TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONFAKAL RAMAN YÖNTEMLERİ

Elif ER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Aydın ULUBEY

EDİRNE-2010

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONFAKAL RAMAN YÖNTEMLERİ

Elif ER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Bu tez 15 / 04 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ş. Erol OKAN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Aydın ULUBEY

Jüri Üyesi-Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ

Jüri Üyesi

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve birikimini paylaşan danışmanım Doç. Dr. Aydın ULUBEY'e teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, bilgi ve birikimini paylaşan Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Cemal PARLAK ve Sabancı Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Mekatronik Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Mustafa ÜNEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana gösterdikleri ilgi ve anlayışları için bölümümüzdeki hocalarıma, benden manevi desteğini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Elif ER

Nisan 2011

İÇİNDEKİLER

Önsöz……II

İçindekiler……III

Özet……VI

Abstract……VIII

Şekil Listesi……..X

Tablo Listesi……XIII

Simgeler Dizini…….....XIV

1. TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

1.1. Spektroskopi……...1

1.2. Moleküler Spektroskopi…….3

1.3. Molekül Titreşim Türleri……4

1.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri……...7

1.5. Moleküler Simetri……...8

1.6. İnfrared Spektroskopisi……12

1.7. Raman Spektroskopisi……..16

1.8. Konfokalin Tarihçesi……22

1.8.1. Konfokal Prensip……...23

1.8.2. Soğurulma Geçişi……..23

1.8.3. Konfokalin Avantaj ve Dezavantajları……..24

1.9. X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF)……...25

1.9.1. Nitel Analiz (Kalitatif Analiz)……...25

1.9.2. Nicel Analiz (Kantitatif Analiz)……26

1.10. X-Işını Difraksiyon Metodu……...28

1.11. Fotolüminesans……...29

1.11.1. Fotolüminesansın Sıcaklığa Bağınlılığı……...31

1.11.2. Fotolüminesansın Kurulumu……...32

2. ARAŞTIRMA BULGULARI

2.1. Aktinolit Minerali…….34

2.2. Magnetit Minerali…….37

2.2.1. Gaussian 09.A1 ve GaussView 5.0.8 Paket Programının Kullanımı……39

2.2.1.1.Gauss View'de Fe_3O_4 Molekülünün Çizimi……39

2.2.1.2.Gaussian 09'da Hesaplama……..41

2.2.2.Magnetitin Elektronik Bant Yapısı…….42

3. TiO_2 NANO MALZEMELERİ VE $MgSO_4$ İLE $CaCO_3$ TUZ KARIŞIMININ RAMAN ÖZELLİKLERİ

3.1.Nano TiO_2 Teorisi…….45

3.2.TiO_2 Nano Malzemelerinin Raman Titreşim Özellikleri……..45

3.3. $MgSO_4$ ile $CaCO_3$ Tuz Karışımının Oda Sıcaklığında Raman Spektrumu……..50

4.MATERYAL VE YÖNTEM

4.1.GaSe, $GaSe_{1-x}S_x$ ve GaS Tipi Kristallerinin Yapısı ve Optik Özellikleri……..57

4.2.$GaSe_{1-x}S_x$ Kristallerinin Raman spektrumları……67

5. ARKEOLOJİK ARAŞTIRMALAR

5.1.Deney…….90

5.2.Numunelerin Özellikleri……91

5.3.Sonuçlar ve Tartışma…….92

5.4.Bizden Önce İncelenmiş Çömlek Kırıklarının Raman Spektrumları ve Karşılaştırma……..95

6.TARTIŞMA VE SONUÇ…….106

KAYNAKLAR…….108

ÖZGEÇMİŞ…….115

ÖZET

Yarıiletken kristallerin, katı çözeltilerin, nano partiküllerin ve seramiklerin mikro-optik özellikleri incelendi. Araştırmalarda $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$, ve Fe_3O_4 mineralleri, TiO_2 nano malzemesi, $MgSO_4$ ve $CaCO_3$ katı çözeltileri kullanıldı.

Çalışmada aktinolit ($Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$) ve magnetit ($Fe_3O_4$) mineralinin Raman titreşimlerini bulduk. Ayrıca, magnetit mineralinin Raman titreşimlerini teorik olarak da hesapladık ve deneysel değerler ile karşılaştırdık. Titreşim işaretlemeleri ve frekansları bulurken Hartree-Fock(HF) yöntemini ve 6-31G(d) baz setini kullandık. Sistemin çizimi, titreşim işaretlemelerinin belirlenmesi ve spektrum çizimi GaussView 5.0.8**[A]** paket program ile yapıldı. Teorik hesaplama Gaussian 09.A1**[X]** programı ile linux tabanlı paralel bilgisayarda yapıldı. Magnetitin bağ uzunlukları ve bağ açıları ChemBioOffice2008 programı ile belirlendi. Magnetitin bant yapısı ile enerji aralığını belirledik. Literatürden deneysel frekanslara karşılık gelen modları bulduk. Moleküllerin geometrik yapısı simetri elemanları ve işlemleri hakkında bilgi verir.

TiO_2 nano malzemelerinin deneysel Raman titreşimleri nano boyutlu malzemeler hakkında bilgi verir. $MgSO_4$, $CaCO_3$ ve tuz karışımının iki boyutlu taraması elde edildi.

GaSe, GaS ve karışık $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşikleri, oda sıcaklığında konfokal düzenekte 632.8 nm dalga boylu He-Ne lazeri kullanarak ölçtük. Sülfür miktarını arttırdıkça kristal yapısında değişiklikler gözlemledik. Ayrıca, sülfür miktarını artması ile şiddet ve pik genişlik değişimlerini inceledik.

Genellikle deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler noktasal değerlerdir. Veriler arasında sürekli bir fonksiyon tanımı yoktur. Böyle durumlarda veriler için sürekli bir fonksiyonun bulunması gerekir. Bu nedenle $GaSe_{1-x}S_x$ serili kristalinde x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 miktarları için deneysel verilerden elde edilen eğrilere fit yaptık. Çalışmada deneysel eğriler inişli çıkışlı olduğundan her bir eğriye parçalı fonksiyon uyguladık. Böylelikle deneysel eğrilerin fonksiyonlarını belirledik. Ayrıca, deneysel ve teorik Raman titreşim frekanslarını karşılaştırdık. Fonksiyon belirlemede Origin8 programını kullandık.

Tuz gölü bölgesinde bulunan Helenistik çömlek kırığının siyah ve kızıl pigmentlerinin kimyasal doğası Raman spektroskopisi ile belirlendi. Pigmentlerin belirlenmesi seramiklerin üretiminde hammaddelerin kullanımı için önemlidir.

