T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONONLARIN SPEKTROSKOPİSİ

SAMİ CAN SÖZERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. AYDIN ULUBEY

EDİRNE-2019

Sami Can Sözeri'nin hazırladığı "Fononların spektroskopisi"

başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim

Dalında bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Prof. Dr. Aydın ULUBEY

Prof.Dr. İlhan ERDOĞAN

Dr.Öğr.Üyesi İlker ORUÇ

Tez Savunma Tarihi: 20.05.2019

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Aydın ULUBEY İmza

Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat YURTCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

20.05.2019

Sami Can Sözeri

İmza



Yüksek Lisans Tezi

Fononların Spektroskopisi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bulunduğumuz yüzyılda teknolojinin ilerlemesiyle birlikte katı ve sıvı maddelerin analiz uygulamalarının başında optik analizler gelmektedir. Maddenin içeriğinde, bağ yapısında ve moleküllerinde herhangi bir bozulma gerçekleştirmeden kolay bir şekilde analiz etmek için kızılötesi soğrulma ve Raman saçılma yöntemleri optik analizlerin başında gelir.

Portatif Raman cihazında etanol sıvısının ölçümü yapılarak 432 cm^{-1}, 887 cm^{-1}, 1052 cm^{-1}, 1088 cm^{-1}, 1275 cm^{-1} ve 1468 cm^{-1} değerlerinde belirgin pikler verdiği ve Gaussian 09W programı ile bu değerlerin hangi titreşim türlerine ait oldukları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda ulaşılan değerlerin literatür değerleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca aspirin katı numunesi de incelenerek; 175cm^{-1}, 422 cm^{-1}, 545 cm^{-1}, 746 cm^{-1}, 1041 cm^{-1}, 1183 cm^{-1}, 1287 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} değerlerinde piklere ulaşılmıştır. Gaussian 09W programıyla aspirinin kristalli yapısının titreşim modları çıkarılmış ve yapılan ölçümlerin literatür sonuçlarıyla 170 cm^{-1}-3000 cm^{-1} pik aralığında uyumlu oldukları gözlemlenmiştir.

Analizler neticesinde katı ve sıvı maddelerin optik analizlerinde Raman tekniğinin zahmetsiz, hızlı ve doğru sonuçlar verdiği, kaçak alkol üretiminin engellenmesi ve ilaç içeriğinin bilinmesinin yanı sıra teknik takibinin izlenebilirliği açısından da kullanımının uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

Yıl: 2019

Sayfa Sayısı: 97

Anahtar Kelimeler: Soğrulma, Saçılma, Fonon, Dipol Moment, Spektrometre, Kızılötesi, Frekans, Mod

Master Thesis
Spectroscopy of Phonons
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Physics

ABSTRACT

With the advent of the technology in the century we live today, optical analysis methods are the principal methods in the realm of analyzing liquids and solid materials. In order to analyze easily without causing a deformation in the molecular structure and chemical bondind properties, IR absorption and Raman spectroscopy are the leading optical analysis methods.

By processing ethanol with the portable Raman spectroscope, 432 cm^{-1}, 887 cm^{-1}, 1052 cm^{-1}, 1088 cm^{-1}, 1275 cm^{-1} and 1468 cm^{-1} it was observed that the peak values characterized around it was established that to what type of molecules vibrations above mentioned values corresponded by the use of Gaussian 09W. Measurements and experiment results shown accordance with the literature.

Moreover, processing solid aspirin sample, peak values were observed 175cm^{-1}, 422 cm^{-1}, 545 cm^{-1}, 746 cm^{-1}, 1041 cm^{-1}, 1183 cm^{-1}, 1287 cm^{-1} and 1598 cm^{-1}. Vibration modes for crystal form of aspirin were simulated and between 170 cm^{-1}-3000 cm^{-1} it was observed that measurements and literature accorded with one another. As a result of the analyses it is established that Raman spectroscopy is practical, fast and accurate in the field of optical analysis of liquid and solid materials; should be used widely against production of illegal alcoholic be verages, and for monitoring medicines.

Year: 2019

Number of Pages: 97

Keywords: Absorption, Scattering, Phonon, Dipole moment, Spectrometer, Infrared, Frequency, Mode

TEŞEKKÜRLER

Bana bu çalışmayı yapma fırsatı veren danışmanım Prof. Dr. Aydın ULUBEY'e en içten teşekkürlerimi borç bilir ve şükranlarımı sunarım.

Her daim bana yardımcı olan ve çalışmalarımda maddi manevi desteklerini sunan tercüman Aykut RINGAL'a ve Hakan BEHCAN'a teşekkürlerimi borç bilirim. Çalışmamda destek olan sevgili mesai arkadaşım Orhun Emre EZİK'e desteklerinden dolayı şükranlarımı sunarım.

Yapmış olduğum çalışmayı hayatım boyunca tarafsız ve objektif kişiliğini örnek aldığım babam Şenol SÖZERİ'ye atfediyorum.

Bu çalışma Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (TÜBAP 2017/220) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **IV**

ABSTRACT ..... **VI**

TEŞEKKÜRLER ..... **VIII**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **XII**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **XVII**

BÖLÜM I **16**

GİRİŞ **16**

BÖLÜM II **19**

KURAMSAL BİLGİLER **19**

2.1 FONONLAR **19**

2.1.1 Fonon Enerjisi **19**

2.2 MOLEKÜLLERDE TİTREŞİM TÜRLERİ **20**

2.3 AÇI BÜKÜLME TİTREŞİMLERİ **21**

2.3.1 Sallanma **21**

2.3.2 Kıvırma **22**

2.3.3 Dalgalanma **22**

2.3.4 Makaslama **23**

2.4 GERİLME TİTREŞİMLERİ **23**

2.4.1 Gerilme Titreşimlerinin Mekanik Modeli **24**

2.5 BURULMA TİTREŞİMLERİ **25**

2.6 DÜZLEM DIŞI AÇI BÜKÜLMESİ **25**

2.7 KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ **26**

2.8 KIZILÖTESİ BÖLGESİNDE SOĞURMA **28**

2.9 GEÇİŞ METALLERİNİN KIZILÖTESİ SPEKTRUM DURUMLARI **29**

2.10 DİPOL MOMENT **31**

2.10.1 HCl için Dipol Moment **32**

2.10.2 H_2O İçin Dipol Moment **32**

2.10.3 CO_2 İçin Dipol Moment **33**

2.11 IR SPEKTROSKOPİSİNDE DİPOL MOMENTİN ÖNEMİ **33**

2.12 RAMAN SPEKTROSKOPİSİ **37**

2.12.1. Raman Spektrometresinin İşleyişi **37**

2.12.2 Raman Seçicilik Kuralı Rayleigh Saçılımı **37**

2.12.3 Stokes Saçılımı **38**

2.12.4 Antistokes Saçılımı **38**

2.13.5 Saçılım Diyagramları **39**

2.13 RAMAN SAÇILMASININ TEORİSİ **39**

2.14. MESİTİLEN İÇİN RAMAN VE IR FREKANSLARI **43**

2.15 AKRİLİK ASİT İÇİN RAMAN VE IR FREKANSLARI **43**

BÖLÜM III **45**

MATERYAL VE YÖNTEM **45**

3.1 TEORİK HESAPLAMA **45**

3.2 GAUSSİAN 09VIEW PROGRAMI **45**

3.2.1 Geometrik Optimizasyon **47**

3.2.2 Metot Belirlenmesi **49**

3.2.3 Frekansların Belirlenmesi **51**

3.3 PORTATİF RAMAN SPEKTROMETRE ÖLÇÜM CİHAZI **52**

3.3.1 785 nm Dalga Boylu Kaynak Lazer **53**

3.3.2 Spektrometre **55**

3.3.3 Spektrometre Bileşenleri Çalışma Prensipleri **58**

3.3.4 Prob RAM-PR-S ve L **59**

3.4 RAMAN EXPLORER 1.1 ARAYÜZ PROGRAMI **60**

3.5 PORTATİF RAMAN CİHAZININ KALİBRASYONU **64**

3.5.1 Si için ölçüm değerleri **65**

3.5.2 Si Literatür Karşılaştırılması **66**

3.6 ETANOL İÇİN RAMAN SPEKTOSKOPİSİ **67**

3.6.1 Etanol Numunesi ve Literatür Karşılaştırılması **70**

3.6.2 Etanol Molekülü Gaussian 09W Teorik Ölçümü **71**

3.6.3 Etanol Molekülü Teorik 3 Boyutlu Modlar **73**

3.7 ASPİRİN İÇİN RAMAN SPEKTROSKOPİSİ **80**

3.7.1 Aspirin Numunesinin Literatürle Karşılaştırılması **85**

3.7.2 Aspirin Numunesinin Teorik Ölçümle Karşılaştırılması **87**

BÖLÜM IV **90**

SONUÇLAR **90**

BÖLÜM 5 ..... **92**

TARTIŞMA **92**

KAYNAKLAR **93**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklamalar
ω	Açısal frekans
ħ	Plank sabiti/2π
n	Kuantum katsayısı
µm	Mikrometre
ν	Titreşim frekansı
E	Enerji
$\vec{\mu}$	Dipol moment vektörü
Hz	Hertz
k	Yay sabiti
F	Kuvvet
ν_s	Simetrik gerilme modu
ν_{as}	Asimetrik gerilme modu
ρ	Sallanma modu
δ	Açı bükülme titreşim modu
ρt	Kıvırma modu
ρw	Dalgalanma modu
δs	Makaslama modu
τ	Burulma modu
γ	Düzlem dışı açı bükülmesi modu
M_{ind}	İndirgenmiş kütle

δ^-	Eksi yükler yönü
δ^+	Artı yükler yönü
υ_s	Foton son enerjisi
υ_i	Foton ilk enerjisi
C	Karbon
O	Oksijen
H	Hidrojen
HCl	Hidroklorür
Ge	Germenyum
Si	Silisyum
Sn	Kalay
Pb	Kurşun

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
IR	Kızılötesi
TÜTAGEM	Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme
S	Katı prob ucu
L	Sıvı prob ucu
FS	Raman 1.1 grafik çerçevesi
akb	Atomik kütle birimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL 2.1 AÇI BÜKÜLME TİTREŞİMİ **21**

ŞEKİL 2.2 SALLANMA TİTREŞİMİ **21**

ŞEKİL 2.3 KIVIRMA TİTREŞİMİ **22**

ŞEKİL 2.4 DALGALANMA TİTREŞİMİ **22**

ŞEKİL 2.5 MAKASLAMA TİTREŞİMİ **23**

ŞEKİL 2.6 ASİMETRİK VE SİMETRİK GERİLME TİTREŞİMLERİ **23**

ŞEKİL 2.7 YAYDA MEYDANA GELEN HARMONİK HAREKETLER **24**

ŞEKİL 2.8 BURULMA TİTREŞİMİ **25**

ŞEKİL 2.9 DÜZLEM DIŞI AÇI BÜKÜLMESİ TİTREŞİMİ **25**

ŞEKİL 2.10 KIZILÖTESİ IŞINLARIN FREKANS VE DALGA BOYU DEĞERLERİ **26**

ŞEKİL 2.11 METİL BENZOAT IR DEĞERLERİ **28**

ŞEKİL 2.12 GEÇİŞ ELEMENTLERİNİN PERİYODİK TABLODAKİ YERİ **30**

SEKİL 2.13 (+) VE(-) YÜKLÜ PARÇACIKLAR ARASINDAKİ DİPOL MOMENT **31**

ŞEKİL 2.14 HCL İÇİN DİPOL MOMENT YÖNÜ **32**

ŞEKİL 2.15 $\mathbf{H_2}$O İÇİN DİPOL MOMENT YÖNÜ **32**

ŞEKİL 2.16 C$\mathbf{O_2}$ İÇİN DİPOL MOMENT YÖNÜ **33**

ŞEKİL 2.17 İKİ ATOMLU BİR MOLEKÜL İÇİN MODEL VE GERÇEK POTANSİYEL ENERJİ EĞRİSİ VE TİTREŞME DÜZEYLERİ **36**

ŞEKİL 2.18 RAMAN SAÇILMALARININ ENERJİ SEVİYE DİYAGRAMI **39**

ŞEKİL 2.19 MESTİLEN İÇİN IR VE RAMAN FREKANS GRAFİKLERİ **43**

ŞEKİL 2.20 AKRİLİK ASİT İÇİN IR VE RAMAN FREKANS GRAFİKLERİ **43**

ŞEKİL 3.1 GAUSSIAN 09W ANA PENCERESİ **46**

ŞEKİL 3.2 ELEMENTLER PENCERESİ **46**

ŞEKİL3.3 ETANOL MOLEKÜLÜNÜN MAVİ EKRANDA OLUŞTURULMUŞ HALİ **47**

ŞEKİL 3.4 OPTİMİZASYON PENCERESİ **48**

ŞEKİL 3.5 METOT PENCERESİ **49**

ŞEKİL3.6 MOLEKÜL İÇİN FREKANS PENCERESİ **50**

ŞEKİL 3.7 SPEKTRUM DEĞERLİKLERİ PENCERESİ **51**

ŞEKİL3.8 RAMAN CİHAZININ ŞEMATİK KAYNAK SPEKTROMETRE PROB HÜCRE VE FİBER OPTİK KABLOLARI **52**

ŞEKİL 3.9 785 NM DALGA BOYLU 500 MW'LIK KAYNAK LAZER **54**

ŞEKİL 3.10 785 NM DALGA BOYLU LAZERİN SPEKTRAL GRAFİĞİ **54**

ŞEKİL 3.11 SPEKTROMETRE İÇİ OPTİK ŞEMA **55**

ŞEKİL 3.12 BİLEŞENLİ SPEKTROMETRE **56**

ŞEKİL 3.13 PORB VE BAŞLIĞI **59**

ŞEKİL 3.14 RAMAN ARAYÜZ AÇILIŞ SAYFASI **60**

ŞEKİL 3.15 SÜLFÜR ÖLÇÜMÜ FRAME SIZE = 1 FRAMES NUMBER = 15 ..... **61**

ŞEKİL3.16 ACETON ÖLÇÜMÜ FRAME SIZE = 2 FRAMES NUMBER = 10 ..... **62**

ŞEKİL 3.17 KALİBRASYONDA KULLANILAN SİLİSYUM İÇİN EXCEL VERİLERİ VE GRAFİĞİ **63**

ŞEKİL 3.18 KAYNAK LAZER DALGA BOYLARINA GÖRE Sİ KATISI İÇİN PİK DEĞERLİKLERİ **64**

ŞEKİL 3.19 SI İÇİN ÖLÇÜM SONUÇLARI **65**

ŞEKİL 3.21 ETANOL RAMAN PİK GRAFİĞİ **68**

ŞEKİL 3.22 TÜTAGEM FS= 15, 20, 25 İÇİN ETANOL ÖLÇÜM SONUÇLARI **69**

ŞEKİL 3.23 ETANOL MOLEKÜLÜ VE FREKANSLARI **71**

ŞEKİL 3.24 RAMAN VE IR HATTREE-FROCK 6-311G SPEKTRUM GRAFİKLERİ **72**

ŞEKİL 3.25 879 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI **73**

ŞEKİL 3.26 920 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI **73**

ŞEKİL 3.27 1051 $\mathbf{cm^{-1}}$FREKANSI.....**74**

ŞEKİL 3.28 1080 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI.....**74**

ŞEKİL 3.29 1209 $\mathbf{cm^{-1}}$FREKANSI.....**75**

ŞEKİL 3.30 1282 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI.....**75**

ŞEKİL 2.31 1398 $\mathbf{cm^{-1}}$FREKANSI.....**76**

ŞEKİL 3.32 1461 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI.....**76**

ŞEKİL 3.33 2517 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI.....**77**

ŞEKİL 3.34 2677 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI.....**77**

ŞEKİL 3.35 3036 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI.....**78**

ŞEKİL 3.36 3131 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI.....**78**

ŞEKİL3.37 3623 $\mathbf{cm^{-1}}$ FREKANSI.....**79**

ŞEKİL 3.38 ASPİRİNİN KRİSTALİ TOZ HALİNDE.....**80**

ŞEKİL 3.39 ASPİRİN KRİSTALİNİN IR SPEKTRUMU.....**81**

ŞEKİL 3.40 ASPİRİN KRİSTALİNİN RAMAN SPEKTRUMU.....**82**

ŞEKİL 3.41 DAVID BLAKE ASPİRİN İÇİN ÖLÇÜM GRAFİĞİ.....**85**

ŞEKİL 3.42 TÜTAGEM ASPİRİN NUMUNESİ SONUÇLARI FS 5,10,20 İÇİN GRAFİK.....**85**

ŞEKİL 3.43 ASPİRİN MOLEKÜLÜ GAUSSİAN 09W ÇİZİMİ.....**87**

ŞEKİL 3.44 ASPİRİN MOLEKÜLÜ GAUSSİAN 09W İÇİN IR VE RAMAN FREKANS KARŞILAŞTIRILMASI.....**88**

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE 3.1 785 NM'LİK DALGABOYLU OPTİK LAZER DEĞERLERİ **53**

ÇİZELGE 3.2 SPEKTROMETRE ELEMANLARININ İŞLEVLERİ **57**

ÇİZELGE 3.3 SI İÇİN DENEYSEL VE LİTERATÜR SONUÇLARI **66**

ÇİZELGE 3.4 ETANOL İÇİN ÖLÇÜM SONUÇLARININ LİTERATÜRLE KARŞILAŞTIRILMASI **70**

ÇİZELGE 3.5 ASPİRİN İÇİN RAMAN VE IR SPEKTRUMLARI VE MODLARI **84**

ÇİZELGE 3.6 ÖLÇÜM SONUÇLARIN LİTERATÜRDEKİ SONUÇLARLA KARŞILAŞTIRILMASI **86**

ÇİZELGE 3.7 ASPİRİN MOLEKÜLÜ GAUSSIAN 09W HATTREE-FROCK VE BASIS SET =6-311G GİRDİLERİNİN RAMAN FREKANSLARININ ÖLÇÜM SONUÇLARIYLA KARŞILAŞTIRILMASI **89**

BÖLÜM I

GİRİŞ

Spektroskopinin temeli, elektromanyetik ışınımların ve maddeyi oluşturan parçacıkların dış etmenler vasıtasıyla soğrulması, yansıtılması veya saçılıp salınması gibi sonuçlara dayanır. Spektroskopik yöntemlerde analiz yapılırken numune üzerine parçacık ya da tanecik gönderilir. Bir sonraki adımda maddelerin yapıtaşları olan nötron, proton, elektron, atom veya moleküllerin bu uyarıcılara karşı durumları izlenerek ölçümler yapılabilir. Ölçümlerin sonucunda frekanslar izlenerek atomlar, moleküller veya çekirdeklerin birbirleriyle olan kuvvetlerinin etkileşimleri incelenir. Spektroskopik yöntemlerde molekül veya atomların enerji seviyeleri, molekül geometrileri, kimyasal bağları, moleküler etkileşimleri ve ilgili süreçler hakkında da veri elde etmek mümkündür. Bu veriler ‘’spektrum‘’ veya ‘’spektral çizgi‘’ olarak ifade edilmektedir.

Spektroskopi maddeyi oluşturan moleküllerin, çekirdeğin ve bulundurduğu iyonların ‘’kuantumlanmış‘’ enerji düzeylerini belirlemektedir. Bu sebeple kimyasal analizlere bağlı değildir. Optik analizlerde kimyasal analizler gerekli değildir. Spektroskopi fotonik ve optik temelli tekniklere dayanır. Frekans ölçümlerine göre madde tayin edilir ve bu tezde katı silisyum ve aspirin, sıvı etanol için frekans değerliklerine göre çalışma yapılmıştır. Kullanmış olduğumuz spektroskopik yöntemler uygun olan her madde için her yerde kullanılabilir. Nükleer fizik, nükleer kimya, analitik kimya, elektrokimya, astrofizik, tıp ve moleküler biyoloji gibi geniş alanlarda spektroskopiden faydalanmaktadırlar (Foodelphi, 2018).

Spektroskopik yöntemler sürekli gelişmektedir. Mevcut tekniklerin iyileştirilmesi ve geliştirilmesinin yanı sıra yeni yöntemlere de sürekli açık olması,

çalışmalar açısından önemli bir yönelim sahası olmuştur. Bu durumda birçok spektroskopik yöntemlerin oluşmasına sebebiyet vermiştir. Optik spektroskopi bu yöntemlerin temelini oluşturmuştur. Numunenin karakteristik özelliklerinden aktif iyon enerjilerinin seviyelerini, kristal yapılarını, orbital ve örgü enerji seviyelerini tayin eder. Devamında mikrodalga, radyo dalgaları, x ışınları gibi elektromanyetik olan veya olmayan ışınımlar da kullanılmaktadır (Foodelphi, 2018).

Spektroskopik analizler, günümüzde teknolojinin gelişimiyle birlikte farklı teknik, farklı madde durumu, kullanılan spektral aralık ya da parçacık türü gibi etmenlere dayanılarak farklı alt dallara ayrılmıştır (Foodelphi, 2018).

Kızılötesi spektroskopi kızılötesi soğrulma olarak bilinmektedir ve spektrum moleküler parmak izi olarak adlandırılmaktadır. Maddelerin tanımlanması için en sık kullanılan yöntemlerin başında gelir. Emici moleküllerin sayısı ölçülerek analiz yapılır (Foodelphi, 2018).

Morötesi spektroskopi moleküllerdeki elektronik geçişlerin sonucu meydana gelen spektral durumlarını incelemektedir. Bu yöntemdeki fotometrelerde cam veya kuvars kullanma zorunluluğu vardır. Işığın herhangi bir frekansı ultraviyole bölgede görülür ve seçilir. Işık numuneden geçtikten sonraki soğrulması veya geçirgenliği izlenir (Foodelphi, 2018).

Raman tekniği ise moleküllerin üzerine düşen ışığın saçılması tekniğine dayanır ve ‘’Raman saçılması‘’ olarak nitelendirilir. Maddenin kimyasal bileşimi ve moleküler yapısı hakkında bilgiler verir. Organik ya da inorganik numunelerde, yüksek hassasiyetlerde görüntüleme ve kimyasal analiz yapma imkanı vermektedir. Bu tez çalışmasında Portatif Raman Spektrometresinde ölçümler katı ve sıvı numuneler için Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi (TÜTAGEM) şartlarında yapılmıştır ve moleküler yapıları Gaussian 09W paket programıyla tayin edilerek ayrıca karşılaştırılmıştır (Foodelphi, 2018).

Kütle spektroskopilerinde ise bir kütle spektrometre kaynağı iyonlar üretmektedir. Kütlenin yükle oranı kullanılarak, numuneyle etkileştiği zaman diliminde iyon dağılımlarını analiz ederek numune hakkında bilgiler verir. İyonlaşma bölgesindeki

hareketli iyonlar, ters yüklü plakalara çekilerek hız kazanırlar ve kütle ayrıştırıcıya gönderilirler. Bu durumda ayrılmalar kütle/yük oranına göre gerçekleşir. Ayrışmalar maddeden maddeye değişiklik gösterdiğinden bu yöntem de madde analizleri için uygundur (Foodelphi, 2018).

X-ışını spektroskopisi tekniğinde ise X-ışını emilimi olarak atomların iç elektronlarının uyarılması yöntemini içermektedir. Elektron olduğundan daha yüksek bir enerji durumundan emilen enerjiyle oluşmuş boşluğa düşürülmesi sonucu X-ışını floresan emilim spektrumu üretebilir. Bu emilim değerleri maddeden maddeye değişkendir(Foodelphi, 2018).

Yapılan çalışmada Raman spektroskopik tekniğinin üç farklı numune için frekans değerlikleri ölçülerek teorik hesaplamalarla ve daha önce yapılmış olan değerlerle karşılaştırılması hedef alınmıştır.

BÖLÜM II

KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Fononlar

Moleküler yapısı kristal örgülü atomların birlikte yapmış oldukları titreşimlerin büyüklüğüne fonon denmektedir. Fiziksel açıdan bir parçacık karakteri olmadığı için genelde parçacığımsı olarak bilinmektedir. Akustik ve optik fonon olarak iki ayrı çerçevede incelenir. Optik fononlarda enerjiler yüksek değerliktedirler ve fotonlarla birleşmeleri kolaylaşır. Akustik fononlar ise optik fononlara göre düşük enerji seviyelerine sahiptir. Örgülü titreşimlerin enerjisi paketlenmiş n katlı, kuantumlu bir büyüklüktür. Fononlar bu enerji kuantumunda elektromanyetik dalgalar olarakta nitelendirilebilir. Kristalin içindeki elastik dalgalar fononlardan oluşmaktadır (Gökçe, 2017).

2.1.1 Fonon Enerjisi

Açısal frekansı ω olan elastik bir dalga n kuantum değerliğine uyarıldığında enerji denklemi;

$$\varepsilon=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega \qquad (2.1)$$

şeklinde olmaktadır.

Normal kipler kristal boyunca yayılan düzlemsel dalgalar olup fononlar ise anlık belirti gösterir. Bu da momentum niceliğinin bilinmemesinden kaynaklanan, belirsizlik ilkesinin bilinemeyeceğini vurgulamaktadır. Fakat elektron ve fotonlarda olduğu gibi asgari farklılıklarda frekans ve dalga boyu kipleri bir araya gelerek kendine özgü bir dalga paketi oluşturur.

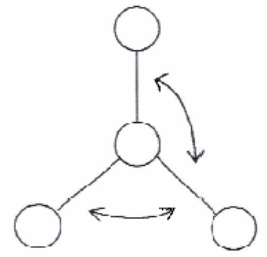
Yer değiştirme sonucunda meydana gelen dalganın kristal yapıda hareket etmesi foononlar sayesinde gerçekleşir. Fononlar korunumlu değildirler. Fotonlar gibi birer mezondurlar. Kristal örgüde ısı iletisi, elektron saçılımı gibi fiziksel olaylar esnasında fononlar varlık veya yokluk gösterebilirler. Bunun gibi olaylarda örgülü yapıların titreşim durumları hem tanecik hem de dalga karakteri kadar önem arz eder (MIT, 2008).

