

Lazer Kimyası ve Spektroskopi

Mutfakta yanan ocağa bir çimdik sofrta tuzu attığınızda sarı ışık parlaması görürsünüz. Bu sarı ışık, sodyum atomlarında, alevin etkisiyle üst enerji seviyesine çıkan elektronların, düşük enerji seviyesine dönerken yaydığı ışıktır.

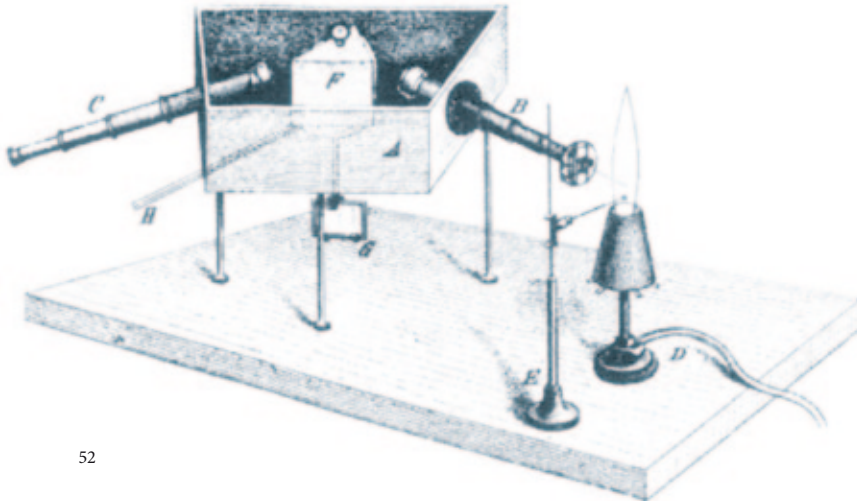
Spektroskopinin Kısa Tarihi

Günümüz modern kimyagerleri, istedikleri özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlemeye odaklanmıştır. Oysa bir zamanlar insanlar her gün çevrelerinde gördükleri malzemelerin hangi atomlardan oluştuğunu bilmiyorlardı. Bu “karanlık çağ”, Isaac Newton’un 1666 yılında beyaz ışığı bir prizmadan geçirerek renklerine ayırmasını takiben büyük bir ivmeyle aydınlanmaya başladı. Artık, gökkuşağını görmek için yağmur sonrası açan güneşi beklemek gerekmiyordu. Spektrom (veya tayf) adı verilen bu görüntüde, ışık dalga boyuna (veya renklerine göre) ayrılmıştı. Bir CD veya DVD nin arka yüzüne belirli bir açıda bakarsanız siz de ayrışan renkleri görebilirsiniz. Önce, güneş ışığının kızılaltı (W. Herschel-1800) ve morötesi (J.W. Ritter-1801) bölgelere kadar uzandığı gerçeğine ulaşıldı. Daha sonra, Joseph Fraunhofer 1814 yılında güneş ışığını dağıtarak renklerine ayırdığında, çok sayıda ka-

ranlık çizgiyle karşılaştı. Bu çizgilerin, güneşteki elementlerin soğurduğu dalga boyları olduğunun anlaşılması için daha çok zaman geçmesi gerekcekti. Ancak, Fraunhofer’in teleskopla yıldızlardan ve gezegenlerden gelen ışınları toplayıp incelemesi, astrofizik biliminin başlangıcı olarak kabul edilebilir. Geçen yıllarla beraber, onlarca bilim insanı alev ve kıvılcımlardan yayılan ışıkları incelemeye başladı. Özellikle, Bunsen ve Kirchhoff’un 1850’lerin son yarısında başlayan ortak çalışmaları önemli sonuçlar doğurdu. Bugün bile laboratuvarlarda kullanılan “Bunsen beki” adı verilen gaz ocağı ve spektroskop adı verilen cihaz icat edildi. Spektroskopta incelenmek istenen malzeme toz halinde bunsen bekinde yakılıyor, yayılan ışık toplanarak prizmadan geçiriliyor ve renklerine ayrıştırılıyor. Görüş açısı dar olan bir teleskop da prizmadan dağılarak çıkan ışığı gözlemlemek için kullanılıyordu.

