

## Femtosaniye Laser Pulsarı Yardımıyla $C_n^+$ ( $n = 1... 60$ ) Topak İyonlarının Hem $C_{60}$ Hemde Grafit Hedefler Kullanılarak Ayrı Ayrı Üretimi ve Ölçümü

Yasemin GÜNDOĞDU<sup>1\*</sup>, Abdullah KEPCEOĞLU<sup>1</sup>, Hamdi Şükür KILIÇ<sup>1,2</sup>, Mehmet AKBAŞ<sup>3</sup> ve Mevlüt DOĞAN<sup>4</sup>, Ken W. D. Ledingham<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 42031, Kampüs, Selçuklu, KONYA/TÜRKİYE

<sup>2</sup>Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Kampüs, Selçuklu, KONYA/TÜRKİYE

<sup>3</sup>Hakkari Üniversitesi, Çölemerik Meslek Yüksek Okulu, 30000, Hakkari /TÜRKİYE

<sup>4</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, e-COL Laboratuvarı, Afyonkarahisar/TÜRKİYE

<sup>5</sup>SUPA Department of Physics, University of Strathclyde, John Anderson Building, Rottenrow, Glasgow G4 0NG, UK

e-posta: ysmngndgd23@gmail.com

Geliş Tarihi: ; Kabul Tarihi:

### Özet

Bu çalışmada, yüksek güçlü femtosaniye laserle birlikte TOF-MS kullanılarak  $C_n$  topak moleküllerinin ve özellikle  $C_{60}$  fullerene molekülünün üretimi ortaya konmaktadır. Buna ilave olarak kütle spektrumundaki pik deseninin laser gücüne bağlılığı ortaya konmaktadır. Kütle spektrumunda  $C_{60}$  molekülünün fragmentasyon desenindeki  $C_n^+$ , ( $n=1...24$ ) iyonlarının ve ana iyonun elde edilmesi çalışılmıştır. Bu tür iyonlaştırma sürecinde dalgaboyuna ve laser gücüne bağlı olarak femtosaniye kısa laser pulsarı kullanılarak moleküler iyon elde edilebilmektedir. Aynı zamanda hedef olarak grafit kullanılmak suretiyle  $C_n^+$  ( $n=1...60$ ) karbon topaklarının birleşme yoluyla elde edilmesine çalışılmış ve elde edilen spektrum analiz edilmiştir. %99,5 saflıkta  $C_{60}$  molekülünün ve grafitin bir hedef numune olarak kullanıldığı bu çalışmada, düşük laser yoğunluklarında alınan kütle spektrumunda çok küçük bir ana iyon gözlenmiştir. Bu çalışmada, 800 nm dalga boyu için yaklaşık olarak  $10^{12-14}$  W/cm<sup>2</sup> laser yoğunlukları kullanılmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

### Anahtar kelimeler

Grafit;  $C_{60}$ ; Topak;  
Çokfoton; Laser.

## Production of $C_n^+$ ( $n = 1 ... 60$ ) Clusters Ions Using From Both $C_{60}$ Molecule and Graphite Targets by Means of Femtosecond Laser Pulses

### Abstract

In this study,  $C_n$  cluster molecular ions and especially  $C_{60}$  fullerene molecule have been produced and analysed using high power fs laser system connected to a TOF-MS. Additionally, peak distribution in mass spectra have been presented depending on laser power. The  $C_n^+$  ( $n=1...24$ ) cluster ions in the fragmentation pattern of  $C_{60}$  molecule and parent ion have been obtained and analysed in some details. In addition,  $C_n^+$  ( $n=1...60$ ) cluster ions have been produced during the recombination process from graphite precursor and the spectrum analysed. In this study,  $C_{60}$  fullerene molecule and graphite structure both have a purity of %99,5 have been used as precursor material for this analysis, a very small peak of molecular ion has been obtained at the low laser intensities. About  $10^{12-14}$  W/cm<sup>2</sup> laser intensities at 800 nm wavelength have been used and results have been analysed in some details.

### Key words

Graphit;  $C_{60}$ ; Cluster;  
Multiphoton; Laser.

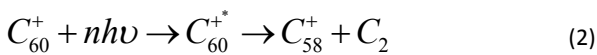
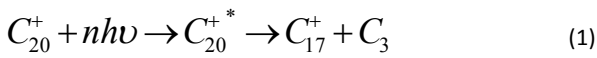
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

\* Corresponding author: Yasemin GÜNDOĞDU; Tel.: +(332)223 33 91; fax:+(332) 241 24 99; e-mail: ysmngndgd23@gmail.com

## 1. Giriş

Kararlı yapıya sahip  $C_{60}$  molekülünün keşfinden sonra molekülün yapısının daha iyi anlaşılabilmesi için oldukça yoğun bir çalışma temposuna konu olmuştur (Kroto ve ark., 1985; Heath ve ark., 1987; O'Brien, 1988; Cordero ve ark., 1996; Rohlfiing ve ark., 1984; Kratschmer ve ark., 1990; Wurz ve Lykke, 1992; McElvany ve Mark, 1992; Biasioli ve ark., 1997; Creasy ve ark., 1993, Saldi ve ark., 1995; Campbell, 2001; Bekkerman ve ark., 2006; Belyaev ve ark., 2007; Boyle ve ark., 2005; Hunsche ve ark., 1996; Hay ve ark., 1999; Michalak ve ark., 1995; Hansen ve ark., 1997; 2005; Rohmund ve ark., 2001; Jones ve ark., 2007; Kobayashi ve ark. 2007; Shchatsinin ve ark., 2008; Bauer ve ark., 2008; Lin ve Chen, 2013; Gruszecka ve ark., 2013).

