

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NADİR YER ELEMENTLİ ve/veya GEÇİŞ METALLİ  
FİTALOSYANİNLERİN ÇİZGİSEL ve ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Fulya BAĞCI**

**FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA**

**2008**

**Her hakkı saklıdır.**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NADİR YER ELEMENTLİ ve/veya GEÇİŞ METALLİ FİTALOSYANİNLERİN  
ÇİZGİSEL ve ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Fulya BAĞCI

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd Doç Dr. H.Gül YAĞLIOĞLU

Bu tez çalışmamda, Lutesyum merkezi atomlu sandviç yapıdaki fitalosyanin örneğinin 532 nm dalgaboylu, nanosaniye atmalı lazer ışını kullanılarak çizgisel olmayan optik özellikleri çalışılmıştır. Örnek güçlü çizgisel olmayan soğurma gösterdiği için, optik sınırlama özellikleri açık yarıklı Z-tarama tekniği ile detaylı olarak incelenmiştir. Topaklanma etkisini gözlemek için farklı konsantrasyonlarda da Z-tarama deneyleri yapılmıştır. Elde edilen deneysel veriler en küçük kareler algoritması ile fit edilerek optik sınırlama parametreleri bulunmuştur. Bulunan parametreler literatürdeki farklı nadir yer elementli fitalosyaninler ve farklı metallsiz veya metalli fitalosyaninler ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, LuPc<sub>2</sub> malzemesinin iyi bir optik sınırlama gösterdiği ve optik sınırlama uygulamaları için aday bir malzeme olduğu düşünülmektedir.

**Ocak 2008, 58 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Fitalosyanin, Çizgisel Olmayan Soğurma, Optik Sınırlama, Z-Tarama Tekniği

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION of LINEAR and NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES of RARE EARTH SUBSTITUTED and/or TRANSITION METAL SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

Fulya BAGCI

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. H.Gul Yaglioglu

In this study, nonlinear optical properties of Lutesyum sandwich type phthalocyanine sample was investigated. Since the sample showed appreciable nonlinear absorption, optical limiting properties are investigated by using open aperture Z-scan technique under nanosecond pulse excitation at 532 nm. In order to investigate the effect of aggregation on optical limiting performance, Z-scan experiments with different concentrations have also been carried out. Optical limiting parameters of the sample at different concentrations and irradiances have been extracted by fitting the experimental data with the theory. Extracted parameters are compared with different rare-earth substituted and other phthalocyanine compounds in literature. Consequently, LuPc<sub>2</sub> has been found to exhibit good optical limiting properties. Therefore, the investigated LuPc<sub>2</sub> material may be useful for optical limiting applications.

**Ocak 2008, 58 pages**

**Key Words:** Nonlinear Absorption, Optical Limiting, Phthalocyanine, Z-Scan Technique

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, destekleyen ve yardımını hiç bir zaman esirgemeyen hocam Sayın Prof.Dr.Ayhan Elmalı'ya, fikirleriyle bu çalışmama önemli katkıda bulunan danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr Gül Yağlıoğlu'na, değerli hocam Sayın Doç.Dr. Hüseyin Ünver'e, çalışmamın deney aşamasında büyük yardımını gördüğüm Araş. Gör. Mustafa Yüksek'e, çizgisel olmayan optik malzemeler araştırma grubumuzdaki tüm arkadaşlarıma, Matlab programlama dilinde gelişmeye katkılarından dolayı Arş.Gör.Ali Önder Bozdoğan ve Yrd.Doç.Dr Ünal Dikmen'e ve tabi ki bir çok fedakarlıklar göstererek bana her koşulda destek çıkan aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Fulya BAĞCI

Ankara, Ocak 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKUR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK .....	2
2.1 Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Optik .....	2
2.2 Çizgisel Olmayan Soğurma .....	6
2.2.1 İki foton soğurması .....	7
2.2.2 Ardışık foton soğurması .....	8
2.2.3 Serbest taşıyıcı soğurması .....	10
2.2.4 İki foton yardımcı uyarılmış durum soğurması.....	10
2.2.5 Doymuş soğrulma.....	11
2.3 Optik Sınırlama.....	11
2.3.1 Optik sınırlayıcı alet.....	12
3. KURAMSAL TEMELLER.....	15
3.1 Z-Tarama Tekniği.....	15
3.1.1 Açık yarık Z-tarama tekniği .....	17
3.1.2 Açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlamaya geçiş .....	17
3.1.3 Kapalı yarık Z-tarama tekniği.....	19
3.2 Z-Tarama Tekniği Deneysel Verilerinin Analizi.....	20
3.2.1 Giriş .....	21
3.2.2 İnce örnek yaklaşımı .....	22
3.2.3 Açık yarık Z-tarama tekniği deney verilerinin analizi .....	25
3.2.4 Optik sınırlama parametrelerinin bulunması .....	29
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	32
4.1 Fitalosyaninler .....	32
4.2 Örneğin Sentezi .....	34

4.3 Farklı Konsantrasyonlarda Çözeltilinin Hazırlanması .....	35
4.4 Örneklerin Çizgisel Optik Özellikleri .....	36
4.5 Kurulan Z-Tarama Deney Düzenegi.....	39
4.6 Örneklerin Çizgisel Olmayan Optik Sabitlerinin Fit Edilerek Bulunması .....	40
4.6.1 Arayüz çalışması .....	41
5. BULGULAR .....	46
5.1 Açık Yarık Z-Tarama Grafikleri.....	46
5.2 Optik Sınırlama Grafikleri .....	49
5.3 $\beta$ - $I_0$ , Konsantrasyon- $F_{Sat}$ , $\kappa$ Grafikleri .....	50
6. TARTIŞMA ve SONUÇ .....	53
KAYNAKLAR .....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	60

## SİMGELER DİZİNİ

$\chi^{(1)}$	Birinci dereceden çizgisel olmayan alınganlık
$\chi^{(2)}$	İkinci dereceden çizgisel olmayan alınganlık
$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden çizgisel olmayan alınganlık
$\vec{P}$	Elektriksel kutuplanma vektörü
$n_2$	Çizgisel olmayan kırılma indisi (esu)
$\gamma$	Çizgisel olmayan kırılma indisi ( $m^2/W$ )
$\beta$	İki foton soğurma katsayısı
$\beta_{\text{eff}}$	Çizgisel olmayan soğurma katsayısı
$\sigma$	Soğurma tesir kesiti
RSA	Ardışık foton soğurması
SA	Doymuş soğurma
$T_{\text{lim}}$	Sınırlayıcı eşik
$\kappa$	Uyarılmış durum soğurma tesir kesitinin taban durumdakine oranı
$F_{\text{Sat}}$	Optik sınırlamanın doyuma eriştiği noktadaki giriş enerji yoğunluğu
$I_0$	Odaktaki şiddet
$\tau_{\text{isc}}$	Sistem içi geçiş süresi
Pc	Fitalosyanin
$\omega_0$	Odaktaki ışın yarıçapı (ışın beli)
$z_0$	Işının kırınım uzunluğu
ns	Nanosaniye
nm	Nanometre

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Işığın iki ‘kendiliğinden’ özelliğinin gösterilmesi (a) Işığın kendiliğinden- odaklanması (b) Işığın kendiliğinden-açılması (c) Işığın kendiliğinden-tuzağa düşmesi.....	6
Şekil 2.2 İki foton soğurmasının şematik diyagramı (a) TPA (b) Uyarma-gözlem TPA .	7
Şekil 2.3 Triplet seviyeler arasında uyarılmış soğurmanın gerçekleştiği dört enerji seviyeli model .....	9
Şekil 2.4 Şekildeki koruyucu alet bir optik sınırlayıcıdır ve algılayıcının yüksek şiddetteki ışıktan zarar görmesini engellemektedir. Algılayıcı insan gözü ise, gözün retinasının hasar eşiği $3 \mu\text{J}$ dur.....	12
Şekil 2.5 a) İdeal bir optik sınırlayıcı b) Gerçek bir optik sınırlayıcı .....	13
Şekil.3.1 Z-tarama deney düzeneğinde M: Mercek, F: Filtre, Ö: Örnek, Y: Yarık, F: Filtre, Ded: Dedektör’ü göstermektedir. ....	16
Şekil.3.2. Açık yarık Z-tarama grafiği .....	17
Şekil.3.3 Optik sınırlama grafiği .....	18
Şekil.3.4 a) Negatif ve b) pozitif kırılma indisli örneklere ait kapalı yarık Z-tarama grafikleri.....	19
Şekil.3.5 +z doğrultusunda ilerleyen Gaussien dalğanın ışın yarıçapı .....	22
Şekil.3.6 $0.36 \text{ GW/cm}^2$ ’de PdPc’nin açık yarık Z-tarama grafiği.....	28
Şekil.3.7 Bir fitalosyanin sisteminde RSA’yı simüle etmek için kullanılan enerji diyagramı.....	29
Şekil 3.8 $\text{tBu}_4\text{PcInCl}$ ve $(\text{tBu}_4\text{PcIn})_2\text{O}$ için giriş enerji yoğunluğunun normalize geçirgenliğe bağlı grafiği. Siyah eğriler teorik fit eğrileridir.....	31
Şekil 4.1 Fitalosyanin molekülü.....	32
Şekil 4.2 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ , $\text{F}_{16}\text{PcZr}(\text{OH})_2$ ve $\text{F}_{16}\text{PcInCl}$ ’in molekül yapısı.....	32
Şekil 4.3 $\text{t-Bu}_4\text{PcTiO}$ ’in molekül yapısı .....	33
Şekil 4.4 İndiyum Pc.....	33
Şekil 4.5 $\text{Lu}(\text{Pc})_2$ ’nin kimyasal diyagramı .....	34
Şekil 4.6 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , 1 mm hücredeki $\text{LuPc}_2$ ’nin soğurma spektrumu.....	36
Şekil 4.7 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 1 mm hücredeki $\text{LuPc}_2$ ’nin soğurma spektrumu .....	37
Şekil 4.8 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 1 mm hücredeki $\text{LuPc}_2$ ’nin soğurma spektrumu.....	37



Şekil 4.9 Bis(fitalosyanin).....	39
Şekil 4.10 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği.....	39
Şekil 4.11 Matlab’de fit için hazırlanan arayüz.....	41
Şekil 4.12 Açık yarık Z-tarama grafiği.....	42
Şekil 4.13 Optik sınırlama grafiği.....	43
Şekil 4.14 Tüm güçlerde optik sınırlama grafiği.....	44
Şekil 5.1 $5 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonda açık yarık Z-tarama grafikleri.....	47
Şekil 5.2 $1 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonda açık yarık Z-tarama grafikleri.....	47
Şekil 5.3 $2 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonda açık yarık Z-tarama grafikleri.....	48
Şekil 5.4 $5 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonda optik sınırlama grafiği.....	49
Şekil 5.5 $1 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonda optik sınırlama grafiği.....	49
Şekil 5.6 $2 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonda optik sınırlama grafiği.....	50
Şekil 5.7 $\beta_{eff} \sim I_0$ grafiği.....	51
Şekil 5.8 Üç farklı konsantrasyondaki LuPc <sub>2</sub> ’nin konsantrasyona göre $F_{Sat}$ ve $\kappa$ grafiği.....	52

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 6.1 Üç farklı konsantrasyonda $\beta_{eff}$ , $\omega_0$ , $F_{Sat}$ ve $\kappa$ değerleri.....	54
Çizelge 6.2 LuPc <sub>2</sub> ve O’Flaherty <i>et al.</i> (2003) ve Auger <i>et al.</i> (2003) tarafından incelenen malzemelerin optik sınırlama değerleri .....	55
Çizelge 6.3 O’Flaherty <i>et al.</i> (2003) tarafından incelenen malzeme ve LuPc <sub>2</sub> ’nin optik sınırlama değerleri.....	56

## 1. GİRİŞ

Çizgisel olmayan optik yüksek şiddetteki lazer ışığı ile malzemenin etkileşimi sonucunda ortaya çıkan pek çok yeni optiksel davranışları inceleyen bir bilim dalıdır. Lazerlerin gelişmesiyle ortaya çıkan bu bilim dalının, optik bilgi depolama, optik anahtarlama, optik haberleşme, optik bilgisayarlar ve optik sınırlayıcılar gibi çok çeşitli teknolojik uygulamaları vardır. Bu uygulamalar arasında optik sınırlama son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Optik sınırlama, gelen lazer ışınının şiddeti arttıkça geçirgenliğin azalmasına dayanan bir fiziksel olaydır. Optik sınırlayıcılar düşük şiddetli ışınları aynen karşı tarafa geçirirken, şiddetli lazer ışınını zayıflatmakta ve bir eşik değerinde tutmaktadır. Bu sayede algılayıcılar yüksek şiddetteki lazer ışınından korunmaktadır. Optik sınırlama en temel olarak malzemelerin gösterdiği çizgisel olmayan soğurma ve kırılmaya (ve saçılma) dayanmaktadır. Literatürde optik sınırlama özelliği çalışılan malzemeler arasında fitalosyaninler ve porpinler (Calvete *et al.* 2004), karbon nanotüpler (Vivien *et al.* 2002), fullerenler (Allaf *et al.* 2005) ve yarıiletken nanokristal ve filmler (Liu *et al.* 2005) önemli yer tutmaktadır. Bu malzemeler arasında güçlü çizgisel olmayan soğurma gösteren malzemeler optik sınırlama için en çok tercih edilen malzemelerdir. Fitalosyaninler güçlü ardışık foton soğurucu özellikleriyle yüksek çizgisel olmayan soğurma gösterdiklerinden dolayı iyi birer optik sınırlayıcı alet olmaya aday malzemelerdir.

Bu tez çalışmasında incelenen Lutesyum merkezi atomlu sandviç yapıdaki fitalosyanin malzemesinin çizgisel olmayan optik özellikleri Z-tarama deneyi ile araştırılmıştır. İncelenen örneğin büyük çizgisel olmayan soğurma gösterdiği bulunmuştur. Bu özelliğinden dolayı farklı şiddetlerde ve farklı konsantrasyonlarda optik sınırlama özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

## 2. ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK

### 2.1 Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Optik

1875 yılında John Kerr bazı malzemelerin güçlü elektrik alan altında çift kırıcı özellik gösterdiğini bulmuştur. Bu olay Kerr elektro-optik etkisi olarak adlandırılmıştır (Wilson *et al.* 1989). 1960 senesinde Theodore Maiman tarafından lazerin icadıyla eşfazlı ve şiddetli optik ışınım üretimi hiç olmadığı kadar yüksek seviyeye erişmiştir. Lazerler tek doğrultuda ilerleyen, düzgün, eş fazlı, parlaklığı, şiddeti ve tek dalgaboyluluğu yüksek ışınlar verir. Çizgisel olmayan optik, yüksek şiddetteki ışın ile maddenin etkileşmesinden dolayı ortaya çıkan fiziksel etkileri inceleyen bir bilim dalıdır. Lazer ışınının madde ile etkileşimi ile çok sayıda yeni fiziksel olgular keşfedilmiştir.

Çizgisel optikte yani sıradan ışık kaynaklarında elektrik kutuplanma vektörü  $\vec{P}$  uygulanan optik dalğanın elektrik alanı  $\vec{E}$  ile çizgisel olarak değişmektedir.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

Burada  $\epsilon_0$  boş uzayın geçirgenliği,  $\chi$  ortamın elektriksel alınganlığıdır.

İkinci bir özellik de optik bir dalğanın soğurucu ortamda uğrayacağı şiddetteki zayıflamadır. Bu, çizgisel optikte,

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada,  $I$  ışık şiddeti,  $z$  ilerleme doğrultusu,  $\alpha$  ortamın soğurma katsayısıdır.

1960'ın başlarında atımlı yakut (*ruby*) lazerin keşfiyle yukarıda açıklanan fiziksel durumlardan farklı yeni fiziksel olaylar gözlenmiştir. 1961'de atımlı bir lazer piezoelektrik kristal bir örneğe gönderildiğinde gönderilen ışının frekansının iki katında yeni bir ışın gözlemlenmiştir. Bu olaya ikinci harmonik türetimi denmektedir (Franken *et al.* 1961). Bu olayı optik toplam-frekans türetimi (Boyd 2003), fark-frekans türetimi

(Boyd 2003), üçüncü harmonik türetimi (Boyd 2003) olayları izlemiştir. Gözlenen bu olaylar ancak denklem 2.1'deki çizgisel terimin güç serisine açılmasıyla mantıklı olarak açıklanabilir.

Kutuplanma vektörü,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \right] \quad (2.3)$$

ile verilir. Buradaki  $\chi^{(1)}$  birinci,  $\chi^{(2)}$  ikinci,  $\chi^{(3)}$  üçüncü dereceden çizgisel olmayan alinganlıktır. Genel olarak bu alinganlıklar tensörelidir.

İkinci olarak,  $a$  soğurma katsayısının giriş şiddetine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği bulunmuştur. Yüksek ışık şiddeti altında maddede doymuş soğurma (SA), ardışık foton soğurması (RSA) veya eş zamanlı olarak iki veya daha çok sayıda foton soğurması olabilir. Çoklu foton soğurması durumunda,

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 - \dots \quad (2.4)$$

olarak verilir. Burada,  $\alpha$  tek foton soğurma katsayısı,  $\beta$  iki foton soğurma katsayısı,  $\gamma$  üç foton soğurma katsayısıdır.

Ayrıca çizgisel olmayan optikte üçüncü bir olgu da kırılma indisinin sabit olmamasıdır. Merkezi simetrik veya izotropik bir ortam için kırılma indisi,

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.5)$$

biçimindedir. Burada  $n_0$  şiddetten bağımsız çizgisel kırılma indisi, ikinci terim ışının şiddetiyle orantılı kırılma indisidir. Buradaki orantı katsayısı  $n_2$ 'ye çizgisel olmayan kırılma indisi denmektedir. Eğer ışın şiddeti yeterince düşükse denklem 2.5'deki ikinci terim ihmal edilebilir. Kendiliğinden odaklama ve kendiliğinden faz değişimi, Pockels etkisi gibi olayların temelini şiddete bağlı kırılma indisi oluşturmaktadır.

Çizgisel olmayan optiğin göz önüne alınmasıyla klasik dalga denklemindeki değişiklik aşağıda verildiği gibidir. Makroskopik manyetizmanın olmadığı, iletken olmayan, elektriksel olarak nötr bir ortamda dalga denklemi,

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times E^{(0)} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E^{(0)}}{\partial t^2} = -\frac{K}{c^2} \frac{\partial^2 P^{(0)}}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

Burada,  $c = 3 \times 10^8$  m/s vakumda ışık hızı ve  $K$  hangi birim sistemini kullandığınıza bağlı olarak,

$$K = \begin{cases} (\epsilon_0)^{-1} & (\text{SI}) \\ 4\pi & (\text{cgs}) \end{cases}$$

ifadeleri ile verilen bir sabittir.

Işığın şiddeti yeterince büyükse (örn. lazer) toplam kutuplanma

$$P^{(0)} = P_L^{(0)} + P_{NL}^{(0)} \quad (2.7)$$

Burada  $P_L^{(0)}$  çizgisel,  $P_{NL}^{(0)}$  çizgisel olmayan kutuplanmadır. Çizgisel kutuplanma eşitliğin sol tarafına alındığında görülür ki çizgisel olmayan kutuplanmanın ihmal edildiği çizgisel durumda dalga denklemi homojendir. Buradan, çizgisel olmayan kutuplanmanın bir kaynak gibi davranarak homojen olmayan durum yarattığı görülür.  $\partial^2 \bar{P}^{(NL)} / \partial t^2$  sıfırdan farklı olduğunda yükler ivmeli hareket yapacaktır ve Larmor'un teoreminden de bilindiği gibi ivmeli yükler elektromagnetik ışımaya yapar. Dolayısıyla gelen ışının frekansı malzeme içinde değişebilir, yeni frekansta ışınlar oluşabilir.

Çizgisel olmayan optiğin kaynağı elektronik olduğu durumda, çizgisel olmayan alınganlıkların derecesini ve dolayısıyla çizgisel alınganlık ile arasındaki farkı tayin etmek için kabaca bir hesap yapılabilir. Uygulanan optik elektrik alan  $\bar{E}$ , atomik elektrik alan  $\bar{E}_{at} = e/a_0^2$  derecesinde olduğunda ikinci dereceden kutuplanma tensörü  $\bar{P}^{(2)}$ 'nin birinci dereceden kutuplanma tensörü  $\bar{P}^{(1)}$ 'le karşılaştırılabilir olması beklenir. Burada  $e$

elektrik yükü,  $a_0$  hidrojen atomunun Bohr yarıçapıdır. Buradan  $E_{at}=2 \times 10^7$  statvolt/cm bulunur. Rezonant olmayan uyarma altında  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(1)}/E_{at}$  mertebesinde olacaktır.  $\chi^{(1)}$  tek haneli olduğundan  $\chi^{(2)} \sim 1/E_{at}$  'dan  $\chi^{(2)} \approx 5 \times 10^{-8}$  esu bulunur. Benzer şekilde  $\chi^{(3)}$  de  $1/E_{at}^2$  'den  $\chi^{(3)} \approx 3 \times 10^{-15}$  esu çıkar. Ölçülen  $\chi^{(2)}$  ve  $\chi^{(3)}$  değerleriyle bu değerler kıyaslandığında bu varsayımın oldukça doğru olduğu görülmüştür.

