dizi, birbirine yakın çizgi olarak görünür; çünkü her elektronik durumun farklı dönme ve titreşim durumları vardır.

Dipol momentindeki bir değişiklik her zaman molekülün elektronik spektrumları vardır. Dolayısıyla, H_2 ve N_2 gibi, sürekli dipol momentleri olmadığı için dönme veya titreşim spektrumlarına sahip olmayan eşçekirdekli moleküllerin elektron spektrumları olup bunların dönme ve titreşim ince yapıları eylemsizlik momentleri ve bağ kuvvet sabitlerinin bulunmasını sağlar.

Çok atomlu bir molekülde elektron uyarılması, çoğu zaman molekülün şeklinde değişmeye yol açar. Bu değişiklik, bant spektrumundaki dönme, ince yapısından belirlenebilir. Bu değişikliklerin kaynağı, farklı bağ geometrilerine yol açan, farklı durumlardaki elektronların dalga fonksiyonlarının farklı belirtileridir. Örneğin, berilyum hibrit molekülü BeH_2 bir durumda çizgisel (H-Be-H), diğerinde bükülmüştür



Uyarılmış bir elektron durumundaki bir elektron değişik yollarla enerji kaybedip taban durumuna dönebilir. Tabii ki molekül, sadece soğurulan fotonun frekansında bir foton yayımlayarak taban durumuna tek bir adımda dönebilir. Bir diğer olasılık floresanstır.

Burada molekül, titreşim enerjisinin bir kısmını diğer moleküllerle çarpışmalarda yitirir ve aşağıya doğru ışınımlı geçiş üstteki elektronik durumun daha düşük bir titreşim düzeyinden başlar. Dolayısıyla floresans ışınımı soğurulan ışınımdan daha düşük frekanstadır.

Morötesi ışık ile uyarılan floresansın, örneğin mineral ve biyokimyasal bileşiklerin tanınması gibi pek çok uygulamaları vardır. Bir floresans lambasında civa buharı ile argon gibi bir asal gazın bir cam tüp içindeki karışımı, içerisinden bir elektrik akımı geçirildiğinde morötesi ışınımla uyarıldığında görünür ışın yayınlayan bir floresan

maddeyle, kaplanmıştır. Bu sürecin verimi; bir filamenti sıradan ampullerde olduğu gibi, akkor haline gelinceye kadar ısıtacak bir akım kullanmaya göre çok yüksektir.

Floresans, basit veya karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir. Floresansın en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin, buhar halindeki sodyum atomlarının 3s elektronları, 589,6 nm ve 589 nm'lik dalga boylarındaki elektromanyetik dalganın 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 elektromanyetik dalga yayar. Frekansta değişiklik olmaksızın soğrulan elektromanyetik dalganın 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 spektrumları rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmiş olarak bulunur. Bu uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere kayma stokes kayması olarak ifade edilir.

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, yayınıma 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.

3.3.1 Elektron spini

Pauli dışarlama prensibi, bir atomdaki iki elektron için dört kuantum sayısının hepsinin birden aynı olamayacağını belirtir. Bu sınırlama, bir orbitalde iki elektrondan daha fazla elektron bulunmamasını ve ayrıca iki elektronun da zıt spinli olmasını gerektirir. Bu şartlar altında, spinler eşleşmiştir. Spin eşleşmesi sebebiyle,

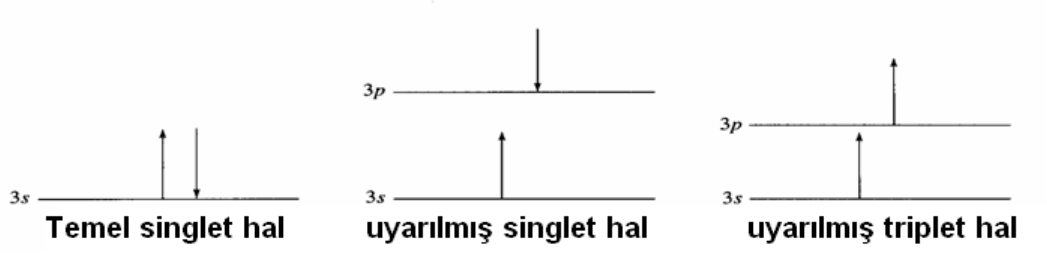
moleküllerin çoğu net manyetik alan göstermez ve bu yüzden diamanyetik olarak adlandırılır. Yani bunlar, durgun manyetik alan tarafından ne çekilir ne de itilirler.

Buna karşılık, eşleşmemiş elektronlar içeren serbest radikallerin bir manyetik momenti vardır ve bunun sonucu olarak bir manyetik alan tarafından çekilir. Bu yüzden serbest radikaller paramanyetik olarak adlandırılır.

3.3.2 Singlet / TripIet uyarıImış durumlar

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 serbest radikal için temel hal bir dublet halidir. Çünkü tek elektronun bir manyetik alan içinde, sisteme çok az farklı enerjilerde katkı yapan iki yönlenmeye sahip olduğu kabul edilebilir.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Şekil 3.10'da gösterildiği gibi uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber, triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paraleldirler.



Şekil 3.10 Singlet ve Triplet durumlar arası geçişler

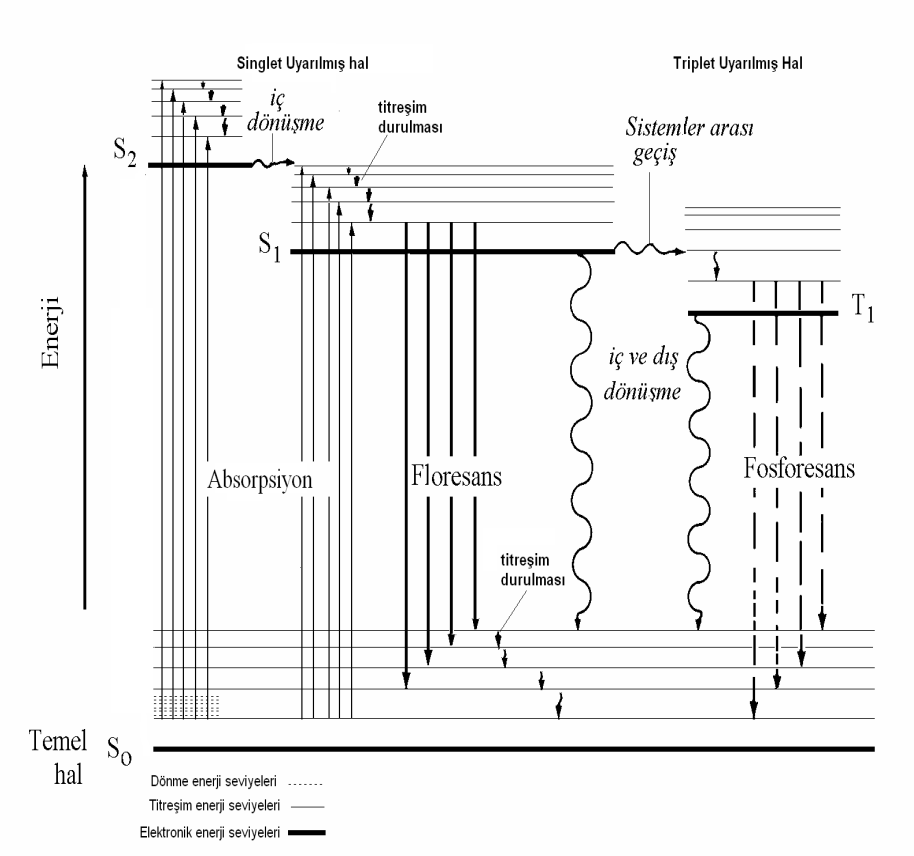
Seçim Kuralları:

S→←S T→←T S←/→T

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, 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 elektromanyetik radyasyonla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucu oluşan soğurma pikIerinin 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.

Şekil 3.11, bir fotolüminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesi diyagramıdır. En alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, So 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.



Şekil 3.11 Durulma süreçleri

Daha ince yatay çizgilerle gösterilen çok sayıdaki titreşim enerji seviyesi, dört elektronik halin her biri ile ilişkilidir. Bu molekülün uyarılması, biri uzun dalga boyunda (So → S_1) ve ikincisi de daha kısa dalga boyu (So → S_2) civarında merkezlenmiş iki ışın spektrumun soğurulması ile meydana gelebilir.

Uyarılma işleminin, molekülün çok sayıda uyarılmış titreşim halinden herhangi birine dönüşü ile sonuçlandığına dikkat ediniz. Triplet hale doğrudan uyarılma da gösterilmemiştir. Önceden de bahsedildiği gibi bu geçişin olma olasılığı düşüktür, bu tip düşük olasılıklı bir geçişe yasaklanmış geçiş denir.

3.3.3 Soğurma ve yayma hızları

Bir ışın fotonunun absorplanma hızı çok büyüktür. Bu işlem 10^{-14} s– 10^{-15} s mertebesinde tamamlanır. Diğer taraftan, floresans emisyonu önemli derecede daha

yavaş hızda oluşur. Burada, uyarılmış halin ömrü, uyarılma işlemine karşılık gelen absorpsiyon pikinin molar absorptivitesi ile ters orantılıdır. Bu nedenle, 10^3 – 10^5 aralığındaki molar absorbtiviteler için uyarılmış hallerin ömrü 10^{-7} s– 10^{-9} s'dir. Geçiş olasılığının daha küçük olduğu zayıf absorplayıcı sistemler için ömür, 10^{-6} s– 10^{-5} s kadar uzun olabilir. Önceden de belirttiğimiz gibi, tripletten singlete geçişin ortalama hızı, buna karşılık gelen singlet-singlet geçişininkinden daha azdır. Bu nedenle, Fosforesans emisyonu 10^{-4} s-10 s veya daha fazla bir süre gerektirir.

Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 3.11'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 geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımasız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışımasız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.

3.3.4 Titreşimsel durulma

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.

3.3.4.1 İç dönüşüm

İç dönüşüm terimi, bir molekülün, elektromanyetik radyasyon 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.

3.3.4.2 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 denir. Dış dönüşüm için delil, 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; çok viskoz ortamlarda veya katı yüzeyle soğrulmuş moleküllerde gözlenir.

3.3.4.3 Sistemler arası geçiş

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 3.10'da gösterilen singlet/triplet geçişi 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.

3.4 Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Değişkenler

Bir maddenin lüminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder; lüminesans olurken, bu faktörler yayma şiddetini de belirler.

3.4.1 Kuantum verimi

Floresans veya fosforesans için *kuantum verimi veya kuantum verimi oranı* basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresein gibi oldukça floresans bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi 1'e yaklaşır. Önemli derecede, floresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir.

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{öa} + k_a} \qquad (3.1)$$

Φ : kuantum verimi

k_s : sistemler arası geçiş bağıl hız sabiti

k_f : floesresans bağıl hız sabiti

k_{dd} : dış dönüşüm " "

k_{id} : :iç dönüşüm " "

$k_{öa}$: ön ayrışma " "

k_a : ayrışma " "

Floresansta 250 nm'den daha küçük dalga boylarındaki UV ışınlarının soğurulması sonucu floresansın nadiren olduğunu bilmek önemlidir.

