T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROSPEKTROSKOPİ ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Nihal TALİP YILDIZ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
DANIŞMAN: Prof. Dr. Aydın ULUBEY
EDİRNE - 2011

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROSPERKTROSKOPİ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

NİHAL TALİP YILDIZ

Bu tez 14.09.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aydın ULUBEY
Danışman

Prof. Dr. Ş. Erol OKAN
Üye

Doç. Dr. Şaban AKTAŞ
Üye

Doç. Dr. Yeşim YEŞİLOĞLU
Üye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ULAŞ
Üye

Doktora Tezi

Mikrospektroskopi Özelliklerin İncelenmesi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, GaSe, $TlGaS_2$, $TIFeSe_2$, $TIFeS_2$, Magnetik, hematit moleküllerine ait optimize geometrik parametreler ve frekanslar için kuantum kimyasal hesaplamalar Lineer-Chain Model (LCM) ve ABINIT tarafından yapılmıştır. Normal mod atamaları gözlenen ve hesaplanan frekans ve şiddetleri göz önünde bulundurularak yapıldı. Deneysel verileri ile teorik hesaplama sonuçlarının karşılaştırmasında iyi bir uyum olduğu gözlendi.

Yıl: 2011

Sayfa: 149

Anahtar Kelimeler: GaSe, $TlGaS_2$, $TIFeSe_2$, $TIFeS_2$, Magnetik, hematit, HF, DFT, LCM.

PhD Thesis
Mikrospektroskopi Özelliklerin İncelenmesi
Trakya University, Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics

SUMMARY

In this work, quantum chemical calculations of geometrical structural parameters and frequencies of GaSe, $TlGaS_2$, $TIFeSe_2$, $TIFeS_2$, Magnetite, hematit carried out by ABINIT and LCM. The assignment of each normal mode has been made using the observed and calculated frequencies and their intensities. A comparison of theoretically calculated vibrational frequencies with experimental data shows good agreement between them.

Year: 2011

Pages: 149

Key Words: GaSe, $TlGaS_2$, $TIFeSe_2$, $TIFeS_2$, Magnetite, hematit, HF, DFT, LCM.

TEŞEKKÜR

Tüm doktora çalışma süreci boyunca çalışmayı yönlendiren, danışmanlığımı üstlenen ve çalışmanın her adımında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Aydın ULUBEY' e,

Çalışmanın yapım ve yazım aşamalarında yaptığı sayısız yardımlarından dolayı Pınar TALİP' e,

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan sevgili oğlum Ömer' e, eşime, ablama, kardeşlerime ve abime,

Ayrıca beni bu günlere getiren, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annelerime ve babalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nihal TALİP YILDIZ
EDİRNE, 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
SUMMARY ii
TEŞEKKÜR iii
SEMBOLLER ve KISALTMALAR vii
TABLOLARIN LİSTESİ ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 4
2.1. Bir Boyutlu Kristallerin Örgü Titreşimleri 4
2.1.1. İki Tür Atomlu Zincir 4
2.1.2. Üç Boyutlu Örgü Titreşimleri 11
2.1.2.1. Fononlar 13
2.2. Işıma Madde Etkileşimleri 14
2.2.1. Işımanın Absorbsiyonu 14
2.2.2. Işımanın Kırılması ve Yansıması 17
2.2.3. Işımanın Saçılması 20
2.2.4. Işımanın Polarizasyonu 20
2.3.Kristal Yapı 21
2.3.1.1. Kristal Sistemleri 21
2.3.1.2. Ters Örgü Kavramı ve Bragg Şart 24
2.3.1.3. Ters Örgü 25
2.3.1.4. Wigner-Seitz Hücresi 26
2.3.2. Bridgman Stockbarger Methodu ile Kristal Büyütme 27
2.3.3. Yarıiletkenlerin Yapısı 27
2.3.4. Yüzey Geometrisi 29
2.3.4.1. (001) Yüzeyinin Brillouin Bölgesi 31
2.3.5. Atomlar Arası Kuvvetler 33
2.3.5.1. Van der Waals Bağlanma 34
2.3.5.2. İyonik Bağlanma 34

2.3.5.3. Kovalent Bağlanma 35
2.3.5.4. Metalik Bağlanma 35
2.3.5.5. Hidrojen Bağlanma 36
2.3.5.6. Karışık Bağlanma 36
2.4. Optik Özellikler 37
2.4.1. Soğurma 37
2.4.1.1. Doğrudan Bant Geçişi 38
2.4.1.2. Dolaylı Bant Geçişi 40
2.4.2. Örgü Soğurması 42
2.4.3. Moleküler Titreşim Pikleri 43
2.5. Spektroskopi 44
2.5.1.Mor Ötesi Spektroskopi 45
2.5.2.Görünür Bölge Spektroskopi 45
2.5.3. Kızılötesi (IR) Spektroskopi 46
2.5.4.Raman Spektroskopi 50
2.5.6.Konfakal Raman Spektroskopi 55
2.6. Moleküler Titreşim Türleri 60
2.6.1. Gerilme titreşimi 60
2.6.1.2. Açı bükülme titreşimleri 61
2.6.1.2.1. Makaslama 61
2.6.1.2.2. Sallanma 62
2.6.1.2.3. Kıvırma 62
2.6.1.2.4. Dalgalanma 62
2.6.1.3. Burulma 63
2.6.1.4. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi 63
2.6.2. Molekül Simetrisi 64
2.6.3. Simetri Elemanları 64
2.6.3.1. Özdeşlik elemanı (E) 64
2.6.3.2. Yansıma elemanı (σ) 65
2.6.3.3 Terslenme merkezi (i) 65
2.6.3.4. Dönme elemanı (C_n) 65
2.6.3.5. Dönme-yansıma elemanı (S_n) 65

2.6.4. Nokta Grupları 66
3. MATERYAL VE YÖNTEM 68
3.1. Molekül Spektroskopisinde Kuramsal Hesaplar 68
3.1.1. Ab-initio yöntemleri 69
3.1.2. Yarıdenel Yöntemleri 69
3.1.3. Hartree-Fock (HF) modeli 70
3.1.4. Antisimetrik Dalga fonksiyonları 75
3.1.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) 79
3.1.6. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu 82
3.1.7. Baz Takımları 83
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 86
4.1. GaSe Bileşiğinin Örgü Dinamiği 86
4.2. $TlGaS_2$ Bileşiğinin Örgü Dinamiği 93
4.2.1. Fonon spektrumunun yapısal veri ve grup teorisi analizi 95
4.2.2. Hesaplama Yöntemi 100
4.3. $TlFeSe_2$ ve $TlFeS_2$ Bileşiğinin Örgü Dinamiği 108
4.4. Magnetit Bileşiğinin Örgü Dinamiği 121
4.5. Hematite Bileşiğinin Örgü Dinamiği 125
4.6.Örümcek İpeği Lifleri 127
4.7.Arkeolojik Araştırmalar 132
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR 137
KAYNAKLAR 140
ÖZGEÇMİŞ 149

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

B3LYP	Becke tipi 3 parametreli Lee Yang Parr modeli
HF	Hartree-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı
LCM	Lineer-Chain Model
SCF	Öz Uyumlu Alan
ρ	Elektron yoğunluk matrisi
E	Enerji, elektrik alan
ρ_r	Sallanma
γ	Düzlem dışı açı bükülmesi
τ	Burulma
w	Dalgalanma
δ_s	Makaslama
ν_s	Simetrik gerilme
ν_{as}	Antisimetrik gerilme
t	Kıvırma, zaman
h	Planck sabiti
μ	Elektrik dipol momenti, indirgenmiş kütle
εi	Tek elektron yörünge enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
Φ	Dalga fonksiyonu
J_{ij}	Coulomb integrali
H	Hamiltoniyen
U, V	Potansiyel enerji
λ	Dalga boyu
B	Magnetik alan
E	Özdeşlik elemanı
C_n	$2\pi/n$'lik dönme
σ	Yansıma
R	Raman

IR	Infrared
E_J	Coulomb enerjisi
E_T	Kinetik enerji
x_e	Anharmoniklik sabiti
i	Terslenme
S_n	$2\pi/n$'lik dönme + yansıma
D_e	Molekülün ayrışma enerjisi
r,R	Konum vektörü
K_{ij}	Değiş-tokuş integrali
$\in$	Elektrik alan
$\alpha(\sigma)$ ve $\beta(\sigma)$	Spin fonksiyonları
$\tilde{\alpha}$	Kutuplanma yatkınlığı
ϖ_e	Osilasyon frekansı
$\hat{F}_i$	Fock operatörü
E_{LYP}^{C}	LYP ilgi enerjisi
E_{LDA}^{X}	Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş-tokuş ilgi enerjisi
E_{B88}^{X}	Becke88 değiş-tokuş enerjisi
E_{VWN3}^{C}	Vosko-Wilk-Nussair ilgi enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
n, l, m	Kuantum sayılar takımı

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Kristal sistemleri...……...22
Tablo 2.2. Simetri elemanları ve simetri işlemleri……66
Tablo 4.1. GaSe için hesaplanan bağ uzunlukları ve kuvvet sabitleri……..88
Tablo 4.2. GaSe' ın modified (LCM) kullanılarak hesaplanan sonuçları…….88
Tablo 4.3. GaSe molekülünün deneysel, teorik ve hesaplanan titreşim frekansı…..90
Tablo 4.4. $TlGaS_2$ için deneysel ve optimize edilen hücre paramatreleri……..96
Tablo 4.5. $TlGaS_2$ için deneysel ve optimize edilen atomik koordinatlar……..97
Tablo 4.6. Simetri noktalarının koordinatları, Brillouin bölgesindeki hatlar ve düzlemler…….98
Tablo 4.7. Dalga vektörü gruplarının indirgenemez temsillerinin karakterleri……..99
Tablo 4.8. $TlGaS_2$ nin Raman aktif modlarının hesaplanan ve deneysel frekansları..103
Tablo 4.9. $TlGaS_2$ nin IR aktif modlarının hesaplanan ve deneysel frekansları…...104
Tablo 4.10. $TIFeSe_2$ molekülünün kristalik yapısı……...108
Tablo 4.11. $TIFeSe_2$ molekülünün bağ uzunlukları ve bağ açıları……..110
Tablo 4.12. $TIFeSe_2$ molekülünün HF metodu ve 3-21G baz setinde, teorik frekansları, Raman şiddet değerleri kuvvet sabitleri ……111
Tablo 4.13. $TIFeSe_2$ molekülünün HF metodu ve 6-31G baz setinde, teorik frekansları, Raman şiddet değerleri, kuvvet sabitleri ……111
Tablo 4.14. $TIFeSe_2$ molekülünün HF metodu ve 6-31(d)G baz setinde, teorik ……frekansları, Raman şiddet değerleri, kuvvet sabitleri…….112
Tablo 4.15. $TIFeSe_2$ molekülünün DFT metodu ve 3-21G baz setinde, teorik frekansları, Raman şiddet değerleri, kuvvet sabitleri……113
Tablo 4.16. $TIFeSe_2$ molekülünün DFT metodu ve 6-31G baz setinde, teorik

frekansları, Raman şiddet değerleri, kuvvet sabitleri……113
Tablo 4.17. $TIFeSe_2$ molekülünün HF ve DFT metodu ve farklı baz setinde, deneysel ve teorik frekansları…….……114
Tablo 4.18. $TIFeSe_2$ molekülünün DFT metodu B3LYP/6-311G++(d,p) baz setinde teorik frekansları, Raman şiddet değerleri…….116
Tablo 4.19. $TIFeSe_2$ molekülünün DFT metodu B3LYP/6-311G++(d,p) baz setinde, deneysel ve teorik frekansları, Raman şiddet değerleri, kuvvet sabitleri..117
Tablo 4.20. $TIFeS_2$ molekülünün bağ uzunlukları ve bağ açıları…….119
Tablo 4.21. $TIFeS_2$ molekülünün DFT metodu B3LYP/6-311G++(d,p) baz Setinde teorik frekansları, Raman şiddet değerleri ve modları…….120
Tablo 4.22. Magnetitin kristalik sistemi, birim hücresi, en yakın komşu sayısı….121
Tablo 4.23. Fe_3O_4 molekülünün HF metodu ve farklı baz setlerinde, deneysel ve teorik frekansları…….122
Tablo 4.24. Hematitin kristalik sistemi, birim hücresi, en yakın komşu sayısı, hacmi ve yüzdeleri……..125
Tablo 4.25. $\alpha - Fe_2O_3$ molekülünün DFT metodu ve farklı baz setinde, deneysel ve teorik frekansları……..126

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Yaylarla bağlı eşit olmayan iki kütle içeren bir zincir: (a) $x_n^0 = \frac{na}{2}$ denge konumlarında; (b) $x_n = \frac{na}{2} + U_n$ yerdeğiştirmisi……...…...5
Şekil 2.2. İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekanslar 8
Şekil 2.3. m M olması durumunda B ve C noktaları bir noktada birleşir ve dağılım bağlantısı kesikli çizgi yardımıyla gösterilir……...…...10
Şekil 2.4. Bravais örgüleri…….……...….23
Şekil 2.5. Kristal düzlemlerinden ışınlarının yansıması.……...…24
Şekil 2.6. fcc kristal yapının Brillouin hücresi ve temel simetri yönelimleri ….....31
Şekil 2.7. fcc yapıda (1x1) yüzey birim hücresi için a. (110), b. (001) yüzeyleri ve c. (1x2) yeniden yapılanma için (001) yüzey Brillouin bölgeleri……..32
Şekil 2.8. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları……..38
Şekil 2.9. Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişi……..40
Şekil 2.10. Bir yarıiletkende dolaylı bant geçişi……42
Şekil 2.11. Elektromagnetik dalga…….45
Şekil 2.12. Morse Potansiyel Eğrisi……...49
Şekil 2.13. Elektromagnetik spektrum bölgeleri……...49
Şekil 2.14. Stokes ve anti-Stokes türü Raman Saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması……52
Şekil 2.15. Stokes ve anti-Stokes türü Raman Saçılması olaylarının spektrumu….53
Şekil 2.16. Konvansiyönel mikroskopun çalışma prensipi…….……..57
Şekil 2.17. TÜBİTAK Gebze Yerleşkesinde ME'de geliştirilen konfokal sisteminin blok diyagramı…….……59
Şekil 2.18. Simetrik gerilme(ν_a)…….……....….60
Şekil 2.19 Asimetrik gerilme (ν_{as})……...…….60
Şekil 2.20. Açı Bükülmesi (δ)……...……61
Şekil 2.21. Makaslama (δ_s)……...…….61
Şekil 2.22. Sallanma (ρ_r)…….....……....62

Şekil 2.23. Kıvırma (t)…….....……..…....62

Şekil 2.24. Dalgalanma (w)…….……..63

Şekil 2.25. Burulma (τ)…….....……..63

Şekil 2.11. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (γ)……..64

Şekil.3.1. Bir molekülün yapısı ve iki çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu ……...…….....68

Şekil 3.2. Helyum atomunun diyagramı…….....…….…….70

Şekil 4.1. Tek tabaka içerisinde atomların dizilişi……..…….…..……..87

Şekil 4.2. Hekzagonal GaSe'nin kristal yapısı…….....89

Şekil 4.3. Hegzagonal GaSe için birinci Brillouin bölgesi ve birim hücresi. Birinci layer 1,2,5 ve 6 atomları tarafından oluşmakta; ikinci layer 3,4,7 ve 8 atomları tarafından oluşturmaktadır……90

Şekil 4.4. 32 mm kalınlığında optik *c*- ekseni kapsayan yüzeyden ve polarize ışıkla dedekte edilmiş GaSe kristalinin oda sıcaklığında IR optik geçirgenlik spektrumu. ……..93

Şekil 4.5. $TlGaS_2$ nin kristal dinamiği……...96

Şekil 4.6. $TlGaS_2$ nin taban merkezli monoklinik örgüsünün Brillouin bölgesi…...97

Şekil 4.7. Hesaplanan fonon spektrumu ve $TlGaS_2$ nin durumlarının fonon yoğunluğu……101

Şekil 4.8. $TIFeSe_2$ çizilmiş moleküler yapısı ……..110

Şekil 4.9. Fe_3O_4'ün moleküler yapısı……..121

Şekil 4.10. **.** Simetri modları ile magnetitin Raman spektrumu……..124

Şekil 4.11. $\alpha - Fe_2O_3$ ' nin moleküler yapısı…….125

Şekil 4.12. Farklı örümcek türleri tarafından üretilen örümcek ipek liflerinin Raman spektrumu…….……129

Şekil 4.13. Raman görüntüleri iki örümcek ağı lifleri enine kesit şeklinde gösterilmiştir……..……129

Şekil 4.14. Polikarbonat ve polifenilen oksit karışımları……..130

Şekil 4.15. Elektrospun PPO/PC liflerin üç boyutlu Raman spektrumu PPO(üst) ve PC(alt)' nin uzaysal dağılımını gösterir…….131

Şekil 4.16. Analiz edilmiş numuneler …….133

Şekil 4.17. Numune 1'den kaydedilen magnetitin Raman spektrumu ……134

Şekil 4.18. Numune 2 ve 3'ten kaydedilen magnetitin Raman spektrumu …….135
Şekil 4.19. Numune 4'ten kaydedilen hematitin Raman spektrumu ……..135
Şekil 4.20. Beyaz ciladan elde edilen Raman spektrumu ……136

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yarıiletkenler bilim ve teknoloji için oldukça önemlidir. Çeşitli alanlarda geniş uygulama potansiyeline sahiptirler. Moleküllerin incelenmesi atomların incelenmesinden daha karmaşık olduğu için molekül yapısının incelenmesi için bilgisayar benzetişim programları geliştirilmiştir. Molekül hakkında elde edilen kuramsal bilgiler deneysel yoldan elde edilen bilgilerle karşılaştırılarak molekül hakkında kesin verilere ulaşılabilir.

Tezimizde, Gaussian 05 paket programı nedeniyle, ab-initio yöntemlerinde iki farklı matematiksel yaklaşıklık kullanılmıştır. Bunlar, Hartree-Fock (ya da HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Kuramı (ya da DFT) yöntemleridir.

HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için etkin bir potansiyel temel alınır. Yani, bir elektron diğer elektronun oluşturduğu potansiyel alanda hareket ettiği varsayılarak Slater tipi matrislerden oluşan dalga fonksiyonları kullanılır ve hesaplama yapılır. DFT modelinde ise, molekül dalga fonksiyonları yerine elektron olasılık yoğunluğu (ρ) hesaplanır. Yapılan çalışmalar sonucunda, DFT modeli molekül özelliklerinin belirlenmesinde çok daha doğru sonuçlar verdiğini söyleyebiliriz.

Bir kristal yapı kararlı bir ortamda büyümeye başladığında meydana gelen yapı, birbirine özdeş atom veya atom gruplarının artarda eklenmesi ile oluşur. İdeal bir kristal özdeş yapı taşlarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşur. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Çünkü her atom, o atomun denge konumuna yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristalinkiyle

aynı geometrik özelliklere sahip noktaların bir deseni elde edilir. Bu geometrik desene kristal örgü veya sadece örgü adı verilir. Katının fiziksel özellikleri genellikle kristalin yapısına göre deşisir. Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak değişen çok sayıda kristal yapı tipi vardır.

Tabakalı yarıiletkenler, yapısal özellikleri ve optoelektronikteki uygulamaları nedeniyle, giderek daha ilgi çekici hale gelmektedir. Tabakalı kristaller, atomlar arası bağlar çok zayıf oldugu için çok kolay ayrılabilir özelliktedir. Bunun bir sebebi de atomlar arası bağların çok yüksek anizotropiye sahip olmasıdır.

Örgü titreşimlerini incelemek ve örgü titreşim kipinin uyarma kuantumu olarak fononlar kavramını ortaya atmak sıkça başvurulan bir yöntemdir. Titreşim geçişlerine ilişkin bantlar elektromagnetik spektrumun kızılötesi (infrared, IR) bölgesinde ortaya çıkmaktadır. IR spektrumlarındaki bantlar titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçisleri göstermektedir. IR spektrumundan titreşim geçislerinden kaynaklanan çizgilerin frekansları yada dalga sayıları ayrı ayrı okunabilmektedir. Soğurmadaki artışlar akustik, optik, boyuna ve enine fononların enerjilerini belirlemektedirler.

GaSe, $TlGaS_2$, $TIFeSe_2$, $TIFeS_2$, Magnetik, hematit ve İpek böceği çözeltilerinin fiziksel özellikleri, optoelektronik katı durum cihazlarındaki onların uygulamaları sebebiyle, temel bilimler ve teknolojik ilgiler açısından oldukça önemlidir. Optik haberleşme sistemlerinde ışığın polarizasyonunu analiz etmek için foto-algılayıcılar gereklidir. Bu algılayıcılar geniş aralıklı III-IV yarıiletken bilesimlerinden ve onların kristal yapılarının anizotropisi ve iyi fotoelektrik ve lüminisans özellikleri sebebiyle onların karışım kristallerinden yapılır. Optik spektrumlardan; $TlGaS_2$ tabakalı kristallerin fononları, kuvvet sabitleri incelenmiştir. Teorik ve deneysel fononları literatür ile karşılaştırıldı. $TlGaS_2$, $TIFeSe_2$ kristalinin bağ sabitlerinin daha büyük çıkması ise, tabakalar arası ve tabaka içi kuvvetlerinin diğer kristallere göre daha güçlü olduğunu gösterdi. Yüksek anizotropik kristal yapıya sahip üç atomlu $TlGaS_2$, $TIFeSe_2$ ve $TIFeS_2$ yarıiletkeninin örgü dinamiklerinin ab initio hesaplamalarının sonuçları incelenmiştir. Hesaplamalar, yoğunluk fonksiyon teorisine (DFT) dayalı, açık kaynak kodlu ABINIT ve Lineer-Chain modeline (LCM) kullanılarak yapıldı. Sonuçları ölçtüğümüz deneysel veriler açısından ele alınmıştır. Brillouin

bölgesinin merkezindeki fonon modlarının hesaplanan frekans değerleri deneysel verilerle uyum içerisindedir. $TlGaS_2$ Isı kapasitesinin teorik sıcaklık ilişkisi deneysel verilerle uyum içerisindedir.

BÖLÜM 2

KAYNAK ÖZETLERİ

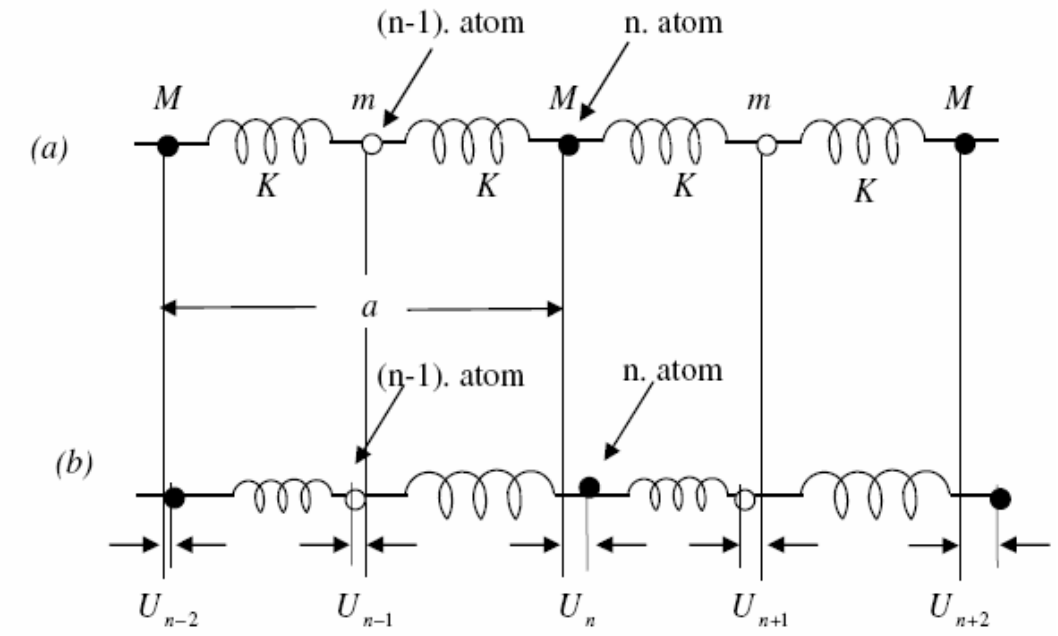
2.1. BİR BOYUTLU KRİSTALLERİN ÖRGÜ TİTREŞİMLERİ

2.1.1.İki Tür Atomlu Zincir

Şekil 2.1de görüldüğü gibi yay sabiti K olan özdeş yaylarla bağlanmış, kütleleri M ve m olan iki tür atom içeren bir zincir iyonik bir kristalin en basit modelidir. Burada sadece en yakın komşular arasındaki kuvvetlerin dikkate alınması varsayımı, iyonlar arasında uzun mesafeli bir doğaya sahip olan Coulomb etkileşmesi sebebiyle, iyonik kristaller için pek açıklayıcı değildir. Kristalde birden fazla türde atom olduğunda mümkün olan daha karmaşık hareketleri vurgulamak için, iki tür atomun zıt yönlerde yer değiştirdiği bir hareket şeklin b kısmında gösterilmiştir. Kristalin birim uzunluğunu (örgü sabiti) belirtmek için a kullanılmıştır. Yer değiştirmemiş atomlar arasındaki en yakın komşu mesafesi a/2 dir. Hareket denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$M\frac{d^2U_n}{d^2x} = K\left(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}\right) \tag{2.1}$$

$$M\frac{d^2U_{n-1}}{d^2x} = K\left(U_n - 2U_{n-1} + U_{n-2}\right) \tag{2.2}$$



Şekil 2.1. Yaylarla bağlı eşit olmayan iki kütle içeren bir zincir:(a) $x_n^0 = \frac{na}{2}$ denge konumlarında; (b) $x_n = \frac{na}{2} + U_n$ yerdeğiştirmiş konumlarda. Buradaki a, birim ilkel hücrenin boyudur.

Bu denklemi çözmek için, tüm atomların aynı A genliği ile salınım yaptığı bir dalga çözümünü deneriz. Böylece

$$U_n = Ae^{i\left(kx_n^0 - \omega x\right)} \tag{2.3}$$

Burada $x_n^0 = \frac{na}{2}$ yer değiştirmemiş atomik konumdur. Şimdi, iki tür atomun titreşimleri için bağıl genlik ve faz gibi bilinmeyen ilave bir büyüklük vardır. Bu gerçek, m kütleleri için aşağıdaki denklem yazılarak ifade edilebilir:

$$U_n = Ae^{i\left(kx_n^0 - \omega x\right)} \tag{2.4}$$

(Burada a, bağıl genlik ve fazı veren kompleks sayıdır.) Bu son bağıntıyı (2.1) ve (2.2) denklemlerinde yerine koyup, ortak çarpanları sadeleştirdiğimizde,

$$-w^2 M = 2K\left[\alpha\cos(\frac{1}{2}ka) - 1\right] \tag{2.5}$$

$$-\alpha\, w^2 m = 2K\left[\cos(\frac{1}{2}ka) - \alpha\right] \tag{2.6}$$

sonucuna varılır. Böylece (ω' nin k' ya göre fonksiyonu için) bir tek cebirsel denklem yerine, şimdi k' nın fonksiyonu olarak α ve ω için bir çift cebirsel denkleme sahip oluruz. Daha öncede olduğu gibi (2.6) denkleminde n' nin olmaması gerçeği, kabul edilmiş olan çözümün doğru olduğunu işaret eder. Denklem (2.6) aşağıdaki biçimde de yazılabilir:

$$\alpha = \frac{2K\cos(\frac{1}{2}ka)}{2K - w^2 m} = \frac{2K - w^2 M}{2K\cos(\frac{1}{2}ka)} \tag{2.7}$$

Bu denklemde içler dışlar çarpımı yaparak, 0 için aşağıdaki karesel denklem elde edilir.

$$mMw^2 - 2K(M+m)w^2 + 4K^2\sin^2(\frac{1}{2}ka) = 0 \tag{2.8}$$

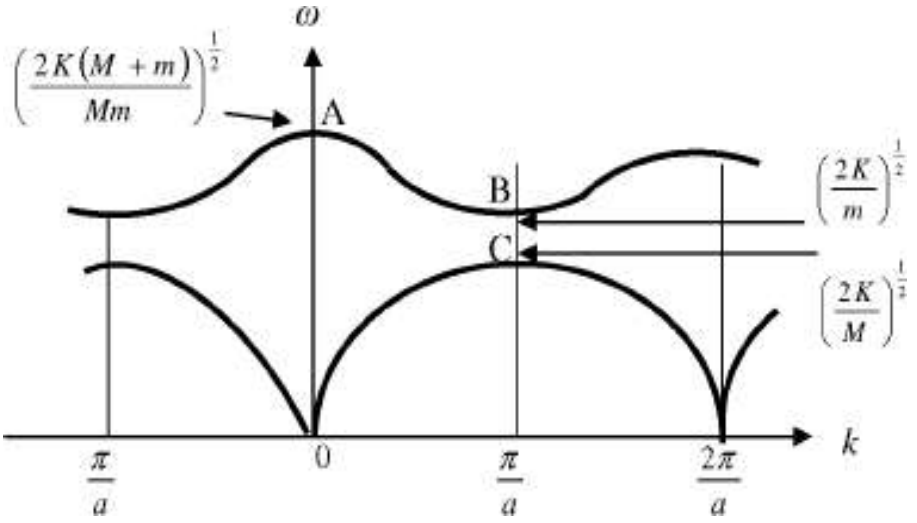
Bu denklemin çözümleri ise

$$w^2 = K\frac{(M+m)}{M\,m} \pm K\left[\left(\frac{M+m}{Mm}\right)^2 - \frac{4}{M\,m}\sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (2.9)$$

biçimindedir. Bu denklemin iki kökü aşağıdaki şekilde çizilmiştir. Her k değeri için **ω**' nın iki değeri olduğundan, dağılım bağıntısının iki dala sahip olduğu söylenir. Şekildeki üst ve alt dallar, sırasıyla Denklem (2.9)' daki + ve - işaretlere karşılık gelirler. İki tür atom içeren zincirlerin bir atom içeren zincirlerle şu özelliği paylaştığı görülür: Dağılım bağıntıları, k'ya göre 2π/a=2π (birim hücreye boyu) periyoduna sahip olacak şekilde, periyodiktir. Bu sonuç, birim hücre başına keyfi sayıda atom içeren bir zincir için de geçerlidir. Kristal *N* tane birim hücreden oluşursa, titreşimin *2N* tane normal kipini bulmayı ümit ederiz. Bu da toplam atom sayısı ve böylece hareket denklemlerinin (Denklem (2.1) ve (2.2)) toplam sayısıdır. Kristalin uçlarının bir halka oluşturacak biçimde birleştirilmesi, atomik yerdeğiştirmelerin periyodik sınır şartlarını $U_n = U_{2N+n}$ sağlamasını gerektirir. Bu da, bir tür atom içeren kristalde k'nın mümkün değerleri için aşağıdaki ifadeye götürür:

$$k = \frac{2\pi}{Na} \qquad (2.10)$$

Böylece $-\pi/a<k<\pi/a$ bölgesinde k' nın yine tam *N* tane izin verilmiş değerleri vardır. Önceki kesimde olduğu gibi k' ya $2\pi a$ ' nın herhangi bir tam katının eklenmesi, atomik yerdeğiştirmelerde herhangi bir değişiklik yapmaz ve izin verilen tüm hareketlerin bu aralıkta bulunan k değerleriyle tanımlanabileceği sonucuna varırız. Böylece dağılım bağıntısının iki dalı, beklendiği üzere *2N* tane normal kip içerir. A noktasında iki tür atom, kütle merkezleri durgun olacak biçimde, zıt fazda salınım yapmaktadır



Şekil 2.2. İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları.

B noktasında, daha hafif olan m kütlesi salınım yapmakta ve M kütlesi ise durgun kalmaktadır. C'de, M salınım yapmakta m ise durgun kalmaktadır. Şekil 2.2' deki O,A,B ve C noktaları yakınında Denklem (2.9) 'un yaklaşık çözümlerini incelemek bilgi verici olur.

$$ka \prec\prec 1 için, \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \approx \frac{1}{2}ka \quad ve$$

$$w^2 \approx \frac{K(M+m)}{M\,m}\left[1 \pm \left(1 - \frac{m\,M}{(M+m)^2}k^2a^2\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{2.11}$$

$$w^2 \approx \frac{K(M+m)}{M\,m}\left[1 \pm \left(1 - \frac{m\,M}{2(M+m)^2}k^2a^2\right)\right] \tag{2.12}$$

$$w^2 \approx \frac{2K(M+m)}{M\,m} \quad \text{veya } w^2 \approx \frac{2Kk^2a^2}{2(M+m)} \tag{2.13}$$

sonucuna varılır. ω 'nın bu değerlerini denklem (2.7) de yerine koyarak ve ka<<1 için cos(1/2 ka) =1 değerini kullanarak, bu duruma karşılık gelen *a* 'yı, $a \approx -\frac{M}{m}$ veya 1 biçiminde buluruz. İlk çözüm, Şekil1.2'deki A noktasına karşılık gelir. a'nın değeri, kütle merkezleri durgun olacak şekilde M ve m' nin zıt fazda salınım yapmalarına karşılık gelir ve böylece frekans 2K yay sabiti ve M*=Mm/(M+m) ile belirlenir. İkinci çözüm Şekil1 2.2' deki O noktası komşuluğundaki uzun-dalga boylu ses dalgalarını temsil eder. İki tür atom aynı genlik ve faz ile salınım

$$V_S = \frac{w}{k} = \alpha\left(\frac{K}{2(M+m)}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.14}$$

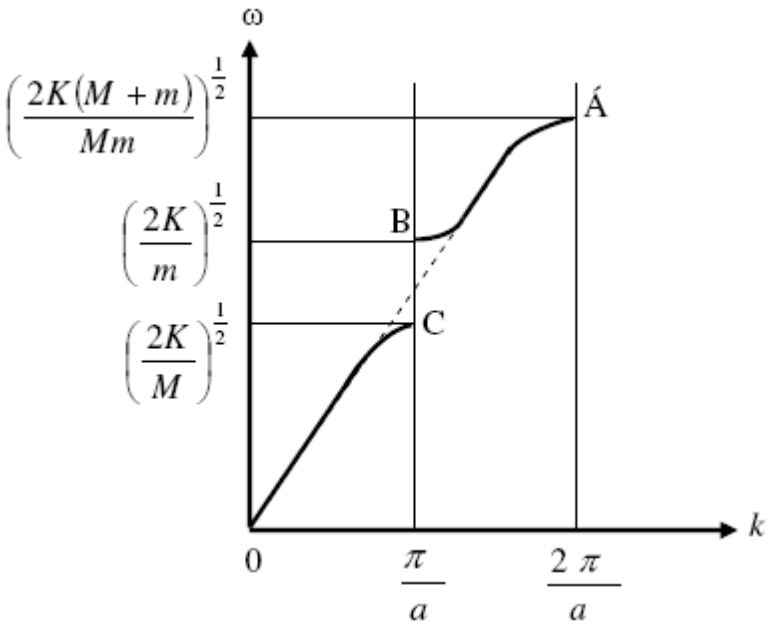
yaparlar ve ses dalgasının hızı denklemiyle verilir. Bu ses hızı, kristalin makroskopik esneklik özelliklerinden öngörülen yani $(C/p)^{1/2}$ ile uyumlu olmalıdır. (M +m)/a ve ka/2 değerlerinin sırası ile birim uzunluğun kütlesi ρ ve esneklik modülü C için, (C_p) ifadesinde yerine konması, bu uyumun var olduğunu doğrular. Denklem (2.9)' nin diğer yaklaşık çözümleri, $ka = \pi$ yani sin (½*ka)* = π için elde edilir. Bu durumda

$$w^2 = \frac{K(M+m)}{M\,m} \pm K\left[\left(\frac{M+m}{M\,m}\right)^2 - \frac{4}{M\,m}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.15}$$

$$w^2 = \frac{K(M+m) \pm K(M-m)}{M\,m} \tag{2.16}$$

$$w^2 = \frac{2K}{m} \text{ veya } w^2 = \frac{2K}{M} \tag{2.17}$$

ifadeleri yazılabilir. Denklem (2.7)' den faydalanarak bunlara karşılık gelen genlik oranları sırasıyla $a = \infty$ve $a = 0$ bulunur. Bu sınırda yarı dalgaboyu a' ya yani



Şekil 2.3. m M olması durumunda B ve C noktaları bir noktada birleşir ve dağılım bağlantısı kesikli çizgi yardımıyla gösterilir.

A" deki atomik yerdeğiştirmeler, Şekil 2.2' de görülen A noktasındaki atomik yerdeğiştirmelerle aynıdır. Aynı tür atomlar arasındaki mesafeye eşittir. İlk çözümde m salınım yapar ve M ise durgundur. (Şekil 2.2' de B noktası, M>m ise) Böylece frekans sadece m'ye bağlıdır. İkinci çözümde M salınım yapar ve m ise durgundur (Şekil 2.2' de C noktası). Burada sonuçlar bir önceki kısımdaki tek atom zinciri için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılırsa, Şekil 2.2' nin düşük frekans dalı Şekil1.3'ün $k<\pi/a$ bölgesinde ve yüksek frekans dalı ise Şekil1.3'ün $\pi a < k < 2\pi a$ bölgesinde çizilmiştir. Eğer m>M olmasına izin verilirse Şekil 2.2' deki B ve C noktaları bir araya gelir. Böylece iki atomlu bir örgünün kiplerinde k değerinin nasıl tahsis edileceği hakkında belli bir keyfilik vardır. Tek atomlu örgü ile en doğrudan kıyaslama Şekil 2.3.' deki gösterilen gösterimle elde edilir. Burada her k değeri için sadece bir ω vardır ve $-2\pi a < k \leq 2\pi a$ bölgesinde ise *2N* tane kip vardır. Bununla beraber Şekil 2.2.' de olduğu gibi her kipe mümkün olan en küçük k değerini tahsis etmek daha alışılmış bir durumdur. Şimdi $-\pi a<k\leq \pi a$

bölgesinde her dalda N tane kip olan iki dal vardır. Belirtilen bu son yaklaşım alışılmış olandır ve birim hücredeki atomların sayısından bağımsız olarak, k değerinin aralığı $2\pi/a$ (birim hücre kenar uzunluğu) olacak biçimde bir özelliğe sahiptir. En yakın komşu kuvvetlerin dikkate alındığı sınırlama kaldırıldığı zaman, dağılım bağıntısı Denklem (2.9) ile verilememesine karşın, dağılım bağıntısının doğası hakkında yukarıda çıkarılmış olan nitel sonuçların çoğu doğruluğunu korur. Özellikle dağılım bağıntısı, her ikisi de k uzayında $2\pi/a$ periyoduna sahip olacak şekilde periyodik olan iki dala sahiptir. Dallardan sadece biri, uzun dalga boyunda ($k< 0$ oldukça ω/k sabit), ses dalgalarının limit durumundaki biçimine sahiptir. Bu dal (Şekil 2.2.' deki alt dal), akustik dal olarak bilinir. Diğer dal ise optik dal olarak bilinir. $k >0$ oldukça bu dalda iki tür atomun titreşimleri zıt fazda olur. İyonik bir kristalde oluşan bu yük salınımları Şekil 2.2.' deki A noktasının frekansındaki elektromanyetik dalgalara kuvvetli bir çiftlenim oluşturur.