Konfokal Raman spektroskopisi uzamsal konumun bir fonksiyonu olarak Raman çizgilerinin şiddetini ve numunenin kimyasal bileşiminin iki veya üç boyutlu resmini ölçer. 1 mikrondan daha küçük çapa sahip olduğundan diğer spektroskopilere göre daha derine iner. Konfokal Raman spektroskopisi, İnfrared spektroskopisi ve Raman spektroskopisine göre daha iyidir. İnfrared ve Raman spektroskopisi için aktif olmayan zayıf titreşimleri elde ettik. Bu nedenle deneylerde konfokal Raman spektroskopisi kullanıldı.

Anahtar kelimeler: Konfokal Raman spektroskopisi, seramik, pigment, nanopartiküller, katı çözeltiler, tabakalı kristaller, Raman spektrum, Hartree-Fock (HF).

Sayfa Adedi : 116

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Aydın ULUBEY

ABSTRACT

Micro-optical properties were investigated of semiconductor crystals, solid solutions, nanoparticles and ceramics. In the investigations were used $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$ and Fe_3O_4 minerals, TiO_2 nanoparticles, $MgSO_4$, $CaCO_3$ solid solutions and ceramics.

By research was found the Raman vibrations of $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$ (actinolite) and Fe_3O_4 (magnetite) minerals. Raman vibrations were calculated by theoretically for magnetite and compared with experimental values. We used the method of Hartree-Fock (HF), while finding vibration markings and frequencies and have used the base set of 6-31G(d). Drawing of the system, determination of vibration markings and drawing of spectrum was performed by GaussView 5.0.8**[A]** package program. Theoretical calculation was done on linux-based parallel computer with Gaussian 09.A1**[X]** program. Bond lengths and bond angles of magnetite were determined by ChemBioOffice2008 program. We determine the range of energy by band structure of magnetite. By literature was found modes corresponding to experimental frequencies. The geometric structure of molecules gives information about the symmetry elements and processes.

Experimental Raman vibrations of TiO_2 nanomaterials give information about nano dimension materials. The two-dimensional scan of $CaCO_3$, $MgSO_4$ and salt mixture was obtained.

Raman and photoluminescence spectra of GaSe, GaS and mixed compounds $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) were measured with a He-Ne laser λ = 632.8 nm in confocal configuration at room-temperature. We observed the changes of crystal structure by increase the amount of sulfur. In addition, was investigate the changes intensity and peak width for increase the amount of sulfur.

Generally, the data obtained as a result of experimental studies are point values. There is not a continuous function definition between the data. In such cases, must be present of a continuous function for data. For this reason, we did fit to curves obtained

from experimental data for x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 amounts in series $GaSe_{1-x}S_x$ crystal. In the study, we performed piecewise function due to the curves be bumpy. Thus, the functions of experimental curves were determined. In addition, we compared the experimental and theoretical frequencies of Raman vibrations. The Origin8 was used to determine the functions.

The chemical nature of black and redpigments of some Hellenistic sherds from the Tuz Gölü region was identified by Raman spectroscopy. The identification of pigments is important for use of raw materials in the production of ceramics.

Confocal Raman spectroscopy measures intensity Raman lines as a function of spatial position and a two or three dimensional image of the chemical composition of the sample. Its diameter is smaller than 1 micron. Therefore, it goes deeper according to the other spectroscopies. Confocal Raman spectroscopy is better than infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. We are obtained weak vibrations which not active for infrared and Raman spectroscopy. Therefore, confocal Raman spectroscopy were used in experiments.

Key words: Confocal Raman spectroscopy, ceramics, pigment, nanoparticles, solid solutions, layered crystals, Hartree-Fock (HF).

Page number: 116

Adviser : **Assoc. Prof. Dr. Aydın ULUBEY**

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Moleküler titreşim türleri (Alpert ve ark., 1964).....7

Şekil 1.2. Nokta grupları tayin şeması (Ölmez ve Yılmaz, 2004).....11

Şekil 1.3. Raman saçılmasını gösteren enerji seviye diyagramı(Chang, 1971).....18

Şekil 1.4. Mesitilen ve inden' in IR ve Raman spektrumlarının karşılaştırılması…21

Şekil 1.5. Konfokal mikroskobu……..22

Şekil 1.6. Deneysel kurulum……23

Şekil 1.7. Odaklanmış ışık……24

Şekil 1.8. Kalibrasyon doğrusu……...27

Şekil 1.9. Bragg kanunu……...28

Şekil 1.10. X-ışını difraktometresi (Cullity,1978)……...29

Şekil 1.11. Karakteristik lüminesans maddede varsayılan safsızlık kenarı yapısı….30

Şekil 1.12. Bir karakteristik lüminesans maddede en yakın komşu iyon mesafesi R'nin bir fonksiyonu olarak bir safsızlık iyonunun iki elektron enerji seviyelerinin enerjisindeki değişmenin şematik diyagramı……30

Şekil 1.13. Fotolüminesansın deneysel kurulumu……..33

Şekil 2.1. Aktinolit minerali…….34

Şekil 2.2. Oda sıcaklığında Aktinolit mineralinin Raman spektrumu……..36

Şekil 2.3. Fe_3O_4'ün moleküler yapısı……...37

Şekil 2.4. Magnetit molekülünün Raman spektrumu……...38

Şekil 2.5. Fd3m birim hücresinde magnetitin elektronik bant yapısı……...42

Şekil 2.6. Simetri modları ile magnetitin Raman spektrumu……...44

Şekil 3.1.a. TiO_2 anatazın Raman kayması spektrumu……...47

Şekil 3.1.b. Kristalitin büyüklüğü ile pik genişliğinin değişimi……..47

Şekil 3.2. Duvar boyası (TiO_2 nano parçacıkları) Raman pik kayması……...48

Şekil 3.3. Tuz karışımı ($MgSO_4$ + $CaCO_3$) Raman pik kayması…….50

Şekil 3.4. 985 cm^{-1}'de SO_4^{2-} hattı ve 1033 cm^{-1}'de CO_3^{2-} hattı……..51

Şekil 3.5. Dış modlar ile ilgili olan 281 ve 154 cm^{-1}'de bantlar ve karbonat iyonunun (CO_3) titreşim modları ile ilgili olan 1086 ve 712 cm^{-1}'de bantları gösteren kalsiyum karbonatın (kalsit, $CaCO_3$) Raman spektrumu (Porto ve ark., 1966; White, 1974)……...54

Şekil 3.6. Eşkenar şeklinde olan karbonatlarda titreşiminin Raman modlarının sistematik çözümü……54

Şekil 3.7. SO_4 temel titreşim modlarının spektral bölgesinde katı $MgSO_4$'ün Raman spektrumu (Wang ve ark., 2006)……..56

Şekil 4.1. Tek tabaka içerisinde atomların dizilişi……...57

Şekil 4.2. GaSe'nin dört modifikasyonu……..58

Şekil 4.3. GaSe'nin bant yapısı (Schlüter, 1976)…….58

Şekil 4.4.a. GaSe kristalinin bant yapısı…….59

Şekil 4.4.b. GaS kristalinin bant yapısı……...59

Şekil 4.5. $GaSe_{1-x}S_x$'in $(0\leq x\leq 1)$ temel kenar civarında olası bant yapısı türü……60