Genel yapısının keşfedilmesinden sonra fullerene molekülü üzerinde teorik ve deneysel olarak parçalanma ve iyonlaşma mekanizmaları oldukça yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Fullerene molekülünün laser ile etkileşmesi sonucunda meydana gelen parçalanma iki şekilde meydana gelmektedir. Bu süreçlerden ilkinde  $C_n$ ,  $n<32$  durumunda parçalanma sonucunda ortaya çıkan ürünler nötral  $C_3$  kaybı yoluyla gerçekleşirken, ikinci durumda;  $n>32$  durumu için parçalanma süreci  $C_2$  kaybı şeklinde gerçekleşmektedir. Yani; fulleren  $C_{60}$  molekülü için parçalanma sürecindeki ardışık kayıpların ikinci durumda meydana geldiği literatürden iyi bilinmektedir (O'Brien, 1988).



Matris yardımcı laser desorpsiyon ve iyonlaşma (MALDI) yöntemindeki teknolojik ilerleme ve gelişmeler sonucunda uçuş zamanlı kütle spektrometresinde de aynı doğrultuda hızlı ilerlemeler kaydedilmiştir. Fullerene iyonlarının ayrışmalı iyonlaşma mekanizmalarını incelemek için MALDI yöntemi eşsiz özelliklere sahiptir ve bu doğrultuda yapılan çalışmalarda grafit bir hedef kullanılarak refletron uçuş zamanlı kütle spektrometresinde  $C_{60}$  ve  $C_{70}$  pikleri gözlenmiştir.

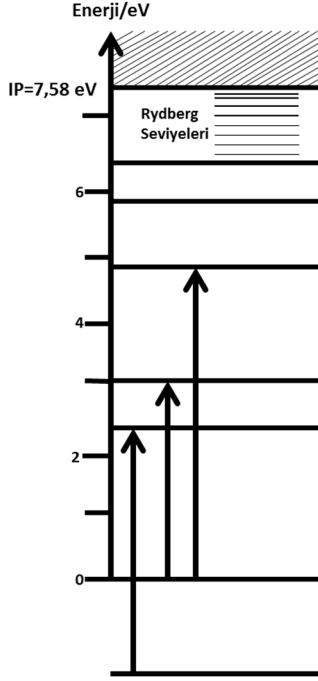
Aynı çalışma doğrultusunda helyum, argon ve xenon gaz ortamlarında collision-induced metodu ile  $C_{60}$  molekülü için farklı kütle spektrumları kaydedilerek, helyum gazı ortama düşük, orta ve yüksek miktarlarda verildiğinde düşük gaz miktarında  $C_{60}$  piki en keskin pik olarak gözlenmiştir (Cordero *et al.* 1996). Diğer bir fullerene  $C_{60}$  molekülünün farklı yoğunluktaki He ortamında alınan spektrumunda He olmadan alınan  $C_{60}$  molekülünün spektrumunda  $C_1$  ve  $C_2$  küçük karbon parçalanmaları önemsiz boyutta yer almasına karşın %2'lik He bulunan ortamda alınan  $C_{60}$  spektrumunda küçük karbon parçalanmaları daha belirgin özellik gösterdiği ortaya konmuştur (Biasioli *et al.* 1997).

Hedef malzeme olarak grafit kullanıldığında, laser buharlaştırma tekniği ile büyük boyutlarda topaklar gözlenebildiği rapor edilmiştir. Burada en dikkat çekici pikler arasında  $C_{60}$  pikinin elde edildiği kütle spektrumunda kaydedilmiştir. İki (pozitif ve negatif) türlü iyonların görüldüğü spektrumda  $C_n$ ,  $1<n<30$  ve sadece negatif iyon  $C_{2n}$ ,  $20<n<90$ , topakları üretilmiştir (Rohlfiing *et al.* 1984).  $C_n$ ,  $30<n<100$  karbon topaklarının grafitten buharlaştırma tekniği ile üretildiği pikler arasında  $C_{60}$  pikinin dominant karakterli olduğu görülmüştür. Helyum ortamında grafit bir hedef kullanılarak üretilen  $C_{60}$  kütle spektrumu SIMS ile elde edilerek en güçlü pikin 720 ( $C_{60}$ ) amu olduğu görülmüştür (Kratschmer, *et al.*, 1990).

**Tablo 1:**  $C_{60}$  molekülünde meydana gelen parçalanma süreci

$C_{60} + nh\nu \rightarrow C_{60}^+ + e^- \rightarrow C_{60}^{+*}$	İyonizasyon
$\rightarrow C_{60}^{+*} \rightarrow C_{60} + h\nu$	foton yayılımı
$\rightarrow C_{58} + C_2 + e^-$	Parçalanma(iyonlar)
$\rightarrow C_{58} + C_2$	Parçalanma(nötral)
$\rightarrow C_{60} + e^-$	gecikmiş iyonlaşma
$\rightarrow C_{58}^+ + C_2$	gecikmiş parçalanma
$\downarrow C_{56}^+ + C_2$	ardışık parçalanma
$\downarrow C_{54}^+ + C_2$	
$\rightarrow C_{60-2n}^+ + C_{2n} + e^-$	ardışık parçalanma süreci

$C_{60}$  molekülünün lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresi (LTOF) kullanılarak çok foton uyarma ile  $C_{60}$  molekülünde meydana gelebilecek olaylar Tablo 1 ile verilmektedir (Wurz ve Lykke 1992).