Çünkü bu tür ışımalar, ön ayrışma ve ayrışma ile uyarılmış halin sönümüne sebep olmaya yetecek kadar enerjiye sahiptir. Örneğin, 200 nm'lik bir ışın yaklaşık 140 kcal/mol'e karşılık gelir; birçok organik molekül bu büyüklükteki enerjiler ile kopartılabilecek bazı bağlara sahiptir. Sonuç olarak, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi sebebiyle olan

floresans nadiren gözlenir; bunun yerine, böyle yayma daha az enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile sınırlıdır.

3.4.2 Kuantum verimi ve geçiş tipi

Floresansın en düşük enerjili geçişi $\pi \rightarrow \pi^*$ tipi olan bileşiklerde, en düşük enerjili geçişi $n \rightarrow \pi^*$ tipi olan bileşiklerden daha fazla olduğu gözlenmiştir; yani, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi için kuvantum verimi daha büyüktür. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilgili olan daha büyük kuantum verimi iki yolla gerçekleşebilir. Birincisi, bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişin molar absorpsiyon katsayısının normal olarak bir $n \rightarrow \pi^*$ geçişininkinden 100 ile 1000 kat daha büyük olmasıdır. Bu büyüklük her iki yöndeki geçiş olasılığının bir ölçüsünü gösterir. Böylece, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilgili ömür daha kısa (bir $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için olan 10^{-5} s– 10^{-7} s ile karşılaştırıldığında 10^{-7} s– 10^{-9} s kadar) ve Eşitlik 3.1' deki k_f daha büyüktür.

3.4.3 Derişim etkisi

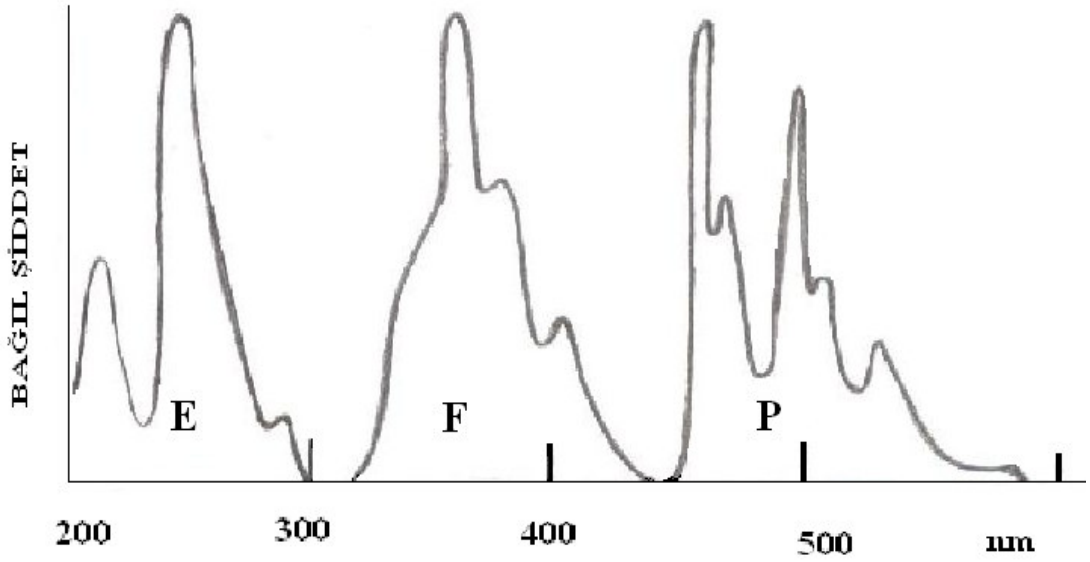
Floresans şiddeti F, düşük derişimlerde derişim(C) ile orantılıdır.

$$F = KC \tag{3.2}$$

Yüksek derişimlerde kendi kendine sönüm ve kendi kendine soğurulma nedeniyle negatif sapma gösterir. Bir uyarma spektrumu, uyarma dalga boyu değiştirilirken, sabit dalga boyunda lüminesansın ölçülmesiyle elde edilir. (aynı şartlarda elde edilen soğurma spektrumu ile aynıdır). Floresans ve fosforesans spektrumları dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak yayma şiddeti kaydedilirken sabit dalgaboyunda uyarılmayı kapsar.

Fotolüminesans genellikle uyarma dalga boyundan daha uzun dalga boylarında olur. Ayrıca fosforesans spektrumları floresans spektrumlarından daha uzun dalga boylarında olur. Çünkü triplet uyarılmış enerji seviyesi genelde singlet uyarılmış

enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Şekil 3.12'de uyarma, floresans ve fosforesans spektrumu verilmiştir.



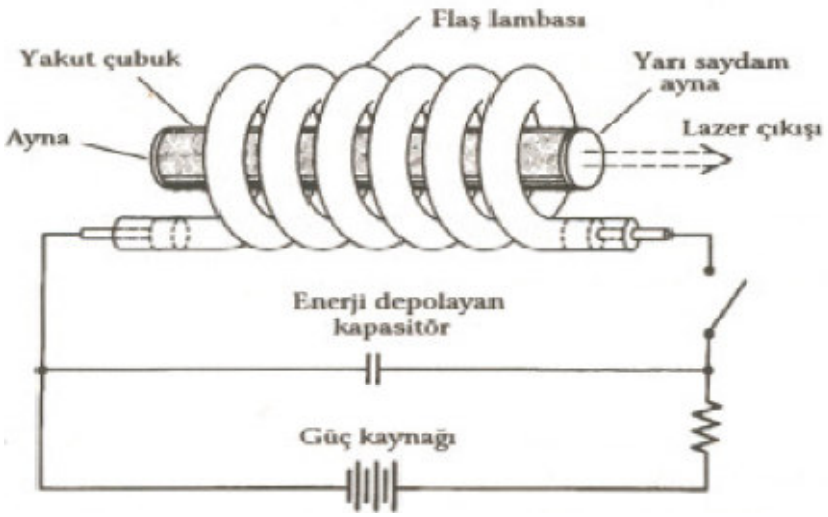
Şekil 3.12 Uyarma(E), floresans(F) ve fosforesans(P) için spektrumlar

4. LASER ÇEŞİTLERİ VE LASERLERIN SINIFLANDIRILMASI

4.1 Laser Çeşitleri

4 .1 .1 Katı laserler

Laser etkisinin oluşması için atomları uyararak yüksek enerji düzeylerine çıkmalarını sağlamanın yollarından biri laserde kullanılan maddeye, bu maddenin yayacağı elektromanyetik dalganın frekansından daha yüksek frekanslı elektromanyetik dalga düşürmektir. Optik pompalama olarak adlandırılan bu sürecin verimi düşük olduğundan güçlü bir pompalama gerçekleştirilmesi gerekir. (Sliney 1980)



Şekil 4.1 Ruby laser düzeneği

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi optik pompalamalı laserde uygun malzemeden yapılmış bir çubuk bulunur; bu çubuğun uçları düz ve birbirine paralel olacak biçimde parlatılmış ve laser elektromanyetik dalganın yansıyabilmesi için ayna ile kaplanmıştır. Çubuğun yan çeperi saydamdır, böylece pompalayıcı lambadan gelen elektromanyetik dalganın çubuğun içine girmesi sağlanır.

Pompalayıcı lamba darbeli çalışan bir gaz boşalmalı lamba (fotoğrafçılıkta kullanılan elektronik flaş lambasının benzeri) olabilir; bu lamba çubuğun çevresine sarılmış

olabileceği gibi, çubuğun yanına boylamasına yerleştirilmiş ya da elektromanyetik dalganın bir ayna aracılığıyla çubuğa odaklanması sağlanmış olabilir. İlk laserde yapay bir gök yakut kristali (safir, alüminyum oksit) olan pembe yakut kullanılmıştı.

Sonraları birçok azrak toprak elementleri kullanıldı; en yaygın kullanılan element neodimdir. Bu tür laserden çok güçlü elektromanyetik dalga çakımları biçiminde binlerce watt'lık güçler elde edilebilir.

4.1.2 Sıvı laserler

Katı laserlerin bir sakıncası yüksek güçte çalışırken malzeme içinde oluşan ya da pompalama lambasından kaynaklanan çok büyük ısının etkisiyle zaman zaman kırılma ve hasar ortaya çıkmasıdır. Sıvı laserlerde, kristal ya da camsı çubuk yerine saydam bir bölme içine konmuş uygun bir sıvı (örn. neodim oksit ya da neodim klorürün selenyum oksiklorürdeki eriyiği) kullanılır. Sıvının içine konduğu bölme istenildiği kadar büyük yapılabilir, böylece yüksek güçlerin elde edilmesi olanaklı olur. Ne var ki inorganik sıvıların pek azı laserlerde kullanılmaya elverişlidir.

4.1.3 Boya laserleri

Bazı organik boyar maddeler flüorışıma özelliği gösterir, bir başka deyişle üzerlerine düşen elektromanyetik dalgayı farklı bir renkte yeniden yayımlarlar. Atomlarının uyarılmış durumda bulunma süresinin çok kısa (saniyenin kesri kadar) olmasına ve yayımlanan elektromanyetik dalganın dar bir spektrumda toplanmasının olanaklı olmamasına karşılık, boyarmaddelerin laserlerde kullanılmasının nedeni bunların geniş bir frekans bölmesi içinde ayarlanabilme özelliği göstermesidir.

Rodamin6G gibi boyarmaddeler başka bir laserle uyarılma sonucunda laser etkisi gösterir. Turuncu-sarı bir elektromanyetik dalga yayan Rodamın 6G, sürekli olarak çalışan (elektromanyetik dalgayı puls biçiminde değil, sürekli bir demet olarak veren) ilk laserin gerçekleştirilmesinde yararlanılan boyarmaddedir; böylece frekansı

ayarlanabilen sürekli bir laser demetinin elde edilmesi olanaklı olmuştur. Bir başka boyarmadde olan metilumbelliferon, hidroklorik asitle karıştırıldığında elektromanyetik dalga spektrumunun morötesinden sarıya kadar uzanan bölgesinde laser etkisi gösterir, böylece spektrumun bu bölgesinde istenen dalga boyunda laser ışını elde edilebilir.