2.2 Moleküllerde Titreşim Türleri

Molekül içerisindeki atomlar her zaman birbirlerinden farklı durumlardadırlar. Atomlar birçok farklı durumda ve sayıda titreşim türleri sebebiyle dalgalanma özelliği göstermektedir. Basit yapıda olan bir ya da iki atomlu moleküllerin titreşim türleri sayılarını hesaplamak, soğrulan ve saçılan enerji düzeylerini hesaplamak kolaydır. Ancak çok atomlu karmaşık yapılı moleküller çok sayıda titreşim modlarına sahip olduklarından birçok etkileşim parametrelerine sahiptirler. Hesaplamalar yapılırken bu etkileşimler dikkate alınmalıdırlar (Skoog, 1880).

2.3 Açı Bükülme Titreşimleri

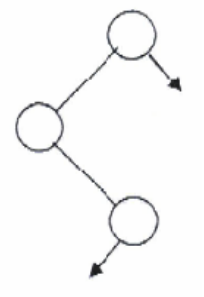
Periyodik olarak iki bağ arasındaki açının değişimidir. Yer değişimi vektörleri bağ doğrultusuyla diklik halindedir. Ayrıca açı bükülme titreşimleri δ simgesiyle temsil edilmektedirler. Kendi aralarında bu titreşim türleri dört türe ayrılmaktadır (Gans, 1971).



Şekil 2.1 Açı Bükülme Titreşimi

2.3.1 Sallanma

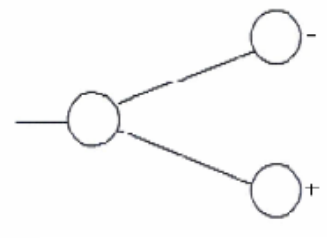
Açı bükülmesi içerisinde istisna durum arz etmektedir. Tek bağ ile grup atom arası açının veya iki bağ arası açının değişimi sonucunda gerçekleşen titreşimlerdir. Yer değişim vektörleri bir birlerini takip ederek izler. Bu titreşim türü ρ ile temsil edilmektedir (Gans, 1971).



Şekil 2.2 Sallanma Titreşimi

2.3.2 Kıvırma

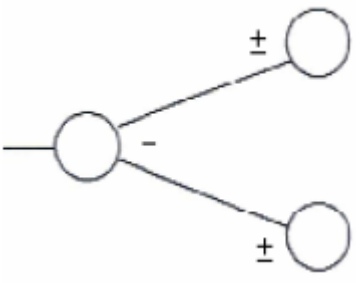
Aynı ve düzlemsel olmayan moleküllerdeki bağların atomlar tarafından bükülmesi olarak bilinir. Hareket esnasında bağ deforme olmaz. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna dik gelmektedir ve bu titreşim ρt ile temsil edilir (Gans, 1971).



Şekil 2.3 Kıvırma Titreşimi

2.3.3 Dalgalanma

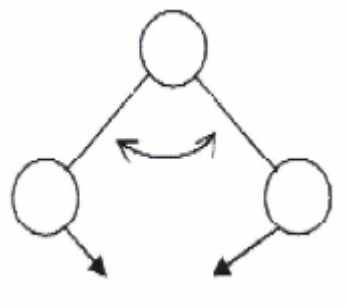
Herhangi bir bağ ile düzlem arasındaki açıda meydana gelen değişim olarak ifade edilmektedir. Moleküldeki tüm atomlar düzlemsel denge durumundayken bir atomun düzleme dik hareketinin sonucu oluşan durumdur. Bu titreşim ρw ile temsil edilir (Gans, 1971).



Şekil 2.4 Dalgalanma Titreşimi

2.3.4 Makaslama

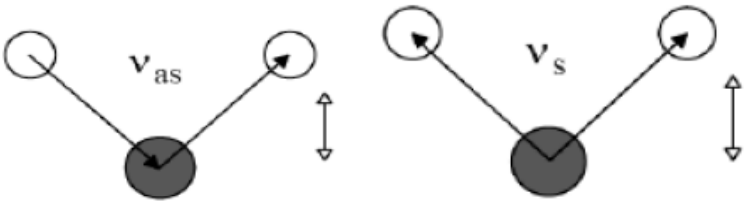
İki bağ arasında açı değişimi olarak bilinmektedir. Bu iki bağ arasındaki artış ve azalış gösterir. Bu titreşim modunda yer değişim vektörleri birbirlerine zıt hareket ederler. δs ile temsil edilmektedir (Gans, 1971).



Şekil 2.5 Makaslama Titreşimi

2.4 Gerilme Titreşimleri

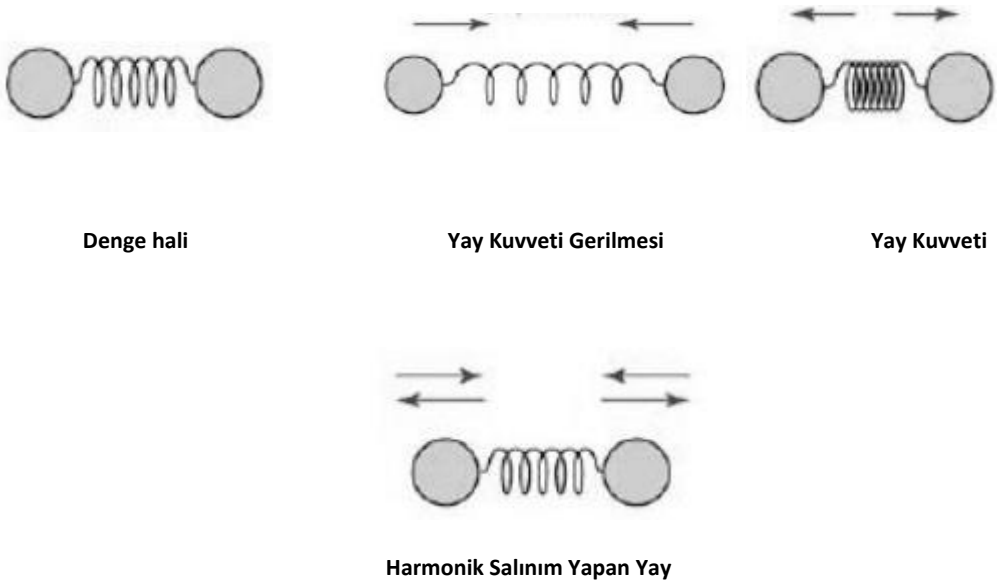
Periyodik olarak kısalma veya uzama hareketi bağ ekseni doğrultusunda gerçekleşir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğunun değişim durumlarını vermektedir. Molekül bağlarında aynı anda uzama veya kısalma (simetrik gerilme) hareketi oluştuğu gibi birkaçının uzarken diğerlerinin kısalması (asimetrik gerilme) hareketi de oluşabilir. Simetrik gerilme modu ν_s asimetrik mod ise ν_{as} ile temsil edilmektedir (Alpert, 1964 s. 379).



Şekil 2.6 Asimetrik ve Simetrik Gerilme Titreşimleri

2.4.1 Gerilme Titreşimlerinin Mekanik Modeli

Bir yaya yerleştirilen iki kütlenin mekanik modellemesi titreşim özelliklerini açıklamak için kullanılabilir. Böylelikle titreşim sonucu yay ekseni boyunca basit harmonik hareket gerçekleşir.



Şekil 2.7 Yayda Meydana Gelen Harmonik Hareketler

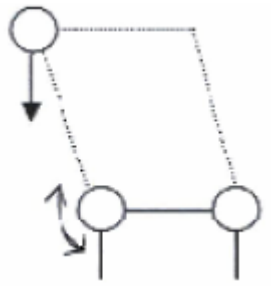
Yay x kadar çekilirse kütlenin basit harmonik hareketi neticesinde denge konumuna gelmesi için gerekli kuvvet F'tir ve x'e bağlı olarak değişkenlik gösterir.

$$F = - k x \tag{2.1}$$

F kuvveti k ise yay sabitidir ve bu sebeple yaya göre değişkendir. Negatif olması ise geri çağırıcı kuvvet olarak tanımlanmasından kaynaklanır.

2.5 Burulma Titreşimleri

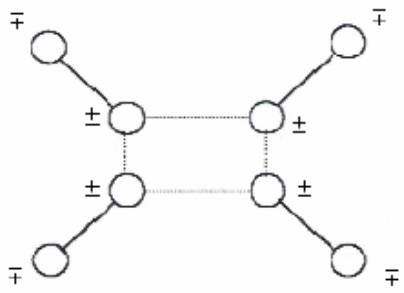
İki düzlem arasındaki açının açıyı ya da bağı deforme ederek periyodik değişime uğrattığı modlardır. Düzlem dışı hareket söz konusudur τ ile temsil edilmektedir (Gans, 1971).



Şekil 2.8 Burulma Titreşimi

2.6 Düzlem Dışı Açı Bükülmesi

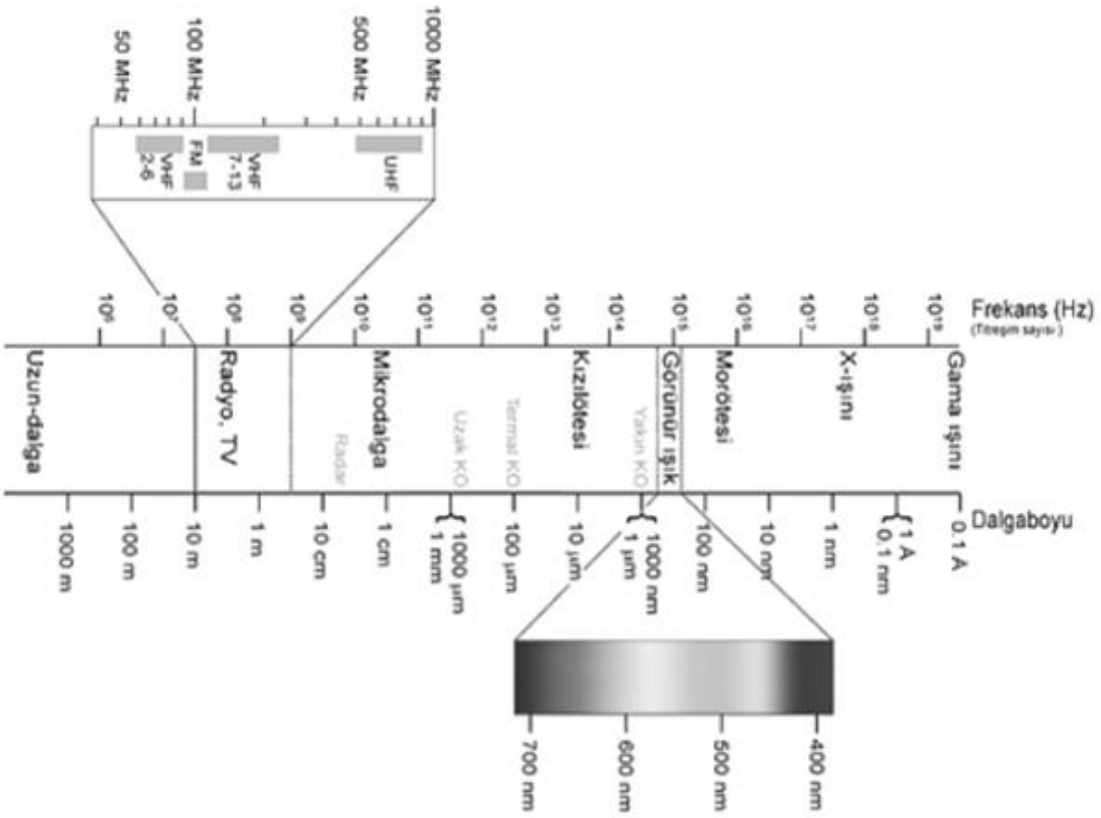
Moleküldeki atomların hareketi sebebiyle düzlemin kaybolması hareketi olarak ifade edilebilir. Bu titreşim modu genel olarak kapalı halka yapısına sahip moleküller için sıklıkla görülür. Bu mod biçiminden dolayı ‘’şemsiye titreşimi‘’ olarak bilinmektedir ve γ ile temsil edilmektedir (Gans, 1971).



Şekil 2.9 Düzlem Dışı Açı Bükülmesi Titreşimi

2.7 Kızılötesi spektroskopisi

Kızılötesi ışımalar, elektromanyetik spektrumlardır. Görünür bölge ile mikro dalga bölgesi arasında yer almaktadır. Dalga boyu 0,8 µm – 500 µm aralığında olup dalga sayısı 12500 – 20 cm^{-1} aralığındadır.



Şekil 2.10 Kızılötesi Işınların Frekans ve Dalga Boyu Değerleri

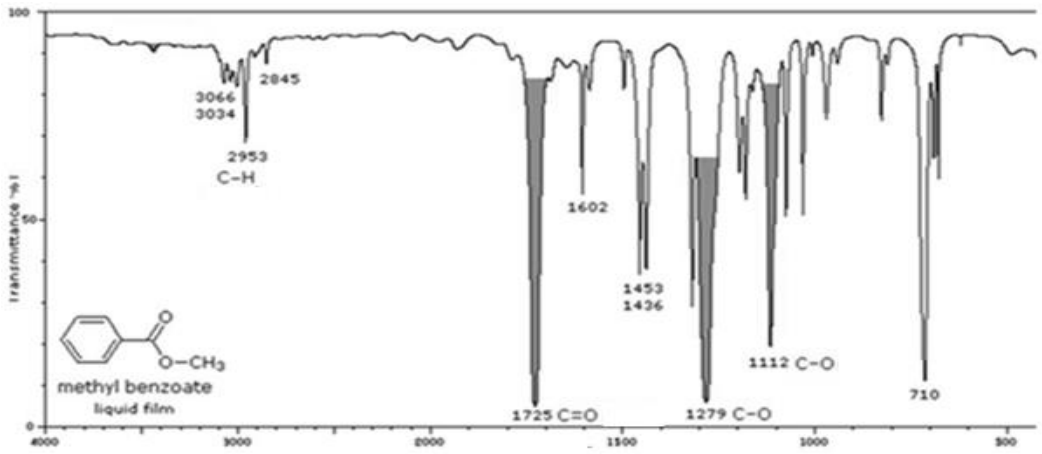
0,8-2,5 µm dalga boyu ve 12500-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığı yakın kırmızı bölge, 2,5-50 µm dalga boyu ve 4000-200 cm^{-1} dalga sayısı aralığı orta kırmızı bölge, 50-1000 µm dalga boyu ve 200-10 cm^{-1} dalga sayısı aralığı uzak kırmızı bölge olarak adlandırılır.

Çizelge 2.1 Kızılötesi Bölgeler

Bulunduğu kısım	**Dalga boyu (μm)**	**Dalga sayısı (cm^{-1})**	**Frekans aralığı (Hz)**
Yakın bölge	0,8-2,5	2500-4000	$3{,}8.10^{14}$ - $1{,}2.10^{14}$
Orta bölge	2,5-50	4000-200	$1{,}2 . 10^{14}$-$6 .10^{12}$
Uzak bölge	25-500	200-10	6.10^{12}- $3 . 10^{11}$
Sık kullanılan bölge	2,5-15	4000-670	$1{,}2 . 10^{14}$- $2 . 10^{13}$

Kızılötesi spektrumlarda yakın ve uzak kırmızı bölge organik moleküller için pek kullanışlı değildir ancak daha sade moleküller için kısıtlı da olsa sonuç verebilirler.

Kızılötesi ışınlar bize iki temel bilgi verir. Birincisi moleküler yapısındaki fonksiyonlu gruplar hakkında bilgi verir. Özellikle organik bileşikler için son derece tutarlıdır. İkincisi ise bu bileşiklerin benzerlikleri fark edilir. Niteliği bilinmeyen bir maddenin kızılötesi spektrumlarını yorumlamak ve güvenirliği yüksek olan soğurma bantlarının molekülde varlık yokluk durumlarına göre değerlendirilmesi gerekmektedir. Şekil 2.11'de olduğu gibi metil benzoat spektrumları verilmiştir. Belirgin pikler işaretlenerek ölçülen numunenin grafiği çıkarılarak çakışıp çakışmama durumuna göre yorum yapılmaktadır (Erdik, s. 82, 1998).



Şekil 2.11 Metil Benzoat IR Değerleri

2.8 Kızılötesi Bölgesinde Soğurma

Soğrulma, kızılötesi bölgesinde moleküldeki dönme ve titreşim düzeylerini uyarır. Kızılötesi ışıma enerjisi, moleküllerin bağlarını bozmazlar, elektronik uyarılma da yapmazlar ancak moleküldeki atomların kütlelerine, bağların gücüne ve geometrisine bağlı olarak titreşim değerliklerini arttırırlar. Kızılötesi soğurma bantlarını oluşturan titreşim modları, moleküldeki bağ ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişikliğe sebep olan titreşmeler olarak tanımlanmaktadırlar. Moleküllerdeki titreşimler iki atomlu basit bir sistem olarak ele alınabilir.

İki atomlu M_a ve M_b kütleli bir sistemin gerilme frekansını hesaplamak için basit titreşme hareketi yapması kabul edilmiştir (Griffiths, 1986).

Hooke yasasına göre titreşim frekansı;

$$M_{ind} = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b} \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M_{ind}}} \tag{2.2}$$

Dalga sayısı ise;

$$\omega = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{M_{ind}}} \tag{2.3}$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Burada k (Nm^{-1}) bağ kuvvet sabitidir. İndirgenmiş kütle ise 1 atomik kütle birimi olarak 1akb=1,66.10^{27} şeklinde ifade edilmektedir. Dalga sayısı ω (cm^{-1}) birimindedir. Bu durum k'nın bağa göre değiştiğine dikkat çeker. Güçlü bağlar yüksek frekansta titreşirken, zayıf kütleli atomların titreşimleri daha düşük dizeylerde gerçekleşir.

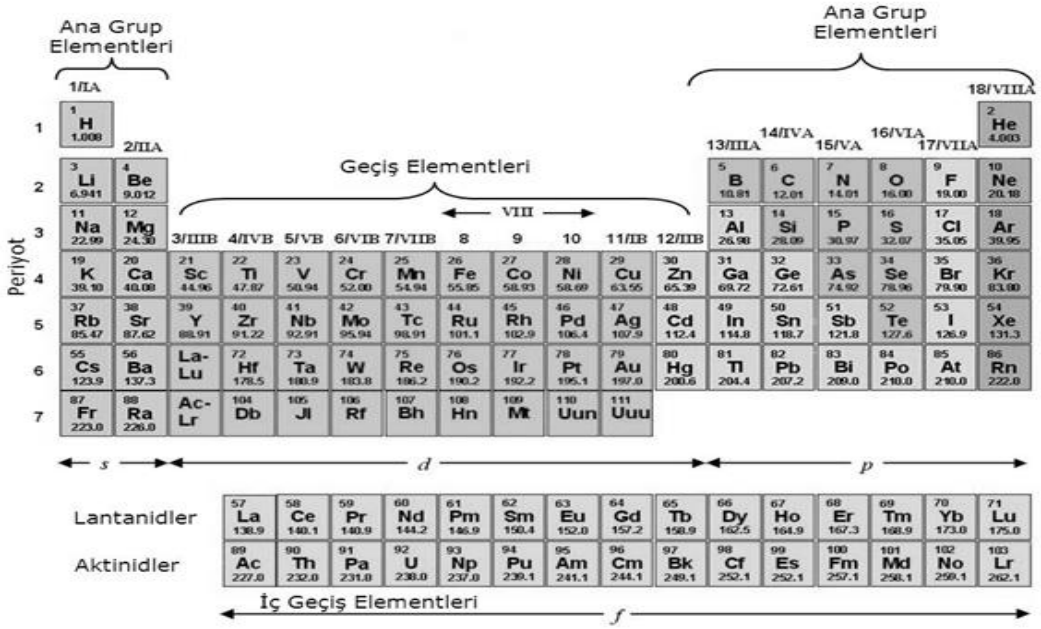
Kuvvet sabiti olan k, atom kütlesine, elektronegatifliğe, bağ uzunluğuna ve bağın gücüne bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bu da tekli bağlar için k=500 Nm^{-1} değerliğe denk geldiği halde ikili bağlarda yaklaşık iki kat üçlü bağlarda yaklaşık üç kat değerliklerde gözlemleneceğinden C-C gerilme frekans aralığı 800-1300 cm^{-1} , C=C gerilme frekans aralığı 1500-1700 cm^{-1}, C≡C gerilme frekansının aralığı ise 2100-2300 cm^{-1} değerler aralığındadır.

Bağ durumlarından yola çıkılarak bağlanacak her bir atomun kütlesi arttıkça gerilme frekansları düşecektir. C-H için 3000 cm^{-1}, C-C için 1200 cm^{-1}, C-O için 1100 cm^{-1}, C-Cl için 800 cm^{-1}, C-Br için 550 cm^{-1}, C-I için 500 cm^{-1} sırasınca azalır.

$X(CH_3)$ gibi bileşiklerde (X herhangi bir elementi temsil eder) bağlanan atomların kütleleri periyodik tablodan bakıldığında $C(CH_3)$ için 1370 cm^{-1}, $Si(CH_3)$ için 1254 cm^{-1}, $Ge(CH_3)$ için 1244 cm^{-1}, $Sn(CH_3)$ için 1205cm^{-1}, $Pb(CH_3)$ için 1169 cm^{-1} değerlerini almaktadır (Bellamy, 1980).

2.9 Geçiş Metallerinin Kızılötesi Spektrum Durumları

Geçiş metalleri atomlarının d orbitalleri tam dolu olmayan, ya da katyon halindeyken d orbitalleri tam dolu olmayan elementler olarak tanımlanır. Periyodik tabloda B geçiş elementleri şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Geçiş Elementlerinin Periyodik Tablodaki Yeri

X(CH_3) gibi birleşiklerde X geçiş metallerini temsil etsin. Serbest CO gerilme frekansı 2143 cm^{-1} olduğu halde Y_nX(CH_3)$_m$ gibi karmaşık moleküllerde 1750-2100 cm^{-1} arasında değişmektedir. Bağların gücü C≡C >C=C>C-C şeklinde sıralandığı için C≡C-H, C=C-H,C-C-H için C-H gerilmelerinin frekansları da sırasıyla 3300 cm^{-1}, 3100 cm^{-1}, 3000 cm^{-1} olarak azalmaktadır. Bağın uzunluğunu, dolayısıyla k'yı etkileyen etkenlerden biri de bağ atomlarının rezonansa katılıp katılmama durumudur. İzole C=O grubu 1710 cm^{-1} değerliğinde soğurulduğu halde konjuge C=O grubu 1710 cm^{-1}'de soğurulmaktadır. Çünkü rezonans sonucu -C=C-C=O↔-C-C=C-O dönüşümünde C=O bağının uzunluğu artarak tek bağ karakteri artmıştır. Bu durumda rezonans sonucu oluşan denklikte k da artmaktadır. Bu artış Hooke kanunuyla F-H gerilme frekansının C-H frekansından küçük olacağını söylemek yanlış olur. Bunun sebebi k'daki artışın, kütledekine oranla daha fazla olmasıdır. F-H frekansı 4140 cm^{-1}, C-H ise 3030 cm^{-1} değerlerine karşılık gelir (Miller, 1972).

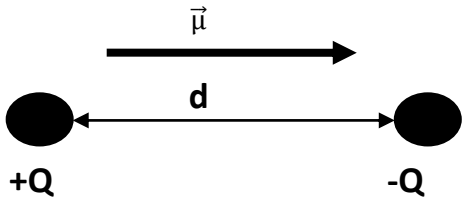
Hooke yasası bize C-H bağı için k=500 cm^{-1} karbonun kütlesi M_c=12 hidrojenin kütlesi M_H=1 olduğu bilindiğine göre dalga boyu ω(C-H)=3030 cm^{-1}

değerini alırken C=C bağı için k=1000 cm^{-1}olduğuna göre ω(C-C)=1680 cm^{-1} değerliğindedir. Fakat CH_3,CH_2,CH grupları içinse ω(C-H)=2960-2850 cm^{-1} aralığında değişir. Teorik olarak tutarsızlığının sebebi C-H bağı için çevre atom veya atom gruplarının etkisinin ihmalidir. Kızılötesi gerilme frekanslarına bakılarak bağ kuvvetlerini bulmak mümkündür (Nakanishi, s. 62, 1978).

2.10 Dipol Moment

Elektrodinamik temellere göre bir ışınımın soğrulması dipol momentteki değişime göre gerçekleşir. Moleküllerdeki titreşme hareketi esnasında yük değişimi periyodik olarak gerçekleşir ve dipol momenti de değişimlere uğratır (Khan, 2018).

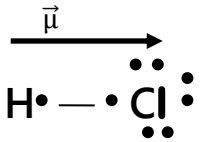
Dipol moment +Q yüklü bir parçacık ile -Q yüklü parçacığın yük büyüklüğünün aralarındaki mesafe ile çarpımı durumudur. Şekil 2.13'de görüldüğü üzere dipol moment $\vec{\mu} = Q.\vec{d}$ şeklinde tanımlanmaktadır.



Şekil 2.13 (+) ve (-) Yüklü Parçacıklar Arasındaki Dipol Moment

2.10.1 HCl için Dipol Moment

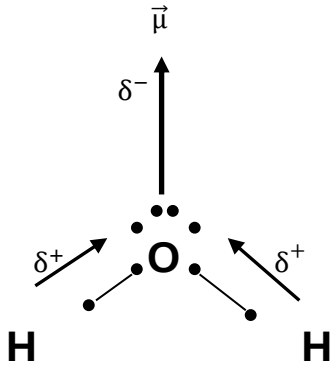
H ve Cl arasında2 tane elektrondan oluşan kovalent bir bağ vardır. Cl atomu H atomundan daha elektronegatiftir ve bu 2 tane elektronun klor atomuna daha yakın çekileceği anlamına gelmektedir. Dipol momentin yönü de bu elektronların hareket yönüdür. Sonuç olarak dipol moment H atomundan Cl atomuna doğru yönlüdür. Cl atomu etrafında daha fazla elektron yoğunluğuna sahip olur. Cl kısmi negatif (δ^-) olurken, H ise kısmi pozitif (δ^+) olur. Böylelikle molekül kutuplaşmış olur (Khan, 2018).



Şekil 2.14 HCl İçin Dipol Moment Yönü

2.10.2 H_2O İçin Dipol Moment

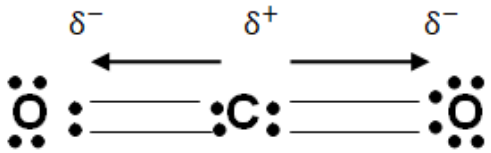
O atomları H atomlarından daha elektro negatiftir. O ile H arasında oluşan bu bağlarda elektronlar O etrafında yoğunlaşacaktır. Her iki H atomu için de bu durum geçerlidir. Ayrı ayrı her bir H atomundan O atomuna doğru olan moment vektörlerinin bileşkesi alınır ve üç boyutlu sistemde dipol momenti tayin edilir (Khan, 2018).