Şekil 4.6. 300 K'de $GaSe_{1-x}S_x$'nin deneysel fotolüminesans ve piezo-reflektans spektrumları……..62

Şekil 4.7. $GaSe_{1-x}S_x$'in $(0\leq x\leq 1)$ için E_L ve E_β bant kenarı geçişlerinin spektrumu geçişlerinin bileşimsel bağımlılıkları……...62

Şekil 4.8. Sırasıyla x=0, 0.2, 0.4 ve 0.5'lik bazı seçici bileşimler ile $GaSe_{1-x}S_x$ tabakalı kristallerin geçirgenlik ve piezo-reflektans(PzR) spektrumları..64

Şekil 4.9. x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5'lik sülfür bileşimleri ile $GaSe_{1-x}S_x$ tabakalı bileşimler için genişleyen parametrelerin bileşimsel değişimleri……64

Şekil 4.10. GaSe ve GaS kristallerinin sırasıyla ε ve β politipleri için istif dizileri...65

Şekil 4.11. β-GaS ve ε-GaSe tabakalı kristallerinin, iç tabaka için atomik yer değiştirme vektörleri ve iç tabaka Raman aktif optik modları…….66

Şekil 4.12. $GaSe_{1-x}S_x$ kristalinin Raman kayması ve şiddeti……..67

Şekil 4.13. GaSe için deneysel ve fit Raman pik kaymaları gösterimi……..68

Şekil 4.14. $GaSe_{0.98}S_{0.02}$ için deneysel ve fit Raman pik kaymaları gösterimi……..70

Şekil 4.15. $GaSe_{0.95}S_{0.05}$ için deneysel ve fit Raman pik kaymaları gösterimi……...71

Şekil 4.16. $GaSe_{0.9}S_{0.1}$ için deneysel ve fit Raman pik kaymaları gösterimi…….73

Şekil 4.17. $GaSe_{0.85}S_{0.15}$ için deneysel ve fit Raman pik kaymaları gösterimi……...75

Şekil 4.18. $GaSe_{0.8}S_{0.2}$ için deneysel ve fit Raman pik kaymaları gösterimi……77

Şekil 4.19. $GaSe_{0.75}S_{0.25}$ için deneysel ve fit Raman pik kaymaları gösterimi……...78

Şekil 4.20. x bileşimine bağlı olarak Γ(cm^{-1}) pik genişliklerindeki değişimlerin deneysel ve fit gösterimi……..86

Şekil 4.21. x bileşimine bağlı olarak I şiddet değişimlerinin deneysel ve fit gösterimi……...87

Şekil 5.1. Analiz edilmiş numuneler……91

Şekil 5.2. Numune 1'den kaydedilen magnetitin Raman spektrumu……...92

Şekil 5.3. Numune 2 ve 3'ten kaydedilen magnetitin Raman spektrumu……93

Şekil 5.4. Numune 4'ten kaydedilen hematitin Raman spektrumu……..94

Şekil 5.5. Beyaz ciladan elde edilen Raman spektrumu……..94

Şekil 5.6. Stewart ve Adams tarafından adlandırılan çömlek kırığı numunelerinin fotoğrafları……95

Şekil 5.7. A çömlek kırığının Raman analizinden sonuçlar……96

Şekil 5.8. (a) çömlek kırığı L, (b) çömlek kırığı C ve (c) modern kopya çömlek kırığı GW1'de karbon bulunan boyanın Raman spektrumları……97

Şekil 5.9. (n.170) beyaz üzerinde siyah (A) ve (n.174) kırmızı üzerinde siyah (B) çömlek kırıklarının fotoğrafları……98

Şekil 5.10. n.174 numunesinden elde edilen mangenez bulunan pigmentin Raman spektrumu……98

Şekil 5.11. Seramik kırıntısının (numune n.174) kırmızı alanının Raman spektrumu……99

Şekil 5.12. Analiz edilmiş çömlek kırıklarından bazıları……100

Şekil 5.13. TR01numunesinin mikroskop görüntüsü (200 μm)……..100

Şekil 5.14. Kırmızı bölgenin Raman spektrumu (numune TR01)……...101

Şekil 5.15. Kalsitin Raman spektrumu (numune TR06)……102

Şekil 5.16. TR03 numunesinin mikroskop görüntüsü……..102

Şekil 5.17. Koyu bölgenin Raman spektrumu (numune TR03)……...103

Şekil 5.18. Koyu bölgenin Raman spektrumu (numune TR05)……104

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Spektroskopik uygulama alanları……...2

Tablo 1.2. 32 kristalografik nokta grubu……..10

Tablo 1.3. İnfrared spektral bölgeleri……13

Tablo 2.1. Aktinolit mineralinin kristolografisi, Raman titreşimleri, işlevleri ve diğerleri ile frekans karşılaştırması……..35

Tablo 2.2. Magnetitin kristalik sistemi, birim hücresi, en yakın komşu sayısı, hacmi ve yüzdeleri……..37

Tablo 2.3. Çalışmada magnetit molekülünün deneysel ve teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU), kuvvet sabitleri (mDyne/A)……..38

Tablo 2.4. Magnetit molekülünün bağ uzunlukları (A^0) ve bağ açıları (^{0})……38

Tablo 2.5. Magnetitin Raman titreşimleri, modları, işleyişleri ve diğerleri ile frekans karşılaştırması……..43

Tablo 3.1. TiO_2 nano parçacığının Raman titreşimleri, modları, işleyişleri ve diğerleri ile frekans karşılaştırması……..49

Tablo 3.2. $CaCO_3$ ve serbest CO_3^{2-} ve Ca^{+2}'nin deneysel ve literatür Raman titreşimleri(cm^{-1}) ve işleyişleri…….52

Tablo 3.3. SO_4^{-2} , $MgSO_4$ ve Mg^{+2}'nin deneysel ve literatür Raman titreşimleri(cm^{-1}) ve işleyişleri…….55

Tablo 4.1. $GaSe_{1-x}S_x$ ($0\leq x\leq 1$) kristalleri için E_L ve E_β geçiş enerji değerleri……...63

Tablo 4.2. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..69

Tablo 4.3. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..71

Tablo 4.4. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..72

Tablo 4.5. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..74

Tablo 4.6. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..76

Tablo 4.7. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..78

Tablo 4.8. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..80

Tablo 4.9. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..87

Tablo 4.10. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler……..88

Tablo 4.11. $GaSe_{1-x}S_x$ kristalinin $0 \leq x \leq 0.25$ aralığında deneysel ve fit eğrilerinin Raman pik değerleri (cm^{-1}) ile literatür değerleri ve modlar..89

Tablo 5.1. Siyah pigmentlerden elde edilen Raman dalga sayısı (cm^{-1})…….104

Tablo 5.2. Kırmızı pigmentten elde edilen Raman dalga sayısı (cm^{-1})……...105

Tablo 5.3. Beyaz pigmentten elde edilen Raman dalga sayısı (cm^{-1})…….105

SİMGELER DİZİNİ

N	Atom sayısı
IR	İnfrared
ΔE	Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
E_2	Üst enerji seviyesi
E_1	Alt enerji seviyesi
h	Planck sabiti
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
λ	Dalga boyu
v	Titreşim kuantum sayısı