2.1.2. Üç Boyutlu Kristallerde Örgü Titreşimleri

Üç boyutlu bir kristalde, belli bir yöndeki örgü titreşim dalgaları için Şekil 2.2.' dekine benzer dağılım bağıntıları vardır. Dağılım bağıntısının herhangi bir dalı üzerine ω, k dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonudur.

Sadece bir atom içeren birim hücre için, üç boyutlu durumda özdeş atomlar için ortaya çıkan başlıca fark, dağılım bağıntısında üç tane dalın varlığıdır. Dalga sayısı $k \to 0$ oldukça her dal, mümkün üç ses dalgasından birisi olma eğilimi gösterir ve böylece üç dalın tümü akustiktir. Her dala eşlik eden örgü kiplerinin sayısı, bir boyutlu kristallerde olduğu gibi, N'dir ve bu da kristaldeki birim hücre sayısıdır.

Böylece toplam 3N tane kip vardır. Bu sebeple, beklenildiği üzere, kiplerin sayısı hareket denklemlerinin sayısına eşittir. İki atom içeren bir ilkel birim hücreli üç boyutlu kristal için üç tane akustik ve üç tane optik dal vardır. S atom içeren bir birim hücre için genel sonuç, üç tane akustik dal ve 3(s–1) tane de optik daldır. Dağılım bağıntısının herhangi dalına eşlik eden örgü kiplerinin sayısı, daima

birim hücre sayısına eşittir. Böylece kiplerin toplam sayısı kristaldekinin üç katıdır.

Üç boyutlu bir kristal içindeki atomların hareketinin belirlenmesi için şu yöntem izlenir. Atomun kütlesinin çoğu çekirdekte olduğu için bizi ilgilendiren 9 çekirdeğin hareketidir. Çekirdeğin büyük olan kütlesi problemin kavramsal ve matematiksel olarak basitleştirilebilmesi için adyabatik yaklaşımın yapılmasına izin verir. Bu yaklaşım elektronlarla çekirdeklerin hareketlerinin iyi bir yaklaşıklıkla birbirinden ayrılabileceğini savunur. Çekirdekler elektronlardan daha büyük kütleli oldukları için yavaş hareket ederler ve böylece elektronlar herhangi bir anda iken çekirdekler hemen hemen sanki anlık konumlarında durgunmuşçasına bir davranış biçimi gösterirler. Yani elektronik dalga fonksiyonunu, iyi bir yaklaşıklıkla, kendi anlık konumlarında sabitleştirilmiş olan çekirdekler için özdurum olarak düşünebiliriz. Çekirdekler hareket ettikçe bu dalga fonksiyonu değişen sınır şartlarına kendini düzgün olarak ayarlar, fakat öz hal olarak kalırlar. Sınır şartlarının böyle yavaş (ideal olarak sonsuz yavaş) bir perturbasyonu, adyabatik perturbasyon olarak adlandırılır. Böyle bir perturbasyonun kuantum durumları arasında geçişlere sebep olmaması kuantum mekaniğinin bir ilkesidir. Bir adyabatik perturbasyon sırasında dalga fonksiyonu ve enerji değişir, fakat kuantum durumu değişmez.

Bu bir katının enerjisinin hesaplanmasını iki safhaya ayırmamıza olanak verir. Önce $R_1, R_2, ..., R_N$ anlık konumlarında sabitleştirilmiş olan çekirdekler için $E_e(R_1, R_2, ..., R_N)$ $E_e(R_1, R_2, ..., R_N)$elektronik enerjiyi hesaplarız. Daha sonra, böyle hesaplanmış $E_e(R_1, R_2, ..., R_N)$ nin çekirdeklerin hareket etmelerine izin verilse bile, sistemin toplam enerjisine olan elektronik katkı olduğunu göstermek için yukarıda tanımlanan adyabatik yaklaşıklığı kullanırız. Böylece katının toplam enerjisi

$$E_{top} = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq 1}}^{N} \frac{Q_i Q_j}{|R_i - R_j|} + E_e(R_1, R_2, ..., R_N) \quad (2.18)$$

denklemiyle verilir. Burada P_i, M_i ve Q_i sırasıyla i. çekirdeğin momentumu, kütlesi ve yüküdür. Denklem (2.18)' teki ilk terim çekirdek kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdeklerin elektrostatik potansiyel enerjisi ve son terim elektronik enerjidir. $E_e(R_1, R_2, ..., R_N)$nin çekirdekler arasında ek bir potansiyel enerji olarak görünür. Örgü titreşimlerinin tam bir kuantum hesabına, çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi çözülerek başlanabilir. Denklem (2.18)' teki P_i momentumları yerine bunların kuantum mekaniksel işlemcileri - *ihV, konularak* elde edilen Hamiltoniyen kullanılır. Klasik işlem, Denklem (2.18)' deki son iki terim ile verilen $V(R_1, R_2, ..., R_N)$ potansiyelinde hareket eden N tane iyonun her biri için Newton yasasını yazarak yapılır.

Her iki süreçte ilerleme ancak harmonik yaklaşıklık yapılarak gerçekleştirilebilir. Burada $V(R_1, R_2, ..., R_N)$ potansiyeli çekirdeklerin denge konumlarından itibaren yerdeğiştirmelerine göre ikinci mertebeye kadar bir Taylor serisi olarak açılabilir. Denge konumunda potansiyel minimum olduğu için birinci mertebe terimler ortadan kaybolur. Yerdeğiştirmeye göre karesel olan terimler basit harmonik salınganların potansiyel enerjisine benzer. Her hangi bir kristal için $V(R_1, R_2, ..., R_N)$ potansiyelinin varlığı adyabatik yaklaşıklığın önemli bir sonucudur. Sadece asal gaz ve iyonik kristallerde $V(R_1, R_2, ..., R_N)$, atom çiftleri için atomlar arası potansiyellerin toplamı olarak yazılabilir.

2.1.2.1 Fononlar

Örgü titreşimlerinin enerjisi kuantalanmış bir büyüklüktür. Enerji kuantumu, elektromagnetik dalgalarda foton adıyla bilinir (Hook ve Hall, 1990). Kristaldeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Açısal frekansı $w$olan elastik bir kip n kuantum sayılı bir duruma uyarıldığında, yani n tane fonon olduğunda, enerjisi

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar w$$

dir. Normal kiplerimiz kristal boyunca yayılan düzlem dalgalardır. Bunlara karşılık fononlar yerelleşmiş parçacıklar değillerdir. .k momentumunun tam olarak bilindiği için belirsizlik ilkesi konumun belirlenemeyeceğini vurgular. Ancak foton ve elektronlarla olduğu gibi hafifçe farklı frekans ve dalga boylu kipleri birleştirerek oldukça yerelleştirilmiş olan bir dalga paketi oluşturulabilir.

Herhangi bir yerdeğiştirme sonucunda ortaya çıkan dalganın kristal içinde ilerlemesi fononlar ile gerçekleşir. Fononlar fotonlar gibi bozon olup, korunumlu değillerdir. Kristallerdeki ısı iletimi, elektron saçılımı ve pek çok diğer fiziksel olay sırasında fononlar ortaya çıkar veya mevcut fononlar yok olur. Bütün bu olaylarda örgü titreşimlerinin parçacık karakteri, dalga karakteri kadar önemlidir.

2.2. IŞIMA MADDE ETKİLEŞMELERİ

Elektromanyetik ışıma, hem dalga hem tanecik özelliğine sahiptir. İnterferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) davranışları dalga özelliğiyle açıklanır. Bir metal yüzeyinden ışıma ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay), ışıma enerjisinin bir madde tarafından absorpsiyonu (soğurulması) ve emisyonu (yayılması) olayları ışımanın tanecik özelliği (foton) ile açıklanır.
Bir maddenin rengi, o maddeden gözümüze ulaşan görünür bölgedeki elektromanyetik ışınlardır. Bu ışınlar, saydam maddeler için maddenin içinden geçip gelen, saydam olmayanlar için ise yansıyan ışınlardır.

2.2.1. Işımanın Absorbsiyonu

Kuantum kuramına göre atomlar, ancak elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri ile ilgili atomik spektrumlar belirlenmiştir. Atomlar, elektromanyetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçerler; bu geçişlerle ilgili olarak söz konusu atomun absorpsiyon spektrumları da belirlenmiştir.

Elektromanyetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçmiş olan atomlar, temel düzeye dönüş sırasında ultraviyole veya görünür bölge sınırları içinde ışıma enerjisi yayarlar (emisyon). Her atom için emisyon spektrumu da belirlenir.

Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller, bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar (moleküler emisyon). Atom spektrumlarından daha karmaşık olan moleküler spektrumlar da belirlenir.

Işımayı v hızıyla x doğrultusunda yayılan υ frekanslı basit bir dalga olarak alalım.

$$E = E_o e^{i2\pi\nu\left[t-\left(\frac{x}{\upsilon}\right)\right]} \tag{2.19}$$

Kompleks kırılma indisine sahip bir yarıiletkenin içerisinde yayılma hızı :

$$n_c = n - ik \tag{2.20}$$

boşlukta yayılma hızı , c ,

$$v = \frac{c}{n_c} \tag{2.21}$$

şeklindedir. Bu nedenle

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \tag{2.22}$$

yazılır. Elektrik alanda sıfır ve sonsuz frekanslar için dielektrik sabitleriyle, k sıfıra yaklaşırken optik modların limit değerlerinin ilişkisi

$$\frac{\varepsilon(w=0)}{\varepsilon(w=\infty)} = \frac{w_{LO}^2}{w_{TO}^2} \tag{2.23}$$

denklemindeki gibidir. Orandaki titreşimler, benzer atomik modlardan boyuna ve enine optik modlar içindir. Bu w_{LO} ve w_{TO} arasındaki bağıntının yalnızca makroskopik dielektrik sabiti ile belirlendiğini gösterir(Hook ve Hall 1999). Denklem (2.22)' i denklem (2.23) yerine yazılırsa ,

$$E = E_o e^{i2\pi\nu t} e^{i2\pi x n/c} e^{\pi\nu k x/c} \tag{2.24}$$

bulunur. Denklem (2.24)' daki son terim azalma faktörü'dür. σ iletkenliği ile materyalin içerisine x mesafesinde yayıldıktan sonra ışığın gücünün bir kısmı

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma E^2(x)}{\sigma E^2(0)} = e^{-4\pi\nu k x/c} \tag{2.25}$$

şeklinde gösterilir . α absorpsiyon sabitinin terimlerinde

$$\frac{P(x)}{P(0)} = e^{\alpha x} \tag{2.26}$$

yazılabilir. Buradan α için;

$$\alpha = \frac{4n\nu k}{c} \tag{2.27}$$

bulunur. Burada *k*, n_c ' nin sanal kısmı, soğurma katsayı olarak adlandırılır.

2.2.2. Işımanın Kırılması ve Yansıması

Işıma bir ortamdan ikinci bir ortama geçtiğinde kısmen yansır, kısmen de ikinci ortama geçer. İkinci ortamda ilerleyen ışımanın frekansı değişmez, ilerleme yönü ve hızı değişir. Işık demetinin bir ortamdan yoğunluğu farklı başka bir ortama geçerken yön değiştirmesine kırılma adı verilir. Kritik açının ölçülmesiyle her madde için farklı kırılma indisi belirlenmiştir.

μ geçirgenliğine sahip yüksüz homojen bir yarıiletkenin içerisine yayılan ışıma, dielektrik sabiti ε ve elektriksel iletkenlik σ Maxwell denklemlerine uygundur.

$$\nabla \times E = -\frac{\mu}{c}\frac{dH}{dt} \tag{2.28}$$

$$\nabla \times H = -\frac{4\pi\sigma}{c}E + \frac{\varepsilon}{c}\frac{dE}{dt} \tag{2.29}$$

$$\nabla \cdot H = 0 \tag{2.30}$$

$$\nabla \cdot E = 0 \tag{2.31}$$

Denklem (2.28) ve (2.29) birleştirildiğinde,

$$\nabla \times \nabla \times E = -\frac{\mu}{c}\frac{d}{dt}\left(\nabla \times H\right) = -\frac{\mu}{c^2}4\pi\sigma\frac{dE}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{d^2E}{dt^2} \tag{2.32}$$

elde edilir. Fakat $\nabla \times \nabla \times E = \nabla\left(\nabla \cdot E\right) - \nabla^2 E$ ve denklem (2.31) düşünüldüğünde,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = -\frac{\mu}{c^2}4\pi\sigma\frac{dE}{dt} + \frac{\mu\varepsilon}{c^2}\frac{d^2E}{dt^2} \tag{2.33}$$

yazılabilir. Denklem (2.29) üzerine denklem (2.33) uygulandığında

$$-\frac{(2\pi\nu)^2}{\nu^2} = i2\pi\nu\frac{\mu}{c^2}4\pi\sigma - \frac{\mu\varepsilon}{c^2}(2\pi\nu)^2$$

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} - i\frac{\mu 4\pi\sigma}{2\pi\nu c^2} \tag{2.34}$$

Bütün yarıiletkenler için μ=1 alınır. Denklem (2.34) tekrar yazıldığında

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} - i\frac{2\sigma}{\nu c^2} \tag{2.35}$$

elde edilir. Denklem (2.30) yazılırsa;

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{n_c^2}{c^2} = \frac{n^2}{c^2} - i\frac{2nk}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} \tag{2.36}$$

Elde edilir. Denklem (2.35) ve denklem (2.36)' nin reel ve sanal kısımları eşleştirilirse,

$$n^2 - k^2 = \varepsilon \tag{2.37}$$

$$nk = \frac{\sigma}{\nu} \tag{2.38}$$

yazılır. n ve k için çözüm yapılırsa,

$$n^2 - k^2 = (n+k)(n-k)$$

$$\varepsilon^2 = \left(n^2 + k^2 + 2nk\right)\left(n^2 + k^2 - 2nk\right) = \left(n^2 + k^2\right)^2 - (2nk)^2 == \left(n^2 + k^2\right)^2 - \left(\frac{2\sigma}{\nu}\right)^2$$

$$\left(n^2+k^2\right)=\left[\varepsilon^2+\left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2\right]^{1/2} \tag{2.39}$$

Denklem (2.37) ve (2.39) birleştirildiğinde

$$n^2=\frac{1}{2}\varepsilon\left\{\left[1+\left(\frac{2\sigma}{\varepsilon v}\right)^2\right]^{1/2}+1\right\} \tag{2.40}$$

$$k^2=\frac{1}{2}\varepsilon\left\{\left[1+\left(\frac{2\sigma}{\varepsilon v}\right)^2\right]^{1/2}-1\right\} \tag{2.41}$$

Yansıyan ışığın şiddeti, ışımanın yoğunluğu, normalle gelen için yansıtma sabiti etkisi,

$$R=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \tag{2.42}$$

ile verilir. k=0 olduğu zaman, yani saydam aralıkta

$$R=\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{2.43}$$

şeklindedir. Eğer n=0 ise R=1 olur ve yarıiletken tümünü yansıtır. Her iki durumda da hem k hem de n' nin 0 olmasını yada $\sigma=0$ olmasını gerektirir. Yani ortamda kayıplar oluşmaz. Eğer $\sigma\neq 0$ ise materyal ne yansıtır ne de geçirir ve ışıma ifadeleri kaybolur. Denklem (2.27)' da, soğurma sabitinde bu açıkça görülür. Böylece

$$k = \frac{c\alpha}{4\pi\nu} \tag{2.44}$$

ya da denklem (2.39)'dan *k*' nın değeri yerine konursa

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \tag{2.45}$$

elde edilir.

2.2.3. Işımanın Saçılması

Fotonun parçacıklara çarparak yön değiştirmesine saçılma adı verilir. Çözünmüş moleküller veya çok atomlu iyonlardan saçılması Rayleigh saçılmasıdır.

Boyutları dalga boyundan önemli ölçüde daha küçük olan molekül veya molekül yığınlarının oluşturduğu saçılmadır, şiddeti ise dalga boyunun dördüncü kuvvetinin tersine, saçan parçacıklan boyutuna ve parçacıkların polarlanabilme ölçüsünün karesine bağımlıdır. Rayleigh saçılmasının her gün görülen sonuçlarından birisi, görünen spektrumda kısa dalga boylarının daha çok saçılmasından oluşan mavi gök rengidir.

Parçacıklarla etkileşen dalga boyunun, ışığı saçan moleküllerin titreşim enerji düzeylerine göre değiştiği saçılma türü Raman saçılmasıdır. Raman saçılmasının, diğer saçılma türlerinden farkı saçılan ışının bir bölümünün kuvantlaşmış frekans değişimlerine uğramasıdır. Bu değişimler, polarizasyon süreci sonunda moleküllerdeki titreşim enerji geçişleriyle meydana gelirler.

2.2.4. Işımanın Polarizasyonu

Işık dalgası, genellikle her düzlemde ilerleyen dalgaların karışımıdır. Tek bir düzlemde ilerleyen ışık dalgasına düzlemsel polarize ışık denir. Düzlemsel polarize ışık ile asimetrik ve ışığı absorplamayan maddeler etkileştiği zaman, polarize ışığın düzlemi sağa veya sola açı değiştirir.

2.3. KRİSTAL YAPI

Kristal, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların, ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile oluşur. 18. yüzyıldan itibaren epeyce çalışmalar yapılmış olmakla beraber kristal yapının anlaşılabilmesi, ancak, 1912' de Max von Laue' nin X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğradığını bulmasından sonra mümkün olmuştur. Daha sonra Sir Laurence Bragg ilk kez X-ışınlarından yararlanarak kaya kuzu kristalinin yapısını analiz etmiş ve kristalin atomik yapısı ile ilgili önemli bir adımı atmıştır. Böylece araştırmacılar kristali oluşturan en küçük birim olan birim hücreyi ve bunun uzayda yayılarak ne şekilde kristali oluşturduğunu anlamak imkanını bulmuşlardır. İlk başlarda X-ışınlarile başlatılan bu çalışmalar daha sonra nötron ve elektron kırınımı çalışmaları ile devam ettirilmiş ve bu şekilde minerallerin, metallerin, besin maddelerinin, ilaçların, fiber ve plastik türü maddelerin yapısının ortaya çıkarılması sağlanmıştır.

Kristaller üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan bir desenin atomlarından oluşmuş bir katıdır. Bir örgüdeki kristalin özelliklerini taşıyan en küçük birime birim hücre denir. Birim hücre üç boyutta kendini tekrar ederek kristal yapıyı oluşturur. Birim hücrenin yerleştiği noktalar bir örgü oluşturur. Örgü, uzayda her noktası belirli sınırlara sahip noktalar dizisidir. Birim hücrenin büyüklük ve biçimi üç vektörle tanımlanır Orijin olarak alınan bir köşeden hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılan **a**, **b** ve **c** vektörleri çizilir. Bu eksenlerin uzunluklarına (a,b,c) ve aralarındaki açılara (α,β,γ) örgü sabitleri veya birim hücre parametreleri denir.

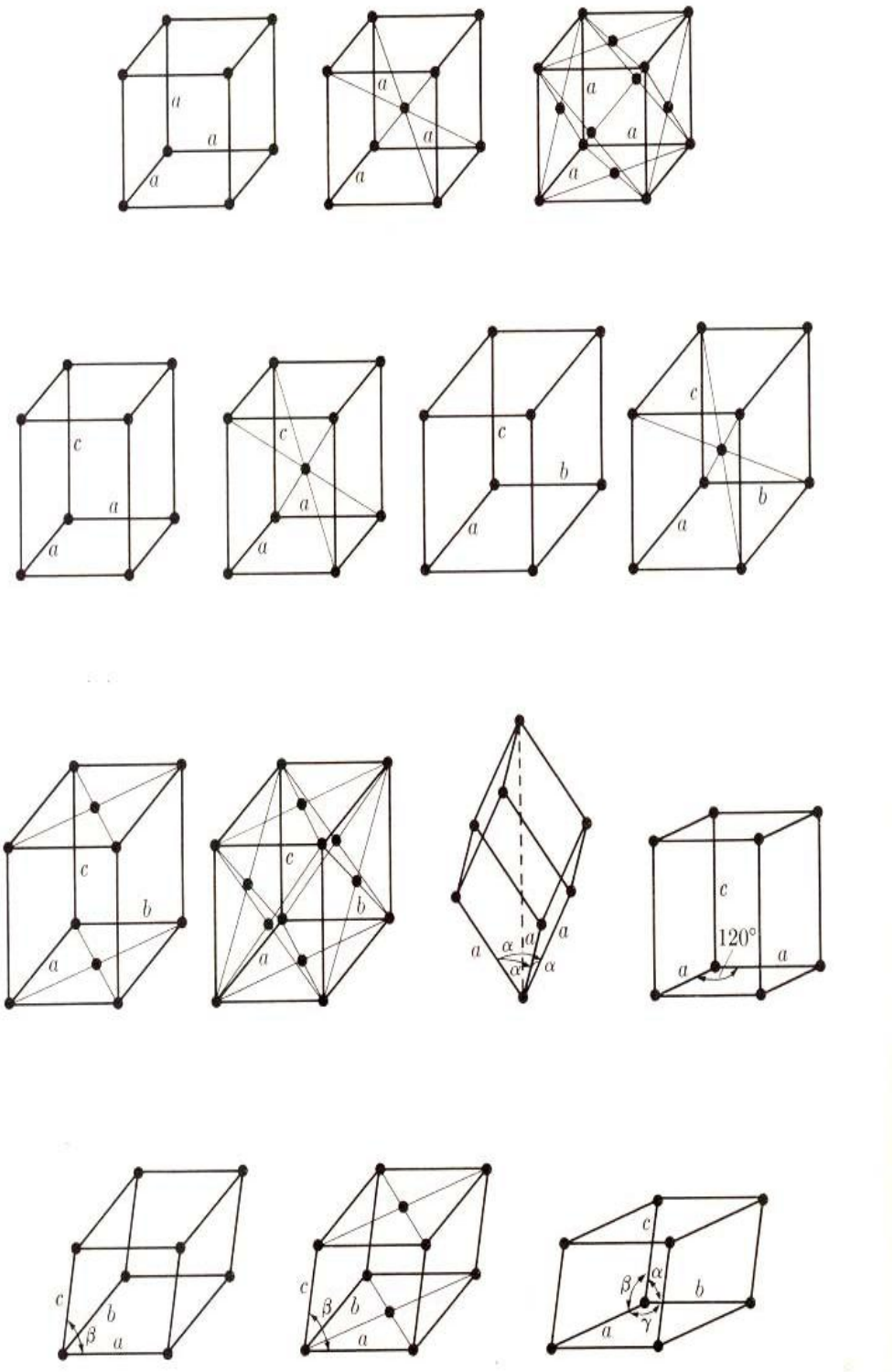
2.3.1.1. Kristal Sistemleri

Birim hücre parametrelerinin tüm olası değerleri dikkate alındığında yedi tane farklı kristal sistemleri elde edilir. 1848 de Bravais kristal sistemleri ve bunlar

içerisindeki atomların olası konumlarını dikkate alarak 14 mümkün örgü olduğunu göstermiştir. Bunlar literatürde Bravais örgüleri olarak bilinir.

Tablo 2.1. Kristal sistemleri

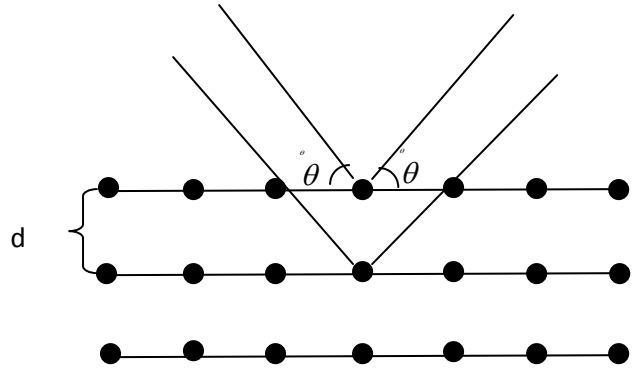
SİSTEM	Eksen uzunlukları ve açılar	Bravais Örgüsü
Kübik	$a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^0$	Basit Cisim merkezli Yüzey merkezli
Tetragonal	$a=b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^0$	Basit Cisim merkezli
Ortorombik	$a\neq b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^0$	Basit Cisim merkezli Taban merkezli Yüzey merkezli
Rombohedral	$a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq90^0$	Basit
Hexagonal	$a=b=c$, $\alpha=\beta=90^0$, $\gamma=120^0$	Basit
Monoklinik	$a\neq b\neq c$, $\alpha=\gamma=90^0$, $\beta\neq90^0$	Basit,Taban merkezli
Triklinik	$a\neq b\neq c$, $\alpha\neq\gamma\neq\beta\neq90^0$	Basit



Şekil 2.4. Bravais örgüleri

2.3.1.2 Ters örgü kavramı ve Bragg şartı

Bir kristal örgü içinde, her bir rasyonel düzleme bir nokta karşılık getirilerek kurulan noktalar kümesine Ters Örgü denir. Bir kristal üzerine düşen X- ışınları demeti kristal içindeki tüm atomların elektronları tarafından saçılır. Saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturabilmesi için yapı faktörünün sıfırdan farklı olması, dolayısı ile atomların uygun konumda bulunarak saçılan ışınlar arasındaki faz farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Şekil 3.3' den de görüleceği gibi;



Şekil 2.5. Kristal düzlemlerinden ışınlarının yansıması

$$dSin\theta+dSin\theta=n\lambda$$

$$2dSin\theta=n\lambda \qquad (2.46)$$

ifadeleri elde edilir. Bu denkleme Bragg yasası denir. Burada, λ ışığın dalga boyu, n kırınımın mertebesi ve θ Bragg saçılma açısıdır.

2.3.1.3 Ters Örgü

Her kristal yapısına bağlı olarak iki örgü vardır: kristal örgüsü ve ters örgü. Ters örgü, örgü periyodikliği ile birlikte verilen Fourier serisi ve Fourier dönüşümlerinin, izin verilen dalga vektörü değerlerini temsil eder.

$$f(\vec{r}) = \int d^3k \; f(\vec{k}) \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{\sqrt{2\pi}} \tag{2.47}$$

Burada $f(\vec{k}), f(\vec{r})$ ' nin Fourier transformudur. Denklem (2.47) herhangi bir $\vec{T}$ örgü ötelemesi altında yazılır ise

$$f(\vec{r}+\vec{T}) = \int d^3k \; f(\vec{k}) \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{T})}}{\sqrt{2\pi}} \tag{2.48}$$

şeklinde olur. Denklem (2.47) ve (2.48)' ün eşit olması gerekmektedir. Bunun için $e^{(i\vec{k}\vec{T})} = 1$ sınırlandırması getirilir. Bu sınırlandırma ile sadece belli bir $\vec{k}$ vektörüne izin verilmektedir. Sınırlandırmayı sağlayan vektörler ise $\vec{k}.\vec{T} = 2\pi n$ olacaktır. Sonuç olarak $\vec{k}$ vektörü ters örgü vektörüdür ve $\vec{G}$ ile sembolize edilir.

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \tag{2.49}$$

Burada h, k, l tam sayılardır ve $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgü vektörleridir. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleri cinsinden ters örgü vektörleri

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)},$$
$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \qquad (2.50)$$
$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

şeklinde verilir. Denklem (2.50)' deki ifadelerin paydaları birim hücrenin hacmidir ve normalizasyon sabiti olarak etki eder. Ters örgü vektörlerinin boyutu (1/uzunluk) tur.

2.3.1.4 Wigner-Seitz Hücresi

Wigner-Seitz hücresi örgünün tam simetrikligini gösteren ilkel bir hücredir. Ters örgü uzayında Wigner-Seitz hücresi, Brillouin bölgesine karsılık gelmektedir. Brillouin bölgesi sınırlarında Bragg saçılma şartı sağlanmalıdır.

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \qquad (2.51)$$

Burada $\vec{k}'$ saçılan dalganın dalga vektörü, $\vec{G}$ ters örgü vektörüdür. Her iki tarafın karesi alınırsa

$$k'^2 = k^2 + 2\vec{k}.\vec{G} + G^2 \qquad (2.52)$$

olur. Dalganın esnek saçıldığını kabul edersek $k'^2 = k^2$ olacaktır ve Denklem (2.52) $2\vec{k}.\vec{G} = G^2$ haline gelir. Sonuç olarak, eğer $\vec{G}$ bir ters örgü vektörü ise ve $-\vec{G}$ de öyle ise denklem şu sekilde yazılabilir.

$$2\vec{k}.\vec{G} = G^2 \qquad (2.53)$$

Denklem (2.53)' nin geometrik yorumu, eğer $\vec{k}$, örgü vektörü $\vec{G}$'yi dik olarak ikiye bölen düzlemde bulunuyorsa saçılma sartları sağlanıyordur şeklinde olacaktır.

2.3.2. Bridgman Stockbarger Methodu ile Kristal Büyütme

GaSe ve GaS, galyumun yarı iletken bilesenleri arasında en umut verici materyallerdir. Tabakalar arasındaki zayıf bağlanmalardan dolayı 0001 yarık düzlemi boyunca mükemmel bir şekilde tabaka yapısında kristalize olurlar. Bridgman Stockbarge yöntemiyle kristal büyütme esnasında kullanılan ampullerin sivri uçlu, yuvarlak ve düz sekilde üç farklı taban şekli vardır. Bunlar kullanımdan önce temizlenirler, %50 lik HF ile içinde oyulurlar, sonrada %37 lik HCl ile işlemden geçirilirler. Su ile yıkanırlar ve saflaştırılmış yüksek sıcaklıktaki suda kaynatılırlar. Son olarak ampuller 1000 C derecede vakumla ısıtılır, yüklenir ve yarıkları doldurulur. Burada dikey iki bölgeli boru şeklinde kazan kullanılmıştır. Bağımsız ısıtılmış bu iki bölgedeki sıcaklık otomatik kontroller tarafından kontrol edilir. Ve ± 1°C derecede sabit tutulur. Eğer ampulün çapı 10mm den küçük ve fırın içindeki hareketinin hızı 1.5mm/saat oldugunda mükemmel ve yönelimli bir kristal elde edilir. Bu mükemmellik ve yönelim taban biçimine ve kazanın içindeki yönelime de bağlıdır. Bu kristalleri elde etmek için en uygun olan sivri ve düz tabanlı ampullerdir.

2.3.3. Yarıiletkenlerin Yapısı

İletken bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar, normal halde yalıtkandırlar. Ancak ısı, ışık ve magnetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans elektronu serbest hale geçer, yani iletkenlik özelliği kazanır. Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanması geçici olup, dış etki kalkınca elektronlar tekrar atomlarına dönerler. Tabiatta basit eleman halinde

bulunduğu gibi laboratuarda bileşik eleman halinde de elde edilir. Yarı iletkenler kristal yapıya sahiptirler. Yarıiletkenlerde en temel özellik atomların 4 bağ yapmasıdır. Dört bağ yapması kararlı bir yapı gösterdiği anlamına gelir. En genel yarıiletken malzeme Silisyumdur. 4B grubu bir element olması Si nin 4 bağ yapması anlamına gelir Germenyum da 4B grubu bir elementtir ve Si ile aynı kristal yapı gösterir. Bu elementlerin kristal yapısı elmas kristal yapısındadır.

Yarıiletkenler, metallerden yalıtkanlara uzanan genis bir bölgeyi kapsar ve çok çesitli uygulama alanları vardır. Yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklıgında 10^{-2}-10^{9} Ωcm aralığındadır. Bu aralık iyi iletkenler için 10^{-6} Ωcm ve yalıtkanlar için 10^{14}-10^{20} Ωcm dir. Mutlak sıfırda yarıiletken maddelerin saf kristalleri yalıtkan özelliği gösterir. Yarıiletken olma özelliği ise malzemenin çesitli şekillerde uyarılması, örgü kusurları veya kimyasal düzende meydana gelen değişiklikler sonucu ortaya çıkar. Bu tür malzemelerin elektriksel iletkenliği, sıcaklığa sıkıca bağlıdır. Sıcaklık yükseldiğinde, yarıiletken malzemelerin özdirençlerinin küçülmesi karakteristik bir özellikleridir.

Yarıiletken tipleri çok çesitli olmakla beraber önemli olanları asağıdaki gibi sıralayabiliriz:

i) Elementsel Yarıiletkenler: Ge ve Si gibi aynı atomdan olusan yarıiletkenlerdir. Atomlar kovalent bağlarla birbirlerine bağlanmıslardır.

ii) Bilesik Yarıiletkenler: İki veya daha çok elementten meydana gelen yarıiletkenlerdir. Bilesik yarıiletkenlerde, elektronegatiflikteki farklılıktan dolayı kristal bağlanma iyonik ve kovalent bağlanmanın bir kombinasyonudur. Örneğin GaAs ve InP.

iii) Alaşım Yarıiletkenler: Bilesiğe belirli miktarda farklı bir elementin katılmasıyla olusturulan üçlü yada dörtlü yarıiletkenlerdir. Bunlarda bant yapısı, örgü sabiti gibi fiziksel özellikler kendisini meydana getiren ikili yarıiletkenden farklıdır. Örneğin $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, $Al_xGa_{1-x}As$ gibi. Burada indisler alasımı meydana getiren element oranlarını gösterir.

Yarıiletkenlerde, yabancı madde konsantrasyonu arttıkça özdirenç küçülür. Metallerde ise saflık arttıkça özdirenç küçülmektedir. Yarıiletken malzemeler, elementlerin periyodik cetveldeki konumuna bağlı olarak benzer davranıslı gruplara ayrılırlar.

• Periyodik cetvelin IV. grubundaki elementler, en iyi bilinen yarıiletkenlerdir. Bunlar C, Si ve Ge'dur. Bu elementlerden özellikle Si ve Ge üzerinde yoğun çalısmalar yapılmıs ve elektronik teknolojisinde genis kullanım alanları bulmustur.

• III-V grubu bilesikleri, yarıiletkenlerin önemli bir sınıfını olusturur. Bu grubun en iyi bilinen bilesikleri GaAs, InSb, GaP, InAs, GaSb'dir. Bilesikler cinko-sülfit yapıda kristallesirler. Bu gruptaki bağlanma tam olarak kovalent değildir. Bilesikteki iki element farklı olduğundan, bağ boyunca elektronların dağılımı simetrik olmaz. Bundan dolayı yük yoğunluğu atomların büyügüne dogru kaymıs durumdadır. Bu nedenle atomlardan biri net bir elektrik yük fazlalığı tasır ve bağdaki elektronların dağılımı negatifligi fazla olan atoma dogru kayar. Burada atom basına aktarılan yük etkin yük olarak bilinir ve bu yük aktarması III-V grubundaki bağlanmaya iyonik bir görünüm kazandırır. Bu gruptaki bağlanmalar, kovalent ve iyonik bilesenlerin karısımıdır ve grup bilesikleri polar kovalent karaktere sahiptir.

• II-IV grubu bilesiklerine örnek olarak CdS ve ZnS verilebilir. Bu bilesikler çinkosülfit yapıda kristallesirler. Bu grupta yük aktarımı III-V grubundakinden daha büyüktür. Bileşikteki iyonik katkı daha büyük ve polar karakter daha güçlüdür.