Şiddetin kırılma indisinin bir fonksiyonu olmasının sonucu olarak, malzemenin çizgisel olmayan tepkisiyle, içinden geçen ışının ilerleme doğrultusu boyunca özelliklerini değiştirebilir. İnce bir çizgisel olmayan ortama gelen Gaussien dağılımlı bir dalga, denklem 2.5'de verilen bir indis değişimi görecektir.

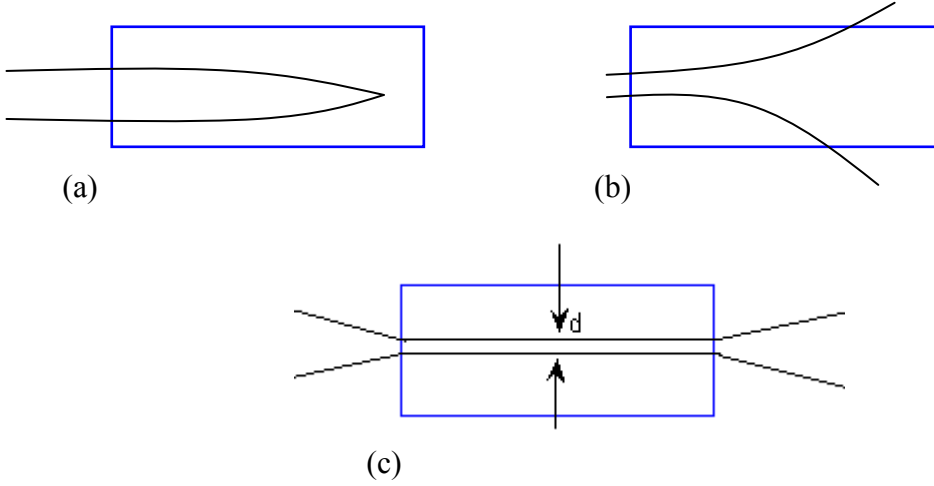
$$n = n_0 + n_2^I I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right) \quad (2.8)$$

Kırılma indisinin şiddete bağlı olmasının sonuçlarından bir tanesi kendiliğinden odaklanma (*self-focusing*) veya kendiliğinden açılmadır (*self-defocusing*). Bu olay düzgün olmayan, enine şiddet dağılımlı bir ışın,  $n_2$ 'si pozitif bir ortamdan geçerken gözlenir. Bu koşullar altında malzeme pozitif bir mercek gibi davranır ve malzemeye gelen ışınlar bir noktada toplanır. Bu durum, ışın Gaussien dağılımlı olduğunda, ışının merkezindeki şiddetin fazla olmasından ötürü daha büyük bir kırılma indisi görmesinden kaynaklanır. 'Kendiliğinden' denmesinin sebebi ışının malzemenin çizgisel olmayan tepkisiyle 'kendi' özelliklerini değiştirmesindedir. Malzemenin şiddete bağlı kırılma indeksindeki değişim negatif ( $n_2 < 0$ ) ise merkezdeki kırılma indisi demet kenarındaki kırılma indisinden az olacaktır. Bu durumda ise malzeme gelen ışık demetini açıcı bir özellik gösterecektir. Buna kendiliğinden-açılma (*self-defocusing*) denir.

Diğer bir fiziksel olay da ışının 'kendiliğinden-tuzağa düşmesi' dir (*self-trapping*). Bu durumda ışın kendiliğinden-odaklama olayı (ışını kapar) ve kırınım olayının (ışını açar) dengeye gelmesi ile sabit bir çapta yoluna devam eder. Kendiliğinden-tuzağa düşme, ancak ışının gücü denklem 2.9'da tanımlanan kritik güce eşitse meydana gelir.

$$P_{cr} = \frac{\pi(0.61)^2 \lambda_0^2}{8n_0 n_2} \quad (2.9)$$

Burada  $\lambda_0$  lazer ışınının vakumdaki dalga boyudur. Kendiliğinden odaklama ise ancak ışının gücü  $P_{cr}$ 'den daha büyük olduğunda gözlenmektedir.



Şekil 2.1 Işığın 'kendiliğinden' oluşan özelliklerinin gösterilmesi  
a. Işığın kendiliğinden-odaklanması b. Işığın kendiliğinden-açılması c. Işığın kendiliğinden-tuzağa düşmesi

## 2.2 Çizgisel Olmayan Soğurma

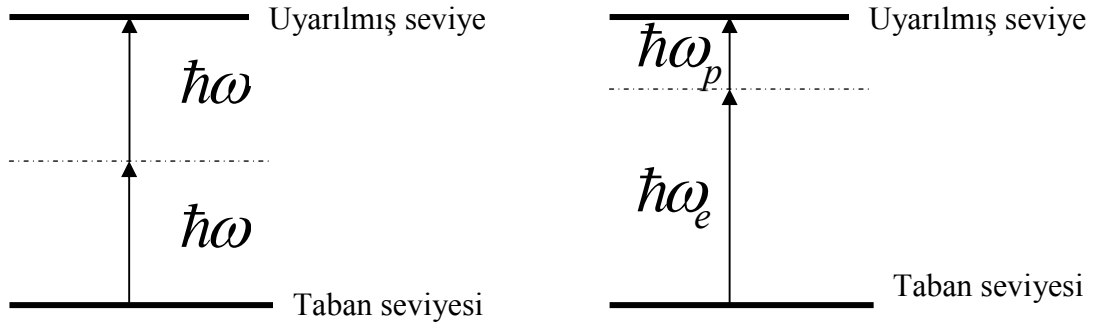
Çizgisel olmayan soğurma, şiddete veya enerji yoğunluğuna bağlı olarak malzemenin geçirgenliğinde değişim yaratır. Çeşitli çizgisel olmayan soğurma mekanizmaları vardır. Lazerin icadından bu yana çok çeşitli malzemelerde eşzamanlı iki foton soğurmasının görülmesinin yanında çoklu foton soğurmasının ( $>2$ ) görülmesi de geniş çapta araştırılmıştır. Buna ek olarak şiddetli lazer ışınlarının yarattığı atom ve molekül sayılanma değişimi şiddetle birlikte azalan (doymuş) veya artan (ardışık foton soğurması) soğurmaya yol açabilmektedir (Boyd 2003, Tutt *et al.* 1993).

Çizgisel olmayan soğurmanın bilim ve teknolojide önemli uygulamaları vardır (çizgisel olmayan spektroskopi, optik sınırlama gibi) .



### 2.2.1 İki foton soğurması

İki foton soğurmasındaki (TPA) iki olası durum Şekil 1.2’de gösterilmiştir. Birincisinde  $2\omega$  frekansında rezonant bir ortamda  $\omega$  frekansında titreşen iki foton soğurulmaktadır. İkinci durumda  $\omega_e$  ve  $\omega_p$  frekanslarında iki optik alan mevcuttur. Birinci alanda  $\sim\omega_e$ , ikinci alanda  $\sim\omega_p$  frekanslı fotonlar soğurulacaktır. ‘e’ alt indisli ilk alan pompalama veya uyarma ışını, ‘p’ alt indisli olan da gözlem ışını olarak düşünülebilir. Her iki durumda da ara seviye gerçek değildir, sanaldır. Dolayısıyla sistemde bu geçişlerin olabilmesi için iki foton eş zamanlı olarak soğurulmalıdır. Uyarılmış durum soğurması iki foton soğurmasından farklı olup (eşzamanlı değil), kesim 2.2.2, 2.2.3 2.2.4 ve 2.2.5’de anlatılacaktır.



Şekil 2.2 İki foton soğurmasının şematik diyagramı  
a. TPA b. Uyarma-gözlem TPA

Tek ışınla iki foton soğurmasında (Şekil 2.2 a) çizgisel olmayan soğurma ani şiddetin karesiyle orantılıdır.

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.10)$$

İki foton soğurma (TPA) katsayısı  $\beta$  malzemeyi karakterize eden makroskopik bir parametredir. Moleküler TPA özelliğini gösteren TPA soğurma tesir kesiti  $\sigma$  da sıkça kullanılmaktadır.  $\sigma$  ve  $\beta$  arasındaki ilişki,  $N$  sistemdeki molekül sayısı yoğunluğu,  $\hbar\omega$  gelen fotonların enerjisi olmak üzere,

$$\sigma_2 = \frac{\hbar\omega\beta}{N} \quad (2.11)$$

olarak verilir. TPA katsayısı  $\chi^{(3)}$ 'ün sanal kısmıyla ilişkilidir.

### 2.2.2 Ardışık foton soğurması

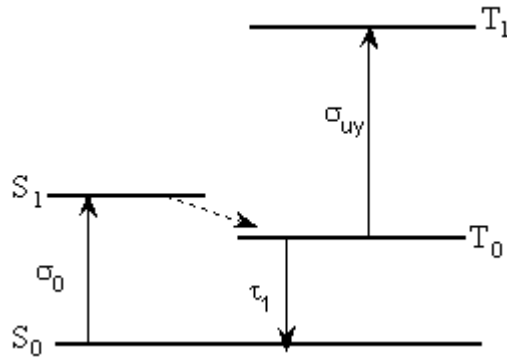
Ardışık foton soğurması (RSA) kısaca iki adımlı, ardışık tek-foton soğurma işlemidir. Ortamın gelen lazer ışığının enerjisine eşit enerji aralıklı çizgisel soğurması olduğu varsayılarak, RSA süreci üç enerji seviyeli bir model ile açıklanabilir. Belirli miktar molekül tabandan üst enerji seviyesine uyarılsın. İkinci seviyedeki sayılanma, şiddet, bir ve ikinci seviyeler arasındaki soğurma ve taban seviyesindeki moleküllerin sayısına bağlıdır  $N_2 \sim \sigma_{12}.I.N_1$ .

Eğer ikinci seviyeden üçüncü seviyeye olan soğurma katsayısı  $\sigma_{23}$ , birinci seviyeden ikinci seviyeye soğurma katsayısı  $\sigma_{12}$ 'den büyükse, moleküller ikinci enerji seviyesinden üçüncü seviyeye çizgisel olmayan bir geçiş yapabilirler. Bu durumda ardışık foton soğurması gözlenir. Uyarılmış durum tesir kesiti taban durumundakinden ne kadar büyükse ve uyarılmış durum ömrü ne kadar uzunsa çizgisel olmayan soğurma da o kadar daha etkindir.  $N_2 \sim \sigma_{12}.I.N_1$  olduğuna göre şiddet arttıkça  $N_2$  artmakta ve ardışık foton soğurması daha çok önem kazanmaktadır. Basit olarak  $N_1 \gg N_2$  ve  $N_3 \sim 0$  olduğu düşünülebilir. Böyle bir durumda şiddetteki azalma,

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}(N_1 - N_2)I(z) - \sigma_{23}N_2I(z) \quad (2.12)$$

ile verilir. Buradaki  $\sigma_{23}$  uyarılmış durum soğurma tesir kesitidir. Fitalosyaninlerde ve türevlerinde ilk uyarılmış singlet seviyenin ömrü  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  saniyedir.  $\sigma$ , lazer atım süresi ilk singlet uyarılmış seviyenin ömründen daha kısa ise singlet-singlet soğurma tesir kesitine (pikosaniye veya femtosaniye atımlı ise), atım süresi ilk singlet uyarılmış seviyenin ömründen uzun ise (nanosaniye atımlı) ve sistem içi geçiş kısa ise triplet-triplet soğurma tesir kesitine karşılık gelir.

Şekil 2.3’de  $S$  singlet seviyeleri,  $T$  triplet seviyeleri temsil etmektedir. Molekül  $S_1$ ’e uyarıldıktan sonra tekrar taban seviyesine dönebilir, ek bir foton soğurmasıyla  $S_2$  seviyesine uyarılabilir veya en düşük triplet seviye  $T_0$ ’a sistem içi geçiş yapabilir. Ağır metal atomlarında (örn. fitalosyaninlerde merkezi atom ağırsa) spin yörünge etkileşmesi ile yasak olan sistem içi geçiş artırılabilir.  $T_0$  seviyesinin ömrü oldukça uzundur. Dolayısıyla atom ve moleküller taban seviyesi  $S_0$ ’a dönmeden daha bir çok foton soğrularak  $T_1$  seviyesine uyarılabilir.



Şekil 2.3 Triplet seviyeler arasında uyarılmış soğurmanın gerçekleştiği dört enerji seviyeli model

Uyarılmış seviyenin ömrü gelen ışının atım süresinden daha uzunsa soğurma ve kırılma indisindeki değişimler enerji yoğunluğuna ( $J/cm^2$ ) bağlıdır, şiddete bağlı değildir. Dolayısıyla uzun üst seviye ömrüne sahip malzemelerde şiddetten ziyade enerji yoğunluğu sınırlanmaktadır (optik sınırlama, bakınız kesim 2.3). Optik aletlere gelebilecek hasar enerjiye bağlı olacağından enerjiyi sınırlamak daha istenen bir özelliktir (Shirk 2000). Çünkü lazerin atım süresi bilinmeyebilir veya değişebilir.

RSA mekanizmasına ve RSA’dan kaynaklanan ısıl mercek ve saçılma etkilerine dayanan üç çeşit malzeme tipi vardır. Bu malzemeler (i) organik boya çözeltileri ve katkı katılar (ii) fulleren çözeltileri (iii) organometalik bileşikler ve metal kümeleşmiş bileşiklerdir. Fitalosyaninler organometalik bileşiklerdir. 532 nm’de nanosaniye (ns) ve pikosaniye (ps) lazer altında RSA mekanizması ile optik sınırlama yapmaktadırlar (Örn. Flaherty *et al.* 2003 (ns), Chen *et al.* 2003 (ps)).

### 2.2.3 Serbest taşıyıcı soğurması

Yarıiletkenlerde çizgisel soğurma ile üretilen serbest taşıyıcılar, fononlar yardımıyla iletkenlik bandındaki daha yüksek seviyelere soğurulabilir. Bu süreç “serbest taşıyıcı soğurması” olarak adlandırılır (Sutherland 2003).

Bu durumda şiddetteki azalma,

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \sigma_c N_c(I) I \quad (2.13)$$

ile verilir.  $N_c(I)$  şiddete bağlı taşıyıcı yoğunluğu,  $\sigma_c$  serbest taşıyıcı soğurma tesir kesitidir. Özellikle yarıiletkenlerde, kırmızıaltı dalgaboylarında lazer ışını altında serbest taşıyıcı soğurması önem kazanır.

### 2.2.4 İki foton yardımcı uyarılmış durum soğurması

Bir malzeme etkin TPA yapıyorsa TPA'nın olduğu seviyeden daha üst seviyelere uyarılmış durum soğurması olabilir. Bu durum çok atomlu moleküllerde ve yarıiletkenlerde gözlenmiştir (Sutherland 2003). Bu durumda şiddetteki yola bağlı değişim,

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \sigma NI \quad (2.14)$$

ile verilir. Burada  $\alpha$  safsızlıkların yarattığı çizgisel soğurma katsayısıdır.

### 2.2.5 Doymuş soğrulma

Buraya kadar, ışığın şiddeti arttıkça iki foton, ardışık foton veya serbest taşıyıcı soğurmasıyla soğurmanın artacağı görüldü. Fakat ışığın şiddeti arttıkça soğurma

katsayısı azalabilir de. Bu durum üst uyarılmış seviyenin doyuma gitmiş olmasından (dolmasından) dolayı gözlenir.

Hercher *et al.* (1967) üç enerji seviyesiyle doymuş soğurmanın genel bir analizini yapmıştır. Durağan durum yaklaşımı altında yani atım süresi boyunca enerji seviyelerinin sayılanmasının sabit kaldığı durumda (seviyelerin ömürleri atım süresinden kısa olmalıdır), ölçülen soğurma katsayısı  $\alpha$ 'nın giriş şiddeti  $I$ 'ya bağlılığını  $I_{Sat}$  cinsinden çıkarmıştır.

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_S}} \quad (2.15)$$

Burada,  $\alpha_0$  çizgisel soğurma katsayısı,  $I_S$  doyumun olduğu şiddettir.  $I_S$  denklem 2.15'den görüldüğü gibi, soğurma katsayısının çizgisel değerinin yarısına düştüğü noktadaki şiddettir.

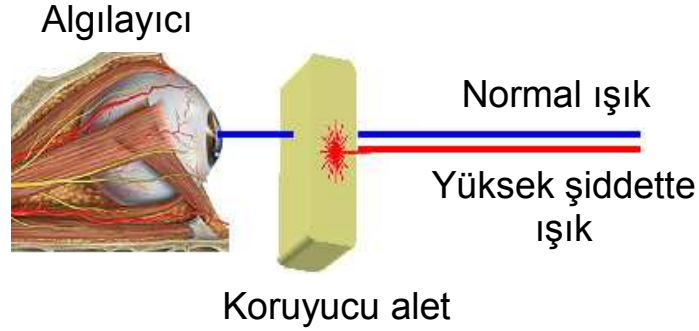
### 2.3 Optik Sınırlama

Güçlü lazer kaynaklarının geliştirilmesiyle birlikte insan gözünü, algılayıcıları ve bazı optik elemanları bu şiddetli ışıktan koruma gereği doğmuştur. Bu yüzden gelen şiddetli ışığı belli bir sınırın üzerinde karşı tarafa geçirmeyen, yani optik sınırlama yapan aletlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu aletler mekanik aksam ile yapılabilir. Fakat bu tür aletlerin ışını kesme hızı yeterince hızlı (~ms derecesinde) olamaz. Daha hızlı bir mekanizmaya ihtiyaç vardır. Bu da ancak çizgisel olmayan optik bir malzeme kullanılarak yapılabilir. Bu amaçla, çizgisel olmayan optik özellik gösteren malzemelerin optik sınırlayıcı özellikleri yoğun olarak araştırılmaya başlanmıştır (Tutt and Boggess 1993).

#### 2.3.1 Optik sınırlayıcı alet

Optik sınırlayıcılar gelen ışığın şiddetiyle değişen bir geçirgenliğe sahiptirler. İdeal bir optik sınırlayıcı alet, güvenli dalgaboyu ve şiddet aralığında tamamen geçirgen

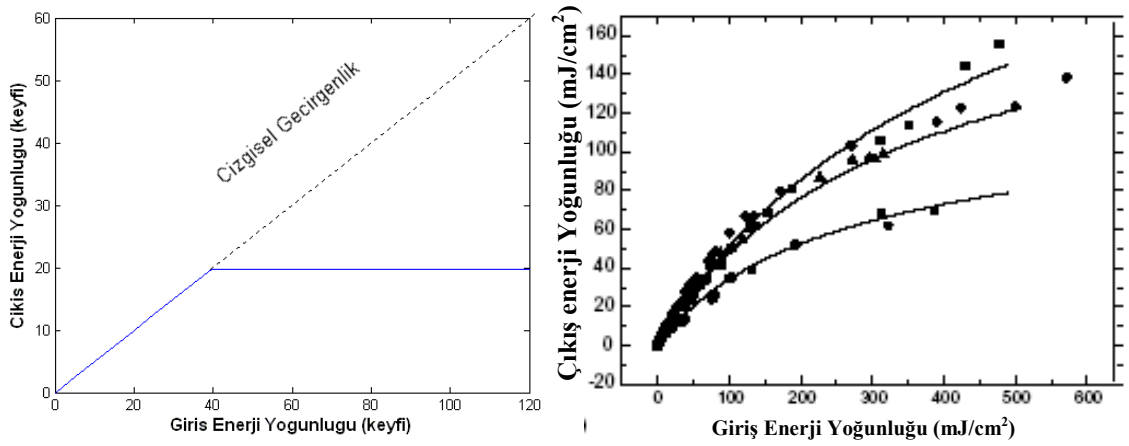
olmalıdır. Güvenlik sınırının üstünde gelen ışığı ise güvenlik sınırındaki şiddete indirmelidir. Diğer bir anlatımla, şiddete bağlı geçirgenlik geçen ışık şiddetine bir sınır koymalı, böylece geçen ışık şiddeti her zaman belirli bir maksimum değerinin altında olmalıdır.



Şekil 2.4 Bir optik sınırlayıcı

Şekil 2.4’de algılayıcı bir insan gözü ise, gözün retinasının hasar eşiği  $3 \mu\text{J}$ ’dur. İdeal bir optik sınırlayıcının çalışması Şekil 2.5.a’da gösterilmiştir. Düşük şiddet veya enerji yoğunluğunda örnek çizgisel geçirgenlik gösterir. İki foton soğurucu gibi bazı malzemelerde geçirgenlik 100%’e yakın olabilir. Bunun yanında RSA malzemeleri belirli bir miktarda çizgisel soğurmaya ihtiyaç duyarlar. Bir kritik şiddet veya eşik değerinden sonra ideal bir sınırlayıcıda geçirgenlik ani olarak değişir. Algılayıcının hasar eşiğinden daha düşük bir enerjide çıkış bir değerinde sabitlenir. Bu kritik noktaya aletin sınırlayıcı eşiği denir.