$\vec{\mu}$	Dipol moment vektörü
α	Kutuplanma Yatkınlığı Katsayısı
ψ_n	n seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
ψ_m	m seviyesindeki titreşim dalga fonksiyonu
$d\tau$	Hacim elemanı
$\vec{E}$	Elektrik alan vektörü
Q	Titreşim koordinatı
$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Aktinolit
$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Termolit
Mg	Magnezyum
Fe	Demir
Fe_3O_4	Magnetit
$MgSO_4$	Magnezyum Sülfat
$CaCO_3$	Kalsiyum Karbonat
TiO_2	Titanyum dioksit
Ga	Galyum
GaS	Galyum Sülfür
GaSe	Galyum Selen
He	Helyum
Ne	Neon
Fe_2O_3	Hematit
Al_2O_3	Alüminyum oksit
I	Şiddet
Γ	Pik genişliği
x	Sülfür miktarı

1. TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

1.1. Spektroskopi

Spektroskopi elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Burada sözü edilen madde atom, molekül ya da iyon olabilir. Maddenin elektromanyetik ışıma ile kendine has bir ilişkisi vardır. Dönme, titreşim ve elektronik enerjilerdeki değişiklikler spektroskopinin en önemli özelliklerini meydana getirirler. Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel yada nitel analizler yapmak mümkündür (Iwamoto, 1981).

Elektromanyetik ışınım ışık hızıyla ilerleyen ve tipik dalga davranışı gösteren, bağlaşık elektrik ve manyetik salınımlardır (Beiser, 1997). Görünür ışık, X-ışınları, ultraviyole, infrared, mikrodalga ve radyo dalgaları elektromanyetik ışınım çeşitleridir. Elektromanyetik ışıma dalga ve tanecik olmak üzere çift karakterlidir ve girişim-kırınım gibi olayları tanımlamak için dalga özelliğinden faydalanılır. Işımanın madde ile olan etkileşimini açıklamak için dalga-tanecik ikilemi bir arada düşünülmelidir (Özpozan, 1996). Elektromanyetik ışıma farklı spektroskopik yöntemlere göre uygun enerji bölgelerine ayrılabilir. Bir madde üzerine düşürülen değişik dalga boylarındaki ışımalardan sadece belli bir kısmını soğurabilir. Soğurma ile ışıma enerjisi maddenin iyon, atom ya da moleküllerine aktarılır. Bu durumda söz konusu olan atom, iyon ya da molekül uyarılmış hale geçer.

Uyarılmış atom, iyon ya da molekül soğurduğu ışıma enerjisini geri vererek temel enerji seviyesine geri döner. Bir maddenin temel hali ile uyarılmış hali arasındaki enerji farkları, başka bir maddenin durumundan farklı olduğu için, her maddenin kendine ait soğurma spektrumu vardır. Soğurma spektrumunu iki ana başlık altında toplayabiliriz. Birincisi elektronların bir enerji düzeyinden başka bir enerji düzeyine geçişi olan atomik soğurma spektrumudur. İkincisi ise elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler olan moleküler soğurma spektrumudur (Gündüz, 1999).

Elektromanyetik ışınım hem yayılma yönüne hem de birbirine dik elektrik ve manyetik alanların titreşmesinden meydana gelir. Maddenin bir elektromanyetik ışın ile etkileşmesi durumunda elektromanyetik ışınımın elektrik alan bileşeni maddenin atom

ve moleküllerinin elektriksel, manyetik alan bileşeni ise manyetik özelliklerine etki ederek moleküllerin iç enerjisinde değişmeler meydana getirir. Elektromanyetik ışınımın elektriksel bileşeni geçirgenlik, yansıma, kırılma ve soğurma gibi olaylardan, manyetik bileşeni ise nükleer manyetik rezonans olayında radyo frekansındaki dalgaların soğurulmasından sorumludur. Elektromanyetik spektrum bölgelerinde uygulanabilecek spektroskopik uygulama alanları tablo 1.1'de gösterilmiştir (Baver ve ark., 1978).

Tablo 1.1. Spektroskopik uygulama alanları (Baver ve ark., 1978).

Spektroskopi Tipi	**Dalga boyu Bölgesi**	**Dalga sayısı Aralığı, cm^{-1}**	**Kuantum Geçiş Tipi**
γ — ışını yayınımı	0,005 – 1,4 Å	-	Nükleer
X-ışını soğurması, yayınımı ve kırınımı	0,1 – 100 Å	-	Elektronik geçişler, atomik seviyelerin X-ışını ışımasının kırınımı ve yansıması
Görünür–Ultraviyole (UV) soğurması ve yayınımı	180 – 780 nm	50000 -13000	Elektronik enerji, bağ elektronları
İnfrared (IR) soğurması ve Raman (R) saçılması	0,78 – 300 μm	13000 - 33	Moleküllerin dönmesi, titreşimi ve moleküllerin dönme-titreşimi
Mikrodalga soğurması	0,75–3,75 mm	13 – 27	Molekülerin dönmesi
Elektron spin rezonansı (ESR)	3 cm	0,33	Manyetik alandaki elektronların spinleri
Nükleer magnetik rezonans (NMR)	0,6 – 10 m	0,017 – 1000	Manyetik alandaki çekirdeklerin spinleri

Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir. Elektron spin rezonans (ESR) veya nükleer magnetik rezonans (NMR) bu bölgede kullanılan spektroskopi türleridir. Mikrodalga bölgesi molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. ESR tekniğinde molekül bu bölgede de incelenir. Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki

geçişler infrared bölgesinde incelenir. Yani, molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir.

Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopileri ile incelenir. Görünür - Ultraviyole bölgesi bir atom veya molekülün elektronik geçişlerinin incelendiği bölgedir.

Bir atom veya moleküldeki iç kabuk elektronlarının geçişleri ise X–ışınları bölgesinde incelenir. Son olarak, γ-ışınları bölgesinde ise çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır ve dolayısıyla oldukça büyüktür.

1.2. Moleküler Spektroskopi

Moleküler spektroskopi elektromanyetik ışınımın molekülle olan etkileşimini inceler. Moleküller de atomlardaki gibi, uygun enerjili fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları soğurarak uyarılmış duruma geçerler ve uyarılmış durumda olan moleküller kararsız durumdan üzerlerinde bulunan fazla enerjiyi dağıtarak kurtulmaya çalışır (Iwamoto, 1996). Bunun sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım gibi moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler elde edilir (Chang, 1971).

Elektromanyetik ışınımın molekül ile olan etkileşimi molekülün değişik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere neden olur. Gelen elektromanyetik ışınımın enerjisine bağlı olarak bu geçişler değişik spektrum bölgelerine ayrılırlar (Tablo 1.1). Kuantum teorisine göre bir fotonun enerjisi ($h\nu$) bir molekül tarafından soğurulabilir veya yayınlanabilir.