2.3.4. Yüzey geometrisi

Bir yarıiletken kristalde, tabakaların periyodik bir sekilde sonsuza kadar devam ettiğini düsünelim. Kristal, Miller indisleri (hkl) ile belirlenmis bir tabakadan kesilsin. Bu sekilde elde edilen yapıya bulk kristal yapı denir ve böyle bir yüzey ideal yüzey olarak adlandırılır. Yüzey için yapılacak örgü hesaplamaları bulk ile benzerlik göstermektedir. Öncelikle ters örgü vektörünü yazalım;

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{b}_j \qquad (2.54)$$

Burada m_j pozitif veya negatif tam sayı olabilir. $\vec{b}_j$ ise ters örgünün ilkel dönüsüm vektörleridir. Normal örgü ve ters örgüde birim hücrelerin hacmi

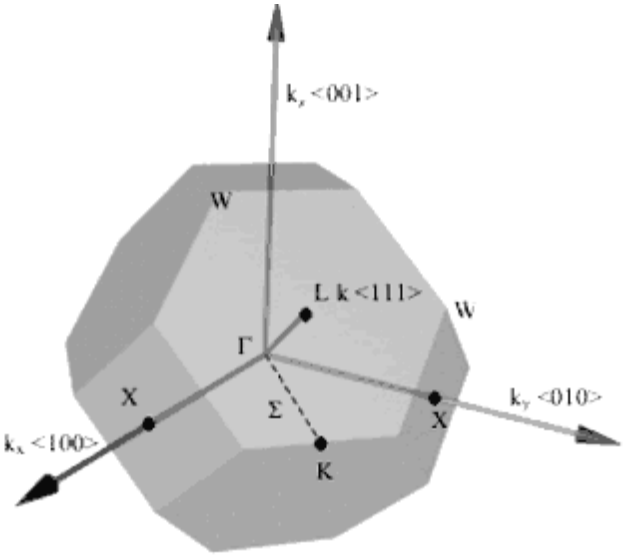
$$\Omega = \vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \Omega^1 = \vec{b}_1(\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \tag{2.55}$$

şeklindedir. Denklem (2.54) ve (2.55)' dan yararlanarak fcc yapının ters örgü ilkel dönüşüm vektörleri

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi(-1,1,1)\,, \\ \vec{b}_2 &= 2\pi(1,-1,1)\,, \\ \vec{b}_3 &= 2\pi(1,1,-1) \end{aligned} \tag{2.56}$$

şeklinde yazılır. Buradan fcc örgünün ters örgüsünün cisim merkezli olduğu görülmektedir. Yapının 1. Brillouin bölgesi Sekil 3.4' de verilmistir. Bölgedeki temel simetri yönelimleri Γ-X, Γ -L ve Γ -K doğrultularındadır.

$$\begin{aligned} \Delta &= \Gamma(0,0,0) - X\left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right) \\ \Lambda &= \Gamma(0,0,0) - L\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) \\ \Sigma &= \Gamma(0,0,0) - K\left(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, a\right) \end{aligned} \tag{2.57}$$



Şekil 2.6. fcc kristal yapının Brillouin hücresi ve temel simetri yönelimleri

2.3.4.1. (001) Yüzeyinin Brillouin Bölgesi

(1x1) için gerçek uzay örgüsü ilkel vektörleri

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-1,1,0), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,1,0) \tag{2.58}$$

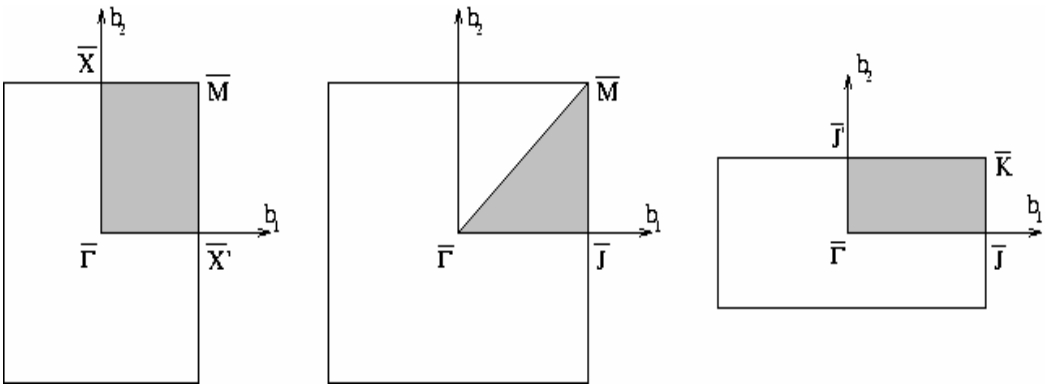
şeklindedir. Burada a örgü sabitidir. Ters örgü ilkel dönüsüm vektörleri asağıdaki gibi yazılabilir.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0) \tag{2.59}$$

Yüzeyin ters örgüsünün ilkel birim hücresi $\vec{b}_1 ve \quad \vec{b}_2$' nin belirlediği alandır. (1x1) yapı için (001) yüzeyinin birim hücresi şekil 3.5.a' da verilmistir. Burada taranan simetri noktaları

$$\overline{\Gamma} = (0,0),\ \overline{J} = \left(\frac{1}{2},0\right), \overline{M} = \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right) \tag{2.60}$$

şeklinde verilir.



Şekil 2.7. fcc yapıda (1x1) yüzey birim hücresi için a. (110), b. (001) yüzeyleri ve c. (1x2) yeniden yapılanma için (001) yüzey Brillouin bölgeleri.

(1x2) yapı için aynı işlemler yapılırsa, yüzeyin gerçek uzay örgüsü

$$\vec{a}_1 = a(-1,1,0), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,1,0) \tag{2.61}$$

Buradan ters örgünün ilkel dönüşüm vektörleri bulunursa

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \tag{2.62}$$

şeklinde olur.

(1x2) için yüzeyin ilkel birim hücresi şekil 3.5b' de verilmiştir. Bu yapı için taranan simetri noktaları aşağıdaki gibidir (Srivastava 1997).

$$\overline{\Gamma} = (0,0),\ \overline{J} = \left(\frac{1}{2},0\right), \overline{K} = \left(\frac{1}{2},\frac{1}{4}\right), \overline{J}' = \left(0,\frac{1}{4}\right) \tag{2.63}$$

2.3.5. AtomlarArası Kuvvetler

Tüm katılarda atomun bağlanma enerjisi, atomik elektronların enerjisindeki, komşu atomların yakınlığından ileri gelen, bir azalmadan kaynaklanır. Tüm bağlanmalar, çekirdekler ve Schrödinger denklemine uyan elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşmenin bir sonucudur. Atomların dıs elektron yörüngeleri arasındaki iliskiler, atomlar arası elektron transferi ile olusan kuvvetler (kimyasal baglar) atomları birbirine baglar. Kimyasal baglar sonucunda atomlar bir arada ve düzenli olarak tutularak belli bir geometri olustururlar. Minerallerdeki sertlik, dilinim, erime, elektriksel ve ısısal iletkenlik gibi fiziksel özellikler elektriksel bagların cinsine baglıdır. Bag kuvvetlendikçe kristalin sertligi artar, erime noktası yükselir, ısısal genlesme katsayısı küçülür.

2.3.5.1. Van der Waals Bağlanma

Van der Waals bağlanmanın en basit türleri asal-gaz katılarıdır. Birbirinden uzak mesafelerde olan atomlar arasındaki çekim kuvveti, küresel simetriye sahip olan atomların bile değişen bir elektrik dipol momente sahip olmalarından kaynaklanır. Bu diğer atomda bir dipol moment oluşturur ve daha sonra bu iki dipol moment birbirini çeker. Bu çekici kuvvet, van der Waals veya London kuvvet olarak binir. Atomlar arasındaki mesafenin daha yakın olduğu hallerde kendini hissettirici itici kuvvet, iki atomun dış elektron kabuklarının çakışmasından ileri gelir. Bu itmeye önemli bir katkı, iki elektronun aynı kuantum durumunu işgal etmesini önleyen Pauli ilkesinden kaynaklanır. Dolu kabukların çakışması, bu koşula uymak için, elektronların yüksek atomik enerji seviyelerine çıkmaları anlamına gelir. İtici kuvvet, çakışma arttıkça çok hızlı bir şekilde artar ve bu da, asal-gaz atomlarının niçin birbirini çeken sert küreler gibi davrandıklarını ve sıkı-paket yapılar oluşturduklarını açıklar.

2.3.5.2. İyonik Bağlanma

İyonik bağlanma zıt yüklü iyonların elektrostatik etkileşmesi sonucunda ortaya çıkar. Bu yüzden iyonik bağlanma ile ortaya çıkan kristaller de artı ve eksi iyonlardan oluşurlar. İyonik bağlanmada bir araya gelen atomların elektrostatik yük dağılımları küresel simetri gösterirler ancak komşu atomlarla etkileştikleri bölgelerde simetrinin bozulduğu görülür. İyonlar bir araya gelerek kristali oluştururken, o şekilde bir araya gelirler ki, aralarındaki çekim kuvveti, iyon korları arasında kısa uzaklıklarda ortaya çıkan itici kuvvetlerden çok büyük olsun. İşte bu bir araya geliş şekli kristal yapı içerisinde atomların birbirine göre konumlarını yani kristalin yapısını oluşturur. Bu tür bağlanma ile oluşan kristaller için de van der Waals kuvveti söz konusudur, ancak ortaya çıkan esas kuvvet

elektrostatik kuvvetin yanında yüzde 1 veya 2 oranında bağlanmaya katkıda bulunur.

2.3.5.3. Kovalent Bağlanma

Elmas, silisyum ve germanyum gibi kovalent bağlı kristallerde, bağlanma enerjisi atomlar arasında değerlik elektronlarının paylaşılmasıyla ilgilidir. İki atomun birer elektronu bağlanma olayında rol alacak şekilde iki elektron eşit bir şekilde paylaşılır. Simetri nedenleri, bunun böyle olabilmesi için, atomların özdeş olması gerektiği akla gelir. Bu durum yarıiletken bileşikler için böyle değildir. Paylaşılmış olan elentronlar, III. Grup elementinden çok V. Grup elementine daha yakın bulunurlar. Böyle malzemelerdeki kovalent bağlar, eşit olarak paylaşılmış elektronlara sahip saf bir kovalent bağ ile bir elektronu tümüyle bir atomdan diğerine geçmiş saf bir iyonik bağ arasında, ara bir karaktere sahiptir. Bir bağın iyonik olma ölçüsü, bağa eşlik eden elektrik dipol momentini, saf bir iyonik bağın dipol momentinin bir kesri cinsinden ifade ederek bulunabilir. Bu elektronlar iki atomun bağlanma bölgesinde yer alırlar ve spinleri birbirine paralel olamaz. Bu tür bağlanma organik kimyada incelenen klasik elektron-çifti bağlanma şeklidir. Bir kovalent bağ için bir elektron çiftinin varlığı gerekli olduğu için, bir atom genellikle değerlik elektronlarından daha fazla kovalent bağ oluşturamaz. Atom başına düşen bağ sınırlı sayıda olduğu için, kovalent bağlanmanın doygun olduğu söylenir.

2.3.5.4. Metalik Bağlanma

Metalik bağlanmada atomlar, ya da artı iyonlar, bir elektron bulutuna batırılmış gibi bir arada tutulurlar. Serbest elektronların içerisine batmış gibi duran artı iyonlar, böylece komşularına, aralarındaki elektron aracılığı ile eşit şekilde bağlanmış olurlar. Oluşan elektron bulutu genelde metal atomlarının en dış

yörüngelerindeki tek atomlarından oluşur. Metal iyonlarının bu şekilde bir elektron gazı içerisinde bulunması düşüncesi ilk kez Drude (1902) ve Lorentz (1916) tarafından geliştirilen serbest elektron teorisi ile ortaya atıldı. Metallerin optik özellikleri de bu model yardımı ile açıklanabilir. Bilindiği metaller optik olarak yansıtıcı ve ışığı geçirmeyen bir yapıya sahiptir. Herhengi bir metal kristali üzerine ışık ışınları düşürüldüğünde, metal içerisindeki serbest elektronlar gelen ışının değişken elektrik alanı ile titreşim yapmaya başlarlar ve gelen enerjiyi her dalga boyunda emerler(absorbsiyon) böylece metal ışığa karşı geçirmez bir özellik gösterir. Metal elektronlarının gelen titreşimleri emdikten sonra tekrar yansıtmaları da yansıma olayını açığa çıkarır. Serbest elektronların varlığı teorik olarak düşünüldükten sonra, Tolman ve Stewart (1917) tarafından deneysel olarak da gösterilmiştir.

Metalik bağlanmada atomlar sıkı paketlenmiş bir düzen içerisindedirler ve bu yüzden saf metaller çok basit kristal yapıları gösterirler.

2.3.5.5. Hidrojen Bağlanma

Hidrojen bağlanma, genellikle bir hidrojen atomunun bir ölçüde bir molekülün pozitif yüklü bir bölgesi olmasından kaynaklanır. Bu elektrostatik etkileşmeyle, diğer molekülün negatif olarak yüklü bölgesine zayıf bir bağ oluşturur. Hidrojen bağlanma buz ve pek çok organik katıda önemlidir. DNA molekülünün sarmal biçimi, aynı uzun molekülün farklı kısımları arasındaki hidrojen bağlanmasından ileri gelir.

2.3.5.6. Karışık Bağlanma

Aynı katı içinde birden çok bağlanma türü beraberce var olabilir. Pek çok organik katıda bulunan kovalent bağlı moleküller arasındaki kuvvetler de, köken

bakımından asal-gaz atomları arasındaki kuvvetlere benzerler. Bazı durumlarda moleküller sürekli bir elektrik dipol momente sahip olurlar, bu da değişen dipol momentlert için elde edilen $\frac{1}{R^6}$ ‘ dan daha çok $\frac{1}{R^3}$ olarak değişen bir çekici potansiyelin doğmasına neden olur.

2.4. OPTİK ÖZELLİKLER

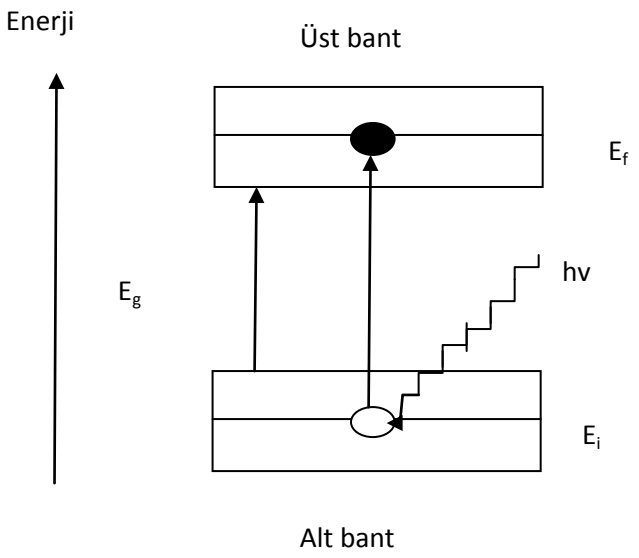
2.4.1. Soğurma

Yarıiletkenler, morötesi, görünür bölge veya kızılötesine yakın spektrum bölgelerinde temel soğurma sınırına sahiptirler. Soğurma sınırının nedeni, malzemenin temel bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir maddenin bantları arasında elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır.

Şekil 2.8.’ de bir yarıiletkene ait iki ayrı bandın oldukça basitleştirilmis enerji diyagramı gösterilmektedir. Bantlar arasındaki enerji boşluğu yasak enerji aralığı olarak adlandırılır ve Eg olarak gösterilir. Seçim kurallarına bağlı olarak bantlar arası optik geçiş mümkündür. Geçiş esnasında, bir elektron düşük enerjili banttan yüksek enerjili banda foton soğurarak atlar. Bu geçiş sadece, düşük enerjili bandın ilk durumunda bir elektron varken meydana gelir. Pauli dışlama prensibi ise, üst enerji bandındaki son durumun bos olmasını sağlar. Şekil 2.8.’de gösterilen bantlar arası geçislere enerji korunum kuralı uygulanırsa,

$$E_f = E_i + h\nu \tag{2.64}$$

eşitliği elde edilir. Burada E_i alt banttaki elektronun enerjisi, E_f üst banttaki son durumun enerjisi, $h\nu$ ise soğrulan fotonun enerjisidir. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları sürekli olduğu için, bantlar arası geçiş, sürekli frekans aralığında mümkün olmaktadır.



Şekil 2.8. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları

Şekil 2.8.' den görülecegi üzere $E_f - E_i$`nin minimum degeri $E_g$`dir. Bantlar arası geçislerin, $hv \succ E_g$ olması durumunda gerçekleşmesi, soğurmanın bir eşik davranışı gösterdiğine işaret eder. Bu yüzden bantlar arası geçisler, alt eşik enerjisinden, bir üst eşik enerjisine doğru sürekli bir soğurma spektrumu oluşturur. Kesikli enerji seviyelerindeki atomların soğurma spektrumları ile bu spektrum çelişmektedir. Çelişkinin nedeni, bantlar arası geçiş işleminde elektron-delik çifti olusumudur.

Brillouin bölgesindeki iletim bandının minimum ve değerlik bandının maksimum konumlarda olması bant geçişlerinin direkt ve indirekt bant geçişleri olarak adlandırılmasına neden olur. Bant aralıkları arasındaki fark, optik özellikler için çok önemlidir Şekil 2.8.` den görülecegi üzere, momentum korunumu, elektronun dalga vektörünün foton soğrulması esnasında önemli ölçüde değişmediğini görülmektedir.

2.4.1.1. Doğrudan (Direkt) Bant Geçişi

Direkt bant yapılı yarıiletkenlerde iletkenlik bant kenarının en alt noktası ile değerlik bandının üst kenarı enerji momentum uzayında *k*=0 değerinde

bulunmaktadır (Öztürk, 2003). Direkt bant geçisinde değerlik bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu geçiş sonrasında değerlik bantta bir delik meydana gelir. Geçiş sırasında elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve *k*=0'da momentumu korunur. Bu durumda, bu geçiş için momentum korunumu ve enerji korunumu aşağıdaki denklemlerle verilir.

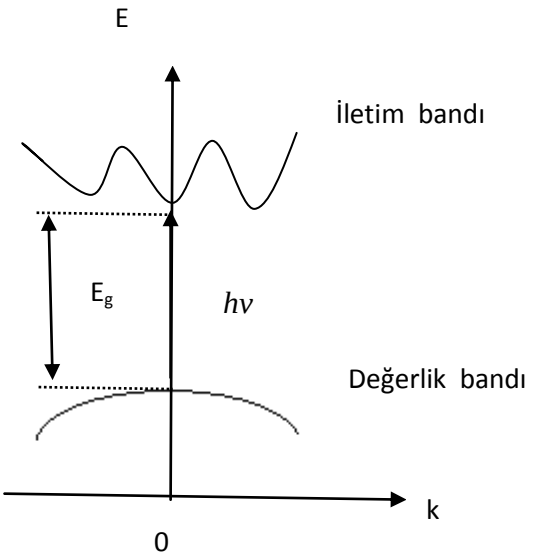
$$\hbar\vec{k}_e + \hbar\vec{k}_h = 0 \tag{2.65}$$

$$\frac{hc}{\lambda} = E_c - E_\lambda \geq E_g \tag{2.66}$$

Burada k_e ve k_h sırasıyla elektrona ve deliğe eşlik eden dalga vektörleridir. Eşitliklerde h Planck sabiti olup, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$'dir. E_e, elektron ve E_λ, delik için, iletkenlik ve değerlik bantlarında herhangi bir konumdaki enerjilerini verir. Doğrudan bant geçişlerinde enerji korunmaktadır. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarıiletken malzemeler direkt bant yapısına sahiptirler (Nag, 1980). Doğrudan bant aralığından dolayı iletim ve değerlik bandına geçiş yapan elektronlar aynı k değerine sahip olduklarından momentumun korunması için üçüncü parçacıklara (fonon) ihtiyaç duyulmaz. Bu sebepten optik geçişler verimlidir ve bu tür yarıiletken malzemeler ışık üretiminde kullanılırlar. Bu malzemelerde soğurma katsayısı,

$$\alpha h\nu = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \tag{2.67}$$

şeklinde verilir. Şekil 2.9.' da iletim bandından degerlik bandına direkt bant geçişi gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişi

2.4.1.2. Dolaylı (İndirekt) Bant Geçisleri

İndirekt bant geçişlerinde iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine sahip olmadığından ($\Delta k \neq 0$), elektron, değerlik bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan geçiş yapamaz. Değerlik bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğrulması ve ardından da bir fononun salınması veya saçılması gerekir. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_c \pm \hbar\vec{k}_{fonon} = 0 \qquad (2.68)$$

bağıntısı ile verilir (Kittel, 1996). Bu esitlikte, $\vec{k}$ fotona ve k_{fonon} fonona eşlik eden dalga vektörleri olup, $\vec{k}_c$ momentum uzayında değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Denklemde bulunan

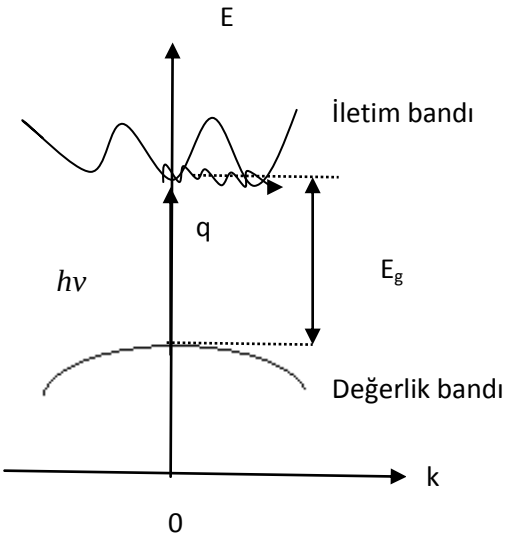
(+) isaret fonon oluşumunu, (-) işaret ise fonon soğrulmasını ifade etmektedir. Dolaylı geçişte, enerji ν frekansına sahip bir foton için enerji korunumu

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fonon} \tag{2.69}$$

eşitliği ile verilir. Burada, $h\nu_{fonon}$ fononun enerjisi, E_g ise yarıiletken malzemeye ait yasak enerji aralığıdır. Denklem (2.68)' da olduğu gibi (+) işaret fonon oluşumunu ve (-) işaret ise fonon soğrulmasını göstermektedir (Bilgin, 2003; Arabacı, 2001). Şekil 2.10.' da indirekt bant geçişi gösterilmiştir. Şekil 2.10.' den açıkça görüleceği üzere, elektron dalga vektörü, değerlik bandından iletim bandının alt tarafına atlama esnasında önemli derecede değişime uğrar. Bu atlama, tek bir fotonun soğurulması ile mümkün değildir. Geçis momentumu korumak için mutlaka bir fonon içermelidir. Bu ise herhangi fonon olmadan işlemin gerçekleşebilecegi malzemedeki direk bant durumu ile çelişir. Bu malzemelerde soğurma katsayısı,

$$\alpha h\nu = A\left(h\nu - E_g \pm h\nu_{fonon}\right)^2 \tag{2.70}$$

şeklinde verilir. Dolaylı bant aralığından dolayı iletim ve değerlik bandına geçiş yapan elektronlar geçiş sonrası farklı $\vec{k}$ değerine sahip olduklarından momentumun korunması için üçüncü parçacığa (fonon) ihtiyaç duyulur. Bu sebepten optik geçişler verimli değildir ve bu malzemeler ışık üretiminde kullanılmazlar.



Şekil 2.10. Bir yarıiletkende dolaylı bant geçişi.

2.4.2. Örgü Soğurması

İki ve daha çok bileşenli yarıiletkenlerde, farklı cins atomlar arası bağlanma elektrik dipollerin bir bütünü şeklindedir. Bu dipoller, dipolün titreşim modu, ısımanın frekansına eşit olduğu zaman, elektromagnetik alandan enerji soğurabilir ve ısıma birkaç maksimum değere ulaşır. Bu durum spektrumun uzak kızılötesi bölgede ortaya çıkar. Genellikle titreşim modları karmaşıktır, temel titreşimlerin (çok fononlu ısıma) birkaç titreşiminden ibarettir. Bununla beraber, iki yada daha çok fonon momentumun korunumuna uygun ışıma yapmak zorundadır. Yarıiletkenler iki enine optik mod (*TO*), iki enine akustik mod (*TA*), bir boyuna optik mod (*LO*), bir boyuna akustik moda (*LA*) sahiptir. Bazen iki enine modlar benzer *Ep(k)* dispersiyon karakteristiğine sahiptir.

Her bir titreşim hali birkaç dönme enerjisine sahip olduğundan dolayı, gazların kızılötesi spektrumu birbirine yakın çizgi serilerinden ibarettir. Öte yandan katı ve sıvılarda dönme çok sınırlı olduğundan böyle numunelerde ayrı ayrı titreşim/dönme çizgileri görülmez; onun yerine sadece biraz geniş titreşim pikleri görülür.

Kızılötesi ışınları morötesi, görünür ve X-ışınları ile ilgili elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle kızılötesi ısınının

absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır. Bir molekülün kızılötesi ışının soğurabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değismeye neden olur.

Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momenti vardır ve bu moleküle polar molekül denir. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentindeki değişme sonucunda, ısının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliginde bir değişme meydana getiren net bir enerji alış-verişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir. Benzer şekilde asimetrik moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. O_2 ve N_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz. Bu nedenle böyle bileşikler kızılötesi bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler kızılötesi ışınını soğururlar.

2.4.3. Moleküler Titreşim Pikleri

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerlesim durumları tam olarak sabit degildir. Yerlesim durumları, moleküldeki baglar etrafında çok sayıda titresim ve dönme sonucu devamlı degisir.

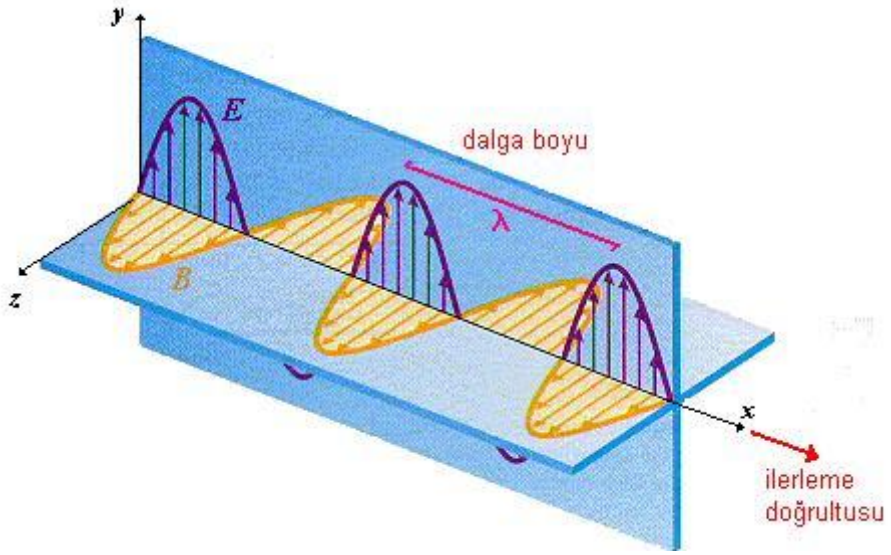
Büyük moleküllerde çok sayıda titresim merkezi bulunmasının yanında, bazı titresim merkezleri arasında etkilesim de söz konusudur. Titresimler gerilme ve egilme denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titresiminde, iki atom arasındaki bag ekseni boyunca atomlar arasındaki uzaklık devamlı degisir. Bu titresimler simetrik ve asimetrik titresimler olarak adlandırılır. Egilme titresimleri ise iki bag arasında açının degismesi ile karakterize edilir (Shriver ve Atkins, 1999).

2.5. SPEKTROSKOPİ

Elektromagnetik dalganın madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopi, temel olarak madde üzerine gönderilen elektromagnetik dalganın madde tarafından soğurulması ya da yayımlanmasını inceler. (Erdik, 1998).

Spektroskopinin temelleri 1665-1666 yıllarında bir ısıgı bir prizmadan geçirerek kırmızıdan mora dogru yedi renge ayıran Newton tarafından atılmıstır. Elektromagnetik spektrumdaki görünen ısınlara ısık denir. Einstein tarafından ileri sürülen bu kurama göre ısınlar birer kütlesiz parçacık olan fotonlar seklinde yayılmaktadır ve enerjisi hv'dür (Sarıkaya, 2000). Elektromagnetik dalgaların hepsi aynı hızla (ısık hızı: 3x108 m/s) yayılır ve bir elektromagnetik dalga, yayılma dogrultusunda birbirine dik düzlemler içinde elektriksel ve magnetik bilesenlerden olusur. Spektroskopik çalısmalarda bir elektromagnetik dalganın daha çok elektriksel bileseni önemlidir (Erdik, 1998). Spektroskopik yöntemlerde Lambert-Beer yasasına göre sogurmalar gerçeklesir.

Yüklü parçacıkların ivmeli hareket yapması sonucunda, elektromagnetik dalgalar oluşur. Elektromagnetik dalga, birbirine dik olarak elektrik ve magnetik alan bileşenlerinden oluşan harmonik bir dalgadır. Elektromagnetik dalgalar enine dalgalar olduğundan dalganın yayılma yönü, elektrik ve magnetik alan bileşenlerine diktir. Elektromagnetik dalgaların hepsi ışık hızıyla yayılırlar. Spektroskopik çalışmalarda elektromagnetik dalganın daha çok elektrik alan bileşeni kullanılır. (Erdik, 1998).



Şekil 2.11. Elektromagnetik dalga

2.5.1. MOR ÖTESİ SPEKTROSKOPİ

3×10^{14} – 3×10^{16} Hz; 1μm – 10nm dalga boyu bölgesi. Elektron spektroskopisi olarak bilinir. Bir değerlik elektronunun uyarılmış moleküldeki elektron yüklerinin hareketini içerir. Elektrik dipolündeki bu değişim, ışımanın elektrik alanı ile etkileşerek bir spektrum verir. Değerlik elektronlarının enerjileri arasındaki ayrılmalar, molekül başına birkaç yüz kilo joule mertebesindedir.

2.5.2. GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ

Görünür bölge elektromagnetik spektrumun 400-800nm bölgesine karsılık gelir. Frekansı 10^{14} mertebesinde olan görünür (VIS) ısınlarla molekülün dönme ve titresim hareketleri yanında elektronları da uyarılmakta elde edilen spektrumdan, çekirdekler arası uzaklık ve bagların kuvvet sabitleri, elektronik enerji düzeyleri arasındaki farklar ve bağ enerjileri belirlenmektedir (Sarıkaya, 2000).

2.5.3. KIZILÖTESİ (IR) SPEKTROSKOPİSİ

Elektromagnetik dalgalar, moleküllerin temel titreşimlerinde değişmelere neden olur. Bu değişimleri inceleyen bilim dalına, kırmızıaltı spektroskopisi ya da titreşim spektroskopisi denir. Bu değişmeler, Kızılötesi ve Raman spektroskopileri ile incelenir. Kızılötesi spektroskopisinin temeli, ışığın soğurulmasına dayandırılır.

Kırmızıötesi ışıma, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur. 10^{12} - 10^{14} Hz arasında değişen kızılötesi ışınlarla moleküllerin dönme hareketleri yanında bağların kuvvet sabitleri de bulunmaktadır. Moleküler maddeler için kızılötesi soğurma, ışıma ve yansıma spektrumları, spektrumların bir titreşim ve dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayılarak açıklanabilir.

Kızılötesi ışınlar, görünür ve X ışınlarındaki geçişleri oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle kızılötesi ışınım soğurulması, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok bant içerisindeki geçişlerle sınırlıdır. Titreşim ve dönme hareketi sonucunda numunenin kızılötesi ışınımı soğurması için, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir (Skoog vd., 2001). Bunu şöyle açıklayabiliriz:

Hook yasasına göre; nokta yükler olarak düşündüğümüzde atomların titreşmesi sonucu molekülün bir dipol momenti vardır. Elektromagnetik ışıma bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momenti de değişir. Dipol momentin değişmesi yeni bir alternatif elektrik alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişirse bu alan Elektromagnetik ışıma ile etkileşir. Eğer elektromagnetik ışımanın frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol moment değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışıma soğurulur. Yani, ışıma sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz (Erdik, 2001).

Moleküller içindeki atomlar, elektronik taban hallerinde bulundukları denge konumları civarında titreşim hareketi yapabilirler. Bu titreşimler moleküllerin optik spektrumlarında kendini gösterebilmektedir; bu hareketin frekansı spektrumun kızılötesi bölgesine düşmektedir. Kızılötesinde spektrum ölçümü günümüzde ya ızgara tipli spektral foto ölçücü yada daha çok Fourier spektrum ölçerleriyle gerçekleştirilmektedir. Kızılötesi ışık kaynakları Nernst çubuğu gibi yada Globar gibi ısıl radyasyon kaynaklarıdır. Uzak kızılötesi bölgede gaz plazma kaynakları üstündür; örneğin cıvadaki plazma yada ksenon yüksek basınç lambası kullanılabilmektedir.

Kızılötesi radyasyonun tespiti için, en hassas radyasyon alıcıları kızıl ötesi bölgeye duyarlı hale getirilmiş özel fotoiletken dedektörler ile, arzulanan dalga boyu aralığı, hassasiyet, cevap zaman ve diğer parametreleri uygun hale getirilmiş, uygun yarıiletken malzemelerden üretilmiş olan fotodiyotlardır.

Kırmızıaltı bölgesi yakın, orta ve uzak olmak üzere üç kısma ayrılır.

i) Yakın kırmızıaltı: Bu bölgede, molekül titreşim frekanslarının üst tonları ve harmonikleri gözlenir. (780 - 2500 nm, 12800-4000 cm^{-1}, $3{,}8.10^{14}$-$1{,}2.10^{14}$ Hz)
ii) Orta Kırmızıaltı: Çoğu moleküllerin titreşimleri bu bölgede bulunur ve genellikle kırmızıaltı bölgesi olarak bilinir. ($2500\text{-}5.10^{4}$ nm, 4000-200 cm^{-1}, $1{,}2.10^{14}$-$1{,}2.10^{12}$ Hz)

iii) Uzak Kırmızıaltı: Ağır atomların titreşim frekansları ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. (5.10^{4}-10^{6} nm, 200-10 cm^{-1}, 6.10^{12}-3.10^{11} Hz)

Moleküllerin harmonik yaklaşımda incelenirse titreşim enerji düzeyleri;

$$E_t = h\upsilon\left(t + \frac{1}{2}\right) \tag{2.71}$$

biçiminde elde edilmektedir. Burada t titreşim kuantum sayısıdır. υ ise titreşim frekansıdır ve;

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{2.72}$$

biçiminde elde edilmektedir. Burada *k* yay sabiti, μ ise indirgenmiş kütledir.

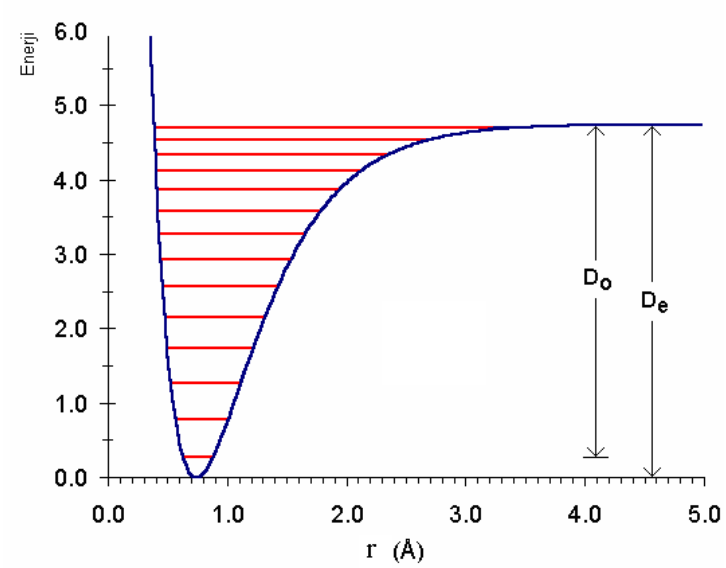
Ancak, gerçek bir molekülün titreşim hareketi, harmonik yaklaşıma tam anlamıyla uymaz. Molekül içindeki bağlar esnek olmasına karşın bütünüyle düzgün (homojen) olmadıklarından anharmonik yaklaşım kullanılmaktadır. Yani, harmonik yaklaşımda moleküle verilen tüm enerji soğurularak titreşim hareketi ortaya çıkmaktadır. Fakat, her molekülün bir ayrışma enerjisi vardır. Bu yüzden, belli bir enerjiden sonra molekülün bağları kopacaktır ve molekül, atomlarına ayrışacaktır. Bu yüzden, gerçek moleküllerin titreşim hareketi incelenirken anharmonik yaklaşım kullanılır. Bunun için de, Morse potansiyeli, yani,

$$E_p = D_e\left[1-\exp(-a(r_e - r))\right]^2 \tag{2.73}$$

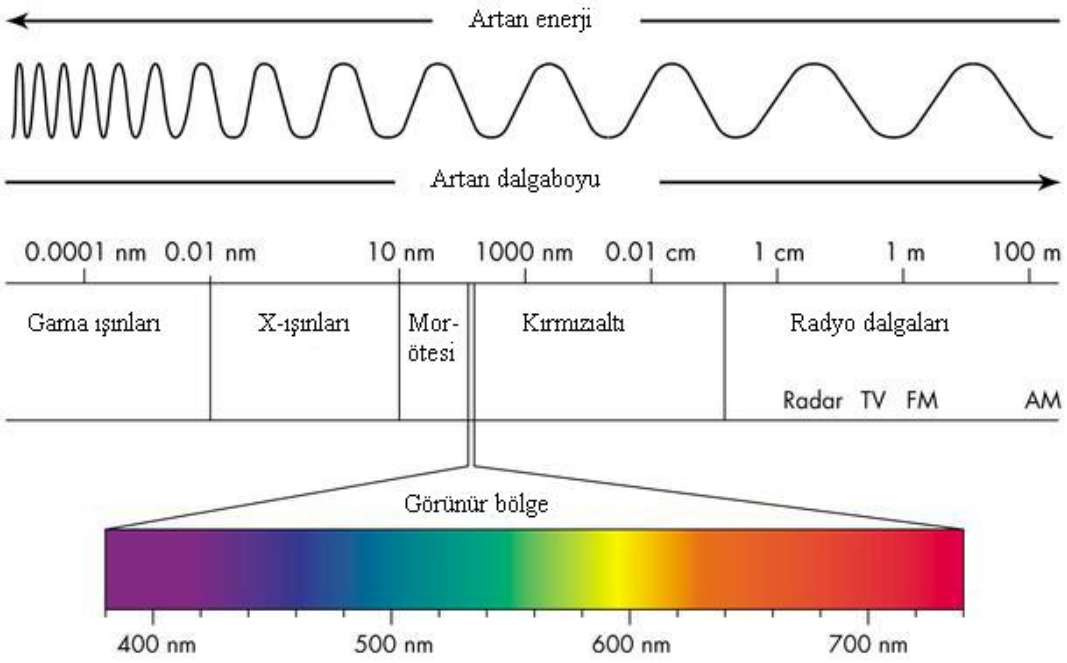
temel alınır ve anharmonik yaklaşıma göre sistemin enerjisi;

$$E_t = \left(t+\frac{1}{2}\right)\omega_e + \left(t+\frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \tag{2.74}$$

olmaktadır. Burada ω_e titreşim frekansını, x_e ise, küçük ve pozitif (yaklaşık 0,001 mertebesinde) anharmoniklik sabitidir (Hollas, 2004; Banwell, 1996).



Şekil 2.12. Morse Potansiyel Eğrisi (Hollas, 2004; Banwell, 1996).