Gerçek bir malzemede, Şekil 2.5.b, bu geçiş bu kadar ani değildir. Dolayısıyla sınırlayıcı aletin eşik değeri açık olarak görülemez. Çıkış belirli bir değerinde sabitlenmez. Bu durumda sınırlayıcı eşik, geçirgenliğin çizgisel değerinin %50’sine eriştiği noktadaki giriş enerji yoğunluğu olarak tanımlanır. Optik sınırlayıcılar enerjiye bağlı optik anahtarlar olarak düşünülebilir. Bu anahtarlar  $F \ll F_S$  iken yüksek geçirgenlik,  $F > F_S$  iken düşük geçirgenliğe sahiptirler (Burada  $F$ , enerji yoğunluğu,  $F_S$  enerji yoğunluğunun doyum değeridir.).



Şekil 2.5 a. İdeal bir optik sınırlayıcı b. Gerçek bir optik sınırlayıcı

Bir optik sınırlayıcı geniş bir giriş enerji veya şiddet aralığında koruma sağlamalıdır. Optik sınırlayıcı malzemenin etkin bir optik sınırlama yapacağı maksimum giriş enerji değeri tanımlanır. Bu değer sınırlayıcı eşik değerine bölümü sonucu çıkan sonuç, sınırlayıcının dinamik aralığı olarak isimlendirilir.

Optik sınırlayıcıda istenen iki özellik düşük sınırlayıcı eşik ve geniş dinamik aralıktır. Buna ek olarak sınırlayıcı aletin genelde değişik atım sürelerine karşı cevap vermesi gerektiğinden, hızlı bir optik tepkisi olması istenir. Optik algılayıcılar geniş spektral aralıkta geçirgenlik bandlarına sahip olduklarından, aletin tepkisi geniş bir band aralığında etkin olmalıdır. Bir optik sınırlayıcı alette olması gereken diğer özellikler, yüksek çizgisel geçirgenlik, korunan tüm dalgaboyu aralığında etkinlik, yüksek hasar eşiği, çevre şartlarına karşı dayanıklılıktır.

Optik sınırlamaya neden olan en temel mekanizmalar ardışık iki foton soğurması (RSA), iki foton soğurması (TPA) ve çizgisel olmayan kırılma ve saçılmadır. Bu mekanizmalara ek olarak ısısal etkiden dolayı oluşan kırılma indisi değişimi de optik sınırlamaya katkıda bulunabilir. Fakat pratik uygulamalar açısından ısısal katkının en az düzeyde olması istenir. Literatürde optik sınırlama özelliği gösteren çeşitli malzemeler vardır. Bunlara örnek olarak fullerenler (Bindhu *et al.* 2000), fitalosyaninler ve porpinler (Calvete *et al.* 2001), karbon nanotüpler (Xu *et al.* 2004), yarıiletken malzemeler (Li *et al.* 2005), bazı organik moleküller (He *et al.* 1995) verilebilir. Bu malzemelerdeki optik sınırlama mekanizmaları, fullerenler, fitalosyaninler ve

porpinlerde RSA, yarıiletken malzemelerde iki foton soğurması, karbon nanotüplerde çizgisel olmayan saçılma (Li *et al.* 2005) şeklindedir.



### 3. KURAMSAL TEMELLER

Malzemeler şiddetli lazer ışını altında ikinci veya üçüncü dereceden çizgisel olmayan tepki gösterebilirler. Bunlar ikinci harmonik türetimi, toplam veya fark frekans türetimi, çizgisel olmayan kırılma, çizgisel olmayan soğurma veya üçüncü harmonik türetimi olabilir. Bu tepkileri ölçen çeşitli deneysel yöntemler vardır. SHG deneyi ikinci dereceden çizgisel olmayan optiksel tepkileri; Z-tarama tekniği, OKE yöntemi, DFWM yöntemi, THG deneyi, EFISH deneyi üçüncü dereceden çizgisel olmayan optiksel tepkileri ölçmek için kullanılan yöntemlere örnek verilebilir. Bu tez kapsamında malzemelerin üçüncü dereceden çizgisel olmayan tepki ile ilişkili çizgisel olmayan kırılma ve soğurma katsayıları, son yıllarda en çok kullanılan deneysel yöntemlerden biri olan Z-tarama tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

#### 3.1 Z-Tarama Tekniği

Z-tarama tekniği malzemelerin üçüncü dereceden optik alınganlıklarını ( $\chi^{(3)}$ ) bulmak için kullanılan standart, duyarlı ve basit bir deneysel yöntemdir. 1989 yılında Sheik-Bahae tarafından geliştirilmiştir. Z-tarama tekniği ile çizgisel olmayan soğurma veya kırılmanın hem büyüklüğü hem de işareti belirlenebilir.

Malzemelerin üçüncü dereceden alınganlıkları kompleks bir ifade olup çizgisel olmayan kırılmaya ve soğurmaya bağlıdır. Çizgisel olmayan kırılma üçüncü dereceden alınganlığın gerçel kısmını, çizgisel olmayan soğurma ise sanal kısmını oluşturmaktadır.

$$\chi^{(3)} = \chi_g^{(3)} + i\chi_s^{(3)} \quad (3.1)$$

Burada  $\chi^{(3)}$  üçüncü dereceden optik alınganlık,  $\chi_g^{(3)}$  üçüncü dereceden optik alınganlığın gerçel kısmı ve  $\chi_s^{(3)}$  üçüncü dereceden optik alınganlığın sanal kısmıdır.

$\chi_g^{(3)}$  MKS biriminde çizgisel olmayan kırılma indisi  $\gamma$ 'ya ( $\text{m}^2\text{W}^{-1}$ ) 'ya,

$$\chi_g^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma \quad (3.2)$$

$\chi_s^{(3)}$  da iki foton soğurma katsayısı  $\beta$  ( $\text{cmW}^{-1}$ )'ya

$$\chi_s^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (3.3)$$

şeklinde bağlıdır. Burada,

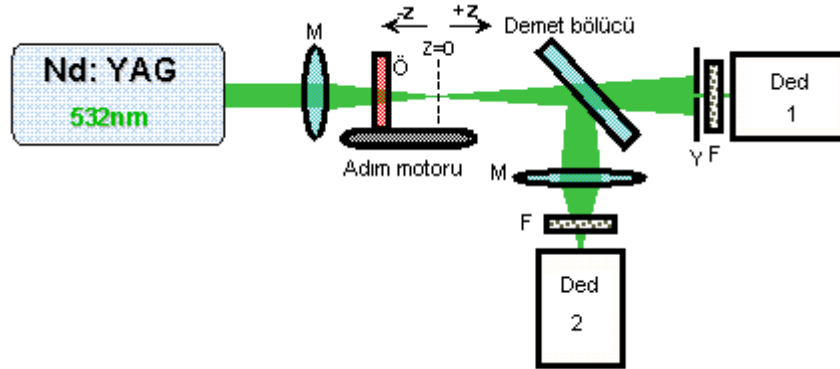
$n_0$ : Çizgisel kırılma indisi

$\epsilon_0$ : Serbest uzayın elektriksel geçirgenliği

$c$ : Boşluktaki ışık hızı

$\omega$ : Işının açısal frekansı olarak verilir.

Z-tarama tekniği açık yarı Z-tarama tekniği ve kapalı yarı Z-tarama tekniği olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Açık yarı Z-tarama tekniğinde malzemenin çizgisel olmayan soğurması, kapalı yarı Z-tarama tekniğinde ise malzemenin çizgisel olmayan kırılması incelenmektedir. Şekil 3.1'de Z-tarama tekniği deney düzeneği görülmektedir. Bu deney düzeneğinde, örnekten çıkan ışın demet bölücü ile ikiye bölünmüştür. Z-tarama deneyinde lazer ışını mercek tarafından odaklandırılarak örneğe gönderilir. Örnek çizgisel bir hareket düzlemi üzerinde odak boyunca hareket ettirilerek, farklı ışık şiddetlerine maruz bırakılır. Demet bölücünden geçen ışın kapalı yarı, yansıyan ışın ise açık yarı Z-tarama deney düzeneğinde kullanılmaktadır.



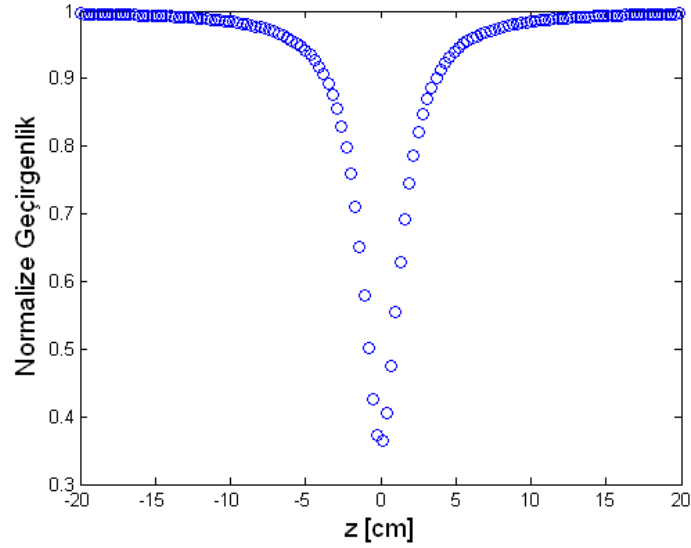
Şekil 3.1 Z-tarama deney düzeneği

(M: Mercek, F: Filtre, Ö: Örnek, Y: Yarı, F: Filtre, Ded: Dedektör'ü göstermektedir.)

### 3.1.1 Açık yarık Z-tarama tekniği

Açık yarık Z-tarama tekniğinde örnekten geçen ışın demetinin tümünün bir mercek ile toplanarak dedektöre ulaşması sağlanır.

Örnek merceğe yakın bölgelerde hareket etmeye başladığında ışık şiddeti az olduğundan sadece çizgisel soğurma olur. Örnek odak noktasına yaklaştığında ışık şiddeti arttığından dolayı çizgisel soğurmanın yanına bir de çizgisel olmayan soğurma eklenecektir. Böylece dedektörde okunan şiddet azalacaktır. Örnek odak noktasından uzaklaşmaya başladığında şiddet tekrar azalmaya başlayacak ve sonunda yine sadece çizgisel soğurma görülecektir. Bu deneyde dedektörde okunan ışık şiddetinin değişimi Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Açık yarık Z-tarama grafiği

### 3.1.2 Açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlamaya geçiş

Bir malzemenin optik sınırlama özelliği iki türlü belirlenebilir. Bunlardan ilki optik sınırlama deneyi yapmak, ikinci yol da deney yapmadan açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlama grafiğine geçmektir.

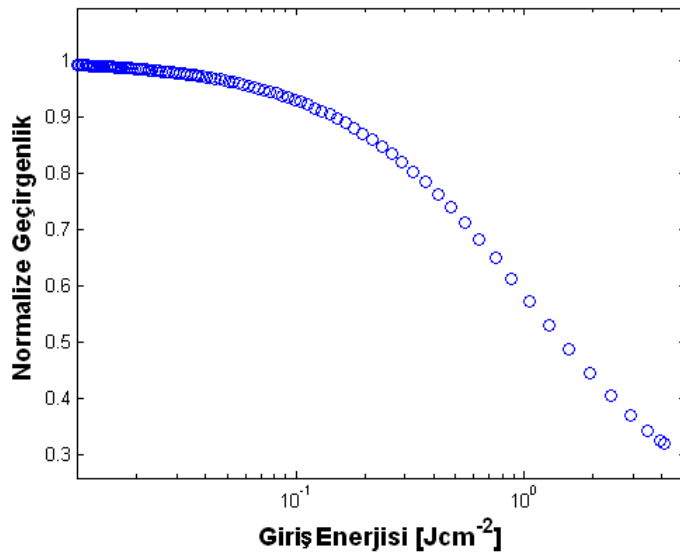
Optik sınırlama deneyinde bir kutuplayıcı–yarım dalga plakası kombinasyonu veya filtrelerle değişen ışın şiddetleri malzemeye gönderilir. Malzeme odak etrafında yanmayacak şekilde çizgisel olmayan tepkinin maksimum görüleceği yere yerleştirilir. Malzemedен çıkan ışık şiddeti enerji-metre veya dedektör ile ölçülür.

Optik sınırlama deneyine ihtiyaç olmadan da duyarlı bir biçimde malzemenin optik sınırlayıcı özelliği açık yarık Z-tarama tekniği verileri kullanılarak bulunabilir. Bu çalışmada bu yol izlenmiştir. Bunun için açık yarık Z-tarama grafiğinin yarısı, yani odaktan önceki kısmı alınıp, her z konumunda ışının yarıçapı 3.4 ifadesi ile bulunmuştur.

$$\omega_z = \omega_0 \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

Burada,  $z_0$  ışının kırınım uzunluğudur ( $k\omega_0^2/2$ ).

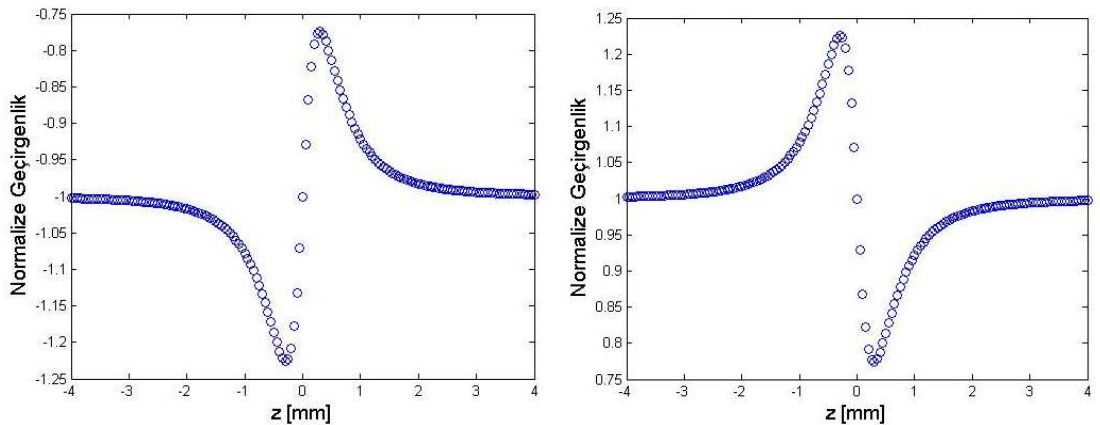
Buradan tarama eksenini üzerindeki her nokta için örnek üzerine düşen enerji yoğunluğu elde edilir. Şekil 3.3'te, Şekil 2.3'teki optik sınırlama grafiğine özdeş bir optik sınırlama grafiği görülmektedir. Örnekten çıkan ışının enerjisi örneğe giren ışının enerjisine bölünerek geçirgenlik bulunmuştur. Çizgisel soğurmanın etkisini deney verilerinde görmemek, yalnız çizgisel olmayan tepkiyi görmek için geçirgenlik başlangıç değerine bölünerek 1'e normalize edilmiştir.



Şekil 3.3 Optik sınırlama grafiği

### 3.1.3 Kapalı yarık Z-tarama tekniği

Kapalı yarık Z-tarama deneyinde örnekten geçen ışının orta kısmı mercekten uzak bir konuma yerleştirilen dairesel ince bir yarıktan geçirilerek dedektöre ulaşır. Örneği z eksenini boyunca hareket ettirerek malzemenin konuma bağlı göstereceği geçirgenlik incelenirse, başlangıçta malzeme merceğin hemen önünde olduğundan ışık şiddeti azdır. Çizgisel olmayan bir tepki görülmeyecektir. Malzeme odak noktasına yaklaştığında çizgisel olmayan tepki göstermeye başlar. Malzemenin pozitif ( $n_2 > 0$ ) çizgisel olmayan bir kırılma indisine sahip olduğunu varsayalım. Malzeme ince kenarlı bir mercek gibi davranarak, mercek tarafından toplanan ışığı kendisi de toplamaya başlar. Başlangıçta  $z = 0$ 'da bulunan odak noktası malzemeye yaklaşır ve ışın bu noktadan itibaren açılmaya başlar. Bu durumda yarığa ulaşan ışın demetinin alanı artar. Alan arttığı için yarıktan süzülerek dedektöre ulaşan ışığın şiddeti azalır. Malzeme odak noktasının hemen sağına vardığında da yine ince kenarlı bir mercek gibi davranarak, açılmakta olan ışığı toplamaya başlar. Böylece yarık üzerine düşen ışık demetinin alanı azalır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışığın şiddeti artar. Bu durumda normalize geçirgenlik-konum grafiklerinde önce çukur sonra da tepe görünür (Şekil 3.4.a). Malzeme negatif çizgisel olmayan kırılma indisine sahip olursa, yüksek şiddet altında kalın kenarlı bir mercek gibi davranarak gelen ışığı açmaya başlayacaktır. Dolayısıyla önce tepe, daha sonra çukur görülecektir (Şekil 3.4.b).



Şekil.3.4 a. Negatif, b. pozitif kırılma indisli örneklere ait kapalı yarık Z-tarama grafikleri

Malzemenin sadece üçüncü dereceden çizgisel olmayan optik tepki gösterdiği varsayıldığında, şiddete bağlı olarak kırılma indisindeki değişim

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2}|E|^2 = n_0 + \gamma I \quad (3.5)$$

ile verilir. Burada ,

$n_2$ : CGS birim sisteminde çizgisel olmayan kırılma indisi, birimi esu

$\gamma$ : MKS birim sisteminde çizgisel olmayan kırılma indisi, birimi  $m^2/W$

$E$ : Uygulanan lazer ışınının pik elektrik alanı (cgs)

$I$ : Uygulanan lazer ışınının şiddeti (MKS)

$n_2$  ile  $\gamma$  arasındaki ilişki

$$n_2 = (cn_0/40\pi)\gamma \quad (3.6)$$

ile verilir.

## 3.2 Z-Tarama Tekniği Deneysel Verilerinin Analizi

Z-tarama tekniği deney verilerinin fit edilmesinde açık ve kapalı yarık Z-tarama teknikleri için çizgisel olmayan soğurmaya veya kırılmaya etki eden mekanizmaların tipine uygun fit denklemleri kullanılmaktadır.

### 3.2.1 Giriş

Odak noktasındaki yarıçapı  $\omega_0$  olan ve  $z$  doğrultusu boyunca ilerleyen bir Gaussien dalgaının elektrik alanı;

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\omega(z)^2} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\phi(z,t)} \quad (3.7)$$

olarak verilir. Burada,

$E_0(t)$ : Odaktaki ( $z=0$ ) elektrik alan

$\omega_0$ : Işın belindeki ışın yarıçapı

$\omega(z)$ : Işın yarıçapı

$R(z)$ : Dalga cephelerinin eğrilik yarıçapları

$k$ : Dalga vektörü ( $k = 2\pi/\lambda$ ) ile verilir.

$e^{-i\phi(z,t)}$  terimi radyal olarak düzenli faz değişimlerini içermektedir. Işın yarıçapı, ışının şiddet profilinin maksimum değerinin  $1/e^2$ 'sine (%13.5) düştüğü noktanın ışın ekseninden olan uzaklığıdır.

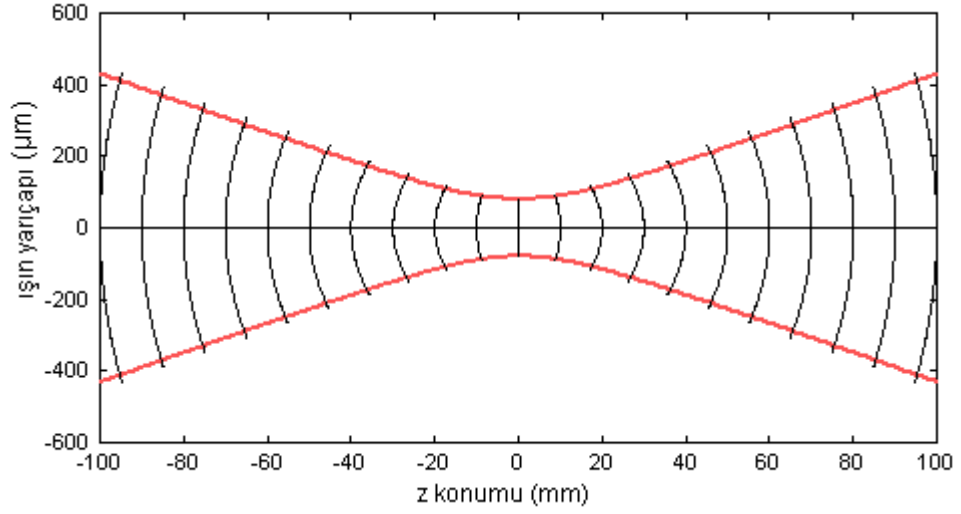
Işın yarıçapı ilerleme doğrultusu boyunca 3.4. denklemleri ile verildiği gibi değişmektedir. Buradaki  $z_0$  demetin kırınım uzunluğu veya diğer bir ifadeyle Rayleigh uzunluğudur. Rayleigh uzunluğu ışının önemli derecede açılmadan ne kadar yol gidebileceğinin bir ölçüsüdür ve 3.8 bağıntısı ile tanımlanmaktadır:

$$z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2} \quad (3.8)$$

Dalga cephelerinin eğrilik yarıçapları da Rayleigh uzunluğu cinsinden,

$$R(z) = z\left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right) \quad (3.9)$$

ile verilmektedir. Şekil 3.5'de odaklanarak ilerleyen bir Gaussien dalganın ışın yarıçapı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.5 +z doğrultusunda ilerleyen Gaussien dalganın ışın yarıçapı

### 3.2.2 İnce örnek yaklaşımı

Kapalı yarık ve 3.2.3. ve 3.2.4 kesimlerinde açıklanacak olan açık yarık ve optik sınırlama fit denklemleri “ince örnek yaklaşımı” altında geçerlidir.