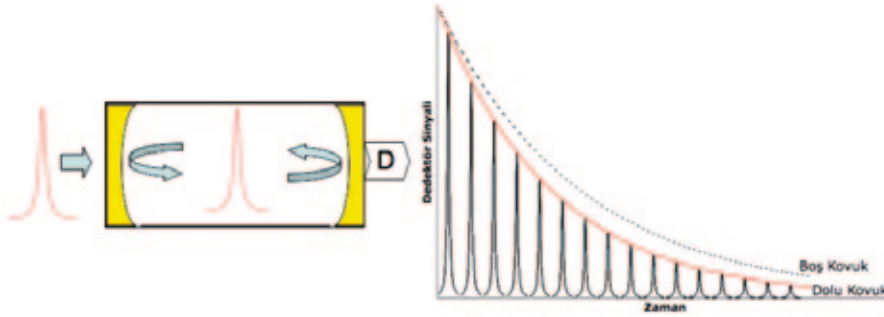
Böylece, sıcak gazdan yayılan ışığın hangi dalga boylarında oluştuğu tespit ediliyordu. Analitik kimyanın başlangıcı olan bu buluş her elementin yaydığı ışığın aslında farklı dalga boylarından oluştuğunu ortaya koydu. Artık, benzer renkte ışık yayan farklı maddeler bile, ışığın prizmadan geçirilmesiyle incelenerek, ayırt edilebilirdi. Kirchhoff, ayrıca gazların yaydıkları ışıkla aynı dalga boyundaki ışığı soğurduklarını da ortaya koydu. Sonunda, Fraunhofer’in gözlemlediği siyah çizgilerin güneşteki elementlerin ışığı soğurması nedeniyle oluştuğu gerçeği açıklık kazanmıştı. Bunsen ve Kirchhoff, sistematik bilimsel metodlarıyla Sezyum ve Rubidyum elementlerini keşfetmekle kalmamış, aynı zamanda spektroskopinin de temellerini atmışlardı.

Bunsen ve Kirchhoff’un spektroskop cihazı ve bunsen beki. Numune, örnekleme çubuğu (E) yardımıyla bunsen bekinde (D) yakılır. Yayılan ışık (B) teleskopuyla toplanarak (F) prizmasından geçirilir. (C) teleskobuyla dalga boylarına ayrılan ışık incelenir. Prizmanın (G) koluyla çevrilmesiyle, dalga boyları taranır.



Soğurma ve Işıma

Geçen yüzyılın başında kuantum mekaniğinin ortaya çıkmasıyla spektroskopik gözlemler artık kuramsal olarak da açıklanabiliyor. Atom ve moleküllerde sürekli değil, kesikli enerji seviyeleri vardır. Sistemdeki bir elektron sadece belirli enerjilere sahip olabilir. Bir enerji seviyesindeki elektron, uygun bir üst seviyeye geçebilmek için, aradaki enerji farkını taşıyan bir ışık fotonunu soğurur. Bu etki altında oluşan, dalgaboyuna bağlı soğurma değişimine soğurma spektrumu adını veriyoruz. Renkleri soğurma spektrumuyla açıklayabiliriz. Beyaz renk, kısıdan uzun dalgaboyu sırasında, mor, mavi, yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı renklerin karışımından oluşmuştur. Bir madde bu dalgaboylarından birisini soğurursa, maddeden soğurulmadan yansıyan diğer dalgaboyları onun rengini belirler. Örneğin, havuçta beta-karoten adı verilen molekül mavi-mor renkli ışığı soğurduğu için havuç, yansıyan renklerin karışımı olan, turuncu renkte görünür.



Kovuk çan sönümlenmesi spektroskopisinin genel prensibi. İki ucunda yüksek yansıtma özelliği olan tüpün (kovuğun) içine lazer atımı gönderilir. İki uç arasında gidip gelen atımın aynadan geçen miktarı dedektörle (D) ölçülür. Dedektör sinyali, atımın her turundan sonra azalacaktır. Sinyalin azalma hızı, kovuğun boş veya bu dalgaboyunu soğuran bir gazla dolu olmasına bağlıdır.