Şekil 2.13. Elektromagnetik spektrum bölgeleri

2.5.4. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Bir maddenin görünür bölge ya da yakın-IR tek renkli (monokromatik) ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla, saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir tek renkli ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık soğurma olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı ortaya çıkar. Işık saçılması sırasında, saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve ilk kez 1871 yılında, Rayleigh tarafından gözlenen bu tür esnek saçılma olayına Rayleigh saçılması denir (Banwell, 1996; Lewis, 2001; Siebert, 2008).

Daha sonraki yıllarda, saçılan ışığın verdiği spektrumun ara kaynağın spektrumu ile aynı özelliği taşıması zorunluluğunun olmadığı, Smekal tarafından kuramsal olarak ortaya konulmuştur. Daha sonra 1928 yılında, Hintli fizikçi C.V. Raman, saçılan ışığın soğurma spektrumunda, Rayleigh çizgilerinin iki yanında ve buna çok yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetle çizgi bileşenlerinin ortaya çıktığını göstermiştir. Bu olayı, moleküllerin iç serbestlik derecelerinin varlığı ile açıklamıştır ve Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır. Esnek saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı esnek olmayan saçılma yapar ve bu olay, Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılan ışık oluşur. Ancak, Rayleigh saçılması tek bir çizgi verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez (Banwell, 1996; Lewis, 2001; Siebert, 2008).

Raman saçılması sırasında, saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık ya da azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de, moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar, Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak

özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından, bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin nitel ve nicel çözümlenmesine uygulanır (Banwell, 1996; Lewis, 2001; Siebert, 2008).

Raman spektroskopisi de, kırmızıaltı (IR) spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Ancak, kırmızıaltıdan farklı olarak Raman spektroskopisinde molekül üzerine gönderilen elektromagnetik ışımanın molekülün bağlarından saçılması ilkesi temel alınır. Bu saçılma sürecini, öncelikle klasik fizik kuramı ile açıklamak yararlı olur. Molekülün, elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni ile etkileşmesini göz önüne alarak, elektrik alan bileşenini,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 Cos(2\pi\upsilon_0 t) \tag{2.75}$$

biçiminde tanımlayabiliriz. Bu durumda, indüklenmiş elektrik dipolü,

$$\vec{\mu} = \vec{\alpha}.\vec{E} = \alpha.E_0 Cos(2\pi\upsilon_0 t) \tag{2.76}$$

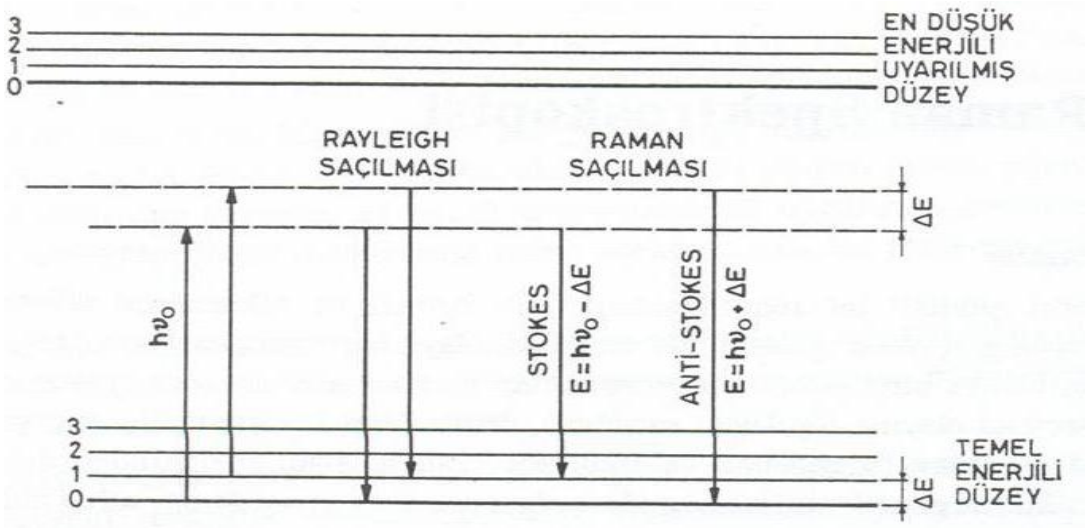
dir ve burada $\vec{\alpha}$ kutuplanma yatkınlığıdır ve gerçekte bir tensördür.

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 Cos(2\pi\upsilon_k t) \tag{2.77}$$

Denklem (2.77), Denk. (2.76)'de yerleştirilerek,

$$\vec{\mu} = \vec{E}_0(\vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 Cos(2\pi\upsilon_k t))Cos(2\pi\upsilon_0 t) = \vec{E}_0(\vec{\alpha}_0 Cos(2\pi\upsilon_0 t) + \left(\frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k Cos[2\pi(\upsilon_0 + \upsilon_k)t] + \left(\frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k Cos[2\pi(\upsilon_0 - \upsilon_k)t]) \quad (2.78)$$

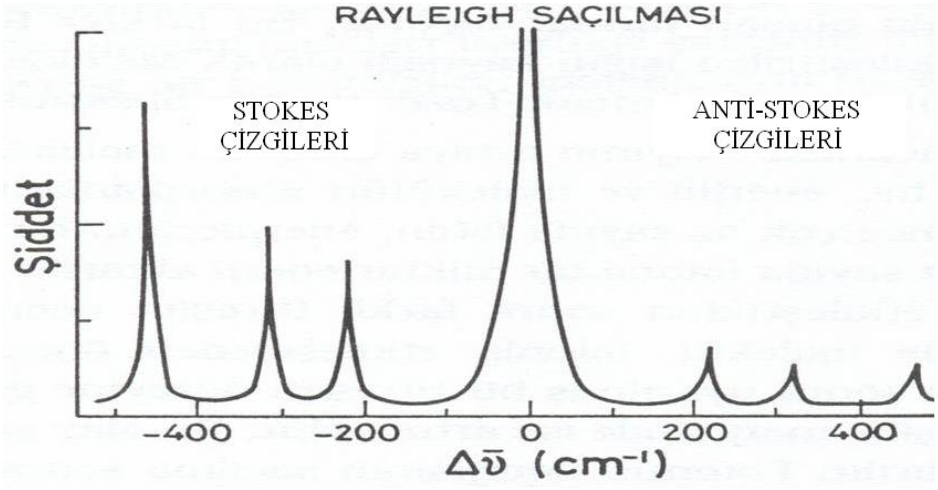
olur. Buna göre Denk. (6.4), birbirinden farklı üç frekans değerini içermektedir. Bunlardan υ_0, gelen ışığın frekansı olan Rayleigh frekansıdır, saçılan frekanslar ise, $\upsilon_0 + \upsilon_k$ frekansındaki anti-Stokes ile $\upsilon_0 - \upsilon_k$ frekansındaki Stokes saçılmasıdır. Deneysel olarak gözlenen sonuçlar, bu sonuçlarla uyuşmaktadır (Siebert, 2008).



Şekil 2.14. Stokes ve anti-Stokes türü Raman Saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması (Banwell, 1996).

Şekil 2.14.' de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. Enerjisi $h\upsilon_o$ olan ve molekülün soğurmadığı bir foton, molekül ile etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır ya da moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu,

moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.



Şekil 2.15. Stokes ve anti-Stokes türü Raman Saçılması olaylarının spektrumu (Banwell, 1996).

Stokes türü saçılma çizgileri Rayleigh çizgisine göre daha negatif Δυ değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma çizgileri ise pozitif Δυ değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman çizgilerinin mutlak Δυ değerleri çizginin Stokes ya da anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır (Banwell, 1996; Lewis, 2001; Siebert, 2008).

Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün soğuracağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman çizgilerinin şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün soğuracağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yönteme rezonans Raman spektroskopisi **(RRS)** denir. Normal Raman spektroskopisi ile sadece saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,10 M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile 10^{-6} M gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde

gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü rezonans Raman spektrumunda sadece ışığı absorplayan kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışıması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman çizgileri ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir (Banwell, 1996; Lewis, 2001; Siebert, 2008).

Floresans özelliğine sahip moleküllere, Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes çizgileri yerine anti-Stokes çizgilerinin ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes çizgisi o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes çizgileri normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf çizgiler oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, koherent (tutarlı) anti-Stokes Raman spektroskopisi **(CARS)** adı verilen bir yöntemle anti-Stokes çizgilerinin şiddetleri arttırılabilir. Bu yöntemde, örneğe şiddetli iki lazer ışıması birden gönderilir. Bunlardan biri, yayımlanan ışının frekansıdır ve sabittir. İkincisinin ise, frekansı değiştirilebilmektedir (Banwell, 1996; Lewis, 2001; Siebert, 2008).

Bütün maddeler, içlerinden geçirilen ışımayı yalnızca kendileri için belirgin, dalga boylarındaki fotonları soğurmak ve geri kalanını da saçılmaya uğratmakla zayıflatırlar. Raman spektroskopisi, kırmızıaltı spektroskopisine çok benzer ve çoğu kez bütünleyicisidir. Kırmızıaltında gözlenmeyen zayıf titreşimler, Ramanda gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, görünür ve yakın IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın, yani, simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi IR'ye göre bir takım üstünlükleri vardır (Banwell, 1996; Lewis, 2001; Siebert, 2008).

2.5.6. Konfokal Raman Spektroskopisi

Konfokal Raman Spektroskopisi prensipleri 1955'de M. Minsky (MIT, ABD) tarafından bulunmuştur ve 1980'den beri yaygın bir kullanıma sahiptir (Minsky, 1957; Minsky, 1988). Bu metod X-Y düzleminde yaklaşık olarak 0.5 mikronluk bir yanal çözünürlük ve yaklaşık 1 mikronluk bir derinlik çözünürlüğü sunar. Konfokal Raman Spektroskopisi katı hal, mikroçip, hologram ve CD analizleri, sıvı ve başka pek çok maddelerin mikroyapılarının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Konfokal Raman Spektroskopisi' nin Konvansiyonel metotlardan farkı; Konvansiyonel metodlarda numune homojen olarak aydınlatmakta ve bu nedenle de tüm numune alanından aynı anda kümülatif olarak bilgi alınmaktadır. Bu durumda odak dışında kalan unsurlardan da istenmeyen sinyallerin gelmesi söz konusudur. Konfokal metotta ise aydınlatmanın ve bilgi toplamanın yapıldığı alan aynıdır ve 1 mikrondan daha küçük bir çapa sahiptir. Lazer ışının odaklanması ve saçılan (veya yansıyan) radyasyonun toplanması aynı objektifle yapılır. Odak noktasının seçimi detektör önüne konulan bir iğne deliği apertürle yapılması mümkündür. EM ve SEM metotlarla karşılaştırdığında daha basit, daha ucuz ve tahribatsız analitik yöntemdir.

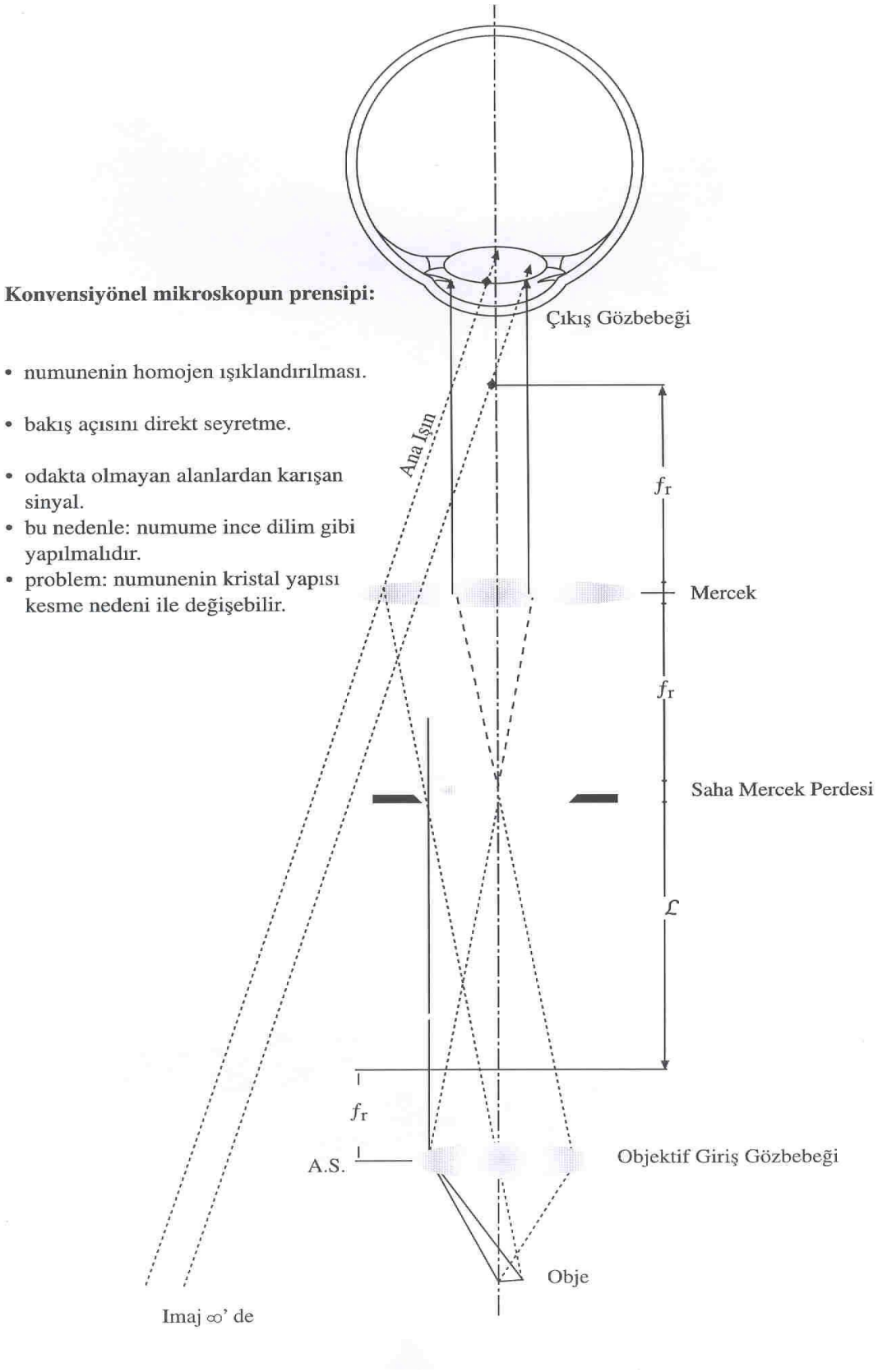
Konfokal Raman Spektroskopisi incelenen malzemenin bölgesel bir noktada üç boyutlu görüntüsünü verir. X-Y-Z doğrultularında tarama yapılarak X-Y düzleminde 100 mikronluk bir bölgenin haritası elde edilebilir.

Konfokal Raman Spektroskopisinin pratik uygulama sahası şu uygulamaları içerir:

- Farklı kristallerin, seramik, cam ve karbon filmlerin (yarıiletken, polimer ve fotopolimer dahil) morfolojilerinin incelenmesi,
- Farklı malzemelerdeki mekanik streslerin bulunup karakterize edilmesi,
- Sıvı ve sıvı kristallerin analizi ve kontrolü,

- Çeşitli koşullar altında oluşturulmuş amorf, kristalin ve diğer filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi,
- Mikro elektronik devre analizleri ve mikro şemaların mikro yapı görüntü analizleri,
- Bir yüzeyin üç boyutlu ısı dağılım haritasının çıkartılması,
- Litografi ve diğer alanlarda kullanılan malzemelerin kalitesinin tespiti,
- Tıp ve eczacılığa ait malzemelerin (ilaç, deri losyon, çamaşır suyu, atık sular vb) kalite kontrolü,
- Boya ve ambalaj üretim teknolojileri kontrolü,
- Nanoboyutlu (karbon filmleri ve nanopartiküller dahil) malzemelerin incelenmesi,
- Biyolojik malzemelerin (tek hücre ve kromozomlar (uzaysal çözünürlülük 1 μm^3), sinir hücresi, DNA- protein kompleksleri vb) incelenmesi,
- Gaz analizleri,
- On-line kontrolde de kullanılabilir.

Konvansiyonel mikroskoplarının çalışma prensipi şematik olarak Şekil 2.16. ve gösterilmiştir. Ayrıntılı bilgiler literatürde bulunabilir (Corle, 1996; Turrel, 1996).



Şekil 2.16. Konvansiyönel mikroskopun çalışma prensipi.

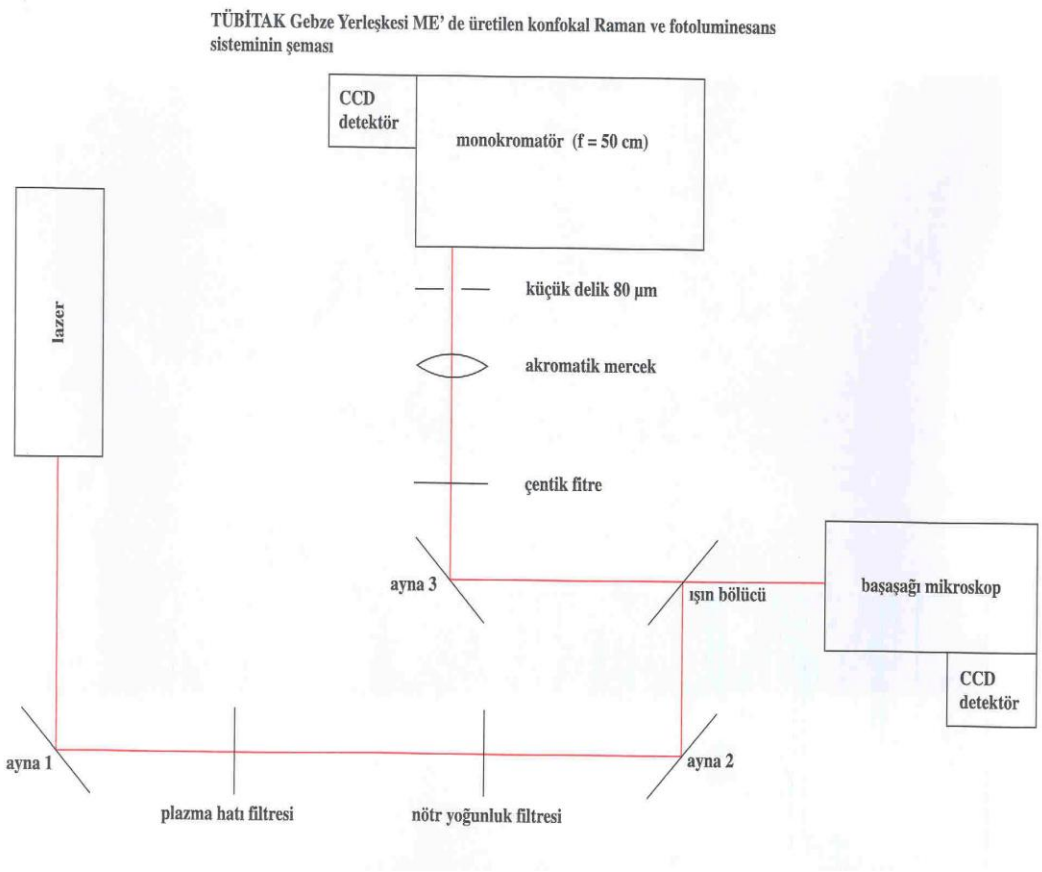
Konfokal Raman etkisi araştırmaları için üretilmiş olan cihazların fotoluminesans araştırmlarda da kullanılması çok zordur. Geliştirilen sistem kolaylıkla fotoluminesans araştırmalarında da kullanabilecek esnekliğe sahiptir;

Geliştirilen sistemde yapılacak küçük bir değişiklikle çeşitli malzemelerin özellikleri elektrik alan, ışık etkisi ve değişik sıcaklıklarda ölçülebilmektedir (sıcaklık ölçümlerde soğutucu (veya ısıtıcı) mikroskopun üzerine numune yerleştitilen masaya yerleştirilebilecektir)). Piyasada var olan cihazların bu tür araştırmalarda kullanımı ek bir yatırım yapılmadan mümkün olmamaktadır;

Geliştirilen sistem, çeşitli parçaları diğer optik ve spektral incelemelerde de kullanılabilecek esneklikte üretilmiş olduğundan laboratuvar altyapısını güçlendirmektedir. Piyasada bulunan cihazların yapısı geliştirilen cihaz kadar esnek olmadığından optik ve optoelektronik parçalar bir bütündür ve cihazlardan ayrılamamaktadırlar;

Geliştirilen sistemin lazer kaynağından çıkan ve incelenen malzemenin üzerine düşen ışığın dalga boyu lazer (geometrik bouytları büyük veya küçük olabilir) değişimiyle kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Mevcut cihazlarda bunu yapmak kolay değil. Geliştirilen sistem piyasadaki cihazlardan daha ucuzdur.

Yarı apokromat objectif Leica PL FLUOTAR 100x/0.75 içeren Swift M 100 tipi tersinir bir mikroskop etrafında merkezlenmiştir. Numune üç boyutlu piezo translatör TRITOR 102 (Piezosystem Jena) üzerine yerleştirilir.



Şekil 2.17. TÜBİTAK Gebze Yerleşkesinde ME'de geliştirilen konfokal sisteminin blok diyagramı.

GaSe'nin band aralığının (yaklaşık 2.0 eV) biraz altında olan λ = 632.8 nm He-Ne lazeri ile gerçekleştirilmiştir, fakat bazı fotoluminesans ölçümleri için frekansı iki katına çıkarılmış (2.331 eV'ye karşılık gelen λ = 532.0 nm) cw Nd:YAG lazer kullanılmıştır. He-Ne lazerin plazma çizgileri bir bandpass filtresi ile bastırılmıştır (AHF Analysentechnik). Lazerin odaklanması ve saçılan ışığın toplanması ve fotoluminesans aynı objektif mercekleri ile gerçekleştirilmiştir. Raman ölçümlerinde hem Stokes hem de anti-Stokes tarafları ile ilgilendiğimiz için, uyarma ve algılama ışık hatlarını ayırmak amacıyla dikroik olmayan sıradan (50:50) ışın bölücü kullanılmıştır. Toplanan ışık sinyali'nin Rayleigh çizgisini bastırmak için bir çentik filtreden (Kaiser Optical Systems) geçirilmiş ve bir iğne deliğinden (80 μm) geçirilerek, mm başına 300 (veya 600, veya 1200) yarıklı elek

tek bir monokromatöre (Acton Research SpectraPro-500i) odaklanmıştır. Sinyaller, monokromatörün çıkış odak düzleminde Peltier soğutmalı bir CCD kamera (Princeton Instruments, 1340x100 piksel) ile keşif edilmiştir. Spektrumların örnekleme süresi genellikle 1s dir. Lazer ışığı lineer olarak polarize edilmiştir; gücü numune yüzeyinde birkaç miliwata ayarlanmıştır. Keşif hattında hiç bir polarize edici kullanılmamıştır.

2.6.1. Moleküler Titreşim Türleri

Çok atomlu bir molekülün titreşim hareketini şu başlıklar altında inceleyebiliriz (Gündüz, 2002).

2.6.1.1. Gerilme titreşimi

Gerilme, bağ ekseni boyunca periyodik olarak tüm bağların kısalma ve uzama hareketidir**.** Yer değiştirme vektörü, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Simetrik ve asimetrik gerilme olarak ikiye ayrılır. Simetrik gerilme hareketi ν_s, molekülün bütün bağlarının kısalması veya uzaması hareketidir. Asimetrik gerilme hareketi ν_{as} moleküldeki bağlardan bir veya birkaçı kısalırken diğerlerinin uzamasıdır.



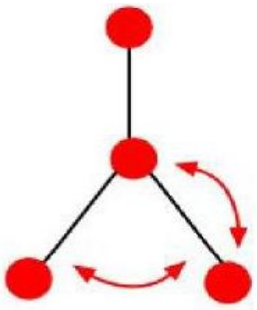
Şekil 2.18. Simetrik gerilme (ν_a)



Şekil 2.19. Asimetrik gerilme (ν_{as})

2.6.1.2. Açı bükülme titreşimleri

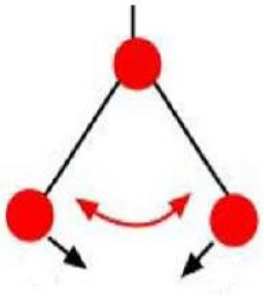
Açı bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının periyodik bir şekilde değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ eksenine diktir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir.



Şekil 2.20. Açı Bükülmesi (δ)

2.6.1.2.1. Makaslama

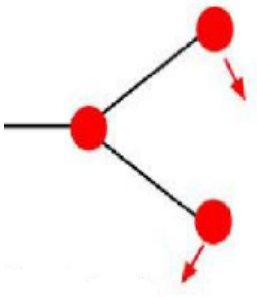
İki bağ arasındaki açının, bağlar tarafından kesilmesi ve periyodik olarak devam eden değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru hareket ederler. Makasla hareketi δ_s ile gösterilir.



Şekil 2.21. Makaslama (δ_s)

2.6.1.2.2. Sallanma

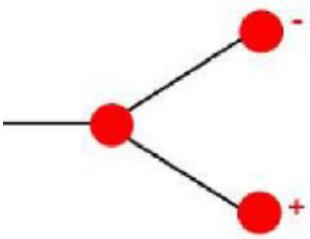
İki bağ arasındaki ya da, bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. Açı bükülme hareketinin özel bir durumudur. Yer değiştirme vektörü, birbirini izleyen yöndedir. Sallanma hareketi, ρ_r ile gösterilir.



Şekil 2.22. Sallanma (ρ_r)

2.6.1.2.3. Kıvırma

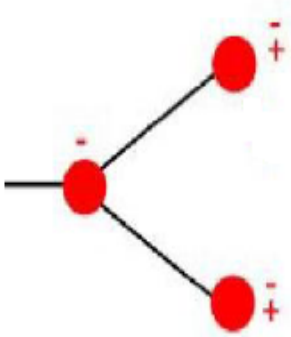
Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde, bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Kıvırma hareketi, t ile gösterilir.



Şekil 2.23. Kıvırma (t)

2.6.1.2.4. Dalgalanma

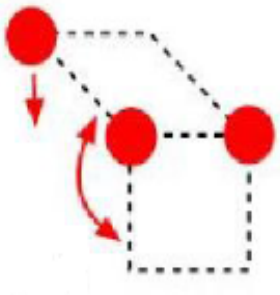
Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi, w ile gösterilir



Şekil 2.24. Dalgalanma (w)

2.6.1.3. Burulma

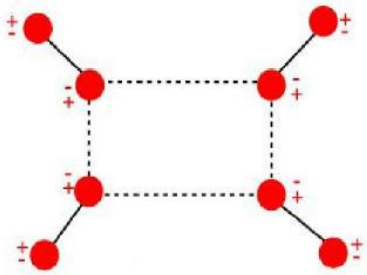
İki düzlem arasındaki açının, bir bağ ya da açıyı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. Burulma hareketi τ ile gösterilir.



Şekil 2.25. Burulma (τ)

2.6.1.4. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi

Düzlem dışı açı bükülmesi, atomların hareketi ile bir simetri düzleminin yok edilmesi hareketidir ve genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görüldüğünden hareketin şeklinden dolayı bu titreşime "şemsiye titreşimi" de denir. Düzlem dışı açı bükülme hareketi γ ile gösterilir. + ve – işaretleri, sırasıyla, sayfa düzleminin içini ve sayfa düzleminden dışını göstermektedir (Gans, 1971; Bishop, 1973; Gündüz, 2002; Willock, 2009).



Şekil 2.26. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (γ)

2.6.2. Molekül Simetrisi

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki düzenine simetri denir. Simetri elemanı nokta, doğru ya da düzlem olabilen geometrik bir niceliktir. Simetri işlemleri olan yansıma, dönme, terslenme işlemleri simetri elemanına uygulandığında molekülün kütle merkezi yer değiştirmez ve molekül değişmez kalır. Simetri elemanına birden fazla işlem uygulanabilir fakat her simetri elemanına, bir simetri işlemi karşılık gelmektedir.

Genel olarak atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel davranışlarını incelemek, yaklaşıklık yöntemleri uygulansa bile oldukça zordur. Öte yandan moleküllerin simetri özellikleri kullanılarak dalga fonksiyonları ve enerjileri gibi oldukça yararlı bilgiler, Schrödinger denklemi çözülmeksizin elde edilebilir. Aynı zamanda, dalga fonksiyonlarının simetrilerinden yararlanılarak spektroskopik geçişlerin olasılıklarını bulabiliriz Bu işlemlerin simetri özellikleri, Grup Kuramı olarak adlandırılan özel bir matematiksel teknikle ifade edilebilir (Bishop, 1973; Willock, 2009).

2.6.3. Simetri Elemanları

2.6.3.1. Özdeşlik elemanı (E)

Tüm moleküllerin sahip olduğu bir simetri elemanıdır. Bu işlemde molekül, kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında, 360^{o} döndürülür ise molekülün

tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişme olmaz. Yani, ilk durumu, son durumuna özdeş hale gelir ve bu elemana özdeşlik elemanı denir.

2.6.3.2. Yansıma elemanı (σ)

Molekül, kütle merkezinden geçen bir düzlem üzerinden yansıtıldığında, molekül değişmeden kalıyorsa, molekül yansıma işlemine sahiptir. Bu düzlem, yansıma düzlemi, buradaki yansıma hareketi de yansıma işlemidir. Düzlemsel olan bütün moleküller, en az bir simetri düzlemine sahiptir. Molekülün ana ekseni, o molekülün en yüksek katlı dönü eksenidir. Yansıma düzlemleri üç çeşittir.
i) Asal ekseni içeren yansıma düzlemi (düşey düzlem yani σ_v ayna düzlemi)
ii) Asal eksene dik yansıma düzlemi (yatay düzlem yani σ_h ayna düzlemi)
iii) Asal ekseni içeren, açıortaylardan geçen yansıma düzlemi (σ_d ayna düzlemi)

2.6.3.3. Terslenme merkezi (i)

Moleküldeki her atomun koordinatları (x, y, z), terslendiğinde yani (-x, -y, -z) olacak biçimde değiştiğinde, molekül başlangıçtaki durumundan ayırt edilemiyorsa, molekül terslenme elemanına sahiptir denir. Orijin olarak alınan nokta, molekülün kütle merkezidir ve bu noktaya molekülün terslenme merkezi ve ya simetri merkezi denir.

2.6.3.4. Dönme elemanı (C_n)

Molekülü kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında 360/n derecelik döndüren simetri elemanıdır. Bu işlem sonunda molekül başlangıçtaki şeklini korur. Bu eksen, molekülün n-katlı dönme eksenidir ve molekül, n-katlı dönme eksenine sahiptir denir. Bu uygulamadan sonra molekülün ilk durumu ile son durumu aynı olur. C_n ile gösterilir.

2.6.3.5. Dönme-yansıma elemanı (S_n)

Molekülü, n-katlı dönme ekseni etrafında 360/n derece kadar döndürdükten sonra, bu eksene dik düzlemden yansıtıldığında, molekülün ilk ve son şekli arasında bir

fark olmadığını görürüz. Bu durumda molekül, S_n simetri elemanına sahiptir. Başka bir deyişle $S_n=C_n+\sigma_h$ denilebilir.

Tablo 2.2. Simetri elemanları ve simetri işlemleri

Simetri Elemanı	**Simetri İşlemi**
E (Özdeşlik elemanı)	E (Özdeşlik İşlemi) : 360º'lik dönme.
σ (Yansıma elemanı)	σ (Yansıma işlemi) : σ_{xy} (x, y, z) = (x, y, -z) σ_{xz} (x, y, z) = (x, -y, z) σ_{yz} (x, y, z) = (-x, y, z)
i (Terslenme elemanı)	i (Terslenme işlemi) : i (x,y,z) = (-x,-y,-z)
C_n (n katlı dönme elemanı)	C_n : n katlı dönme ekseni etrafında $2\pi/n$ derecelik dönme işlemi.
S_n (n katlı dönme elemanı + yansıma elemanı)	S_n : n katlı dönme ekseni etrafında $2\pi/n$ derecelik dönme işlemi + bu eksene dik yansıma elemanı

2.6.4. Nokta Grupları

Molekül geometrileri nokta grupları ile tanımlanır. Eğer molekül üzerinde uygulanan simetri işlemleri, molekülün ağırlık merkezini değiştirmiyor ise bu simetri işlemlerinden oluşan kümeye nokta grubu denir. Ortak bir noktada kesişen simetri elemanları bir nokta grubu oluşturur. Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır (Cotton, 1970; Davidson, 1971). Bu tablolar yardımı ile molekülün titreşimleri hakkında bilgi edinilebilir. Örneğin, infrared ve raman titreşimlerinin hangilerinin aktif olduğu bulunabilir. Aynı zamanda bir molekülün nokta grubu verilmiş ise bu molekülün geometrisinin ne olduğu ve üzerinde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceği biliniyor demektir.
Bir molekülün nokta grubunu bulmak bazı kurallara bağlıdır;
i) Öncelikle, molekülün özel bir nokta grubuna ait olup olmadığına bakılır. Bu özel nokta grupları; çizgisel, tetrahedral ya da oktahedral gruplardır.

a) Molekül çizgisel ise, terslenme merkezi var mı yok mu diye bakılır. Eğer terslenme merkezine sahipse, $D_{\infty h}$ nokta grubuna ait, eğer molekül terslenme merkezine sahip değilse, $C_{\infty v}$ nokta grubuna aittir.

b) Molekül düzgün dörtyüzlü adı verilen bir yapıya sahipse tetragonal, düzgün sekizyüzlü adı verilen bir yapıya sahipse oktahedral nokta grubuna girer (Can, 2004).

ii) Molekül bu özel nokta gruplarına girmiyorsa ve hiçbir dönü eksenine sahip değil ise, sadece σ_v yansıma düzlemine sahipse, C_s nokta grubuna ait, sadece terslenme merkezine sahipse, C_i nokta grubuna ait, sadece S simetri işlemine sahipse, S_n nokta grubuna aittir.

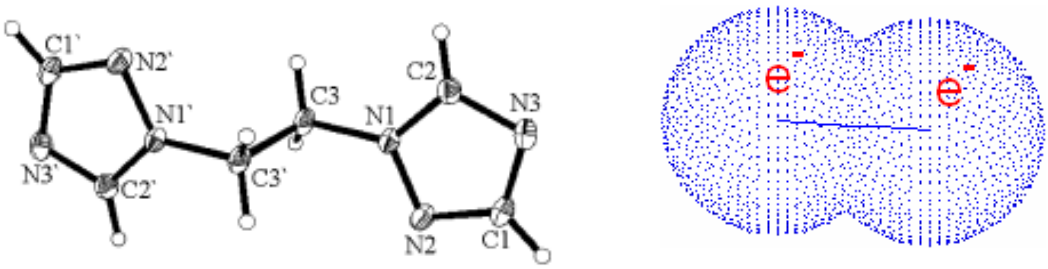
iii) Bunlardan hiçbirine sahip değil ise, C_1 nokta grubuna aittir (Bishop, 1973; Willock, 2009).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Molekül Spektroskopisinde Kuramsal Hesaplar

Molekülleri incelemek atomları incelemekten daha karmaşık olduğundan, molekül yapısının incelenmesi için bilgisayar programları geliştirilmiştir. Moleküllerin oluşması için birden fazla atom, bir araya gelerek kararlı bir yapı oluştururlar. Bu kararlı yapı oluşurken atomların son yörüngelerinde serbest halde gezinen elektronlar çekirdekler arasında bir yoğunluk oluşturarak iki ya da daha fazla atomun birbirine bağlanmasını sağlar. Yani, atomlar arasında elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla ya da elektron değiş-tokuşu ile moleküller oluşur.



Şekil 3.1. Bir molekülün yapısı ve iki çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu (Li, B., 2004).

Elektronun kütlesi çekirdeğin kütlesinden çok küçük olduğu için çekirdeklerin molekül içinde hareketsiz olduğu düşünülür. Buna, Born-Oppenheimer yaklaşımı denir (Mc Quarrie, 1983).

Molekül yapısının incelenmesi kuantum mekaniksel yöntemlere dayandırılır ve başlıca üç yöntem kullanılır. Bunlar; molekül mekaniği, yarı-deneysel (ampirik) ve ab-initio yöntemleridir (Atkins, 1996; Foresman, 1996).

Biz bu üç yöntemlerin içinden ab-initio yöntemlerini ele alacağız.

3.1.1. Ab-initio yöntemleri

Ab initio latince "başlangıçtan itibaren" anlamına gelir. Bu yöntem MM ve yarıdenel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanmaz. *Ab initio* hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron ihtimaliyet yoğunluğu (ρ) hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

3.1.2. Yarıdenel (semi-empirik) yöntemler

Ab initio ve MM yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab initio* yöntemlerinden çok daha kısadır. Yarıdenel bazı yöntemler şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1(Austin Model), PM3 (Parametric Method). Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM vs. dir

Gauss View, Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür. Gauss View, molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar.

Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememizi sağlar.

Molekülün üç boyuttaki yaklaşık geometrik optimizasyonu, bağ açıları ve bağ uzunlıkları da dikkate alınarak Gauss View programında çizilerek GAUSSIAN paket programında giriş verisi olarak kullanılacak. Her molekül için uygun ab initio metotları, fonksiyonelleri ve temel setleri seçilerek hesaplamalar gerçekleştirilecek. Geometrik optimisazyon için kullanılan bağ uzunlukları ve bağ açıları; titreşim frekansları raman spektrumları ile karşılaştırılacak.

3.1.3. Hartree-Fock (HF) Modeli

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Sonra, Schrödinger dalga denklemi çözülerek enerji özdeğerleri bulunur. Daha sonra, varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları, Hartree-Fock Öz uyumlu alan (HF-SCF) kuramı yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Hartree-Fock hesaplamalarında, merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında, Coulomb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba alınmaz. Ancak, bu itme potansiyelinin net etkisi, daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu yöntemde, herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği varsayılır. Bu kuram, ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküllere de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi, atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem, atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda, geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir takımına sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da, ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar, tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize en düşük enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek sürer. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve öteki elektronların varlığı

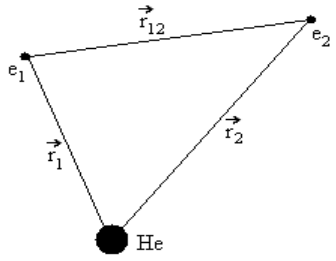
nedeniyle oluşan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder (Bransden, Çeviri: Köksal, 1999).