Malzeme içerisindeki kırınım veya çizgisel olmayan kırılmadan kaynaklanan ışın yarıçapındaki değişimler ihmal edilecek kadar örnek uzunluğu küçük ise, “ince örnek yaklaşımı” (SVEA yaklaşımı) uygulanabilir. Burada bu yaklaşımın nasıl olduğu değil, hangi koşullarda geçerli olduğu anlatılmıştır. İnce örnek yaklaşımının uygulanabilmesi için çizgisel kırınım için  $L < z_0$ , çizgisel olmayan kırılma için  $L \ll z_0 / \Delta\varphi(0)$  şartı sağlanmalıdır. Çoğu Z-tarama deneylerinde  $\Delta\varphi$  küçük olduğundan ikinci şart zaten karşılanmaktadır (Bahae 1990) .

İnce örnek yaklaşımına uygun örnekler için  $\pm z_0$  mesafesi taranarak Z-tarama deneyi ile ilgili bütün teorik bilgi elde edilebilir. Fakat malzemenin yüzeyinde veya ışın profilinde düzgünlük olduğu durumda grafiği daha iyi yorumlayabilmek için örnek  $\square \pm 5z_0$  aralıkta taranmalıdır (Stryland 1998).



İnce örnek yaklaşımı açık ve kapalı yarı fit denklemlerinin çıkarılışını basitleştirmektedir. Elektrik alanın fazı  $\sqrt{I}$  ve genliği  $j$ ,  $z'$ ' nün fonksiyonu olarak bir çift basit denklemle ifade edilmektedir. Bunlar,

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta\varphi}{dz'} &= \Delta n(I)k \\ \frac{dI}{dz'} &= -\alpha(I)I\end{aligned}\tag{3.10}$$

denklemleri ile verilirler. Burada,

$z'$ : Işının örnek içinde ilerleme uzunluğudur (örnek konumu  $z$  ile karıştırılmamalı).  
 $\alpha(I)$ : Çizgisel ve çizgisel olmayan soğurma terimlerini içeren soğurma katsayısıdır.

Üçüncü dereceden çizgisel olmayan durum ve ihmal edilecek kadar küçük çizgisel olmayan soğurma altında, (3.10) denklemi çözülerek, örneğin çıkış yüzeyindeki faz kayması  $\Delta\varphi(z,r,t)$ ,

$$\Delta\varphi(z,r,t) = \Delta\varphi_0(z,t) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right)\tag{3.11}$$

ile verilir. Buradaki  $\Delta\varphi_0(z,t)$ ,  $z$  konumundaki örneğe gelen şiddetin yarıçap boyunca değişimini gösterir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\Delta\varphi_0(z,t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}\tag{3.12}$$

(3.12) denklemindeki  $\Delta\Phi_0(t)$  odaktaki eksen üzerindeki faz kaymasıdır ve çizgisel olmayan kırılmadan kaynaklanan çizgisel olmayan optik tepki için 3.13 denklemi ile tanımlanmaktadır.

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}\tag{3.13}$$

Burada,

$$\Delta n_0 = \gamma I_0(t) \quad (3.14)$$

$I_0(t)$  : Odaktaki eksen üzerindeki şiddet

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (3.15)$$

ile verilir.

Buradan sadece çizgisel olmayan kırılmadan kaynaklanan kapalı yarık Z-tarama verileri için konumun geçirgenliğe bağlı ifadesi bulunur. Sadece çizgisel olmayan kırılmadan oluşan kapalı yarık Z-tarama grafiği 3.16 denklemi ile en küçük kareler algoritması ile fit edilerek denklem 3.14'deki  $\gamma$  bulunabilir.

$$T(z, \Delta \varphi_0) \approx 1 - \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (3.16)$$

Burada  $x = z/z_0$  'dir.

Bu çalışmada sadece çizgisel olmayan soğurma incelendiğinden 3.16 denklemi için ara işlemler verilmemiştir.

Nanosaniye atma sürelerine sahip lazerler kullanıldığında tek bir Z-tarama deneyinden çizgisel olmayan kırılmaya etki eden sürecin ani mi (Kerr etkisi kaynaklı), birikici mi (ısısal kaynaklı) olduğu belirlenemeyebilir. Bunun için aynı enerjide farklı atım sürelerinde deneyler yapmak veya hızlı bir dedektörle farklı noktalarda dalga profilini incelemek gereklidir (Sutherland 2003) .

### 3.2.3 Açık yarık Z-tarama tekniği deney verilerinin analizi

Çizgisel olmayan soğurma kapalı yarık Z-tarama grafiğine iki parametrelili ( $\Delta n$  ve  $\Delta \alpha$ ) fit yapılarak belirlenebilse de açık yarık Z-tarama deneyi yapılarak daha doğrudan ve daha büyük bir doğrulukla bulunabilir (Sutherland 2003) .

Aşağıda açık yarık Z-tarama grafiklerinden fit edilerek çizgisel olmayan soğurma katsayısının bulunduğu denklem 3.25'in çıkarılışı anlatılmıştır (Bahae *et al.* 1990).

Düşük şiddetlerde yani kırıcı veya soğurucu etkide bulunan serbest taşıyıcı yüklerin olmadığı durumlarda, denklem 3.10'da  $a(I)$  yerine  $\alpha$  çizgisel ve  $\beta$  iki foton soğurma katsayısı olmak üzere  $\alpha + \beta I$  yazılması durumunda örneğin çıkış yüzeyinde şiddet dağılımı denklem 3.17'de verilmiştir.

$$I_e(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)} \quad (3.17)$$

Burada,

$$q(z, r, t) = \beta I(z, r, t)L_{eff} \quad (3.18)$$

ile ifade edilir.

Denklem 2.17  $z$  uzayında  $r$  üzerinden integre edildiğinde örnekten geçen güç  $P(z, t)$ ,

$$P(z, t) = P_i(t)e^{-\alpha L} \frac{\ln(1 + q_0(z, t))}{q_0(z, t)} \quad (3.19)$$

Burada,

Örnek içindeki ani giriş gücü  $P_i(t)$ ,

$$P_i(t) = \pi \omega_0^2 I_0(t) / 2 \quad (3.20)$$

$$q_0(z, t) = \frac{\beta I_0 L_{eff}}{1 + (z/z_0)^2} \quad (3.21)$$

şeklinde verilir.

Dedektörce algılanan ani güç değeri değil, enerji değeridir. Bu yüzden normalize enerji geçirgenliği, zamansal uzayda Gaussien bir atma için denklem 3.19 zamanda integre

edilerek bulunur. Buradan da açık yarık Z-tarama için konum-normalize geçirgenlik ifadesi denklem 3.24 bulunmuş olur.

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_i[\Delta\Phi_0(t)]dt}{\int_{-\infty}^{\infty} P_i(t)dt} \quad (3.22)$$

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{aq_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0)f(t)]dt \quad (3.23)$$

Gaussien bir atma için  $f(t) = \exp(-t^2)$  ve  $a = \sqrt{p}$  'dir. Bu durumda denklem 3.24'te verilen son halini alır. Bulunan bu denklem açık yarık Z-tarama grafiğini fit etmekte kullanılabilir.

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0)e^{-t^2}]dt \quad (3.24)$$

$|q_0| < 1$  için yukardaki denklem yerine sayısal açıdan daha basit hesaplanabilen aşağıdaki denklemle de fit yapılabilir.

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (3.25)$$

Denklem 3.24 ve 3.25 ile açık yarık Z-tarama grafikleri fit edilerek,  $\beta$  çizgisel olmayan soğurma katsayısı ve eğer deneysel olarak ölçülmemişse  $\omega_0$  ışın yarıçapı bulunabilir.

Unnikrishnan *et al.* (2002) tarafından yapılan çalışmada 532 nm, 7 ns atmalarla ve 20 cm odak uzaklıklı mercek kullanılarak incelenen Eu nafitalosyanin örneğinin açık yarık Z-tarama deney verilerini fit etmek için (3.24) denklemi kullanılmıştır.

Chen *et al.* (2002) tarafından yapılan çalışmada [(tBu<sub>4</sub>PcGa)<sub>2</sub>O] ve [(tBu<sub>4</sub>PcIn)<sub>2</sub>O] örneklerinin 532 nm, 6 ns, 10 Hz atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deney verileri (3.25) denklemi ile fit edilmiştir.

Fitalosyaninler için literatürde açık yarık Z-tarama grafiklerini fit etmede sıkça kullanılan fit denklemi denklem 3.26'dır (Kwak 1999, O'Flaherty *et al.* 2003). Denklem 3.26'daki 'q' parametresi ise denklem 3.21'deki ile aynıdır. Bu denklem de denklem 3.17'nin z'de r üzerinden integre edilmesiyle oluşmuştur. Bu denklemin Bahae (1990)'dakinden farkı, soğurma mekanizmasının farklı olmasıdır.

$$T(z) = \frac{\ln(1 + q_0(z))}{q_0(z)} \quad (3.26)$$

Denklem 3.24 çıkarılırken  $dI/dz = -(\alpha + \beta I)I$  alınmıştı. Ama fitalosyaninlerde, çizgisel olmayan soğurma eş zamanlı foton soğurması olan iki-foton soğurması (TPA) şeklinde değil, ardışık foton soğurması (RSA) şeklindedir. İkinci foton soğurmasının yapılacağı ara seviyenin ömrüne göre atım görece kısaysa şiddetteki değişim artık denklem 3.27 ile ifade edilir (Wood *et al.* 1995).

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \sigma NI \quad (3.27)$$

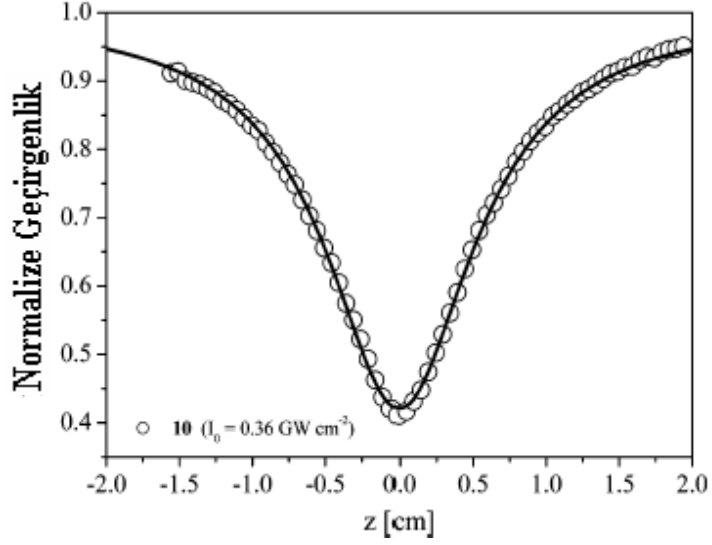
Şiddetteki bu değişim zamana bağlı olarak uyarılmış seviye sayılanmasının artmasıyla sonuçlanır.

$$dN/dT = -\alpha I / h\nu \quad (3.28)$$

Uyarılmış seviyeler atım süresi uyarılmış seviyelerin ömrü ile karşılaştırıldığında singlet veya triplet olabilir. Daha detaylı bilgi için kesim 1.2'e bakınız.

Bu tezde incelenen malzeme bir fitalosyanin olduğundan açık yarık Z-tarama verilerini fit etmede 3.26 denklemi kullanılmıştır.

Blau *et al.* 15 metalli ve metallsiz oktoalkil fitalosyaninin çizgisel olmayan soğurma katsayısını denklem 3.26 ile bulmuştur (Şekil 3.6).

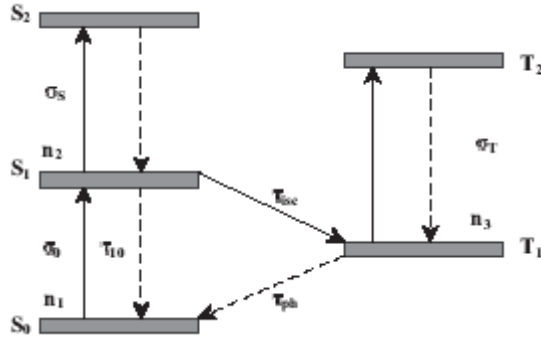


Şekil 3.6 0.36 GW/cm<sup>2</sup>'de PdPc'nin açık yarıık Z-tarama grafiği

### 3.2.4 Optik sınırlama parametrelerinin belirlenmesi

Malzemelerin optik sınırlama performansını gösteren bazı parametreler vardır. Bunlardan sınırlayıcı eşik ( $T_{lim}$ ), optik sınırlama grafiğinde normalize geçirgenliğin yarıya düştüğü noktanın  $x$  ekseninde karşılığı olan enerji değeridir.  $T_{lim}$  değeri ne kadar küçükse, malzemenin optik sınırlama etkinliği o kadar yüksektir. Bunun yanında uyarılmış durum soğurma tesir kesitinin taban durum soğurma tesir kesitine oranı,  $\sigma_{uy}/\sigma_{taban}$  olan  $\kappa$  ve optik sınırlama grafiğinin doyuma eriştiği noktadaki giriş enerji yoğunluğu olan  $F_{Sat}$  parametreleri de oldukça önemlidir. Malzemeye ait  $\kappa$  değerine ne kadar büyükse ve  $F_{Sat}$  değerine ne kadar küçükse malzeme optik sınırlama uygulamaları için o kadar elverişlidir. Aşağıda açık yarıık Z-tarama grafiğinden optik sınırlama grafiğine geçiş için kullanılacak olan denklemin (denklem 3.31) çıkarışı verilmiştir.

Öncelikle seviyeler arasındaki geçiş orantı denklemleri nanosaniye atmalı lazer için bulunacaktır. Bu modelde basitlik olsun diye titreşim seviyeleri alınmamıştır.



Şekil.3.7 Bir fitalosyanin sisteminde RSA'yı simule etmek için kullanılan enerji diyagramı

İlk uyarılma ile  $S_1$  sayılanacaktır. Buradan elektronlar atım süresi içerisinde  $S_2$ 'ye uyarılabilir.  $e^-$ lar  $S_2$ 'ye ulaştıklarında hızla tekrar  $S_1$ 'e inerler.  $S_1$ 'den ilk uyarılmış triplet seviyeye  $\tau_{isc}$  zamanınca sistem içi geçiş yapabilirler.  $T_1$ 'den  $T_2$ 'ye geçen elektronlar derhal  $T_1$ 'e düşer. Böylelikle sayılanma  $T_1$  ve  $S_1$  arasında devir daim yapar. Çünkü  $\tau_{isc}$ 'ye kıyasla  $T_1$ 'in ömrü ( $\tau_{ph}$ ) oldukça uzundur. Küçük fluoresans kuantum kazancından dolayı  $S_1$ 'den uyarılmış ışımaya ile  $S_0$ 'a geçiş hariç tutulmuştur. Böylelikle sistem üç diferansiyel orantı denkleminde indirgenir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t} &= -\frac{\sigma_0 I}{h\nu} n_1 + \frac{n_2}{\tau_{10}} + \frac{n_3}{\tau_{ph}} \\ \frac{\partial n_2}{\partial t} &= \frac{\sigma_0 I}{h\nu} n_1 - \frac{n_2}{\tau_{isc}} - \frac{n_2}{\tau_{10}} \\ \frac{\partial n_3}{\partial t} &= \frac{n_2}{\tau_{isc}} - \frac{n_3}{\tau_{ph}} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Durağan durum yaklaşımı altında bütün zamana bağlı türevler sıfıra eşitlenebilir. Böylelikle denklem analitik olarak çözüldüğünde şiddete bağlı soğurma katsayısı,

$$\alpha(I) = \frac{-\sigma_0 N}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \left( 1 + \frac{\sigma_S \tau_{isc}}{\sigma_T \tau_{ph}} \frac{I}{I_{sat}} + \frac{\sigma_T}{\sigma_0} \frac{I}{I_{sat}} \right) \quad (3.30)$$

ile verilerbilir. Buradaki  $\alpha_0 = \sigma_0 N$  'dir ve  $N$  çözülen moleküllerin sayıca yoğunluğudur.  $\sigma_S / \sigma_T$ 'li terim  $\tau_{isc} \ll \tau_{ph}$  olduğu ve  $\sigma_T$ 'nin değeri  $\sigma_S$ 'yle aynı derecede olduğu için ihmal edilebilir. Böylece beş enerji seviyeli modelleme üç seviyeye indirgenir. Çizgisel olmayan soğurma katsayısı aşağıdaki hali alır.

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{F}{F_{sat}}} \left\{ 1 + \kappa \frac{F}{F_{sat}} \right\} \quad (3.31)$$

Lambeert-Beer yasasına göre  $I = I_0 e^{-\alpha l}$  ile verilir. 3.31 denklemi “-L” ile çarpılıp üstel ifadesi alındığında ve  $I_{çizgisel}$ 'e bölünerek 1'e boylandırıldığında, normalize geçirgenliğin giriş enerji yoğunluğuna bağlı denklemi elde edilir. Bu denklem (denklem 3.32) ile iki parametrelili fit yapılarak  $\kappa$  ve  $F_{sat}$  değerleri bulunur.

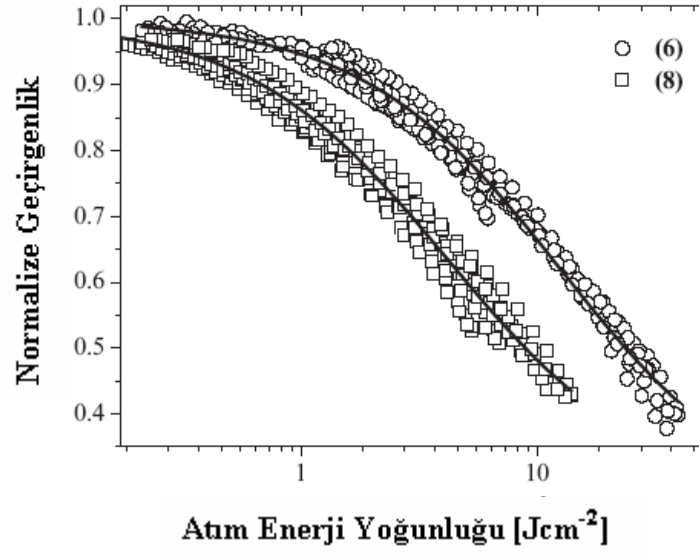
3.31 denklemindeki çizgisel olmayan soğurma katsayısı 3.32 denkleminde yerine konup şiddet örneğe giriş şiddetinden çıkış şiddetine, dz de örnek boyunca (0'dan L'ye) integre edilerek geçirgenlik ifadesi denklem 3.32 ile bulunur.

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (3.32)$$

$$T(F, \kappa, F_{sat}) = \exp(-\alpha_0 L) \left( \frac{F_{sat} + \kappa T(F, \kappa, F_{sat}) F}{F_{sat} + \kappa F} \right)^{1-1/\kappa} \quad (3.33)$$

3.33 denklemindeki  $T(F, \kappa, F_{sat})$  normalize edilerek deneysel verilere fit edilir. O'Flaherty *et al.* (2001) tarafından yapılan çalışmada değişik metal ve periperal yan gruplu 40 kadar fitalosyaninin açık yarıklı Z-taraması denklem 3.26 ile fit edilmiş ve optik sınırlama parametreleri denklem 3.33 ile bulunmuştur. Şekil 3.8'de bu örneklerden  $t\text{Bu}_4\text{PcInCl}$  ve  $(t\text{Bu}_4\text{PcIn})_2\text{O}$ 'ya ait optik sınırlama grafikleri görülmektedir.



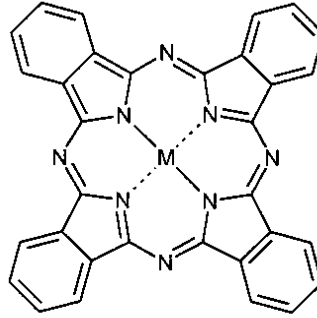


Şekil 3.8 tBu<sub>4</sub>PcInCl ve (tBu<sub>4</sub>PcIn)<sub>2</sub>O için giriş enerji yoğunluğunun normalize geçirgenliğe bağlı grafiği (Siyah eğriler teorik fit eğrileridir.)