Eğer bir molekül elektromanyetik alana konulduğunda enerji kaybederse enerji değişimi negatif olur ve foton yayınlanır. Ancak, elektromanyetik alanda enerji kazanırsa enerji değişimi pozitif olur ve sonuçta bir foton soğurulur (Colthup, 1990). Serbest bir molekülün toplam enerjisi $E_{öteleme}$, $E_{nükleer\ dönme}$, $E_{dönme}$, $E_{titreşim}$ ve $E_{elektronik}$ enerjilerinin toplamı olarak yazılır. Burada öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan, spektroskopide gözlenmez. Nükleer dönme enerjisi ise çok küçük olduğundan, diğer enerjilerle karşılaştırıldığında ihmal edilir (Whiffen, 1971). Sonuç

olarak, serbest bir molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamı,

$$E_{toplam} = E_{dönme} + E_{titreşim} + E_{elektronik} \quad (1.1)$$

şeklinde yazılabilir (Braniden ve Joachim, 1983). Buradaki toplam enerji bir molekülde elektronik, dönme ve titreşim enerjilerinin birbirinden bağımsız olduğu yaklaşıma göre yazılmıştır. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{dönme} + \Delta E_{\ titreşim} + \Delta E_{elektronik}\ (\ cm^{-1}\ ) \quad (1.2)$$

şeklinde yazılır, bu enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{elektronik} \equiv \Delta E_{\ titreşim} 10^3 \equiv \Delta E_{dönme} 10^6 \quad (1.3)$$

şeklindedir (Banwell, 1983).

1.3.Molekül Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri genel olarak dört titreşim türüne ayrılsa da, bu titreşimler gerilme ve eğilme titreşimleri olarak iki ana grupta toplanabilir (Gans, 1971). Gerilme titreşimleri iki atom arasındaki bağ ekseni boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi sonucu olurken, eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört türü vardır. Bunlar makaslama, sallanma, salınma ve burkulmadır (Skoog ve ark., 1992).

1- Gerilme Titreşimleri (stretching): Bağ ekseni doğrultusundaki periyodik bir şekilde kısalma ya da uzama hareketi olarak tanımlanır. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişme durumlarını verir. Molekülün tüm bağlarının birlikte uzaması veya kısalması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların bir ya da birkaç tanesi uzarken diğerinin kısalma (asimetrik gerilme) hareketi de olabilir. Şekil 1.1 (a,b)'de gösterilen gerilme titreşimlerinden simetrik gerilme titreşimleri ν_s ile temsil edilirken, asimetrik gerilme titreşimleri ise ν_a ile temsil edilir.

2- Açı bükülme titreşimleri (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesidir. Şekil 1.1 (c)'de gösterildiği gibi yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve açı bükülme titreşimleri δ ile temsil edilir. Bunlarda kendi aralarında ikişer türe ayrılır ve sonuç olarak açı bükülme titreşimleri aşağıda açıklandığı gibi dört türe ayrılmaktadır.

i. Sallanma (rocking): Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Tek bağ ile bir grup atom arasındaki açının ya da iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucunda meydana gelen bir titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Şekil 1.1 (d)'de gösterilen bu titreşim ρ ile temsil edilir (Gans, 1971).

ii. Kıvırma (twisting): Doğrusal ve aynı düzlemde olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi hareketidir. Buradaki harekette bağın deformasyonu söz konusu değildir. Şekil 1.1 (e)'de görüldüğü gibi yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik durumdadır ve kıvırma titreşimi ρ_t ile temsil edilir (Gans, 1971).

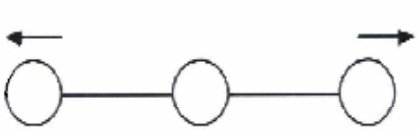
iii. Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimi olarak ifade edilir. Burada molekülün bütün atomları denge durumunda düzlemsel durumda iken bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. Şekil 1.1 (f) ile gösterilen dalgalanma titreşim hareketi ρ_w ile temsil edilir (Gans, 1971).

iv. Makaslama (scissoring): İki bağ arasındaki açının değişmesidir. İki bağ arasındaki açı tercihe göre artacak yada azalacak şekilde çizilebilir. Burada yer değiştirme vektörleri birbirine zıt konumdadır. Şekil 1.1 (g) ile gösterilen makaslama titreşim hareketi açı bükülmesinin değişik bir şekli olup, δ_s ile temsil edilir (Gans, 1971).

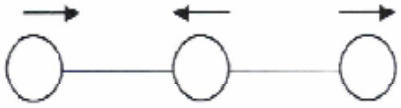
3- Burulma (torsion): Burulma hareketi iki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açıyı deforme ederek periyodik bir şekilde değişmesi hareketidir. Burulma titreşimi düzlem dışı titreşim hareketi olup τ ile temsil edilir (Gans, 1971).

4- Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (Out of plane bending): Atomların hareketi ile bir düzlemin ortadan kaldırılması hareketi olarak bilinen düzlem dışı açı bükülmesi, genel

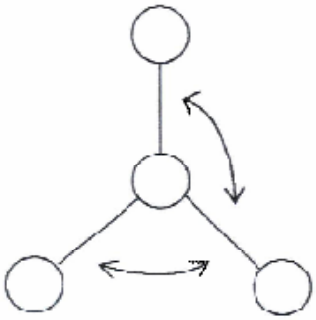
olarak kapalı bir halka meydana getiren moleküllerde görülür. Bu titreşim hareketin biçimsel özelliğinden dolayı "şemsiye (umbrella) titreşimi" olarak ifade edilir ve γ ile temsil edilir. Şekil 1.1 (ı)'de gösterilen bu titreşimde (+) ve (–) durumlar sırasıyla kâğıt düzleminin altına ve üstüne doğru olan hareketleri göstermektedir (Gans, 1971).