Buna göre, Hartree-Fock yaklaşımı çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılmasıyla başlar (Levine, 2000; McQuarrie, 1983).

Yani,

$$\Psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N\right)=\Phi\left(\vec{r}_1\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right)\ldots\Phi\left(\vec{r}_N\right)=\prod_{i=1}^{N}\Phi_i\left(\vec{r}_i\right) \tag{3.1}$$

dir. Şimdi, basitlik açısından Hartree-Fock yaklaşımını iki elektronlu helyum (He) atomu için inceleyelim.



Şekil 3.2. Helyum atomunun diyagramı

Denklem (8.1)'e göre, He atomu için dalga fonksiyonu,

$$\Psi\left(\vec{r}_1,\vec{r}_2\right)=\Phi\left(\vec{r}_1\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right) \tag{3.2}$$

ve Denk. (3.2)'ye göre de 2. elektronun yük dağılımı $\Phi^{*}\left(\vec{r}_2\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right)$ dir.

Ayrıca, r_1 noktasındaki 1. elektronun, 2. elektron üzerinde oluşturduğu etkin potansiyel,

$$U_1^{etkin}\left(\vec{r}_1\right)=\int d\vec{r}_2\Phi^*\left(\vec{r}_2\right)\frac{1}{r_{12}}\Phi\left(\vec{r}_2\right) \tag{3.3}$$

olacaktır.

O halde etkin bir-elektron Hamiltoniyen operatörü

$$H_1^{etkin}\left(\vec{r}_1\right)=-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z_1}{r_1}+U_1^{etkin}\left(\vec{r}_1\right) \tag{3.4}$$

dir.

Bu etkin Hamiltoniyene karşılık gelen Schrödinger dalga denklemi,

$$H_1^{etkin}\left(\vec{r}_1\right)\Phi\left(\vec{r}_1\right)=\varepsilon_1\Phi\left(\vec{r}_1\right) \tag{3.5}$$

dir.

Denklem (3.5), bir helyum atomu için Hartree-Fock denklemidir. Denklem (3.5)'in çözümü, helyum atomu için en iyi yörüngesel dalga fonksiyonunu verir. Denklem (3.5)'e doğrudan varyasyon ilkesinin uygulanmasıyla helyum atomunun enerji ifadesi bulunabilir (McQuarrie, 1983).

Denklem (3.2)' deki dalga fonksiyonu kullanılarak helyuma ait enerji ifadesi,

$$E=\iint d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2\Phi^*\left(\vec{r}_1\right)\Phi^*\left(\vec{r}_2\right)H\Phi\left(\vec{r}_1\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right) \tag{3.6}$$

olarak elde edilir.

Denklem (3.6)'ın çözülmesiyle,

$$\boldsymbol{E = I_1 + I_2 + J_{12}} \tag{3.7}$$

elde edilir. Burada,

$$I_j = \int d\vec{r}_j \, \Phi^*\left(\vec{r}_j\right)\left[-\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j}\right]\Phi\left(\vec{r}_j\right) \qquad j=1,2,\ldots \tag{3.8}$$

$$J_{12} = \iint d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \Phi^*\left(\vec{r}_1\right)\Phi^*\left(\vec{r}_2\right)\frac{1}{r_{12}}\Phi\left(\vec{r}_1\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right) \tag{3.9}$$

dir ve sırasıyla, enerji ve Coulomb İntegralleri denir (McQuarrie, 1989).

Şimdi, Denk. (3.5)'teki ε_1 öz değerinin fiziksel anlamını inceleyelim. ε_1 niceliğine, yörüngesel enerji denir. Denklem (3.5), soldan $\Phi^*\left(\vec{r}_1\right)$ ile skaler çarpıp integrali alındığında,

$$\int d\vec{r}_1 \, \Phi^*\left(\vec{r}_1\right) H \Phi\left(\vec{r}_1\right) = \varepsilon_1 \tag{3.10}$$

elde edilir.

Denklem (3.3), (3.8) ve (3.9)'u kullanarak Denk. (3.10)'un çözümü,

$$\boldsymbol{\varepsilon_1 = I_1 + J_{12}} \tag{3.11}$$

olarak elde edilir.

Helyum atomu için ε_1 enerjisinin yörüngesel enerjilerin toplamı olduğuna dikkat edelim. Çünkü,

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (I_1 + J_{12}) + (I_2 + J_{12}) \neq E$$

dir. Denklem (3.11), Denk. (3.7) ile karşılaştırıldığında,

$$\varepsilon_1 = E - I_2 \tag{3.12}$$

olur.

Yukarıdaki işlemler göz önüne alındığında, Denk. (3.8)'e göre I_2'nin helyum iyonunun enerjisi olduğu ortaya çıkar. Denklem (3.12)'yi göz önüne alarak yörüngesel enerji olan ε_1'in helyum atomunun yaklaşık iyonlaşma enerjisinin,

$$İE \approx -\varepsilon_1 \tag{3.13}$$

olduğu ortaya çıkar.

Denklem (3.13)'e Koopmans Kuramı denir. Buna göre, Hartree-Fock yaklaşımında bile Koopmans Kuramı aynı yörüngelerin, hem yüksüz atom enerjisi hem de iyon enerjisini hesaplamak için kullanılabilecek bir yaklaşımdır (McQuarrie, 1983).

3.1.4. Antisimetrik Dalga Fonksiyonları

Hartree-Fock denklemlerinin çözümünde kullanılan dalga fonksiyonları, antisimetrik dalga fonksiyonlarıdır. Şimdiye dek sadece atomun dalga fonksiyonları üzerinden yorum yapıldı. Bu atom dalga fonksiyonlarına, spin dalga fonksiyonlarını da eklememiz gerekir. Bu durumda oluşacak olan dalga fonksiyonları, birbirinden bağımsız uzaysal dalga fonksiyonları ile spin dalga fonksiyonlarının çarpımı olacaktır (McQuarrie, 1983).

Yani,

$$\psi(x,y,z,\sigma)=\Phi(x,y,z)\alpha(\sigma)$$
$$\psi(x,y,z,\sigma)=\Phi(x,y,z)\beta(\sigma) \qquad (3.14)$$

dir.

Pauili dışarlama ilkesine göre bir elektronlar sisteminde, iki elektronun yer değiştirmesi durumunda dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Buna göre,

$$\Psi\left(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_i,\ldots,\vec{r}_j,\ldots,\vec{r}_N\right)=-\Psi\left(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_j,\ldots,\vec{r}_i,\ldots,\vec{r}_N\right)$$

olur.

Böylece helyum atomunun tam dalga fonksiyonunu,

$$\psi(1,2)=1s\alpha(1)1s\beta(1) \qquad (3.15)$$

$$\psi(2,1) = 1s\alpha(2)1s\beta(1)$$

olarak elde edilir.

Denklem (3.15) için çizgisel birleşimler,

$$\Psi_1(1,2) = \psi(1,2) + \psi(2,1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1) \tag{3.16a}$$

$$\Psi_2(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1) \tag{3.16b}$$

biçiminde yazılabilir ve,

$$\Psi_2(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1)$$

$$\Psi_2(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1) = -\Psi_2(1,2) \tag{3.16c}$$

olarak ifade edilebilir (McQuarrie, 1983).

Denklem (3.16b) ve (3.16c)'ye göre bir sistemde iki elektron yer değiştirirse, toplam dalga fonksiyonu antisimetrik olacağından, aynı işlem Denk. (3.16a) için yapıldığında toplam dalga fonksiyonu simetrik olmaktadır. Pauili dışarlama ilkesine göre bu, mümkün değildir.

Pauili dışarlama ilkesinin bir başka tanımı, elektron sayısı N olan bir sistemin toplam antisimetrik dalga fonksiyonunu için kullanılabilen ve Slater determinantı ile

$$\Psi(1,2,\ldots,N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(1) & \psi_2(1) & \ldots & \psi_N(1)\\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \ldots & \psi_N(N)\end{vmatrix} \tag{3.17}$$

olarak ifade edebiliriz (Levine, 2000; Atkins, 1996).

Bilindiği üzere, bir sistemin toplam dalga fonksiyonu, uzaysal ve spin kısımlarının çarpımı olarak yazılır. Buna göre, Hartree-Fock yöntemini, daha karmaşık (çok elektronlu) atomlar için inceleyelim. Elektronu ikiden fazla olan sistemler için dalga fonksiyonları, artık Slater determinantı biçiminde olacaktır ve basitlik açısından bu yöntemi, kapalı kabuklu sistemlere uygulanacaktır.

2N elektrona sahip atomlar için Hamiltoniyen ifadesi,

$$H=-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{2N}\nabla_j^2-\sum_{j=1}^{2N}\frac{Z}{r_j}+\sum_{i=1}^{2N}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.18}$$

dir.

2N elektronlu atomların tam dalga fonksiyonunu, Slater determinantı biçiminde yazalım.

$$\Psi(1,2,\ldots,2N)=\frac{1}{\sqrt{2N!}}\begin{vmatrix}\phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) & \ldots & \phi_N\alpha(1) & \phi_N\beta(1)\\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) & \cdots & \phi_N\alpha(2) & \phi_N\beta(2)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \phi_1\alpha(2N) & \phi_1\beta(2N) & \ldots & \phi_N\alpha(2N) & \phi_N\beta(2N)\end{vmatrix} \tag{3.19}$$

Varyasyon ilkesine göre enerji ifadesi ise,

$$E = \iint d\vec{r}_1 \, d\sigma_1 .. d\vec{r}_{2N} \, d\sigma_{2N} \Psi^*(1,2,...,2N) H \Psi(1,2,...,2N) \tag{3.20}$$

biçiminde olur.

Denklem (3.18) ve (3.19) Denk. (3.20)'de yerleştirerek çözüm,

$$E = 2\sum_{j=1}^{N} I_j + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{3.21}$$

olarak elde edilir. Burada,

$$I_j = \int d\vec{r}_j \, \phi_j^*\left(\vec{r}_j\right)\left[-\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j}\right]\phi_j\left(\vec{r}_j\right) \tag{3.22}$$

$$J_{ij} = \iint d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \phi_i^*\left(\vec{r}_1\right)\phi_j^*\left(\vec{r}_2\right)\frac{1}{r_{12}}\phi_i\left(\vec{r}_1\right)\phi_j\left(\vec{r}_2\right) \tag{3.23}$$

$$K_{ij} = \iint d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 \phi_i^*\left(\vec{r}_1\right)\phi_j^*\left(\vec{r}_2\right)\frac{1}{r_{12}}\phi_i\left(\vec{r}_2\right)\phi_j\left(\vec{r}_1\right) \tag{3.24}$$

dir. Burada, K_{ij}'ye değiş-tokuş integrali denir ve $i \neq j$ olmalıdır .

uzaysal $\phi_i\left(\vec{r}_i\right)$ fonksiyonları Denk. (3.20)'deki enerji ifadesine varyasyon ilkesinin uygulanmasıyla bulunur. Buna göre,

$$\hat{F}_i \phi_i\left(\vec{r}_i\right) = \varepsilon_i \phi_i\left(\vec{r}_i\right) \qquad i = 1,2,\ldots,N \tag{3.25}$$

yazılarak,

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_j (2J_j - K_j) \tag{3.26}$$

elde edilir. Denklem (3.25)'deki $\hat{F}_i$ operatörüne, Fock operatörü denir. Burada,

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \tag{3.27}$$

dir.

Denklem (3.25), $\phi_i\left(\vec{r_i}\right)$ fonksiyonları nedeniyle N tane birbirine bağlı denklem içerir. Bu denklemler, öz uyumlu alan (SCF) yöntemiyle çözülür. Bunun için önce giriş yörüngesel takım seçilir ve Fock işlemcileri hesaplanır. Bu işlemcileri kullanılarak Denk. (3.25)'in çözülmesiyle yeni yörüngesel takım oluşturulur. Bu yörüngesel takım, yeni Fock işlemcilerini hesaplamak için kullanılır. Bu işleme, bir dönüdeki yörüngesel takımın, bundan sonra gelen dönüdeki yörüngesel takıma yakın ya da eşit oluncaya kadar devam edilir. İşte, bu çözüm yöntemine öz uyumlu alan (SCF) yöntemi denir (McQuarrie, 1983).

3.1.5. Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı (DFT)

Önceki kesimde açıklandığı gibi, eğer enerjinin açık ifadesi, molekül dalga fonksiyonu $\phi\left(\vec{r}\right)$ ye bağımlı ise bu ab-initio yöntemi, Hartree-Fock (HF) modeli

olarak bilinmektedir. HF yöntemi, korelasyon (ilgi), yani, etkileşim enerjilerini dikkate almaz (Kurt, 2003).

Yakın geçmişte çok yaygın olarak kullanıma başlanan ve Yoğunluk Foksiyonu Kuramı (DFT) denilen bir yöntem daha çekici olmuştur. DFT modelinin en büyük üstünlüğü, hesaplamalarda çok fazla atomun kullanılabilir olmasıdır. DFT modelinde temel düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu ρ ya olmasıdır. Bu yoğunluğa bağlı enerji $E(\rho)$ ile tanımlanarak toplam enerji ifadesine eklenir. 1964'te Pierre Hohenberg ve Walter Kohn, taban durumda katmerli olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle ait bütün elektron özelliklerini taban durumda elektron olasılık yoğunluğuna ρ(x,y,z) bağlı olarak hesaplamayı başardılar (Hohenberg, 1964).

DFT modelinde, elektron korelasyonu (ilgisi), yani, bir molekül sistemindeki elektronların birbirlerinin hareketine tepki verme ve birbirlerinin yönünden uzak durmaya eğilimli olması etkisini kapsar. Öte yandan, olasılık yoğunluğu,

$$\rho\left(\vec{r}\right) = \sum_{i=1}^{N} \left|\psi_i\right|^2 = \int d\,\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \tag{3.28}$$

olarak tanımlanır.

HF modelini incelerken bir sitemin toplam enerjisini,

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E^{değ.-tokuş} \tag{3.29}$$

olarak ifade etmiştik. Burada, $E^{iç}$ çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisi, $E^{çekirdek}$ verilen çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerji, $E^{Coulomb}$ elektronlar arasındaki itme enerjisi ve son olarak $E^{değ.-tokuş}$ ise, spin ilgilerini (korelasyonlarını) hesaba katan enerjidir. DFT modelinde, $E^{iç}$, $E^{çekirdek}$, $E^{Coulomb}$

enerjileri aynen yer alırken, $E^{değ.-tokuş}$ yerine elektronun yoğunluk matrisi $\rho\left(\vec{r}\right)$ 'nin fonksiyonu olarak hesaba katılan $E_{xc}(\rho)$ korelasyon enerjisi kullanılır (Mueller, 2001).

Buna göre DFT modelinde enerji ifadesi,

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{xc}[\rho] \tag{3.30}$$

olmaktadır. Değiş-tokuş ve ilgi enerjisi, toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak bulunmuştur. Buna yerel yoğunluk fonksiyonu kuramı yaklaşımı denir (Mueller, 2001; Leeuwen, 1994).

Değiş-tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{xc} = \int d\vec{r}\,\rho\left(\vec{r}\right)\varepsilon_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] \tag{3.31}$$

olarak tanımlanır.

Burada, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ terimi, sabit yoğunluklu düzgün bir elektron gazı için her bir elektron için değiş-tokuş-ilgi enerjisidir. Bir moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan Hamiltoniyen için DFT modeli içerisinde yer alan Kohn-Sham eşitliği hesaplamaları için önemlidir. N elektrona sahip bir sistem için Kohn-Sham eşitliği aşağıdaki gibidir (Mueller, 2001; Leeuwen, 1994).

$$\{-\frac{1}{2}\nabla_1^{\,2} - \sum_{A}^{çekirdek}\frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int\frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_2 + V_{XC}(r_1)\}\psi_i\left(\vec{r}_1\right) = \varepsilon_i\psi_i\left(\vec{r}_1\right) \tag{3.32}$$

Buradaki ε_i Kohn-Sham yörünge enerjisi, Ψ_i 'lerde ise Kohn-Sham yörüngeleri ve V_{xc} ise, değiş-tokuş-ilgi potansiyel enerjisidir ve,

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \tag{3.33}$$

dir.

E_{xc} bilinirse, V_{xc} hesaplanabilir. Kohn-Sham eşitlikleri öz uyumlu alan (SCF) biçiminde çözülür (Mueller, 2001; Leeuwen, 1994).

3.1.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu

Hartree-Fock kuramı ilgi enerjilerini dikkate almadığından, değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez. Ancak, kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT yönteminde değiş tokuş ve ilgi enerjileri için daha iyi bir ifade verir. Bu nedenle, tam enerji ifadesi için sadece HF ya da sadece DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, ise, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır. Bu karma yöntemlerden sık kullanılanlardan birisi Becke-tipi 3-parametreli Yoğunluk Fonksiyonu kuramından ve Lee-Yang-Parr ilgi modelini içerir. Bu karma modelde, çeşitli enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke, değiş tokuş ve ilgi enerjisi (E_{xc}) için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^{X} + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \tag{3.34}$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modellerden biri de BLYP'dir. Ancak, karma modellerden en iyi sonuç vereni, B3LYP'dir. Bu modelde, değiş tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LYA}^{X} + c_0(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + c_1\Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + c_2(E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C}) \quad (3.35)$$

biçinde ifadesi edilir. Burada c_0, c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel değerlerden sağlanmış sabitlerdir ve değerleri, sırasıyla, 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Buna göre, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.36)$$

biçiminde olur (Kurt, 2003; Bahat, 2000; Becke, 1993).

3.1.7. Baz Takımları

Gaussian 5 paket programı içerisinde yer alan baz takımlarını açıklayabilmek için yeniden bir molekülün yörüngelerinin matematik gösterimi olarak baz takımlarını ele almak yararlı olacaktır. Bilindiği üzere her elektron uzayda belirli bir bölgede bulunur. Ancak baz takımlarının genişlemesi elektron üzerindeki kısıtlamayı azaltır ve molekül yörüngeleri gerçek değerlerine yaklaşırlar.

Baz fonksiyonları, Gaussiyen fonksiyonlarının çizgisel birleşiminden oluşurlar. Bu çizgisel birleşimlere, sıkıştırılmış boy fonksiyonları denir ve bunları oluşturan Gaussiyen fonksiyonları da ilkel fonksiyonlar adı verilir. Tek bir Gaussiyen fonksiyondan oluşmuş boy fonksiyonuna, sıkıştırılmamış boy fonksiyonu denir.

Kullanılan koordinat sisteminin merkezi (x_c, y_c, z_c) ve elektronun konumu da (x_1, y_1, z_1) ile gösterildiğinden, ilkel bir Gaussiyen fonksiyonu,

$$\varphi_{ijk}\left(\vec{r_1}-\vec{r_c}\right)=\left(x_1-x_c\right)^i\left(y_1-y_c\right)^j\left(z_1-z_c\right)^k e^{-\alpha\left(\vec{r_1}-\vec{r_c}\right)} \qquad (3.37)$$

biçiminde verilir. Burada i, j, k pozitif tamsayıları, α ise, yine pozitif bir katsayıdır.

Eğer $i+j+k=0$ ise Gaussiyen fonksiyonu s-tipi, $i+j+k=1$ ise p-tipi ve $i+j+k=2$ ise d ve $i+j+k=3$ ise f-tipi olur (Akalın, 2001).

İlkel Gaussiyen boy fonksiyonlarının sayısına bağlı olarak baz takımlarının ikili ya da üçlü zeta baz takımları olarak iki grupta toplayabiliriz.

İkili zeta baz takımlarının m-npG

Üçlü zeta baz takımlarının m-np1G

olarak biçimlenmesi vardır. Burada m sayısı, kapalı kabuk atom yörüngelerinin kaç tane ilkel Gaussiyen fonksiyonlarından oluştuğu sayıyı gösterir. n ve p ise, açık kabuk atom yörüngelerini oluşturan ilkel Gaussiyen fonksiyonlarının sayısını gösterir.

Kapalı kabuk yörüngeleri sıkıştırılmış Gaussiyen fonksiyonu ile, açık kabuk yörüngeleri ise iki sıkıştırılmış Gaussiyen fonksiyonu ile gösterimlenirler.

Bu çerçevede, 3-21G ve 6-31G boy tanımlarını örnek olarak alabiliriz (Akalın, 2001).

Üçlü zeta boy takımlarından ise, kapalı kabuk için m tane ilkel Gaussiyen fonksiyonundan oluşmuş bir tane sıkıştırılmış fonksiyon ve açık kabuk yörüngeleri tanımlanması için 1. si n, 2. si p ve 3. sü 1 tane ilkel Gaussiyen

fonksiyonundan oluşan üç tane sıkıştırılmış Gaussiyen fonksiyonu vardır. Buna örnek olarak 6-311G boy takımını verebiliriz.

Bunların yanı sıra, baz kümeleri aynı zamanda polarizasyon ve diffuse fonksiyonlarının da göz önüne alarak çeşitliliği arttırılır. Polarizasyon fonksiyonları boy takımlarına katılırsa, molekül yörüngeleri, atom yörüngelerinin melezleşmeleriyle, elde edilen melez yörüngelerden oluşturulur. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için d, hidrojen atomları için p, geçiş metalleri için f adlarını alırlar. 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) boy takımlarını örnek olarak verebiliriz.

Öte yandan, molekülün bağına ortak olmamış elektron çiftlerini kapsayan moleküller, anyonlar ve uyarılmış düzeydeki sistemler bibi durumlar için diffuse fonksiyonları kullanılarak, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölgede bulunmalarını sağlarlar. Baz takımlarına diffuse fonksiyonlarının katılması, + ya da ++ simgeleriyle gösterimlenirler. + simgesi hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için ++ simgesi ise hem ağır hem de hidrojen atomu için kullanılır. Örnek olarak, 6-31+G ve 6-311++G baz takımlarını verebiliriz.

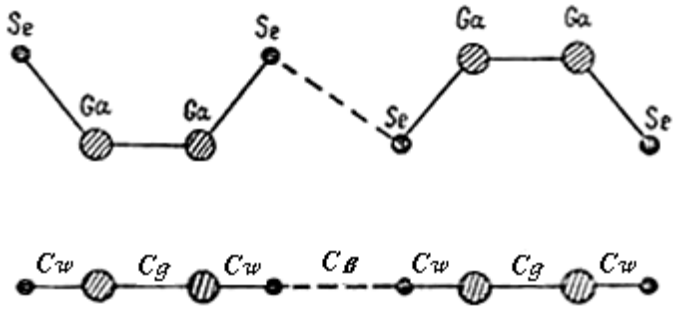
Bunların dışında, diffuse ve polarizasyon fonksiyonlarının her ikisinin de, atom yörüngelerinde yer alması çeşitliliği arttırır. Örneğin 6-31+G(d), 6-311++G(d,p) gibi (Akalın, 2001; Atkins, 1996; Jensen; 1999).

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. GaSe Bileşiğinin Örgü Dinamiği

GaSe tabakasını incelediğimizde, iki hegzagonal tabakanın istiflenmesiyle oluştuğunu düşünebiliriz (grafitteki gibi). Her tabakada Se atomunu 3 Ga atomu ve tersine Ga atomunu 3 Se atomu çevreler. Bu iki alt tabaka Ga-Ga köprüleriyle bağlıdır ve iki hegzagonal örgüyü deforme etmektedir. Tabaka doğrultusunda (kristallografik z-ekseni boyunca) istiflenme farklı yöntemlerle dizilebilir. Bu da farklı modifikasyonları ortaya çıkarır. GaSe' nin dört kristal yapısı vardır. Bu kristal yapılardan ε-GaSe(uzay grubu D_{3h}^{1}, 2 tabaka içermekte), β-GaSe(her birim hücrede 2 tabaka içermekte ve D_{6h}^{4} uzay grubuna sahiptir), δ-GaSe(her birim hücrede 4 tabaka içermekte) politipleri hekzagonal, γ-GaSe(1 tabaka içermekte ve uzay grubu C_{3v}^{5}) politipi ise rombohedraldir. Raman saçılması ve kızılötesi yansıtma yöntemleri Brillouin bölge merkezine yakın optikçe aktif modları frekansları belirlemek için kullanıldı.



Şekil 4.1. Tek tabaka içerisinde atomların dizilişi

GaSe uzun dalga boyu örgü titreşimleri ara katman ve tabaka kuvvet sabit içerir, Linear-Chain Modeli(LCM) tarafından tarif edilebilir. GaSe yapıları oluşturan monoatomik yüzeyler Şekil 4.1.' de gösterildiği atomların Linear-Chain(LC) tarafından temsil edilmektedir. Şeklin üstündeki ilkel birim hücre atomları ve altındaki ise Linear-Chain temsilleridir. GaSe' ın iki layer ilkel birim hücre içindeki konumu, aralarındaki zayıf etkileşme kesik çizgi ile şematik olarak gösterilmiştir. Paralel monoatomik düzeyde Linear-Chain, kristal c eksenine dik ve yüzeylerin her biri sadece tek bir birim hücre atomlarını içerir, öyleki atomların yüzeyleri kristal normal modları tüm katı titreşimlerdir. GaSe kristal simetrileri normal modların tüm yüzeyinde vektör yerdeğiştirmeler ya c eksenine paralel veya dik olduğu anlamına gelir.

Atom yüzeylerin normal titreşimlerin dinamik denklemleri

$$M_n W^2 U_n = \sum_m C_{nm}(U_m - U_n) \qquad (4.1)$$

olarak yazılabilir. Burada M_n ilkel birim hücre n. Düzleme bağlı atom kütlesi, W açısal frekans, U_n ve U_m n ve m düzlemlerinin normal yerdeğiştirmesi ve C_{nm} n ve m düzlemleri arasındaki kayma veya sıkıştırma kuvvet sabitidir(yerdeğiştirme e^{iwt} olarak zamanla değişiklik kabul edilmiştir). Geometrik optimisazyon için kullanılan bağ uzunlukları, titreşim frekansları Raman spektrumları ile karşılaştırılacak.

Tablo 4.1. GaSe için hesaplanan bağ uzunlukları ve kuvvet sabitleri.

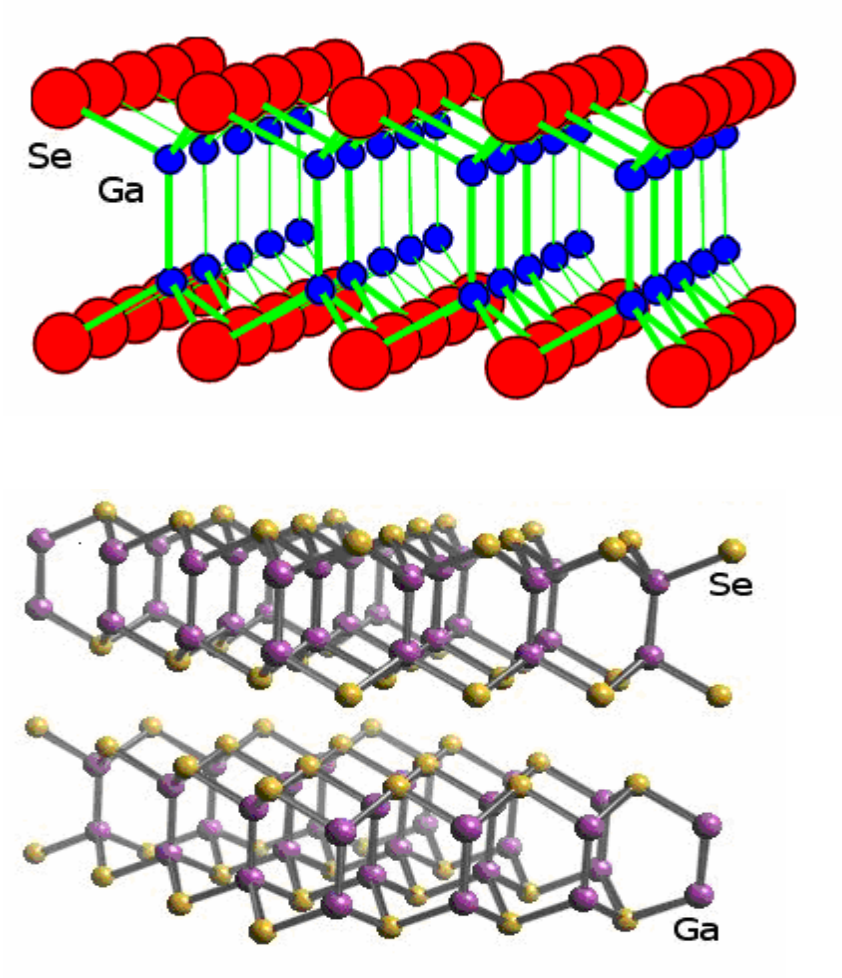
Bağ	Bağ uzunluğu($\overset{o}{A}$)	Kuvvet Sabiti (* 10^4 dyn/cm)		
		x	x=c(sıkıştırma)	x=s(kayma)
Se-Ga	2.473	C_w^x	10.64(12.3)[a]	9.26(9.98)[a]
Ga-Ga	2.520	C_g^x	12.19(10.8)[a]	1.02(1.53)[a]
Se-Se	3.850	C_b^x	0.605(0.924)[a]	0.175(0.161)[a]
Se-Ga	4.186	C_t^x	0.975(---)[a]	0.994(---)[a]

[a] T.J. Wieting 1973

Tablo 4.2. GaSe' ın modified (LCM) kullanılarak hesaplanan sonuçları.

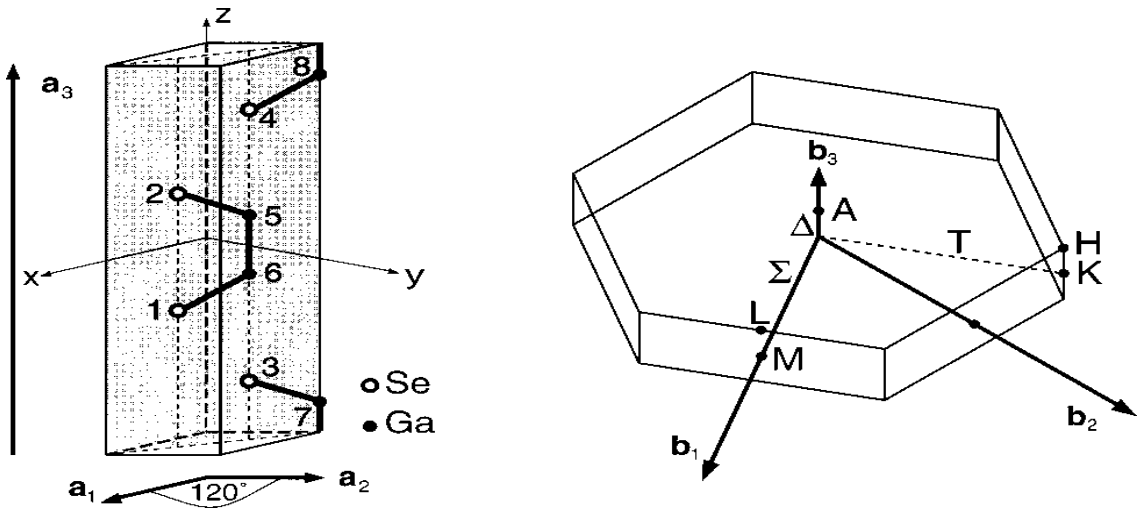
Deneysel (cm^{-1})	LCM (cm^{-1})
---	7.03
7.3	---
13.2	13.3
19.9	19.9
37.1	---
59.3	---
134.1	---
212.6	212.679
233.5	---
252.9	---
307.3	306.043

Tek bir paket içerisindeki atomik düzen her bir tek paket Şekil 4.1' de gösterildiği gibi anyon-galyum-galyum-anyon sırasıyla sıkı paketlenmis dört alt tabakadan oluşur. GaSe ile ilgili literatürde birbirinden temel tabaka birimlerinin yığılma düzeniyle ayrılan birkaç politip vardır. Tabakalar, yıgılma yönünde (optik c-ekseni yönünde olan kristallografik z-ekseni boyunca) farklı politiplerin varlıgına öncülük eden farklı yollarla düzenlenirler. ε, β-politiplerinin birim hücreleri iki tabakanın δ ve γ-politiplerinin birim hücreleri üç ve dört tabakanın Ga ve Se atomlarından oluşmaktadır. Tabakalar aralarında mevcut olan ilişki neticesinde tabakaların bazı bölümlerinin birbirlerine temas etmesi mümkündür ve politiplerinin oluşmasının bir sebebi de bu durumdur.



Şekil 4.2. Hekzagonal GaSe'nin kristal yapısı.

Koyu kırmızı renkte olan GaSe çok esnek, yumusak ve kolayca bölünebilen tabakalarda yığılma kusurlarını veya kaymayı içerir. Birbirlerine yakın Se-Ga-Ga-Se tipli tabakaların düzeni gösterilmiştir. Ga atomu üç halojen Se atomları tarafından çevrelenir ve bu çerçevede bir Ga atomu da yer alır ise bu kristal yapı hekzagonal yapıyı teşkil eder. Tabakalar arası van der Waals kuvveti mevcuttur. Monotabakaların dördü bir paket veya tabaka oluşturuyor. Sonra bu dörtlü monoatomik paketler hcp yapılı GaSe kristallerini oluşturur.



Şekil 4.3. Hegzagonal GaSe için birinci Brillouin bölgesi ve birim hücresi. Birinci layer 1,2,5 ve 6 atomları tarafından oluşmakta; ikinci layer 3,4,7 ve 8 atomları tarafından oluşturmaktadır.

Tablo 4.3. GaSe molekülünün deneysel, teorik ve hesaplanan titreşim frekansı

Deneysel	LCM	B3LYP	Literatür
---	5.30	---	---
7	7.03	---	---
7.3	---	---	---
---	7.5	---	---
---	11.739	---	---

13.2	13.3	---	---
---	16.469	---	---
19.9	19.9	19	19(a), 19(c)
---	---	---	22(b)
37.1	---	---	---
---	46.758	---	---
59.3	---	59	60(a),60(b) 59(c),
---	120.416	---	---
134.1	---	134	135(a),135(b),134(c)
---	206.901	---	---
---	---	---	209(c)
---	212.679	---	---
212.6	213	213	213(a),213(b),213(c)
---	221.135	---	---
233.5	---	---	---
---	---	---	249(a)
252.9	---	253	257(b),253(c)
307.3	306.043	308	308(a),308(c)
---	---	---	311(b)

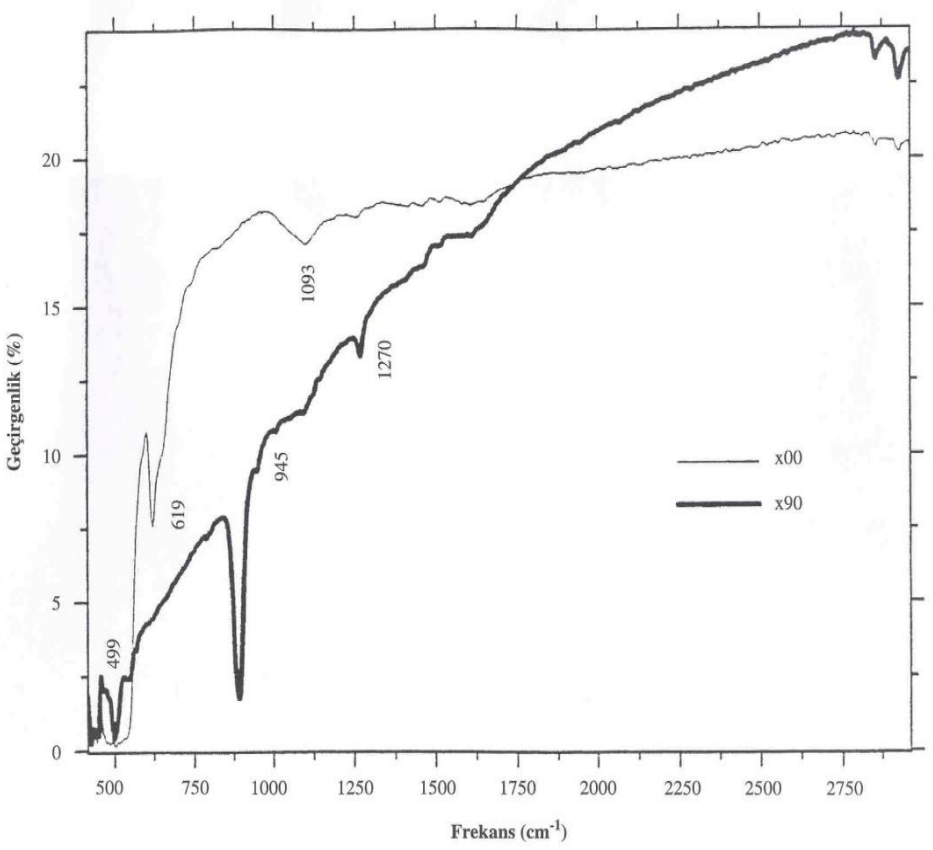
[a]Irwin ve Hoff'e göre 1973.

[b]Gasanly ve Aydinli' e göre 2002.

[c]Gauthier ve Polian 1989.

Tablo 4.3.' ü göz önüne alarak, deneysel ve kuramsal titreşim değerlerinin, birbirleriyle iyi uyuşum içerisinde olduklarını ifade edebiliriz. GaSe politiplerinin Brillouin bölgelerine bakacak olursak. ε-GaSe ve β-GaSe politiplerinin Brillouin bölgeleri aynıdır. γ-GaSe'nin Brillouin bölgesi ε-GaSe ve β-GaSe politiplerinden iki kat daha fazla hacme sahiptir. GaSe' nin optik özellikleri de anizotropiktir. Eğer ışığın elektrik alan vektörü $\vec{E}$, c-eksenine paralel ise valans bandının tepesi ile iletim bandının minimumu (Γ noktasında) arasındaki direkt optik geçislerin tamamı izinlidir. c-eksenine dik yönler yani $E \perp c$ için ise spin yörünge etkileşmesinden dolayı geçiş çok az izinlidir. Şekil 4.3' de hekzagonal GaSe için birinci Brillouin bölgesinin şematik gösterimi verilmiştir.