Foton soğurmasını takiben elektron üst enerji seviyesine çok kısa sürede çıkar. Ne var ki, daha düşük enerjideki eski durumuna dönmek zorundadır. Bunun gerçekleşmesi için, aradaki enerji farkı kadar bir ışık fotonu yaymak zorundadır. Gerçi bazı hallerde, ışık yaymadan inmesi de mümkündür. İşte, sıcak gazlardan yayılan ışığın sırrı buradadır. Bu olaya da ışınım (floresan veya emisyon) spektroskopisi adı veriyoruz. Örneğin, mutfakta yanan ocağa bir çimdik sofraya tuzu attığımız-

da sarı ışık parlaması görürsünüz. Bu sarı ışık, sodyum atomlarında, alevin etkisiyle üst enerji seviyesine çıkan elektronların, düşük enerji seviyesine dönerken yaydığı ışıktır.

Lazerin Spektroskopi İçin Avantajları

Spektroskopi, hem hangi dalgaboyunun soğurulduğu bilgisiyne malzemenin yapısı hakkında bilgi verir, hem de ışığın ne kadar soğurulduğu bilgisiyne malzemenin mutlak miktarını belirler. İki enerji seviyesi arasındaki geçiş, sadece bu iki enerji seviyesi arasındaki farkı taşıyan fotonun soğurulmasıyla oluşur. Sadece bu dalgaboyundaki fotonları yayan bir kaynak son derece büyük avantaj yaratmaktadır.

Artık her yerde bulunabilen 0,005 Watt'lık işaretleyici yeşil lazerden saniyede çıkan foton sayısı, 100 Watt'lık bir ampülün, spektrumun aynı bölgesinde saniyede yaydığı foton sayısının neredeyse dört katıdır. Dağılmadan yayılan bu yüksek parlaklık, klasik ışık kaynaklarıyla ger-

çekleştirilemeyen spektroskopi uygulamalarını mümkün kılmıştır. Gelin, sadece lazerlerle gerçekleştirilen spektroskopi uygulamalarından bazılarına göz atalım.

Soğurma spektroskopisinde, belirli bir dalgaboyu için, numuneye gönderilen ışık şiddetiyle, numunenin içinden soğurulmadan geçen ışık şiddetinin oranından, malzemenin miktarı bilgisine ulaşılır. Işık ortamda ne kadar uzun yol alırsa soğurulma da o kadar fazla olacaktır. Ne var ki kimi zaman, son derece az mik-