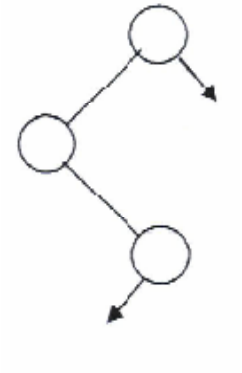
a) Simetrik gerilme, ν_s



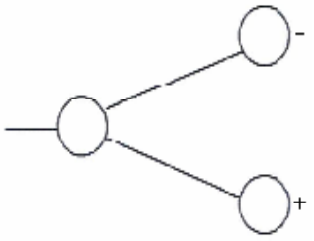
b) Simetrik gerilme, ν_a



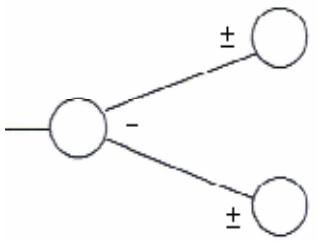
c) Açı bükülme titreşimi, **δ**



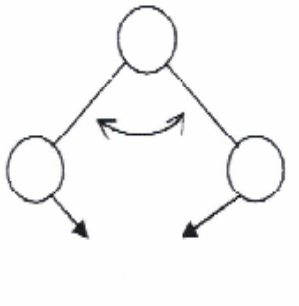
d) Sallanma(rocking), **ρ**



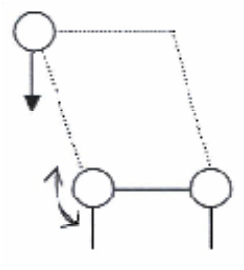
e) Kıvırma (twisting), ρ_t



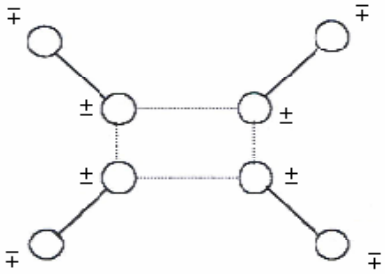
f) Dalgalanma (wagging), ρ_w



g) Makaslama (scissoring), δ_s



h) Burulma (torsion), τ



ı) Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (Out of plane bending), γ

Şekil 1.1. Moleküler titreşim türleri (Alpert ve ark., 1964).

1.4.Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve fazda yapmış oldukları titreşim hareketlerine temel titreşim ya da normal mod adı verilir. N atomlu bir molekülde toplam 3N serbestlik derecesi bulunmaktadır. Burada üç eksen boyunca ötelenme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik dereceleri çıkartılırsa, molekülün temel titreşim serbestlik derecesi 3N–6 tane olurken, lineer moleküllerde ise 3N–5 olur (Wilson, 1995).

Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşimi 3N–6 temel titreşiminden birkaçının üst üste gelmesi şeklinde ifade edilebilir. Herhangi bir molekülün infrared spektrumunda bulunan en kuvvetli bantlar taban titreşim seviyesinden ilk titreşim seviyesine olan geçişlerinde ($\nu=0 \rightarrow \nu=1$) gözlenmektedir. Bu geçişlerin meydana getirdiği frekanslara "temel titreşim frekansları" adı verilir. Temel titreşim bandolarının yanında üst ton (overtone), fark (difference) ve birleşim (combination) titreşim bantları da gözlenmektedir. Bazı durumlarda temel titreşim frekanslarının iki yada üç katı

frekanslarda (2ν, 3ν, 4ν,….) üst ton bantları gözlenir. İki ya da daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ya da farkı olarak birleşim ya da fark bantları ortaya çıkar. Burada üst ton, birleşim ve fark bantlarının şiddetleri temel titreşim bantlarına göre çok zayıf gözlenir. Bu bantlara ek olarak bir de sıcak (hot) bantlar vardır. Bu bantlar bir üst uyarılmış seviyelerden başlayan geçişlerle gözlenebilen bantlardır ($\nu = 1 \rightarrow 2$, $\nu = 1 \rightarrow 3$) (Woodward, 1972).

Aynı simetri özelliğine sahip olan bir temel titreşim ile bir üst ton ya da birleşim frekansı birbirlerine yakınsa aralarında etkileşme (rezonans) meydana gelir. Bu nedenle, spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ve zayıf üst ton yada birleşme bandı gözlenmesi beklenirken, asıl yerlerinden kaymış temel titreşim bant etrafında iki tane oldukça şiddetli bant gözlenir. Bu durum ilk defa Fermi'nin CO_2 molekülünün frekanslarının incelenmesinde gözlendiği için bu olay "Fermi rezonansı" diye bilinir (Banwell, 1983). Üst ton ile birleşme bantları oldukça zayıf bantlar oldukları için Raman spektrumlarında çok az gözlenebilirler. Ancak, infrared spektrumunda zayıf şiddetli olmalarına rağmen gözlenebilme olasılıkları mevcuttur.

1.5. Moleküler Simetri

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün denge konumundaki simetri özellikleri molekülün simetri elemanlarına ve bir nokta grubuna sahip oluşu ile ifade edilir.

Bir molekülün sahip olabileceği beş simetri işlemcisi vardır. Özdeşlik işlemcisi hariç her biri belirli simetri elemanı ile temsil edilir.

1) Özdeşlik işlemcisi (E): Her molekül özdeşlik işlemcisine göre simetriktir ve bu işlemci molekülü değiştirmez.

2) Dönme işlemcisi (C_n): Eğer bir molekül n katlı dönme eksenine sahipse (simetri elemanı), bu eksen etrafında $2\pi/n$ açısı kadar dönme (işlemci) molekülü değiştirmeden bırakır. Su molekülü bir tane C_2 dönme eksenine sahiptir.

3) Yansıtma işlemcisi (σ): Yansıtma işlemcisi bir düzleme göre uygulanır. Su molekülü iki yansıtma düzlemine sahiptir. Bir tanesi molekülün bulunduğu yz düzlemi, diğeri ise ilkine dik olan ve C_2 eksenini içeren xz düzlemidir.

4) Simetri merkezi işlemcisi (i): Bu işlemci bir noktaya göre (simetri merkezine) uygulanır. Eğer bu noktayı kartezyen koordinat sisteminin orijini olarak

düşünürsek tersini alma işlemcisi her (x, y, z) noktasının yerini (-x, -y, -z) olarak değiştirir. Simetri işlemcileri moleküle uygulandığında kütle merkezinin yeri değişmediği için eğer molekül simetri merkezine sahipse molekülün simetri merkezi kütle merkezinde olmalıdır. Su molekülü simetri merkezi elemanına sahip değildir.

5) Dönme yansıtma işlemcisi (S_n): Bu işlemci için iki simetri elemanı ve iki aşama vardır. Öncelikle molekül bir eksen etrafında $2\pi/n$ kadar döndürülür ve dönme eksenine dik olan düzlemden yansıtılır. Baş dönme ekseni ile buna dik σ_h düzlemi içeren moleküllerde S_n işlemi doğal olarak mevcuttur. Su molekülü bu simetri işlemcisine sahip değildir (McHale, 1999).