**Şekil 1.**  $C_{60}$  molekülünün iyonlaşma potansiyelini gösteren elektron enerji seviye diyagramı (Hertel, 2005).

Fullerene  $C_{60}$  molekülüyle oldukça yüksek laser yoğunluklarında ( $10^{13}$ - $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) yapılan çalışmalarda  $C_{60}^{+q}$ ,  $q \leq 5$  durumunun ardışık iyonlaşma mekanizmasıyla meydana geldiği açıklanmıştır ve bu laser yoğunluk oranlarında çoklu foton iyonlaşması gözlenmiştir (Campell, 2001). Fullerene  $C_{60}$  molekülü ile yapılan birçok çalışmada eşik enerjisinin üzerinde bir uyarma durumunda meydana gelen parçalanma sürecinin  $C_2$  kayıplarından kaynaklandığına işaret edilmektedir. O'Brien ve ark. tarafından parçalanma süreçleri detaylarıyla verilmiştir ve teorik hesaplamalarda, fullerene  $C_{60}$  molekülünün  $C_2$  kayıp mekanizmasından kaynaklanan parçalanma sürecinde, bu parçalanma sürecinin gerçekleşmesi için gerekli eşik enerjisinin 11 eV olması gerektiği hesaplanmıştır. Ancak deneysel çalışmalarda parçalanma sürecinde gerekli bu eşik enerjisinin 7,58 eV olduğu belirlenmiştir (Bouse ve Scuseria, 1998). Deneysel ve teorik sonuç arasındaki yaklaşık 3 eV'luk enerji farkı Boese'nin çalışmalarında ortaya konmuştur. Ayrıca fullerene

sınıfındaki moleküllerin iyonlaşma enerjilerinin belirlendiği çalışmada  $C_{60}$  molekülünün iyonlaşma enerjisinin 7,54-7,61 eV aralığında olduğu Knudsen hücreli kütle spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir (Boltalina et al. 2000).

Maddenin tanımlanarak analiz edilmesi 'spektroskopik' yöntemlerle başarılı bir şekilde yapılmaktadır. Spektroskopi yöntemi enerji ve maddenin etkileşmeye sokulması ile maddenin incelenmesi esasına dayanmaktadır. Ultrakısa laser puls süreli laser sistemleri ile molekülün gerçek zamanlı enerji dinamiklerinin çalışılması mümkündür. Bu dinamiklerin belirlenmesi ise spektroskopi çalışmalarına katkı yapmanın temelini oluşturmaktadır. Bu makalede,  $C_{60}$  molekülü femtosaniye laser (90 fs) kullanılarak iyonize edilmiş ve parçalanma süreçleri incelenmiş olup, aynı zamanda grafit hedef laserle ablasyona tabi tutularak  $C_n^+$  ( $n=1, \dots, 60$ ) karbon gruplarının birleşme mekanizmaları ortaya konmuş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

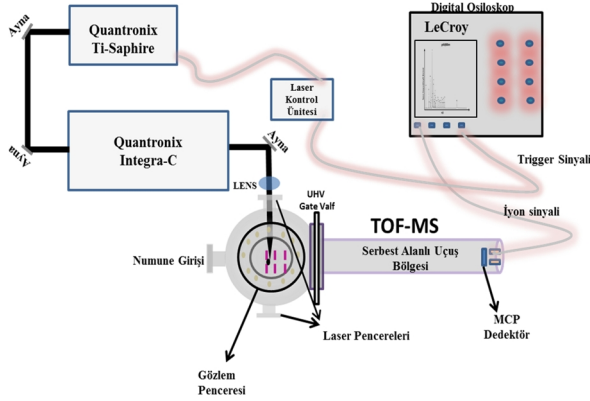
## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada femtosaniye süreli laser pulsarı üreten laser (*Quantronix*, Ti-light, USA) tarafından pompalanan bir (*Quantronix*, Integra-C-3.5, NY, USA) yükselteç laser tarafından üretilen 90 fs süreli laser pulsarı kullanılmıştır. Laser, çıkışı 800 nm dalgaboyuna ve 1 kHz tekrarlama frekansına sahip pulsar üretmekte olup, üretilen pulsar 3,5 mJ enerji taşımaktadır. Uçuş zamanlı kütle spektrometresi (TOF) ile katı, sıvı ve gaz numunelerin analizlerini yapmak mümkündür.

Kütle spektrometresi nötr halde bulunan atomik ya da moleküler numunelerin bir ya da birden fazla elektron koparılmış hali olan pozitif iyon halini ölçmektedir. Bu yüzden sisteme verilen numunenin iyonik halde olması ya da vakum içerisinde iyonlaştırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada kullanılan deneysel düzenek, Şekil 2 ile verilmektedir. Sistem temelde bir femtosaniye laser sistemi, bir TOF kütle spektrometresi ve data toplama ve analizi için bir osiloskop ve bilgisayardan oluşmaktadır. Laser puls enerjisi bir

güç düşürücü kullanılarak 0-3,5 mJ arasında değiştirilmek sureti ile kontrol edilmektedir. Laser puls gücü gentec marka bir güç ölçer ve yine gentec marka UP19K-30H-W5-D0 dedektörü kullanılarak ölçülmektedir.