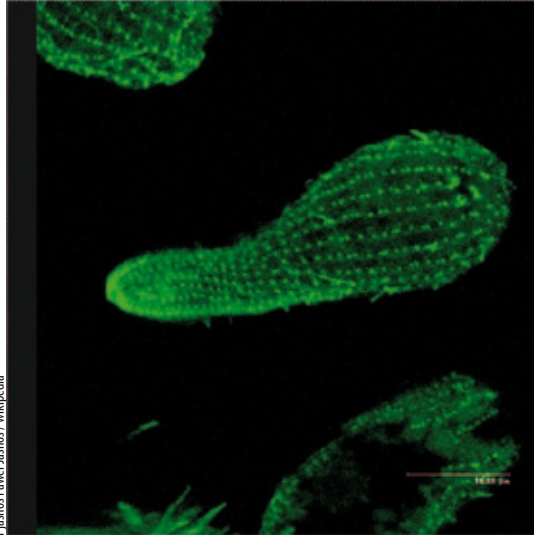
tarlardaki kimyasalların varlığının tespit edilmesi gereken durumlar olabilir. Örneğin, mikroçiplerin üretildiği bir fabrikada ortamdaki su buharı miktarının olabildiğince düşük tutulması ve bunun ölçülerek takip edilmesi gerekir. Su buharı miktarı son derece az olduğu için, normal ışık kaynağı için, gelen ışıkla, soğurulmadan geçen ışık şiddetleri arasındaki farkı tespit etmek, makul uzunluklarda (örneğin 1m) imkansızdır. Bu problem, lazer kullanılarak çözülmüş ve iki yöntem geliştirilmiştir. Birinci yöntemde, su buharı miktarı ölçülmek istenilen gaz numunesi, her iki ucunda yüksek yansıtma özelliğine sahip birer ayna olan bir tüpün (yaklaşık 1m) içine konulur. Lazer ışını, uçlardaki iki ayna yardımıyla, dağılma olmaksızın, defalarca gaz numunesinin içinden geçirilir. Böylece, lazer ışığı gazın içinde yüzlerce hatta binlerce metre yol kat etmiş olur; çok az miktarda su buharının ışığı soğurmasından kaynaklanan fark tespit edilebilir hale gelir. Bu, 'kovukta güçlendirilmiş soğurma spektroskopisi' tekniğidir. İkinci yöntem ise benzer bir düzenek kullanırken aynaların yansıtma özelliklerinin yüzde yüz olmamasına dayanır. Aynaya çarpan lazer ışınının büyük bir kısmı geri yansırken, çok küçük bir kısmı aynadan geçer. Düzenek içine bırakılan bir lazer atımı aynalar arasında gidip gelirken her yansımada oluşan kayıptan dolayı şiddetini zamanla yitirir. Bu olayı iki duvar arasında sürekli gidip gelen ama her çarpma sonucu biraz küçülen tenis topuna benzetebiliriz. Aynalardan birinin arkasına koyacağımız bir dedektör, her tur sonrası aynadan dışarıya sızan ışık miktarının azaldığını gösterecektir. Eğer tüpün içinde bu dalgaboyundaki lazer ışığını soğuracak bir gaz molekülü varsa, dedektör sinyali çok daha hızlı azalacaktır. Bu da, 'kovuk çan sönümlenmesi soğurma spektroskopisi' tekniğidir. Aynadan sızan lazer ışığının ne kadar hızlı azaldığı ölçülerek tüpün içerisinde bulunan çok az miktardaki su buharının tespit etmek mümkün olacaktır. Bu yöntem, 1 milyar gaz molekülü arasındaki tek bir su molekülünü tespit edecek hassasiyete ulaşmıştır.



Yrd. Doç. Dr. Özgür Birer, 1998 yılında Bilkent Üniversitesi Kimya Bölümünü'nden mezun oldu. 2000 yılında yine aynı bölümde yüksek lisansını tamamladı. Doktorasını Fiziksel Kimya dalında Princeton Üniversitesi'nde yaptı. 2007-2008 yıllarında doktora sonrası araştırmacı olarak Ruhr Üniversitesi'nde çalıştı. Halen Koç Üniversitesi Kimya Bölümü'nde çalışıyor.

Konfokal lazer mikroskopunda, yeşil floresan özelliği olan protein ile işaretlenmiş anti-beta tubulin antikörlerinin Tetrahimena hücresinde görüntülenmesi.

Işınım spektroskopisinde de lazerin yarattığı avantajlar büyüktür. Bir numuneden yayılan ışık miktarı, onun başlangıçta ne kadar ışık soğurduğuna bağlıdır. Bu nedenle parlaklığı yüksek ve dağılmayan kaynak kullanmak, erişilmesi zor yerlerde kimyasal analiz yapmayı sıradan bir iş haline getirir. Örneğin, bir jet motorunun eksozundan çıkan sıcak gazların kimyasal analizini yapmak isteseydik, lazer ışığını egzoz çıkışında istediğimiz bölgeye odaklayıp, yayılan ışığın spektrumuna bakmamız yeterli olacaktır. Lazer kullanılarak yapılan floresans görüntüleme mikroskopisi biyologlar tarafından kullanılan en önemli yöntemlerden birisidir. Artık, moleküler biyoloji laboratuvarları, floresan özelliği olan proteinleri sentezleme ve bunları asıl çalışılan proteinin yapısına katma kapasitesine erişmiştir. Bunun mümkün olmadığı durumlarda, hedef proteine bağlanan floresan boya molekülleri kullanılabilir. Lazer ışınının, hazırlanan numune üzerinde odaklandığı ve sadece o odak noktasından yayılan floresan ışığının toplandığı bir mikroskopta görüntüleme yapılır. Odak noktasının numune düzlemine dik yönde kaydırılmasıyla numunenin belirli yüksekliklerde kesit görüntüleri elde edilir. Bilgisayar ortamında bu görüntülerin birleştirilmesi sonucu, numunenin 3 boyutlu floresan görüntüsü oluşturulur. Böylece, çalışılan proteinin, hücrede hangi organelde olduğu veya hangi bölgede toplandığı tespit edilebilir.