Şekil 2.15 H_2O İçin Dipol Moment Yönü

2.10.3 CO_2 İçin Dipol Moment

Oksijenin elektronegatifliği, C atomundan daha fazladır. Bu sebeple elektronlar O atomlarına doğru yönelim gösterirler. Molekülde simetri durumu söz konusudur ve bu sebeple moment vektörlerinde denge söz konusudur. Zıt yönlü oluşan bu eşit moment vektörlerin bileşkesi sıfır değerini alır, bu durumda dipol moment oluşmaz (Khan, 2018).



Şekil 2.16 CO_2 İçin Dipol Moment Yönü

2.11 IR Spektroskopisinde Dipol Momentin Önemi

Bir molekülün dipol momenti $\vec{\mu}$ elektrik dipolü kartezyen kordinatlarda μ_x, μ_y, μ_z şeklinde üç bileşene sahip olsun. Molekül elektrodinamik temellere göre ω fekans değerlikli ışınımları soğurabilmesi için $\vec{\mu}$ frekans aralığında titreşmesi gerekir. Bu titreşimin paralelinde dipol momentte de değişim gerçekleşir. Harmonik yaklaşıma göre titreşimlerin her birisi ω_k olağan frekans değerlerine sahip normal modların, birbiri ardına gelmesi olarak kabul görür. Sonuç olarak elektrik dipol momenti bu normal frekans değerlerinde titreşerek sadece bu frekansa ait ışınımlar soğrulur.

Dipol momenti meydana getiren büyüklüklerin bileşenleri Q titreşimlerinin kordinatlarının fonksiyonudur (Conley, 1972).

Molekülde $\vec{\mu}$ dipol moment değerinin Taylor serisine açılımı,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (2.4)$$

şeklinde yüksek mertebeden terimler olarak tanımlanır. Buradaki O molekülde denge halindeki değerlerini, k ise tüm titreşim türlerinin üzerinden toplamını vermektedir. Küçük genlikli değerlere sahip salınımlar için ilk iki terim etkili gösterirken, daha yüksek mertebeli terimleri sıfıra yaklaşırlar ve ihmal edilebilirdirler.

IR aktif olabilmesi için moleküler dipol moment veya bileşenlerden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

$$\left(\frac{\delta \vec{\mu}_i}{\delta Q_k} \right) \neq 0 (i = x, y, z) \quad (2.5)$$

Kuantum mekaniğine göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ifadeleri dalga fonksiyonlarıyla tanımlanan n. ile m. iki titreşim seviyesi arası geçiş için dipol momenti için integral uygulanmalıdır.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \, d\tau \quad (2.6)$$

$\vec{\mu}_{nm}$ büyüklükleri $(\mu_x)_{nm}$, $(\mu_y)_{nm}$, $(\mu_z)_{nm}$ olan üç bileşenden oluşur ve her biri;

$$(\mu_x)_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu}_x \Psi^{(m)} \, d\tau$$

$$(\mu_y)_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu}_y \Psi^{(m)} \, d\tau$$

$$(\mu_z)_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu}_z \Psi^{(m)} \, d\tau \tag{2.7}$$

şeklinde tanımlanır ve denklem birleştirilerek;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int_{Tümuzay}^{\infty} \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \, d\tau \tag{2.8}$$

$\vec{\mu}_x$, $\vec{\mu}_y$ ve $\vec{\mu}_z$ ifadeleri $\vec{\mu}$ vektörünün bileşenlerinin büyüklükleri, $d\tau$ ise hacim elemanıdır. Bu sebeple integral tüm uzay üzerinden alınır.

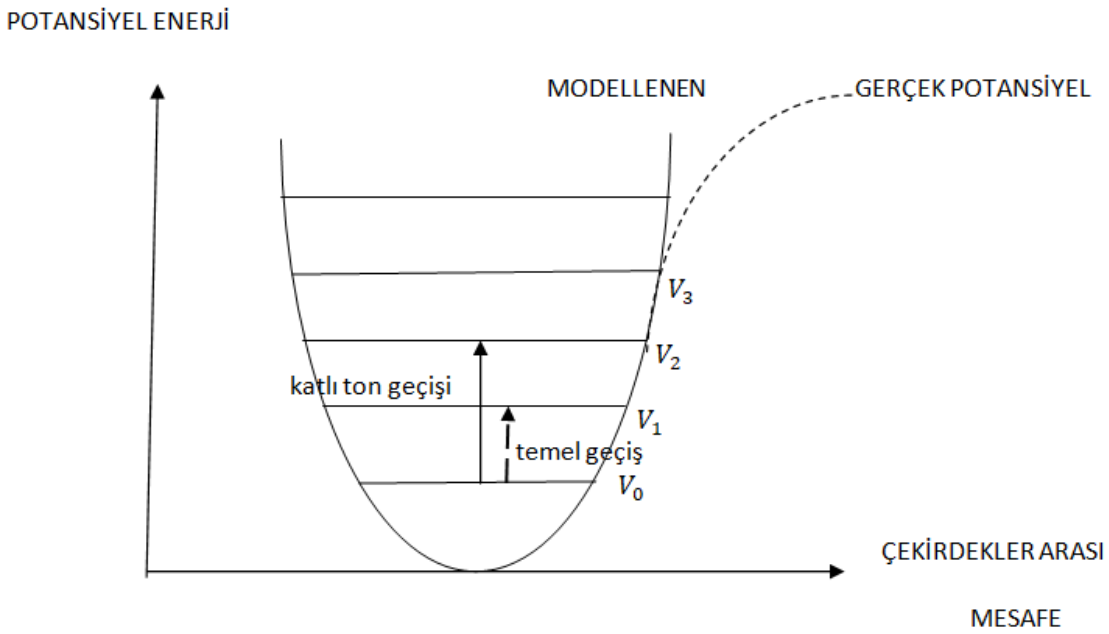
Geçiş momentinin önemi ise iki titreşen seviye arası gerçekleşen saçılma ya da soğrulma büyüklüğünü belirlemesidir. Şiddeti $(\vec{\mu}_{mn})^2$ ifadesiyle orantılıdır. Kuantum modeline göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonlarıyla belirtilen n. ile m. iki titreşim seviyeleri arası geçiş izni için $\vec{\mu}_{mn}$ dipol momentinin ve ya bileşenlerinin asgari bir tanesinin sıfırdan farklı olması gereken bir durumdur.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int_{Tümuzay}^{\infty} \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \, d\tau \neq 0 \tag{2.9}$$

$\Psi^{(m)}$ ifadesi taban enerji seviyesindeki dalga fonksiyonu olup m. seviyeyi gösterirken, $\Psi^{(n)}$ ifadesi ise uyarılmış enerji seviyesindeki dalga fonksiyonu olup n. seviyedir.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \, d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} \, d\tau \right\} \tag{2.10}$$

$\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan n≠m'dir. Bunun sonucunda 2.7 denkleminin sağ tarafının integral ifadesi sıfırdan farklı olmalıdır (Conley, 1972).



Şekil 2.17 İki Atomlu Bir Molekül İçin Model ve Gerçek Potansiyel Enerji Eğrisi ve Titreşme Düzeyleri

V_0 titreşim düzeyinde seyreden ve ν titreşim frekansına sahip titreşen molekülün ν=1 titreşim düzeyine uyarılması için bu molekülün ν frekanslı kızılötesi ışını ile etkileşmesi gerekmektedir. Soğrulma ancak ν titreşim kuantum sayısının +1 ve -1 değerlik almasıyla gerçekleşebilir. Bu durumda ‘’seçicilik kuralı ‘’ tanımı yapılmış olur.

Bir diğer seçicilik kuralı ise kızılötesi ışıma soğururken dipol momentin farklılaşmasıdır. Bu sebeple dipol momenti bulunmayan homoükleer moleküllerde kızılötesi bölgede ışıma yapamazlar (Stewart, 1970).

Simetrik olmayan moleküllerde, dipol momentin titreşme varken değişimi gerekmektedir. Asimetrik moleküller için, dipol momentinin değişmesini sağlayan her

titreşimler için kızılötesi aktiftir. Sadece simetrik moleküllerde dipol moment değişimi sıfır olacağından kızılötesi aktif olmaz.

2.12 Raman Spektroskopisi

Raman, moleküllerden saçılan az miktardaki ışığın dalga boyunun gelen ışıktan farklılıkta olduğunu ve dalga boyunda da kaymaların sebebinin saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısının farklılıklarından kaynaklandığını 1928 yılında keşfetti ve nobel ödülünü kazandı. Raman teorisine göre bu durum, kızılötesi spektrumun soğurulmasıyla aynı tip kuantize titreşim modlarının değişimi neticesidir (Erdik, 1998). Gönderilen ışın ile saçılan ışınların dalga boylarının farkı orta kızılötesi bölgeye düşmektedir. Bu da kızılötesi soğurulma ile Raman saçılmasının birbirinin tamamlayıcısıymış gibi düşünebileceğini ancak Raman aktif iken kızılötesi soğurulma inaktif, Raman inaktif iken kızılötesi soğurulma aktif, her ikisi de aktif veya her ikisi de inaktif olabileceği durumları savundu

2.12.1 Raman Spektrometresinin İşleyişi

Raman saçılımı için genelde frekansı titreşim frekanslarıyla karşılaştırıldığına daha yüksek iken elektronik frekanslardan ise düşük seviyelerdedir. Moleküllerin sebep olduğu saçılma ışınımları analiz edilir. Rayleigh saçılmaları ise gelen fotonla molekül arasındaki elastik çarpışma olarak düşünülmelidir ve bu saçılımda molekülde titreşim ve dönme enerjisinde herhangi değişim olmayacağından $\Delta E = 0$ olur. Diğer durumlarda ise enerji farkı vardır. Bu fark seçicilik kurallarını doğurur (Erdik, 2008).

2.12.2 Raman Seçicilik Kuralı Rayleigh Saçılımı

Seçicilik kuramına göre enerji değişimi Rayleigh saçılmasında olmazken diğer durumlarda enerji değişimleri;

$$h\upsilon_i - h\upsilon_s = \Delta E \quad (2.11)$$

şeklinde tanımlanır (Erdik, 2008).

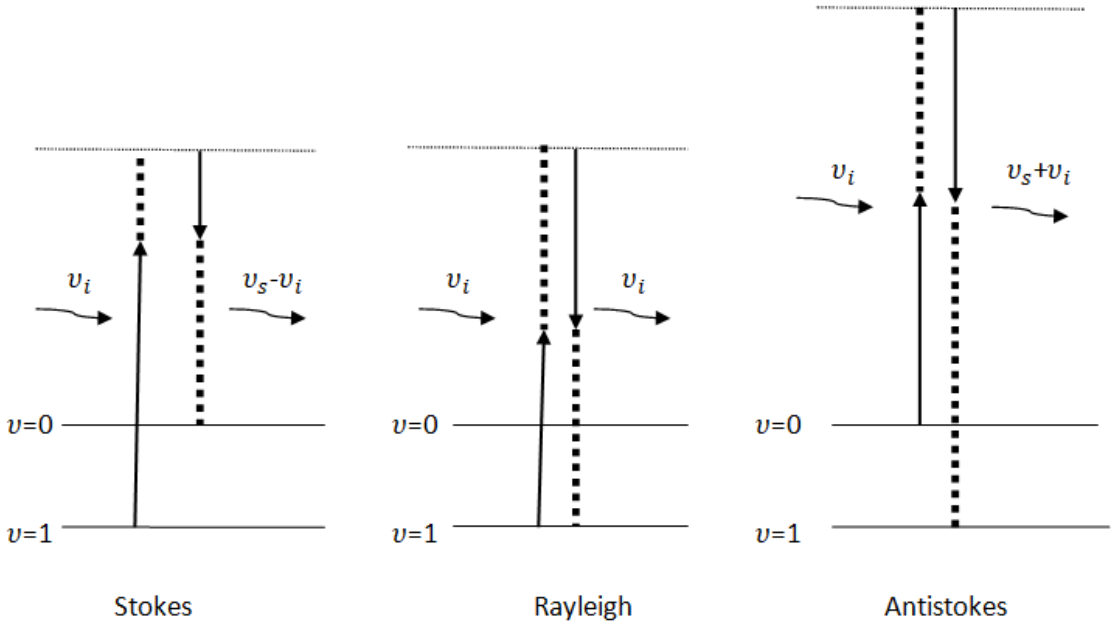
2.12.3 Stokes Saçılımı

Molekülde enerji kazanılmışsa ΔE pozitif olup $\upsilon_i > \upsilon_s$'tür. Molekül υ=0 durumundan υ=1durumuna uyarılır. Saçılan fotonun frekansı υ_s-υ_i şeklinde olur. Bu durumda gözlemlenen spektruma Stokes çizgileri denir (Erdik, 2008).

2.12.4 Antistokes Saçılımı

Molekülde enerji kaybedilmişse ΔE negatif olup $\upsilon_i < \upsilon_s$'tür. Molekül υ=1 durumundan υ=0 seviyesine düşerek saçılacak fotonun frekansını υ_s+υ_i değerinde yapmaktadır. Bu durumda da Antistokes çizgileri gözlemlenir (Erdik, 2008).

2.13.5 Saçılım Diyagramları



Şekil 2.18 Raman Saçılmalarının Enerji Seviye Diyagramı

Diyagramda da görüldüğü gibi Stokes geçişleri υ=+1, Antistokes için geçişleri υ=-1olduğunda geçerlidir. Olağan koşullarda taban enerji seviyesindeki molekül sayısı bir üst enerji seviyedeki moleküllerin sayısından çoktur. Bundan sebeple Stokes saçılımları Antistokes saçılımlarından daha fazla gözlemlenir (Erdik, 2008).

2.13 Raman Saçılmasının Teorisi

Raman için temel mantık bir elektrik alanına giren molekül Cloumb yasası gereği çekirdekle elektronlar ters yönlere yönelirler. Böylelikle oluşan elektrik alandaki molekülde dipol moment indüklenmesine sebep olur. Bu dipol moment elektrik alanla orantılıdır (Bernath, 1995).

$$\vec{\mu} = \alpha\vec{E} \qquad (2.12)$$

$\vec{\mu}$ ifadesinin bileşenlerini $\vec{E}$ cinsinden karşılığı yazılmalıdır.

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (2.13)$$

Kordinatlarında tanımlanıp ve matris formunda açılmalıdır.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Kutuplanma yatkınlığı katsayısı dipol moment gibi davranmak zorundadır. Bu nedenle molekküldeki titreşim kordinatlarının bir fonksiyonu olmalıdır. Kutuplanma yatkınlığı katsayısı α, birinci mertebeden daha yüksek mertebeli terimlerin ihmal edilmesi gerekir ve Taylor serisine açılmalıdır.

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (2.15)$$

Q_k terimi ile $\vec{E}$ elektrik alanı zamana bağlıdır.

$$Q_k = Q_0 \cos(2\pi \upsilon_\upsilon t) \quad (2.16)$$

$$E = E_0 \cos(2\pi \upsilon_0 t) \quad (2.17)$$

Şeklinde ifade edilir. υ_0 ışınım frekansı, υ_υ ise titreşim frekansı olup, E_0 terimi E'nin, Q_0 terimi ise Q_k'nın maksimum değerlikleridir. Bu sebeple α ve E denklemleri bir arada yazılırsa,

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right)_0 Q_k \right\} E \quad (2.15)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right)_0 Q_0 \cos(2\pi \upsilon_\upsilon t) \right\} E_0 \cos(2\pi \upsilon_0 t) \quad (2.16)$$

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \upsilon_0 t) + \sum_k \left\{ \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right)_0 Q_0 \cos(2\pi \upsilon_\upsilon t) \right\} E_0 \cos(2\pi \upsilon_0 t) \quad (2.18)$$

ifadesini trigonometrik özdeşlik değişiminden,

$$\cos\theta \cos\varphi = \frac{1}{2}[\cos(\theta - \varphi) + \cos(\theta - \varphi)] \quad (2.19)$$

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \upsilon_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q_k} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\upsilon_0 - \upsilon_\upsilon)t + \cos 2\pi(\upsilon_0 + \upsilon_\upsilon)t] \quad (2.20)$$

şeklindeki ifade denkleme ulaşılır.

İfadeyi veren denklemden de anlaşılacağı üzere denklem üç tane birbirinden farklı ışık saçabileceği sonucuna varılmaktadır. İlk terimdeki büyük gelen ışık ile aynı frekans değerliğine sahip olan ve molekülün kutulanma yatkınlığı sabitiyle orantılı gerçekleşen Rayleigh saçılmasına atfedilmiştir. Ardından gelen ikinci ve üçüncü terimler $\upsilon_0 \pm \upsilon_\upsilon$ frekas değerlerinde gerçekleşen Stokes ve Antistokes saçılmalarına atfedilmiştir.

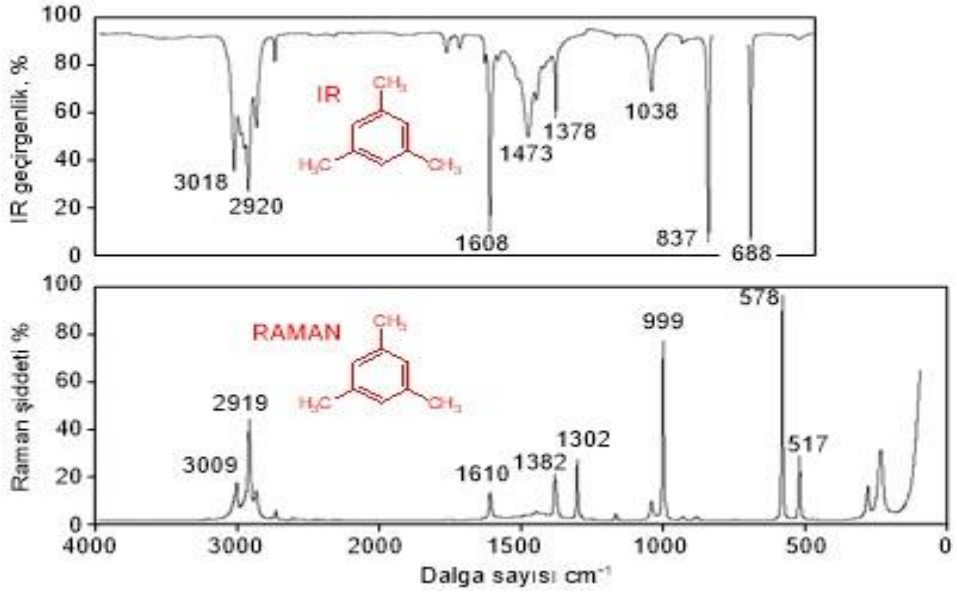
Titreşimlerin kutuplanma yatkınlığının katsayısında herhangi bir değişiklik olmuyorsa $\frac{\delta\alpha}{\delta Q_k}$=0 ise indüklenen dipol momentte sıfır olacaktır. Bundan dolayı Raman saçılmasının aktifliği için seçicilik kuralı;

$$\frac{\delta\alpha_{ijk}}{\delta Q_k} \neq 0 \qquad (2.21)$$

ifadesini vermelidir.

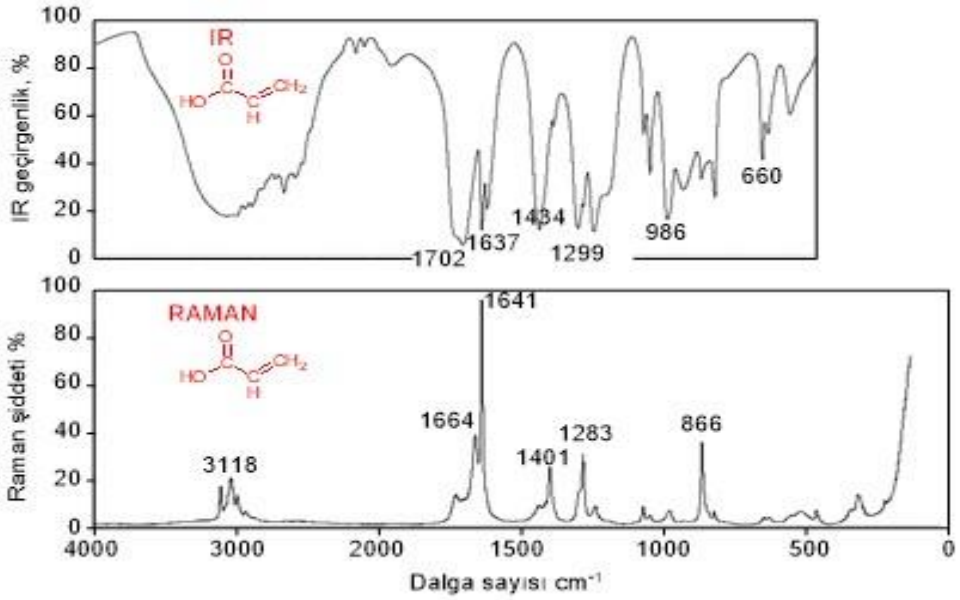
Bir titreşimin kızılötesi soğurması aktif duruma gelebilmesi için titreşme esnasında dipol momentin değişmesi gerekirken, Raman saçılmasının aktifliği için kutuplanma yatkınlığı katsayısında herhangi bir değişim yaşanmalıdır. Simetrik birçok moleküllerde, normal modların bir kaçında dipol momentinde değişiklik oluşmaz ve kızılötesi soğurulmada normal mod titreşimlerin hepside gözlemlenmeyebilir. IR soğrulmada aktif olmayan bazı modlar Ramanda gözlemlenebilir, böylece titreşim frekansları çıkarılır. Karşılıklı dışarlama ilkesi ise simetri merkezli titreşim geçişlerinin hem Raman hem kızılötesi için gözlemlenebilir olabileceğini söyler. Bazı frekanslar ise her ikisinde de gözlemlenemeyebilirdirler (Levine, 1975).

2.14 Mesitilen İçin Raman ve IR Frekansları



Şekil 2.19 Mestilen İçin IR ve Raman Frekans Grafikleri

2.15 Akrilik Asit İçin Raman ve IR frekansları



Şekil 2.20 Akrilik Asit İçin IR ve Raman Frekans Grafikleri

Mesitilen ve akrilik numunesi için Raman saçılmaları ve kızılötesi soğrulma birbirine yakın değerler verirken bazı pikler diğerinde gözlemlenemeyebilir. Bu iki yöntem birbirini tamamlar (Beşergil, 1984).

BÖLÜM III

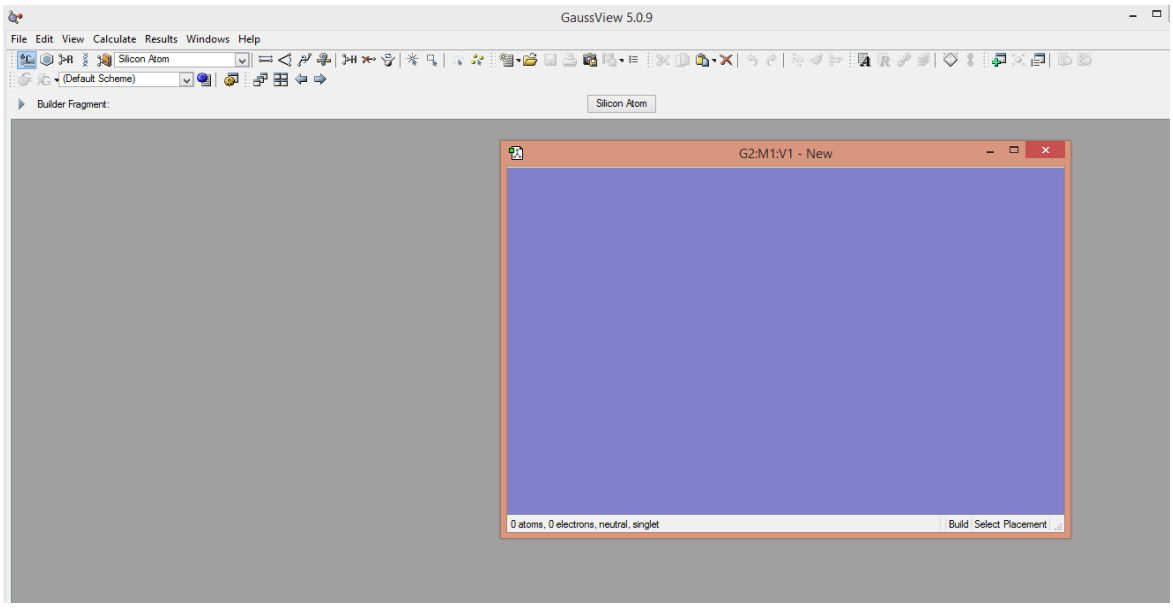
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Teorik Hesaplama

Analiz edilecek maddelerin bilgisayarlar üzerinde teorik olarak frekanslarını hesaplamak mümkündür. Bunun için Gaussian 09view arayüz programı kullanılır.

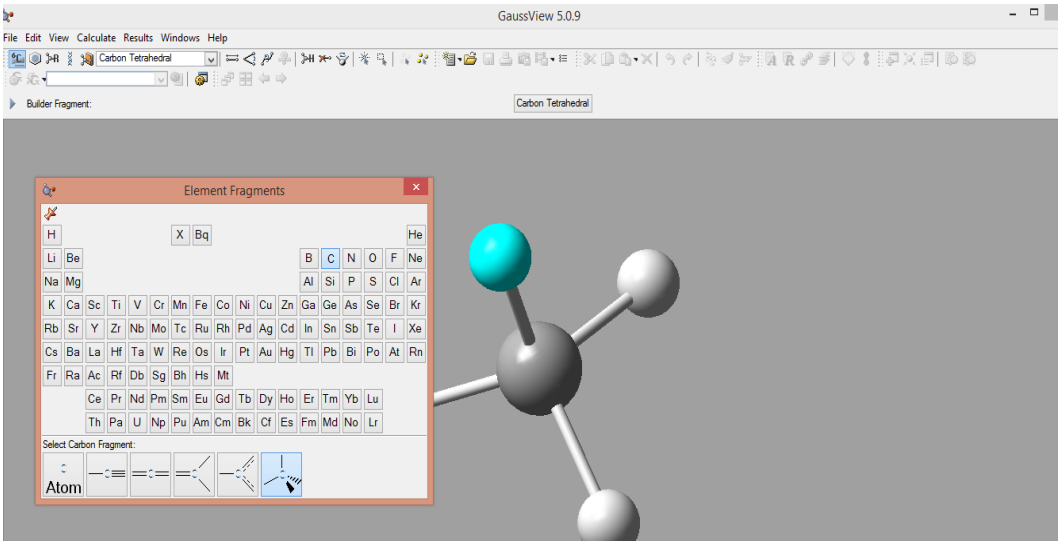
3.2 Gaussian 09view Programı

Kurulumu gerçekleşen bilgisayarda masaüstünden **Gaus 09W** çift tıklanılarak program açılır.