Brillouin bölgesinin merkezindeki iletim bandının bölge kenarındaki minimumu iki boyutlu bir karaktere sahipken tabakalara hem dik hem de paralel yönlerde düşük etkin kütlelere sahiptir. Bu bileşiklerin optik özelliklerinin karakteristikleri eyer noktalarında hemen hemen iki boyutlu çift bantlar ve ayrıca c-ekseni boyunca bir eksitonun sınırlı uzaysal uzamasıyla ilgili olan keskin piklerin varlığıdır. GaSe kristallerinin optik c-ekseni içeren numunelerin hazırlanmasına önem verilmiştir. Bu çalışmalar, TÜBİTAK Gebze Yerleşkesi Malzeme Enstitüsünün(ME) Metalografi Laboratuarında yapılmıştır. İncelenen kristallerin 'çok yumuşak' mekanik özellikleri dikkate alındığında ME'de tarafımızca geliştirilmiş yöntem temel kesme metodu olarak seçilmiştir (Allakhverdiev, 2003; Allakhverdiev, 2004).



Şekil 4.4. 32 mm kalınlığında optik *c*- ekseni kapsayan yüzeyden ve polarize ışıkla dedekte edilmiş GaSe kristalinin oda sıcaklığında IR optik geçirgenlik spektrumu. −x00 ve −x90 - kristale düşen ışığının elektrik vektörü E, kristalin *c* ekseni istikametine dikey ve paralel tutulmuştur, belirtilen sıraya göre.

4.2. $TlGaS_2$ Bileşiğinin Örgü Dinamiği

$TlGaS_2$, tabakalı kristal yapıya sahip $A^{III}B^{III}C_2^{V}$ li bir sınıfa aittir (Burada A Tl; B- Ga, In, Fe; C- S, Se için kullanılmıştır). (001) düzlemindeki açıkça belirgin olan yarılma, katının bu sınıfının genel yapısal özelliklerini yansıtır. $MeCh_4$ tetrahedronlardan meydana gelmiş tabakaların varlığı(burada Me ve Ch sırasıyla metal(In, Ga) ve kalkojen(S, Se) içindir) aralarındaki Tl^{+l} katyonlarıyla (Muller vd. 1978 , Henkel vd. 1982). Düşük sıcaklık ve yüksek basınçlı dönüşümlerin varlığı (PT) (Henkel vd. 1982, Vinogradov vd. 1979), onların titreşim ve elektronik özelliklerinin incelenmesine olan ilginin artmasına yol açmaktadır (Mavrin vd. 1977, Panich ve Sardarly 2010) ve $TlGaS_2$ için (Henkel vd. 1982,

Guseyinov ve Nizametdinova 1979, Allakhverdiev vd. 1989, Hanias vd. 1992, Allakhverdiev vd. 1994, Kato vd. 2003, Panich 2008, Panich ve Sardarly 2010) dir.

IR ve Raman spektrumuyla ilgili mevcut olan deneysel verilerin büyük farklılığına rağmen, $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ bileşiklerinin kalorimetrik ve termal ölçümleri için, örgü dinamiklerinin teorik hesaplanmasıyla alakalı, (Gasanly vd. 1982) haricinde yayınlanan hiçbir çalışma yoktur. $TlGaS_2$ 'nin örgü dinamiklerinin hesaplarını yaptık; bir çerçeve içerisindeki TlGaSe, $TlGaS_2$, ($TlGa(S_{1-x}Se_x)$ de dahil) ve $TlInS_2$' nin doğrusal zincir modelinin, IR ve Raman frekanslarının deneysel değerlerinin kısa menzilli etkileşimiyle. Biz burada birkaç kuramsal tetragonal kristal kullandık ki bu kristaller kuazitetragonal $TIGaS_2$ ' di($TlGaS_2$, $TlInS_2$).Ve problem sadece bir tabakanın atomları için düşünüldü, böylece aratabaka etkileşimi de gözardı edildi. İncelenen fonon spektrumu ilke hücre bazında yorumlandı ki herbiri diğerine bir inversiyon simetrisiyle bağlı olan iki tetragonal simetri tabakası içermektedir (Gasanly vd. 1982). Ne kristalin gerçek simetrisi ne de incelenen titreşim frekansları Gasanly ve diğerleri (Gasanly vd. 1982) tarafından dikkate alınmamıştır. (Gasanly vd. 1982)' nin makale yazarları, kristalin optik c ekseni ile fonon dalga vektörü arasındaki Kızıl ötesi (IR) aktif fononlarının açısal bağımlılığını da incelediler. $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ bileşiklerindeki polar optik fononların açısal davranışları Aliev ve diğerleri tarafından IR frekanslarının deneysel değerlerinin kullanılması yoluyla teorik olarak incelenmiştir. (Gasanly vd. 1982)' in yazarları onların sonuçları ve (Aliev vd. 1982)' de belirtilen sonuçlar arasında karşılaştırma yapmadılar. Tarafımızca yapılan karşılaştırmalı analiz, (Gasanly vd. 1982) ve (Aliev vd. 1982)' deki IR aktif fononlarının sayısı ve frekanslarıyla olan uyumu ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyon pertürbasyon teorinin yapısındaki temel prensiblerden $TlGaS_2$ için örgü dinamiği hesaplamalarının sonuçlarını gösteriyoruz. Yoğunluk fonksiyon teorisine dayanarak, örgü dinamiklerinin temel ilkelerinin hesaplamaları yeterince doğrudur ve bu yöntemin kullanımı, çoklu kristallerin fonon dağılımı için oldukça iyi sonuçlar oluşturmaktadır. Özellikle bu metod, grafitin tabakalı kristalinin örgü dinamiklerinin hesabı için başarıyla uygulandı ki tabakalar arasındaki kimyasal bağlanma zayıf Van der Waals bağıyla

karakterize edilmektedir (Pavone vd. 1986). Farklı kristalografik doğrultulardaki ses hızlarını hesaplamanın yanı sıra, kalıcı ışınlar bandındaki IR spektrumunu da hesapladık ve elde edilen sonuçları deneysel verilerle karşılaştırdık.

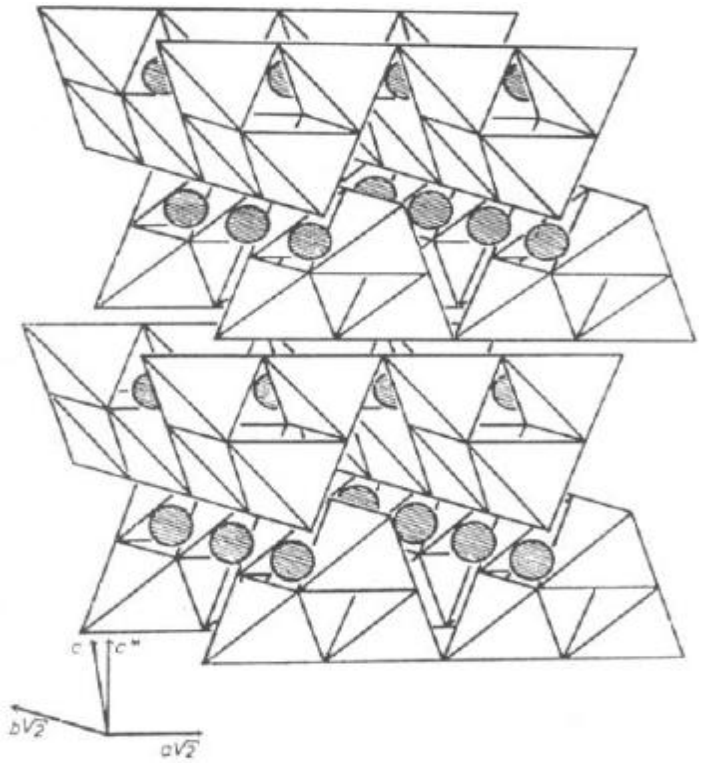
4.2.1. Fonon spektrumunun yapısal veri ve grup teorisi analizi

Üç atomlu $TlGaS_2$ taban merkezli ve örgülü bir monoklinik sistemde kristalleşmektedir ve oda sıcaklığındaki uzay grup simetrisi C_{2h}^6 dır(Henkel vd. 1982). İlkel hücre 8 formül birimi içermektedir.Kristal yapı, sülfürün ortak atomlarına bağlı olan tetrahedral Ga_4S_{10} bileşiklerden oluşmuş tabakalardan meydana gelmektedir. Tek valanslı kimyasal bağ yapabilen talyum iyonları, bu bileşikler arasındaki trigonal prizmatik boşluklardadır.Birim hücre içindeki iki tabaka birbirleriyle 90 ^{o} açı yapacak şekilde döndürülmüştür(Şekil 1 (Henkel vd. 1982)' den alınmıştır). Herbir tabaka iki atomdan meydana gelmektedir. İkinci mertebe eksen etrafında döndürmeyle ve c doğrultusu boyunca kaydırmayle beraber, herbir tabaka kendi içine doğru dönüşür. Birim hücre parametreleri ve birim hücre içerisindeki atomların indirgenmiş koordinatları ve bizim uygun hale getirilen verilerimiz Tablo 4.3 ve 4.4' de verilmektedir. Tabaka düzlemindeki hücre parametrelerinin yakınlığı dikkate değerdir ki (tablo 4.3), monoklinik açının benzersiz değerine ek olarak, (Henkel vd. 1982)' de belirtildiği gibi, taban merkezli monoklinik hücrenin cisim merkezli tetragonal hücre biçimine yüksek doğruluklu dönüşümüne izin vermektedir. Görülebildiği gibi (Tablo 4.3), c' nin değeri optimizasyondan sonra önemli ölçüde indirgenmişken, birim hücre hacminin %3 artmasıyla birlikte, optimize edilen a ve b parametreleri oldukça indirgenmektedir. Tahminler göstermektedir ki, tabaka kalınlığı ve tabaka azalmasına paralel doğrultudaki birim hücre boyutu, optimizasyonun bir sonucu olarak, bir bütün olarak küçülür ama tabakalar arasındaki mesafe önemli ölçüde artar. Taban merkezli monoklinik örgü için Brillouin bölgesi (Şekil 4.5, Kashida vd. 2006' e dayalı simetrik nokta formüllerinde yapılan değişikliklerle) ters örgü vektörleriyle düzenlendi:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi\,(a^{-1},\ b^{-1},\ a^{-1}\tan(\beta-\pi/2))$$

$$\mathbf{g}_2 = 2\pi\,(-a^{-1},\ b^{-1},\ -a^{-1}\tan(\beta-\pi/2)) \qquad (4.2)$$

$$\mathbf{g}_3 = 2\pi\,(0,\ 0,\ c^{-1}\sec(\beta-\pi/2))$$



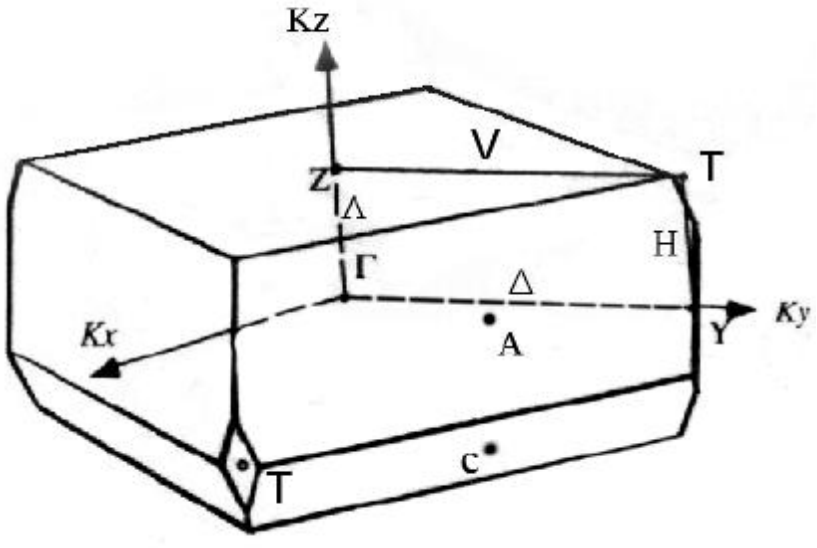
Şekil 4.5. $TlGaS_2$ nin kristal dinamiği. Anyon tabakalar, Ga atomları merkezli S tetrahedron tabakalardan meydana gelmektedir. Siyah halkalarla gösterilen TI iyonları tabakalar arasındadır.

Tablo 4.4. $TlGaS_2$ için deneysel ve optimize edilen hücre paramatreleri

a^{exp}(Å)	b^{exp} (Å)	c^{exp} (Å)	β^{exp}	a^{opt} (Å)	b^{opt} (Å)	c^{opt} (Å)	β^{opt}
10.299	10.284	15.175	99.603^0	10.1045	10.1047	16.259	98.876^0

Tablo 4.5. $TlGaS_2$ için deneysel ve optimize edilen atomik koordinatlar

Atom	x^{exp}	y^{exp}	z^{exp}	x^{opt}	y^{opt}	z^{opt}
Tl1	0.4640	0.1881	0.1095	0.4609	0.1872	0.0958
Tl2	0.2156	0.0615	0.6127	0.2126	0.0622	0.5994
Ga1	0.3979	0.1891	0.8365	0.3950	0.1890	0.8241
Ga2	0.1454	0.0637	0.3373	0.1420	0.0641	0.3248
S1	0	0.9314	0.2500	0	0.9329	0.2500
S2	0	0.4436	0.2500	0	0.4424	0.2500
S3	0.2073	0.4378	0.0767	0.2111	0.4372	0.0946
S4	0.2568	0.1888	0.2509	0.2548	0.1877	0.2502
S5	0.4568	0.3124	0.5722	0.4607	0.3124	0.5910



Şekil 4.6. $TlGaS_2$ nin taban merkezli monoklinik örgüsünün Brillouin bölgesi(Kashida vd. 2006).

$$\pm 1/2\ \mathbf{g}_3;\ \pm 1/2\ \mathbf{g}_1;\ \pm 1/2\ \mathbf{g}_2 \qquad (4.3)$$

$$\pm 1/2\ (\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_3);\ \pm 1/2\ (\mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_3);\ \pm 1/2\ (\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_3) \qquad (4.4)$$

Simetrik noktaların koordinatları ve indirgenemez temsillerinin matris ifadesi, (Guseyinov ve Nizametdinova 1979)' dan alınan Tablo 4.6 ve 4.7' de verilmektedir. (Guseyinov ve Nizametdinova 1979)' ya göre, fonon kollarının dejenerasyonu, Brillouin bölgesinin sınırındaki V hattı boyunca oluşmaktadır.

Tablo 4.6. Simetri noktalarının koordinatları, Brillouin bölgesindeki hatlar ve düzlemler

Notasyon	Koordinatlar	Simetri
Γ	0	C_{2h}
Y	$0.5\ (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2)$	C_{2h}
Z	$0.5\ \mathbf{g}_3$	C_{2h}
T	$0.5\ (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2 + \mathbf{g}_3)$	C_{2h}
A	$0.5\ \mathbf{g}_1$	C_i
C	$0.5\ (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_3)$	C_i
Δ	$\mu\ (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2)$	C_2
V	$\mu\ (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) + 0.5\ \mathbf{g}_3$	C_2
Σ	$\mu\ (\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2)$	C_s
Λ	$\mu\ \mathbf{g}_3$	C_s
G	$\mu\ (\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2) + 0.5\ \mathbf{g}_3$	C_s

H	$0.5\ (\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) + \mu\ \mathbf{g}_3$	C_s
F	$\mu\ (\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2) + \mu_3\ \mathbf{g}_3$	C_s

Tablo 4.7. Dalga vektörü gruplarının indirgenemez temsillerinin karakterleri

		E	$\{C_2/\tau\}$	I	$\{\sigma/\tau\}$	Spectroskobik rotasyon
Γ, Y	Γ_1	1	1	1	1	A_g
	Γ_2	1	-1	1	-1	B_g
	Γ_3	1	1	-1	-1	A_u
	Γ_4	1	-1	-1	1	B_u
Z, T	Z_1	2	0	0	0	
G	G_1	1			i	
	G_2	1			-i	
Δ, V	Δ_1	1	1			
	Δ_2	1	-1			
A, C	A_1	1		1		
	A_2	1		-1		
Λ, F, H	Λ_1	1			$e^{-i\pi\mu_3}$	
	Λ_2	1			$-e^{-i\pi\mu_3}$	
Σ	Σ_1	1			1	
	Σ_2	1			-1	

Brillouin bölgesinin merkezindeki indirgenemez titreşim temsillerinin ayrışması,(yapı C2/c uzay grubunda tanımlanmaktadır; birim hücre $TlGaS_2$ 'nin 16 formül birimini içermektedir(2 tabaka) , ama ilkel hücre 2 tabakada 8 birim içermektedir, C merkezlemesi nedeniyle),

$$\Gamma_{\text{vib}} = 23\,A_g + 25\,B_g + 23\,A_u + 25\,B_u \qquad (4.5)$$

Burada $A_u + 2B_u$ and $A_g + 2B_g$ sırasıyla akustik ve optik aratabaka modlarıdır. Diğer bütün modlar tabakaların içsel titreşimleridir. A_g ve B_g titreşimleri Raman-aktif ve $A_u + B_u$ titreşimleri IR-aktiftir. Özetle, 23 A_g ve 25 B_g modu vardır. Bu Allakhverdiev ve diğerleri (Allakhverdiev vd. 1978) tarafından yayınlanmış sonuçlarla iyi uyum içindedir, biz burada 17 A_g modunu çözdük ve A_g ve B_g spektrumunun neredeyse aynı olduğunu gösterdik.

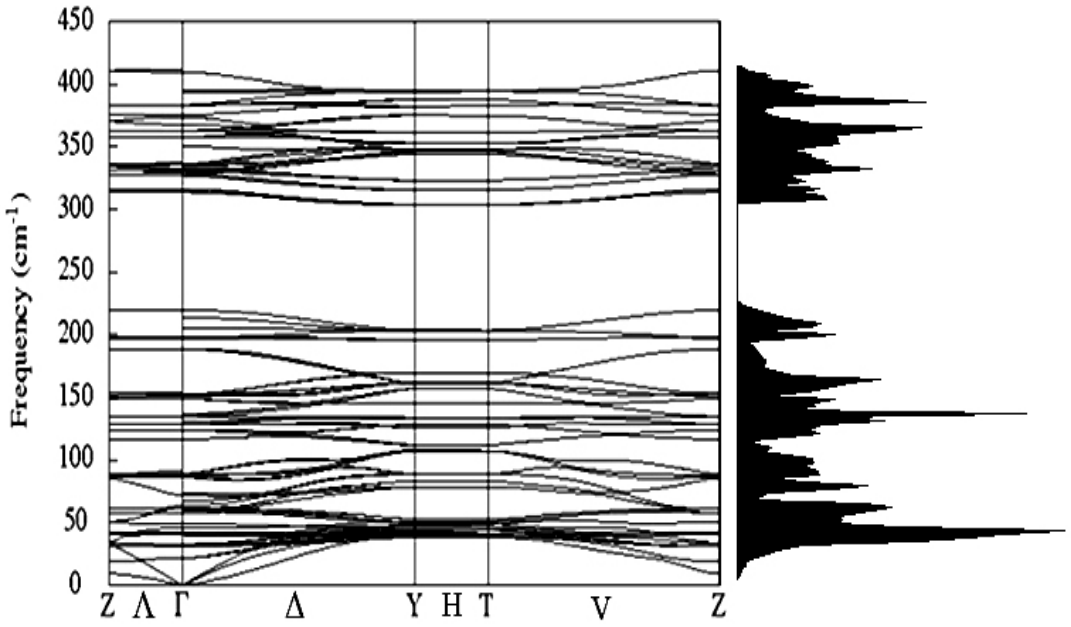
Grup teorisi analizinin IR soğurma spektrumunda 45 band ve Raman spektrumunda 48 band olduğunu öngörmesine rağmen, deneysel olarak gözlenmiş fonon modlarının sayısı oldukça azdır (Henkel vd. 1982, Abdullaev vd. 1977)' de belirtildiği gibi çoğu bant yakındır ki bu durum onların deneysel tespitini zorlaştırmaktadır. Eğer katmanlar arasısndaki etkileşimi ihmal edersek, böylece fonon modlarının sayısı iki kat küçülecektir.

İnversiyon simetrisinin herbir tabakayı bir diğerine dönüştürmesinden dolayı, ayrılma bandının biri IR bandında diğeri ise Raman spektrumunda aktiftir.

4.2.3. Hesaplama Yöntemi

$TlGaS_2$ için fonon spektrumunun hesaplanması, yoğunluk fonksiyon teorinin yerel yoğunluk yaklaşıklığıyla kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Biz abinit(Gonze vd. 2002) yazılım paketini ve pseudopotential'i kullandık. Düzlem dalgaların tabanı,

40 Hartree enerjili bir elektonda kesilmiştir(1 Hartree=27,2116 eV). Brillouin bölgesi üzerindeki integrasyon Monkhorst ve Pack tarafından önerilen tasarıya uygun olarak, 2×2×2 lik bir örgü kullanılarak gerçekleştirildi(Monkhorst ve Pack, 1976). Denge yapısı, örgü sabitlerine ve iç yapısal parametrelere riayet edecek şekilde, toplam enerji minimize edilerek belirlendi. Brillouin bölgesi boyunca olan fonon spektrumunu tanımlayan dinamik matris, ABINIT'in ANADDB programı kullanılarak, Fourier interpolasyon yöntemiyle elde edildi. Hesaplanan fonon spektrumu ve durumların fonon yoğunluğu Şekil 4.7' te gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Hesaplanan fonon spektrumu ve $TlGaS_2$ nin durumlarının fonon yoğunluğu

Şekil 4.7.' te görüldüğü üzere, tabakalara dik olan Λ hattı boyunca optik fonon kollarının dağılımı zayıftır. Tabakalara paralelel doğrultuda bütün optik modlar hemen hemen özdeş dağılımlı çiftler olarak ayrılmıştır, bu doğal olarak, kristal yapının tabakalı olmasının bir sonucudur ve aslında kristal birim hücresi iki tabaka içermektedir. V doğrultusunda, Brillouin bölgesinin sınırında, bu çiftler zamana göre ters simetriden dolayı dejeneredir. Hesaplanan elastik sabitler tarafından belirlenen ses hızlarının değerleri aşağıdaki gibidir:

$V_{T[001]}$ = 1.18×10^5 cm/s, (0.83×10^5 cm/s); $V_{L[001]}$ = 3.37×10^5 cm/s, (2.5×10^5 cm/s); $V_{L[100]}$ = 3.05×10^5 cm/s, (3.0×10^5 cm/s); $V_{T2[100]}$ = 1.18×10^5 cm/s, (1.0×10^5 cm/s,); $V_{T1[100]}$ = 2.43×10^5 cm/s, (0.83×10^5 cm/s) (ultrasonik deneylerle ilgili değerler parantez içinde verilmiştir. L and T sırasıyla boyuna ve enine ses hızlarıdır). Bilindiği gibi, [100] ve [010] doğrultuları tabaka düzleminde ayırt edilmezdir(kristal pseudo-tetragonaldir) .Kütle yoğunluğu olarak ρ = 5.67 g/cm^3 değerini kullandık.

Şekil 4.7.de hesaplanan durumların fonon yoğunluğunu da göstermektedir. 220-310 cm^{-1} arasında fonon durumları hesaplamış ama fonon durum yoğunluğu arasında ara var. $TlGaS_2$ için Raman aktif modlarının ve IR aktif modlarının, hesaplanan ve deneysel değerleri sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5 'da verilmektedir. Genel olarak, oda sıcaklığındaki deneysel verilerle, bizim hesaplarımızın sonuçlarını karşılaştırmak gerekir. Ancak düşük sıcaklıklarda çözünürlüğün daha iyi olduğunu hesaba katmak ve titreşim frekanslarının sıcaklığa fazlasıyla bağlı olduğunu göz önünde bulundurmak gereklidir, biz (Henkel vd. 1982)' deki 110 K'deki deneysel verileri de ve (Allakhverdiev vd. 1978)' da (Tablo 4.8) verilen 85 K'deki deneysel verileri de karşılaştırdık. Hesaplamalar gösterir ki, maksimum aratabaka yarılması 100 cm^{-1} den daha azdır. Sonuncusu, katmanlar arasında zayıf bir bağlantı olduğunu gösterir. Diğer taraftan A ve B tip modların frekans farkları da küçüktür. Sonuç olarak, düşük sıcaklıklardaki yaklaşık 20 frekans bile Raman spektrumunda gözlenmektedir, ve kutuplaşmaya bağımlılığı neredeyse yoktur.nRaman ve IR spektrumundaki gözlenen tüm modlar hemen hemen tanımlanabilmektedir.

$TlGaS_2$' de, Raman aktif modlarının hesaplanan oda sıcaklığındaki frekansları (cm^1).Deneysel değerler (Henkel vd. 1982, Allakhverdiev vd. 1978, Gasanly vd. 1982)' den alınmıştır.

Tablo 4.8. $TlGaS_2$ nin Raman aktif modlarının hesaplanan ve deneysel frekansları

Ag	Bg	[e]*	[f]	[g]
21.74	21.74	21	23(23**)	22.5
30.89	30.89	29	29**	29
31.54	31.55	-	-	-
41.14	40.24	41	44(42*)	42.5
49.35	45.63	46	-	45.5
57.78	57.80	-	-	53
61.35	61.39	-	-	-
-	71.85	72	70	68
87.42	87.50	77	76(76**)	76
-	88.89	-	-	-
116.74	-	112	113(112**)	111.5
124.17	-	121	122(123**)	121
128.40	128.55	125	-	124
134.80	134.83	-	-	-
-	149	-	-	143
151.56	151.56	-	-	151
-	152.85	-	-	-
-	-	174	173**	175
188.85	-	185	184(185**)	186

197.61	197.63	-	-	-
-	219.74	-	-	-
313.89	316.17	314.319	316(318**)	311.5
-	-	-	-	316.5
328.19	328.19	327	323(325**)	326
330.53	331.67	-	-	-
-	-	333	-	-
335.84	335.86	-	331**	-
357.53	-	348.352	347	350
362.75	362.80	-	-	-
367.53	-	-	-	-
-	375.74	-	-	-
383.27	383.27	391	386(390**)	390
-	409.39	-	-	-

* 85 K deki frekanslar ([e]Henkel vd. 1982)‘ dan alındı.

** 110 K deki frekanslar ([f]Allakhverdiev vd. 1978)’ den alındı.

[g]Gasanly vd. 1982

Tablo 4.9. $TlGaS_2$ nin IR aktif modlarının hesaplanan ve deneysel frekansları

TO	LO [100]	LO[001]	LO[010]	[g]	[e]
31.6	31.6	31.6	-	-	-
31.07	-	-	31.08	-	-

32.52	32.90	32.52	-	-	-
32.54	-	-	32.91	-	-
40.31	40.31	40.34	-	40(TO_1)	39(TO_1)
41.86	-	-	41.86	-	-
57.05	60.60	57.05	-	50(LO_1)	60(LO_1)
57.05	-	-	60.52	55.5(TO_2)	-
60.89	-	-	63.64	-	-
61.00	66.78	61.00	-	-	-
63.68	-	-	66.80	65 (LO_2)	-
72.99	73.00	86.32	-	72(TO_3)	80(TO_3)
86.35	88.31	88.85	-	91(LO_3)	-
86.40	-	-	88.45	-	-
88.85	88.94	91.12	-	-	90(LO_3)
116.75	-	-	126.75	-	-
123.50	-	-	123.53	121(TO_4)	122(TO_4)
128.41	130.59	128.41	-	-	-
128.50	-	-	130.63	131(LO_4)	132(LO_4)
134.69	136.95	134.68	-	-	-
134.71	-	-	136.99	-	-
149.33	149.34	149.34	-	146(TO_5)	148(TO_5)
150.64	151.14	150.67	-	-	-
150.67	-	-	152.85	152(LO_5)	152(LO_5)
151.20	152.90	153.74	-	-	-

188.42	-	-	188.43	-	-
197.01	205.54	197.01	-	199(TO_6)	202(TO_6)
197.01	-	-	205.52	-	-
213.74	213.75	219.48	-	210 (LO_6)	210 (LO_6)
313.95	-	-	314.05	302(TO_7)	312(TO_7)
315.75	315.84	316.10	-	315(LO_7)	-
327.07	327.12	327.86	-	320(TO_8)	-
327.86	-	-	332.15	-	-
327.90	334.64	335.42	-	-	331(LO_7)
332.15	-	-	334.63	-	-
335.87	-	-	350.60	-	-
335.88	350.59	336.80	-	339(LO_8)	-
357.53	-	-	357.53	-	-
362.71	362.74	362.74	-	-	-
362.73	-	-	362.76	364(TO_9)	364(TO_9)
373.56	-	-	373.56	-	-
375.72	375.72	375.72	-	372(LO_9)	372(LO_9)
383.28	393.73	383.29	-	-	-
383.29	-	-	394.80	-	-
393.73	394.80	411.68	-	-	-

[e]Henkel vd. 1982

[g]Gasanly vd. 1982

Raman spektrumlarında düşük sıcaklıklarda bile 20 frekans gözükmektedir. Kutuplanma bağımlılığı yok. Tüm gözüken frekanslar Raman ve IR nın başka sonuçlar ile uyum içinde olduğu gözlenmektedir. $TlGaS_2$ için, hesaplanan frekanslar ile deneysel frekans değerleri arasında iyi bir uyum olduğu çıkarılabilir. Şekil 4.7, oda sıcaklığında deneysel ve teorik IR yansıma spektrumlarını göstermektedir(Henkel vd. 1982, Gasanly vd. 1982). Hesaplamalarda teorik dielektrik sabitinin değerini $\varepsilon_0 = 5.88$ olarak, Lyddane-Sachs-Teller bağıntılarına göre hesaplanan yüksek frekanslı dielektrik sabitinin değerini de $\varepsilon_0 = 2{,}095$ olarak aldık (Lyddane vd. 1941), bunun yanısıra, osilatörü karakterize eden tek bir parametre olarak sönüm sabitini $\gamma = 10\ cm^{-1}$ aldık. Genelde, hesaplanan spektrumunun kısmen daha düşük frekanslara kaymasına rağmen, deneysel verilerle karşılaştırıldığında iyi bir uyum vardır.

Şekil 4.7, ısı kapasitesinin sıcaklığa bağımlılıklarının deneysel ve hesaplanan değerlerini göstermektedir.Hesaplanan ve deneysel eğriler arasında makul bir uyum olduğu, Şekil 4.7' te görülebilir. Farklılıklara anharmonik etkiler sebep olabilir. Hesaplamalarımızda bu faktör dikkate alınmamıştır.

4.3. $TlFeSe_2$ ve $TlFeS_2$ Bileşiğinin Örgü Dinamiği

$TlFeSe_2$ ve $TlFeS_2$ tabakalı kristal yapıya sahip $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ li bir sınıfa aittir (Burada A Tl; B- Ga, In, Fe; C- S, Se için kullanılmıştır). (001) düzlemindeki açıkça belirgin olan yarılma, katının bu sınıfının genel yapısal özelliklerini yansıtır. $MeCh_4$ tetrahedronlardan meydana gelmiş tabakaların varlığı(burada Me ve Ch sırasıyla metal(In, Ga) ve kalkojen(S, Se) içindir) aralarındaki Tl^{+l} katyonlarıyla (Muller vd. 1978 , Henkel vd. 1982). Düşük sıcaklık ve yüksek basınçlı dönüşümlerin varlığı (PT) (Henkel vd. 1982, Vinogradov vd. 1979), onların titreşim ve elektronik özelliklerinin incelenmesine olan ilginin artmasına yol açmaktadır (Mavrin vd. 1977, Panich ve Sardarly 2010). LCM yapısında fonon dispersiyon $TlGaSe_2$ sonuçları ve örgü dinamikleri teorik hesapların sonuçları (Gasanly vd.1983) göstermektedir.

Üç atomlu $TlFeSe_2$ taban merkezli ve örgülü bir monoklinik sistemde kristalleşmektedir ve oda sıcaklığındaki uzay grup simetrisi $C2/m-C_{2h}^3$ dir.

Tablo 4.10. $TIFeSe_2$ molekülünün kristalik yapısı

Kristallik Sistem	Birim Hücre	Z
$TlFeSe_2$ Uzay Grubu : $C2/m-C_{2h}^3$	a=11.9730 A^0 b=5.4900 A^0 c=7.1105 A^0 $\beta = 118.165^0$	4

Kristal yapı, sülfürün ortak atomlarına bağlı olan tetrahedral Ga_4S_{10} bileşiklerden oluşmuş tabakalardan meydana gelmektedir. Fe atomları $TIGaSe_2$ ($TIGaSe_2$, Fe^3 EPR spektrumları sonuçları doğrultusunda) Ga atomlarının yerini aldı. Bu modele göre kompleks Ga_4S_{10} Gasanly vd. 1983, gösterilen parçaları bir miktar değiştirir. Yani, 4 Se atomların Se 4 kütlesine eşit kütleye sahip bir grup oluşturmak, Ga atomları 2 Ga atomlarından oluşan 2 grup oluşturur. Geri kalanı Se atomların yukarıda belirtilen Se atomları ile karşılaştırıldığında atomların herhangi bir grup oluşturarak ayrı ayrı katılır. Sonuç olarak 7 adet oluşur: 1. Se; 2. Se; 3. (2Fe); 4. (4Se); 5. (2Fe); 6. Se; 7. Se. Ek olarak, 8 Se, 4 Fe Fe_4Se_{10} Kompleksi içinde 1 ve 7 numaralı eşdeğer Se atomları vardır. LCM göre, Fe_4Se_{10} ' ın dinamik matrisi denklem (4.6) deki gibidir.

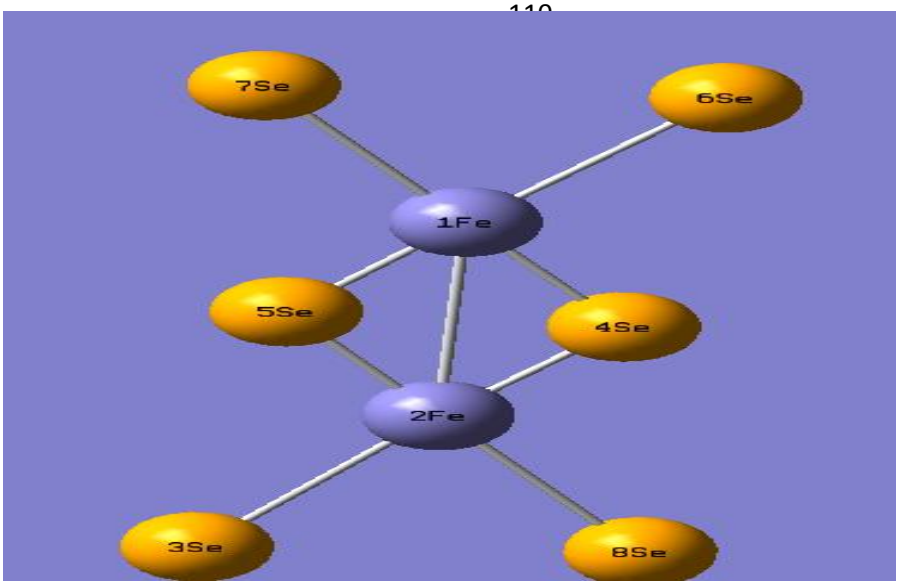
$$Y=\left\{\begin{array}{l}\left\{M_{Se}w^2-2f_{12}-2f_{13},\ f_{12}\left(1+K^{-1}\right),\ f_{13}\left(1+K^{-1}\right),0,0,0,\right\},\\ \left\{f_{12}(1+K),M_{Se}w^2-2f_{12}-2f_{13},0,0,0,\right\},\\ \left\{f_{13}(1+K),2f_{13},2M_{Ga}w^2-8f_{13},4f_{13},0,0,0,\right\},\\ \left\{0,0,4f_{13},4M_{Se}w^2-8f_{13},4f_{13},0,0,\right\},\\ \left\{0,0,0,4f_{13},2M_{Ga}w^2-8f_{13},2f_{13},\ f_{13}(1+K)\right\},\\ \left\{0,0,0,0,2f_{13},M_{Se}w^2-2f_{12}-2f_{13},\ f_{12}(1+K)\right\},\\ \left\{0,0,0,0,\ f_{13}\left(1+K^{-1}\right),\ f_{12}\left(1+K^{-1}\right),M_2w^2-2f_{12}-2f_{13}\right\},\end{array}\right\} \qquad (4.6)$$

Burada K=exp(iqb), b monoklinik ekseni boyunca öteleme yerdeğiştirme, q dalga vektörü, M_{Se} Se atomlarının kütlesi, M_{Fe} Fe atomlarının kütlesi, f_{12} Se atomları arasındaki kuvvet sabiti, f_{13} Fe ve Se atomları arasındaki kuvvet sabitidir(Gasanly vd.1983). Simetrinin temelinde ve molekül içi kısa menzilli sabit değerler denklem (4.7) ve (4.8) deki gibidir.

$$f_{34}=2f_{23}=4f_{13}=4f_{57}=f_{56}=2f_{45};\ f_{12}=f_{67} \qquad (4.7)$$

$$f_{13}=2.33\times10^4\ dyn/cm;\quad f_{12}=2.11\times10^4\ dyn/cm \qquad (4.8)$$

Tek valanslı kimyasal bağ yapabilen talyum iyonları, bu bileşikler arasındaki trigonal prizmatik boşluklardadır.