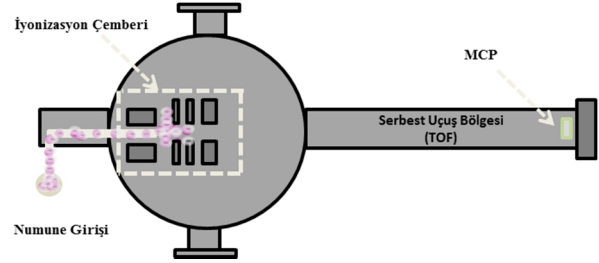
**Şekil 2:** Femtosaniye laser sistemi ve uçuş zamanlı kütle spektrometresi (TOF-MS) deney düzeneğinin şematik gösterimi

Uçuş zamanlı kütle spektrometresi Şekil 2 ve ayrıntılı olarak Şekil 3 de görüldüğü gibi numune giriş sistemi, bir iyonlaşma çemberi ve ivmelendirme bölgesiyle basit ve kolay anlaşılır bir sistemdir. Bu uçuş zamanlı sistem bir çok bilim adamı tarafından farklı çalışmalarda detaylıca tartışılmıştır (Marshall ve ark., 1992a; 1992b; 1992c; Clark ve ark., 1993; Ledingham ve ark., 1995a; Busch ve ark., 1995; Singhal ve ark., 1996; Kilic, 1997; Kilic ve ark., 1997; Kosmidis ve ark., 1997).

### 2.1. Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi

Kütle spektrometreleri manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü parçacıkları kütle/yük ( $m/z$ ) oranlarına göre diğer yüklü parçacıklardan ayırt ederek analiz etme esasına göre çalışmaktadır. En yaygın kullanım alanı metabolik hastalıkların tanısı olmakla birlikte proteinler, lipitler, karbonhidratlar, DNA ve küçük moleküllerin analizi gibi birçok alanda analiz yapma işleminde kullanılmakta ve bunlara sürekli yenileri eklenmektedir. Laserlerin son yıllarda en sık kullanıldığı alanlardan biri kütle spektroskopisi alanıdır. Kütle spektrometresi tekniği madde içindeki elementlerin ne olduklarını saptamakta ve kompozisyonlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Kütle spektrometresiyle katı, sıvı ve gaz numunelerin analizlerini yapmak mümkündür. Sıvı ve gaz numuneler inlet sistem üzerinden sızıntı şeklinde sisteme sunulmaktayken, katı numuneler ise kütle spektrometresinin içerisine direk konulmak sureti ile çalışılmaktadır.



**Şekil 3:** Uçuş zamanlı kütle spektrometresinin şematik gösterimi

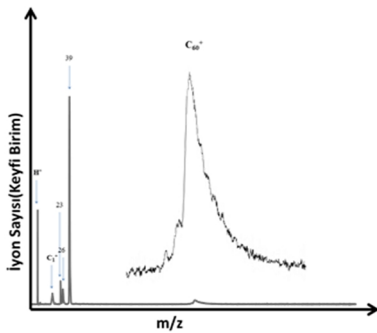
Uçuş tüpü genellikle 1-2 metre uzunluğundadır. Bu çalışmada kullanılan kütle spektrometresinin serbest uçuş bölgesi (TOF) lineer sistemlere uygundur ve yaklaşık 120 cm uzunluğundadır (Yıldırım et al., 2010; Yılmaz Alıç et al., 2012; Wiley et al., 1955).

Şekil 3' de laser demetinin bir lens kullanılarak odaklandığı iyonlaşma bölgesinde numune ile laserin etkileşmesi ortaya konmaktadır. Elde edilen iyonlar elektrik alan yardımıyla dedektöre doğru hızlandırılmaktadır. Alansız bir serbest uçuş bölgesine geldiklerinde kinetik enerjileri aynı olan ancak farklı kütlelere sahip iyonlar vakum altında bir uçuş tüpünün diğer ucunda bulunan dedektöre farklı sürelerde ulaşırlar. Dolayısıyla, farklı zamanlarda ulaşan kütleler, kütlelerinin ( $m/z$ ) veya uçuş zamanının fonksiyonu olarak kaydedilmektedir.

### 3. Sonuçlar

Femtosaniye laser kullanılarak fullerene molekülü üzerinde gerçekleştirilen ablasyon ve iyonlaştırma çalışmalarında, düşük laser yoğunluklarında ( $10^{11}$ - $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) çalışıldığında  $C_1$ - $C_{28}$  arasında bulunan küçük karbon topak iyonları ve  $C_{60}$  iyon piki açık bir şekilde gözlenmiştir.  $6,2 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> değerinin altındaki laser yoğunluklarında ( $C_{60}$ )<sup>2+</sup> iyonu gözlenmiş ve artan laser yoğunluğu değerlerinde spektrumda ( $C_{60}$ )<sup>2+</sup> iyon sinyalinde azalma kaydedilmiştir. Yüksek laser yoğunluklarında  $C_{60}^+$