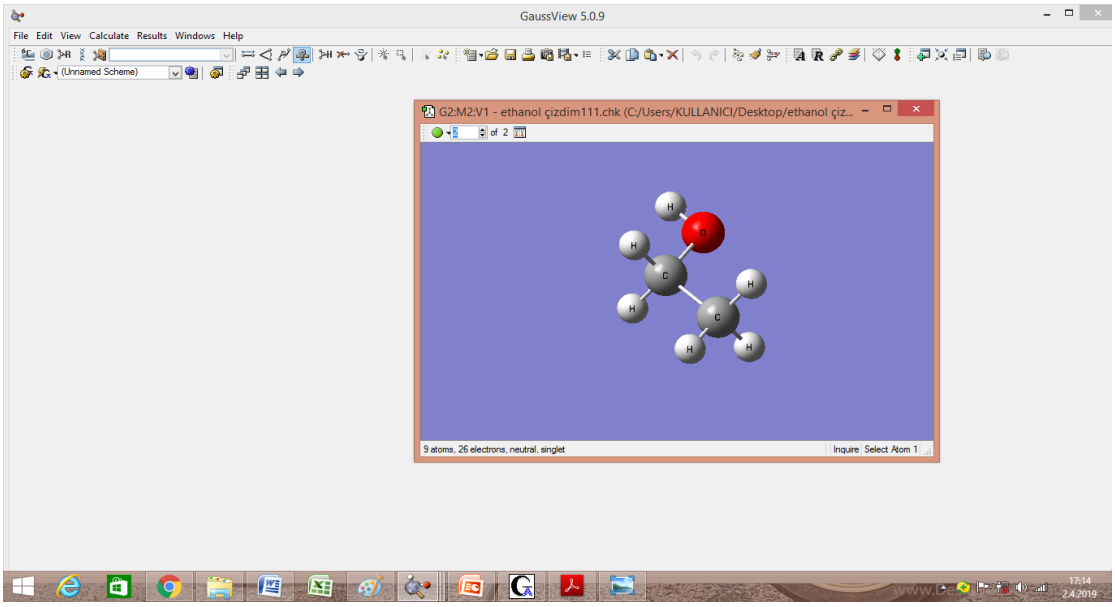
Şekil 3.1 Gaussian 09W Ana Penceresi

Daha sonra sol üst sekmelerden C^6 simgeli sekmeye tıklanarak periyodik tablo ve molekül bağ seçenekleri karşımıza çıkar. Eğer çok daha karmaşık örgülü moleküller söz konusu ise yan sekmelerden de faydalanılabilir.



Şekil 3.2 Elementler Penceresi

Molekül ana pencerede açılan mavi ekranda taşınarak ya da tıklanarak oluşturulur.

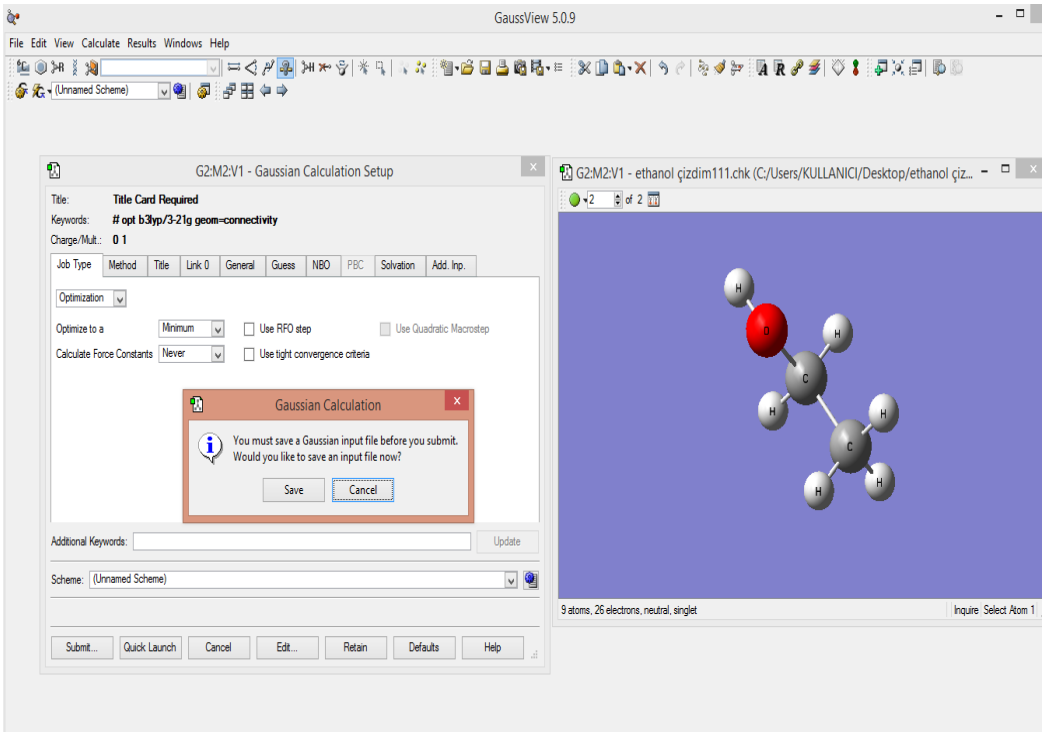


Şekil 3.3 Etanol Molekülünün Mavi Ekranda Oluşturulmuş Hali

Molekülü oluşturan atomların isimlerini sağ tıklayıp **view>labels** seçilerek görmek mümkündür. Bu adımdan sonra molekülümüz hazır olduğundan hesaplama için girdi (input) dosyası *.gif uzantısıyla (gaussian fob file) oluşturulmuş oldu. Hesaplama işlemi başlatıldığında bilgilerin yer aldığı *.chk (checkpoint) uzantılı ikinci bir pencerede açılır ve bu pencere program tarafından otomatik kaydedilir. Hesaplama işlemi bittiğinde ise üçüncü bir dosya daha *.out (output) uzantılı olarak çıktı dosyası diğer dosyalarla aynı klasörde kaydedilir. Bu işlemler yapılırken isimlendirmelerde ingilizce karakterlerin kullanılması gerekmektedir.

3.2.1 Geometrik Optimizasyon

Molekülleri optimize etmek bize molekülün enerjisi en makule yakın teorik hesaplamayı vereceğinden molekül penceresinden sağ tıklanarak **Calculate >Gaussian CalculationSetup** tıklanır. Burada amaç molekülün en olağan enerji durumunu tespit edip seçmektir. Açılan pencerede **Job Type** olarak **Optimization** seçilmelidir. Böylelikle molekül optimize edilmiş olur.

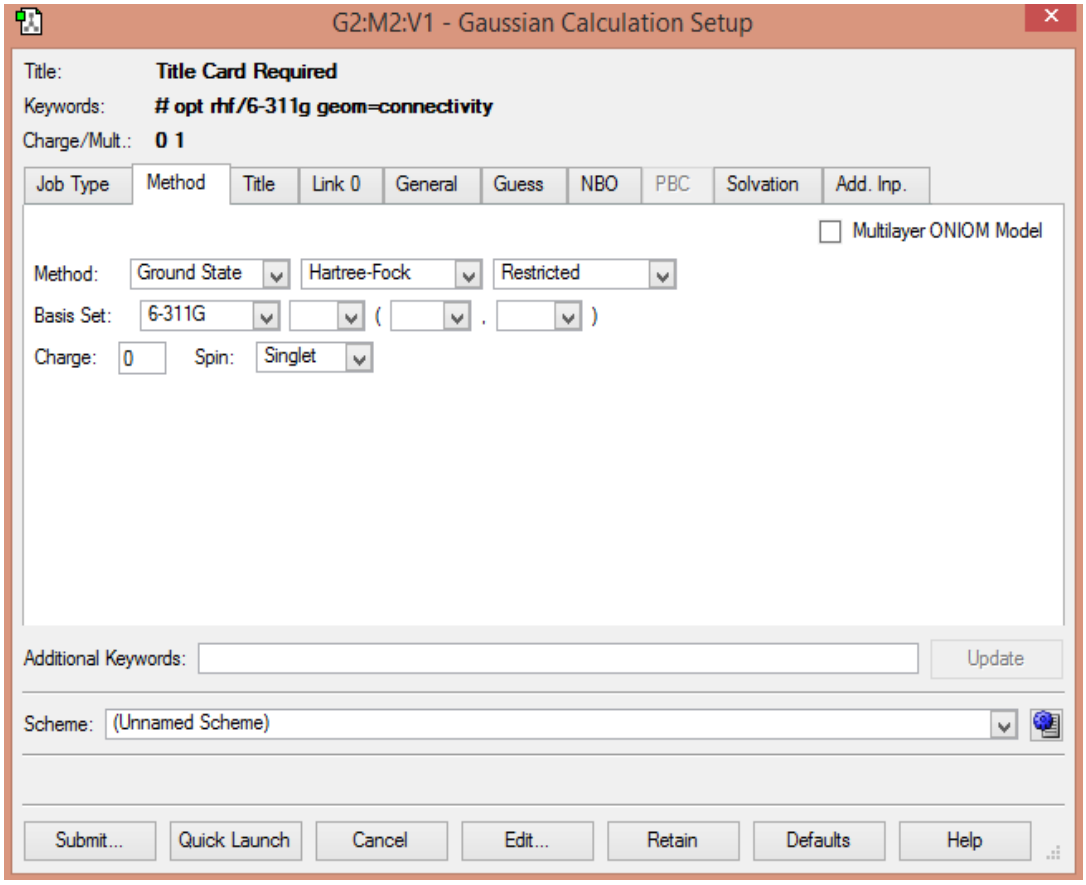


Şekil 3.4 Optimizasyon Penceresi

3.2.2 Metot Belirlenmesi

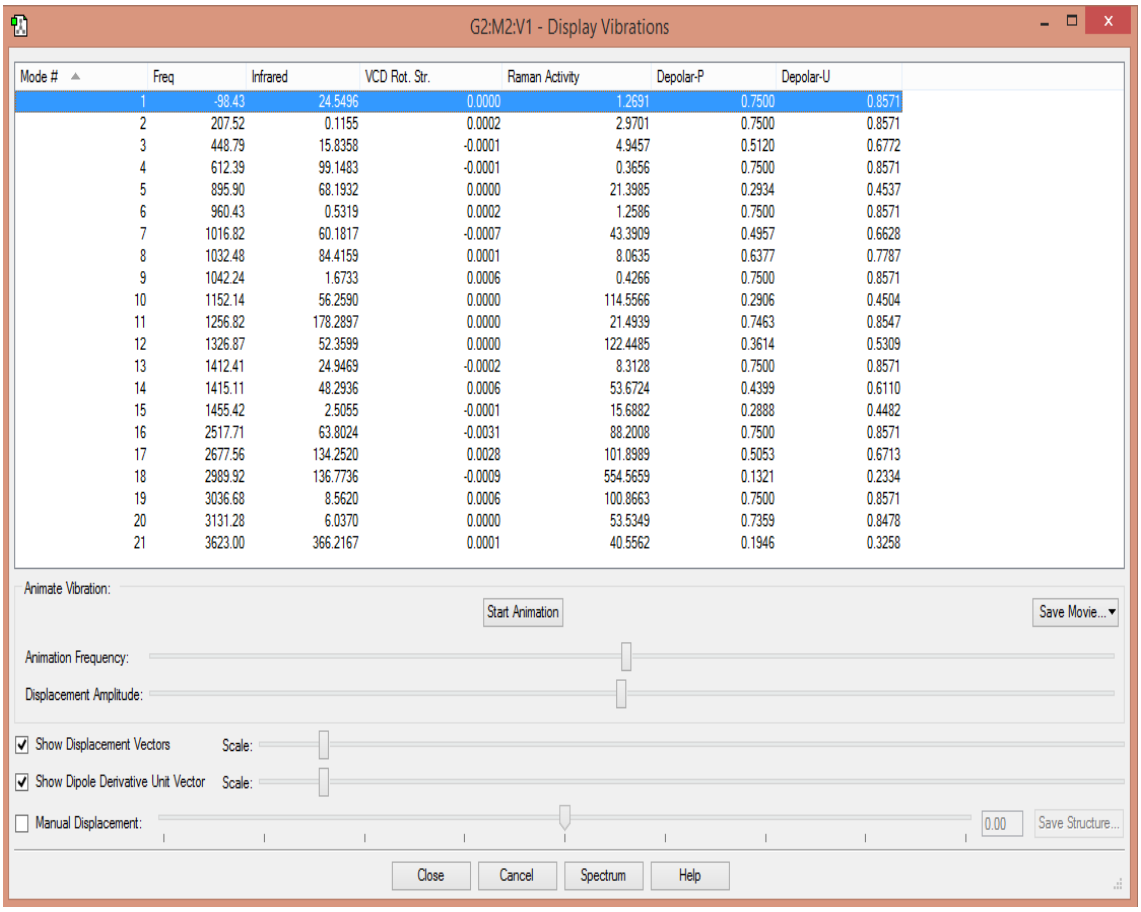
Optimize edilen molekül daha sonra **Method** sekmesine tıklanarak yöntem belirlenir.

Ground state >Hattree-Frock veya daha karmaşık yapılı moleküllerde **DTF > Restricted** şeklinde seçilir. **Basis set =6-311G** veya **6-31G** seçilebilir. **Charge(yük):0** ve **spin:1(singlet)** seçilir. Daha sonra **Submit** tıklanarak dosya ismi konularak kaydedilir, hesaplama başlar.



Şekil 3.5 Metot Penceresi

Hesaplama bittikten sonra dosyalar otomatik olarak düşecektir ve yeni bir pencerede molekül tekrar kendiliğinden açılacaktır. Açılan bu pencerede sağ tıklanarak **Results >Vibrations** seçildiğinde başka bir pencere açılacaktır. **Show Displacemen** ve **Show Dipole Derivative Unit Vektör** seçilim şiddet dereceleri ayarlandıktan sonra **Start Animation** tıklanarak hangi frekansın hangi titreşim moduna karşılık geldiği animasyonlu olarak görebilmek mümkündür.

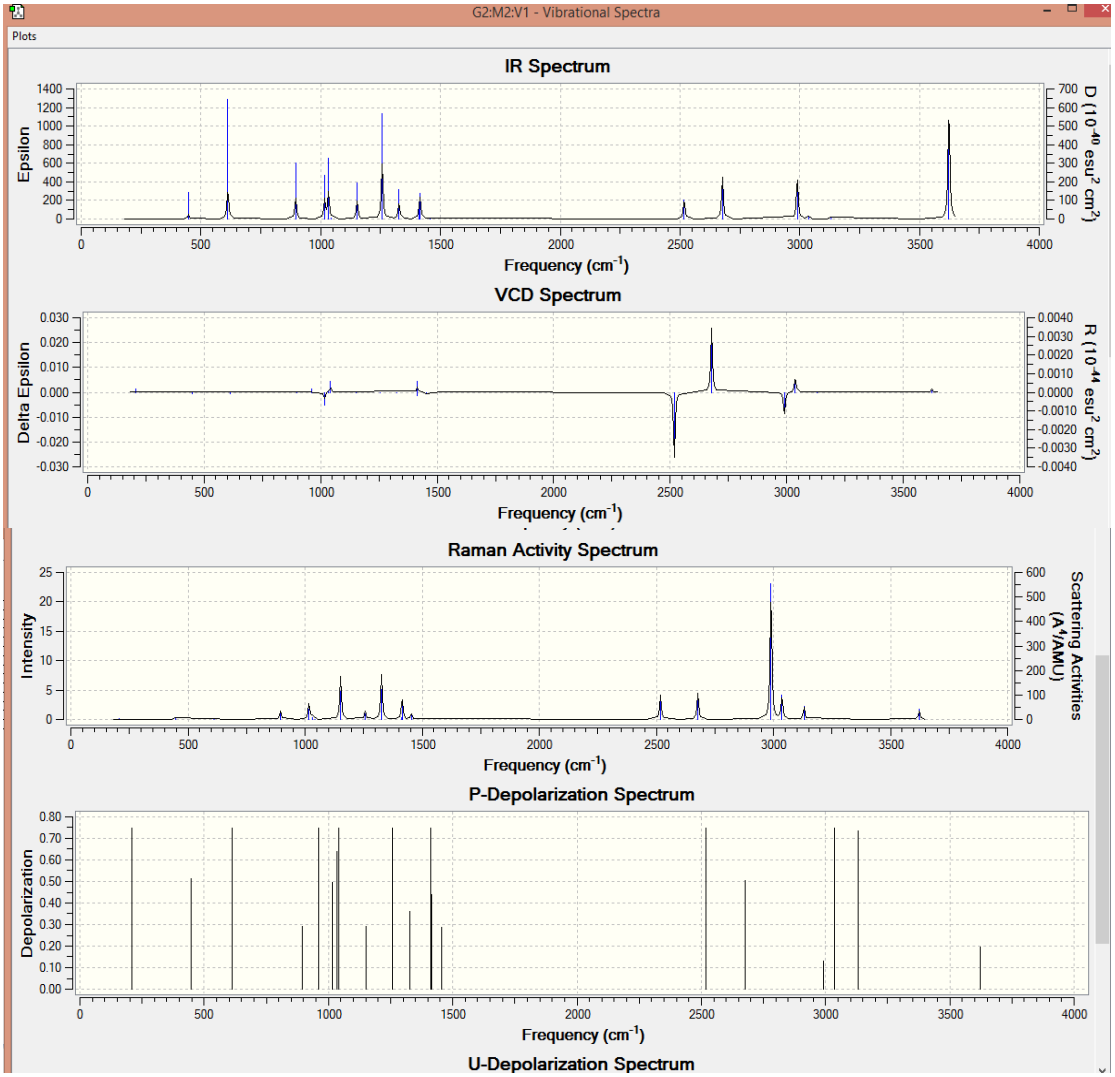


Mode #	Freq	Infrared	VCD Rot. Str.	Raman Activity	Depolar-P	Depolar-U
1	-98.43	24.5496	0.0000	1.2691	0.7500	0.8571
2	207.52	0.1155	0.0002	2.9701	0.7500	0.8571
3	448.79	15.8358	-0.0001	4.9457	0.5120	0.6772
4	612.39	99.1483	-0.0001	0.3656	0.7500	0.8571
5	895.90	68.1932	0.0000	21.3985	0.2934	0.4537
6	960.43	0.5319	0.0002	1.2586	0.7500	0.8571
7	1016.82	60.1817	-0.0007	43.3909	0.4957	0.6628
8	1032.48	84.4159	0.0001	8.0635	0.6377	0.7787
9	1042.24	1.6733	0.0006	0.4266	0.7500	0.8571
10	1152.14	56.2590	0.0000	114.5566	0.2906	0.4504
11	1256.82	178.2897	0.0000	21.4939	0.7463	0.8547
12	1326.87	52.3599	0.0000	122.4485	0.3614	0.5309
13	1412.41	24.9469	-0.0002	8.3128	0.7500	0.8571
14	1415.11	48.2936	0.0006	53.6724	0.4399	0.6110
15	1455.42	2.5055	-0.0001	15.6882	0.2888	0.4482
16	2517.71	63.8024	-0.0031	88.2008	0.7500	0.8571
17	2677.56	134.2520	0.0028	101.8989	0.5053	0.6713
18	2989.92	136.7736	-0.0009	554.5659	0.1321	0.2334
19	3036.68	8.5620	0.0006	100.8663	0.7500	0.8571
20	3131.28	6.0370	0.0000	53.5349	0.7359	0.8478
21	3623.00	366.2167	0.0001	40.5562	0.1946	0.3258

Şekil 3.6 Molekül İçin Frekans Penceresi

3.2.3 Frekansların Belirlenmesi

Bir önceki şekilde belirtildiği gibi **Spektrum** seçeneğine tıklanırsa spektral pencere açılacaktır. Buradaki piklere tıklanarak özellikleri ve üç boyutlu gösterimlerinin hangi tür titreşmelere sebep olduklarını görmek mümkün olur.



Şekil 3.7 Spekrum Değerlikleri Penceresi

3.3 Portatif Raman Spektrometre Ölçüm Cihazı

Raman spektrometresi, farklı endüstriyel, kimyasal ve gıda numunelerinin kontrolü ve ayrıca narkotik ve patlayıcı madde yayma koşullarında aktif analizde kullanılan sıvı ve katı numuneler için kullanılır.

Cihaz lazer kaynağı, spektrometre, problar ve fiber kablolar ile birlikte bilgisayar ile bağlanarak kurulur. Raman ölçümlerini bilgisayar ortamına aktarabilmek için Raman Explorer 1.1 ve üst sürümlü program kurulumu yapılarak numune ölçümleri yapılır.

Fiber örnekleme probu kullanılarak Raman spektroskopi prensiplerinde numune analizi yapılır.

Bir çok numune analiz edilebilir, sıvı numuneler (farklı derecelerde sulu çözeltileri, alkol ve benzen dahil) katı örnekler (tabletler, tozlar, patlayıcılar ve uyuşturucu dahil) Cam, su, polietilen, lavsan gibi tutucularla analiz etmek mümkündür.

Cihaz, farklı numuneleri tespit etmek için bir donanım ve yazılım kompleksi olarak çalıştırılır.



Şekil 3.8 Raman Cihazının Şematik Kaynak Spektrometre Prob Hücre ve Fiber Optik Kabloları

Lazerin (535 nm, 785 nm veya 1024 nm) radyasyonu, fiber optik bir sensörden geçerek örnekleme sondasına geçer ve burada çentik filtresinden geçer ve bir örnek üzerinde merceklerle odaklanır. Hücre yüzeyinden farklı derinliğe odaklanabilmek ve spektrumu bilinen malzeme ile kalibre edebilmek için probun birkaç farklı ucu vardır. Bu durumu öncelikle Si malzemesini cihazın kalibrasyonu için kullanırız. Problar için S ucu katılar için L ucu ise sıvılar içindir.

3.3.1 785 nm Dalga Boylu Kaynak Lazer

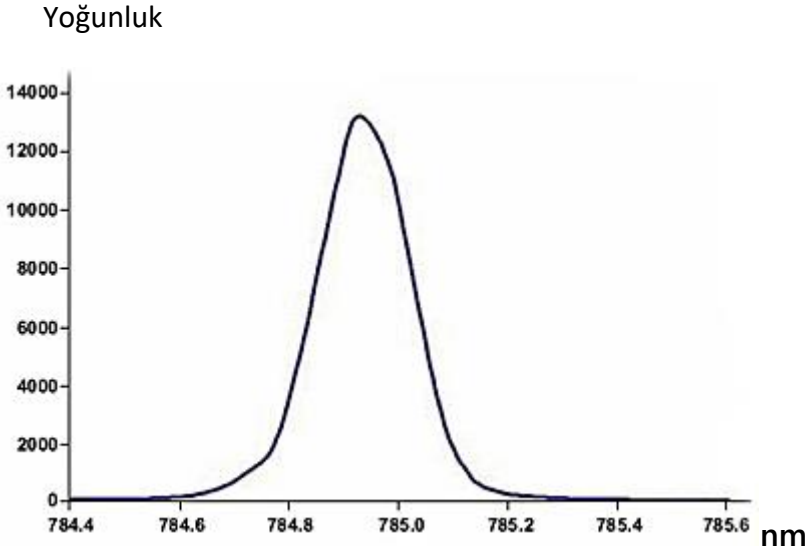
Lazer-785, Raman spektroskopisi için özel olarak geliştirilmiş 500 miliwatt, sürekli dalga lazeridir. Yüksek güçlü uyarma kaynağında entegre bir lazer sürücüsü ve bir termoelektrik soğutucu bulunur. Lazer-785, sadece 0,2 nm'lik dar bir spektral çizgi genişliğine sahiptir.