4.1.4 Gaz laserleri

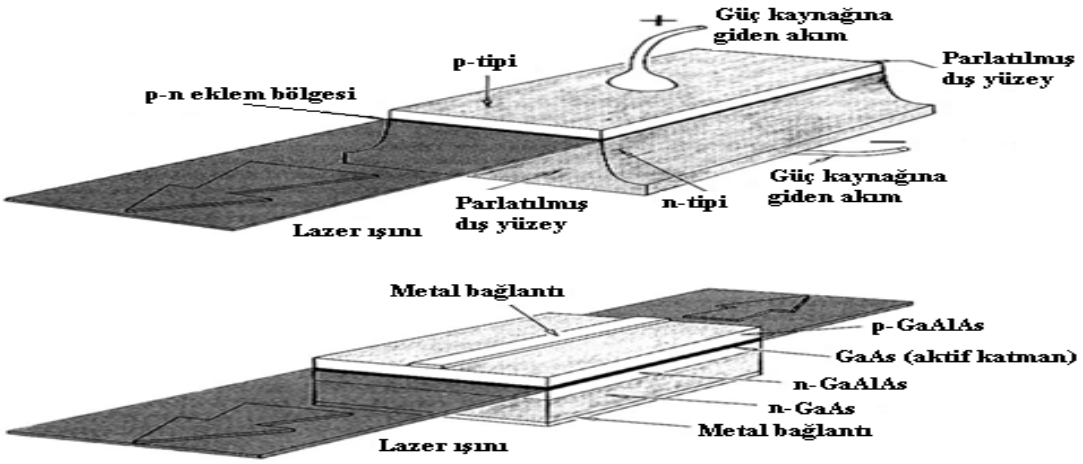
Gazlı boşalmada atomlar uyarılmış düzeylere geçerler ve elektromanyetik dalga yayımlarlar; bu olgunun en yaygın örneği elektromanyetik dalgalı neon lambalarıdır. Bu süreçte bazen çok sayıda atom, belirli bir enerji düzeyinde birikebilir; boşalmalı lambalı iki ucuna aynalar yerleştirilecek olursa laser etkisi ortaya çıkar. Bu olguya yol açan koşullar seyrek ortaya çıkar ve boşalmanın ortaya saldığı ışınımdaki dalga boylarının pek azı için geçerlidir; ama birçok gazda laser etkisi oluşturulabilmektedir. Elde edilen laser demeti ideal doğru çizgiye çok yakındır; bu nedenle inşaat işlerinde hizalama amacıyla kullanılır.

4.1.5 Kimyasal laserler

Bazı kimyasal tepkimelerde laser etkisinin oluşmasına yeterli olacak sayıda yüksek enerjili atomlar ortaya çıkar. Örneğin, hidrojen ve flüor elementleri hidrojen flüorür oluşturmak üzere tepkimeye girdiğinde ortamda bulunan karbondioksit gazında laser etkisi oluşur. Bu tür laserlerde az miktarda kimyasal madde kullanılarak yüksek enerjiler elde etmek olanaklıdır.

4.1.6 Yarıiletken laserler

Yarıiletken laserde farklı türden katkılanmış iki yarıiletken madde düz bir bitişim oluşturacak biçimde yanyana getirilmiştir. Böyle bir aygıttan yüksek şiddette bir elektrik akımı geçirilirse eklem bölgesinde laser elektromanyetik dalgayı ortaya çıkar.



Şekil 4.2 Yarıiletken laserlere bir örnek olan GaAs Laseri

Şekil 4.2'de gösterildiği gibi uyarılma mekanizması bir arada bulunan iki yarı iletkenin arasında meydana gelen akımdır. Bu laserlere örnek olarak (GaAs) Galyum arsenik verilebilir. Bu tip laserlerin en ayırt edici özelliği çok küçük boyutlu olmalarıdır, hemen hemen bir tuz tanesi kadardırlar. Bu tip laserler hassas ölçümlerde ve haberleşmede kullanılırlar.

Çıkış güçleri sınırlı olan yarıiletken laserler, maliyetlerinin düşüklüğü, boyutlarının küçük olması ve verimliliklerinin yüksekliği nedeniyle kısa erimli iletişimde (telefon, televizyon vb.) ve uzaklık ölçme aygıtlarında kullanılır.

4.1.7 Ayarlanabilen laserler

Laserin elektromanyetik dalga frekanslarına ayarlanabilmesi bilimsel araştırmalar açısından önemli bir özelliktir; bu olanağı sağlayan laser türleri arasında geniş bir frekans spektrumunda çalışabilen boyarmaddeli laserler başta gelir. Aynalardan biri yerine yalnızca belirli bir frekanstaki elektromanyetik dalgayı yansıtan bir ayna (örn. bir kırınım ağı) konarak istenen dalga boyu seçilir. Bazı katı laserler de, sıcaklık ve kristalin yönlenişi değiştirilerek, dar bir frekans bölgesi içinde ayarlanabilir. Kimi laserler ise, harmonikler (gelen laser demeti frekansının tamsayı katları frekanslı

demetler) üretebilir; lityum iyodat kristalinin bu özelliğinden yararlanılarak, kızılötesi ışınımdan sudan daha kolay geçebilen yeşil laser ışını elde edilir.

4.1.8 Laserlerin yükselteç ve osilatör olarak kullanılması

Laserlerin çoğunda etkin malzeme uzun ve dar bir sütun biçimindedir, bunun iki ucuna birbirine bakan birer ayna yerleştirilmiştir. Aynalar kaldırılırsa, bu aygıt, güçlü bir laser demetini yükselterek daha da güçlü bir laser demeti oluşturmak amacıyla kullanılabilir. Aynaların varlığı ise aygıtın bir osilatör (titreşim üreteci) olarak çalışması sonucunu doğurur; bu durumda üretilen laser demetinin dalga boyu, başlıca iki etmene bağlıdır: Aynalar arasındaki uzaklığa ve laser ortamına bağlıdır.

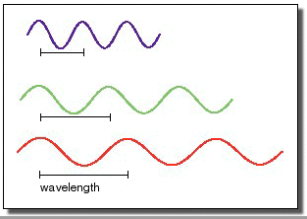
4.2 Laserlerin Sınıflandırılması

Çizelge 4.1 En yaygın laserlerin dalga boyları

EN YAYGIN LASERLERİN DALGABOYLARI

LASER TİPİ	DALGABOYU(mm)		
Argon fluoride (Excimer-UV)	0.193	Helyum neon (sarı)	0.594
Krypton chloride (Excimer-UV)	0.222	Helyum neon (turuncu)	0.610
Krypton fluoride (Excimer-UV)	0.248	Altınn buharı (kırmızı)	0.627
Xenon chloride (Excimer-UV)	0.308	Helyum neon (kırmızı)	0.633
Xenon fluoride (Excimer-UV)	0.351	Krypton (kırmızı)	0.647
Helyum kadminyum (UV)	0.325	Rohodamine 6G boya	0.570-0.650
Nitrojen (UV)	0.337	(ayarlanabilir)	0.694
Helyum kadminyum (mor)	0.441	Ruby ($CrAlO_3$) (kırmızı)	0.840
Krypton (mavi)	0.476	Galyum arsenide (diode-NIR)	1.064
Argon (mavi)	0.488	Nd:YAG (NIR)	1.15
Bakır buharı (yeşil)	0.510	Helyum neon (NIR)	1.504
Argon (yeşil)	0.514	Erbium (NIR)	3.39
Krypton (yeşil)	0.528	Helyum neon (NIR)	2.70
Frekansı çiftlenmiş Nd YAG (yeşil)	0.532	Hidrojen fluoride (NIR)	9.6
		Karbondioksit (FIR)	10.6
Helyum neon (yeşil)	0.543	Karbondioksit (FIR)	
Krypton (sarı)	0.568		
Bakır buharı (sarı)	0.570		

Anahtar: UV = ultraviyole (0.200-0.400 μm)
VIS = görünür (0.400-0.700 μm)
NIR = vakın kızılaltı (0.700-1.400 μm)



4.2.1 Kullanılan malzemeye göre sınıflandırma

1. Katı laserler
2. Sıvı laserler
3. Gaz laserler
4. Boya laserleri
5. Kimyasal laserler
6. Yarıiletken laserler
7. Ayarlanabilen laserler

4.2.2 Ters doluluğu sağlamaya göre sınıflandırma

1. Pulslu Laserler
2. Sürekli Laserler

Bu kısım laserlerde kısa elektromanyetik dalga pulsları, diğerlerinde ise sürekli bir elektromanyetik dalga demeti elde edilir. Bu iki laserin çalışma ilkeleri oldukça farklıdır.

4.2.2.1 Pulslu laserler

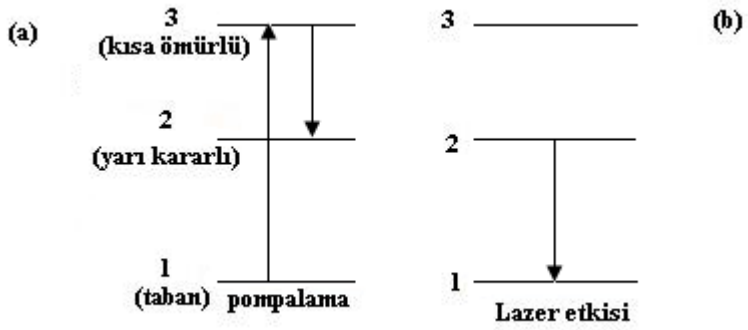
Görünür elektromanyetik dalgada ilk yapılan laser türü amerikalı fizikçi Maiman'ın 1960'da yaptığı puls laseri oldu. Bu laserin başlıca elemanı krom iyonlarıyla katkılanmış yakut taşından bir çubuktur. Kromun taban düzeyinin 1.79 eV yukarısında yarıkararlı bir durumu vardır (Taylor and Zafaritos 1996).

Bu iki düzey arasındaki geçişler 694 nm dalgaboylu kırmızı bir elektromanyetik dalga verir. Yakut laserinin genel tasarımı Şekil 4.3' deki gibidir. İlk çalışma aşamasında kuvvetli bir flaş elektromanyetik dalgayıyla yakut içindeki krom iyonları uyarılır. Bu uyarmaların büyük çoğunluğu kısa ömürlü durumlara gider ve oradan da 1.79 eV enerjili yarıkararlı duruma geçerler. İyonları taban durumundan yarıkararlı düzeye çıkarma işlemine pompalama denir. Yarıkararlı durumun ömrü göreli olarak daha

uzun (yaklaşık 4 ms) olduğundan Cr iyonlarının büyük çoğunluğu kısa bir süre için bu düzeyde bulunurlar.

Yarıkararlı durumdaki iyon sayısı taban durumundaki iyon sayısından büyük iken ($N_2>N_1$), iyonlardan biri kendiliğinden 2'den 1'e geçiş yaptığında bunun yayınladığı fotonun yolu üzerindeki diğer uyarılmış iyonlar Şekil 4.3'de gösterildiği gibi etkilenmiş ışımaya geçerler ve gelen elektromanyetik dalgayı güçlendirirler.

Bu güçlenmiş elektromanyetik dalga çubuk içinde ilerlerken kısa sürede diğer uyarılmış iyonları da etkiler; Böylece kısa ama çok şiddetli bir elektromanyetik dalga pulsu oluşur. İyonların çoğunluğu taban durumuna indiğinde aynı işlem tekrarlanır.



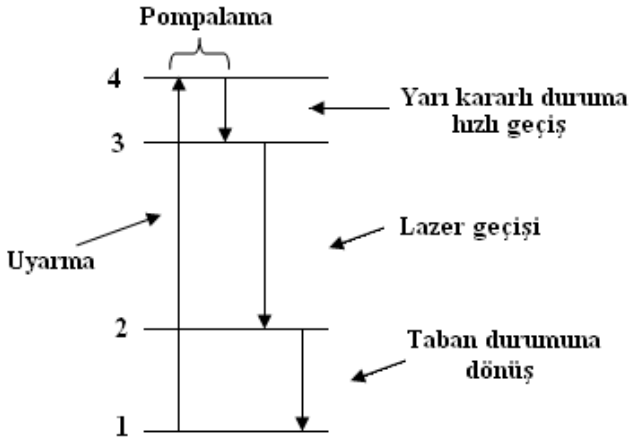
Şekil 4.3 Yakut laserinin genel tasarımı

Bu laserlerin toplam enerjileri ve puls genişlikleri farklıdır. Tipik bir yakut laserinde bir pulsun enerjisi yaklaşık 10 Jouledür. Her puls yaklaşık 100μs sürdüğünden, üretilen ani güç 100 kW mertebesinde olur. Bu yüksek ani güç birçok laser uygulamasında önemli olur.