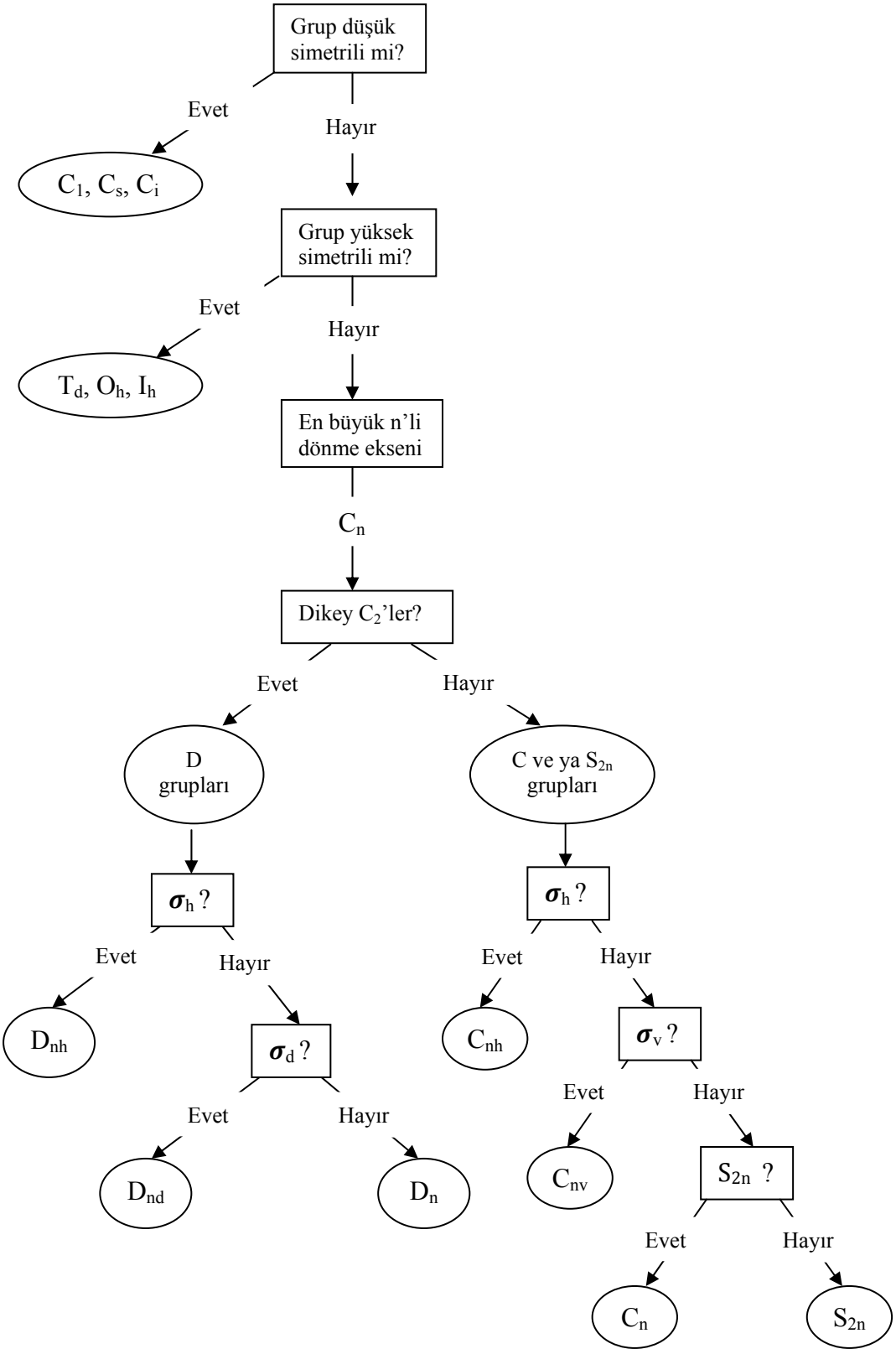
Molekül simetrisi yardımıyla bir molekülün titreşiminin normal modları ve frekansları hesaplanabilir. Ayrıca temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları, bant özellikleri gibi bilgiler molekül simetrisi ve geometrisinden elde edilebilir (Wilson ve ark., 1955). Genellikle, bir temel geçişin infrared aktif olabilmesi için sahip olduğu dipol momentin x, y, z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrilerinin aynı olmaları gerekir.

İnfrared ile Raman aktiflik koşulları birbirlerinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared ile gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman ile gözlenme olasılığına sahiptir. Bunun tersinin olma olasılığının yanında, bazı titreşim frekansları her ikisinde de gözlenmeyebilir. Şayet, bir molekül i simetri merkezine sahip ise infrared ile gözlenebilen titreşimler Raman'da, Raman'da gözlenebilen titreşimler de infrared ile gözlenemez. Bu duruma "Karşılıklı dışlama yasası" denir (Nakamoto, 1986).

Bir molekül nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalabiliyorsa molekülün sahip olduğu tüm simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi veya simetri elemanlarının kesiştiği nokta) yer değiştirmediğinden bu gruplara nokta gruplar denir. Nokta grupları aynı olan moleküllerin simetri elemanları ve işlemleri de aynıdır.

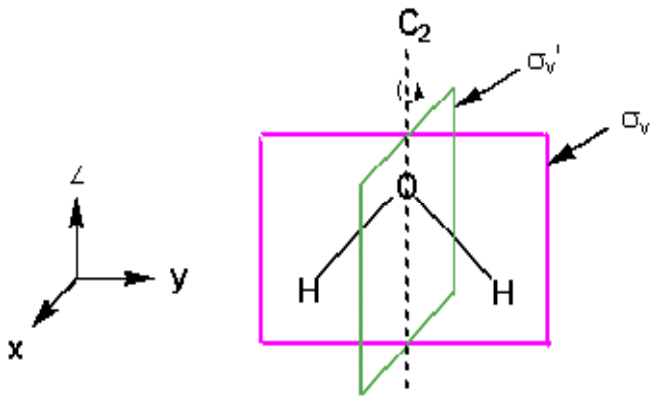
Tablo 1.2: 32 kristalografik nokta grubu