Lazer Saçılmaları

Soğurma ve ışınım olayları, yüksek olasılıklara sahip oldukları için 1850'den beri normal ışık kaynaklarıyla bile gözlemlenebilmekteydi. Ne var ki, ışığın moleküllerle girdiği, ancak gerçekleşme olasılıkları

çok düşük olan başka etkileşimler de vardır. Bu etkileşimler, ancak lazer gibi çok parlak bir ışık kaynağı kullanıldığı zaman pratik olarak uygulanabilir hale gelmektedir. Bu etkileşimlerin başında, ışığın moleküllere çarparak herhangi bir yönde dağılması şeklinde gerçekleşen saçılma olayı gelmektedir. Işığın çarptığı kütlelerin büyüklüğü arttığında olay çıplak gözle görülür hale gelebilir. Örneğin, filmlerde gördüğümüz lazerli güvenlik sistemlerinde, lazer ışığı görünsün diye ortama parçacıklar içeren bir miktar duman bırakılır. Buna karşın, saçılma işlemi moleküllerden kaynaklandığı zaman, değil çıplak gözle görmek lazer kullanmadan detektörlerle tespit etmek bile oldukça zordur. Mie ve Rayleigh saçılma kuramlarıyla, lazer ışığının hangi yönde ne kadar saçıldığını tespit ederek büyük moleküllerin boyutlarını ve şekillerini belirlemek mümkündür. Klasik saçılma olayından çok daha düşük olasılığa sahip başka bir etkileşimde, saçılan ışığın dalgaboyunda, gelen ışığa göre küçük kaymalar kaydedilebilir. Bu olay, 1928'de keşfi yapan ve bu keşfinden dolayı 1930 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü alan C.V. Raman'ın adıyla anılmaktadır. Raman saçılmasındaki dalgaboyu kaymaları, bir molekülde hangi atomun hangi atoma bağlanmış olduğuyula ilgili bilgi sağlamaktadır. Bilinmeyen numunelerin tanımlanmasında kullanılan Raman saçılması, modern kimya laboratuvarlarında lazer kullanımında en sık başvuran analitik yöntemlerden birisidir.

Lazer Destekli Parçalama

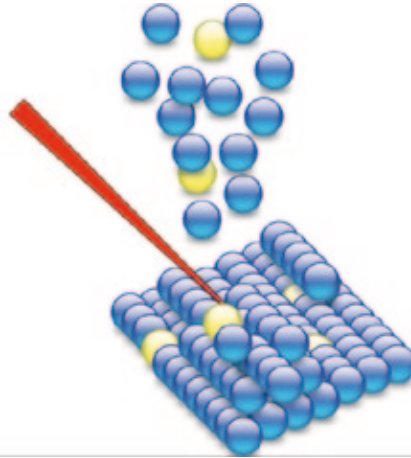
Lazerin yüksek parlaklığı, bir numunenin çok fazla ışık soğurmasına, dolayısıyla numunede çok kısa zaman içinde çok fazla enerji depolanmasına neden olabilir. Bazı numuneler bu kadar hızla artan enerjiye dayanamayarak parçalanabilirler. Bu, aslında istenmeyen bir durum gibi görünse de özellikle tercih edilebilir olduğu durumlar da vardır. Örneğin, herhangi bir elementin tek bir atomu ile bir gramlık kütle arasında fiziksel ve kimyasal özellikler açısından farklılıklar olduğunu biliyoruz. Bu durumda, bir kaç veya bir kaç bin veya bir kaç milyon atomdan oluşan kütleciklerin özelliklerini çalışmak istersek, bunları nasıl oluşturacağız? Nanoteknolojinin temellerini atan bu yöntemde, atımlı (darbeli) lazer ışını katı maddenin üzerinde odaklanarak küçücük bir alanın sıcaklığının çok kısa sürede çok yüksek değerlere çıkması sağlanır. Gerçekleşen mini patlamayı takiben, bu sıcak noktadan farklı büyüklüklerde kütlecikler katı yüzeyden ayrılarak gaz fazına geçerler. Laboratuvarında bu kütlecikleri ağırlıklarına göre ayrıştır-