Küçük puls laserleri tıpta pıhtılaşmayı sağlamak ve dokuları yakarak birleştirmekte kullanılır. Daha büyük enerjili olanlar endüstride kaynak, kesme ve tornalama işlerinde kullanılır. Daha büyük olanları askeri amaçlarla kullanılır.

4.2.2.2 Sürekli laserler

Bazı amaçlar için sürekli bir laser elektromanyetik dalgayı gereklidir. Yakut laserlerinde üç atomik düzey kullanılmıştı; sürekli laser adı verilen laserlerin çalışmasında dört atomik düzey gerekebilir. Bu sayede yakut laserinde karşılaşılan bir güçlük çözülmüş olur: Üç düzeyli laserde ters doluluk koşulunun ($N_2>N_1$) sağlanması için, atomların yarıdan çoğunun uyarılmış duruma geçirilmesi gerekir. Atomların tümü taban durumda olduğundan bu işlem şiddetli bir flaş elektromanyetik dalgayı ve büyük enerji gerektirir. Dört düzeyli laser bu koşulu başka bir yolla sağlar.

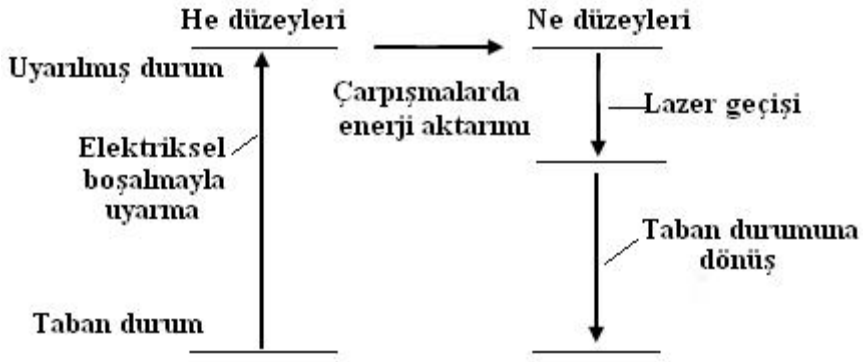


Şekil 4.4 HeNe Laserlerinin genel tasarımı

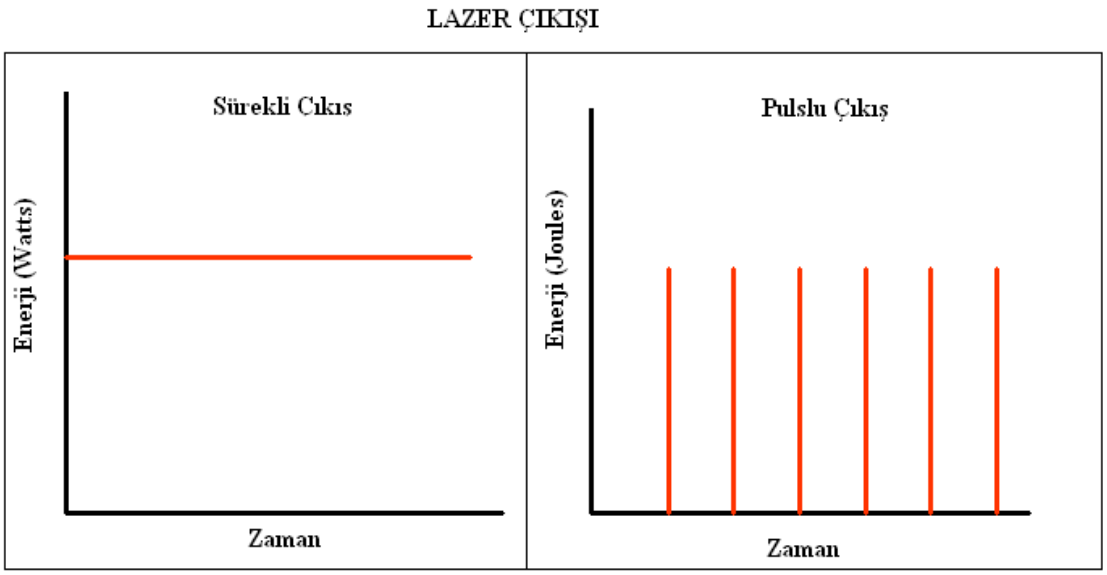
Laser geçişinin başladığı yarıkararlı düzeyden taban duruma değil, daha aşağıda boş bir duruma geçiş yapılır. Şekil 4.4'de gösterildiği gibi 3'den 2'ye geçişi oldukça kalabalık olan taban duruma geçişten daha kolaydır ve $N_3> N_2$ ters doluluk koşulu daha kolay sağlanır. Böylece fazla enerji gerektirmeyen bu laserler sürekli çalışabilir.

En popüler sürekli, dört düzeyli laser türü helyum-neon laseridir. Burada helyum ve neon gazlarının karışımı kullanılarak 633 nm dalgaboylu bir elektromanyetik dalga elde edilir. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi, en üst uyarılmış durum helyum atomlarına, diğer üç durum da neon atomlarına aittir.

Helyum atomlarının "pompalanması'' flaş yerine yüksek enerjili elektronlarla sağlanır. Bu amaçla helyum-neon gaz karışımı içinde sürekli bir elektrik boşalması oluşturulur. Elektronların He atomlarını uyardığı durumun enerjisi Ne'nin yarıkararlı durumuna çok yakındır. Uyarılmış He atomlarıyla taban durumundaki Ne atomları arasındaki çarpışmalar sonucu uyarılma enerjisi Ne atomuna aktarılırken He atomuda taban durumuna iner (Elektronlarla Ne atomunun yarıkararlı durumunu doğrudan uyarmak zor olduğu için He atomlarına gerek vardır.). Daha sonraki laser geçişinde 633 nm dalga boylu karakteristik laser elektromanyetik dalgayı yayınlanır.



Şekil 4.5 He-Ne uyarılma düzeyleri



Şekil 4.6 Sürekli ve pulslu laser çıkış dalga şekli

4.2.3 Organizmaya verdiği zararlara göre

1. Sınıf Laserler,
2. Sınıf Laserler,
3. Sınıf Laserler,
4. Sınıf Laserler olarak dört grupta sınıflandırılır.

Laserler, kişisel yaralanmaları üreten bir laser sisteminin kapasitesini tanımlamak için sınıflandırılırlar.

Bu sınıflandırma, 1. Sınıf'tan 4. Sınıf'a kadar olan bu sınıflandırma zararsız laserlerden, ince çeliği bile kesebilen 2000 watt'lık karbondioksit laserlerine doğrudur. Üretici firmaların, 2. Sınıf, 3. Sınıf ve 4. Sınıf laserlerin üzerine tehlike ve sınıflarını belirten etiketleri yapıştırmaları gereklidir.

4.2.3.1 1. Sınıf laserler

1. Sınıf laserler, düşük güçlü ve tamamen zararsızdırlar. Örnek olarak; laser yazıcılar, cd çalarlar, cd – rom'lar, jeolojik yüzey araç–gereçleri ve laboratuar analiz araçları verilebilir. Göze ve deriye herhangi bir zarar vermesi beklenmez. Ayrıca kullanımı için de güvenlik önlemlerine gerek duyulmaz.

4.2.3.2 2. Sınıf laserler

2. Sınıf laserler, insan gözünde zarara neden olabilen, düşük güçlü (<1mW) görünür elektromanyetik dalga laserleridir. Örneğin; Projeksiyon cihazları, laser işaretleyiciler, yer bulma cihazları verilebilir. 2. Sınıf laser ışınları, uzun bir zamanda direkt görünürse (>15 dk) gözde zarara neden olabilirler. 2. Sınıf laseri, birinin gözüne doğrudan tutmaktan ve bu ışına bakmaktan kaçınılmalıdır.

Teleskopik araçlar kullanılsa bile bu tip laserlere bakmaktan kaçınılmalıdır. Bu laser ışınına maruz kalan göz doğal bir refleks olarak kendini kapatacak ya da ışından kaçıracaktır. Bu 2. Sınıf laserlerin göze zararından korunmak için beklenen tepkidir.

4.2.3.3 3. Sınıf laserler

3. Sınıf laserler, 3a ve 3b sınıfı olarak ele alınır. Sadece optik araçlarla ışın toplanıp göze yönlendirilirse (3a), optik araç olmadan ışın göze geldiğinde (3b) yaralanmaya neden olan laserleri içerir.

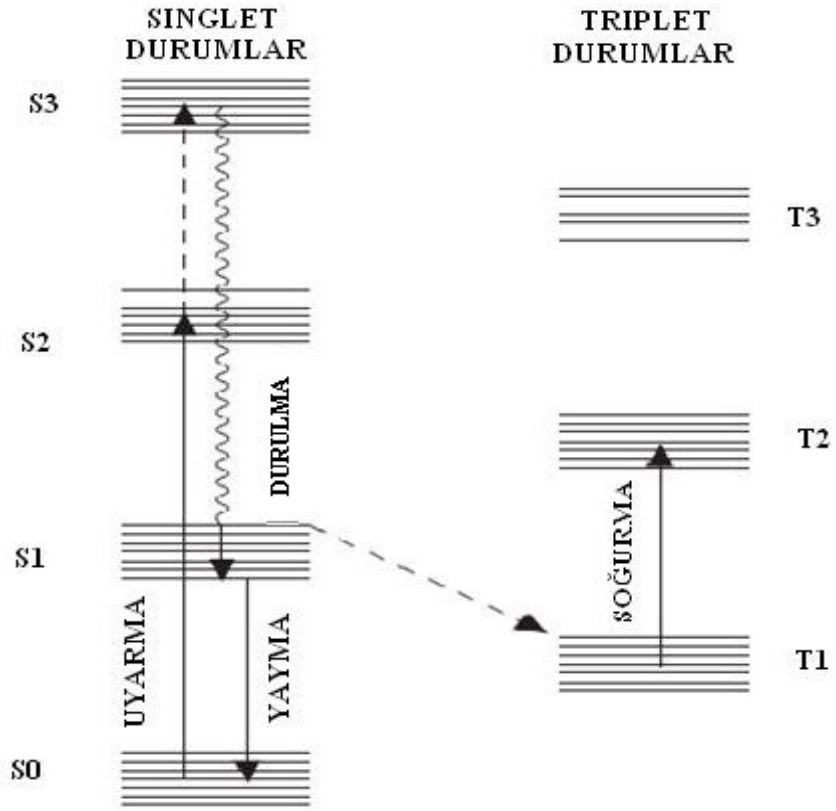
3A Sınıfı laserler, (<5OOmw) arasında orta güçlü sürekli dalga şeklindedir. Laser pointerlerde ve laser tarayıcılarda 3a sınıfı laserlerde 2. Sınıf laserler gibi kullanılır. 3a sınıfı laser ışınını doğrudan görmek gözlere zarar verebilir. Doğrudan görülmezse zarar vermez. Kimsenin gözüne tutmamak ve de teleskopik araçlarla bakmamak gerekir. 3b sınıfı laserlerin gücü (<5OOmw) arasında ve sürekli dalga şeklindedir.