iyonundaki parçalanmalar ( $C_{60}$ )<sup>2+</sup> iyon ölçülmesini olumsuz etkilemektedir, bu nedenle düşük laser yoğunluklarında ( $C_{60}$ )<sup>2+</sup> iyonu gözlenebileceği vurgulanmaktadır (Kobayashi et al. 2007). Bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar  $C_{60}$  ve grafit hedef numuneleri için ayrı ayrı ele alınıp femtosaniye ( $10^{-15}$  s) laser kullanılarak kaydedilmiştir. Fullerene grubundan  $C_{60}$  molekülünden alınan kütle spektrumu Şekil 4 ve Şekil 5 ile verilmektedir. Spektrum incelendiğinde oldukça geniş bir ana iyon piki elde edilmiştir ve küçük kütleli ( $C_n^+$ ,  $n<24$ ) karbon topakları arasında yalnızca  $C_1^+$  iyonu ve bunun dışında  $H^+$  iyonları gözlenmektedir. 800 nm dalgaboyunda laser demeti, 25cm odak uzunluğuna sahip lens kullanılarak  $C_{60}$  molekülünün üzerine odaklanmakta ve odak noktasında  $10^{12-14}$  W/cm<sup>2</sup> laser yoğunluğu elde edilmektedir. %99,5 saflıkta toz halinde ticari olarak (Aldrich Co.) temin edilen  $C_{60}$  molekülü 35ton basınç altında sıkıştırılarak pelet haline getirildikten sonra kütle spektrometresi içerisinde itici (birinci) levha üzerine yerleştirilmiş ve laser ablasyon yöntemi ile buharlaştırılmıştır. Şekil 4 ile verilen spektrum, 25µJ enerjiye sahip puls kullanılarak elde edilen kütle spektrumunu vermektedir ve bu spektrumdaki m/z 39 ( $K^+$ ) iyonu en güçlü pik olarak görülmektedir. Ana iyon piki bu piklerle karşılaştırıldığında oldukça küçük bir pik olarak ölçülmüştür ve 50 kat büyütülerek verilmektedir.

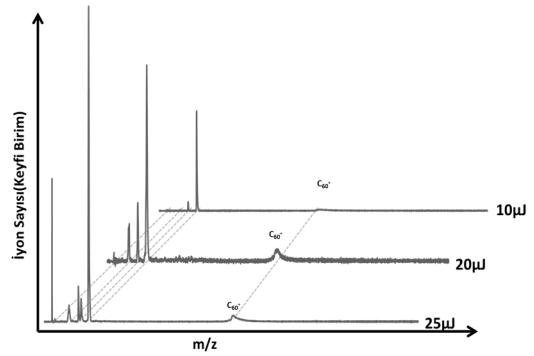


**Şekil 4:**  $C_{60}$  kullanılarak 800 nm dalgaboyunda 25µJ puls enerjisi kullanılarak elde edilen kütle spektrumunu görülmektedir.

Şekil 4'de  $Na^+$  ve  $K^+$  pikleri ( $m/z$  23, 39)  $C_{60}$  molekülünden elde edilen kütle spektrumunda dikkat çekici pikler olarak ölçülmektedir. Bu pikler  $C_{60}$  ve grafit kullanılarak yapılmış olan daha önceki

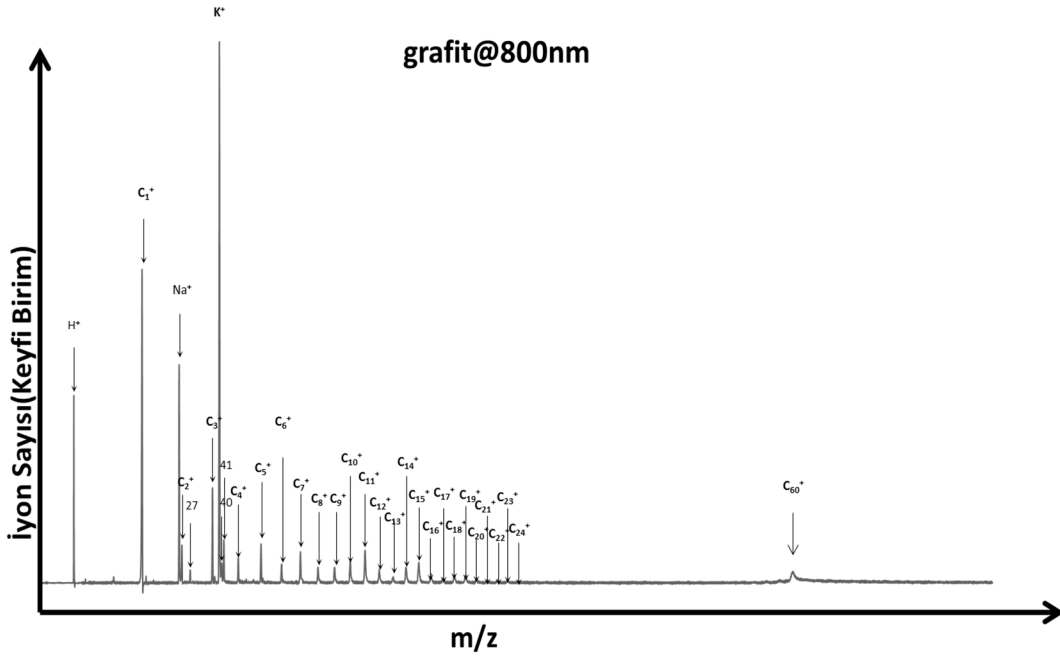
çalışmalarda da spektrumlarında gözlenen kirlilikler olarak değerlendirilmektedir (Kobayashi et al., 2009).