Çizelge 3.1 785 nm'lik Dalgaboylu Optik Lazer Değerleri

Boyutlar: 110 mm x 89 mm x 53 mm	Ağırlık: 600 gram
Gürültü: <% 0,5 RMS	Çıkış lifi: 100 µm @ 0.22 NA
Isınma: 15 dakika	Sıcaklık: -10 ° C ila 40 ° C
Kararlılık: 8 saat içinde <% 3 pikten tepeye	Nem:% 5-95 yoğuşmasız
Lazer ömrü: 10.000 saat	Güç tüketimi: 3.0 A @ 5 VDC
Güç çıkışı (CW):> 500 mW	Tepe dalga boyları: 785 +/- 0.3 nm
Spektral çizgi genişliği: 0.2 nm (tipik)	Yükselme zamanı: <500 msn



Şekil 3.9 785 nm Dalga Boylu 500 mW'lık Kaynak Lazer

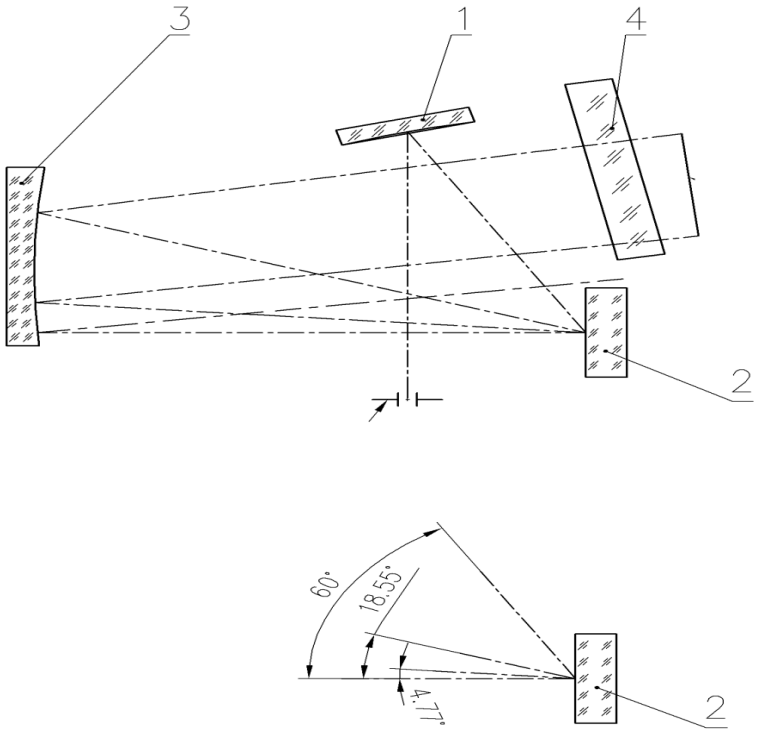


Şekil 3.10 785 nm Dalga boylu lazerin spektral grafiği

3.3.2 Spektrometre

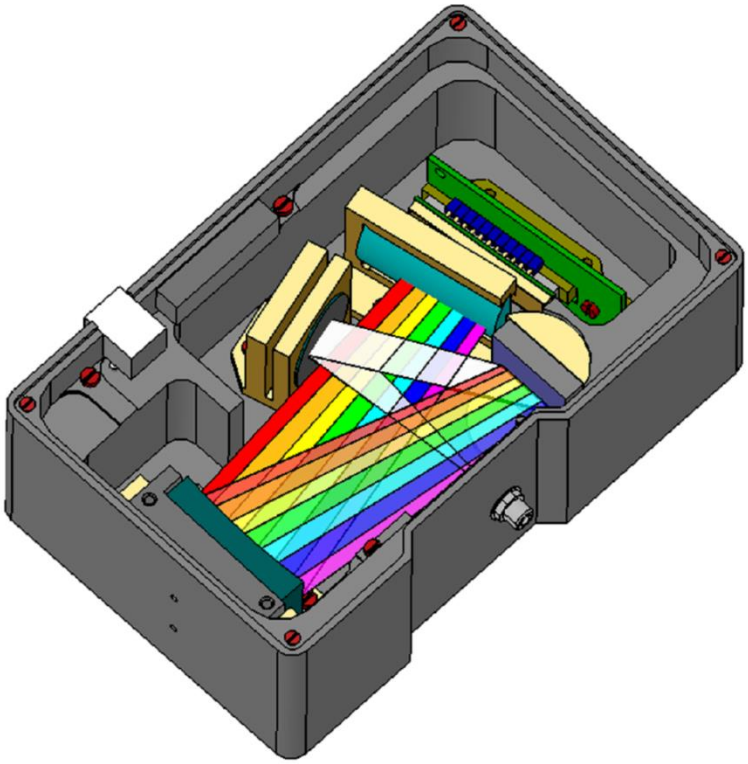
Raman radyasyonu numuneden toplanır ve spektral bloğa gider. Orada aynadan 1 yayılır, kırınım ızgarasına ve alıcı kayıt sistemine(CCD) geçen optik sistem ayna 3 ve silindir 4'e gider.

CCD 4'te 50 μm hassasiyet aralığında sürekli spektrum 1000 alıcı bileşende (piksel) ayrılır. Detektörden bilgisayara veri okuma USB kablosu ile üretilir. Spektrometre akümülatör bataryasıyla çalışıyorsa ve notebook kullanılırsa, cihazın taşınabilir olduğu kabul edilir. Raman spektroskopisinin temelinde, her kimyasal bileşik, Raman saçılımının spesifik spektrumuna sahiptir. İlgili farklı dalga numaraları pikselleri, görüntülenen spektrumlara karşılık gelen yoğunluk değişikliklerini kaydeder. Alınan spektrum ve spektral veri tabanının daha fazla karşılaştırılması gerçekleştirilir.



Şekil 3.11 Spektrometre içi optik şema

Spektrometre, 1B piksel düzenlemesi olan (4096 yatay x 1 dikey) bir dedektöre sahiptir. Ek olarak, dedektör karanlık gürültüyü azaltmak -15 ° C'ye soğutulabilir. Gürültü ve karanlık sinyallerin azaltılması, düşük ışık seviyeli uygulamalarda algılama sınırını büyük ölçüde artıran, spektrometrenin 5 dakikaya kadar entegrasyon sürelerine izin verir (kameranın deklanşör hızına benzer). Spektrometrenin düşük gürültülü dedektörünün ve 16 bit A / D dönüştürücünün kombinasyonu 25000: 1 dinamik aralık ve 1000: 1 sinyal-gürültü oranı sunar.



Şekil 3.12 Bileşenli spektrometre

Her cihazdaki bellek elemanı, dalga boyu kalibrasyon katsayıları, doğrusallık katsayıları ve her bir ayrı spektrometreye özgü bir seri numarası içerir. Yazılım uygulaması, bu değerleri doğrudan spektrometreden okur, böylece spektrometrelerin her

bir bilgisayardaki spektrometre katsayılarına girmeden, bilgisayarlar arasında "çalışırken değiştirilebilir" özelliğini sağlar.

Çizelge 3.2 Spektrometre Elemanlarının İşlevleri

Sıralama	İsim	Açıklama
1	SMA Konektörü	Giriş fiberini spektrometreye sabitler. Giriş fiberinden gelen ışık bu sıradan optik tezgaha girer.
2	Slit	Doğrudan SMA Konektörünün arkasına monte edilmiş dikdörtgen bir açıklık içeren karanlık bir malzeme parçası. Açıklığın boyutu, optik tezgaha giren ve spektral çözünürlüğü kontrol eden ışık miktarını düzenler. Spektrometreyi Slit olmadan da kullanabilirsiniz. Bu yapılandırmada, spektrometreye bağlı elyafın çapı, giriş açıklığının boyutunu belirler.
3	Filtre	Optik radyasyonu önceden belirlenmiş dalga boyu bölgeleriyle sınırlar. Işık, optik tezgaha girmeden önce Filtreden geçer. Hem dalga geçişi hem de uzun geçiş filtreleri, belirli dalga boyu bölgelerine radyasyonu kısıtlamak için mevcuttur.
4	Kolimatör Ayna	Optik tezgahlara giren ışığı, spektrometrenin ızgarasına doğru odaklar.Işık spektrometreye girer, SMA konektör, slit ve filtreden geçer ve ardından kolimatör aynadan ızgaraya yansır.

5	Izgara	Kolimatör Ayna'dan ışığı yayar ve kırılan ışığı yönlendirir. Odaklama aynasında ızgaralar farklı yoğunluklarda bulunur. Spektrometrede dalga boyu kapsama ve çözünürlüğünü belirtir.
6	Ayna Odaklanması	Izgaradan yansıyan ışığı alır ve CCD'ye odaklar.
7	Alan detektör TE ile Soğutma	% 90 kuantum verimi sağlar ve elde etmek için dikey bir sütundaki pikselleri birleştirir spektrometrenin yarık görüntüsünün tüm yüksekliğini oluşturur. Bu ışığı iyileştirerek önemli ölçüde toplar.

Cihaz her türlü işletim sisteminde çalışabilirdir. Ancak tüm devre elemanları bağlanmadan önce bilgisayar sistemine yazılım programı kurulmalıdır.

Spektrometre işletim yazılımı, spektrometre kurulumu için gerekli sürücüleri kurar. İlk önce yazılımı kurulmazsa sistem spektrometreyi tam olarak tanımayacaktır.

3.3.3 Spektrometre Bileşenleri Çalışma Prensipleri

1. Kullanıcı, enstrüman yanıt değişkenlerini düzeltmek için referans ve karanlık ölçümleri saklar.

2. Işık bir optik fiberden numuneye iletir.

3. Işık örnekle etkileşime girer.

4. Başka bir optik fiber, etkileşimin sonucunu spektrometre ile toplar ve iletir.

5. Spektrometre, ışık miktarını ölçer ve spektrometre tarafından toplanan verileri dijital bilgiye dönüştürür.

6. Spektrometre, numune bilgisini yazılıma aktarır.

7. Yazılım, numuneyi referans ölçümle karşılaştırır ve işlenmiş spektral bilgiyi görüntüler.

3.3.4 Prob RAM-PR-S ve L

Prob, teflon kalibrasyon kapağı ve iki odaklanmış kapak ile paketlenir.

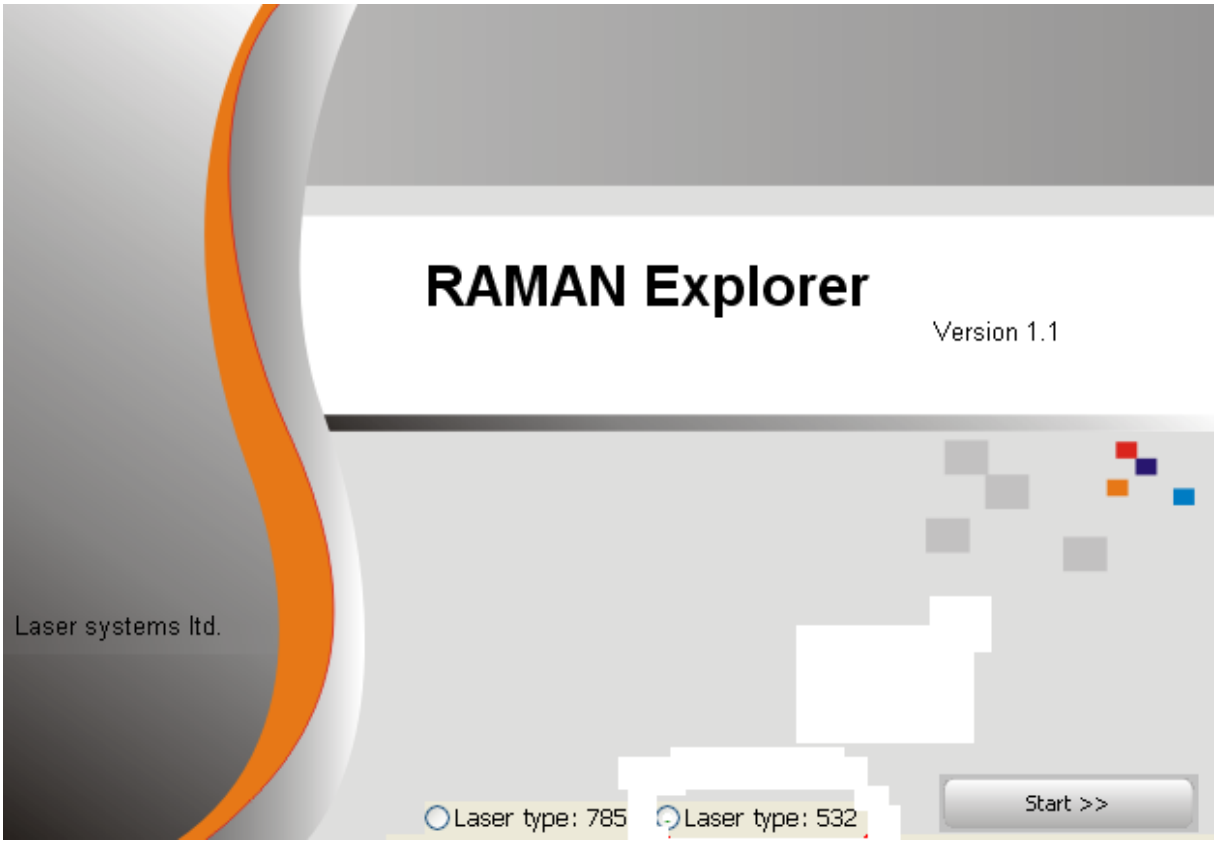


Şekil 3.13 Porb ve Başlığı

Standart prob uzunluğu 1 metreden 5 metreye kadar farklı uzunlukta olabilir. Prob ucundaki lensin ise odak uzaklığı 4,5 mm'dir. Bunun yanı sıra iki adet başlıkla çalışılabilir. Bunların ilki katılar için S başlığı iken diğeri sıvılar için L başlığıdır.

3.4 Raman Explorer 1.1 Arayüz Programı

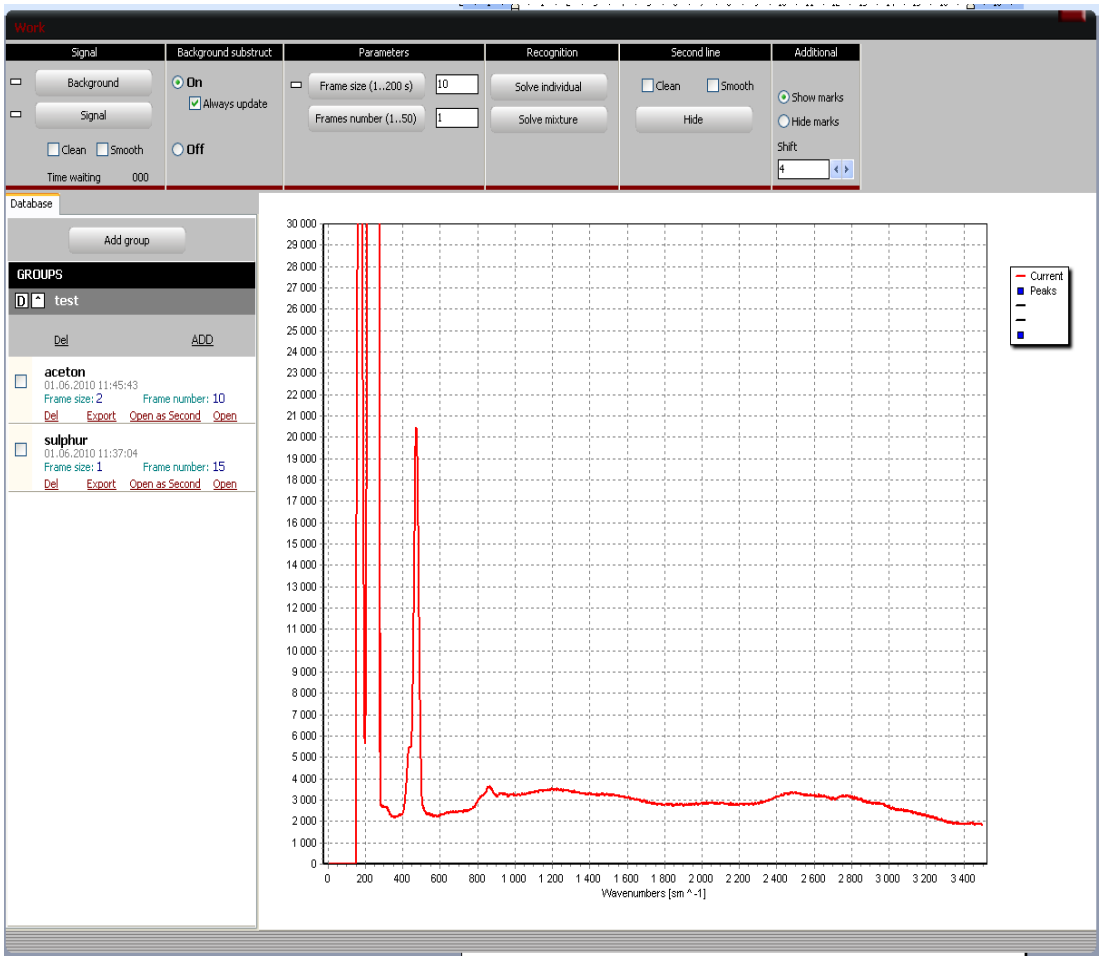
Her türlü işletim sistemine kolayca kurulumu sağlanana program masaüstüne çift tıklanarak açılır. Hangi lazerde çalışıyorsak seçilip **Start** düğmesine basılır.



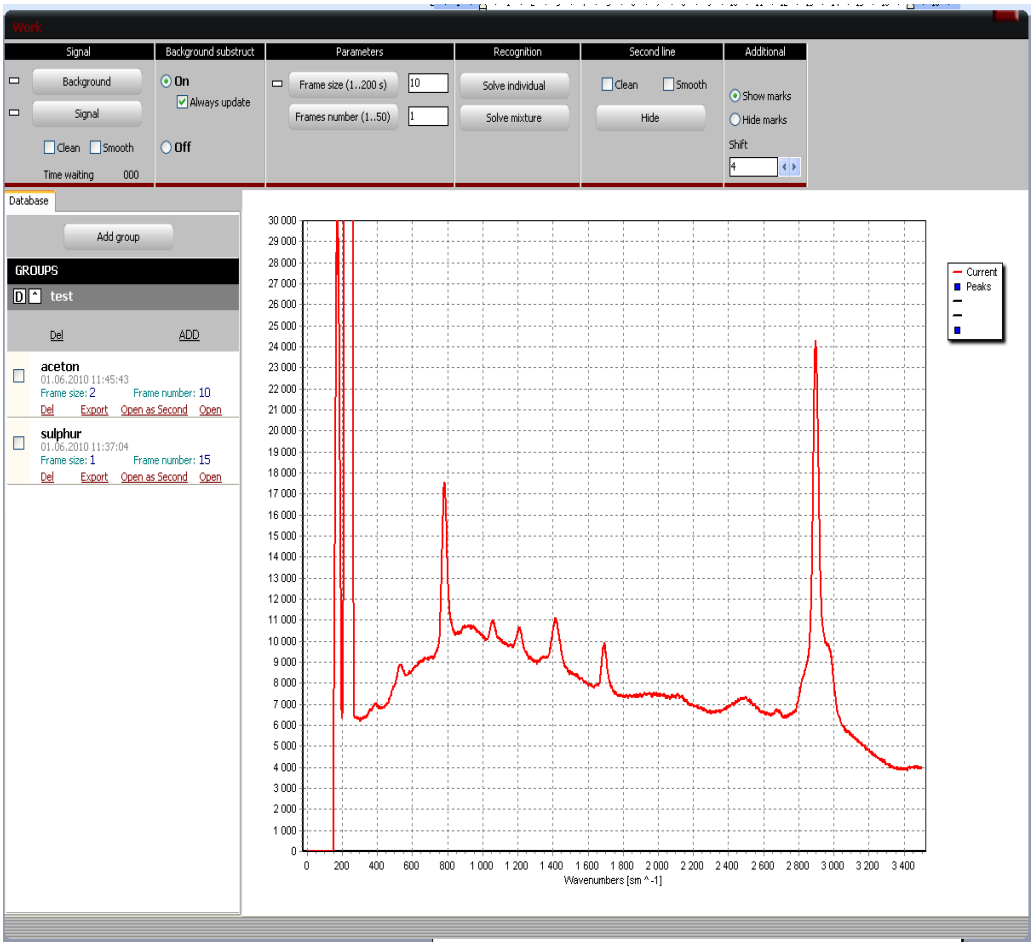
Şekil 3.14 Raman Arayüz Açılış Sayfası

Programın ölçüm için gerekli komutları alması için öncelikle **Backround Substruck** seçeneği işaretlenmelidir. Bu sekme ortamda istenilmeyen dış etkileri (gürültü ve titreşim gibi) etkisiz kılmak içindir. Daha sonra **Frame Size** değerliği girilir. Girilecek değer sıvılar için genelde 10, 15, 20, 25 değerliklerindedir. Ancak daha iyi pikler alabilmek için farklı değerlikler de denenebilir. Tüm bunlar yapıldıktan sonra **Backround** düğmesine tıklanarak ölçüm için cihaz spektrometre ve probu harekete

geçirerek son hazırlık bitmiş olur. Artık cihaz ölçüme hazırdır. **Signal** tuşuna basılır ve ölçüm yapılmaya başlanır. Program otomatik olarak ölçümü bitirir ve **ADD Group** tuşuna basılarak ekranın sol tarafına numune ölçümünü kaydeder. **Smooth** seçeneği işaretlenirse pikler otomatik olarak sıralanır ve ölçümü yapılan maddeler karşılaştırılabilir.

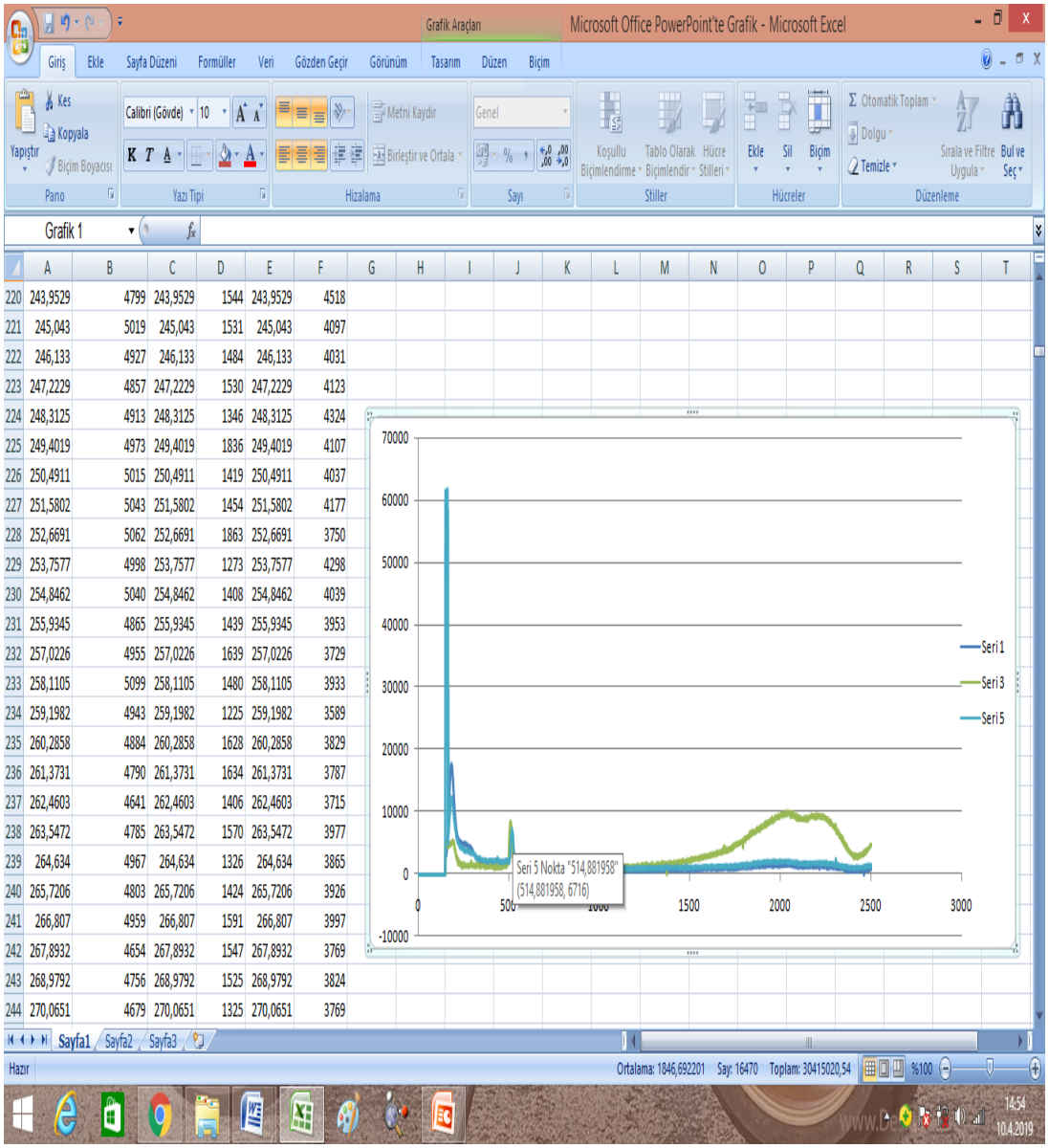


Şekil 3.15 Sülfür Ölçümü Frame size = 1 Frames Number = 15



Şekil 3.16 Aseton Ölçümü Frame size = 2Frames Number = 10

Sol klasörden **Export** tıklanarak ölçüm sonuçları **excel** dosyası formatında sisteme kaydedilir ve daha sonra grafiğe dökülür. Bu esnada grafiği daha anlaşılabilir yapmak mümkün olur.