Şekil 4.8. $TIFeSe_2$ çizilmiş moleküler yapısı

Tablo 4.11. $TIFeSe_2$ molekülünün bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunluğu (A^0)	Bağ açısı (^{0})	
Se(3)-Fe(2) 2.33	Se(3)-Fe(2)-Se(8) 72.69	Fe(2)-Se(5)-Fe(1)-Se(6) 0.00
Se(4)-Fe(2) 1.65	Se(4)-Fe(1)-Se(6) 102.97	Se(8)-Se(3)-Se(4)-Fe(2) 0.00
Se(4)-Se(5) 2.11	Se(5)-Fe(1)-Se(6) 178.60	Se(4)-Se(5)-Fe(1)-Se(6) 0.00
Se(5)-Fe(1) 1.64	Se(5)-Fe(1)-Se(7) 104.88	Fe(2)-Se(5)-Fe(1)-Se(6) 0.00
Se(6)-Fe(1) 2.33	Se(6)-Fe(1)-Se(7) 76.52	Se(3)-Se(4)-Se(5)-Fe(2) 0.00
Se(7)-Fe(1) 2.33	Se(3)-Fe(2)-Se(4) 176.20	Se(6)-Se(4)-Se(5)-Fe(1) 0.00
Se(5)-Fe(2) 1.76	Se(3)-Fe(2)-Se(5) 107.55	Se(3)-Fe(2)-Se(5)-Se(4) 180.00
Se(4)-Fe(1) 1.80	Se(5)-Fe(2)-Se(8) 179.76	Se(7)-Se(4)-Se(6)-Fe(1) 0.00
Se(8)-Fe(2) 2.33	Fe(1)-Se(5)-Se(4) 55.48	Fe(1)-Se(5)-Fe(2)-Se(3) 180.00
Fe(1)-Fe(2) 2.70	Se(4)-Fe(2)-Se(5) 76.25	
	Fe(1)-Se(5)-Fe(2) 105.00	

Tablo 4.12. $TIFeSe_2$ molekülünün HF metodu ve 3-21G baz setinde, teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU), kuvvet sabitleri (mDyn/A)

Hf(3-21G)	Raman	IR	Kuvvet Sabiti
57.52	0.02	0.57	0.1554
62.03	0.74	29.34	0.1792
103.92	16.45	42.70	0.4976
154.76	1.18	328.44	1.1191
189.30	5.80	34.56	1.6365
195.51	0.03	290.99	1.7696
270.53	9.15	176.56	3.2270
312.07	5.93	7368.50	4.0066
648.17	447.30	992.24	15.7803
814.19	41.22	1523.45	25.7694
1021.98	15.90	706.76	39.1699
1075.05	17.25	2543.83	43.5269

Tablo 4.13. $TIFeSe_2$ molekülünün HF metodu ve 6-31G baz setinde, teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU), kuvvet sabitleri (mDy/A)

Hf(6-31)	Raman	IR	Kuvvet Sabiti
32.21	0.10	3.8162	0.0441
43.35	15.8604	1.7374	0.0849
80.03	0.0337	0.0210	0.3005
88.54	15.6886	18.8096	0.3594
142.00	1156.9669	3.1980	0.9386

171.73	117.4827	1.5421	1.3521
176.46	32.6375	5.8574	1.4169
228.02	15624.0847	3.0374	2.1914
246.72	122.6763	15.4151	2.6655
719.25	352.7881	706.3409	19.3936
866.45	3124.4405	74.5584	29.0915
1124.95	1017.9871	261.8421	47.5623
1134.01	3448.6881	266.0564	48.3798

Tablo 4.14. $TlFeSe_2$ molekülünün HF metodu ve 6-31(d)G baz setinde, teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU), kuvvet sabitleri (mDyn/A)

Hf(6-31d)24.	Raman	IR	Kuvvet Sabiti
30.35	0.0241	2.5637	0.0389
52.67	34.1533	0.8999	0.1244
86.08	0.0491	0.0031	0.3485
99.16	594.8955	3.8884	0.4317
171.26	31.3594	0.3812	1.3650
196.23	7.9932	10.5891	1.7602
205.10	2200.7622	1.8482	1.9179
256.55	0.9642	0.6677	2.8747
585.69	55.8911	360.0944	12.8225
842.40	389.4276	32.1998	27.4568
1087.65	2545.7436	54.4528	44.6229
1099.03	1562.3583	305.5593	45.4211

Tablo 4.15. $TIFeSe_2$ molekülünün DFT metodu ve 3-21G baz setinde, teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU), kuvvet sabitleri (mDyn/A)

DFT(3-21)3.	Raman	IR	Kuvvet Sabiti
52.91	3.0699	0.0850	0.1282
74.27	6.5631	0.0166	0.2493
107.23	13.5881	0.5523	0.5360
181.74	13.2713	9.3868	1.5183
195.05	19.5413	2.8025	1.7577
198.40	36.9416	0.2274	1.8353
249.98	2.4824	37.1816	2.7539
433.15	327.9618	10.8635	7.8003
771.51	531.1992	6.4847	23.3066
912.71	197.4222	149.2347	31.6129
1049.19	191.2369	1.7793	41.1864

Tablo 4.16. $TIFeSe_2$ molekülünün DFT metodu ve 6-31G baz setinde, teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU), kuvvet sabitleri (mDyn/A)

DFT(6-31)4.	Raman	IR	Kuvvet Sabiti
10.25	3.5955	1.0656	0.0048
38.51	1.6863	1.5879	0.0627
69.88	1.9764	0.0060	0.2297
82.64	18.0602	0.2957	0.3087
105.75	10.1718	0.8885	0.5191
168.40	25.5842	9.9200	1.3105

179.41	58.3763	6.5673	1.4785
182.84	31.1059	1.2978	1.5586
229.19	2.6037	36.5178	2.3133
392.11	253.7911	20.4555	6.4245
832.17	296.6196	0.7666	29.9116
979.37	197.9059	121.3495	36.3900
1101.00	703.9594	1.9665	45.2776
1797.96	83881.4208	121.3668	111.0459

Tablo 4.17. $TIFeSe_2$ molekülünün HF ve DFT metodu ve farklı baz setinde, deneysel ve teorik frekansları (cm^{-1})

Deneysel	Dft (3-21)	Dft (6-31)	Hf(3-21)	Hf(6-31)	Hf(6-31d)
0.0891	---	---	---	---	---
0.242	---	---	---	---	---
---	---	10.25	---	---	---
---	---		---	32.21	30.3538
40.51	---	38.51	---	---	---
44.37	---		---	43.35	---
50.49	52.91		57.52	---	52.6680
61.18	---		62.03	---	---
67.61	---	---	---	---	---
67.71	74.27	69.88	---	---	---
---	---	82.64	---	80.03	86.08

96.40	---	---	---	88.54	---
100.52	107.23	105.75	103.92	---	99.16
118.34	---	---	---	---	---
118.58	---	---	---	---	---
128.94	---	---	---	---	---
134.18				142.00	
154.147	---	---	154.76	---	---
154.197	---	---	---	---	---
168.61	---	168.40	---	171.73	171.26
---	---	179.41	---	176.46	
188.99	181.74	182.84	189.30	---	---
---	195.05	---	---	---	---
200.29	198.40	---	195.51	---	196.23
---	---	---	---	---	205.10
224.74	---	229.19	---	228.02	---
242.18	---	---	---	---	---
244.14	---	---	---	---	---
247.32	249.98	---	---	246.72	256.55
---	---	---	270.53	---	---
---	---	---	312.07	---	---
---	---	392.11	---	---	---
---	433.15	---	---	---	---
---	---	---	---	---	585.69

---	---	---	648.17	---	---
---	771.51	---	---	719.25	---
---	---	832.17	814.19	866.45	842.40
---	912.71	---	---	---	---
---	---	979.37	---	---	---
---	1049.19	---	1021.98	---	---
---	---	---	1075.05	---	1087.65
---	---	1101.00	---	1124.95	1099.03
---	---	---	---	1134.01	---
---	---	1797.96	---	---	---

Tablo 4.18. $TIFeSe_2$ molekülünün DFT metodu B3LYP/6-311G++(d,p) baz setinde teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri

IR	RAMAN	Dft (6-31++dp)
2.44	18.46	22
0.44	0.33	41
2.87	4.05	51
0.00	0.02	67
7.16	27.04	72
6.33	4.98	89
0.02	0.72	108
1.04	33.65	120
0.00	0.10	134

0.93	31.97	167
14.46	14.35	172
16.95	0.66	237
2.43	6.21	266
2.39	0.25	271
75.55	37.79	370
14.20	61.28	537
4.59	109.05	544
5.44	29.47	583

Tablo 4.19. $TlFeSe_2$ molekülünün DFT metodu B3LYP/6-311G++(d,p) baz setinde, deneysel ve teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU), kuvvet sabitleri (mDyn/A)

Deneysel Dilara (IR)	Deneysel Dilara (Raman)	Deneysel (Aydın)	Dft (6-31++dp)	Dteorik E//a		Dteorik E//b		Dteorik E//c	
				LO	TO	LO	TO	LO	TO
---	---	0.0891	---	---	---	---	---	---	---
---	---	0.242	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	22	---	---	---	---	---	---
---	40	40.51	41	---	---	---	---	---	---
---	45	44.37	---	---	---	---	---	---	---
---	---	50.49	51	50	50	---	---s	53	50
---	61	61.18	---	---	---	---	---	---	---

---	---	67.61	---	---	---	---	---	---	---
---	---	67.71	67	67	67	---	67	68	67
---	---	---	72	---	---	71	---	---	---
---	---	---	89	---	---	---	---	---	---
---	96	96.40	---	---	---	---	---	---	---
---	---	100.52	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	108	---	---	---	---	---	---
---	116	118.34	---	---	117	---	---	---	117
---	---	118.58	120	119	---	---	---	119	---
---	125	128.94	---	128	128	---	---	128	128
---	133	134.18	134	---	---		---	---	---
---	---	---	---	---	---		---	---	---
---	---	154.147	---	---	---	153	---	---	---
---	156	154.197	---	---	---		---	---	---
---	---	168.61	167	---	---	---	---	---	---
---	---	---	172	---	---	---	---	---	---
---	---	188.99	---	---	---	---	---	---	---
---	194	---	---	---	---	---	---	---	---
---	199	200.29	---	---	---	---	---	---	---
---	212	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	224.74	---	---	226	---	---	---	226
---	---	---	237	237	---	---	---	231	---
---	---	242.18	---	---	242	---	---	---	242

---	---	244.14	---	---	---	---	246	---	---
247	---	247.32	---	---	---	249	---	---	---
---	---	---	266	---	---	---	---	261	---
---	---	---	271	---	---	---	---	---	---
---	305	---	370	---	---	---	---	---	---

$TIFeSe_2$ molekülünün DFT metodu B3LYP/6-311G++(d,p) baz setinde, deneysel ve teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU), kuvvet sabitleri (mDyn/A) nin diğer baz sistemlerine göre en iyi sonucu verdiğini görüyoruz. $TIFeSe_2$ çizilmiş moleküler yapısında Se_2 olan yere S_2 molekülünü yerleştirilerek incelenmiştir.

Tablo 4.20. $TIFeS_2$ molekülünün bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunluğu (A^0)	Bağ açısı (^{0})	
S(3)-Fe(2) 2.1700	S(3)-Fe(2)-S(8) 157.8512	Fe(2)-S(5)-Fe(1)-S(6) 0.000
S(4)-Fe(2) 2.1700	S(4)-Fe(1)-S(6) 59.5696	S(8)-S(3)-S(4)-Fe(2) 0.000
S(4)-S(5) 3.1076	S(5)-Fe(1)-S(6) 90.4407	S(4)-S(5)-Fe(1)-S(6) 0.000
S(5)-Fe(1) 2.0337	S(5)-Fe(1)-S(7) 171.3073	Fe(2)-S(5)-Fe(1)-S(6) 0.000
S(6)-Fe(1) 1.8840	S(6)-Fe(1)-S(7) 98.2520	S(3)-S(4)-S(5)-Fe(2) 0.000
S(7)-Fe(1) 2.1700	S(3)-Fe(2)-S(4) 72.6858	S(6)-S(4)-S(5)-Fe(1) 0.000
S(5)-Fe(2) 1.9306	S(3)-Fe(2)-S(5) 171.0647	S(3)-Fe(2)-S(5)-S(4) 0.000
S(4)-Fe(1) 4.6727	S(5)-Fe(2)-S(8) 31.0843	S(7)-S(4)-S(6)-Fe(1) 0.000
S(8)-Fe(2) 4.5838	Fe(1)-S(5)-S(4) 129.5085	Fe(1)-S(5)-Fe(2)-S(3) 180.000
Fe(1)-Fe(2) 2.1700	S(4)-Fe(2)-S(5) 98.3789	
	Fe(1)-S(5)-Fe(2) 85.8128	

Tablo 4.21. $TlFeS_2$ molekülünün DFT metodu B3LYP/6-311G++(d,p) baz Setinde teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri ve modları.

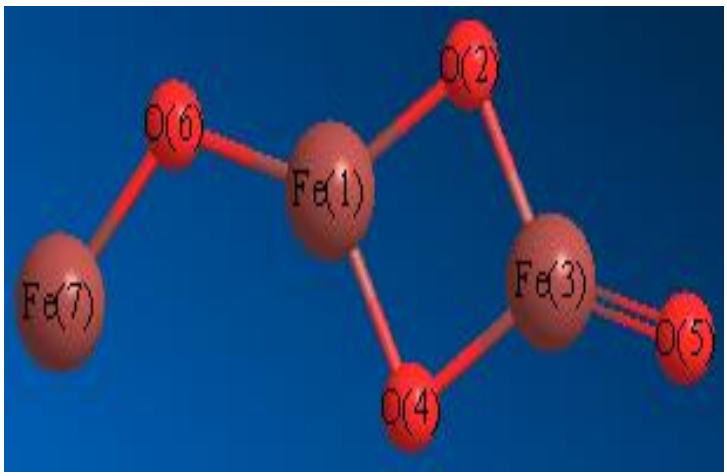
IR	Raman	Dft (6-31++dp)
0.17	13.81	36
1.56	0.00	47
0.01	4.54	70
20.84	25.37	82
3.05	6.23	83
0.00	0.17	112
3.54	151.29	126
0.11	0.58	159
2.32	83.65	170
0.27	62.15	282
20.73	11.43	301
11.51	7.83	367
39.76	11.28	380
101.09	35.53	420
15.36	1.18	486
2.84	4.03	624
10.46	9.94	632
3.65	16.66	685

4.4 Magnetit Bileşiğinin Örgü Dinamiği

Magnetit (Fe_3O_4), kübik Fd3m uzay grubundandır. $4/m\bar{3}2/m$ nokta grubundan ve siyah, grimsi renktedir. Örgü parametreleri $a=8,3961A^0$ (a=b=c) ; $\alpha=90^0$ ($\alpha=\beta=\boldsymbol{\gamma}$)'dir. Örgü sayısı Z=8 ve hacmi $591,9(A^0)^3$'tür (veri tabanlarından). %72,36 Fe ve %27,64 O bulunur.

Tablo 4.22. Magnetitin kristalik sistemi, birim hücresi, en yakın komşu sayısı,

Kristalik Sistem	Birim Hücre	Z	V	Yüzdeler
Fe_3O_4 kübik Uzay grubu: Fd3m Nokta grub $4/m\bar{3}2/m$ Rengi: siyah, grimsi	$a=8,3961A^0$ a=b=c $\alpha=90^0$ $\alpha=\beta=\boldsymbol{\gamma}$	8	$591,9(A^0)^3$	%72,36 Fe %27,64 O



Şekil 4.9. Fe_3O_4'ün moleküler yapısı.

Magnetit molekülü normalde dört bağ yapar. Şekil 4.9' te görüldüğü üzere bir bağ, iki bağ, üç bağ da yapmış. Böyle bağlara koordine kovalent bağlar denir. Çalışmada magnetit molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları HF

yöntemi ve 6-31G, 6-31G(d), 6-311G baz setleri kullanılarak incelenmiştir. N atom sayısı olmak üzere açılı sistemlerde 3N-6 titreşim olduğundan magnetit molekülü için de 15 titreşim vardır. Deneyde bu titreşimlerden sadece dördü gözlenmiştir.

Tablo 4.23. Fe_3O_4 molekülünün HF metodu ve farklı baz setlerinde, deneysel ve teorik frekansları (cm^{-1})

Deneysel	Teorik	Teorik	Teorik	Literatür
---	---	---	36	---
---	---	40	46	---
---	---	81	96	---
---	---	---	101	---
---	---	116	111	---
---	---	197	172	---
---	229	200	---	---
---	238	---	---	---
300	---	294	305	306(1),308(2),300(5),
---	322	316	---	318(3)
---	343	---	341	---
---	347	---	---	---
---	455	---	456	---
500	519	---	---	523(7)
---	529	544	543	538(1),540(2),542(3)
---	552	558	---	570(4),560(5),550(6)

---	---	610	---	---
---	638	---	---	---
670	---	---	669	668(1),670(2),666(3)
672	677	693	---	672(3),680(5),676(6)
---	---	---	706	706(4)
---	900	948	784	---
---	1218	1090	---	---
---	1928	1579	1624	---

[1]Shebanova vd.

[2]Gasparov

[3]Degiorgi

[4]Graves

[5]Verble

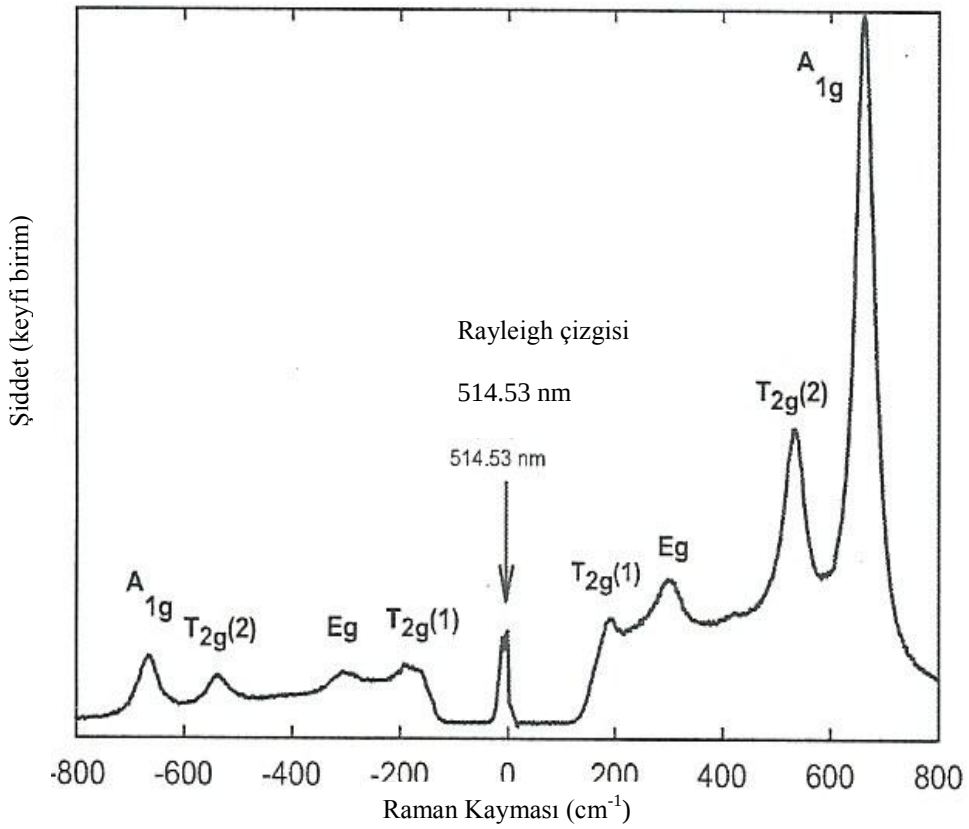
[6]Hart

[7]Legodi vd.

Sırasıyla Shebanova, Gasparov, Degiorgi, Graves, Verble, Hart ve Legodi tarafından gözlemlenen 306 , 308 , 318 , 336 , 300 , 298 ve 297 cm^{-1}'deki modlar, bizim çalışmamızda 300 cm^{-1}'e karşılık gelmektedir. Sırasıyla Shebanova, Gasparov, Degiorgi, Graves, Verble, Hart ve Legodi tarafından gözlemlenen 538 , 540 , 542 , 570 , 560 , 550 ve 523 cm^{-1}'deki modlar, bizim çalışmamızda 500 cm^{-1}'e karşılık gelmektedir. Sırasıyla Shebanova, Gasparov ve Legodi tarafından gözlemlenen 668 , 670 , 666 cm^{-1}'deki modlar, bizim çalışmamızda 670 cm^{-1}'e karşılık gelmektedir. Sırasıyla Degiorgi, Graves, Verble ve Hart tarafından gözlemlenen 672 , 706 , 680 ve 676 cm^{-1}'deki modlar, bizim çalışmamızda 672 cm^{-1}'e karşılık gelmektedir.

Çalışmadaki 300, 500 ve 672 cm^{-1} asimetrik (Fe-O) eğilmeye 670 cm^{-1} ise simetrik (Fe-O) gerilmeye karşılık gelmektedir. Demir temelde dört bağ yapar. Şekil 7.4.1' te

görüldüğü üzere bir bağ, iki bağ, üç bağ da yapmış. Böyle bağlara koordine kovalent bağlar denir ve çalışmada komutlar demirin dört bağa tamamlanmış hali ile verilmiştir. Çalışmada magnetit molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları Hartree-Fock(HF) yöntemi ve 6-31G, 6-31G(d), 6-311G baz seti kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada ve Gasparov'un 300 ve 670 cm^{-1} frekans değerleri üst üste gelmektedir. Çalışmada 500 cm^{-1}'e karşılık gelen en yakın frekans değeri Legodi'de görülen 523 cm^{-1}'dir. Çalışmada ve Degiorgi'nin 672 cm^{-1} frekans değerleri üst üste gelmektedir.Çalışmada 300 cm^{-1} E_g ve ya T_{2g} modlarına, 500 cm^{-1} E_g, T_{2g} ve ya A_{1g} modlarına, 670 ve 672 cm^{-1} ise A_{1g} moduna karşılık gelmektedir. Çalışmada 300, 500 ve 672 cm^{-1} asimetrik (Fe-O) eğilmeye, 670 cm^{-1} ise simetrik (Fe-O) gerilmeye karşılık gelmektedir.



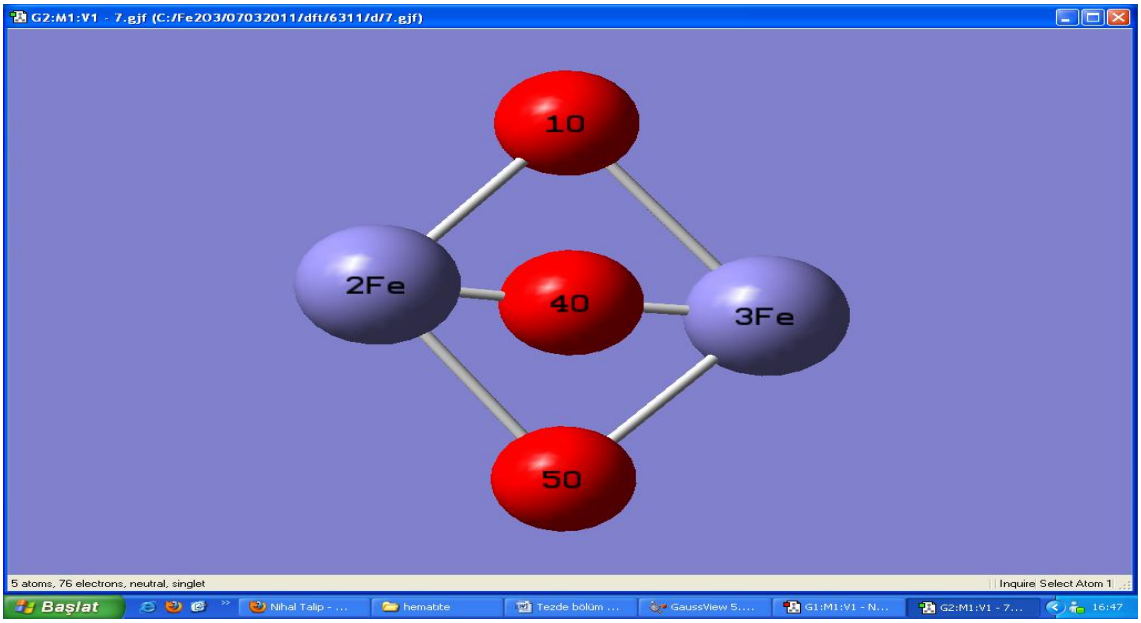
Şekil 4.10**.** Simetri modları ile magnetitin Raman spektrumu (Shebanova ve Lazor, 2003).

4.5. Hematite Bileşiğinin Örgü Dinamiği

$\alpha - Fe_2O_3$ monoklinik ve $\bar{R}3c$ nokta grubundadır. Örgü parametreleri a=5.04A^0 (a=b),c=13.77 A^0 ; α=90^0 (α=β=γ)'dir. Örgü sayısı Z=8 ve hacmi 591,9$(A^0)^3$, dir.

Tablo 4.24. Hematitin kristalik sistemi, birim hücresi, en yakın komşu sayısı, hacmi ve yüzdeleri belirtilmiştir.

Kristalik Sistem	Birim Hücre	Z	V	Yüzdeler
$\alpha - Fe_2O_3$ monoklinik Atomik koordinasyon: $\bar{R}3c$	a=5.04A^o b=5.04 A^o c=13.77 A^o α=90^0 β=90^0 γ=90^0	8	591,9$(A^0)^3$	%72,36 Fe %27,64 O



Şekil 4.11. $\alpha - Fe_2O_3$' nin moleküler yapısı.

Tablo 4.25. $\alpha - Fe_2O_3$ molekülünün DFT metodu ve farklı baz setinde, deneysel ve teorik frekansları (cm^{-1})

Raman Kayması					İşlevleri	Mod Simetrisi
Deneysel Ulukaya	DFT (6-311d)					
209	---	225	226	216	(Fe-O)	A_{1g}
---	320	---	---	---	(Fe-O-Fe)	E_g
408	429	412	407	399	(Fe-O-Fe)	E_g
---	462	---	---	---	---	E_u
490	---	---	---	---	---	A_{1g}
496	496	498	---	486	---	A_{1g}
604	625	613	603	601	(Fe-O)	E_g
661	669	---	---	646	---	---
---	774	---	---	---	---	---
---	1124	---	---	---	---	---
1302		---	---	---	---	---
1305	1335	---	---	1304	---	---
---	1435	---	---	---	---	---
---	2062	---	---	---	---	---
---	3264	---	---	---	---	---

$\alpha - Fe_2O_3$ molekülünün DFT metodu ve deneysel frekansların teorik değerler ile uyumlu olduğunu gördük.

4.6 ÖRÜMCEK İPEĞİ LİFLERİ

Örümcek ipeği yapıları çok düşük ağırlıklı yüksek mekanik dayanıklılıkla birleşen bir çeşit dikkat çekici biyolojik malzemelerdir. Bazı lifler böcek yakalamak için yapışkan sıvı damlacıklar taşır. Şekil 4 farklı örümcek türlerinden üretilen liflerin çok farklı olabileceğini protein bileşimindeki farklılıkları yansıtarak Raman spektrumunu gösterir. X-Y taramasıyla liflerin enine kesitlerini araştırmak için eşodaklı Raman mikroskopisinin üç boyutlu sonuçlarıyla sağlandı. Şekil 4.13 aynı zamanda burada anormal farklılıkları da gösterdi.

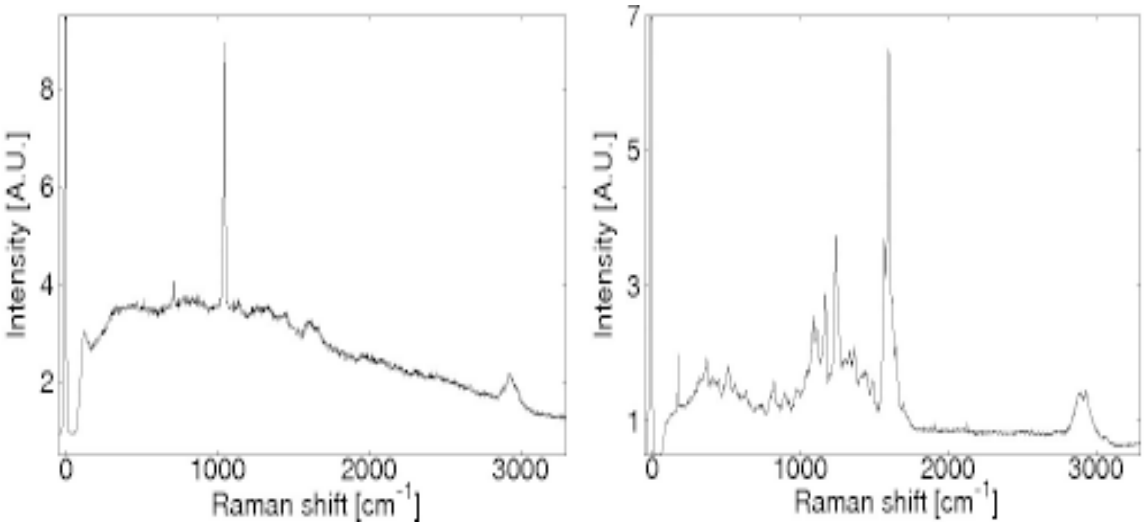
Soldaki lif yaklaşık 6 mikrometre çapında ve içi boş bir çekirdeğe sahiptir. Duvar kalınlığı en fazla 1 mikrometredir. Diğer lif ise daha ince 1-2 mikrometredir ve daha sıkı görünür. Liflerin uzayan şekilleri gerçek değildir fakat esasen bu uzamalar yüzey kırılmalarının etkisinden kaynaklanmaktadır. Örümcek ipeği liflerinin enine kesitlerinin Raman görüntülemesiyle daha ayrıntılı ve sistematik araştırmaları diğer şekilleri açığa çıkarabilir, bileşimle enine kesitlerin arasındaki ilişkiyi ve bunun örümcek ağındaki fonksiyonunu belirlemeye yardımcı olabilir.

Elektrospinleme elektrik alan etkisiyle erimiş madde veya polimer çözeltiden sürekli liflerin üretildiği bir tekniktir. Tipik bir deneysel düzenek bir kolektör, yüksek voltajlı güç kaynağı ve polimer çözeltisi içeren bir şırıngadan oluşur. Çözeltiye sıvının yüzey geriliminin üstesinden gelecek kadar yüksek elektrik potansiyeli uygulandığında yüklü bir jet püskürtülür. İşleme süresince jet binlerce defa uzar ve çözücü buharlaşır, kollektör üzerinde bir dokunmamış kumaşın yapısında katılaşmış polimer lifler bırakır. Bu elektrospun lifler sırasıyla nanodan mikro çapa ve yüksek yüzey alanı hacim oranı elektronik, tıp, koruyucu giysi ve arıtma gibi birçok alanda uygulama bulunur. Polimer karışımı bir malzemede iki veya daha fazla polimerin özelliklerinin birleştirilmesi için basit ve geniş bir kullanım alanına sahip bir tekniktir. Polimer karışımlarının elektrospinlemesi liflerin özel iç ve yüzey yapıları ve fonksiyonelliğine göre birleştirilerek gelişmiş malzemelerin oluşturulmasına izin verir. Polimer karışımlarının karışmamasından

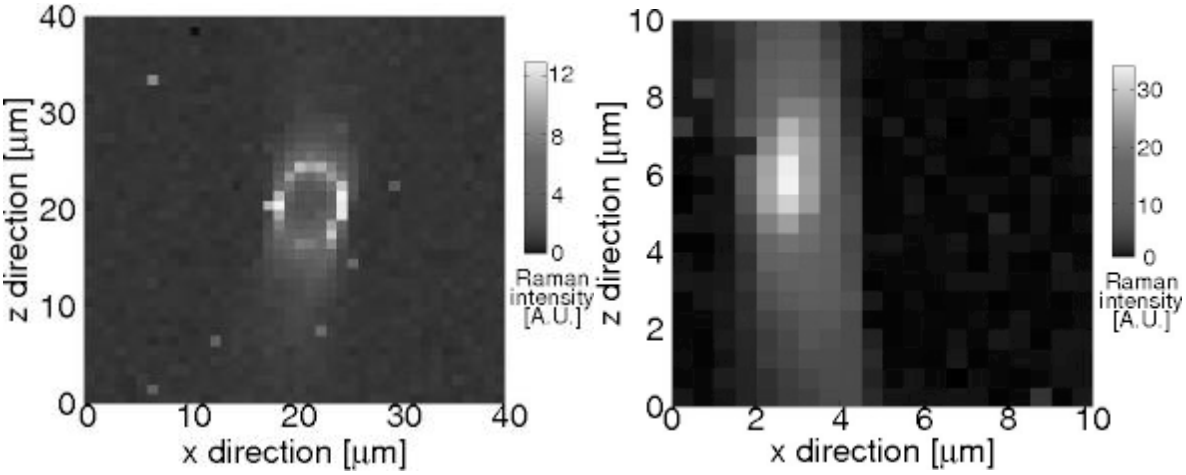
dolayı uygulamaları süresince genellikle faz ayrımı oluşur. Çözücünün buharlaşması çok hızlı gerçekleşir, böylece katılaşma üzerine kabaca faz ayrımı çok fazla engellenmiştir.

Faz morfolojisi karakterizasyonuyla faz ayrımının ölçüsü ve liflerin yapısı belirlenebilir. Fakat yorucu ve karmaşık olabilen bileşimlerin birinin boyanması veya kalıplanması kadar genellikle örnek hazırlanması tek liflerin izolasyonunu içerir, elektrospun liflerin küçük çaplarından dolayı morfolojik karakterizasyonları için TEM ve AFM gibi teknikleri sık sık kullanmak gerekir. Elektrospun liflerinin yapısını analiz etmek için eşodaklı Raman mikroskopisi kullanımının olasılığını gösteririz. Bu sonuçla polipenilen oksit(PPO) ve polistiren(PS) içeren karışabilen karışım içeren ve karışmayan PPO/polikarbonat(PC) kloroform çözeltilerinden elektrospundur. Şekil 4.14 ve 4.15'de saf bileşenlerin bunlarla kıyaslanmasıyla fiberlerden Raman spektrumu elde edilir. Karakteristik çizgiler 500 ve 1700 cm^{-1} arasında yerleşmiştir, sadece bu bölge çizilmiştir. Her iki karışım için spektrum her bir lifin benzer hacim elementinde polimer bileşenlerinin olduğunu göstermiştir. PPO/PS karışmayan sistemlerin bu sonuç beklenen bir durumdur. PPO/PC karışabilen liflerde homojenlik bulundu fakat makro-ölçekte ayrımı bastırmak için elektrospinlemenin potansiyeli açığa çıkar. Faz ayrımı yer kaplarsa nanometre düzeyinde daha küçük uzunluklar sınırlandırılmalıdır. İçeri işleyen iki faz veya çekirdek kabuk yapısı bu durumda diğerine dağılmış bir fazı içeren daha iyi morfolojiler oluşur. Şekil 4.16' de bir PPO/PC lifinin 3 boyutlu Raman haritası yukarıdaki sonucu onaylayarak bu polimerlerin uzaysal dağılım denklemleri tam olarak gösterilmiştir. Dahası liflerle karışımların homojenliği üzerlerindeki farklı noktaların değerlendirilmesiyle belirlenir. Spektrum güçlü değişimleri göstermedi. Odak noktasındaki liflerin kompozisyonu karakteristik Raman çizgilerinin yoğunluğundan tahmin edilebilir. Karıştırılmış polimer çözeltilerinin kompozisyonuyla yaklaşık olarak birçok örnek bulunur. PPO/PS ve PPO/PC sistemlerinin bazı örnekleri açık sapmalar gösterdi. Örneğin şekil 4.15 ile gösterilen lifin Raman spektrumu çözelti 50:50 hazırlamasına rağmen PC den daha fazla PPO içerir. Çözünenin elektrospinlemede karışım kompozisyonu ve çözülebilirliği lif morfolojisinin gelişimini etkileyen önemli faktörlerdir. Karışabilir ve karışamaz sistemler bu sapmaları gösterir. Polimer çözeltisiyle bazı

faz ayrımlarının olabilmesi için elektrospinleme ve karışım kompozisyonlarının eğimi önceliklidir.

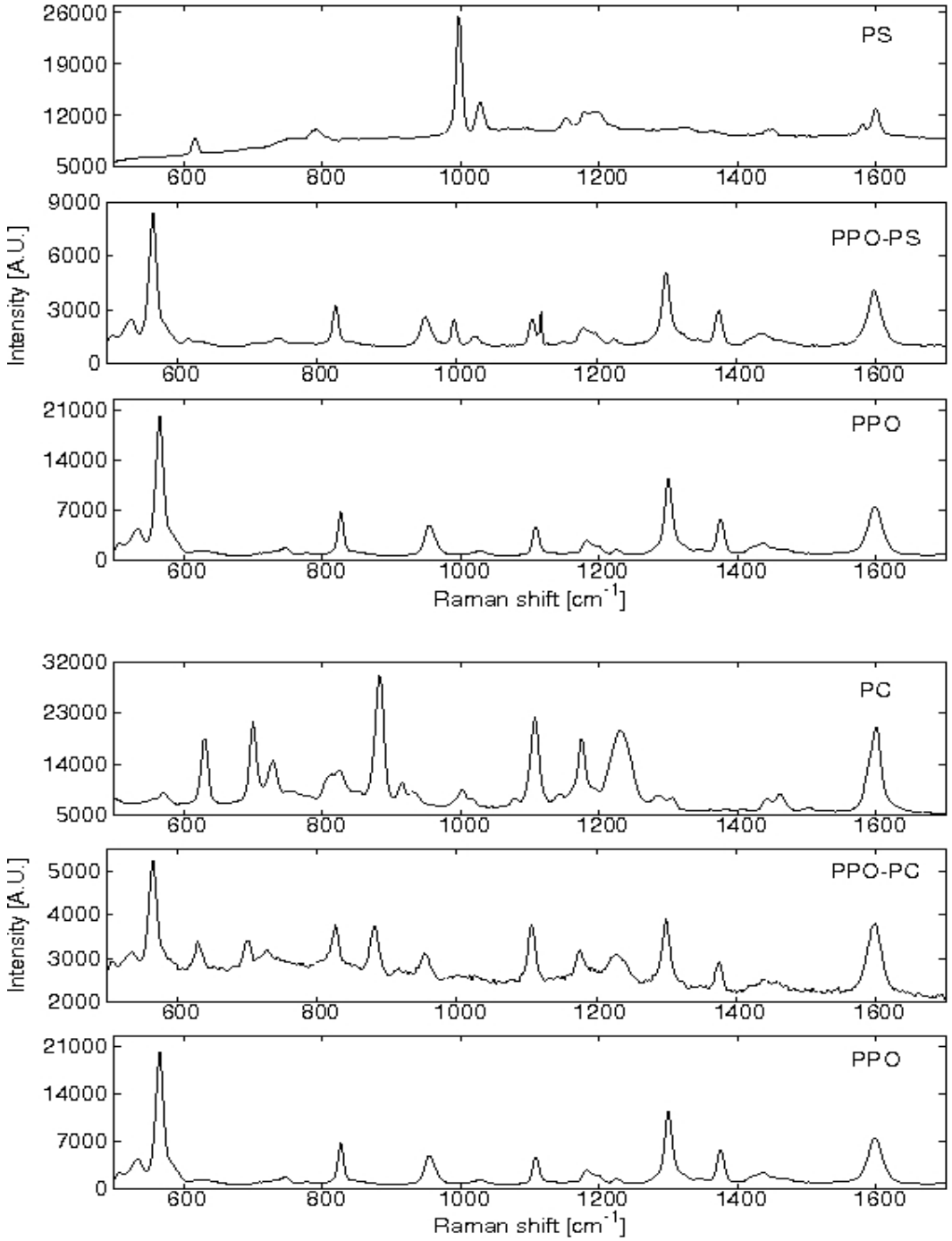


Şekil.4.12 Farklı örümcek türleri tarafından üretilen örümcek ipek liflerinin Raman spektrumu. Sağdaki spektrum ılımlı florasan arka planın üstünde oturur.