rıp çeşitli özelliklerini çalışmak mümkündür. Bu yöntemle farklı büyüklükte metal, yalıtkan veya yarı iletken malzemelerden kütlecekler üretmek mümkün hale gelmiştir. Karbonla yapılan deneyler sonucu yeni bir allotropu olan C_{60} keşfedilmiş ve bu çalışma 1996 yılında Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür. Ayrıca, lazer sadece çok küçük bir noktaya zarar verdiği için, günümüzde tarihi eserlerin, arkeolojik buluntuların ve sert jeolojik numunelerin analizinde de kullanılıyor. Biyolojik örnekler veya polimerler ise çok daha yumuşak malzemelerdir. Bu malzemeleri aynı şekilde inceleyecek, moleküller parçalanır ve yapıyla ilgili bütün bilgi kaybolurdu. Bu nedenle, incelemek istediğimiz numuneyi, ışığı daha fazla soğuran ve numunenin yapısını etkilemeyecek başka bir malzemenin içine yerleştiririz. Matris adı verilen bu malzemenin atımlı lazer ışınlarıyla vurulması sonucu, içindeki numune de fazla parçalanmadan matrisle beraber gaz fazına geçer. Bu teknik Koichi Tanaka'ya 2002 Nobel Kimya Ödülü'nü getirdi. Bu iyonlaşma yöntemi, moleküler biyologların proteinlerin yapılarını bulmak amacıyla kullandıkları en önemli tekniklerden birisidir.

Çok Hızlı Lazerler ve Spektroskopi

Kimyasal reaksiyonlarda, tepkiyenlerin ürünlere dönüşmesi sırasında, bir geçiş hali kompleksi oluşur. Bu kompleksin reaksiyon süresinde ne zaman oluştuğu, yapısının tepkiyenlere mi yoksa ürünlere mi daha çok benzediği, fiziksel kimyanın her zaman cevap aradığı sorular arasındadır. Bu sorular, ancak reaksiyonun çok hızlı bir kamerayla görüntülenmesiyle cevaplanabilirdi. Spektroskopi açısından hızlı kamera çok kısa süreli atıma sahip lazerlerin geliştirilmesi ve kimyasal reaksiyonların izlenmesi anlamına geliyordu. Bu hedef, femtosaniye atımlı lazerlerin geliştirilmesiyle ve fiziksel kimya araştırmalarında kullanılmasıyla gerçekleşti. Ve 1999 Nobel Kimya Ödülü kimyasal reaksiyonlardaki geçiş hallerini femtosaniye spektroskopisiyle araş-

tıran Ahmed Zewail'e verildi. Artık, basit kimyasal reaksiyonların an ve an kimyasal resimlerini çekmek mümkün hale gelmişti. Bu gün ayrıca, büyük moleküllerde kısa sürelerde gerçekleşen değişiklikleri bu hızlı yöntemle takip edebiliyoruz. Örneğin bir protein molekülünün ortamın asiditesi veya sıcaklığı değiştiğinde şeklini nasıl ve ne kadar çabuk değiştirdiğini takip etmek, bize molekülün yapısı ve dinamiği hakkında ipuçları vermektedir.