4.2.3.4 4. Sınıf laserler

4. Sınıf laserler, yüksek güçlü olan (>500mW) ve sürekli dalga şeklinde olan laserlerdir. 4. Sınıf laserler, cerrahide, araştırmada, delmede, kesmede, eritmede ve mikromakinelerde kullanılır. 4. Sınıf laserlerden doğrudan ya da yansıyan ışınlar gözlere ve deriye zararlıdır. 4. Sınıf laser aygıtları, hedef üzerine tutulduklarında hedefin gösterdiği reaksiyona bağlı olarak yangın çıkarma tehlikesi de vardır. Bu tip laserlerin güvenli kullanımı için daha fazla kontrol gereklidir.

5. BOYA LASERLERİ

İster solüsyon, ister buhar olsun, boyalar; ultra-hızlı Q-anahtalarlama ve pasif mod-kilitleme için olduğu kadar, sürekli-dalga ve darbeli boya laserleri içinde aktif ortamdır. Hayli dar bir spektral bölgede (tipik olarak 30nm) yayınım yaparlar, bu sebeple tüm görünür bölge spektrumunu kapsayabilmek için çeşitli boyalar kullanmak gerekir (Brackmann 1986).



Şekil 5.1 Bir boya molekülünün şematik enerji seviyeleri

Boyaların optik uyarılması, $S_0 \rightarrow S_1$ soğurulması en kuvvetlisi olmak üzere, moleküllerin singlet durumdan geçişlerine karşılık gelir ve her bir boya molekülü için kendine özgüdür. Çeşitli boyaların optimum pompalanması için ($S_0 \rightarrow S_1$), pompa-laserinin dalgaboylarının sayısına ihtiyaç duyulur.

Hemen hemen bütün boyalar, UV'de ek bir soğurma spektrumuna sahiptirler (Şekil 5.1). Bu soğurmalar, yüksek quantum verimliliği ile hızlı içsel gevşeme hareketlerinin

daha yüksek laser seviyelerini yöneten daha yüksek siglet durumlara geçmeye karşılık gelirler ki buda, birçok boyanın tek bir UV laser tarafından pompalanmasının sebebidir. Bununla birlikte, bu göz alıcı uyarma işlemi bütün boyalar için bir tek pompa laseri olması başka problemlere sebep olur.

(a) Boya laserlerinin içsel verimlilikleri daha yüksek S-durumlarındaki uyarılmanın sonucu olarak daha düşüktür, çünkü bu uyarma enerjisinin ciddi bir miktarı ısıya dönüşür. Bu dezavantaj, darbeli laserlerin yüksek verimliliği ile telafi edilen miktardan daha fazladır.

(b) Çoklu foton uyarması, eritken (çözücü) moleküllerin ve hücrenin zarar görmesine neden olabilir. Bu işlemde, önceden uyarılmış molekül daha sonraki fotonları soğurur (sıralı soğurma), veya bir moelekül birçok fotonu "aynı zamanda" soğurur. Bu soğurma işleminde molekül öylesine büyük eerji soğurailir ki; molekülün bağ enerjisi geçilip molekül ayrılır, ya da en azından yapısı değişir. Bu işlem, görünür ışık yerine UV ışık ile uyarılma durumunda çok daha olasıdır. Bu sebeple boyalarla çalışan biri, UV ışık ile uyarılma durumunda, boyanın foto-kararlılığının düşeceğini tahmin etmelidir.

Çizelge 5.1' de en yaygın boyaların fotokimyasal kararlılıkları özetlenmiştir. Örneğin; boya solüsyonu (veya litresi) 10 Hz'de darbe başına 360 mJ ile uyarıldığında, 50 Wh/l değeri boya laserinin enerjisinin başlangıç değerinin %50'sine düştüğü noktadaki $5x10^5$ toplam vuruşa karşılık gelir.

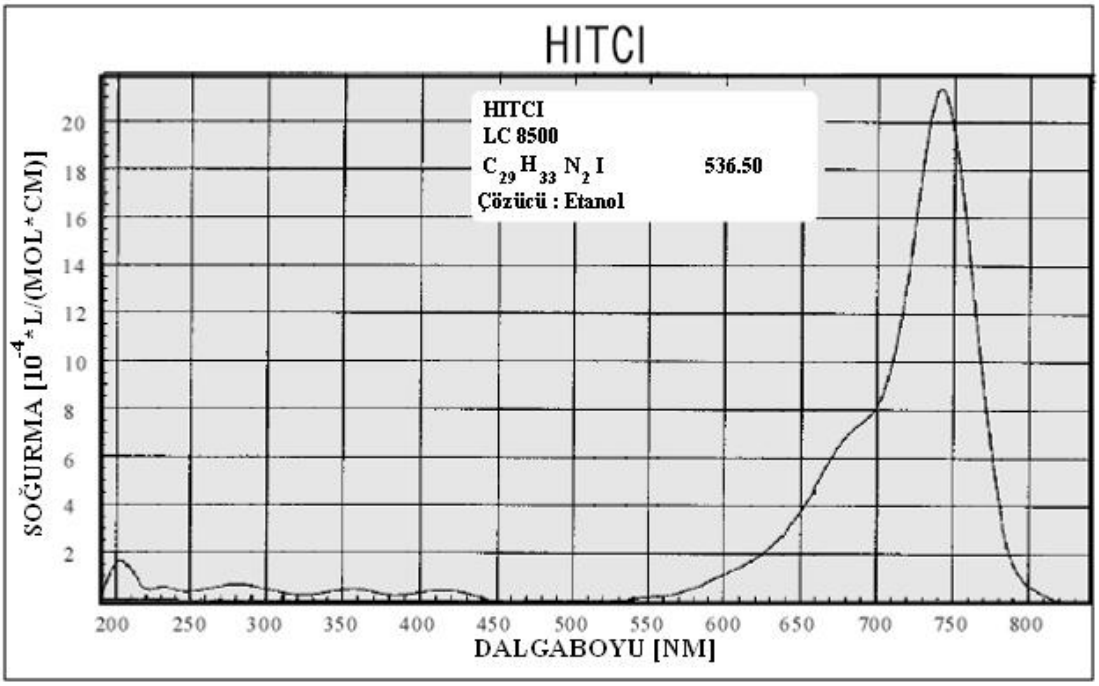
(c) Diğer bir problem, kısa dalgaboylarındaki kısa soğurma çapraz alanından kaynaklanır (Şekil 5.2). Mümkün olduğunca çok molekülün uyarılabilmesi için, çok yüksek bir pompa güç yoğunluğu I_p (I_p, soğurma çapraz bölgesiyle ters orantılıdır.) ya da yüksek boya konsantrasyonları gereklidir. Birçok eritkenin kararlılığı yüzünden I_p, $30MW/cm^2$ ile sınırlıdır ($I_p<30MW/cm^2$). I_p değerini mümkün olduğunca küçük tutmak için, yüksek güçlü boya laserleri çaprazlamasına pompalanmak zorundadır.

Çizelge 5.1 En yaygın kullanılan boya laserlerinin fotokimyasal kararlılıkları

LASER BOYALARININ FOTOKİMYASAL KARARLILIKLARI			
Boya	Yayılım merkezi [nm]	Excimer-pompalanmış[Wh]	CW laser-pompalanmış[Wh]
p-Terpheny1	340	451	...
QUI	380	1457	...
Polyphenyl 1	380	870	
Stilbene 1	410	10	200
Stilbene 3	430	14	300
Coumarin 2	450	31	100
Coumarin 47	470	45	...
Coumarin 102	480	244	100
Coumarin 30	515	....	100
Rhodamine 6G	590	316	1000
Rhodamine B	610	144	200
DCM	650	348	500
Rhodamine 700	700	80	1000
Styryl 9	840	73	500
HITC1	875	12	100
IR 140	960	10	100

Çapraz pompalama konfügürasyonları bazı zamanlar kullanılır ve son-üst pompalama konfigürasyonlarının aksine, uzaysal süzgeçlerin arttırılması ile karşılanabilecek normal olmayan enerji dağılımı meydana getirirler.

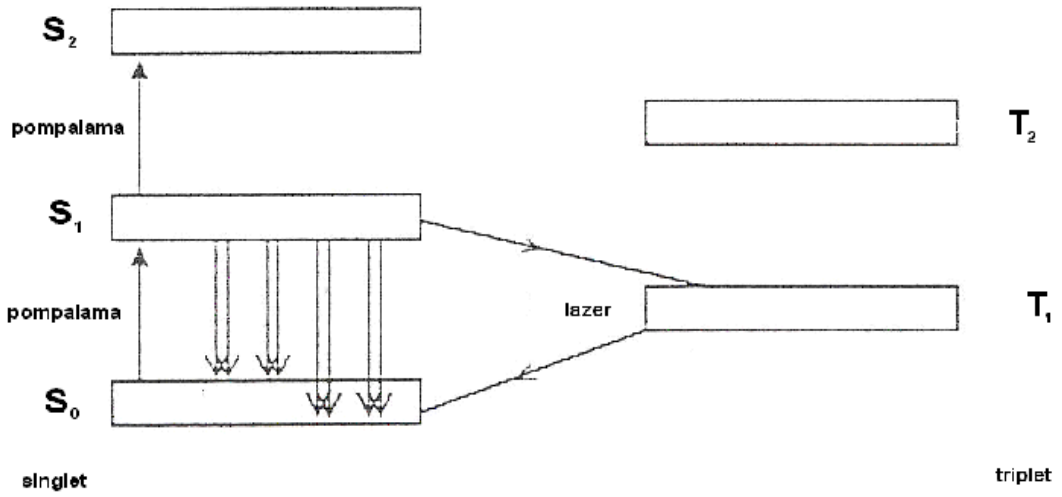
İki çeşit çaprazlamasına pompalanmış boya laseri hücresi vardır: boylamsal ve çapraz akış türüdür. Çapraz konfügürasyon –boya dikey olarak boya laserine akar- yüksek tekrarlama oranı ile sonuçlanırken, boylamsal akış –boya, boya laserinin yönünde akar- simetrik enerji dağılımı fakat düşük tekrarlama oranları ile karakterize edilir.



Şekil 5.2 HITCI' nın soğurma spektrumları

Sıvı laserler içinde en önemli olan laser boya laseridir. 1965 yılında keşfedildikten sonra bu laser başta araştırma laboratuvarlarında olmak üzere geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Bu tip laserlerin en önemli özelliği; dalga boyunun, geniş bir spektral bölge içinde, sürekli olarak değiştirilebilir olmasıdır. Bunun başlıca nedeni, enerji diyagramında da görüldüğü gibi, boya molekülünün enerji spektrumlarının çok geniş olmasıdır. Boya maddesi değiştirilmeden laser çıkışının dalga boyu, boya maddesine bağlı olarak 30 nm -100 nm kadar değiştirilebilmektedir.