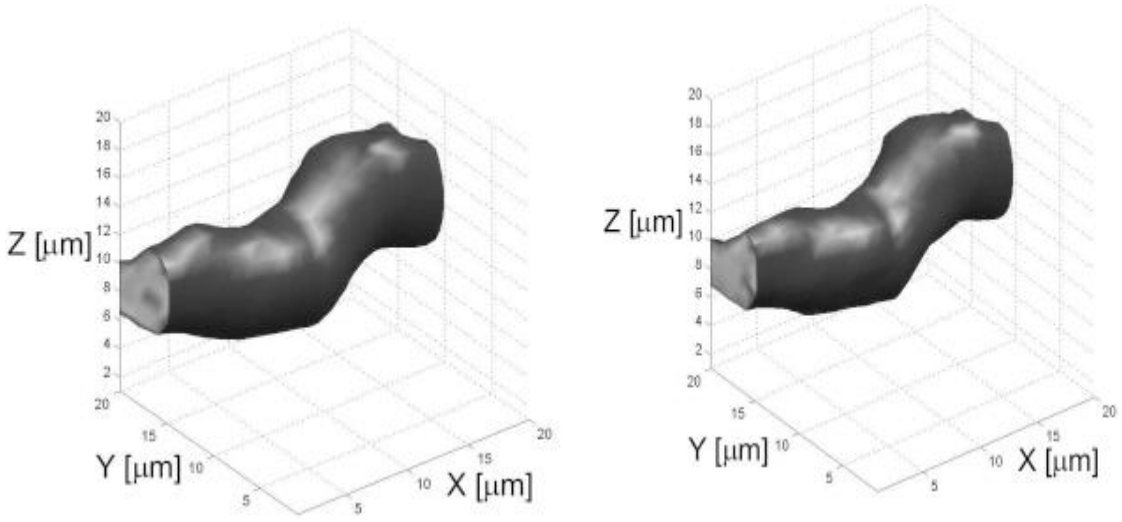


Şekil.4.13 Raman görüntüleri iki örümcek ağı lifleri enine kesit şeklinde gösterilmiştir.

Bu lifler şekil 4.12' te Raman spektrumu çizilmiştir. Entegre yoğunluklu 1600cm sol ve 1048cm aşağıdaki güçlü Raman çizgileri sırasıyla renklere ayrılarak gösterilmiştir.



Şekil. 4.14 Polikarbonat ve polifenilen oksit karışımları. Çözeltinin içeriği 50:50 ve fiber daha fazla PPO içerir.



Şekil 4.15 Elektrospun PPO/PC liflerin üç boyutlu Raman spektrumu PPO(üst) ve PC(alt)' nin uzaysal dağılımını gösterir, sırayla false-renkler gösterimi şeklinde. Görüntü alanı 3 boyutlu 20mm alan içerir.

Liflerin ışığı yansıtma, absorplama, renk, refraktif indis ve çift kırılma gibi optik özellikleri son derece önemlidir. Lifin yüzeyinden ve iç kısmından yansıtılan ışık miktarı özellikle bazı durumlarda daha fazla önem taşır. Malzemelerin optik özellikleri, malzemede bulunan atom ve moleküllerin polarize olabilme kabiliyeti ile yakından ilgilidir.

Liflerin yüzeyi gelen ışığın bir kısmını yansıtmakta ve ışığa maruz bırakılan yüzey alanı ne kadar büyükse, yansıtma miktarı da o derecede artmaktadır. Işığın yansımasında lif yüzeyinin düzgünlüğü ve lifin şekli de belirleyici role sahiptir.

Işığı, spektrumun gözle görülen bölgesinde yansıtan veya absorplayan malzemeler renkli gözükür. Lifin yüzeyi ne kadar düzgünse, yansıyan ışın demetleri de o kadar paralel olacak ve neticede lif o kadar parlak gözükecektir.

4.7. ARKEOLOJİK ARAŞTIRMALAR

Çalışmanın amacı İç Anadolu'nun Tuz gölü bölgesinde bazı Helenistik seramiklerin imalatında kullanılan siyah ve kırmızı pigmentlerin kimyasal özelliğini Raman spektroskopisi ile belirlemektir. Pigmentlerin belirlenmesi teknolojiyi anlamak ve seramiklerin üretiminde hammaddelerin kullanımı için önemlidir.

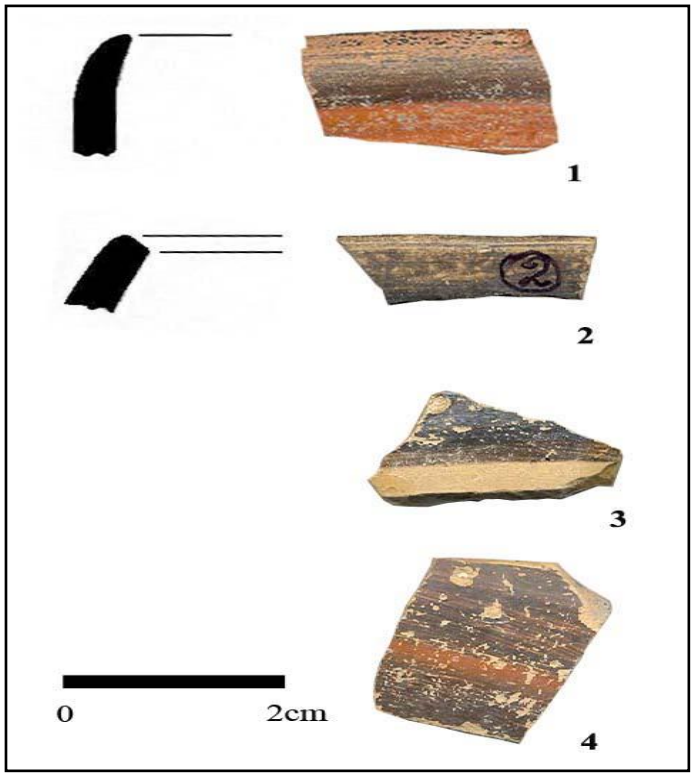
Raman spektroskopisi pek çok yeni uygulama yollarına yol açıyor, daha fazla ayrıntı sağlıyor ve karşılaştırma daha fazla geleneksel teknikler yoluyla mümkündür (Kador ve ark., 2001). Bu teknik yüksek düzeyde uzamsal ve derinlik çözünürlüğü sağlar, az miktarda yada hiç numune hazırlama gerektirmez.

Konfokal Raman spektroskopisi uzamsal konumun bir fonksiyonu olarak Raman çizgilerinin şiddetini ve numunenin kimyasal bileşiminin iki veya üç boyutlu resmini ölçer. Raman spektrumu her bir malzeme için tektir ve dolayısıyla parmak izi gibi davranabilir, böylece o maddeyi tanımlamaya olanak sağlar (Chaplin ve Clark, 2006).

Ölçümler için, isteğe göre yapılmış Konfokal Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Lazeri odaklaması ve saçılan ışığı yönlendirmesi için aynı objektif lens kullanılmıştır. Uyarılmayı ve ışık saptama yollarını ayırmak için dikroik ışın bölücü kullanılmıştır. Rayleigh çizgisini bastırmak için yönlendirilmiş sinyal ışığı çentik filtre yoluyla, monokramatör içine pinhole (80μm'lik bir iğne deliği) ile odaklanmıştır. Sinyali belirlemek için monokramatörün odak düzlemi çıkışında CCD kamera(Princeton aletleri, 1340x100 piksel, soğutulmuş sıvı nitrojen) kullanılmıştır. Lazer ışığı doğrusal olarak polarize edilmiştir. Numunenin bulunduğu yerde lazer ışığının gücü birkaç miliwat'a ayarlanmıştır. Spektrumların her nokta için integrasyon zamanı 1s dir.

Arkeolojik araştırmalar İç Anadolu bölgesinin Tuz Gölü'nün güney kesiminde gerçekleştirilmiştir ve Neolitik Bizans dönemlerine kadar verimli seramik alanlar keşfedilmiştir (Erdoğu ve Fazlioğlu, 2006). Araştırma esnasında İkizce, Mezgitli,

Bozyer, Dokuzlu ve Kötücük olarak adlandırılan alanlarda boyanmış Helenistik çömlek kırıkları bulunmuştur. Bu alanlarda yedi çömlek kırığı pigment teşhisi için seçilmiştir ve bu çömlek kırıklarından sadece dördü daha iyi sonuç vermiştir (Şekil 4.16).

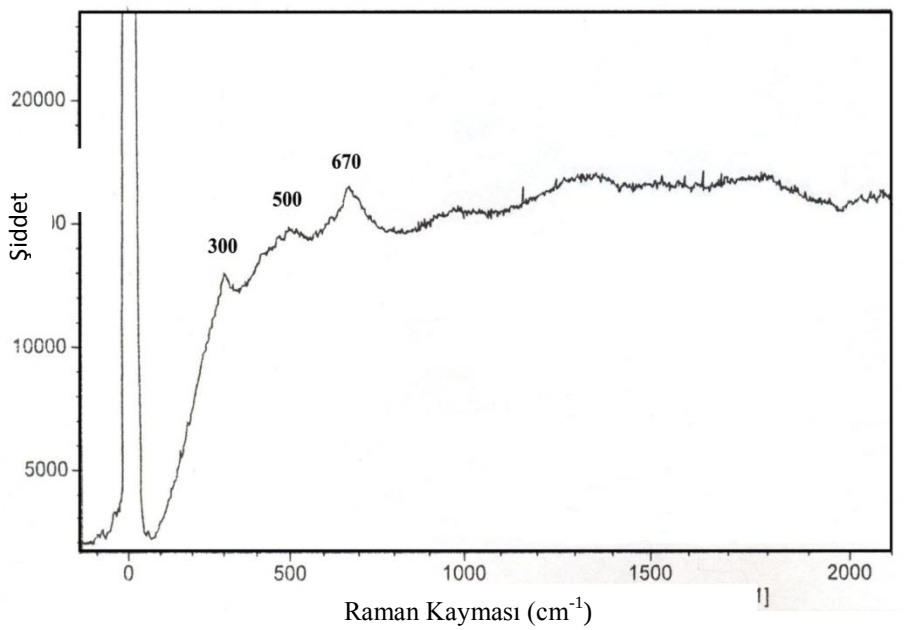


Şekil 4.16 Analiz edilmiş numuneler.

İlk ve ikinciye analiz edilmiş numuneler Helenistik zamanlarda iyi bilinen çanak parçalarının kırıntılarıdır (Edwards, 1975; Crowfoot ve ark., 1957; Coldstream ve ark., 2001). İlk analiz edilmiş numunenin her iki kenarında beyaz metalik cila vardır, ki bu M.Ö. ikinci yüzyılın başlarında ve üçüncü yüzyılın sonlarında kapların ayırt edici özelliğidir (Rotroff, 1982). Bu numunede siyah cilalı boya kırmızıya kayan parlak yüzey üzerine uygulanmıştır. Analiz edilmiş ikinci numune gri tek renkli bir çanak çömlektir. Analiz edilmiş üçüncü ve diğer

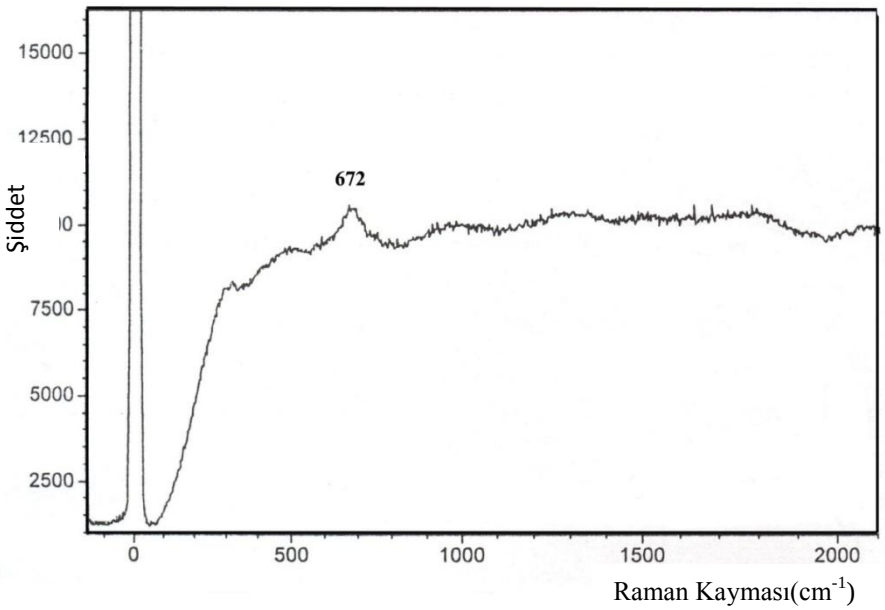
numuneler çanakların gövde çömlek kırıklarıdır. Analiz edilmiş dördüncü numunenin yüzeyi siyah ve kırmızı benekli olmak üzere iki renklidir. Bu çömlek kırığı üzerinde iki renklilik etkisi sıcaklık ve fırın içindeki atmosferik koşullarla açıklanmıştır.

Tüm analiz edilmiş numunelerde siyah pigmentler Fe_3O_4 magnetitidir. Sonuçlar boya numunelerinde demir oksidin varlığını gösterir (de Faria ve ark., 1997). Şekil 4.17' de, siyah pigmentten elde edilen bir spektrum gösterilmektedir. 300, 500 ve 670 cm^{-1}'de Raman kaymaları gözlenmektedir.



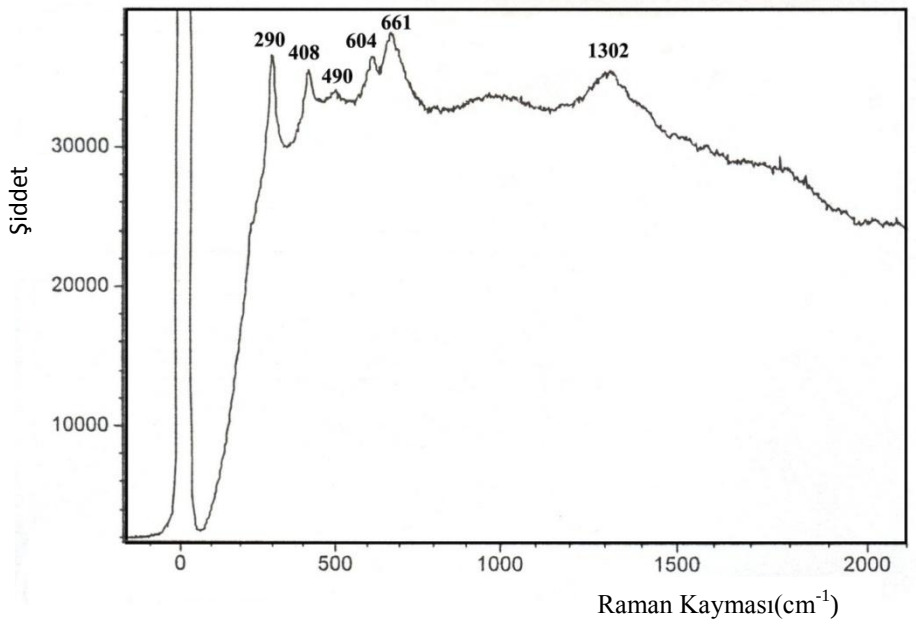
Şekil 4.17 Numune 1'den kaydedilen magnetitin Raman spektrumu.

Diğer numunelerde, magnetit Raman çizgisinin temel özelliği 672 cm^{-1}'de belirgindir (Şekil 4.18).



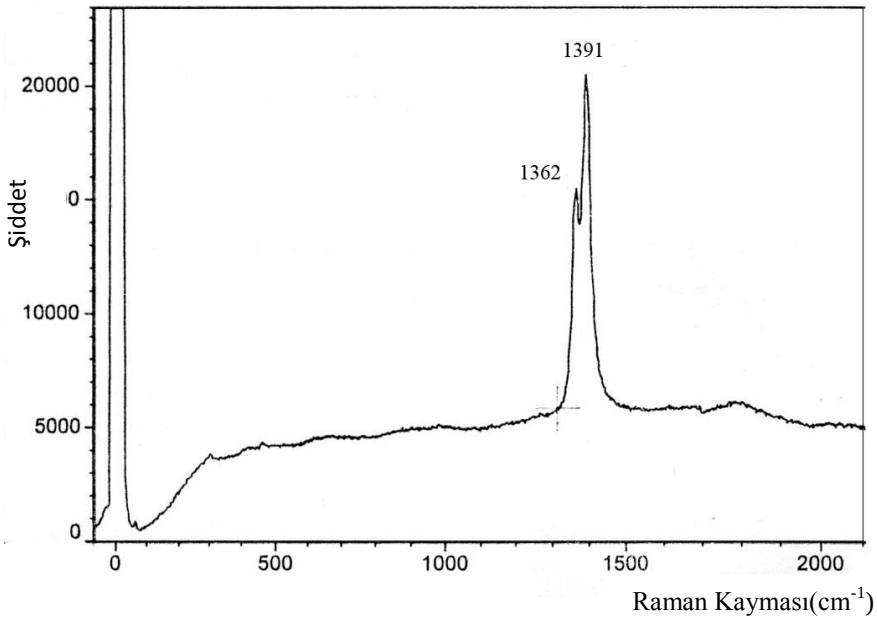
Şekil 4.18 Numune 2 ve 3'ten kaydedilen magnetitin Raman spektrumu.

Kırmızı boyadan kaydedilen spektrumlar hematit (α-Fe_2O_3) dir (Şekil 4.19). 290, 408, 490, 604, 661 ve 1302cm^{-1}'de Raman kaymaları gözlenmektedir.



Şekil 4.19 Numune 4'ten kaydedilen hematitin Raman spektrumu.

Katmanlaşmış beyaz ince cilaya ait bazı numuneler üzerine odaklandığında 1362 ve 1391 cm^{-1} de iki çizgi belirgindir ve alüminyum (Al_2O_3) spektrumuna uymaktadır.



Şekil 4.20 Beyaz ciladan elde edilen Raman spektrumu.

Günümüzde Raman spektroskopisi arkeolojik seramiklerin pigmentini belirlemede etkili bir araç olduğu için kurulmaktadır. Tuz gölü etrafında bazı Helenistik çömlek kırıklarının siyah ve kırmızı pigmentlerinin kimyasal özelliği belirlenmiştir. Siyah pigment Fe_3O_4 magnetiti olarak bulunmaktadır. (α-Fe_2O_3) hematitinin Raman spektrumu kırmızı boyadan da elde edilmiştir. (α-Fe_2O_3) farklı pişirme koşulları ve kullanılan demir oksitlerin ayırt edici özelliklerinden dolayı magnetitin az ve değişken miktarını da içerir. Seramik renklendirme yapmak için ya farklı hammaddeler kullanılırdı ya da seramikleri kaplamak için tek bileşen kullanılırdı ve farklı pişirme sıcaklıkları ve seramik fırın ortamları son rengi elde ederdi. Alümiyumun (Al_2O_3) Raman spektrumu beyaz renklendirilmiş cilalar üzerinden de elde edilmiştir.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada molekülün geometrik optimizasyonu için molekülün yaklaşık yapısı programa, giriş verisi olarak verilmiştir. Program bu yapı üzerinden potansiyel enerji yüzeyini tarayarak yapının minimum enerjiye sahip olduğu en kararlı hali ya da minimum enerjiye sahip konum vektörünü hesaplar. Bunun için önce gradiyent vektörü hesaplanır. Bilindiği üzere gradiyent yüzeye dik olan vektör olarak tanımlanır. Gradiyent vektörü enerji ifadesinin yer değiştirme koordinatlarına göre birinci türevlerini içermektedir. Bu işlem tamamlandıktan sonra bu türevlerin sıfır olduğu yani potansiyel enerji yüzeyinin minimum noktaları bulunmuş olur. Titreşim frekansları ise enerji ifadesinin yer değiştirme koordinatlarına göre ikinci türevlerinden hesaplanır. Hesaplanan titreşim frekansları harmonik titreşim frekanslarıdır. Gerçek moleküllerin titreşim frekansları incelenirken anharmonik yaklaşım kullanılmaktadır. Bu yüzden hesaplanan titreşim frekanslarını deneysel olarak elde edilen titreşim frekanslarına yaklaştırmak için skala faktörleri kullanılmıştır.

ABINIT kodu kullanılarak $TIGaS_2$, $TIFeSe_2$ ve $TIFeS_2$ üçlü maddenin fonon spektrumunu hesapladık. Monoklinik $TIGaS_2$ maddenin örgü dinamiği tabakalı kristalik yapıdan dolayı çok enteresan özellik göstermektedir. Mesela tabakaları dik yönde optik fononların zayıf dispersiyonu ve tüm tabaka yönünde aynı dispersiyondan optik modların çift ayrışımı oluşur. Bunun birinci sebebi örgüde iki tabaka var ve ikinci sebep ise kristal yapının tabakalı olmasıdır. Brillouin bölgesinin merkezinde hesaplanan fonon frekanslar ve kızıl ötesi spektrumun yansıma bandı içinde deney sonuçları ile uyum içindedir.

Çözelti veya kristal halindeki biyolojik makro moleküllerin yüksek bilgi içeriğiyle karakterizasyonu; farklı sulu çözeltilerin incelenmesi ve karakterizasyonu; polimerler ve diğer organik moleküllerde, kalite ve oryantasyon ve kristaliniteyi ölçmede yaygın kullanım; farklı tıbbi tablet ve çözeltilerin üretiminde on-line kontrol amaçlı kullanım; farklı polikristalin filmlerin morfolojisini incelemede son

derece faydalı; farklı malzemelerdeki mekanik stresleri karakterize etmede yaygın kullanım; çesitli koşullar altında depolanmış amorf karbon filmlerin spektroskopik analizinde son derece faydalı; tek moleküler spektroskopi de dahil olmak üzere nano partiküllerin ve nano boruların (nanotubes) karakterizasyonunda son derece bilgi verici; hızlı ve tahribatsız bir analiz metodu olarak aynı malzemenin politiplerini ayırt etmede ve politiplerin dağılımının 3-D haritasını çıkarmak için kullanılır. Bu spektrometre ile polimerler, sıvılar, sıvı kristaller ve diğer malzemelerin mikro-optik özelliklerinin ölçümü yapılabilmektedir.

Katarakt ameliyatlarında göz mercegi yerine ve kontakt lens gibi kullanılan (intraokular lensler) polimer esaslı (PMMA, HEMA vb.) malzemelerin mikro optik özellikleri Konfokal Spektroskopisi yöntemi ile incelenebilir ve bu malzemeler için çok önemli olan optik özelliklerin 3-boyutlu haritası çıkarılabilir. Bu sistem ile, ince filmler ve nano-kristaller için eksiton gap enerjileri ile politipler arasındaki ilişkiler kantitatif olarak ortaya konulabilir, tabakalar arasındaki zayıf etkileşimin elektronik ve Raman spektra için ne derece önemli olduğu açığa çıkarılabilir.

Raman efekti arastırmaları için kullanılacak lazerler malzemenin yasak bandı enerjisinden daha düsük olmalıdır. Aynı lazerler malzemenin yasak bandından daha yüksek enerjiye sahip oldugunda ise Foto-ışınım ölçümlerinde kullanabilmektedir. Malzemelerin mekanik hareketi için çok hassas piezoelektrik kontrollü “masalar” kullanılmaktadır. Lazer ısınını odaklamak ve gerekli dogrultuda malzemeye yönlendirmek için çeşitli kuartz mercekler, kristal tutucular, nötr optik filtreler vb. optik ve mekanik parçalar kullanılmıştır.

Raman spektrumu her bir malzeme için tektir ve dolayısıyla parmak izi gibi davranabilir, böylece o maddeyi tanımlamaya olanak sağlar. Pigmentlerin belirlenmesi teknolojiyi anlamak ve seramiklerin üretiminde hammaddelerin kullanımı için önemlidir.

Helenistik çömlek kırıklarının siyah ve kırmızı pigmentlerinin kimyasal özelliği belirlendi. Siyah pigmentin Fe_3O_4 magnetiti olduğu, kırmızı pigmentin ise Fe_2O_3

hematiti olduğu bulundu. Bunların Raman titreşim değerleri diğer arkeolojik çalışmalarla karşılaştırıldı.

KAYNAKLAR

Abdullaev G.B., Allakhverdiev K.R., Vinogradov E.A., Zhizhin G.N., Melnik N.N., Salaev E.Yu., Nani R.Kh., Sardarly R.M., 1977, Dokl. Akad. Nauk Azerb SSR 33,26.

Abdullaeva S.G., Abdullaev A.M., Mamedov K.K., and Mamedov N.T., 1984, Sov. Phys. Solid State 26,75.

Aliev R. A., Allakhverdiev K. R., Sardarly R. M., and Shteinshreiber V. E., 1982, *"Angular Behaviour of the Polar Optical Phonons in* $A^{III} B^{III} C_2^{VI}$ *Layered Semiconductors",* Phys. Status Solidi B 112, K153.

Allakhverdiev K. R., Babaev S. S., Shirinov M. M., 1989, *"Low-temperature IR and Raman scattering spectra of* $TlInS_2$ *layered crystal"* Phys. Status Solidi B 152, 317.

Allakhverdiev K. R., Mamedov T. G., Peresada G. I., Ponyatovskii E. G., and Sharifov Ya. N., 1986, Sov. Phys. Solid State 27(10), 1917.

Allakhverdiev K. R., Mammadov T. G., Suleymanov R. A., and Gasanov N. Z., 2003, *"Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors* $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$ *and* $TlInS_2$*"*, J. Phys. Condens. Matter 15, 1291.

Allakhverdiev K. R., Mikailov F. A., Kulibekov A. M., and Turetken N., 1998, Phase Transit. 67, 457.

Allakhverdiev K. R., Nizametdinova M. A., Sardarly R. M., Vinogradov E. A., and Zhizhin G. N., in: *Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics*, Paris, 1977, edited by M. Balkanski, (Flammarion, Paris, 1978), p. 95.

Allakhverdiev K. R., 1999, "*Two-photon absorption in layered $TlGaSe_2$, $TlInS_2$, $TlGaS_2$ and GaSe crystals*", Solid State Commun. 111, 253.

Allakhverdiev K., Mamedov T. G., Akinoğlu B., and Ellialtıoglu S.S., 1994, Turk. J. Phys. 18, 1.

Allakhverdiev K., Sardarly R., Wondre F., Ryan J.F., 1978, *"Raman and Infrared Spectra of $TlGaSe_2$"* Phys. Staus Soidi B 88, K5.

Allakhverdiev K.R., Adigezalov U.V., Nani R.Kh., Salaev E.Yu., Yusifov Yu.G., 1978, Izvestia AN Azerb. SSR, ser. fiz-tekn. i matem. nauk, 36, 1.

Allakhverdiev K.R., *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2001)* pp. 99-118.

Allakverdiev K., Baykara T., Ellialtioğlu Ş., Hashimzade F., Huseinova D., K. Kawamura, Kaya A.A., Kulibekov A.M., Onari S., 2006, Materials Research Bulletin 41, 751-763.

Akalın, E., 2001. *''Serbest ve Kompleks Yapıdaki Diaminobenzen Moleküllerinin Kuramsal ve Deneysel Kırmızıaltı Spektroskopisi ile İncelenmesi.''* İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 118 s. İstanbul.

Arai T., Matsuishi K., Onari S., Allakhverdiev K., Salaeva, Turetken N., and Koulibekov A., *Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century (IPAP Books 1) (Japanese Institute of Pure and Applied Physics, Tokyo, 2001),* pp. 24-32.

Atkins, P. W., Friedman R. S., 1996. Molecular Quantum Mechanics. 3. Ed., 562 p. Oxford.

Banwell, C. N., 1983, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3.ed., Mc.Graw, Hill, London.

Baroni S., Dal Korso A., De Gironcoli S., and Giannozzi P., 2001, *"Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory"*, Rev. Mod. Phys. 73, 515.

Bilgin V. 2003, ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi , Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskisehir, 165 s.

Bishop, D. M., 1973. Group Theory and Chemistry. Claredon Pres, 294 p. Oxford.

Can, A., 2004. Hydralazine Molekülünün Titreşim Frekanslarının ve Kiplerinin Hesaplanması. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 88 s. İstanbul.

Coldstream J.N., Eiring L. J., Forster G.: Knossos Pottery Handbook Greek and Roman, p.98-99, 3.3 h, The British School at Athens 7, London 2001.

de Faria D.L. A., Silva, V., de Oliveira M. T.: J. Raman Spectrosc. *28*, 873 (1997).

Edwards R. Corinthian Hellenistic Pottery, Corinth VII, p.225, Princeton 1975.

Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 2. Ed., Gazi Kitabevi Yayını, 531 s. Ankara.

Erdoğu B., Fazlioğlu I.: Anatolia Antiqua XIV, 189 (2006).

Gans, P., 1971, Vibrating Molecules, Chapman and Hall, London.

Gasanly N.M., Aydinli A., Ozkan H., Kocabas C., 2002, Mater. Res. Bull. 37, 169.

Gasanly N.M., Goncharov A.F., Melnik N.N., Ragimov A.S., Tagirov V.I., 1982, Phys. Stat. Sol.(b) 116, 427.

Gasanly N.M., Mavrin B. N., Sterin Kh. E., Tagirov V. I., and Khalafov Z. D., 1979, Phys. Status Solidi B 86, K49.

Gauthier M., Polian A., Besson J.M., Chevy A., 1989, *"Optical properties of gallium selenide under high pressure*" Phys. Rev. B 40,3837.

Gonze X., Beuken J-M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese G-M., Sindic L., Verstraete M., Zerah G., Jollet F., Torrent M., Roy A., Mikami M., Ghozes Ph., Raty, D. C. Allan J-Y., 2002, *"First-principles computation of material properties: the ABINIT software project "*, Comput. Mater. Sci., 25, 478.

Gorban I. S. and Okhrimenko O.B., 2001, *"Exciton absorption parameters in $TlGaS_2$ crystals*" Phys. Solid State 43, 2044.

Gottlie M., Isaacs T. J., Feichtner J.D., and Roland G.W., 1974, *"Acousto-optic properties of some chalcogenide crystals"*, J. Appl. Phys. 45, 5145.

Guseyinov Dz. A., Nizametdinova M.A., *Kristallografiya* 24(6), 1266(1979);. Guseyinov , and Nizametdinova M. A., 1988, *Akad Izv., Nauk Azerb. SSR Ser. Fiz.-Tekh. Mat. Nauk 5-6, 73.*

Hanias M. P., Anagnostopoulos A. N., Kambas K., and Spyridelis J., 1992, Mater. Res. Bull. 27, 35.

Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A., Ves S., Von Shnering H.G., 1982, *"High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$, $TlInS_2$, and $TlInSe_2$*", Phys. Rev. B 26, 3211.

Levine, I. N., 2000. Quantum Chemistry. Prentice Hall, 5. Ed., 739 p. New jersey.

Li, B., Zhu X., Li B., Zhang, Y., 2004. Theoretical and experimental study of the conformational, structural analysis and vibrational spectra of 1,2-bis(1,2,4-triazole- 1-yl)ethane .Journal of Molecular Structure. 691, 159–163

Irwin J.C., Hoff R.M., Clayman B.P., Bromley R.A., 1973, *"Long wavelength lattice vibrations in GaS and GaSe"*, Solid State Commun. 13, 1531.

Kador L., Schittkowski T., Bauer M., Fan Y.: Applied Optics 40, 4965 (2001).

Kalomiros J. A. and Anagnostopoulos A. N., 1994, *"Excitonic and other interband transitions in $TlInS_2$ single crystals"*, Phys. Rev. B. 50(11), 7488.

Kashida S., Yanadort Y., Otaki Y., Seki V., and Panich A.M., 2006, *"Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds"*, Phys. Status Solidi A 203, 2666.

Kato A., Nishigaki M., Mamedov N., Yamazaki M., Abdullaleva S., Kerimova E., Uchiki H., and Iida S., 2003, *"Optical properties and photo-induced memory effect related with structural phase transition in $TlGaS_2$"*, J. Phys. Chem. Solids 64, 1713.

Kittel, C., 1996. *Katıhal Fizigine Giri*s, Güven Yay., İstanbul, 428 p.

Kurt, M., 2003. Bazı Metan (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızıaltı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2bis(4-pyridyl)ethane Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 106 s. Ankara.

Levine, I. N., 2000. Quantum Chemistry. Prentice Hall, 5. Ed., 739 p. New jersey.

Lyddane R.H., Sachs R.G. and Teller E., 1941, "*On the Polar Vibrations of Alkali Halides",* Phys. Rev. 59, 673.

Mavrin B. N., Sterin Kh. E. Gasanly N. M., Khalafov Z. D., Salaev E. Yu., Allakhverdiev K. R., and Sardarly R. M., 1977, Sov. Phys. Solid State 19, 1734.

McQuarrie, D. A., 1983. Quantum Chemistry. University Science Books, Oxford University Press, 518 p. Oxford.

Monkhorst H.J. and Pack J.D., 1976, *"Special points for Brillouin-zone integrations"*, Phys. Rev. B 13, 5188.

Muller D. and Hahn H., 1978, Z. Anorg *Allg. Chem*. 438, 258.

Ozdemir S., Suleymanov R.A., Allakhverdiev K. R., Mikailov F. A., and Civan E., 1995, *"Memory effect in layered semiconductor $TlInS_2$ with incommensurate phase"*, Solid State Commun. 96, 821.

Öztürk K. 2003, Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle ZnS ince Filmlerinin Üretimi ve Karakteristik Özelliklerinin _ncelenmesi, Yük. Lis. Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 64 s.

Panich A. M. and Sardarly R. M., *Condensed Matter Research and Technology (Nova Science Publishers,* New York, 2010), p. 287.

Panich A. M., 2008, *"Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors"*, J. Phys.Condens. Matter 20, 293202.

Pavone P., Bauer R., Karch K., Schutt O., Vent S., Windl W., Strauch D., Baroni S., and Gironcolid S., 1996, *"Ab initio phonon calculations in solids"* ,Physica B 219-220, 439-441.

Prins A. D., Allakhverdiev K. R., Babaev S. S., Guseinov S. S., Mekhtiev E. I., Shirinov M. M., Tagyev M., and Dunstan D. J., 1989, *"Effect of High Pressure on the Optical Transmission Spectra of* $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ *Crystals"*, Phys. Status Solidi B 151, 759.

Rotroff S. I.: Hesperia *51*, 163 (1982).

Sarıkaya, Y., (2000). Fizikokimya, Gazi Kit., Ankara, 1149 p.

Sheleg A. U., Iodkovskaya K. V., and Kurilovich N. F., 2003, Phys. Solid State 45, 69.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2001. *Enstrumental Analiz*, Bilim Yay., Ankara, 931 p.

Troullier N. and Martins J.L, 1991, *"Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations"*, Phys. Rev. B 43, 1993.

Uchiki H., Kanazawa , Mamedov N., and Iida S., 2004, *"Light-induced memory in $TlInS_2$ incommensurate ferroelectric"*, J. Lumin. 87-89, 664.

Ulubey A.M., Hashimzade F.M., Huseinova D.A, Nizametdinova M.A., Orudzhev G.S, Allakverdiev K.R and Yıldız N.T.,'' Lattice dynamics of layered semiconducting compound $TIGaS_2$'' Phys. Status B,1-6 2010

Vinogradov E. A., Zhizhin G. N., Melnik N. N., Subbotin S. I., Panfilov V. V., Allakhverdiev K. R., Salaev E. Yu., and Nani R. Kh., 1979, *"Raman scattering and phase transformations of $TlGaSe_2$ and $TlGaS_2$under pressure"*, Phys. Status Solidi B 95, 383.

Wieting T. J., 1973, "*Long-wavelength lattice vibrations of MoS_2 and GaSe"*, Solid State Commun. 12, 931.

Yuksek N. S., Kavas H., Gasanly N. M., and Ozkan H., 2004, *"Trapping center parameters of $TlGaSe_2$ layered crystals"*, Physica B 344, 249.

ÖZGEÇMİŞ

08.04.1975 tarihinde İzmir' de doğdum. İlk öğrenimimi Yıldırım Beyazıd İlkokulu' nda, orta ve lise öğrenimimi Sıdıka Rodop Lisesi' de tamamladım.

1993-1994 öğretim yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimime başladım. Fizik lisans eğitimimi 1997 yaz döneminde tamamladım.

1997 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü' nde Yüksek Lisans eğitimime başladım. 1998 yılında Fen Bilimleri Enstitüsünün Fizik bölümündeki açmış olduğu Araştırma Görevlisi sınavını kazanarak göreve başladım. Yüksek lisans eğitimimi 2000 döneminde tamamladım.

2001 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü' nde Doktora eğitimime başladım.

Halen Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

2007 yılında evlendim ve bir oğlum var.