Ayrıca, Choi ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada, grafit hedef kullanılarak 355nm dalgaboyunda laser ablasyon/iyonlaştırma çalışması gerçekleştirilmiş ve TOF ile ölçülmüştür. Elde edilen spektrumda yine  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonları gözlenmiş, fakat bu piklerin kaynakları belirtilmemiştir (Choi et al. 1999). Şekil 5, laser gücünün fonksiyonu olarak elde edilmiş  $C_{60}$  molekülünün kütle spektrumlarını karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Spektrumlar sırasıyla 25µJ, 20µJ ve 10µJ puls enerjileri kullanılarak elde edilmiştir ve  $C_{60}^+$  ana iyon piki açık olarak gözlenebilmiştir.



**Şekil 5:**  $C_{60}$  kullanılarak 800 nm'de üç farklı enerji değeri için elde edilen kütle spektrumları görülmektedir.

Şekil 6 ve Şekil 7 ile verilen kütle spektrumları grafit hedef kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarıdır. Spektrumlar, spektrometreye katı malzeme olarak yerleştirilen grafit çubuklar üzerinde laser ablasyon ve iyonlaştırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Grafit çubuklar kütle spektrometresi içerisinde, itici levha üzerine yerleştirildikten sonra sistem tekrar vakuma alınmış, basınç  $10^{-8}$  mbarr mertebelerine kadar pompalanmış ve elde edilen bu yüksek vakum ortamında deney gerçekleştirilmiştir. 800 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen ve Şekil 6 ile verilen spektrum,  $C_n^+$  ( $n=1-24$ ) piklerinin güçlü bir şekilde gözlemlendiği ve etkin bir birleşme sürecinin gerçekleştiği görülmektedir. Düşük laser enerjisinin kullanılması, ana moleküler iyonun ve daha küçük kütleli iyonların ölçüldüğünü ortaya koymaktadır. 40 µJ laser enerjisinde, önce  $C_1^+$ ,  $C_2^+$  ve  $C_3^+$  iyonlarından sonrasında  $K^+$  iyonu oldukça güçlü bir pik olarak gözlenmektedir.



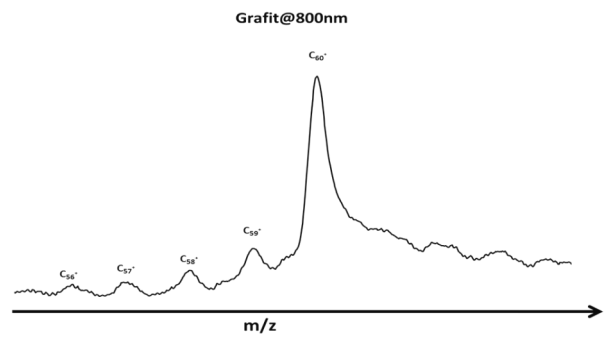
**Şekil 6.** Grafit hedef kullanılarak 800 nm'de  $3,8 \times 10^{-8}$  mbarr basınç altında  $40 \mu\text{J}$  enerji'de elde edilmiştir.

$C_5^+$ ,  $C_7^+$ ,  $C_{11}^+$  ve  $C_{15}^+$  pikleri uygulanan bu enerji değerinde küçük kütleli karbon pikleri arasında oldukça belirgin şekilde görülmektedir.  $C_{24}^+$  iyonunun en belirgin karbon pikleri arasında ortaya çıkmasından sonra  $C_{60}^+$  ana moleküler iyonu gözlenmeye başlanmaktadır.

Literatürde yer alan bilgiler doğrultusunda hedefe grafitin konulduğu laser ablasyon çalışmalarında  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarına rastlandığı belirlenmiştir. Grafit hedef kullanılarak elde edilen SALDI kütle spektrumundan  $m/z$  23, 39,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  pikleri glycerol ve diethanolamine içindeki grafitin 337 nm'de laser ile uyarılmasıyla gözlenmiştir (Sunner et al. 1995).

Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde (TOF-MS) itici levhanın gerilimi 4,5 kV olarak ayarlanmış, sırasıyla ikinci levha için 1133 V ve üçüncü levha için 112 V gerilim değerlerinde, Şekil 6 da görülen spektrum alınmıştır. 800 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen kütle spektrumundan,  $C_n^+$  ( $n=1,2,\dots,24$ ) piklerinin güçlü bir şekilde gözlemlendiği ve birleşme sürecinin etkin bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Önce  $C_1^+$ ,  $C_2^+$  ve  $C_3^+$  iyonlarından sonra oldukça yüksek pik olarak  $\text{K}^+$  iyonu gözlenmektedir.

Şekil 6'da gösterilen  $40 \mu\text{J}$  laser enerjisi kullanılarak elde edilen spektrumda,  $m/z$  23 ( $\text{Na}^+$ ) piki en belirgin pik olarak görülmektedir. Aynı zamanda  $C_5^+$ ,  $C_7^+$ ,  $C_{11}^+$  ve  $C_{15}^+$  pikleri uygulanan bu enerji değerinde küçük kütleli karbon pikleri arasında oldukça belirgin şekilde görülmektedir.  $C_{24}^+$  iyonunun en belirgin karbon pikleri arasında ortaya çıkmasından sonra  $C_{56}^+$ ,  $C_{57}^+$ ,  $C_{58}^+$ ,  $C_{59}^+$  moleküler topak iyonları ve  $C_{60}^+$  ölçülmüştür.