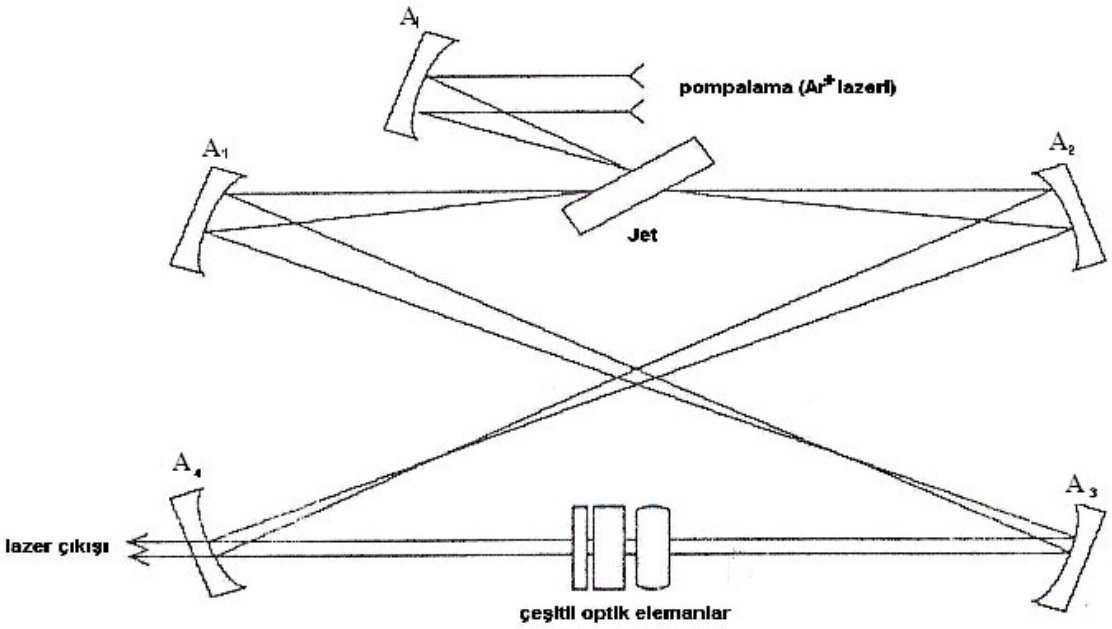
Şekil 5.3 Boya laserinin enerji şeması

Boya laserinin enerji şeması Şekil 5.3'de gösterilmektedir. Laser geçişi boya molekülünün tek (singlet) enerji durumu S_1'den S_0 temel enerji durumuna geçişiyle ortaya çıkar. Optik pompalama için flaş lambası ya da çoğunlukla başka bir laser Ar^+ laseri, Kr^+ iyon laseri, azot v.b kullanılır. Pompalama için başka bir laser kullanılması durumunda da moleküller S_1 ve S_0 enerji spektrumları arasındaki enerji farkına uygun biçimde seçilerek uyarılırlar.

Boya laserler genellikle sürekli dalga boyunda çalışacak şekilde imal edilirler. Bu tip laserler darbeli (pulslu) olarak çalışacak biçimde de yapılabilirler. Laserin çıkış gücü watt düzeyindedir. Araştırma amacıyla imal edilen boya laserleri birkaç yüz miliwatt (mw) düzeyindedir.

Bu laserler ile görünür bölgenin tamamında (0.4µm - 0.7µm) ve kısmen kırmızı altı (IR) bölgede laser ışını elde etmek mümkün olabilmektedir. Bir başka deyişle tüm görünür bölgeyi kesintisiz olarak taramak mümkündür

.



Şekil 5.4 Halka –Boya laserinin şematik diyagramı.

Halka - Boya laserinin şematik diyagramı Şekil 5.4'te gösterilmektedir. En az dört aynadan oluşan boya laseri güçlü (birkaç watt) tek mod laser elde etmek için en son geliştirilmiş laser tiplerinden bir tanesidir. Ayrıca bu laser çeşitleri ikinci, üçüncü harmonik laser elektromanyetik dalgayı elde etmek için kullanılmaya imkân sağlarlar.

Boya laserleri, laser kaynakları (sürekli dalga veya darbeli(pulslu)) tarafından pompalanırlar ve geniş dalgaboyunda kontrol, çoklu joule darbeli operasyon, ultra-dar çizgi kalınlığı veya ultra-kısa darbeler gibi imkânlar sunarlar.

Boya laserlerini üç geniş teknolojik sınıfa ayırabiliriz:

1).Sürekli dalga (CW) jel-akıtılmış boya laserleri dar sürekli dalga sağlayabilirler ve senkronize pompalanabilirler veya kısa pulslar üretmek için pasif modele kilitlenebilirler.

2).Flash lambalı pompalanmış boya laserleri daha uzun spektrum genişliğine ve CW laser pompalanmış boya laserlerine göre daha kısa dalga boyu kararlığına sahiptirler,

fakat yüksek hacimli aktif boya ortamının pompalanabilmesinden dolayı çıkış puls enerjilerinin ve aktif gücün daha yüksek olması avantajına sahiptirler.

*3).*Cu *buharı, nitrojen veya excimer laserleri ile pompalanan ya da darbeli Nd: YAG laserlerin çıkışlarının frekans ikilemesi veya üçlemesi ile elde edilen boya laserleri* yüksek tepe gücü sağlarlar. Ayrıca 4-60 ns arası darbe uzunluğu dar spektrum genişliği ve yüksek spektral saflığa olanak sağlar.

Çizelge 5.2 Ticari boya laserlerinin bazı tipik çıkış özellikleri

TİCARİ BOYA LASERLERİNİN ÇIKIŞ ÖZELLİKLERİ					
Pompa Kaynağı	Argon/Krypton CW	Ion Laser Modu-Kilitli / Oyuk boşaltılmış (Cavity Dumped)	Flaş lambası	Nd:YAG Laser	Excimer Laser
Ayarlama Aralığı [nm]	380-950	580-880	335-850	410-880	320-1.024
Ortalama Güç [W]	5	0.1	3	2	10
Tekrarlama Oranı [Hz]	CW	3.8M	2-30	10-40	1-500
Tepe Gücü [kW]	...	10	7000	20000	10000
Enerji/puls [mJ]	...	0.01	3500	10-120	40-120
Darbegenişliği [nsec]	...	0.0001	260-600	5-10	7-250
Çizgi genişliği [GHz]	0.0005-40	Çeşitli	2	0.6	0.15

5.1 Sürekli-Dalga (CW) Boya laserleri

Sürekli - dalga laser sistemleri optik resonator, boya akış sistemi ve ayarlama elemanı olmak üzere üç ana elemandan oluşmaktadır. Rezonatör, bütün oyuk bileşenlerinin sert optik hizalanmasını sağlamaktan sorumludur. Boya, sirkülâsyon pompası ve boya jet başlığından oluşan boya akış sistemi, laserin optik eksenleri boyunca boyanın optiksel olarak düz (flat) akışını sağlamalıdır. Ayarlama elemanı ise kullanıcının istenilen çıkış dalgaboyunu sürekli olarak ayarlamasını sağlar.

Sürekli - dalga boya laserlerinin tahriki, başka bir CW elektromanyetik dalga kaynağının, tipik olarak bir iyon laserin, giriş pompa ışınından sağlanır. Bu ışın boya akıntısının üzerine odaklandırılarak çok yüksek seviyede floresansa neden olur.

Bu floresans, floresan elektromanyetik dalgayını geri yansıtıp laserleme işlemini başlatacak, hayli yüksek yansıtıcılığı olan iki çukur ayna arasına odaklanır.

Yukarıda tarif edilen laser yayılımı tipik olarak 40 GHz hat kalınlığı ile geniş spektrumludur. Birçok uygulama dar-hat genişlikli, tek - frekans operasyonuna ihtiyaç duyar. Bu ihtiyacın karşılanması boya laseri oyuğuna bir ya da iki etalonun enjekte edilmesiyle sağlanır. Etalon eklenmiş bir boya laseri, elektronik stabilizasyon ile birlikte hat kalınlığını 1MHz'den daha da daraltabilir.

5.2 Pulslu Boya Laserleri

Birçok darbeli (pulslu) boya laseri olmasına rağmen, çok yönlülük, geniş spektral kapsama ve yüksek çıkış gücü göz önüne alındığında iki tür darbeli boya laseri diğerlerinin önüne geçer. Bunlar; Nd: YAG ve excimer-pompalanmış boya laserleridir.

Nd: YAG ve excimer-pompalanmış boya laserlerinin kullanımı, 100 mJ ve daha yüksek enerji seviyelerinde boya laseri darbelerine olanak sağlar.

Onların performansları dalga boyuna bağımlıdır. Uzun dalga boylarında, excimer laserden daha yüksek enerji, frekansı ikilenmiş, Q-anahtarlanmış Nd: YAG pompalanarak sağlanır. Bununla birlikte, UV yayan excimer pompalanması, boya laserlerinin doğrudan 308 nm'nin altındaki UV dalga boylarında ve 500 Hz tekrarlama oranında çalışmasına olanak verir.

En kuvvetli Nd:YAG laserleme hattı 1,064 nm dedir ki bu boyaları pompalamak için uygun değildir. Şansımıza, onun en yüksek tepe gücü ve yakın-difraksiyon-sınırlı ışın kalitesi, onlara hayli verimli frekans ikileme, üçleme ve dörtleme özelliği ekler, bu da 532, 355 ve 266 nm'lik uygun pompa dalgaboyları sağlar. Ayarlama yapılan aralık, bu pompa dalgaboylarının ve uygun bir boyanın kullanılmasıyla tamamen kapsanabilir.

Darbeli boya laserlerinin CW laserler üzerindeki en büyük avantajı çıkış frekanslarının ikilenebilmesi sayesinde ayarlama spektrumunun UV spektruma kadar uzatılabilmesidir.

6. DENEY

Deneyde 1, 1', 3, 3', 3'-hexamethylindoletricarbocyanine iodide (HITCI) organik laser boyasının spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmanın temel amaçlarından biri HITC İodide organik laser boyasının optik uyarılması sonucu elde edilen soğurma spektrumundan yararlanarak, geçiş olasılığının deneysel olarak elde edilmesini sağlayan soğurma katsayıları ε' nin hesaplanmasıdır.

Ayrıca moleküler enerji seviyelerinin belirlenmesi için soğurma spektrumuna ek olarak kızılötesi (IR) spektrumundan yararlanarak moleküle ait titreşim enerji seviyelerinin hesaplanmasına da çalışılmıştır. Böylelikle molekülün uyarılmış enerji düzeyleri de belirlenmiştir.

HITCI laser boyasının soğurma spektrumu etanol çözücüsü kullanarak elde edilmiştir. Soğurma spektrumlarını, UNICAM UV/VS spektrometresi ve UV-3600 UV-VIS-NIR spektrometresi yardımıyla elde edilmiştir. En iyi spektrumu, $1{,}04 \times 10^{-5}$ M konsantrasyona sahip etanol çözücüsü kullanarak elde edilmiştir.

Laser boyasının soğurma spektrumu, oda sıcaklığında $1{,}04 \times 10^{-5}$ M konsantrasyona sahip etanol çözücüsünden elde edilmiştir. Elde edilen veriler eşliğinde soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Bunu Lambert Beer yasasını kullanarak elde edilmiştir.

Lamber Beer yasası;

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cl} \tag{6.1}$$

eşitliğiyle tanımlanır.