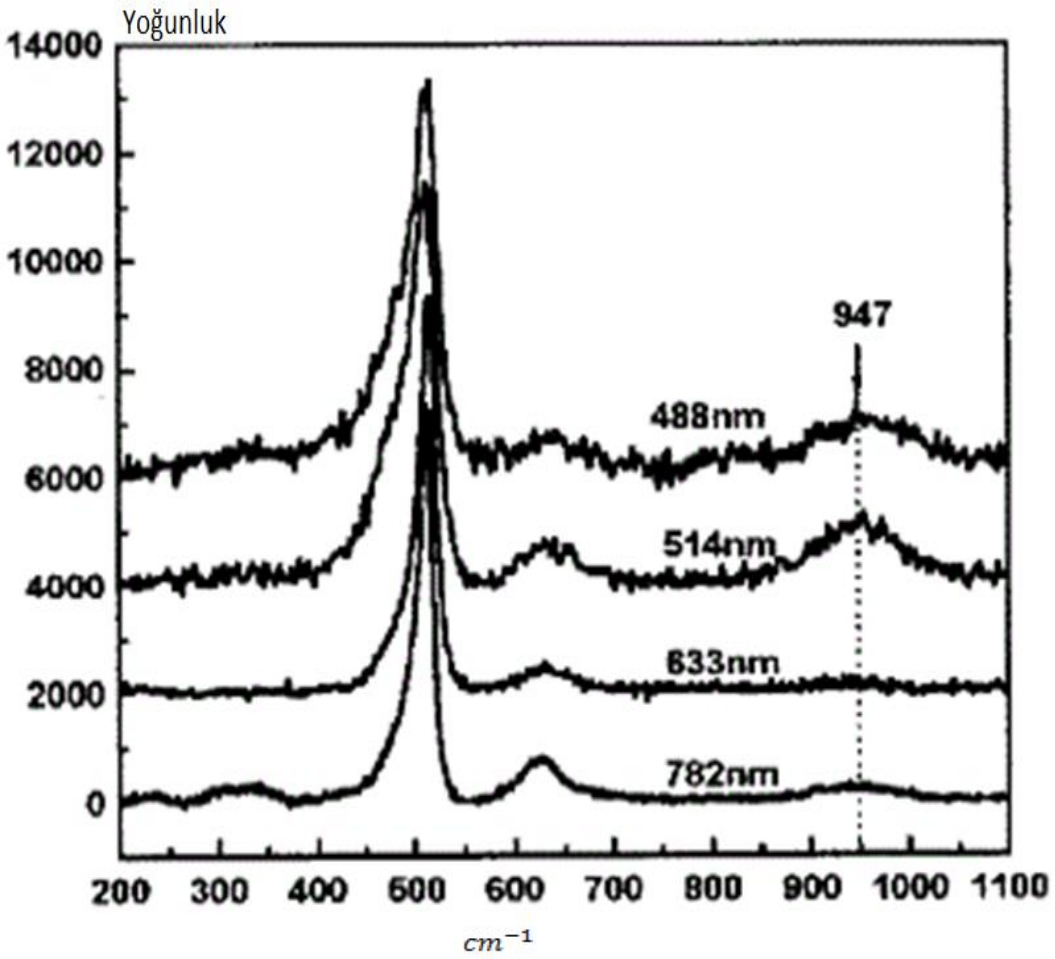


	A	B	C	D	E	F
220	243,9529	4799	243,9529	1544	243,9529	4518
221	245,043	5019	245,043	1531	245,043	4097
222	246,133	4927	246,133	1484	246,133	4031
223	247,2229	4857	247,2229	1530	247,2229	4123
224	248,3125	4913	248,3125	1346	248,3125	4324
225	249,4019	4973	249,4019	1836	249,4019	4107
226	250,4911	5015	250,4911	1419	250,4911	4037
227	251,5802	5043	251,5802	1454	251,5802	4177
228	252,6691	5062	252,6691	1863	252,6691	3750
229	253,7577	4998	253,7577	1273	253,7577	4298
230	254,8462	5040	254,8462	1408	254,8462	4039
231	255,9345	4865	255,9345	1439	255,9345	3953
232	257,0226	4955	257,0226	1639	257,0226	3729
233	258,1105	5099	258,1105	1480	258,1105	3933
234	259,1982	4943	259,1982	1225	259,1982	3589
235	260,2858	4884	260,2858	1628	260,2858	3829
236	261,3731	4790	261,3731	1634	261,3731	3787
237	262,4603	4641	262,4603	1406	262,4603	3715
238	263,5472	4785	263,5472	1570	263,5472	3977
239	264,634	4967	264,634	1326	264,634	3865
240	265,7206	4803	265,7206	1424	265,7206	3926
241	266,807	4959	266,807	1591	266,807	3997
242	267,8932	4654	267,8932	1547	267,8932	3769
243	268,9792	4756	268,9792	1525	268,9792	3824
244	270,0651	4679	270,0651	1325	270,0651	3769

Şekil 3.17 Kalibrasyonda Kullanılan Silisyum İçin Excel Verileri ve Grafiği

3.5 Portatif Raman Cihazının Kalibrasyonu

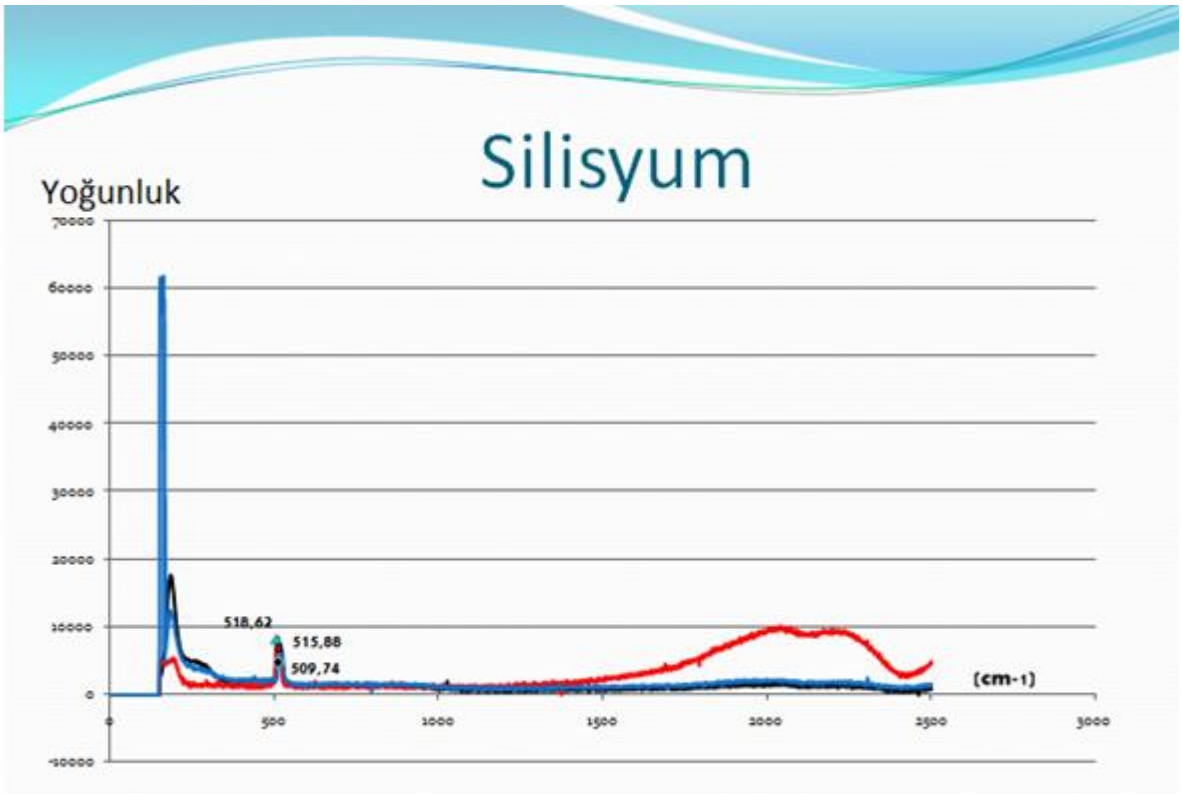
Kurulum gerçekleştirildiğinde cihazı kalibre edebilmek için Si katı numunesi hücreye konularak grafiğin pik değerliği literatürle karşılaştırılır. Bu esnada prob için S ucunun takılı olmasına dikkat edilmelidir ayrıca frame size değerliklerinin de değiştirilerek uygun pik yakalanmalıdır. Silisyum katı maddesi için yaklaşık 515 cm^{-1} değerliğinde belirgin bir pik gözlemlenmelidir (Jia, 2017).



Şekil 3.18. Kaynak Lazer Dalga Boylarına Göre Pik Değerlikleri

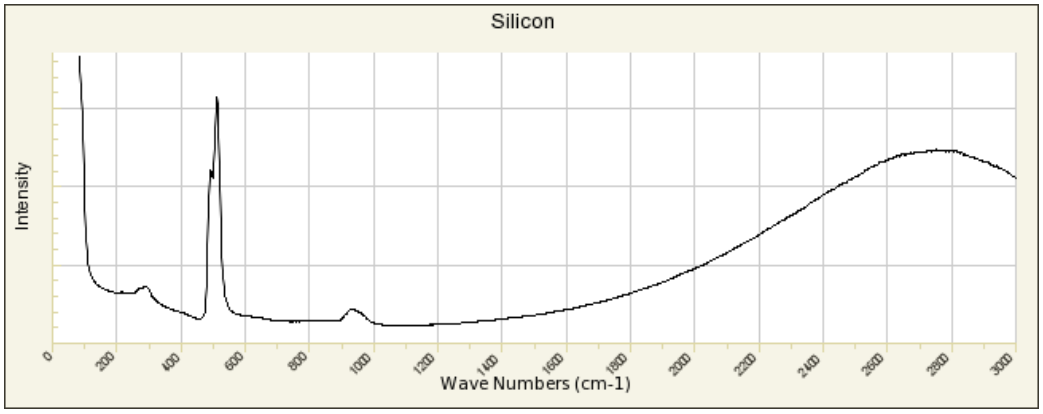
3.5.1 Si İçin Ölçüm Değerleri

Ölçümler **785** nm lik spektrometre ve lazerle **S** prob ile framesize değerleri **15, 20, 25** için **Excel** formatında karşılaştırılmalı grafik olarak grafiğe dökülür.



Şekil 3.19. Si İçin Ölçüm Sonuçları

Spektroskopik ölçümlerin karşılaştırılması için uluslara arası kütüphaneler kullanılır. Bunların başında **Rruff** gelmektedir. Si ölçümü için uluslararası literatürde bu maddenin kodu **R050145** şeklinde tanımlıdır. Gary Gibbs'e göre Si'nin değerliği şekil 3.20 gibidir.



Şekil 3.20 Garyy Gibbs'e Göre Si'nin 785 nm Dalga Boylu Lazer Ölçümü Sonuçları

3.5.2 Si Literatür Karşılaştırılması

Cihaz kalibrasyonu tamamlanmıştır ve sonuçlar literatürle tutarlıdır.

Çizelge 3.3 Si için deneysel ve literatür sonuçları

Frame Size 15 (cm^{-1})	**Frame Size 20** (cm^{-1})	**Frame Size 25** (cm^{-1})	**Gary Gibbs** (cm^{-1})
518	515	509	515

3.6 Etanol İçin Raman Spektoskopisi

Fermente üzümlerinden yapılan alkollü içecekler Akdeniz ülkelerinde çok popülerdir. 2004 yılı FAO'nun verilerine göre Türkiye'de bağların 567.000 hektar olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye bağ arazisi büyüklüğü yönünden İspanya, Fransa ve İtalya'nın ardında dördüncü sırasındadır (OIV, 2018).

İspanya, Portekiz ve İtalya'nın üzüm bağlarının % 90'ı şaraba dönüşürken, bu oran Türkiye'de % 2'de kalmaktadır. Yunan Tsipouro ve Tsikoudia, İtalyan Grappa, Portekizli Bagaceiras ve Aguardiente, İspanyol Orujo, Fransız Eau de Vie de Marc, Kıbrıslı Zivanya gibi üretici markalar olmasına karşılık Türkiye'de bu markalarla rekabet edecek marka bulunmamaktadır (Geroyiannaki, 2007).

Bu durumda üretim sahası yüksek olan ancak denetimi ve teknik desteği olmayan ülkemizde birçok sıkıntılara sebep olmuştur. Fermante alkol olan etanolün yerine, sahte içki çerçevesine giren methanol veya türevleriyle üretilen ürünlerinin tüketilmesinde bir takım sağlık problemleriyle hatta ölümlerle karşılaşıldığı bilinmektedir. Bu durumlar tüm ülkeler için sorun teşkil etmektedir.

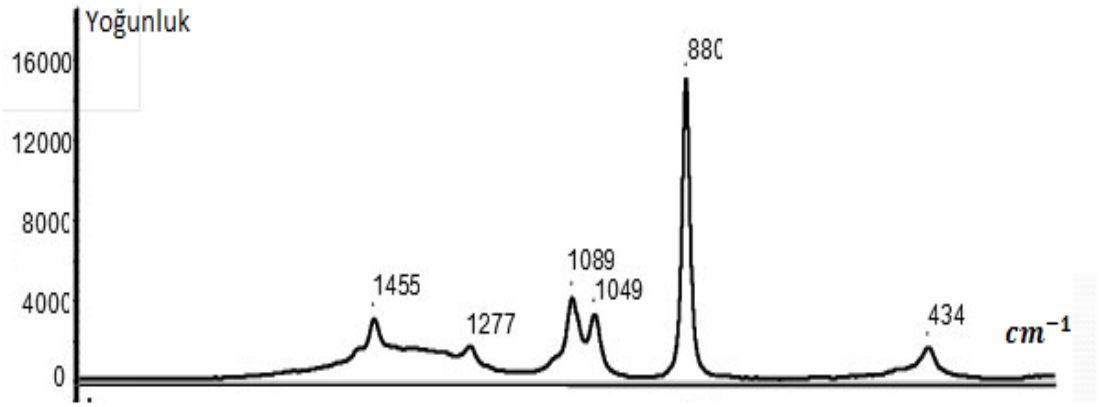
Etanol içeriğinin belirlenmesi için bir takım yöntemler vardır. Bunların çoğu etil alkolü ekstraksiyon maddesinden ayırmak ve sonra piknometre veya elektronik densimetre ile belirlemek için bir damıtma basamağından önce yapılması gereken densimetrik yöntemlerdir**.** Ticari laboratuvarlarda titrasyon yöntemleri, enzimatik analiz ve ayrıca sıvı veya gaz kromatografisi gibi analizler bulunur. Bu yöntemler zaman alıcıdır ve ölçümleri yapmak zordur. Bu metotların temel olarak densimetrik referans yöntemlerine göre avantajları yoktur. Bu nedenle, invazif olmayan yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Rull, 2002).

Su bakımından zengin numunelerin analizi için diğer analitik tekniklere göre Raman spektroskopisi kullanılmasının birkaç avantajı vardır. Bunların başında, analizi kolaylaştıran numune hazırlanmasına gerek duyulmamasıdır. Ayrıca -OH germe titreşimlerinin neden olduğu bant yoğunlukları Raman spektrumunda zayıf olduğu için, etanol gibi maddelerde su bakımından zengin örneklerin, doğrudan analizi mümkündür.

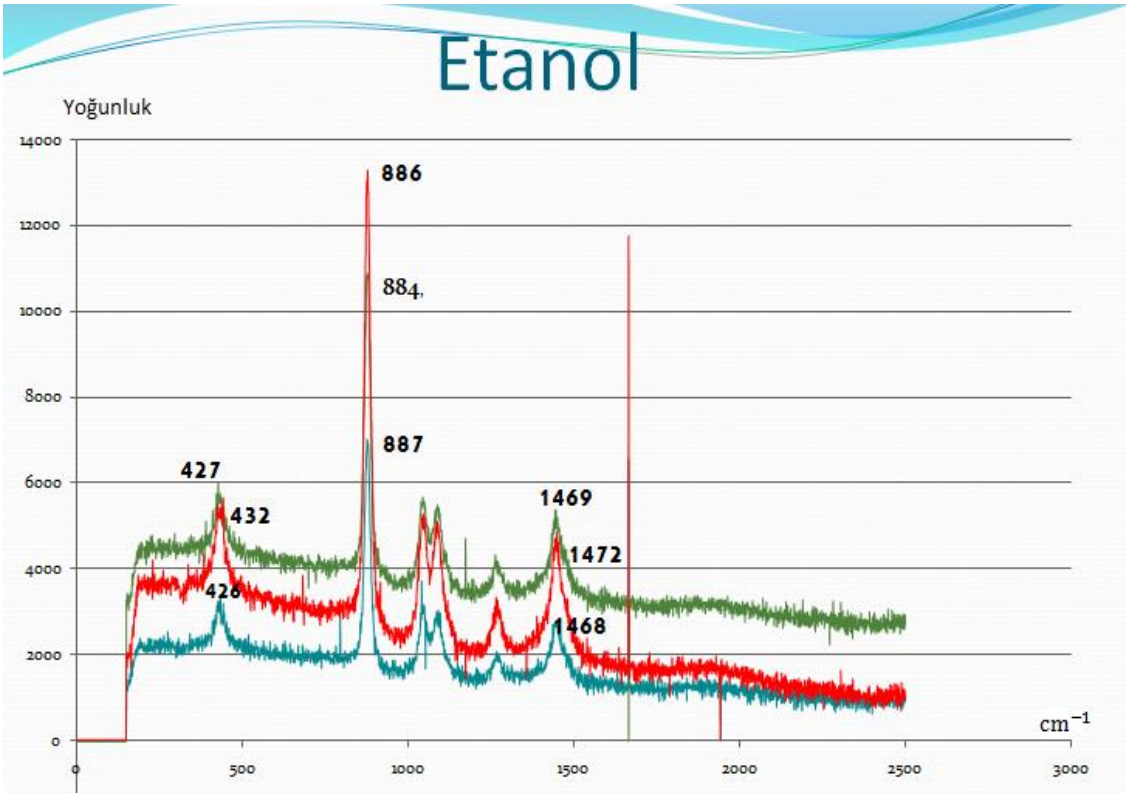
1455 cm^{-1} pik C-H asimetrik deformasyonuna kaynaklanmaktadır ve C-H makaslama titreşimi 1278-1277cm^{-1} pik değeri ise -CH büküm titreşimine atfedilebilir. Buna ek olarak 1089-1088 cm^{-1} pik değeri C=C gerilme titreşimden kaynaklanır (Premasiri, 2001).

1049-1048 cm^{-1} piki ise C=C=O asimetrik titreşiminden kaynaklanmaktadır. En yoğun bant 880 cm^{-1}'de gözlenir ve bu simetrik C=C=O etanol uzantısından kaynaklanır. Son olarak, 435-434 cm^{-1}'de bir maksimum geniş ve düşük yoğunluklu bant spektrumunun en son bölümünde görüntülenen C=O deformasyon titreşime atfedilir (Numata, 2011).

Raman spektrumunda, O-H su gerilmesi nedeniyle oluşan bant çok düşük bir yoğunluğa sahiptir ve 880 cm^{-1}civarındaki keskin etanol bandı ile üst üste gelmez böylece alkol içeriğinin sulu çözeltilerde doğrudan analizine izin verir.



Şekil 3.21 Etanol Raman Pik Grafiği (Numata, 2011)



Şekil 3.22 FS= 15, 20, 25 İçin Etanol Ölçüm Sonuçları

3.6.1 Etanol Numunesi ve Literatür Karşılaştırılması

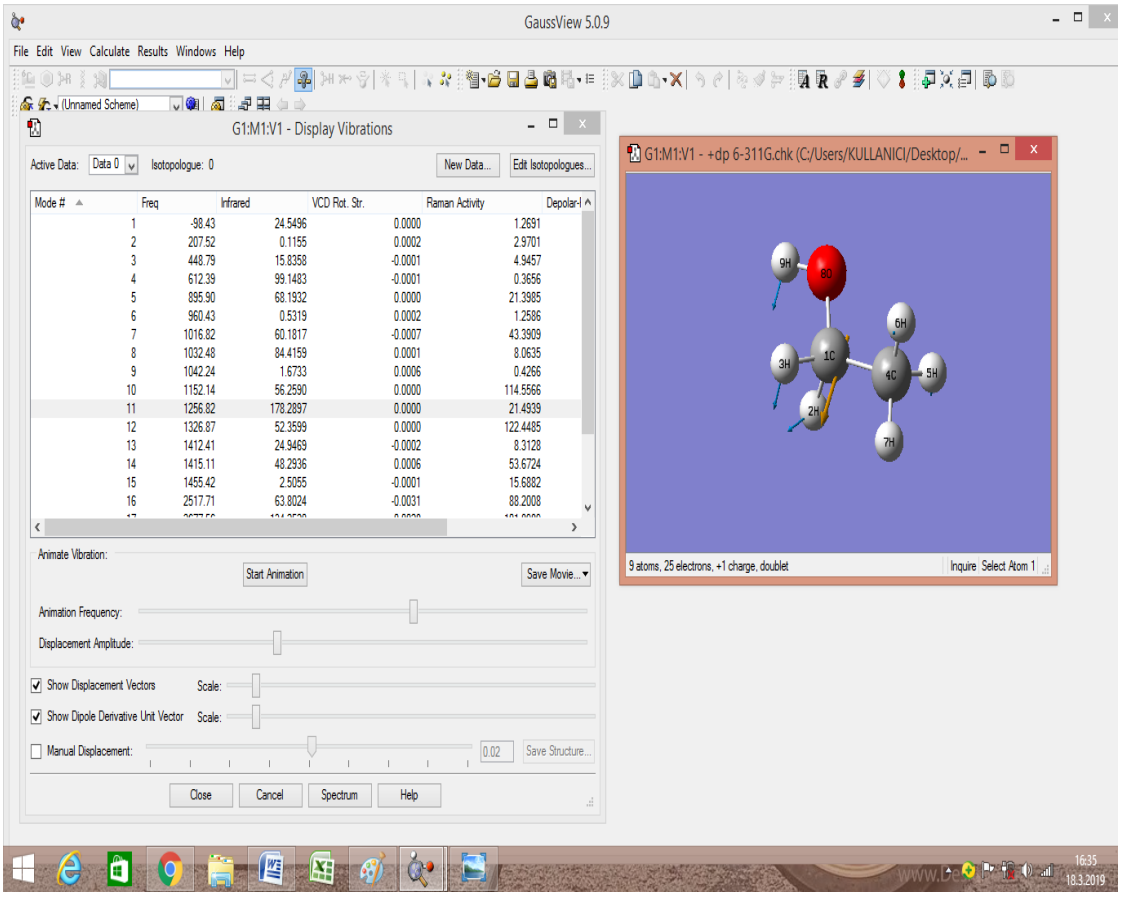
Çizelge 3.4 Etanol İçin Ölçüm Sonuçlarının Literatürle karşılaştırılması

Frame Size 15 cm^{-1}	**Frame Size 20** cm^{-1}	**Frame Size 25** cm^{-1}	**Numata & Tanaka** cm^{-1}
427	432	427	434
887	884	886	880
1052	1056	1054	1049
1088	1095	1094	1089
1275	1289	1286	1277
1468	1472	1469	1455

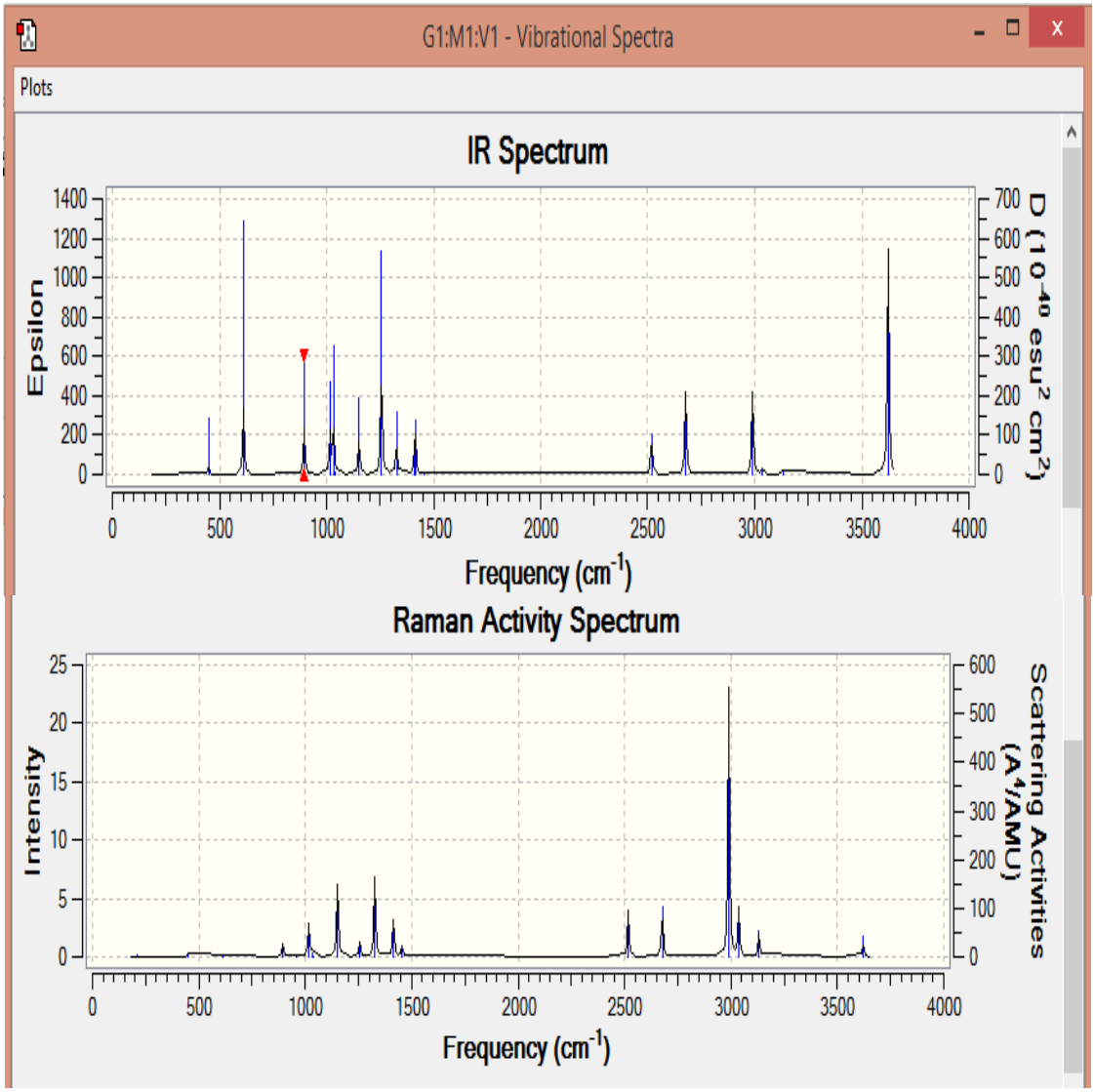
Karşılaştırmalara göre ölçümü yapılan sıvı etanol, literatürle uyuşmaktadır. Sıvı analizlerin tahribatsız ve zahmetsizce ölçümü için Raman metodu kolaylık sağlamaktadır. Bu kolaylık sayesinde sahte içki ile mücadele edilebilir, sıvı gıdaların teknik takibi yapılabilir ve sağlıklı veriler elde edilebilir.

3.6.2 Etanol Molekülü Gaussian 09W Teorik Ölçümü

Molekül çizilip optimize edildikten sonra hesaplama yapılır. Metot olarak **Hattree-Frock** ve **Basis set =6-311G** girilmiştir.