**Şekil 7.**  $C_{60}$  piki ve onun öncesinde oluşan  $C_{56}$ ,  $C_{57}$ ,  $C_{58}$  ve  $C_{59}$  pikleri görülmektedir.

Grafit hedeften elde edilen kütle spektrumunda  $C_{60}$  piki ve onun öncesinde oluşan karbon piklerinin 50 kat büyütülmüş hali Şekil 7 ile verilmektedir.  $C_{56}^+$ ,  $C_{57}^+$ ,  $C_{58}^+$  ve  $C_{59}^+$  iyon pikleri net bir şekilde görülmektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Ortaya konan bu laser ablasyon ve iyonlaştırma çalışmalarından,  $C_{60}$  ve grafit hedef numunelerinin kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan,  $C_{60}$  fullerene molekülü kullanılarak ortaya konulan ayrışmalı iyonlaştırma sürecinin, grafit hedef numune kullanılarak elde edilen yeniden birleşme sürecine benzer bir sonuç vermesidir.

Şekil 4 ve Şekil 6 spektrumları sırasıyla  $C_{60}$  molekülü ve grafit hedef numuneleri kullanılarak elde edilen sonuçları vermektedir. Şekillerden görülebileceği gibi, grafit numune kullanılarak elde edilen spektrum daha belirgin ve  $C_n$  topak iyonları net olarak vermektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışmada üst düzey katkılarını esirgemeyen Professor Ken Ledingham'a, alt yapı ve bilimsel olanaklarını kullandıran Selçuk Üniversitesi, İL-TEK Merkezine ve bütün çalışanlarına teşekkürü bir borç biliriz. Diğer taraftan, 13201013 numaralı proje desteğiyle yaptığı maddi destekten dolayı S.Ü. BAP koordinatörlüğüne teşekkürlerimizi sunarız.

Ayrıca Afyon Kocatepe Üniversitesi, e-COL laboratuvarı paralelinde desteklenen 2002K120110 nolu DPT'ye teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- Bauer, D., Ceccherini, F., Macchi, A. and Cornolti, F., (2008),  $C_{60}$  in intense femtosecond laser pulses: nonlinear dipole response and ionization.
- Bekkerman, A., Kolodney E., Helden G., Sartakov B., Heijnsbergen D., (2006), Infrared multiphoton ionization of superhot  $C_{60}$ : Experiment and model calculations, *The Journal Of Chemical Physics*, Germany.
- Belyaev, A. K, Ivanov, V. K., Polozkov, R. G., Tiukanov, A. S., Solov'yov, A. V. and Greiner, W., (2007), Photoabsorption of the Fullerene Ions  $C_{60}^+$  and  $C_{60}^{++}$ , *International Journal Of Quantum Chemistry*, Vol. 107, No. 14, 2782-2786.
- Boese, A.D., Scuseria, G. E., (1998), C2 Fragmentation Energy Of  $C_{60}$  Revisited: Theory Disagrees With Most Experiments, *Chemical Physics Letters*, USA, 233-236.

- Boyle, M., Laarmann, T., Shchatsinin, I., Schulz, C.P. and Hertel, I.V., (2005), Fragmentation dynamics of fullerenes in intense femtosecond-laser fields: Loss of small neutral fragments on a picosecond time scale, *American Institute of Physics*, Germany, 181103.
- Busch, K. L., (1995), Desorption Ionization Mass Spectrometry, *Journal Of Mass Spectrometry*, Vol. 30, 233-240.
- Campbell, E. E. B., Hansen, K., Hoffmann, K., Korn, G., Tchapyguine, M., Wittmann, M., and Hertel, I.V., (2000), From Above Threshold Ionization to Statistical Electron Emission: The Laser Pulse-Duration Dependence of  $C_{60}$  Photoelectron Spectra, *Physical Review Letters*, Vol.84, No. 10.
- Choi, Y. K., Im, H. S., & Jung, K. W. (1999), Laser ablation of graphite at 355 nm: cluster formation and plume propagation. *International journal of mass spectrometry*, 189(2), 115-123.
- Cordero, M. M., Cornish, T. J., & Cotter, R. J. (1996). Matrix-assisted laser desorption/ionization tandem reflectron time-of-flight mass spectrometry of fullerenes. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 7(6), 590-597.
- Cotter, J.R., (1997), Time of flight mass spectrometry-instrumentation and applications of biological research, *American Chemical Society*, Washington, DC,19-23.
- Creasy, W. R., Zimmerman, J. A., and Ruoff, R. S., (1993), Fullerene Molecular Weight Distributions in Graphite Soot Extractions Measured by Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry*.
- Dass, C., (2007), Fundamentals of contemporary mass spectrometry, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 80-83.
- Downard, K., (2004), Mass spectrometry a foundation course, *The Royal Society of Chemistry, University of Sydney, Sydney, Australia* 61-64.
- Grossmann, F., (2008), Theoretical Femtosecond Physics Atoms and Molecules in Strong Laser Fields, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Berlin Heidelberg, 1-5.
- Gruszecka, A., Szymanska-Chargot, M., Smolira, A., Cytawa, J., Gluch, K., Wojcik L., (2013), Influence of support materials on carbon clusters formation from fullerene  $C_{60}$  and TOF parameters, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 311, 116-120.