Bu eşitlikteki

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon.c.l = O.Y$$

Optik yoğunluk (O.Y) = Absorbans (A)

Burada;

ε; Molekülün soğurma katsayısı

c; Çözeltinin konsantrasyonu

l; Optik yoldur.

$$A = \varepsilon c l \qquad (6.2)$$

Belli dalga boylarına denk gelen optik yoğunluk değerleri bilindiğinden, c= 1, 04x10^{-5} M ve l =1 cm olduğu durumdaki soğurma katsayıları (ε), eşitlik (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

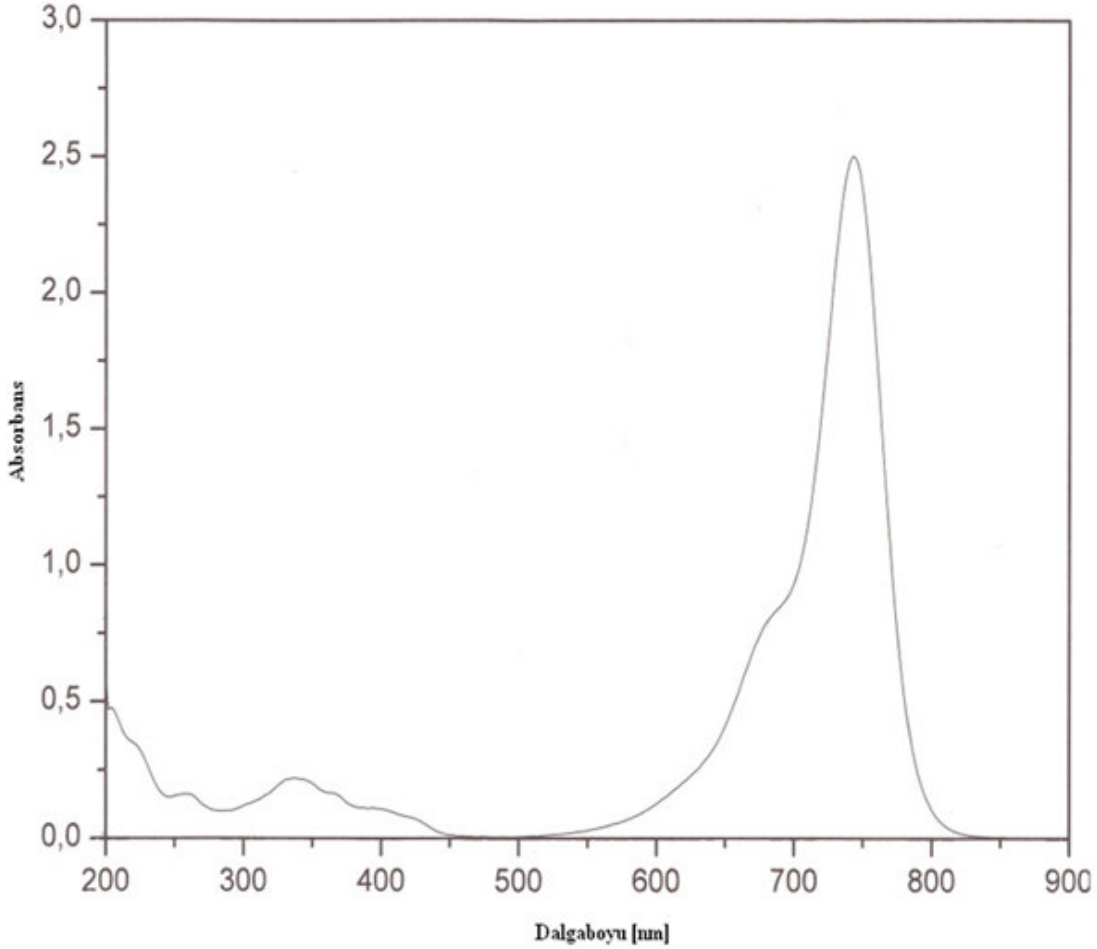
λ_1 = 744 nm ve A_1= 2, 35 iken; ε_1 = 21,5x10^4 lmol^{-1}cm^{-1}

λ_2 = 686 nm ve A_2= 0, 70 iken; ε_2 = 6,73x10^4 lmol^{-1}cm^{-1}

λ_3 = 339 nm ve A_3= 0, 24 iken; ε_3 = 2,30x10^4 lmol^{-1}cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Molekülün soğurma ve flüoresans spektrumları, etanol çözücüsü içinde, 1,04x10^{-5}M konsantrasyonda elde edilmiştir.

Soğurma spektrumu etanol çözücüsü içinde 1,04x10^{-5}M konsantrasyonda ATİ UNİCAM UV/VIS spektrometresinden elde edilmiştir. Elde edilen soğurma spektrumu Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Elde edilen yayma spektrumu Şekil 6.2'de gösterilmiştir. IR Spektrumu için PERKIN-ELMER Spectrum 100 IR spektrometresinden yararlanılmıştır. Elde edilen spektrum Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.1 HITC Iodide molekülünün oda sıcaklığında, etanol çözücüsü içinde $1{,}04 \times 10^{-5}$M konsantrasyonda elde edilen soğurma spektrumu

Molekülün soğurma spektrumundan yararlanarak moleküler enerji seviyeleri ve IR spektrumundan yararlanarak da moleküler titreşim enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

Soğurma spektrumundan yararlanarak moleküler enerji seviyelerinin hesaplanması:
Moleküler elektronik enerji seviyelerinin enerjileri;

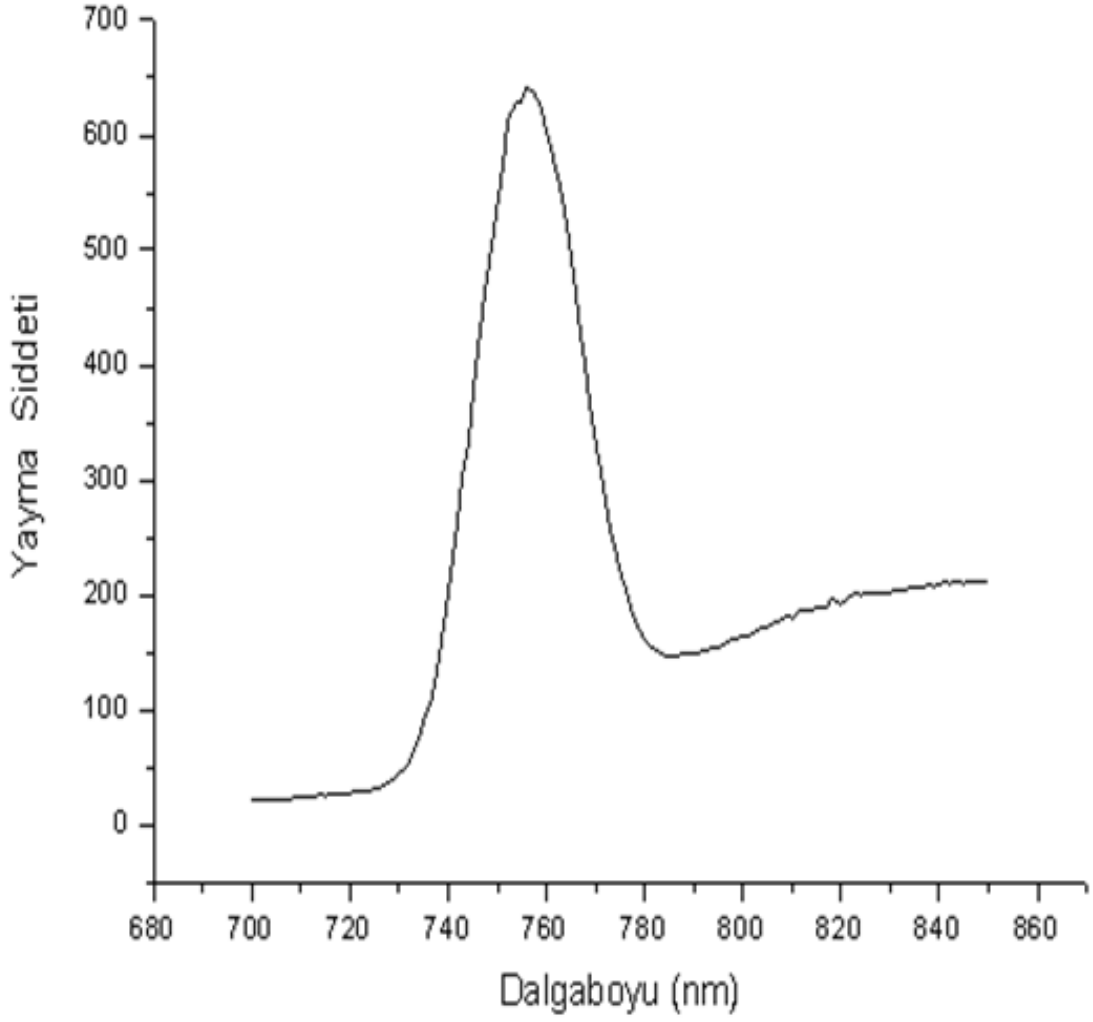
$$E = h\upsilon = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\upsilon}$$

formülünden yararlanarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler aşağıda verilmiştir.