## 4 MATERYAL ve YÖNTEM

### 4.1 Fitalosyaninler

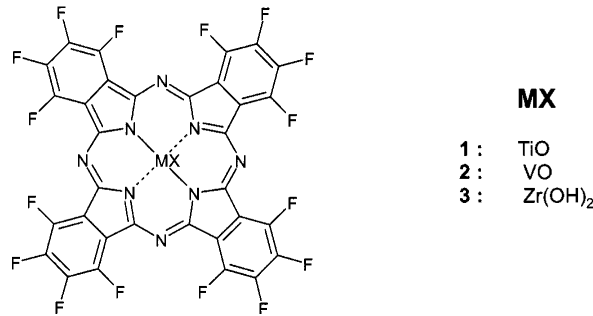
Konjuge  $\pi$ -elektron ağılarına sahip organik bileşikler çizgisel olmayan optik özellikleri en çok incelenen malzeme sınıfıdır. Konjuge  $\pi$ -elektron ağıları, lazer ışınımında konjuge molekülün hızlı yük aktarımı göstermesine ve organik bileşiğin yüksek çizgisel olmayan optik özelliğe sahip olmasına neden olmaktadır. Fitalosyaninler iki boyutlu, geniş, konjuge  $\pi$ -elektron sitemine sahiptirler. Bir azot bir karbon atomu şeklinde zincirleme bağlı, halka şeklinde makrodöngüsel bir yapıya sahiptirler. 60'dan fazla farklı metal fitalosyanin (Pc) merkezine koordine edilebilmektedir.



**PcM**

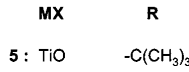
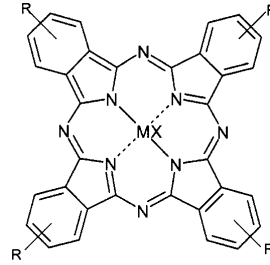
Şekil 4.1 Fitalosyanin molekülü

Dini *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada,  $F_{16}PcTiO$ ,  $F_{16}PcZr(OH)_2$  ve  $F_{16}PcInCl$  (Şekil 4.2) bileşiklerinin 532 nm'de ns lazerle yapılan Z-tarama deneyinde optik sınırlama etkinliği  $In > Zr > Ti$  olarak sıralanmıştır. Bu eğilim ağır metal atom etkisi ile açıklanmaktadır. Merkezdeki atomun atom sayısı arttıkça singlet seviyeden triplet seviyeye sistem içi geçiş artmaktadır (Turro *et al.* 1978).



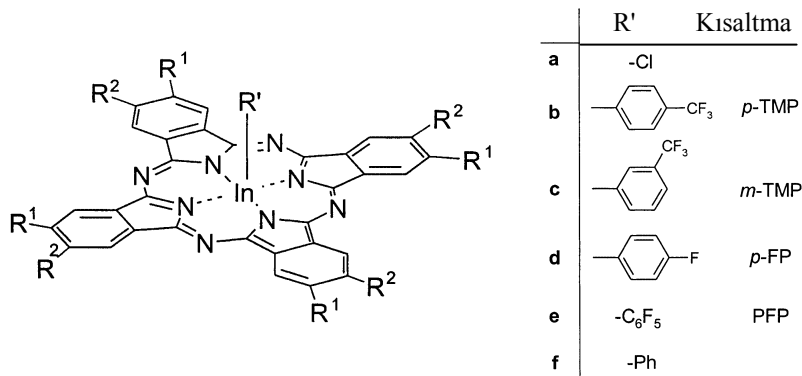
Şekil 4.2  $F_{16}PcTiO$ ,  $F_{16}PcZr(OH)_2$  ve  $F_{16}PcInCl$ 'ın molekül yapısı

Yan gruplar değiştirilerek, Pclerin çizgisel olmayan optik özellikleri ayarlanabilir. Dini *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada elektron verici tert-bütil grubundan (Şekil 4.3) elektron alıcı flor yan grubuna (Şekil 4.2) geçişle optik sınırlama özelliği artırılmıştır.



Şekil 4.3 *t*-Bu<sub>4</sub>PcTiO'in molekül yapısı

Eksenel yan gruplar eklenerek üç boyutlu Pcler elde edilebilir. Eklenen eksenel ligandın çizgisel olmayan optik özelliklere etkisi araştırılabilir. İndiyum(III) fitalosyanin kompleksleri ile yapılan çalışmada eksenel *p*-(trifluorometil)fenil (*p*-TMP, Şekil 4.4.b) ve pentafluorofenil (PFP, Şekil 4.4.d) yan gruplu (*t*-Bu)<sub>4</sub>PcIn kompleksleri kloro yan gruplu (*t*-Bu)<sub>4</sub>PcIn (Şekil 4.4.a)'ya göre daha yüksek çözünürlük, daha yüksek çizgisel olmayan soğurma katsayısı, daha düşük sınırlayıcı eşik, kısaca daha iyi optik sınırlama özelliği göstermiştir (Hanack *et al.* 2001).

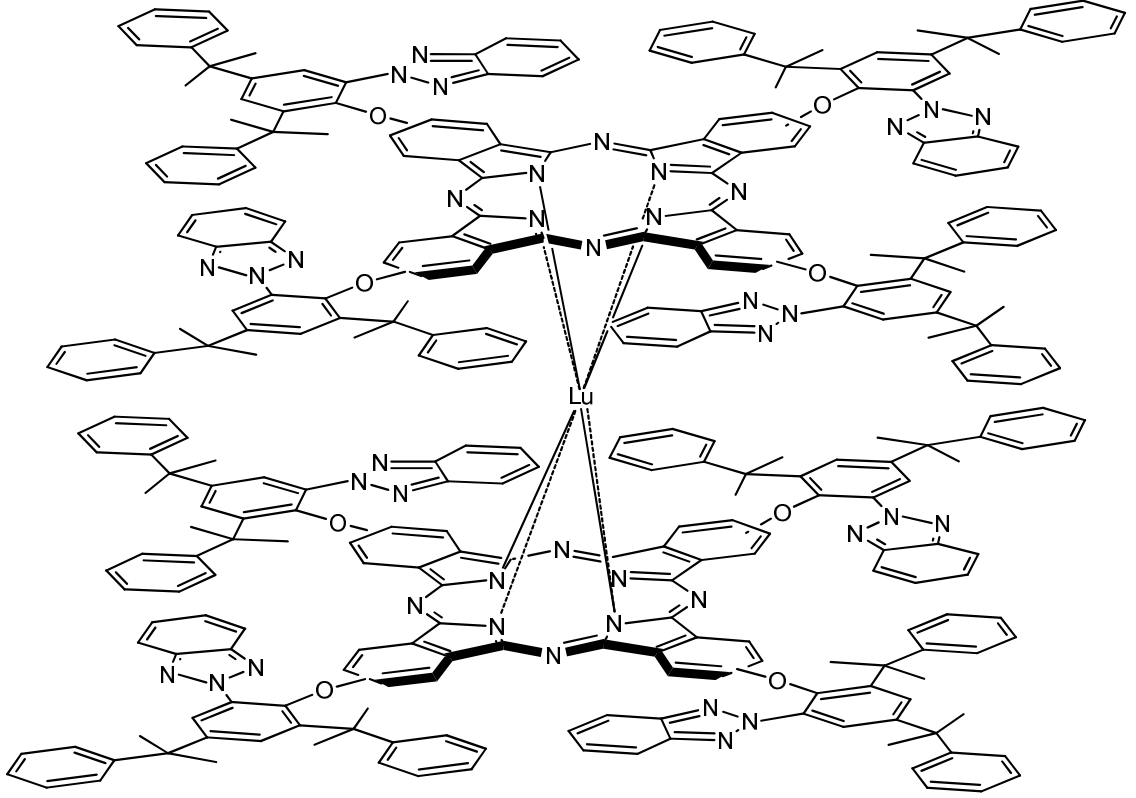


Şekil 4.4 İndiyum Pc

Optik sınırlayıcı özellikleri araştırılan çok sayıda fitalosyaninden PbPc (cumylphenoxy PbPc (Shirk *et al.* 1996), PcInCl ((*t*-Bu)<sub>4</sub>PcInCl (Perry *et al.* 1996))'den optik sınırlayıcılar yapılmıştır.

## 4.2 Örneğin Sentezi

Bu çalışmada incelenen örnek Prof. Dr. Özer Bekaroğlu ve grubu tarafından sentezlenmiştir. Örneğin adı “tetrakis[2-benzotirazilil-4,6-bis-difenilmetil)metil)fenoksi] Lutesyum difitalosyanin” ’dir.



Şekil 4.5 LuPc<sub>2</sub>'nin kimyasal diyagramı

LuPc<sub>2</sub>'deki yan gruplar düzlemselliği artırıp  $\pi$ -elektron konjugasyonunu genişletmektedir. Konjugasyonun artması elektronun düzlem boyunca serbestçe gezinmesine izin verdiğinden örneğin çizgisel olmayan tepkisini artırmaktadır (Nalwa *et al.* 1996). Ayrıca fitalosyaninlere eklenen yan gruplar Pc'nin çözünürlüğünü artırarak topaklanmayı önlemektedir (Wang *et al.* 2002). Topaklanma malzemenin çizgisel olmayan tepkisinde azalmaya sebep olduğundan istenmemektedir. Lu(Pc)<sub>2</sub>'ye eklenen yan grupların belirgin bir elektron alıcı veya verici özelliği yoktur.

### 4.3 Farklı Konsantrasyonlarda Çözeltinin Hazırlanması

LuPc<sub>2</sub>'nin molekül ağırlığı 4763.8 g.'dır. 5 ml'lik çözücü dimetilsulfoksit içinde yaklaşık 10<sup>-3</sup> molarlık çözelti hazırlanmıştır.

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M_A}}{V}$$
$$10^{-3} = \frac{\frac{m}{4763,8}}{5 \times 10^{-3}}$$
$$m = 23,81g \quad (4.1)$$

$$M = \frac{m}{M_A \cdot V} = \frac{24,5 \times 10^{-3} \text{ gr}}{4763,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ lt}} \cong 1 \times 10^{-3} M \quad (4.2)$$

Böylelikle deneylerimde kullanılmak üzere 1x10<sup>-3</sup> M'lık LuPc<sub>2</sub> çözeltisi hazırlanmıştır.

5x10<sup>-4</sup> M'lık konsantrasyonda örnek hazırlamak için 1 ml 1x10<sup>-3</sup> M, 1ml de çözücü dimetilsulfoksit birleştirilmiştir.

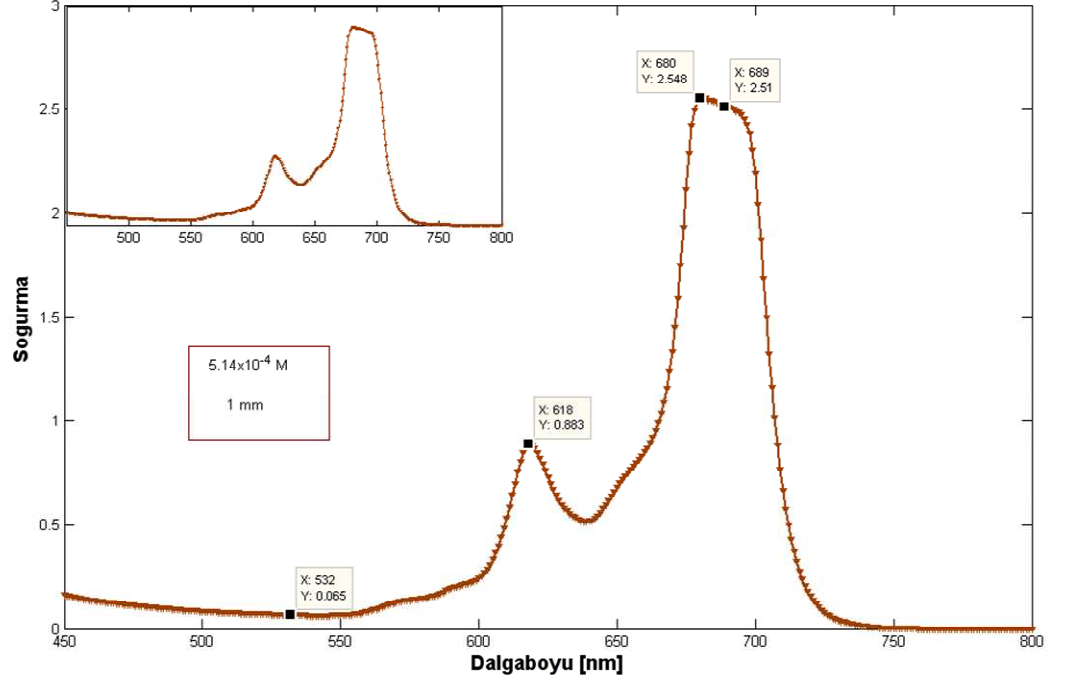
2x10<sup>-3</sup> M konsantrasyonda LuPc<sub>2</sub> de benzer şekilde hazırlanmıştır.

Literatürde optik sınırlama uygulamaları için incelenen örneklerin çizgisel geçirgenliği en az %60'dır. İyi bir optik sınırlayıcının çizgisel geçirgenliği yüksek olmalıdır (Kesim 2.3). Bütün örnekler, hazırlandıktan sonra Z-tarama deney düzeneğinde çizgisel olmayan tepkinin görülmeyeceği merceğe yakın bir noktaya konulup, gelen ve geçen enerji değerleri oranlanarak 532 nm'de çizgisel geçirgenliklerine bakılmıştır. Çizgisel geçirgenlikler bütün konsantrasyonlar için de UV-Vis soğurma spektrumundan belirlenen çizgisel geçirgenlik değerleriyle hemen hemen aynı (±3 nm) çıkmıştır.

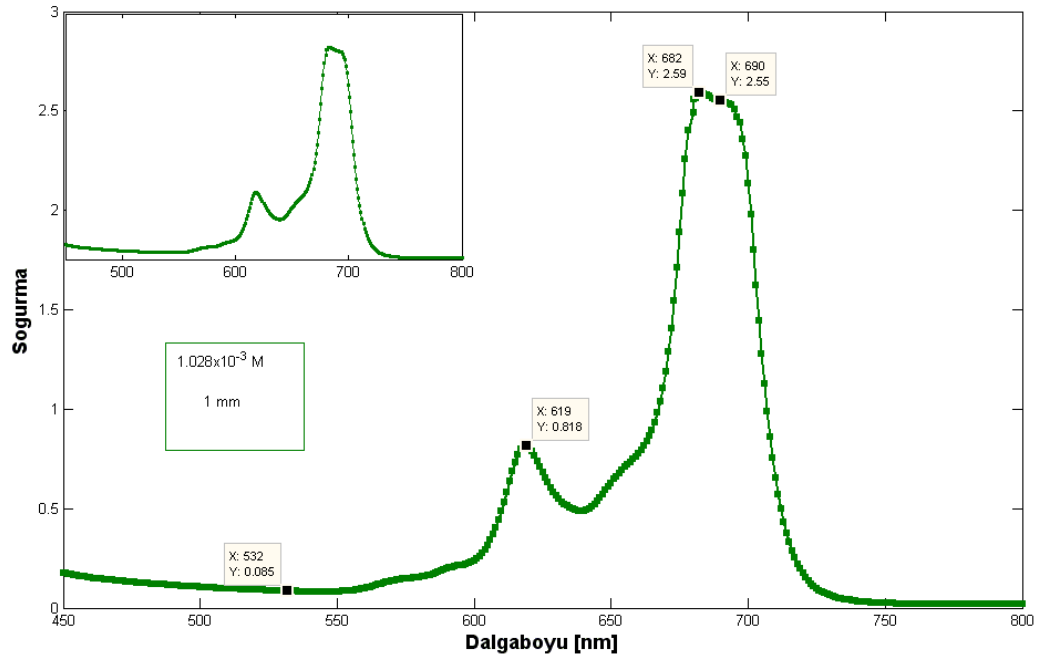
### 4.4 Örneklerin Çizgisel Optik Özellikleri

Optik sınırlayıcı aletin kullanışlı olması için optik sınırlayıcı malzeme zarar verici boyutta toplanma olmadan en azından 1x10<sup>-4</sup>M'dan 5x10<sup>-4</sup>M'a kadar çözünür olmalıdır (Hanack *et al.* 2001).

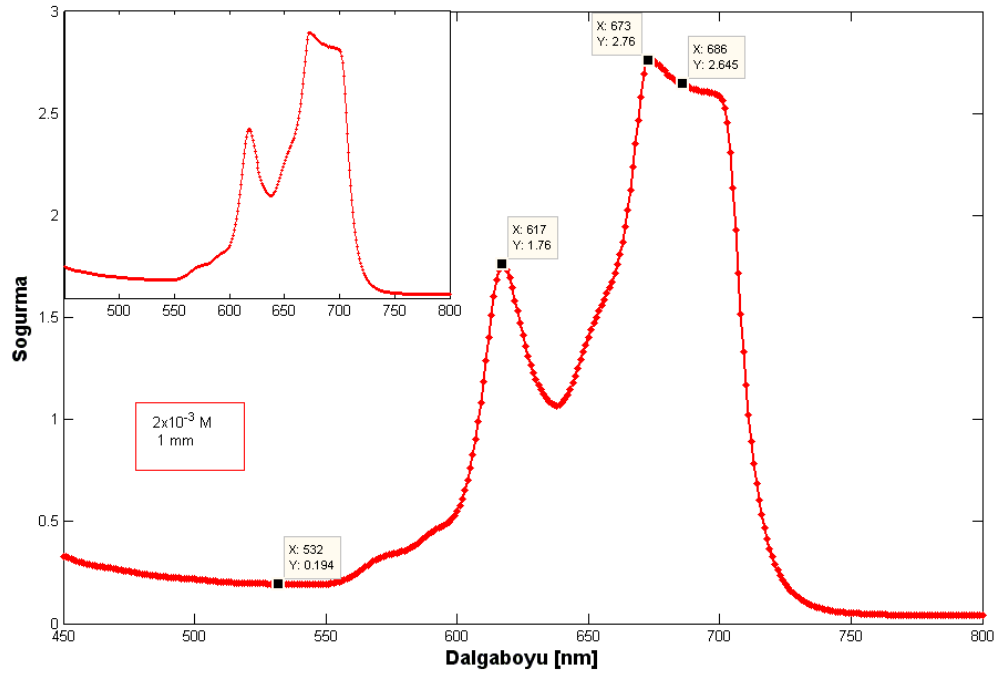
Örneklerin soğurma spektrumu Labomed UVS-2800 model spektrometre ile alınmıştır. Aşağıda farklı konsantrasyon ve hücre kalınlıklarında LuPc<sub>2</sub>'ye ait spektrumlar verilmiştir.



Şekil 4.6 5x10<sup>-4</sup>M, 1 mm hücredeki LuPc<sub>2</sub>'nin soğurma spektrumu



Şekil 4.7 1x10<sup>-3</sup>M, 1 mm hücredeki LuPc<sub>2</sub>'nin soğurma spektrumu



Şekil 4.8  $2 \times 10^{-3} \text{M}$ , 1 mm hücredeki LuPc<sub>2</sub>'nin soğurma spektrumu

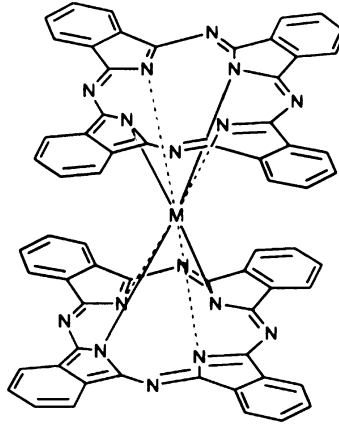
Örnekler Pc'lerde tipik olan 600-700nm'de Q bandına sahiptir (687 nm'de). Q bandı ikiye ayrılmıştır. Biri 618 nm'de (omuz), diğeri 689 nm'dedir. Q bandının ikiye bölünmüş olduğu çeşitli Pc grupları vardır. Bunlar: 1.Simetrik yan gruplu metallsiz Pcler (Fox *et al.*1999) 2.Asimetrik yan gruplu metal Pcler (Ishii *et al.* 1998) 3. Özel bir aksenal ligandın koordine edildiği Pcler (Nagao *et al.* 2000) 4. Çift çekirdekli (*binuclear*) Pc'ler (Swarts *et al.* 2001 ve Bayo *et al.* 2004)

Fitalosyaninlerin çözelti içinde topaklanma eğilimleri vardır. Bu etki konsantrasyonu yüksek Pc çözeltilerinde veya katı haldeki Pc'lerde daha etkindir. Aşırı derecede topaklanma durumunda moleküller arası etkileşimler, RSA mekanizmasında üst triplet seviyedeki atom ve moleküllerin taban seviyesine erken inmesine neden olur. Bu da optik sınırlama etkinliğini azaltır. Bu yüzden Pc molekülleri aşırı derecede topaklanma göstermeyecek şekilde tasarlanmalıdır (Calvete *et al.* 2004).