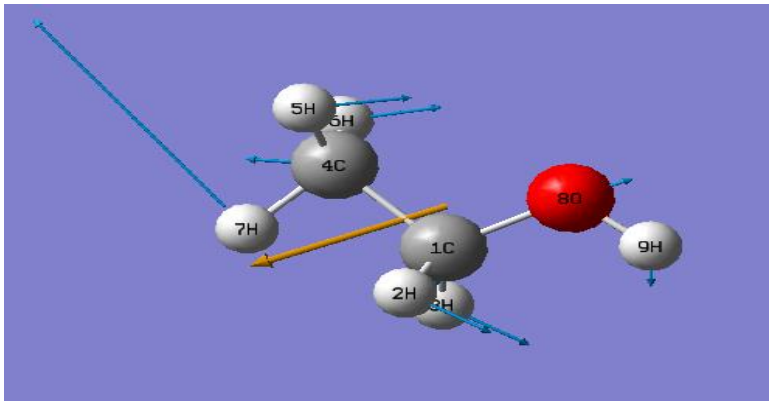
Şekil 3.23 Etanol Molekülü ve Frekansları



Şekil 3.24 Raman ve IR Hattree-Frock 6-311G Spektrum Grafikleri

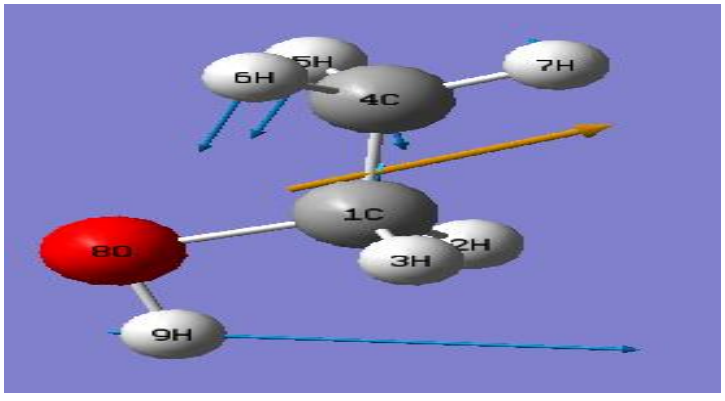
3.6.3 Etanol Molekülü Teorik 3 Boyutlu Modlar

Şekil 3.25'teki 879 cm^{-1} frekansının sebebi H atomlarının eğilme yaptığı ve 7 numaralı atomun maksimum salınım yaptığı değer olup ayrıca 4C ve 8O atomlarının 1C atomuna asimetrik gerilme yapmasıdır. Sarı vektör tüm şekillerde dipol moment yönünü simgelemektedir.



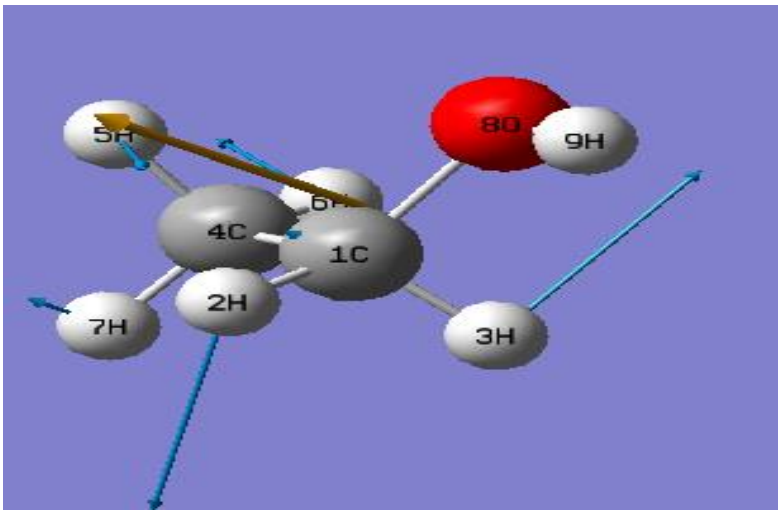
Şekil 3.25 879cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.26'daki 920 cm^{-1} frekansının sebebi H atomlarının eğilimi ancak oksijene bağlı 9 numaralı H atomunun maksimum salınım yaptığı değerdir.



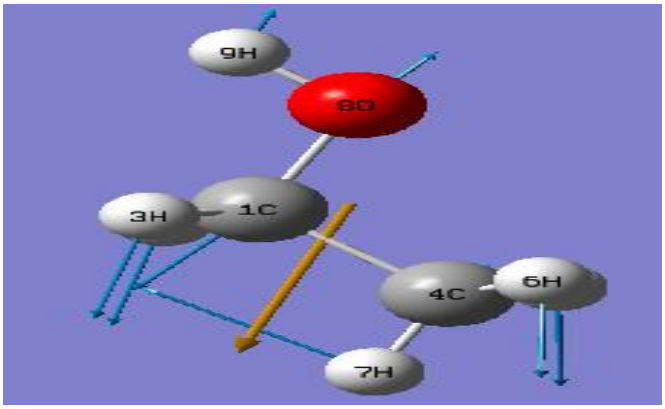
Şekil 3.26 920 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.27'deki 1051 cm^{-1} frekansının sebebi 1 numaralı C atomuna bağlı 2 ve 3 numaralı H atomlarının sallanma 7 ve 5 numaralı H atomlarının açı bükülme hareketi yaptıkları değerdir.



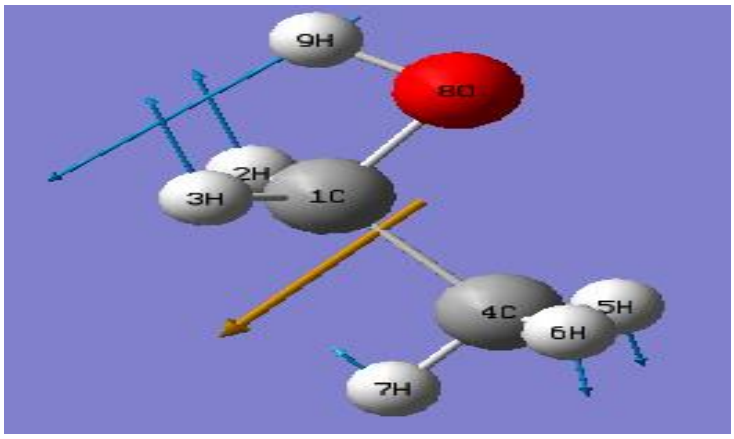
Şekil 3.27 1051 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.28'deki 1080 cm^{-1} frekansının sebebi C ve O atomları arasındaki güçlü asimetrik gerilme olup 6 ve 7 numaralı H atomlarının sallanma diğerler H atomlarının ise açı bükülme hareketi yapmasıdır.



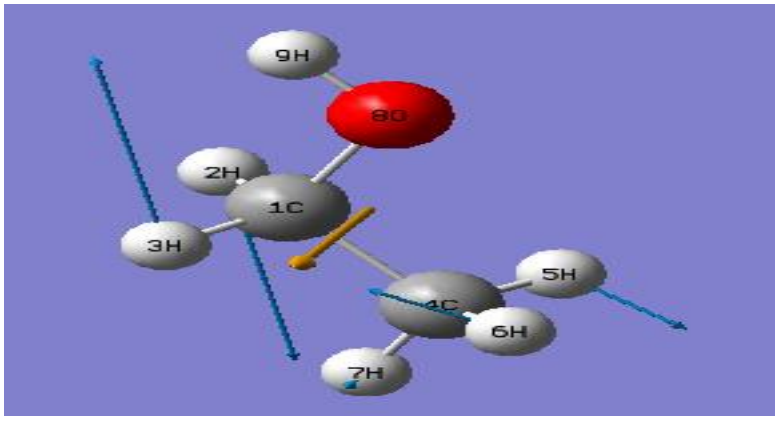
Şekil 3.28 1080 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.29'daki 1209 cm^{-1} frekansının sebebi C atomları arasında başlayan gerilme 9 numaralı hidrojenin maksimum salınımı ve diğer H atomların sallanma hareketidir.



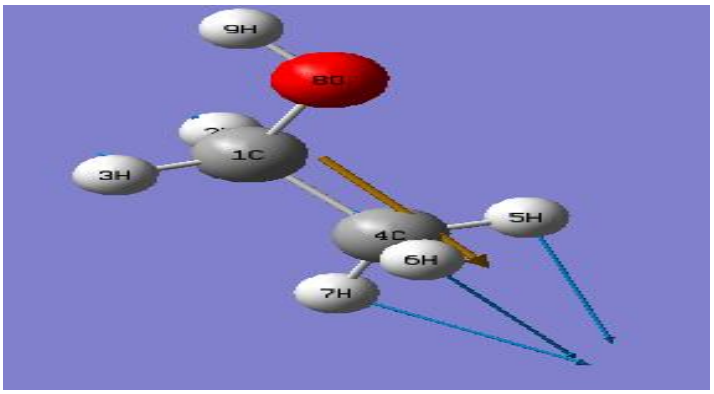
Şekil 3.29 1209 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.30' daki 1282cm^{-1} frekansının sebebi 5 ve 6 numaralı H atomlarının sallanma 2 ve 3 numaralı H atomlarının ise kıvırma hareketinden kaynaklandığı gözlemlenmektedir. C ve O atomlarının herhangi bir salınımı yoktur.



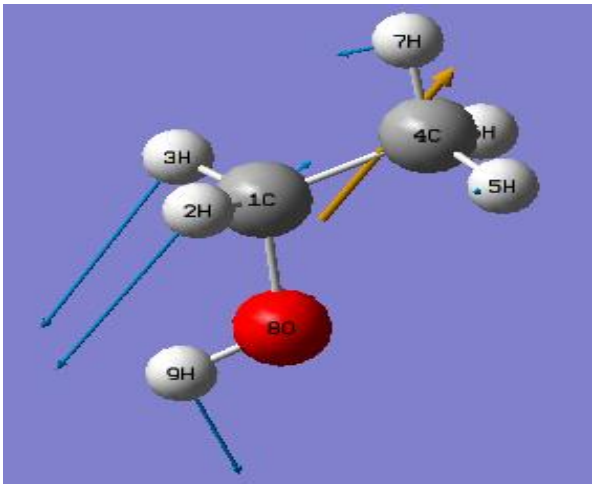
Şekil 3.30 1282 cm^{-1} Frekansı

Şekil 2.31'deki 1398 cm^{-1} frekansının sebebi 5, 6 ve 7 numaralı H atomlarının eğilmeleridir.



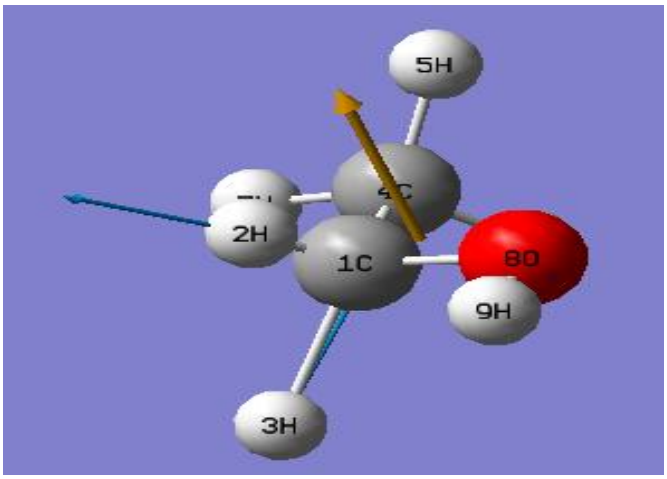
Şekil 2.31 1398 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.32'deki 1461 cm^{-1} frekansının sebebi 2 ve 3 numaralı H atomları dalganlanma hareketi yaparken 7 ve 9 numaralı H atomları sallanma hareketi yapmalarıdır. 1 numaralı C atomu ise 4 numaralı C atomuna doğru asimetrik gerilim hareketi gösterir.



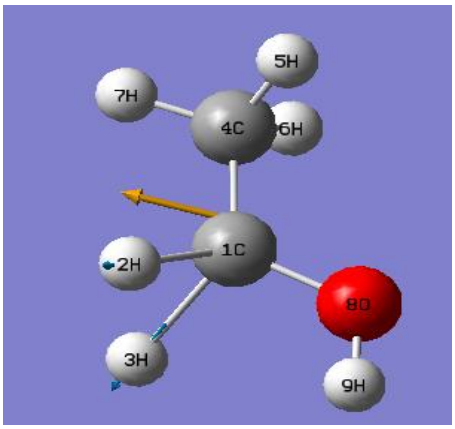
Şekil 3.32 1461 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.33'teki 2517 cm^{-1} frekansının sebebi 2 ve 3 numaralı H atomlarının 1C atomuyla asimetrik gerilme yapmasıdır.



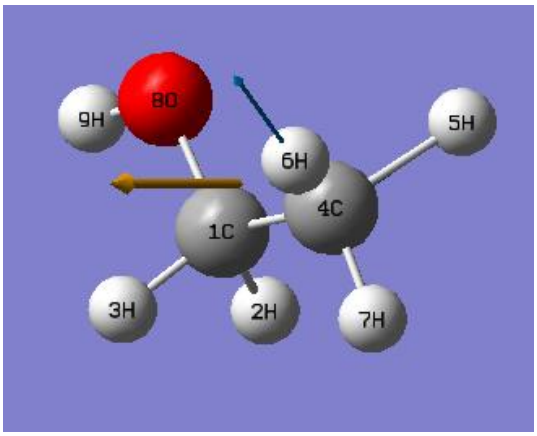
Şekil 3.33 2517 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.34'teki 2677 cm^{-1} frekansının sebebi ise 2H ve 3H atomlarının simetrik gerilme durumlarıdır.



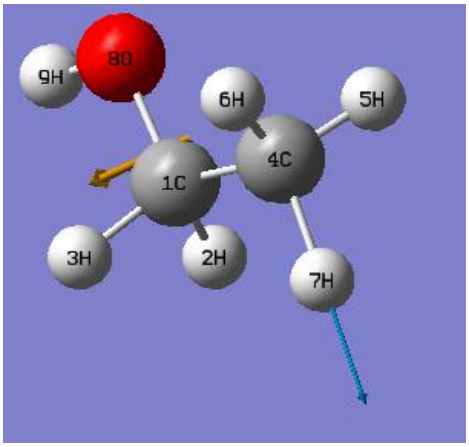
Şekil 3.34 2677 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.35'teki 3036 cm^{-1} frekansına 4C atomuna bağlı olan 5H ve 6H atomlarının asimetrik gerilmeleri sebeptir.



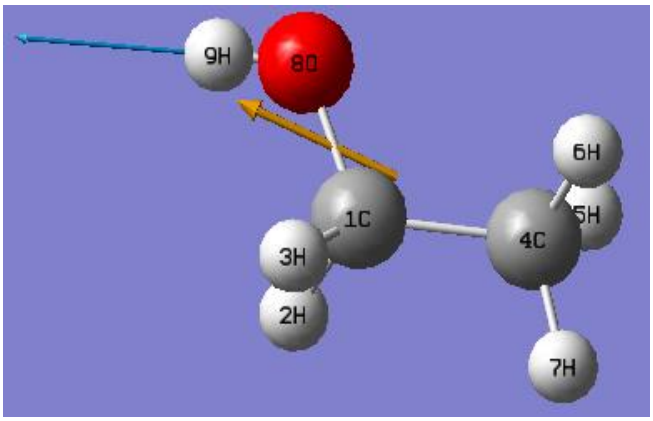
Şekil 3.35 3036 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.36'daki 3131 cm^{-1} frekansının 4C atomuna bağlı 5H ve 6H atomlarının simetrik 7H atomunun ise onlara asimetrik gerilme davranışından kaynaklandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.36 3131 cm^{-1} Frekansı

Şekil 3.37'deki 3623 cm^{-1} frekansı ise oksijene bağlı 9 numaralı H atomunun yüksek değerlikte gerilme salınımı yapmasıdır.

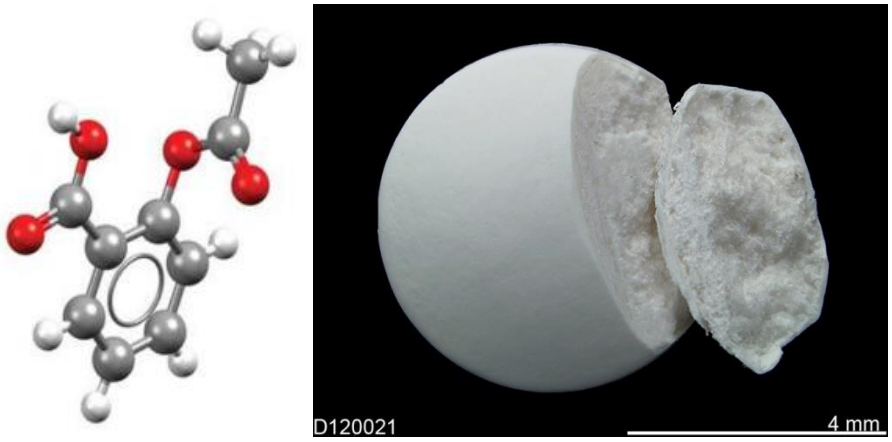


Şekil 3.37 3623 cm^{-1} Frekansı

3.7 Aspirin İçin Raman Spektroskopisi

Asıl adı asetilsalsilik olan ancak toplumlar tarafından aspirin, ağrı kesici bir ilaçtır. Ateş düşürücü, kan sulandırıcı etkileri de vardır. Aspirinin bu etkileri kullanılan doza ve içeriğine göre değişim göstermektedir. Farklı doz ve içeriklerle farklı tıbbi tedavilerde yer edinmesi, bu ilacın kullanımında birtakım sorumluluklar yükler (Rajkumar, 2001).

Aspirin ilacı her ne kadar uzun süreli kullanılıp hakkında tecrübeler edinilse de oldukça yaygın kullanımından ötürü onu güvenli kılmaz. Doğal olarak hiç zararı olmayan bir ilaç değildir. Bu da bazı yan etkilerinin de olabileceği anlamına gelir. Yan etkileri ilaç yapımında içeriğine ve dozajına bağlı olarak kanamayı kolaylaştırma, organ işlevlerinde hasara yol açma gibi hayati tehlike oluşturabilecek durumlara sebebiyet verebilir. Bunun gibi sebepler bile aspirinin bilinçli kullanılmasının öneminin gereğini yansıtmaktadır. İçeriğinin takibi oldukça önem arz eder.



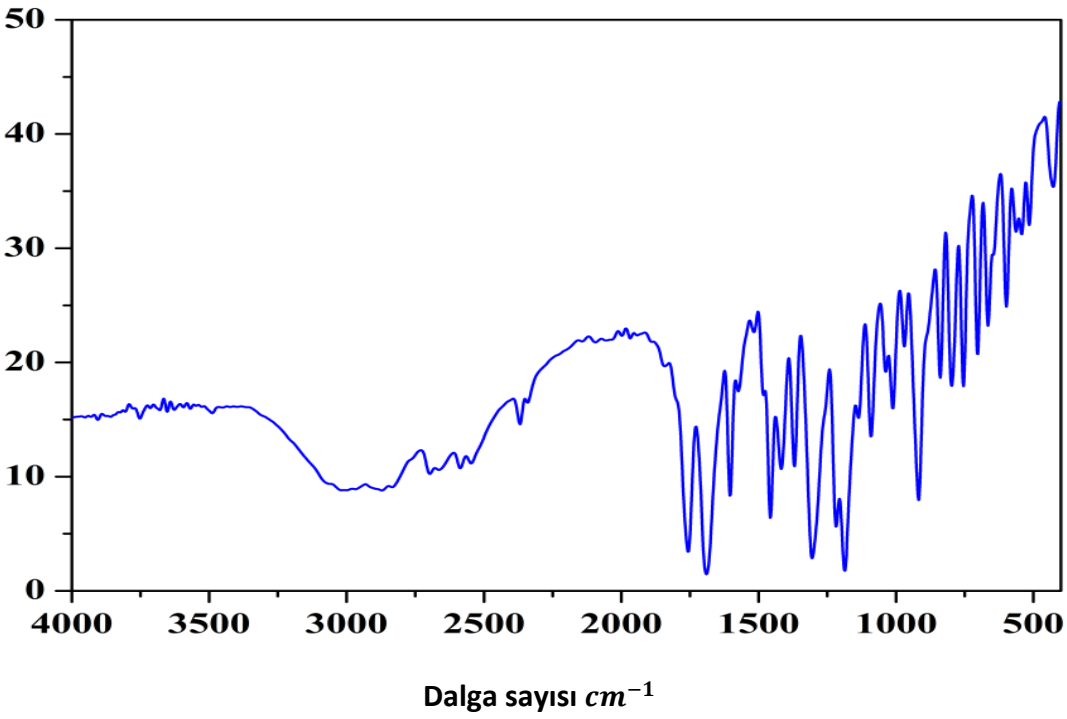
Şekil 3.38 Toz Halinde Aspirin

Karboksilik asidin C-O gerilmesi, spektrumdaki 1320-1210 cm^{-1} bölgesinin yakınında görünmektedir (Silverstein, 1998).

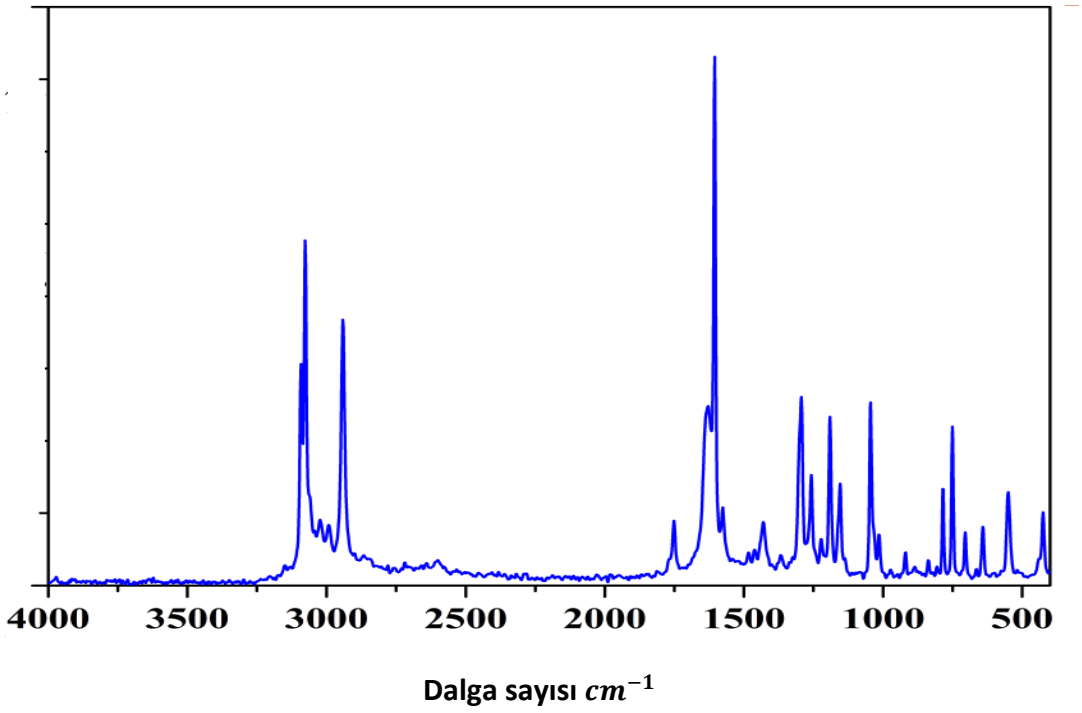
Şimdiki çalışmada, karboksilik asidin C - O gerilmesi, IR ve 1293'teki 1306, 1219 cm^{-1}deki bantlar nedeniyle tanımlanır. Aspirin kristali için Raman spektrumunda 1223 cm^{-1} C – O gerdirme 1095 cm^{-1} ve 1016 cm^{-1} değerlerine yakın bantlara sahiptir. C-O ester grubunun germe modları 1092 cm^{-1}, 1011 cm^{-1} de tanımlanmıştır. IR tayfında ve ayrıca karşılık gelen Raman bandı bu mod için 1014 cm^{-1} de tanımlanır.

CO – OH grubunun O – H esneme titreşimi 3100–2800 cm^{-1}'de gözlenmiştir. IR'de 3080, 2999 $cm^{-1\prime}$ de ve 3092, 3077, 3023, 2992, 2941 cm^{-1}'de dalgalanma gözlenir.

Aspirin kristali için Raman spektrumu düzlemde ve düzlem dışı bükülme dalga boyu O-H normalde sırasıyla 1440–1395 cm^{-1} ile 960–875 cm^{-1} arasındaki bölgedir. Aspirin kristali için düzlemde ve düzlem dışında O–H' a atfedilen deformasyon modları sırasıyla yaklaşık 3000 cm^{-1} merkezli geniş bant hidrojen varlığını desteklemektedir.



Şekil 3.39 Aspirin Kristalinin IR Spektrum



Şekil 3.40 Aspirin Kristalinin Raman Spektrumu.

CH_3 germe ve deformasyon titreşimleri az çok lokalizedir ve iyi grup dalgalanmalarına yol açar. Alifatik bileşiklerde antisimetrik ve simetrik CH_3 germe titreşimleri yakın sırasıyla 2960 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1}değerleridir. Bazı bileşiklerde ek CH_3 bantları 2934 cm^{-1} ve 2912 cm^{-1} civarında da görülür. IR spektrumunda 2999 $cm^{-1\prime}$ deki emme bandı, asimetrik CH_3 germe titreşimine bağlanır. Aynı mod Ramanda 2992 cm^{-1}de gözlenir.

Benzer şekilde, CH_3 grubunun karşılık gelen simetrik gerilme modu, aspirin kristalinin IR spektrumunda 2833 cm^{-1}de güçlü bantlar olarak gözlenir ve bu mod için Raman spektrumunda hiçbir karşılığı yoktur.

Benzen halkası titreşimleri aromatik C–H germe bantları 3100–3000 cm^{-1} bölgesinde görünür. Raman spektrumunda 3080 cm^{-1} ve 3092 cm^{-1}, 3077 cm^{-1}, 3023 cm^{-1} değerlerinde gözlenen bantlar, aspirin kristalinin C-H gerdirme moduna

atanmıştır. Düzlemin C-H çıkışı (γ) ve düzlem içi bükme (β) sırasıyla 900 - 690 cm^{-1} ve 1250-1000 $cm^{-1\prime}$ de gerçekleşir (Gunasekaran, 2006).

IR spektrumunda 839, 799, 754, 704 cm^{-1} ve Raman spektrumunda 837,785, 751, 705 cm^{-1} piklerinde dalgalananlar, aspirin kristalinin γ (C - H) modları olarak tanımlanırlar. C - H düzlem içi bükme (β) modları saf aspirin, IR tayfında 1219, 1186, 1092, 1038, 1011 cm^{-1}'de ve Raman tayfında 1223, 1191, 1154, 1045, 1014 cm^{-1}'de meydana gelir. Halka karbon-karbon (C = C) germe titreşimi neredeyse 1600 ve 1500 cm^{-1}bölgesinde meydana gelir ve genellikle daha güçlüdür (Arcoria, 1974).

C=C modları Ramanda 1606 cm^{-1}'de orta bantlar olarak gözlenmiştir. C-C germe modu titreşimleri bantları 1620-1565 cm^{-1}'de gruplar ile üretir.