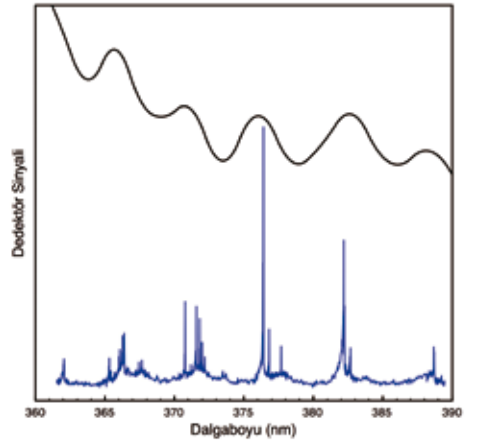
Matris destekli lazerle yüzeyden ayırma ve iyonlaştırma (MALDI) tekniği. Gaz fazında incelenmek istenilen biyomolekül veya polimer zinciri, bir matrisin içine yerleştirilir. Atımlı lazerle vurulan bu karışım, odak noktasındaki yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle mini bir patlamaya gaz fazına geçer.

Femtosaniye lazerler, atım sürelerinin kısa olmasından dolayı çok yüksek atım güçlerine (çok kısa zamanda çok yüksek sayıda fotona) erişebilirler. Bu durum, gerçekleşme olasılığı yukarıdaki olaylardan çok daha zayıf süreçlerin gerçekleşmesine olanak verir. Örneğin kuramsal olarak bir molekülün elektronları, bir yere aynı anda iki foton soğurarak, toplam enerji farkına karşılık gelen bir enerji seviyesine geçebilir. Ancak, 1931'de bu olayı inceleyen Maria Goeppert-Mayer, yeterli güçte bir ışık kaynağı olmadığı için, iki foton soğurulmasının pratikte mümkün olmadığı sonucuna varmıştır. Maria Goeppert-Mayer, atom çekirdeği üzerine yaptığı çalışmalarından dolayı 1963 Nobel Fizik Ödülünü aldı. Marie Curie'den sonra Nobel Fizik Ödülünü alan ikinci kadın oldu. İki foton soğur-

ma arakesitinin birimi kendisinin onuruna Goeppert-Mayer (GM) dir. Fakat bu tarihten 30 yıl sonra lazerin icadıyla, bu olayın mümkün olduğu gösterilmiştir. Bir 30 yıl daha sonra, 1990 da, iki foton soğurulmasıyla, mikroskopta normalin çok üzerinde çözünürlükte floresan görüntüsü elde edilmiştir. Olayın gerçekleşmesi için gereken foton yoğunluğu, odaklanmış bir lazer ışını alanının sadece çok küçük bir kısmında mevcuttur. Bu fark, elde edilen görüntünün çözünürlüğünde, kırınım sınırının üzerinde, olağanüstü bir artışa neden olmuştur.

Bitirirken

Lazerin icadıyla beraber spektroskopi teknikleri hızla gelişmiş, gerek hassasiyet gerekse çözünürlük bakımından üstünlükler geliştirmiştir. Bu yazıda, lazerin yarattığı avantajların en yaygın olarak kullanılanlarına değinmeye çalıştık. Bunlardan başka daha onlarca modern spektroskopi tekniği, bir veya birden fazla lazer kullanarak moleküller hakkında ipuçları sağlamaya devam ediyor. Bu teknikler, bu gün henüz sadece belli laboratuvarlarda kullanılıyor olsa da, yakın bir gelecekte, analitik cihazların gelişmesiyle birlikte kullanımları daha yaygın hale gelecektir.



Bifenilen molekülünün gaz fazında beyaz ışık kaynağıyla çekilmiş soğurma spektrumu (siyah) düşük çözünürlüğe sahiptir. Molekül, özel bir yöntemle -272.75 santigrat dereceye soğutulduktan sonra, lazer kullanılarak kaydedilen spektrumunda (mavi), çözünürlük artmış, daha önce tespit edilemeyen yapılar ortaya çıkmıştır.