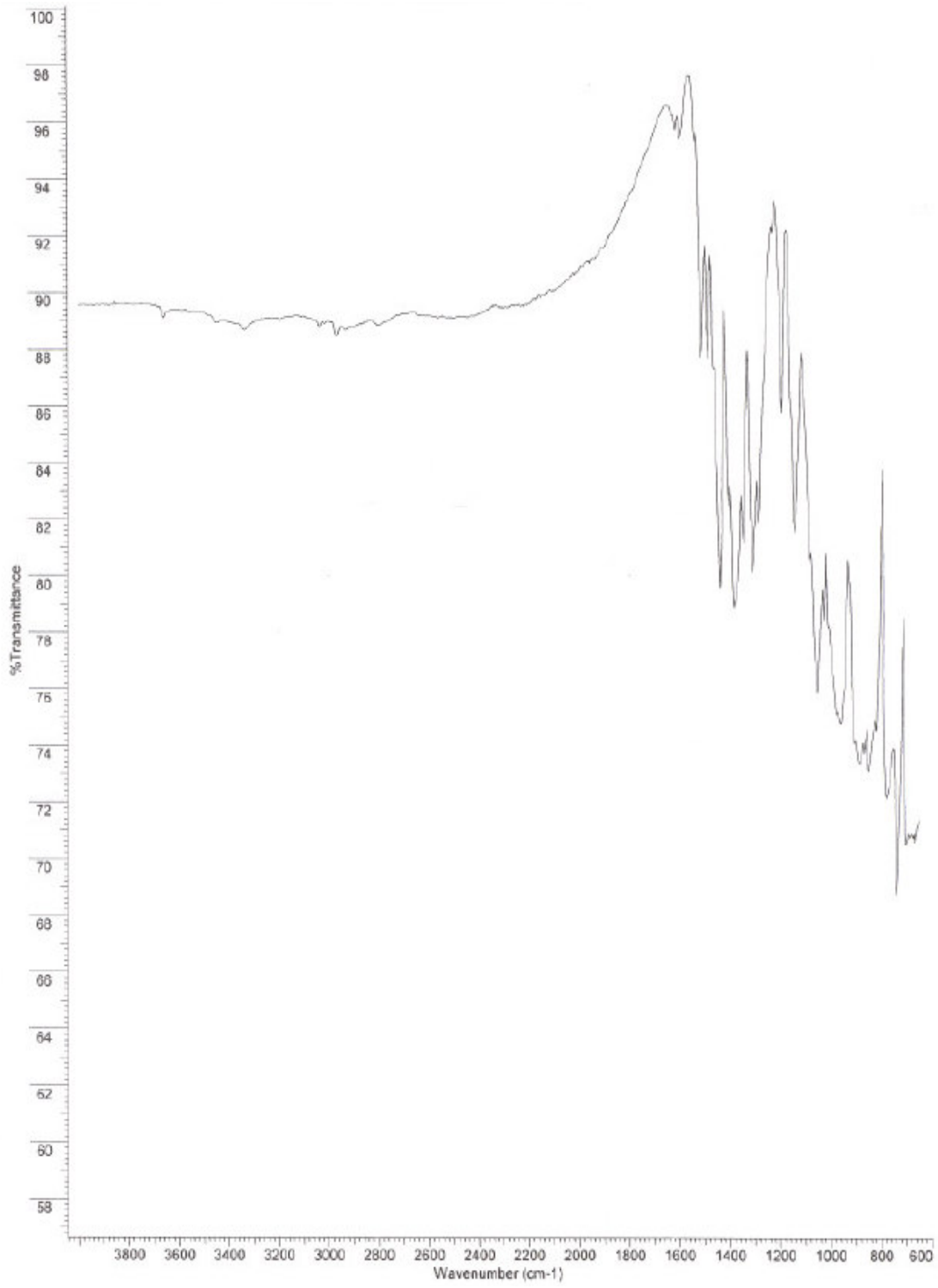
λ_1 = 744 nm için; E_1 = 1,658 eV

λ_2 = 686 nm için; E_2 = 1,798 eV

λ_3 = 339 nm için; E_3 = 3,64 eV



Şekil 6.2 HITC Iodide molekülünün oda sıcaklığında, etanol çözücüsü içinde $1,04x10^{-5}$M konsantrasyonda elde edilen yayma spektrumu



Şekil 6.3 HITC Iodide molekülünün IR Soğurma Spektrumu

Molekülün elde edilen IR spektrumundan yararlanarak moleküler titreşim enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

Moleküler titreşim enerji düzeyleri

$$E = h\upsilon = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\upsilon}$$

formülü kullanılarak aşağıdaki değerler elde edilmiştir.

$\bar{\upsilon}_1$=666 cm^{-1} E=0, 0822 eV

$\bar{\upsilon}_2$=672 cm^{-1} E=0, 0829 eV

$\bar{\upsilon}_3$=686 cm^{-1} E=0, 0846 eV

$\bar{\upsilon}_4$=702 cm^{-1} E=0, 0866 eV

$\bar{\upsilon}_5$=742 cm^{-1} E=0, 0915 eV

$\bar{\upsilon}_6$=782 cm^{-1} E=0, 0965 eV

$\bar{\upsilon}_7$=820 cm^{-1} E=0, 1012 eV

$\bar{\upsilon}_8$=851 cm^{-1} E=0, 1050 eV

$\bar{\upsilon}_9$=868 cm^{-1} E=0, 1071 eV

$\bar{\upsilon}_{10}$=887 cm^{-1} E=0, 1094 eV

$\bar{\upsilon}_{11}$=907 cm^{-1} E=0, 1119 eV

$\bar{\upsilon}_{12}$=927 cm^{-1} E=0, 1144 eV

$\bar{\upsilon}_{13}$=960 cm^{-1} E=0, 1184 eV

$\bar{\upsilon}_{14}$=978 cm^{-1} E=0, 1207 eV

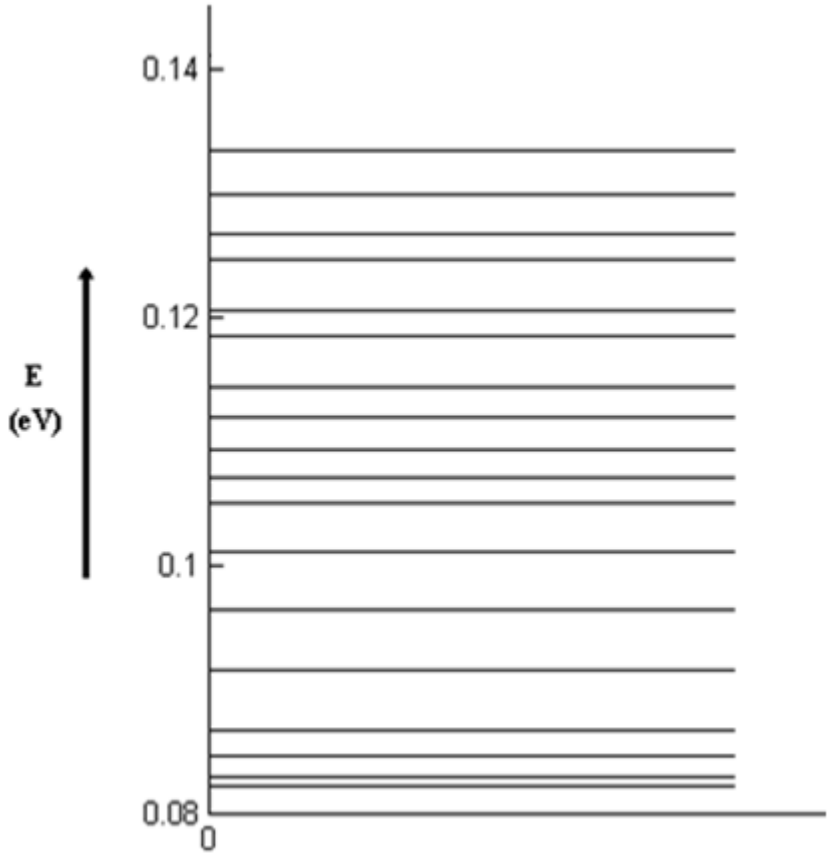
$\bar{\upsilon}_{15}$=1011 cm^{-1} E=0, 1247 eV

$\bar{\upsilon}_{16}$=1027 cm^{-1} E=0, 1267 eV

$\bar{\upsilon}_{17}$=1053 cm^{-1} E=0, 1299 eV

$\bar{\upsilon}_{18}$=1083 cm^{-1} E=0, 1336 eV

Titreşim enerjilerinin toplamı E_{top}=1,9943 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer, S_0'dan S_1 'e olan bandın enerjisi ile karşılaştırıldığında arasındaki fark ΔE=0,236 eV'tur. ΔE değeri değişik titreşim enerjilerinin toplamı alınarak elde edilmiştir. Elde edilen titreşim enerji seviyeleri Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4 HITC Iodide molekülünün titreşim enerji düzeylerinin gösterimi

7. MATERYAL VE YÖNTEM

HITC Iodide boya maddesinin ticari şekli toz biçiminde olup spektrum için toz numuneden çözelti hazırlanarak kuvars hücrelere konulmuştur. Çözeltisi hazırlanan HITC Iodide laser boyasının spektrofotometrede ölçülebilen bir sinyal verebilmesi için konsantrasyonu basamaklı olarak azaltılmıştır. HITC Iodide laser boyası için literatürde en çok kullanılan çözücüler etanol ve metanoldur. Bu çalışmada çözücü olarak etanol kullanılmıştır.

Hazırlanan çözeltinin soğurma spektrumları, bir Unicam UV/VIS spektrofotometresi ile oda sıcaklığında elde edilmiştir.

Aynı çözeltiler kullanılarak yayma spektrumları da bir RF-5301 Shimadzu Spektrofluorometre cihazı ile oda sıcaklığında alınmıştır.

Soğurma deneyi sonucunda elde edilen spektrum değerlendirme işlemlerine tabi tutularak enerji seviyeleri ve soğurma katsayıları hesaplanmıştır.

Yayma deneyi sonucunda elde edilen spektrum ise molekülün hangi dalga boyları bandında yayma yaptığı hakkında bilgi vermiştir.

Titreşim enerji seviyelerinin belirlenebilmesi için PERKIN-ELMER Spectrum 100 IR Spektrometresinden elde edilen IR spektrometresinden yararlanılmıştır.

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında spektral analiz yöntemlerine temel teşkil eden elektromanyetik dalganın madde ile etkileşimi, uyarılma sonucu oluşan moleküler enerji seviyelerinin oluşması ve bunu takip eden radyasyonlu ve radyasyonsuz geçiş mekanizmalarının teorik olarak açıklanması üzerinde durulmuştur.

Bir molekülün çeşitli elektronik enerji düzeyleri ve bu enerji düzeylerine ait titreşim ve dönme enerji düzeyleri vardır. Molekülün optik olarak uyarılması ile oluşan bu enerji düzeyleri, oluşan ışınımın geniş bir spektruma sahip olmasına neden olur. Floresans veya fosforesans geçişler olarak adlandırılan bu tip geçişlerin birçok çeşidi vardır. Bu geçişlere neden olan faktörler ve oluşma biçimi teorik olarak irdelenmiştir.

Tezin deneysel kısmını meydana getiren çalışmada HITC Iodide molekülünün optik uyarılması sonucu elde edilen soğurma spektrumundan yararlanarak, geçiş olasılığının deneysel olarak elde edilmesini sağlayan soğurma katsayıları (ε) hesaplanmıştır.HITC Iodide molekülünün soğurmasının en fazla olduğu dalgaboyu değerleri 339 nm, 686 nm, 744 nm dalga boyları olduğu ve 200-900 nm aralığında oldukça geniş bir banda soğurma yaptığı gözlendi. Boya molekülünün yayma spektrumuna bakıldığında bu laser boyasının 550 nm'den başlayan bir yayma spektrumunun olduğunu gözlendi.

Bunun yanısıra, kızılötesi (IR) spektrumundan yararlanarak moleküle ait titreşim enerji seviyeleri hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

Banwell, C.N. 1972. Fundamentals of Molecular Spectroscopy, London, New York, McGraw-Hill

Beiser, A. 1994. Concepts of Modern Physics 5th Edition, McGraw-Hill

Brackmann, U. 1986. Lambdachrome Laser Dyes. First edition compendium. Lambda Physik GmbH.

Bransden, B.H. and Joachain, C.J. 2003. Physics of Atoms and Molecules, 2nd edition, Prentice Hall

Calvert, J.G. and Pitts, J.N. 1966. Photochemistry, John Wiley and Sons, New York.

Jaffe, H. H. and Orchin, M. 1962. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. John Wiley and Sons, New York.

Sliney, D. and Wolbarsht. 1980 M., Safety With Lasers and Other Optical Sources: A Comprehensive Handbook, Plenum Press, New York, NY

Skoog, D.A. 1986. Principles of Instrumental Analysis, Thomson Learning Publications

Taylor J.R. and Zafaritos C.D. 1996. Modern Physics for Scientist and Engineers, Prentice-Hall Inc., Mc Graw-Hill Book Comp.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nurcan KALKAN

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 1979

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Prof. Dr. Faik Somer Lisesi, 1996

Lisans : Kocaeli Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 2002

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (Eylül 2005 –Kasım 2008)