Fitalosyanin molekülünün Q bandı temel olarak  $\pi - \pi^*$  geçişinden kaynaklanmaktadır. Pc'lerde topaklanma konsantrasyon arttıkça kendini çoğunlukla Q band maksimumunun yanında ve omzundaki band şeklinde değişme, Q bandında genişleme ve spektral kayma

ile belli eder (Hanack *et al.* 2001). Şekillerden görüldüğü gibi, öncelikle, beklendiği gibi konsantrasyon arttıkça soğurma artmıştır. Önemli nokta, konsantrasyon arttıkça ve/veya hücrenin kalınlığı arttıkça Q bandının tepesi ve omzunun sivrileşmesidir, Q bandının kalınlığı da artmaktadır. Bu durum örnekte bir miktar topaklanma (agregasyon) olduğunu göstermektedir. Topaklanma  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'lık hücreden  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'a geçişle oluşmaktadır. Yukarıdaki şekillere baktığımızda konsantrasyonun Q bandı konumuna etki etmediği görülmektedir.

Bu tez çalışmasında incelenen  $\text{LuPc}_2$  örneği bir bis(fitalosyanin)dir. Bis(fitalosyanin)ler sandviç bileşiklerdir (Şekil 4.14). Çünkü iki fitalosyanin halkası tek bir (+3) metal iyonuna bağlıdır.  $\text{LuPc}_2$  ve  $\text{NdPc}_2$ 'nin X-ışını kırınım çalışmaları iki fitalosyanin halkasının birbirine  $45^\circ$  açıyla dönerek düzlemselliğinin bozulduğunu göstermiştir.  $\text{LuPc}_2$ 'de bir halka diğerine göre düzlemselliğini daha çok kaybetmiştir.  $\text{LuPc}_2$  üzerine yapılan EPR çalışmaları molekülün çiftlenmemiş elektronlarının fitalosyanin halkasında delokalize olarak konumlandığını göstermiştir. Bu sebeple bis(Pc)ler intervalans bileşiklerdir. Bis(Pc)'lerde intervalans geçişi yakın kırmızıaltı bölgededir (Wen *et al.* 1996).



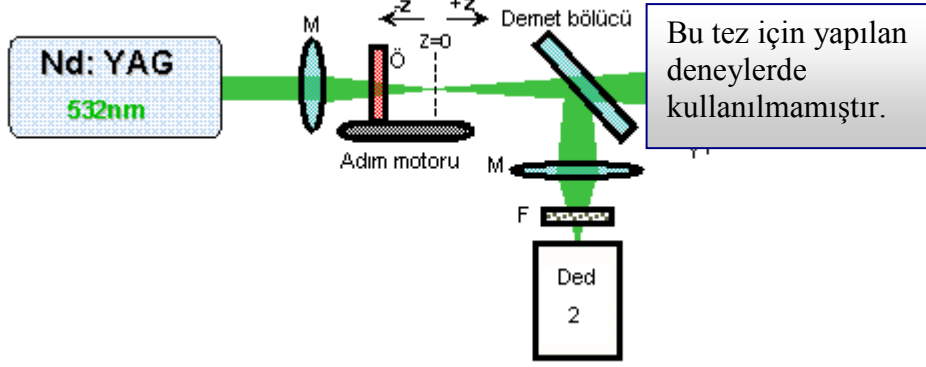
Şekil 4.9 Bis(fitalosyanin)

#### 4.5 Kurulan Z-Tarama Deney Düzenegi

Aşağıda Z-tarama deneyinde kullanılan deney kipmanları kısaca anlatılmıştır.



Lazer Kaynağı: Deneyle Nd:YAG lazerinin ikinci modülü kullanılarak yapılmıştır. Bu durumda lazerden çıkan atma 532 nm, 10 Hz ve yaklaşık 4 ns genişliktedir. Demet profili Gaussiendir.



Şekil 4.10 Açık yarıklı Z-tarama deney düzeneği

Mercek: Lazerden çıkan ışın mercekle toplanır. Deneyle 20 cm odak uzaklıklı mercek kullanılmıştır. Örnek merceğin odağı boyunca adım motoru ile hareket ettirilmiştir.

Adım motoru: Unidex 511 cihazı ile adım motoru kontrol edilmektedir. Unidex 511 GPIB arayüzü ile ana bilgisayar ile labview programı aracılığıyla komut alışverişi yapmaktadır.

Demet bölücü:  $45^\circ$ 'de üzerine düşen ışının %1 P-kutupluluğunu, %10 S-kutupluluğunu ayırmaktadır. Diğer bir deyişle, ışının %10'u açık-yarıklı Z-tarama deneyi için kullanılmaktadır. BK7 malzemesinden yapılmıştır. 2 inç çapındadır. Arka yüzeyinde 532 nm'de yansımayı önleyici kaplama bulunmaktadır.

Demet bölücünden yansıyan ışınlar geniş çaplı bir mercekle toplanarak dedektöre yönlendirilir. Dedektörde üzerine düşen ışının şiddetiyle orantılı bir elektriksel akım oluşur. Dedektörden çıkan sinyal Boxcar'a verilir.

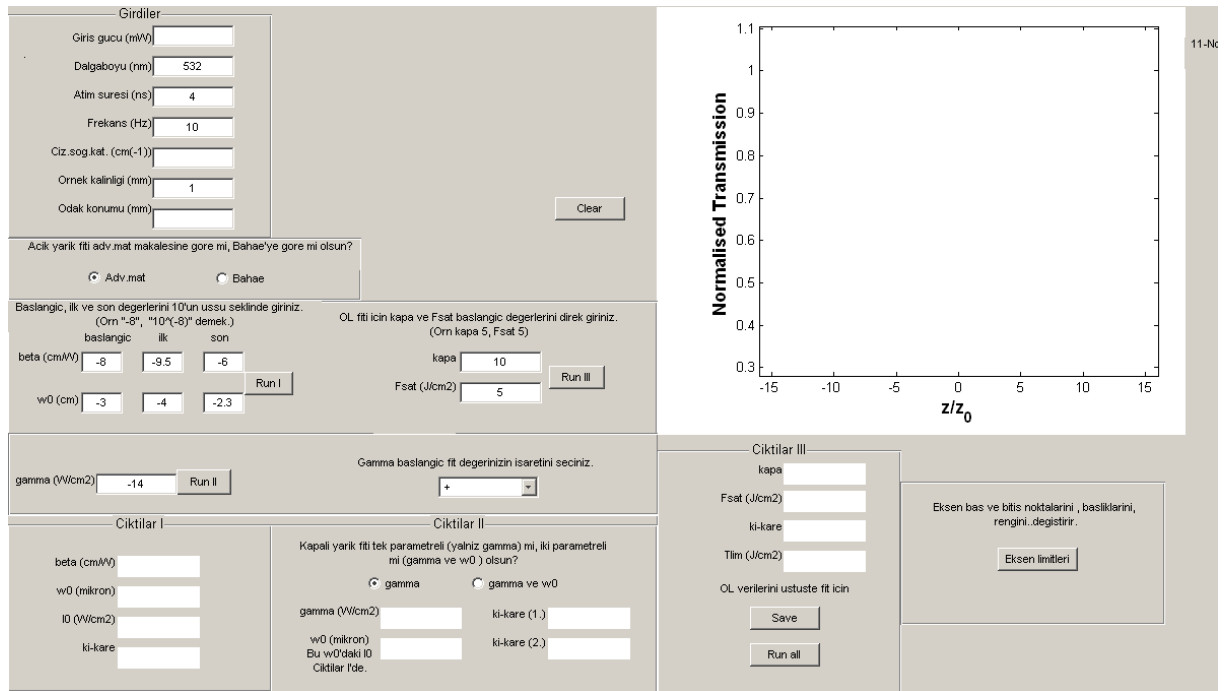
Boxcar: Deneyle ortamında, sinyalin dışında lazerden, deney düzeneğindeki optik veya elektronik aksamardan kaynaklanan bir miktar gürültü de vardır. Bu gürültü sinyaller arasında veya sinyalin üzerinde olabilir ve sinyalden ayrılması gereklidir. Boxcar, lazer ile tetiklenirse lazer atma gönderdiği anda bir kapı açar. Bu sayede sinyaller arasındaki

gürültü ortadan kaldırılır. Boxcar sinyalin üzerindeki gürültüyü ise çok sayıda sinyalin ortalamasını alarak en aza indirger. Boxcarın bilgisayar arayüz modülünde analog sinyal dijitalle çevrilerek GPIB kartı aracılığıyla bilgisayara aktarılır.

Osiloskop: Dedektör tarafından alınan sinyalin görüntülenmesini sağlar. Ayrıca sinyal ve Boxcar kapı genişlikleri ayarlanarak lazer ile boxcar'ın eşzamanlılığı sağlanır. Band genişliği 1 GHz'dir. Dört kanallıdır.

#### 4.6 Örneklerin Çizgisel Olmayan Optik Sabitlerinin Fit Edilerek Bulunması

Örneklerin çizgisel olmayan optik özellikleri Matlab programlama dilinde tarafımdan yazılan arayüzde en küçük kareler yöntemiyle deneysel veriler, teorik verilere fit edilerek bulunmuştur. Arayüzün şekli Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Matlab'de fit için hazırlanan arayüz

#### 4.6.1 Arayüzün çalışması

- Deneysel veriler dosyasının hazırlanması

Z-tarama deneyinden labview programıyla elde edilen deneysel veriler uzantıları “.txt” olan dosyalara kaydolmaktadır. Matlab programının bu sayıları algılayabilmesi için sayıların ondalık kısımlarının virgöl yerine nokta ile ayrılması gerekmektedir. Bu yüzden .txt dosyasındaki sayılardaki virgüllerin hepsi noktaya çevrilir. Bunun için .txt dosyasından “düzen>değiştir>tümünü değiştir” yapılıır. (Not: txt dosyasındaki sütun başlıkları, yazılar silinmemelidir. Aksi halde veri okunamaz. )

- Giriş değerlerinin girilmesi

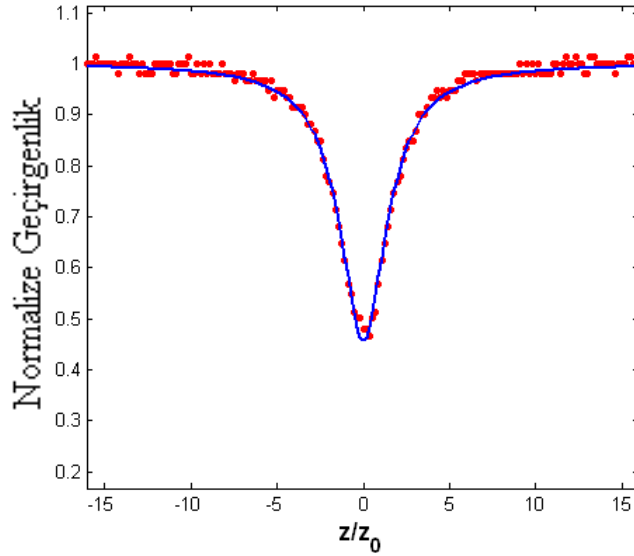
Z-tarama deneyinde örneğe gönderilen ışının gücü giriş gücü kısmına mW cinsinden, örneğin çizgisel soğurma katsayısı  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden ve odağın yeri mm cinsinden girilir. Odağın yerinin girilmesinin sebebi odak noktasının sifıra boylandırılacak olmasıdır. Lazer ışınının dalgaboyu, atım süresi, frekansı ve örnek kalınlığı için tahmini değerler programa önceden girilmiştir. Bu değerlerde değişiklik yapılabilir.

- Açık yarık Z-tarama deneysel verilerinin analizi

Kesim 2.2.2’de ve 3.2.3’de belirtildiği gibi örnek ardışık foton soğurması yapıyorsa, çizgisel olmayan soğurma katsayısı O’Flaherty *et al.* (2003)’e göre, iki foton soğurması yapıyorsa Bahae *et al.* (1990)’a göre fit yapılarak bulunmaktadır. Bunun için Şekil 4.16’da da görüldüğü üzere kullanıcının bu iki yöntemden birisini seçmesi istenmiştir. Fitalosyaninler RSA mekanizması ile çizgisel olmayan soğurma yaptıklarından “Adv.mat” seçilmiştir. Bir fit yapılmadan önce, fit edilecek parametrelerin tahmini değerlerinin girilmesi zorunludur. Çizgisel olmayan soğurma katsayısı beta ( $\beta$ ) ve ışın yarıçapı ( $\omega_0$ ) için uygun başlangıç değerleri tahmini olarak 10’un üssü şeklinde yazılmıştır. Uç durumlarda bu değerler değiştirilebilir. İlk ve son değerleri geniş bir aralıkta almakta fayda vardır.

$\beta$  ve  $\omega_0$ ’ın sağındaki “RunI” butonuna basılarak fit işlemi başlatılır. Ekranda çıkan bekle çubuğu dolunca çıktı değerleri “CiktilarI” ’de yazar. Bu değerler beta ( $\text{cmW}^{-1}$ ),  $\omega_0$  (mikron), odaktaki şiddet ( $\text{Wcm}^{-2}$ ) ve ki-kare (hataların karelerinin toplamı)

değerleridir. Grafik penceresinde açık yarığın Z-tarama grafiği, bilindiği gibi, ' $z/z_0$ 'a karşı 'normalize geçirgenlik' olarak çizilir (Şekil 4.12) .



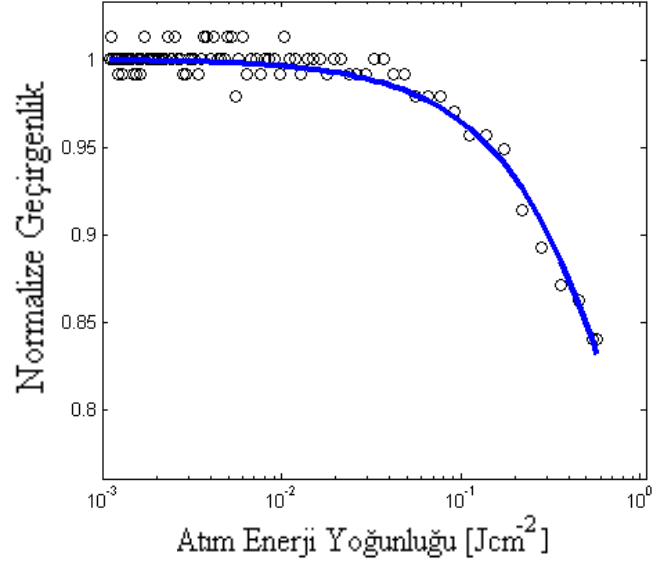
Şekil 4.12 Açık yarığın Z-tarama grafiği

Her fit sonrasında grafik sağ tıklanıp "save graph" seçilerek kaydedilir. "Clear" butonuna basılınca grafik silinir. Üstte açık yarığın fitinde ise, grafiğin solundaki "Clear" tuşuna basılmaz. Giriş değerlerinden giriş gücü vb değiştirilerek, tekrar "Open" menüsünden '.txt' dosyası seçilir. "RunI"e basılır. Grafik penceresinde yeni eğri eskisinin üstünde çizilmiştir.

- Optik sınırlama grafiği ve değerleri

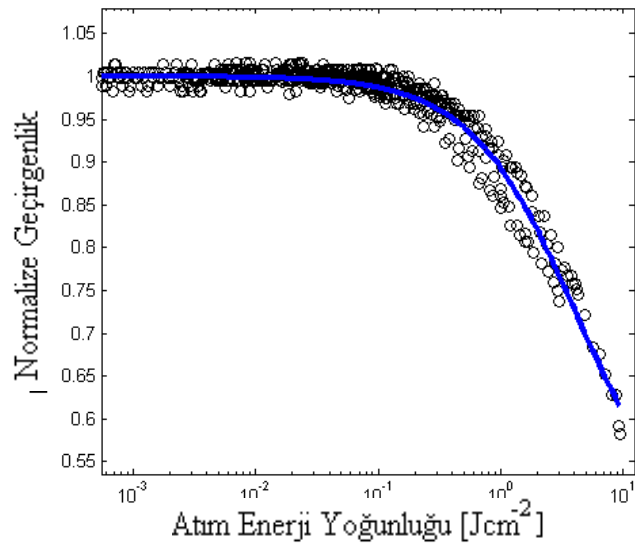
Açık yarığın grafiğinden hangi formülü kullanarak optik sınırlama grafiğine geçileceği kesim 3.2.4'de anlatılmıştır. Optik sınırlama fiti için  $\kappa$  ve  $F_{Sat}$  başlangıç değerleri tahmini olarak girilmiştir ve değiştirilebilir. OL fiti için "RunIII" butonuna basılır.  $\kappa$ ,  $F_{Sat}(J/cm^2)$ ,  $ki-kare$  ve  $T_{lim}(J/cm^2)$  değerleri "ÇıktılarIII"de sıralanmıştır. Grafik penceresinde de optik sınırlama grafiği giriş enerji yoğunluğuna [ $J/cm^2$ ] karşı normalize geçirgenlik olarak çizilir (Şekil 4.13) .

OL fitinde  $\omega_0$ , değerini açık yarığın Z-taramasının sonucundan aldığından OL fiti yapılmadan önce o verilere ait açık yarığın fitinin yapılması zorunludur.



Şekil 4.13 Optik sınırlama grafiği

Genelde bir malzemenin optik sınırlama parametreleri kapa ( $\kappa$ ),  $F_{Sat}$  ve  $T_{lim}$  tek bir güç değerinden bulunmaz. Bu parametrelerin tayini için farklı güç değerleri üstüste çizdirilir ve tüm verilere tek bir fit yapılır. Arayüzümde bunu yapabilmek için öncelikle her gücün optik sınırlama fiti yapılır ve her defasında “Save” butonuna basılır. Son güç fitinde “Save”den sonra “Run all” butonuna basılır. “Çıktılar III”de bütün verilere ait  $\kappa$ ,  $F_{Sat}$  ve  $T_{lim}$  değerleri verilir. Grafik Şekil 4.14’de gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Tüm güçlerde optik sınırlama grafiği

Bu tez çalışmasında örnek iyi çizgisel olmayan kırılma göstermediğinden, kapalı yarık Z-tarama deneyinin fiti yapılmamıştır. Hazırlanan arayüzde kapalı yarık Z-tarama fiti de bulunmasına rağmen bu tezde kullanılmamıştır.

Arayüz penceresindeki değerler her fit sonrasında kaydedilmelidir. Bunun için pencerenin tümü “Save figure” menüsüne tıklanarak, ‘myfigure.bmp’ olarak kaydedilir. Kaydedilme yeri arayüzün çalıştırıldığı konumdur. Buraya gidilerek bu ‘.bmp’ dosyasının adı değiştirilir. Aksi halde ikinci bir kaydetmede bunun üstüne kaydecektir. Pencerenin kaydedilmesi, grafiğin kaydedilmesi ile aynı şekilde çalışmaktadır. Yani isminin daha sonra kaydedilme yerine gidilerek değiştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca sağ alt köşede “eksen limitleri” adlı bir buton bulunmaktadır. Buradan grafik  $x$  ve  $y$  eksenlerinin sınırları daraltılabilir veya genişletilebilir. Grafiğin başlığı değiştirilebilir. Grafiğin rengi, eksen adlarının fontu değiştirilebilir. Grafik kutu içine alınabilir. Ayrıca, Şekil 4.11’de görülmemekle beraber, arayüzün üst kısmında menüler bulunmaktadır. Buradaki ‘Insert’ menüsünden de eksen adları, başlık verilebilir; ok, bilgi kutusu konabilir. ‘Tools’ menüsündeki “data cursor” grafikteki bir noktaya konumlandırılarak, bu noktanın  $x$  ve  $y$  koordinatları öğrenilebilir. ‘Tools’ menüsünden ayrıca grafikteki herhangi bir noktaya büyütülerek bakılabilir.