Mevcut bileşikte, her iki spektrumdaki 1576 cm^{-1} deki bantlar C-C germe titreşimine atanır.

H3PO4 nedeniyle bandın görünümü. P=O germe titreşimleri genellikle 1320 - 1140 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli bir bant oluşturur.

Bu mod IR ve Raman spektrumlarında 1219 cm^{-1} civarındadır. Bu çizgi aynı zamanda başlık bileşiğinin Raman spektrumunda 1223 cm^{-1}'de bulunur. P-OH grubunun O-H gerilmesi 2700-2550 cm^{-1} bölgeleri arasında tanımlanmıştır (Rajkumar, 2001).

2696, 2599, 2546 cm^{-1}'de ve IR ve Raman spektrumlarında 2600 cm^{-1}'de tanımlanan bantlar; POH germe modunun P–O-H'nin düzlemsel deformasyon tit-reşimleri, 1300-1200 cm^{-1} bölgesinde görünebilir. IR'de 1256cm^{-1}'de gözlenen omuz bandı, bu titreşim moduna atanır. IR tayfındaki 970 ve 884 cm^{-1}'deki bantlar sırasıyla $P(OH)_2$ grubunun asimetrik ve simetrik gerilme moduna atanır. P-OH germe modu, 1040-810 cm^{-1} bölgesinde güçlü bir banta sahiptir. Bu mod, IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 839 cm^{-1} ve 837 cm^{-1}'de tanımlanmaktadır.

Çizelge 3.5 Aspirin için Raman ve IR spektrumları ve modları

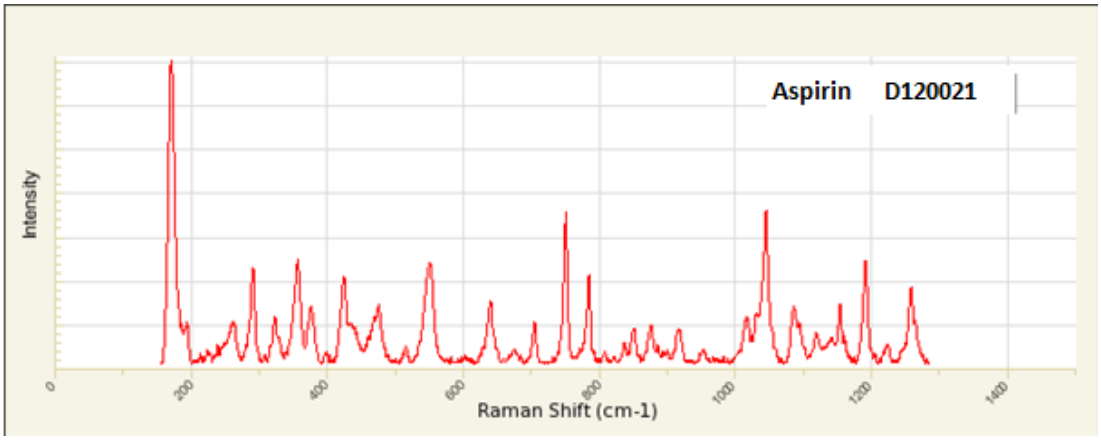
FT – IR ($\bar{\upsilon}$ / cm^{-1})	FT – Raman ($\bar{\upsilon}$ / cm^{-1})	modlar
–	3092(m)	υ C–H
3080 (s, br)	3077(vvs)	υ C–H;υC–OH
–	3023(w)	υ C–H; υC–OH
2999 (s, br)	2992 (w)	υ_{as} –CH_3; υC–OH
–	2941 (s)	υ_{as} –CH_3; υC–OH
2833 (s, br)	–	υ_{s} –CH_3 ; υC–OH
2696 (m) 2587 (m) 2599 (m) 2546 (m)	– – 2600 (w) –	υ P–O–H
1757 (vvs)	1751 (m)	υ C=O (ester)
1690 (vvs)	1694 (w)	υ C=O (acid)
1605 (m)	1606 (m)	υ C=C
1576 (w)	1576 (w)	υ C–C
1518 (m)	–	υ C=C
1483 (w)	1483 (w)	δ_{as}–CH_3
1418 (s)	–	β O–H
1369 (m)	1367 (w)	δ_{s}–CH_3
1306 (vs)	1293 (m)	υ C–O (acid)
1256 (m)	–	β P–O–H
1219 (s)	1223 (w)	β C–H; υ C–O (acid); υ P =O
1186 (vvs)	1191 (s)	β C–H
–	1154 (m)	β C–H
1092 (m)	–	β C–H; υ C–O (ester)
1038 (w)	1045 (m)	β C–H;
1011 (m)	1014 (m)	β C–H ; υ C–O (ester)
970 (s)	–	δ_{as} $P(OH)_2$
918 (s)	–	γ O–H
884 (sh)	–	δ_{s} $P(OH)_2$
839 (m)	837 (w)	γ C–H; ν P–OH
799 (m)	785 (m)	γ C–H
754 (m)	751 (m)	γ C–H
704 (m)	705 (m)	γ C–H
563 (m)	551(m)	ρ CO_2
542 (m)	–	ρ CO_2

s - güçlü; vvs- çok çok güçlü; vs- çok güçlü: m– orta; a-zayıf; vw- çok zayıf: sh- büklüm; υ– germe

νs– simetrik gerilmesi; νas– asimetrik gerilmesi; ρ– sallanma

γ– düzlem dışı eğilme; β– düzlemde bükme; δas– asimetrik bükme; δs– simetrik bükme

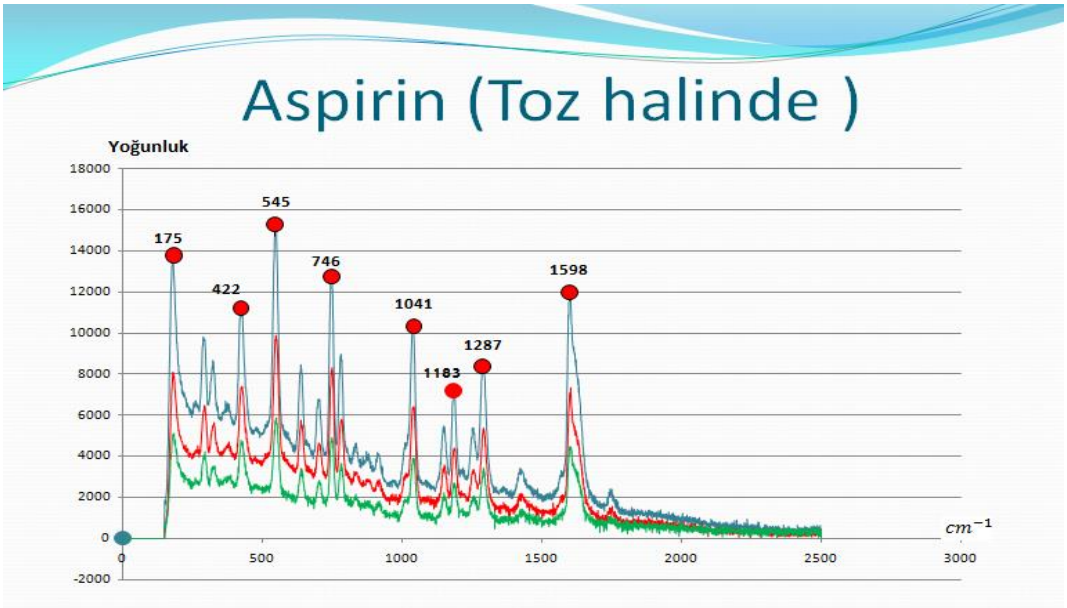
(Blake, 2016) Ruff.info kütüphanesi için aspirin değerlikleri ise şekil 3.41'de verilmiştir.



Şekil 3.41 Aspirin Raman Spektrumu

3.7.1 Aspirin Numunesinin Literatürle Karşılaştırılması

Trakya Üniversitesi TÜTAGEM'de yapılan ölçümler neticesinde katı haldeki aspirin kristali toz haline getirip 785 nm dalga boylu lazer ve spektrometrelerle portatif Raman cihazıyla ölçülmüştür. Ölçümler sonucu şekil 3.42 grafiğine ulaşılmıştır.



Şekil 3.42 Aspirin Numunesi Sonuçları

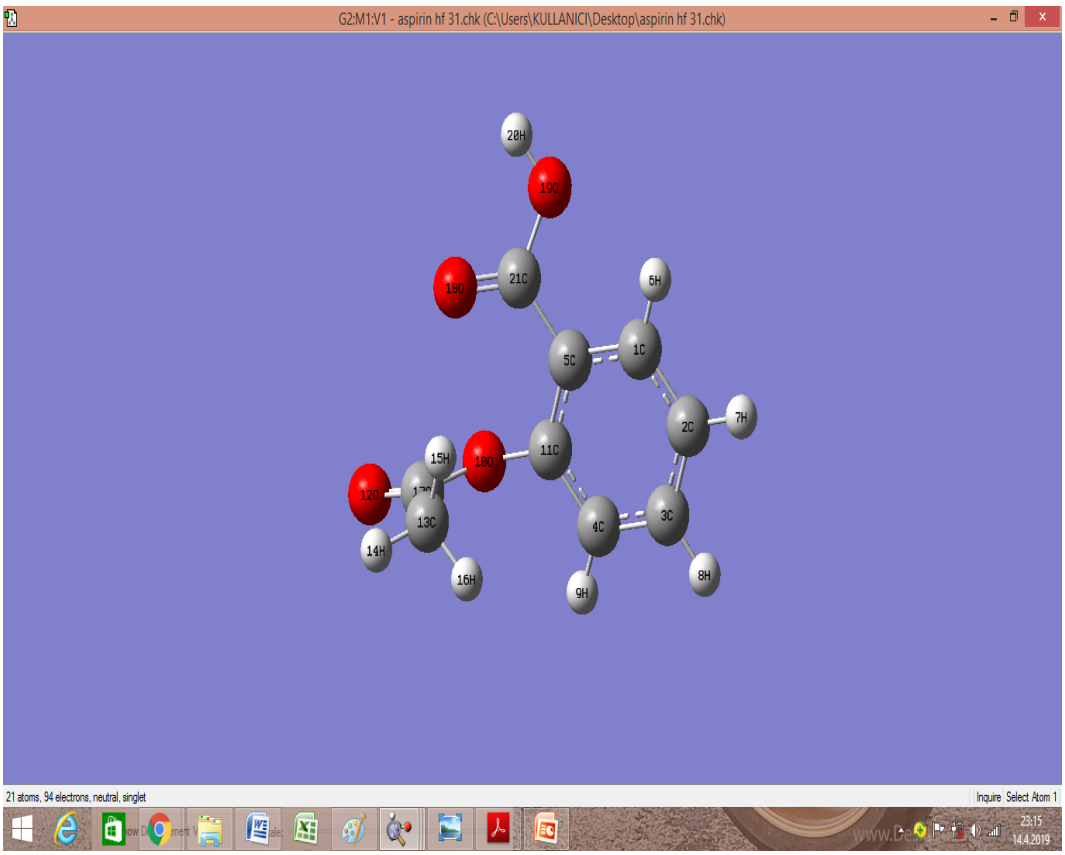
Çizelge 3.6 Ölçüm Sonuçların Literatürdeki Sonuçlarla Karşılaştırılması.

Bu çalışmada **(cm^{-1})**	**C. Muthuselvi** **(cm^{-1})**	**David Blake** **(cm^{-1})**
175	-	172
422	-	420
545	551	552
746	751	754
1041	1045	1044
1183	1191	1186
1287	1293	1290
1598	1606	-

Sonuçlara göre aspirinin numunesinin piklerinin literatürdeki pikler ile tutarlılığı söz konusudur. Bu sonuçlar Raman spektroskopik yöntemlerin, katıların kimyasal yapısının tayini için de elverişli bir yöntem olduğunu söyler.

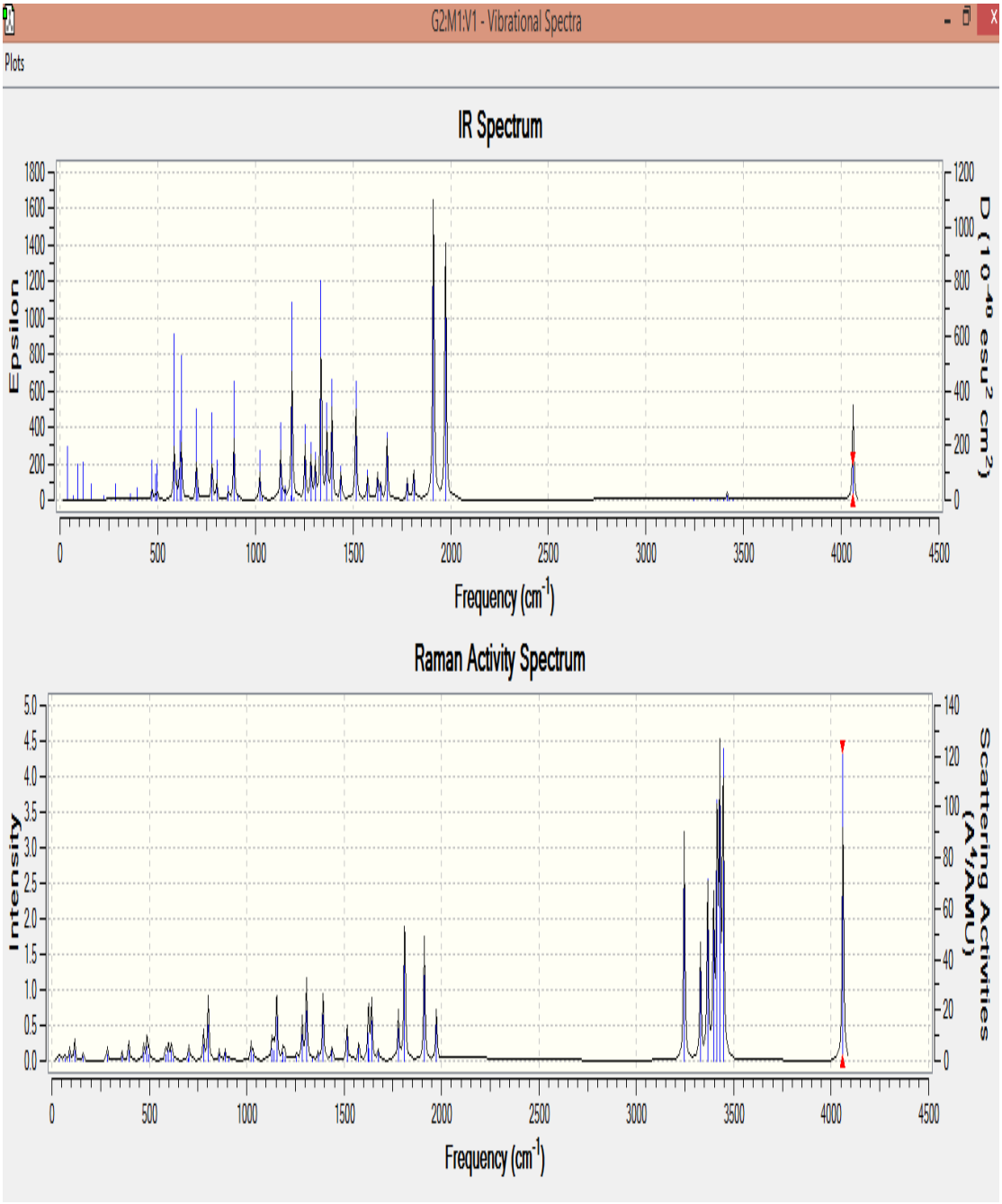
3.7.2 Aspirin Numunesinin Teorik Ölçümle Karşılaştırılması

Gaussian 09W arayüzü için molekül çizilip optimize edildikten sonra hesaplama yapılır.



Şekil 3.43 Aspirin Molekülü Gaussian 09W Çizimi

Molekülü optimize ettikten sonra metot olarak **Hattree-Frock** ve **Basisset=6311G** girilmiştir. Spektrum değerleri şekil 3.44'teki gibi olur.



Şekil 3.44 Aspirin Molekülü Gaussian 09W İçin IR ve Raman Frekans Karşılaştırılması

Çizelge 3.7 Aspirin molekülü Gaussian 09W Hattree-Frock ve Basis Set =6-311G Girdilerinin Raman Frekanslarının Ölçüm Sonuçlarıyla Karşılaştırılması

DENEY **(cm^{-1})**	**TEORİK DENEY** **6-311G** **(cm^{-1})**
175	158
422	471
545	584
746	778
1041	1034
1183	1187
1287	1285
1598	1575

Çizelge 3.6'dan da görüldüğü frekanslar teorik hesaplamalarla örtüşmektedirler. Alınan belirgin pik değerlikleri literatür ve teorik hesaplarla tutarlıdır. Katı maddelerin kimyasal sanayi, narkotik, askeri lojistik gibi alanlarda kullanımının kalite kontrolü ve içeriği hakkındaki bilgilerin Raman yöntemleri ile hızlı, zahmetsiz, ekonomik ve numuneye zarar vermeden sağlıklı bir şekilde tayin edilmesi için son derece uygundur.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

Sonuç olarak bu tez çalışmasında madde karakterizasyonu spektroskopik tayin teknolojisiyle kalibrasyon edilmiş, maddenin kimliği ile ilgili olarak;

1) Bu çalışmadaki deneysel ve teorik Raman sonuçlarının, literatürdeki Raman sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.

2) Gaussian 09W programı ile yapılan teorik hesaplamalar, deneysel olarak elde edilen frekanslar ile örtüşmektedir.

3) Si kristali ile Raman aletinin kalibrasyonu yapılmış ve 515 cm^{-1} pik değeri literatür ile uyumludur.

4) Alkollü gıdalarda kullanılan etanolün ölçülen 427 cm^{-1}, 887 cm^{-1}, 1052 cm^{-1}, 1088 cm^{-1}, 1275 cm^{-1}, 1468cm^{-1} pik değerlerinin Gaussian 09W programında hesaplanan teorik ölçüm sonuçları 879 cm^{-1},920 cm^{-1}, 1051cm^{-1},1080 cm^{-1}, 1209 cm^{-1}, 1282cm^{-1}, 1398 cm^{-1}, 1461 cm^{-1}, 2517cm^{-1}, 2677 cm^{-1}, 3036 cm^{-1}, 3131 cm^{-1} ve 3623 cm^{-1} pik değerleriyle örtüşmüş olup bu pik değerlerine hangi titreşim modlarının sebep olduğu gösterilmiştir.

5) Ağrı kesici ilaç olarak kullanılan aspirinin ölçülen 175 cm^{-1}, 422 cm^{-1}, 545 cm^{-1}, 746 cm^{-1}, 1041 cm^{-1}, 1183 cm^{-1}, 1287 cm^{-1}, 1598 cm^{-1} pik değerlerinin Gaussian 09W programında hesaplanan teorik ölçüm sonucları 158 cm^{-1}, 471 cm^{-1}, 584 cm^{-1}, 778 cm^{-1}, 1034 cm^{-1}, 1187 cm^{-1}, 1285 cm^{-1} ve 1575 cm^{-1} pik değerleriyle örtüştüğü gözlemlenmiş ve titreşim modlarının nitelikleri gösterilmiştir.

6) Etanol ve aspirin atomlarının ve moleküllerinin titreşim modlarının doğası incelenmiştir.

7) Etanol ve aspirinde ölçülen sonuçlar, literatürdeki sonuçlar ile uyumludur.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

Gaussian 09W programında etanol molekülü için IR ve Raman ortak pikleri birbirlerini tamamladıkları gözlemlenmiştir. 800 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} ve 2500 cm^{-1}- 3000 cm^{-1} bant aralığı özellikle benzerliğin en çok olduğu bölgedir.

Gaussian 09W programında aspirin molekülü için IR ve Raman ortak pikleri birbirlerini tamamladıkları bir kez daha görülmüştür. 200 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} bant aralığı IR ve Raman yöntemleri için ortak gözlemlenirken 2000cm^{-1} - 3500 cm^{-1} bant aralığında ise sadece Raman yönteminin aktif olduğu gözlemlenmiştir. Etanol ve aspirin için oldukça açık, net ve zahmetsizce pik değerleri 140 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} aralığına kadar belirgin şiddetlerde görülmüştür. Raman spektrometresinin diğer yöntemlere göre en önemli avantajı, tahribatsız ve güvenilir sonuçlara ulaşılmasıdır.

Bu çalışmada Raman spektroskopik yönteminin katı ve sıvılarda etkinliği ön plana alınmıştır. Raman yöntemiyle ilaç ve alkol üretiminin daha sağlıklı yapılabileceğine kanaat getirilmiştir.

KAYNAKLAR

Alpert, ., Keiser, W.E., Szymanski, H.A. (1964) *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, (2nd, edition), (p, 379), New York: Plenum

Arcoria, A., Maccarone, E., Musumarra G.,Tomaselli, A. (1974) *Spectrochimica Acta Part A: Moleculer Spectroscopy*, Volume 30, Issue 3, Pages 611-618

Bellamy, L.J. (1980) *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (vol, 2) (2nd, edition) Chapman and Hall, London

Bernath, M. (1995) *Spectra of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, USA

Beşergil, B. (2018) https://drive.google.com/ file/d/1H7T4B7Sss01 pLaSiF0 Cj1BFx 05FOaUNa /view

Blake, D. (2016) http://rruff.info/aspirin/display=default/D120020

Conley, R.T. (1972) *Infrared Spekctroscopy Allyn and Bacon*, (2nd, edition), Boston

Erdik, E. (1998) *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* (2.baskı).Ankara: Gazi Kitabevi

Foodelphi, (2018) *Spektroskopik Analiz Yöntemleri* *https://www.foodelphi.com /spektroskopik-analiz-yontemleri/*

Gans, P. (1971) *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London

Geroyiannaki, M. Komaitis, M.E., Stavrakas , D.E., Polysiou M.,Athanasopoulos P.E., Spanos M. (2007) *Evolition of acetaldehyde and methanol in greek traditional alcoholic beverages from verietal fermented grape pomaces ,Food control* 18:988-995 DOI:10.1016/j.foodcont.2006.06.005

Griffiths, P.R., Haset, J.A. (1986) *Fourier Transform Infrared Spektroscopy* . NewYork: Wiley

Gunasekaran, R.K., Natarajan V., Renganayaki, S., Natarajan, S, Indian, J. (2006) Pure and Applied Phys, (vol, 44), (page, 493)

Gökçe, G. (2017) fiz4001 Katı Hal Fiziği Termal, Akustik ve Optik Özellikler http://kisi.deu.edu.tr/aytac.gokce/SSP_4.pdf

Jia, X., Lin, Z., Zhang, T., Puthen-Veettil, B., Yang, T. , Nomoto, K., Ding, J., Conibee, G., Perez-Wurfl, I.(2017) *Accurate analysis of the size distribution and crystallinity of boron doped Si nanocrystals via Raman and PL spectra* DOI: 10.1039/C7RA04472K (Paper) RSC Adv., 2017, **7**, 34244-34250

Khan, A. (2018) https://tr.khanacademy.org/science/chemistry/chemical-bonds/copy-of-dot-structures-v/dipole-moment

Levine, N. (1975) *Molecular spectroscopy* (2nd, edition), New York: John Wiley & Sons

Miller, R.G.C., Stace, B.C. (1972) *Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy* (2nd, edition), Heyden, London

MIT, (2008) *Massachusetts Institue Technology, http://www.acikders.org.tr /file.php/9/LectureNotes/Lecture_23.pdf*

Nakanishi, K., Solomon P.H. (1978) *Infrared Absorption Spectroscopy* (2nd edition), Holden-Day, SanFrancisco

Numata, Y., Tanaka, H. (2011) *Qunatative Analysis of quarcetin using Raman spectroscopy*, Food Chemistry, 126**:** 751-755

OIV. (2018) *Uluslararası Şarap ve Şarap Örgütü OIV-MA-BS-01: R2009 kökenli manicichapplerin hacminin alkol gücünün belirlenmesi için referans yöntemi* http://www.mfa.gov.tr/uluslararasi-bag-ve-sarap-orgutu-_oiv_-ve-ab-uyeligi-baglaminda-turk-sarap-sektoru-_-potansiyel-firsatlar-ve-tehditler-.tr.mfa

Premasiri, W.R., Clarke, R.H., Londhe, S., Womble, M. E. (2001) *Determination of cyanide in waste water by low resolution surface enhanced Raman spectroscopy on sol gel substrates, J. Raman spectrosc*. (p. 922)

Rajkumar, B.J.V. Ramakrishnan, V. (2001) *Spectrochimica Acta part A*, (p, 923)

Rull, F. (2002) *Structural investigation of water and aqueoussolutionsby Raman spectroscopy, Pure and Applied Chem*, 74: 1859-1870

Silverstein, R.M., Webster, F.X. (1998) *Spectrometric Identification of Organic Compound*, (6th edition), John Wiley and Sons, New York:

Skoog, D.A. West, D.M. (1980) *Principles of instrumental analysis.* international editions, (2nd edition) Holt-saunders Philadelphia

ÖZGEÇMİŞ

15/06/1989 tarihinde Edirne'de doğdum. Hacıilbey Mensucat Santral İlkokulu'ndan sonra İstiklal İlköğretim Ortaokulu'nu daha sonrasında yabancı dil ağırlıklı Edirne 1.Murat Süper Lisesinden mezun oldum. 2008 yılında Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde eğitim gördüm. 2016 yılında yüksek lisans eğitimine ve özel kurumlarda fizik öğretmenliğine başlamış bulundum. 2017-2018 yılında özel öğretim kurumlarında müdür olarak yöneticilik ve 2018-2019 eğitim yılında zümre başkanlığı yaptım. Orta derece İngilizce dilinin yanı sıra Rusça ve Yunanca başlangıç seviyesinde okuma becerilerine sahibim. Gönüllü olarak Kırklareli Kent Konseyi bünyesinde kurulan Doğal ve Kültürel Varlıkları Koruma Çalışma Grubu kurucu üyeliği yapmaktayım. Yaşanabilir ve sürdürülebilir çevre için sahip olduğum teknik bilgiler neticesinde toprak ve su analizler yaparak bu sürece katkılarda bulunmaktayım. Doğasever kişiliğimin neticesinde yamaç paraşütü, doğa yürüyüşleri, kamp gibi ekstrem sporları sürekli yapmaktayım.