- Hansen, K., Campbell, E.E.B. and Hertel, I.V., (2005), Laser power dependence in femtosecond ionization of fullerenes, *Sixth International Conference on Dissociative Recombination*, Germany, 10.1088/1742-6596/4/1/043, 282–285
- Hansen, K., Müller, R., Brockhaus, P., Campbell, E.E.B., Hertel, I.V., (1997), Resonant two-photon ionisation spectroscopy of  $C_{60}$ , *Zeitschrift Für Physik D*, Berlin, Germany, 153–155.
- Heath, J. R., Curl, R. F., and Smalley, R. E., (1987), The UV absorption spectrum of  $C_{60}$  (buckminsterfullerene): A narrow band at 3860 Å, *American Institute of Physics, J. Chem. Phys.*
- Hunt, J.E., Lykke, K. R., Pellin, M. J., (1991), Laser desorption/photoionization time of flight mass spectrometry of polymer additives, Methods and mechanism for producing ions from large molecules, Newyork.
- Jones, E. A., Lockyer, N. P., Vickerman, J. C., (2007), Mass spectral analysis and imaging of tissue by ToF-SIMS-The role of buckminsterfullerene  $C_{60}^+$ , primary ions, *International Journal of Mass Spectrometry*, UK, 146–157.
- Kobayashi, T., Kato, T., Matsuo, Y., Kurata-Nishimura, M., Hayashizaki, Y., (2007), Wavelength-dependent fragmentation and clustering observed after femtosecond laser ablation of solid  $C_{60}$ , *The Journal Of Chemical Physics*, 111101.
- Kratschmer, W., Fostiropoulos, K. and Huffman, D. R., (1990) The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the  $C_{60}$  molecule, *Chemical Physics Letters*, USA.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., (1985),  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene, *Nature Publishing Group*, USA.
- Lin, Z.Z., Chen, X., (2013), Ultrafast dynamics and fragmentation of  $C_{60}$  in intense laser pulses, *Physics Letters*, China, 797–800.
- McElvany, S.W. and Mark, M. R., (1992), Mass Spectrometry and Fullerenes, *American Society for Mass Spectrometry*, USA, 268-280.
- Michalak, L., Hopwood, F.G., Alderdice, D. S., Fisher, K.J. And Willett, G. D., (1995),  $C_{60}$  Assisted Laser Desorption-Ionization Mass Spectrometry, *Fizika A* 4, 321–327.
- Mukamel, S., Jortner J., (1976), Multiphoton Molecular Dissociation In Intense Laser Fields, *The Journal Of Chemical Physics*, Israel, 5204-5225.
- O'Brien, S.C., Heath, J.R., Curl, R.F., Smalley, R.E., (1988), Photophysics of Buckminsterfullerene And Other Carbon Cluster Ions, *The Journal of Chemical Physics*.
- Rohlfing, E. A., Cox, D. M., & Kaldor, A. (1984), Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. *The Journal of chemical physics*, 81, 3322.
- Rohmund, F., Hedén, M., Bulgakov, A. V., and Campbell, E.E.B., (2001), Delayed ionization of  $C_{60}$ : The competition between ionization and fragmentation revisited, *Journal Of Chemical Physics*, Vol.115, No.7
- Saldi, F., Marie, Y., Gao, Y., Simon, C. Migeon, H.N., Begin, D. and Mareche, J.F., (1995), Time of Flight secondary ion mass spectrometry of fullerenes, *Euro mass Spectrum* 1, Luxembourg, 487-492.
- Shchatsinin, I., Laarmann, T., Zhavoronkov, N., Peter, S.C. and Hertel, I.V., (2008), Ultrafast energy redistribution in  $C_{60}$  fullerenes: A real time study by two-color femtosecond spectroscopy, *The Journal Of Chemical Physics*, Germany, 129.
- Sunner, J., Dratz, E., & Chen, Y.C. (1995), Graphite surface-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of peptides and proteins from liquid solutions. *Analytical chemistry*, 67(23), 4335-4342.
- Szoke, A., (1986), Theory Of Multiphoton Ionization Of Atoms, Lawrence Livermore National Laboratory University of California Livermore, CA 94550.
- Weickhardt, C., Friedrich, M. and Grotemeyer, J., (1996), Multiphoton ionization Mass Spectrometry: Principles and fields of application, *Eur. Mass Spectrom*, 151-160.
- Weinberger, S. R., Davis, S., Makarov, A., Thompson, S., Purves, R. and Whittal, M.R., Time of flight mass spectrometry, *Encyclopedia of analytical chemistry*.
- Wiley, W.C. and McLaren, I.H., (1955), Time Of Flight Mass Spectrometer With Improved Resolution, *The Review Of Scientific Instruments*, Detroit, Michigan, 1150-1157.
- Wurz, P. and Lykke, K. R., (1992), Multiphoton Excitation, Dissociation, and Ionization of  $C_{60}$ , *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, No. 25.
- Wurz, P., Lykke, K.R., Pellin, M.J. and Gruen, D. M., (1992), Characterization of fullerenes by laser-based



mass spectrometry, *Materials Science/Chemistry Divisions*, USA volume 43, numbers 5-7I, 381-385.

Yildirim, M., Sise, Ö., Dogan, M, Kilic, H.S., (2010), Designing multi-field linear time-of-flight mass spectrometers with higher-order space focusing, *International Journal of Mass Spectrometry*, Türkiye, 1–12.

Yılmaz Alıç, T., Kılıç, H. Ş., Durmuş, H., Doğan, M., & Ledingham, K. W. (2012), A mass spectrometric investigation of isomers of butane, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(8), 893-905.