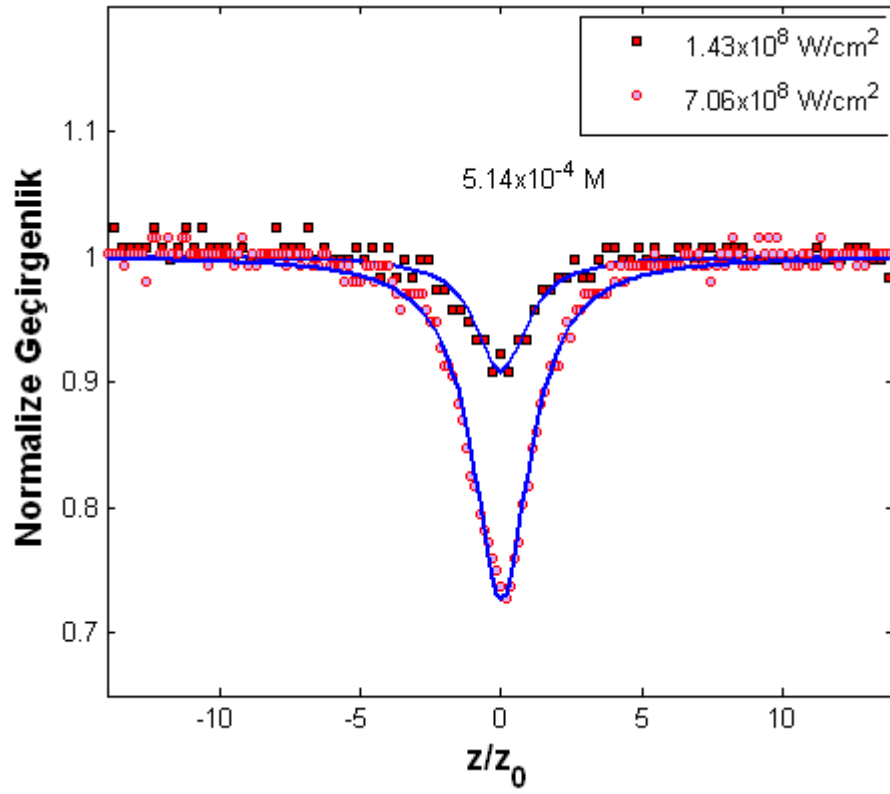
## 5. BULGULAR

Bu tez çalışmasında, 1 mm hücrelerde,  $5 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-3}$  M ve  $2 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonlarda, farklı şiddetlerde LuPc<sub>2</sub> örneğinin açık yarık Z-tarama deneyleri yapılmıştır. Z-tarama deney verilerinin fitinden elde edilen ortalama ışın yarıçapı 20µm'dir. Bu yarıçapta ışının kırınım uzunluğu 2.4 mm olarak hesaplanır. 1 mm hücre kalınlığında,  $L \leq z_0$  olduğundan "ince örnek (SVEA) yaklaşımı" (kesim 3.2.2) sağlanmaktadır. Açık yarık Z-tarama deneyinden elde edilen verilerin kesim 3.2.3'deki 3.26 denklemi ile fit edilmesiyle çizgisel olmayan soğurma katsayısı,  $\beta_{eff}$  ve odaktaki ışın yarıçapı,  $\omega_0$ , bulunmuştur. Odaktaki ışın şiddetine ( $I_0$ ) göre  $\beta_{eff}$ 'in değişimi Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.1-5.3'de açık yarık Z-tarama grafikleri gösterilmektedir.

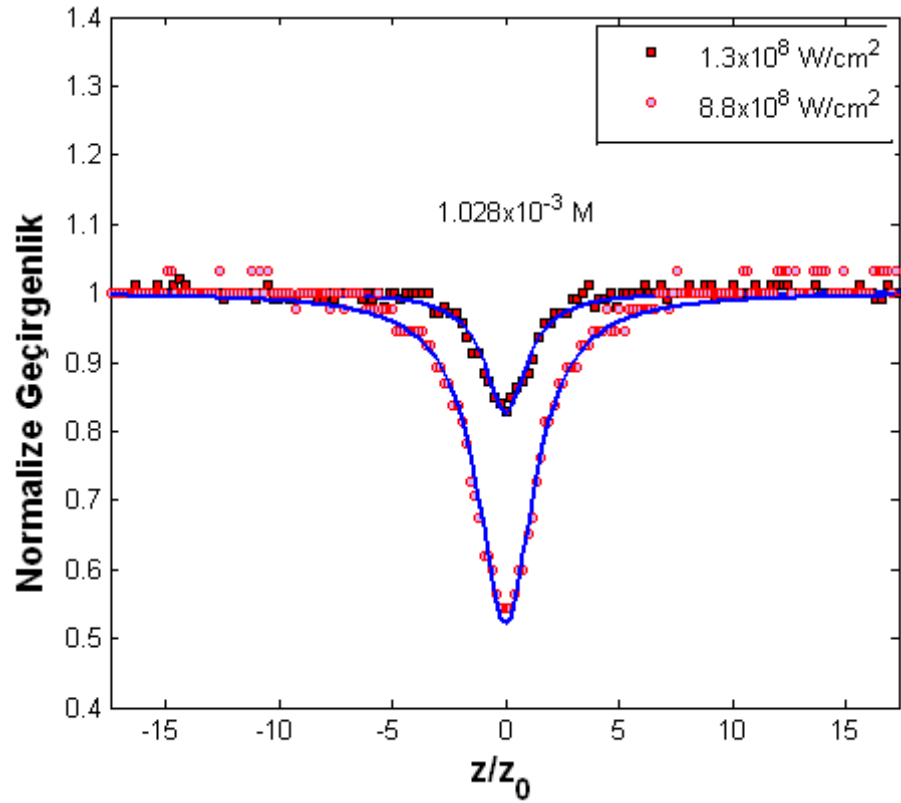
Açık yarık Z-tarama deneyinden elde edilen veriler ve bulunan  $\beta_{eff}$  ve  $\omega_0$  değerleri, kesim 2.2.3'deki 2.31 denklemi kullanılarak fit edilmiş ve optik sınırlama grafiği çizdirilmiştir. Optik sınırlama parametreleri  $F_{Sat}$ ,  $\kappa$  bulunmuştur. Yalnız, optik sınırlama grafiği farklı giriş enerji yoğunluklarına bağlı olarak geçirgenliği gösterdiğinden aynı konsantrasyonda tüm güçlerdeki optik sınırlama grafikleri ve  $F_{Sat}$ ,  $\kappa$  değerleri anlamlıdır. Bu sebeple her konsantrasyon için tüm güçler tek bir fit yapılarak (Şekil 5.4-5.6)  $F_{Sat}$  ve  $\kappa$  değerleri bulunmuştur. Bu değerlerin konsantrasyonla değişimi Şekil 5.8'de verilmiştir. Bütün parametrelerin bulunması işlemi Matlab programlama dilinde yazılan arayüzle (kesim 4.6.1) gerçekleştirilmiştir.

### 5.1 Açık Yarık Z-Tarama Grafikleri

Üç farklı konsantrasyonda, 0.03 mW ve 0.257 mW giriş güçlerinde açık yarık Z-tarama grafikleri Şekil 5.1 Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de verilmiştir.

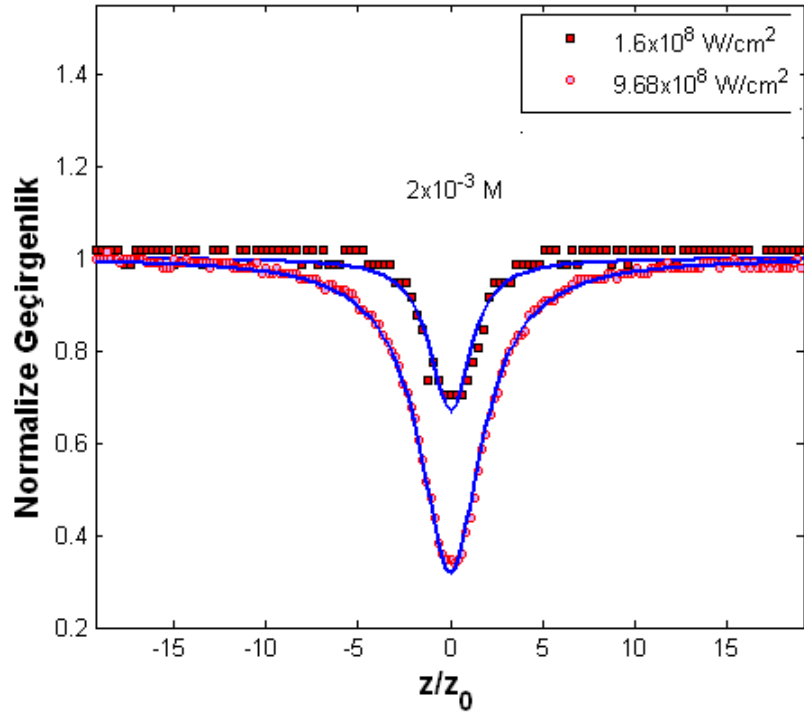


Şekil 5.1  $5 \times 10^{-4}$  M konsantrasyonda açık yarıık Z-tarama grafikleri



Şekil 5.2  $1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonda açık yarıık Z-tarama grafikleri

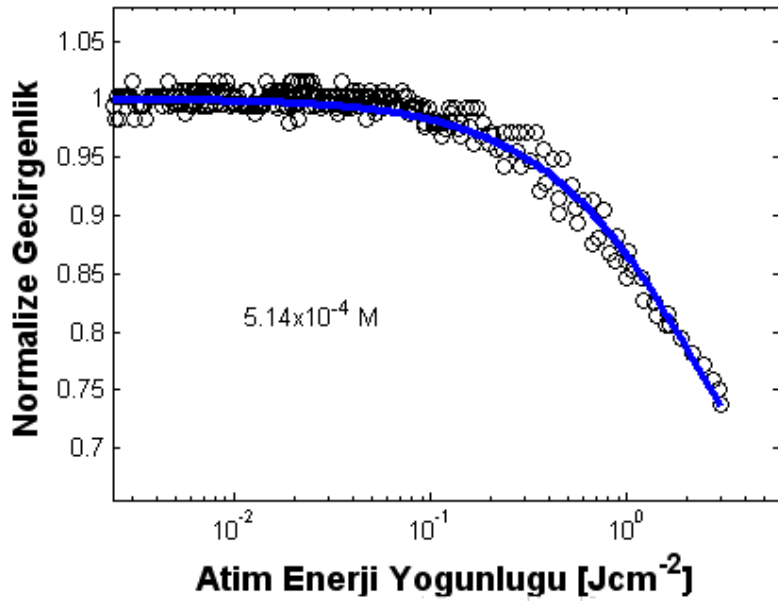




Şekil 5.3  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  konsantrasyonda açık yarık Z-tarama grafikleri

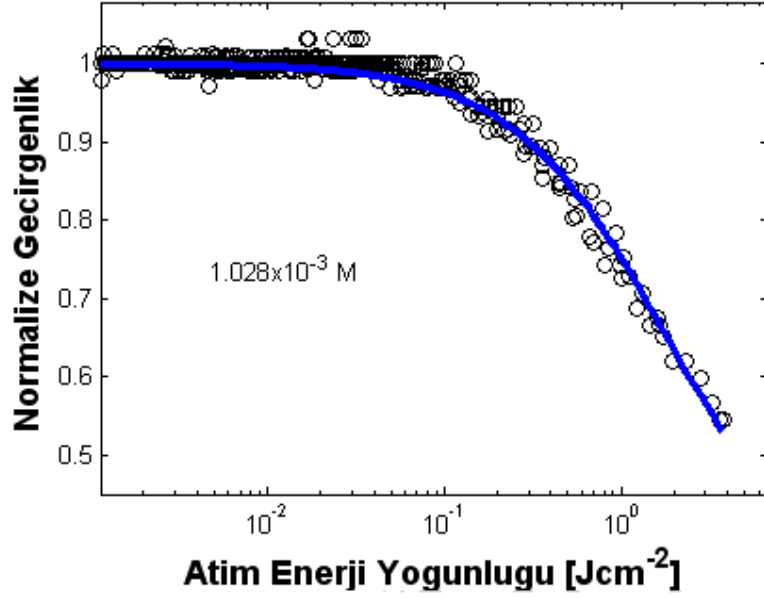
## 5.2 Optik Sınırlama Grafikleri

Üç farklı konsantrasyonda optik sınırlama grafikleri Şekil 5.4- Şekil 5.6'da verilmiştir.



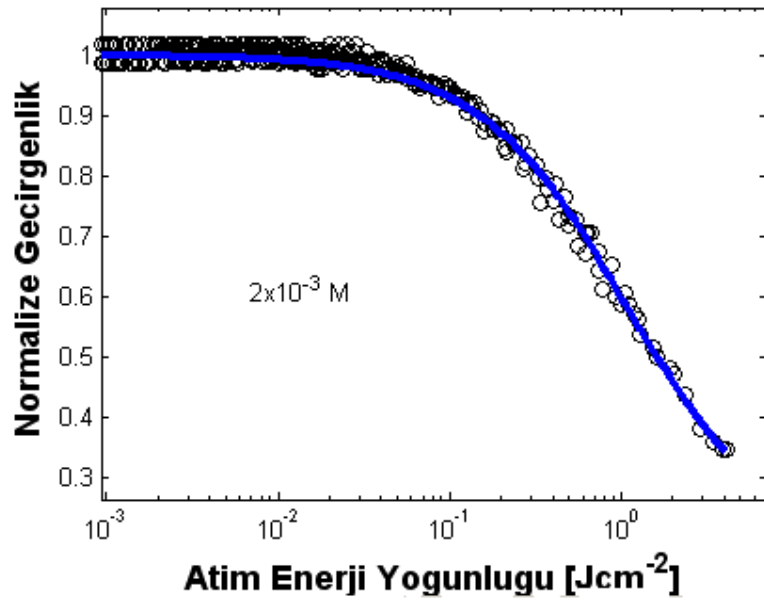
Şekil 5.4  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  konsantrasyonda optik sınırlama grafiği

$5 \times 10^{-4}$  M konsantrasyondaki  $\text{LuPc}_2$ 'nin optik sınırlama grafiğinden (Şekil 5.4)  $\kappa$  11.7,  $F_{Sat}$   $3.8 \text{ J/cm}^2$  bulunmuştur.



Şekil 5.5  $1.028 \times 10^{-3} \text{ M}$  konsantrasyonda optik sınırlama grafiği

$1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyondaki  $\text{LuPc}_2$ 'nin optik sınırlama grafiğinden (Şekil 5.5)  $\kappa$  14.5,  $F_{Sat}$   $3 \text{ J/cm}^2$  bulunmuştur.

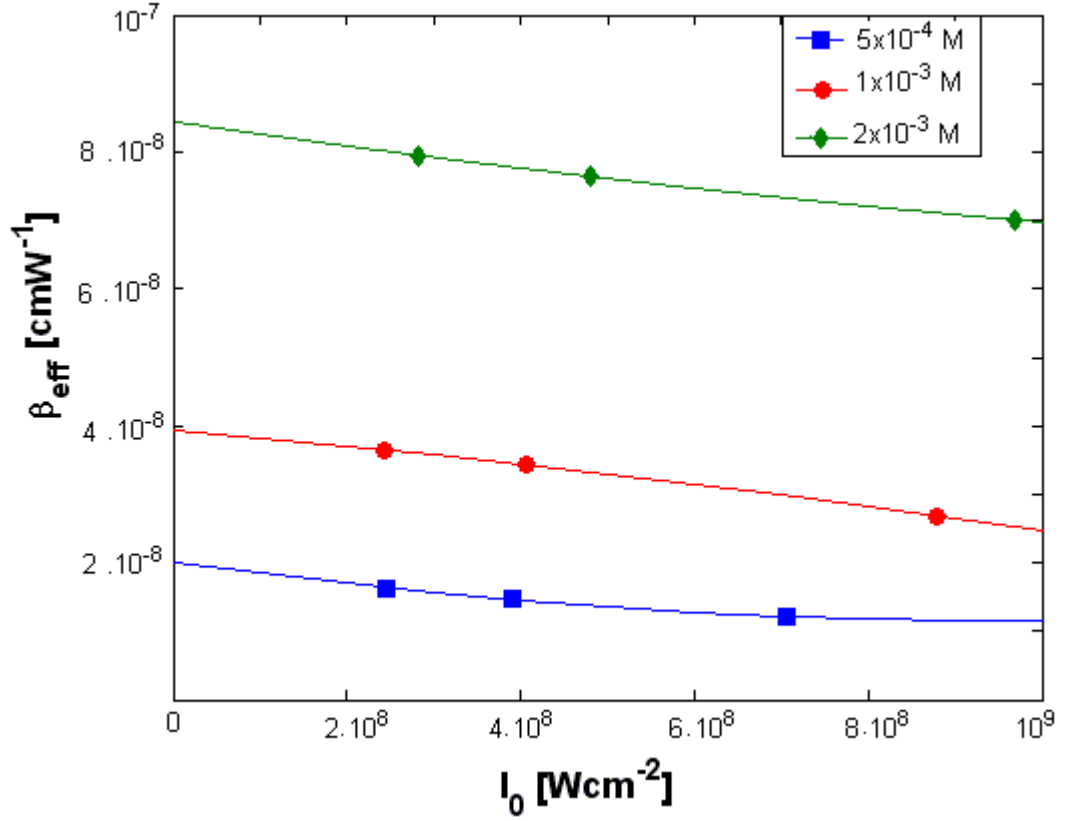


Şekil 5.6  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  konsantrasyonda optik sınırlama grafiği

$2 \times 10^{-3}$  M konsantrasyondaki LuPc<sub>2</sub>'nin optik sınırlama grafiğinden (Şekil 5.6)  $\kappa$  9.4,  $F_{Sat}$  2.2 J/cm<sup>2</sup> bulunmuştur.

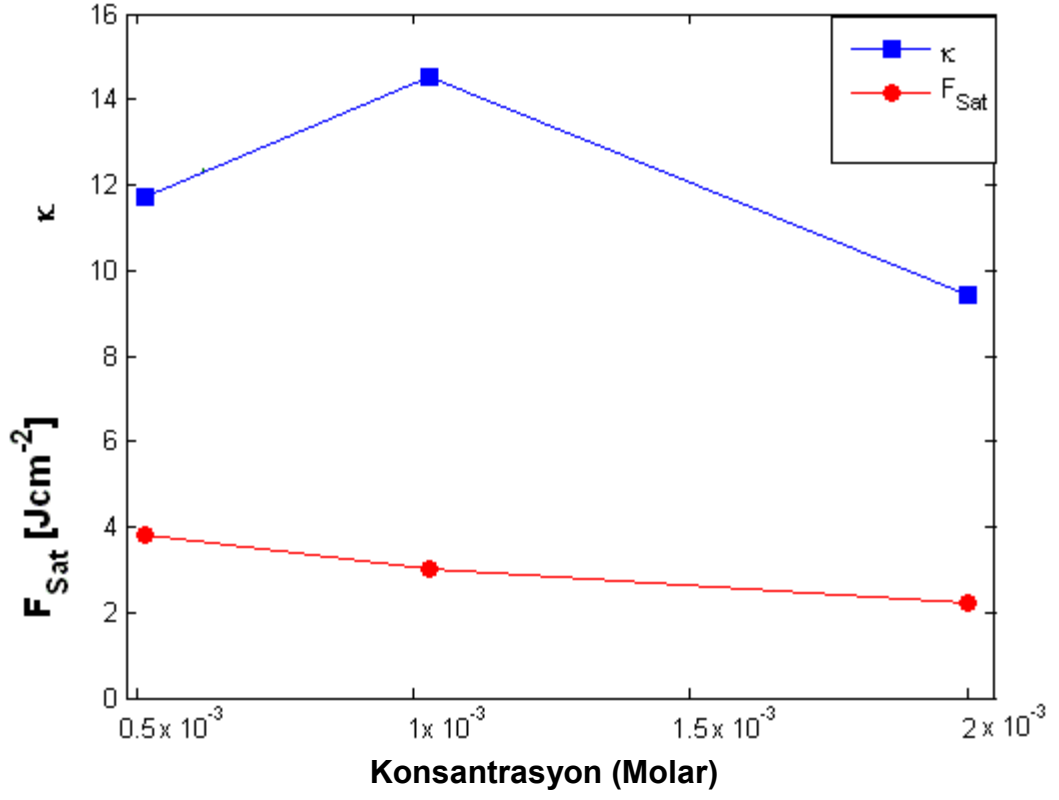
### 5.3 $\beta$ - $I_0$ , Konsantrasyon- $F_{Sat}$ , $\kappa$ Grafikleri

Bu kesimde  $\beta$ 'nin odakdaki şiddet olan  $I_0$ 'a bağlı grafikleri (Şekil 5.8 ve Şekil 5.9) ve  $F_{Sat}$  ve  $\kappa$ 'nın konsantrasyona bağlı grafikleri çizdirilmiştir. (Şekil 5.7'deki eğriler göze kılavuzluk etmesi için çizilmiştir.) Bu kesimdeki grafikler, fitten bulunan çizgisel olmayan optik parametrelerin kolay yorumlanabilmesi için çizilmiştir.



Şekil 5.7  $\beta_{eff}$ - $I_0$  grafiği

RSA mekanizması ile çizgisel olmayan soğurma yapan ( $\kappa > 1$ ) LuPc<sub>2</sub> malzemesi için, odak noktasındaki şiddet arttıkça çizgisel olmayan soğurma katsayısının artması beklenir.  $\beta_{eff}$  üçüncü dereceden bir çizgisel olmayan soğurma katsayısıdır. Şekil 5.7'de  $I_0$  arttıkça  $\beta_{eff}$ 'in azalması, daha yüksek dereceden çizgisel olmayan soğurmanın başladığını göstermektedir (O'Flaherty *et al.* 2003).



Şekil 5.8 Üç farklı konsantrasyondaki LuPc<sub>2</sub>'nin konsantrasyona göre  $F_{Sat}$  ve  $\kappa$  grafiği

## 6. TARTIŞMA ve SONUÇ

LuPc<sub>2</sub> malzemesinin Z-tarama deneyi ile çizgisel olmayan kırılmasına ve soğurmasına bakılmıştır. Örnek kapalı yarık Z-tarama deneyinde iyi çizgisel olmayan kırılma göstermemiştir. Ancak, açık yarık Z-tarama deneyinde yüksek miktarda çizgisel olmayan soğurma göstermiştir. Bu nedenle LuPc<sub>2</sub>'nin farklı şiddetlerde ve farklı konsantrasyonlarda açık yarık Z-tarama deneyi yapılarak, optik sınırlama özelliği detaylı olarak araştırılmıştır.

Bir malzemenin optik sınırlama özelliği optik sınırlama deneyi yapılarak veya açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlama grafiğine geçilerek araştırılabilir. Son yıllarda ikinci yöntem optik sınırlama performansı hakkında daha çok bilgi verdiği için tercih edilmektedir (O'Flaherty *et al.* 2003, Auger *et al.* 2003). Bu tez çalışmasında da optik sınırlama özelliğini belirlemek için bu yöntem tercih edilmiştir. Optik sınırlama deneyleri yapılarak sadece sınırlayıcı eşik değeri ( $T_{lim}$ ) bulunurken, açık yarık Z-tarama deneyinden geçilen optik sınırlama grafiklerinden çizgisel olmayan soğurma katsayısı ( $\beta_{eff}$ ), uyarılmış durum soğurma tesir kesitinin taban durumdakine oranı ( $\kappa$ ) ve sınırlamanın doyuma eriştiği giriş enerji yoğunluğu ( $F_{Sat}$ ) aynı anda bulunabilmektedir. İyi bir optik sınırlayıcı malzemede  $\beta_{eff}$  ve  $\kappa$  büyük,  $F_{Sat}$  küçük değerde olmalıdır. İyi bir optik sınırlayıcının sahip olması gereken diğer bir özellik de çizgisel geçirgenliğinin yüksek olmasıdır. Literatürde optik sınırlaması incelenen malzemelerin çizgisel geçirgenlikleri kabaca en düşük %60'dır. Bu çalışmada konsantrasyon değiştirilirken buna önem verilmiştir. Ayrıca optik sınırlama parametrelerinin karşılaştırılmasının aynı çizgisel geçirgenliğe (veya soğurmaya) sahip örnekler arasında yapılması gerektiği göz önünde bulundurulmuştur.

Topaklanma optik sınırlama etkinliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda LuPc<sub>2</sub>'nin optik sınırlama deneyleri yapılmıştır. 0.5 GW/cm<sup>2</sup>'deki  $\beta_{eff}$  değerleri  $\beta_{eff} - I_0$  grafiğinden bulunarak  $F_{Sat}$  ve  $\kappa$  değerleri ile birlikte Çizelge 6.1'de verilmiştir. Yukarıdaki çizelgeden ve Şekil 5.7'den konsantrasyon arttıkça  $\beta_{eff}$ 'in arttığı,  $F_{Sat}$ 'ın azaldığı görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça daha çok atom ve molekül çizgisel olmayan soğurmaya katkıda bulunduğundan bu beklenen bir

durumdur. Optik sınırlama parametrelerinin konsantrasyonla olumsuz yönde değişmemesi ( $\kappa$  hariç) incelenen LuPc<sub>2</sub>'nin önemli bir topaklanma etkisi göstermediğine işaretler. Şekil 5.7'de kesim 5.3'de değinilen nedenden ötürü  $\beta_{eff}$ ,  $I_0$  arttıkça azalmaktadır

Çizelge 6.1 Üç farklı konsantrasyonda  $\beta_{eff}$ ,  $\omega_0$ ,  $F_{Sat}$  ve  $\kappa$  değerleri

Konsantrasyon	$\alpha_0 \text{ cm}^{-1}$	$I_0 \text{ GWcm}^{-2}$	$\beta_{eff} \text{ cmW}^{-2}$	$\omega_0(\mu\text{m})$ ortalama	$F_{Sat}$ $\text{Jcm}^{-2}$	$K$
$5 \times 10^{-4} \text{ M}$ Geçirgenlik:	0.65 %86	0.5	$1.36 \times 10^{-8}$	21	3.83	11.73 2
$1 \times 10^{-3} \text{ M}$ Geçirgenlik:	0.85 %82	0.5	$3.3 \times 10^{-8}$	20	3.03	14.54 6
$2 \times 10^{-3} \text{ M}$ Geçirgenlik:	1.94 %64	0.5	$7.61 \times 10^{-8}$	18.7	2.22	9.44
C <sub>60</sub> Geçirgenlik:( O'Flaherty (2003))	2.81 %52	0.5	$6.6 \times 10^{-8}$	23	5.0	5.2

C<sub>60</sub>'ın optik sınırlaması literatürde RSA mekanizması ile çizgisel olmayan soğurma yapan malzemelerde referans olarak alınmaktadır.  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  LuPc<sub>2</sub>'nin 532 nm, 6 ns lazerle incelenen C<sub>60</sub>'dan (O'Flaherty *et al.* 2003), çizgisel soğurması daha az olduğu halde, optik sınırlaması daha iyidir. Kısaca LuPc<sub>2</sub>, C<sub>60</sub>'dan daha iyi optik sınırlama göstermektedir.

Nadir yer elementli fitalosyaninlerin kimyasal şekli monomer fitalosyaninlerden farklı olup iki metallsiz Pc halkası bir nadir yer elementi ile koordine olmaktadır. Literatürde nadir yer elementli Pc'ler, açık yarıktan optik sınırlamaya geçişin yeni bir yöntem olması sebebiyle yalnız optik sınırlama deneyleri yapılarak incelenmiştir. Bu sebeple aynı çizgisel geçirgenlikte ve odak şiddetlerinde nadir yer elementli Pc'ler LuPc<sub>2</sub> ile çizgisel olmayan soğurma katsayısı  $\beta_{eff}$  cinsinden karşılaştırılmıştır. 532 nm, 4 ns, 10 Hz lazer ışını ile incelenen yan grupsuz NdPc<sub>2</sub>'nin (Unnikrishnan *et al.* 2002) çizgisel soğurma katsayısı LuPc<sub>2</sub>'nin derişik iki konsantrasyonu arasındadır. Bu durumda, (0.9 GW/cm<sup>2</sup> odak şiddetinde)  $\beta_{eff}$  değeri de LuPc<sub>2</sub>'nin bu iki konsantrasyonuna ait  $\beta_{eff}$  değerleri arasında bir büyüklüktedir. Bu nedenle, NdPc<sub>2</sub>'nin LuPc<sub>2</sub> ile benzer çizgisel olmayan soğurma gösterdiği söylenebilir. 532 nm, 7 ns, 10 Hz lazer ışığında açık yarık Z-taraması incelenen EuPc<sub>2</sub> ve SmPc<sub>2</sub>'den (1 GW/cm<sup>2</sup>'da) (Unnikrishnan *et al.* 2001)

EuPc<sub>2</sub>'nin  $\beta_{eff}$  değeri,  $2 \times 10^{-3}$  M LuPc<sub>2</sub>'ninkinden (70.1 cm/GW) daha yüksekken (85.2 cm/GW), SmPc<sub>2</sub>'nin  $\beta_{eff}$  değeri (44.1 cm/GW) LuPc<sub>2</sub>'ninkinden daha küçüktür. Unnikrishnan *et al.* (2001)'un bu çalışmasında atım süresinin daha büyük olduğu gözönüne alındığında, LuPc<sub>2</sub> nadir yer elementleri arasında iyi bir çizgisel olmayan soğurma göstermektedir.

Çizelge 6.2 LuPc<sub>2</sub> ve O'Flaherty *et al.* (2003) ve Auger *et al.* (2003) tarafından incelenen malzemelerin optik sınırlama değerleri

	$\alpha_0 (cm^{-1})$	$I_0(GWcm^{-2})$	$\beta_{eff}(cmW^{-1})$	$F_{Sat}(Jcm^{-2})$	$\kappa$
(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>8</sub> PcH <sub>2</sub> (O'Flaherty <i>et al.</i> (2003))	0.83	0.5	$1.5 \times 10^{-8}$	20.2	14.4
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>8</sub> PcPb (O'Flaherty <i>et al.</i> (2003))	0.83	0.5	$2.9 \times 10^{-8}$	9.8	16.1
InClPc (heksil yan gruplu) (Auger <i>et al.</i> (2003))	0.93	0.5	$3.2 \times 10^{-8}$	10.1	16.1
$1 \times 10^{-3}$ M LuPc <sub>2</sub>	0.85	0.5	$3.3 \times 10^{-8}$	3.03	14.5

Optik sınırlama performansı çizgisel olmayan soğurmaya bağlıdır ( $\beta_{eff}$ ). Fakat iyi bir optik sınırlayıcıda bütün parametreler istenilir özellikte olmalıdır. Bu parametreler nadir yer elementli Pc'lerde karşılaştırılmadığından IIIA ve IVA gruplu metalli ve metalsiz fitalosyaninlerle karşılaştırılmıştır (Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3). O'Flaherty *et al.* (2003) ve Auger *et al.* (2003) tarafından 532 nm, 6 ns'de incelenen malzemelerin arasında çizgisel geçirgenlikleri LuPc<sub>2</sub>'ye yakın olanlar Çizelge 6.2'de verilmiştir. Bu malzemeler içinden InClPc optik sınırlama özelliği iyi bir malzeme olarak bilinmektedir (t-butil InClPc, Perry *et al.* 1996). LuPc<sub>2</sub>'nin çizgisel olmayan soğurma katsayısı  $\beta_{eff}$  ve doyuma giden giriş enerji yoğunluğu,  $F_{Sat}$  bu üç fitalosyanin örneğinden daha iyi özelliklerdedir. LuPc<sub>2</sub>'nin  $\kappa$  değeri de bu üç Pc'ye yakın değerdedir. Özellikle LuPc<sub>2</sub>'nin  $F_{Sat}$  değerinin çok küçük olması nedeniyle LuPc<sub>2</sub> Çizelge 6.2'deki diğer Pc'lerle kıyaslandığında iyi bir optik sınırlayıcı malzemedir.

Çizelge 6.3 O'Flaherty *et al.* (2003) tarafından incelenen malzeme ve LuPc<sub>2</sub>'nin optik sınırlama değerleri

	$\alpha_0$ ( $cm^{-1}$ )	$I_0$ ( $GWcm^{-2}$ )	$\beta_{eff}$ ( $cmW^{-1}$ )	$F_{Sat}$ ( $Jcm^{-2}$ )	$\kappa$
[tBu <sub>3</sub> (C≡CH)]PcZn (O'Flaherty <i>et al.</i> (2003))	1.9	0.5	$3.5 \times 10^{-8}$	13.9	8.9
$2 \times 10^{-3}$ M LuPc <sub>2</sub>	1.9	0.5	$7.6 \times 10^{-8}$	2.2	9.4

Aynı şekilde Çizelge 6.3'de de LuPc<sub>2</sub>, daha iyi daha iyi bir optik sınırlama göstermektedir.

Kesim 4.1'de ağır metal atom etkisinden bahsedilmişti. Ağır metal atomları uyarılmış seviyenin ömrünü uzatmaktadır. Fakat nadir yer elementinin iyon yarıçapının küçük olması iki makrohalkayı birbirine yaklaştırarak titreşim seviyelerinin örtüşmesine yol açmakta ve bu örtüşme sonucu oluşan  $\pi$ - $\pi$  etkileşmesi triplet seviyenin ömrünü kısaltabilmektedir (Wang *et al.* 2001). LuPc<sub>2</sub> ligandına iyon yarıçapı daha büyük bir nadir yer elementi eklenerek zaten iyi olan optik sınırlama etkinliği daha da artırılabilir.

Sonuç olarak, LuPc<sub>2</sub>'nin optik sınırlayıcı bir alet geliştirmek için uygun bir malzeme olduğu düşünülebilir. Pratik uygulamalara yönelik olarak ince film haline getirilip optik sınırlaması incelenebilir.



## KAYNAKLAR

- Auger, A., Blau, W.J., Burnham, P. M. , Chambrier, I., Cook, M.J., Isare, B., Nekelona and F.O'Flaherty, S.M. 2003. Nonlinear Absorption Properties of Some 1, 4, 8,11, 15,18, 22, 25- Octaalkylphthalocyanines and Their Metallated Derivatives. *J. Mater. Chem.*, 13, 1042–1047.
- Bayo, K., Mossoyan, J.C. and Ouedraogo G.V. 2004. *Spectrochim. Acta, Part A* 60 653–657.
- Bindhu, C.V., Harilal, S.S., Nampoore, V.P.N. and Vallabhan, C.P.G. 2000. Experimental Investigation of Optical Limiting and Thermal Lensing in Toluene Solutions of C70. *Applied Physics B*, 70, 429-434.
- Boni, L., De, L., Gaffo, L. and Misoguti, C.R. 2006. Nonlinear absorption spectrum of ytterbium bis-phthalocyanine solution measured by white-light continuum Z-scan technique *Chemical Physics Letters* 419, 417–420.
- Boyd, R. W. 2003. *Nonlinear Optics*. Academic Press
- Calvete, M., Yang, G.Y. and Hanack, M. 2004. Porphyrins and phthalocyanines as Active Materials for Optical Limiting. *Synthetic Metals* 141, 231-243.
- Chen, Y. 2002. Synthesis and Optical Limiting Properties of Axially Bridged Phthalocyanines: [(tBu<sub>4</sub>PcGa)<sub>2</sub>O] and [(tBu<sub>4</sub>PcIn)<sub>2</sub>O]. *Chem. Eur. J.* 8,18, 4248-4254.
- Chen, Y., Wang, D., Li, Y. and Nie, Y. 2003. Optical Limiting of Eight β-octaoctyloxy-Phthalocyanines for Picosecond Pulses in Solution. *Optical Materials* 24, 581-587.
- Dini, D., Yang, G.Y. and Hanack, M. 2003. Perfluorinated phthalocyanines for optical limiting: Evidence for the Direct Correlation Between Substituent Electron Withdrawing Character and the Nonlinear Optical Effect. *Journal of Chemical Physics*, 119,9, 4857-4864.
- Fox, J.M., Katz, T.J., Elshocht, S. , Verbiest, T., Kauranen, M. ,Persoons, A., Thongpanchang T., Krauss T. and Brus, L. 1999. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 3453–3459.
- Franken, P.A., Hill, A.E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1962. Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters* 7,4, 118-120.
- Ferencz, A., Neher, D., Schulze, M., Wegner, G., Viaene, L. and Schryver, F.C.D. 2003. *Chem. Phys. Lett.* 245, 23.
- Guang, S.H. and Song, H.L. 2003. *Physics of Nonlinear Optics*. World Scientific
- Hanack, M., Schneider, T., Barthel, M., Shirk, J.S., Flom, S.R. and Pong, R.G.S. 2001. Indium Phthalocyanines and Naphthalocyanines for Optical Limiting. *Coordination Chemistry Reviews* 219–221, 235–258.
- Hari, Nalwa S., Miyata, S. 1996. *Nonlinear Optics of organic Molecules and Polymers*. 1996. CRC Yayını.

- He, G.S., Gvishi, R., Prasadl, P.N. and Reinhardt B.A.1995.Opt.Comm. 117, 133.
- Hercher, M.A.O. 1967. An Analysis of Saturable Absorbers. Applied Optics 6, 947-953.
- Ishii, K., Hirose, Y. and Kobayashi, N., 1998. J. Am. Chem. Soc., 120, 10511–10552.
- Li, Q., Liu, C., Liu, Z. and Gong, Q. 2005. Broadband Optical Limiting and Two Photon Absorption Properties of Colloidal GaAs Nanocrystals. 2005. Optics express 13, 6, 1833.
- Nagao, K., Atsuya, M. and Kazuyuki, I. 2000. Inorg. Chem. 39 2256–2257.
- O’Flaherty, S. M., Hold, S.V., Cook, M.J., Torres, T., Chen, Y., Hanack M. and Blau, W.J. 2003. Molecular Engineering of Peripherally and Axially Modified Phthalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear Optics. Advanced Materials, 15, 1, 19-32.
- Perry, J.W., Mansour, K., Lee, I.Y.S., Wu, X.L., Bedworth, P.V., Chen, C.T., Marder, P., Miles, T., Wada, M., Tian, H. and Sasabe, H. 1996. Science 273, 1533.
- Sheik-Bahae, M. 1990. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. IEEE Journal of Quantum Electronics, 26, 4, 760-769.
- Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Heckmann, H. and Hanack, M. 2000. Effect of Axial Substitution on the Optical Limiting Properties of Indium Phthalocyanines J.Phys.Chem A 104, 1438-1449.
- Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Bartoli, F.J., Boyle, M.E. and Snow, A.W.1996. Pure Appl. Opt., 5, 701.
- Shirk, J. S., Pong, R. G. S., Flom, S. R.Heckmann, H. and Hanack, M. 2000. J.Phys. Chem. A 104 1438.
- Anonymous. 2000. State of the Art Report, Web sitesi:  
[http://ammtiac.alionscience.com/pdf/AMPTIAC-1ST/AMPT-06\\_Intro.pdf](http://ammtiac.alionscience.com/pdf/AMPTIAC-1ST/AMPT-06_Intro.pdf),  
 Erişim Tarihi: 24.10.2007
- Stryland, E. 1998. Z-scan Measurement of Optical Nonlinearities. Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials, 655-692.
- Sutherland, R.L., McLean, D.G. and Kirkpatrick S. 2003. Handbook of Nonlinear Optics. New York Basel.
- Swarts, J.C., Langmer, E. H. G., Krokeide-Hove N. and Cook, M.J. 2001. J.Mater. Chem. 11, 434–443. Synthesis and Electrochemical Characterisation of Some Long Chain 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkylated Metal-Free and Zinc Phthalocyanines Possessing Discotic Liquid Crystalline Properties
- Turro, N.J. 1978. Modern Molecular Photochemistry. Benjamin Cummings Menlo Park
- Tutt, L.W. and Boggess, T.F. 1993. Progress Quantum Electronics. A Review of Optical Limiting Mechanisms and Devices Using Organics, Fullerenes, Semiconductors and Other Materials.17, 299-338.
- Unnikrishnan, K. P., Thomas, J., Nampoori V. P. N., Vallabhan C.P.G. 2003.Optics Communications 217, 269-274.

- Unnikrishnan, K. P., Thomas, J., Nampoory, V. P. N. and Vallabhan, C.P.G. 2002. App.Phys.B 75, 871-874.
- Unnikrishnan, K. P., Thomas, J., Paul, Binoy, Kurian, A., Gopinath, P., Nampoory, V. P. N. and Vallabhan. C. 2001. Nonlinear absorption and optical limiting in solutions of some rare earth substituted phthalocyanines. Journal of Nonlinear Optical Physics&Materials, 10,1,113-121.
- Vivien, L., Riehl, D., Hache, F. and Anglaret, E. 2002. Optical limiting properties of carbon nanotubes. Physica B 323, 233-234.
- Wang, X., Liu, C-L., Gong, Q.-H., Huang, Y.-Y., Huang, C.-H. and Jiang. J.-Z., 2002. Effect of Peripheral Ligands on the Optical Property of Homoleptic Sandwich-Type rare Earth Metal Diphthalocyanines. Applied Physics A 75, 497-500.
- Wang, X., Liu, C., Gong, Q., Huang, Y. and Huang, C. 2001. Anomalous heavy atom effect on the optical limiting property of homoleptic double-decked sandwich type lanthanide diphthalocyanines. Optics Communications 197, 83-87.
- Wen, T.C. and Lian, I.D. 1996. Nanosecond Measurements of Nonlinear Absorption and Refraction in Solutions of bis-phthalocyanines at 532 nm. Synthetic Metals 83, 111-116.
- Anonymous. 2007. Wikipedia, the Free Encyclopedia. Web sitesi: [http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic\\_radius](http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius). Erişim Tarihi: 08.12.2007
- Wilson, J. (Çeviri: Dr.İbrahim Okur) 1989. Optoelektronik. Adapazarı, 109. Türkiye
- Wood, G. L. , Miller, M. J. and Mott, G.A. Investigation of Tetrabenzporphyrin by the Z-scan Technique, 1995, 20, 9, 973.
- Xu, J., Xiao, M., Czerw, R. and Carrol, D.L. 2004. Optical limiting and Enhanced Optical Nonlinearity in Boron-Doped Carbon nanotubes. Chemical Physics Letters. 389, 247-250.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fulya BAĞCI  
Doğum Yeri : Ankara  
Doğum Tarihi : 14.05.1983  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

### Eğitim Durumu ( Kurum ve Yıl )

Lise : Ankara Gazi Anadolu Lisesi ( 1994-2001)  
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik  
Mühendisliği Bölümü ( 2001-2005)  
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik  
Mühendisliği Anabilim Dalı ( Eylül 2005 – Ocak  
2008)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü (2005-)