	Schoen-flies	Uluslar arası	Uluslar arası uzun gösterimi	Simetri elemanları	Uzay grupları
Triklinik					
	C_1	1	1	E	1
	S_2 (C_i)	$\bar{1}$	$\bar{1}$	E i	2
Monoklinik					
	C_2	2	2	E C_2	3–5
	C_{1h} (C_s)	m	m	E σ_h	6–9
	C_{2h}	2/m	$\frac{2}{m}$	E C_2 i σ_h	10–15
Ortorombik					
	D_2 (V)	222	222	E C_2 C_2' C_2''	16–24
	C_{2v}	mm2	mm2	E C_2 σ_v σ_v'	25–46
	D_{2h} (V_h)	mmm	$\frac{222}{mmm}$	E C_2 C_2' C_2'' i σ_h σ_v σ_v'	47–74
Tetragonal					
	C_4	4	4	E $2C_4$ C_2	75–80
	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	E $2S_4$ C_2	81–82
	C_{4h}	4/m	$\frac{4}{m}$	E $2C_4$ C_2 i $2S_4$ σ_h	83–88
	D_4	422	422	E $2C_4$ C_2 $2C_2'$ $2C_2''$	89–98
	C_{4v}	4mm	4mm	E $2C_4$ C_2 $2\sigma_v$ $2\sigma_d$	99–110
	D_{2d} (V_d)	$\bar{4}$2m	$\bar{4}$2m	E C_2 $2C_2'$ $2\sigma_d$ $2S_4$	111–122
	D_{4h}	4/mmm	$\frac{422}{mmm}$	E $2C_4$ C_2 $2C_2'$ $2C_2''$ i $2S_4$ σ_h $2\sigma_v$ $2\sigma_d$	123–142
Trigonal (Rombohedral)					
	C_3	3	3	E $2C_3$	143–146
	S_6 (C_{3i})	$\bar{3}$	$\bar{3}$	E $2C_3$ i $2S_6$	147–148
	D_3	32	32	E $2C_3$ $3C_2$	149–155
	C_{3v}	3m	3m	E $2C_3$ $3\sigma_v$	156–161
	D_{3d}	$\bar{3}$m	$\frac{3}{m}2$	E $2C_3$ $3C_2$ i $2S_6$ $3\sigma_v$	162–167
Hegzagonal					
	C_6	6	6	E $2C_6$ $2C_3$ C_2	168–173
	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$	E $2C_3$ σ_h $2S_3$	174
	C_{6h}	6/m	$\frac{6}{m}$	E $2C_6$ $2C_3$ C_2 i $2S_3$ $2S_6$ σ_h	175–176
	D_6	622	622	E $2C_6$ $2C_3$ C_2 $3C_2'$ $3C_2''$	177–182
	C_{6v}	6mm	6mm	E $2C_6$ $2C_3$ C_2 $3\sigma_v$ $3\sigma_d$	183–186
	D_{3h}	$\bar{6}$m2	$\bar{6}$m2	E $2C_3$ $3C_2$ σ_h $2S_3$ $3\sigma_v$	187–190
	D_{6h}	6/mmm	$\frac{622}{mmm}$	E $2C_6$ $2C_3$ C_2 $3C_2'$ $3C_2''$ i $2S_3$ $2S_6$ σ_h $3\sigma_v$ $3\sigma_d$	191–194
Kübik					
	T	23	23	E $8C_3$ $3C_2$	195–199
	T_h	m3	$\frac{2}{m}\bar{3}$	E $8C_3$ $3C_2$ i $8S_6$ $3\sigma_h$	200–206
	O	432	432	E $8C_3$ $3C_2$ $6C_2$ $6C_4$	207–214
	T_d	$\bar{4}$3m	$\bar{4}$3m	E $8C_3$ $3C_2$ $6\sigma_d$ $6S_4$	215–220
	O_h	m3m	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	E $8C_3$ $3C_2$ $6C_2$ $6C_4$ i $8S_6$ $3\sigma_h$ $6\sigma_d$ $6S_4$	221–230



Şekil 1.2: Nokta grupları tayin şeması (Ölmez ve Yılmaz, 2004).

H_2O molekülünün nokta grubunun bulunması:



a.İki tane H atomunu birbirine taşıyan bir tane C_2 ekseni vardır; aynı zamanda baş dönme eksenidir.

b.Baş dönme eksenine dik dönme eksenleri yoktur. O halde C_2 kümesindendir.

c.Baş dönme eksenine dik σ_h düzlemi yoktur. O halde nokta grubu C_{2h} değildir.

d.Baş dönme eksenini içine alan 2 tane σ_v düzlemi vardır. O halde nokta grubu C_{2v} dir. C_{2v}: E, C_2, $2\sigma_v$

1.6. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi maddenin ışınları soğurması temeline kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer moleküller (N_2, H_2, O_2, Cl_2) dışında bütün moleküller infrared ışınlarını soğurur ve bunun sonucunda infrared spektrumu verirler. İnfrared spektroskopisinde genel olarak dalga boyları (25000-2500) nm arasında bulunan infrared ışınları kullanılır. İnfrared spektroskopisinde ışınlar genel olarak dalga sayıları ile temsil edilirler (Stuart, 1996).

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın (near), orta(middle) ve uzak (far) infrared bölge olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılır. Bu infrared spektral bölgeleri aşağıdaki tablo 1.3'te verilmiştir (Skoog ve ark., 1992).

Tablo 1.3: İnfrared spektral bölgeleri (Skoog ve ark., 1992).

Bölge	**Dalga boyu (λ) aralığı, μm**	**Dalga sayısı (ν) aralığı, cm^{-1}**	**Frekans (ν) aralığı, Hz**
Yakın(Near) Bölge	0,78–2,5	12800–4000	$3,8x10^{14}$–$1,2x10^{14}$
Orta(Mıddle) Bölge	2,5–50	4000–200	$1,2x10^{14}$–$6,0x10^{12}$
Uzak(Far) Bölge	50–1000	200–10	$6,0x10^{12}$–$3,0x10^{11}$
En çok kullanılan Bölge	2,5–15	4000–670	$1,2x10^{14}$–$2,0x10^{13}$

1. Yakın (Near) İnfrared Bölgesi: Molekül titreşim frekanslarının üst ton ve harmoniklerinin gözlenebildiği bu infrared bölgesi, (12800–4000) cm^{-1} (0,78–2,5 μm dalga boylu) dalga sayısı aralığında bulunan bölge olarak tanımlanır.

2. Orta (Middle) İnfrared Bölgesi: Birçok molekülün titreşimleri bu infrared bölgesinde olup, dalga sayısı (4000–200) cm^{-1} (2,5–50 μm dalga boylu) dalga sayısı aralığında bulunan bölge olarak tanımlanır.

3. Uzak (Far) İnfrared Bölgesi: Genellikle ağır atomlar ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölge olarak bilinir. (200–10) cm^{-1} (50–1000 μm dalga boylu) dalga sayısı aralığında bulunan bölge olarak tanımlanır.

Bir madde infrared ışınını soğurduğunda titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışınını soğurmaları olayını klasik ve kuantum mekaniksel teori ile açıklamak mümkündür (Rao, 1963).

Klasik elektrodinamiğe göre atomik bir sistemin dipol momentinde değişikliğe sebep olan hareketi sonucunda sistem ışınım soğurur veya yayımlar. Molekülün titreşim hareketi süresince yük dağılımı periyodik değişime uğrar ve genelde dipol moment periyodik olarak değişir (Herzberg, 1956).

Bir molekülün $\vec{\mu}$ elektrik dipolü bir vektördür ve kartezyen koordinatlarda μ_x, μ_y, μ_z olmak üzere üç bileşene sahiptir. Klasik elektrodinamiğe göre molekülün $\mathcal{V}$ frekanslı ışınımı soğurabilmesi veya yayımlayabilmesi için $\mathcal{V}$ frekansıyla titreşim yapması gerekir. Dipol moment atomların uzaysal dağılımının bir fonksiyonudur ve molekül titreşim yaptığında dipol moment de bu titreşime uygun olarak değişir. Harmonik yaklaşımda moleküler titreşimler, her biri kendi $\mathcal{V}_k$ normal frekansına sahip olan normal

modların üst üste binmesi olarak kabul edilir. Böylece elektrik dipol moment de bu normal frekanslarda titreşim yapar ve sadece bu frekanslara sahip olan ışınım soğurulur.

Moleküler dipol momentin bileşenlerinin büyüklükleri Q titreşim koordinatlarının fonksiyonudur. Molekülün $\vec{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \qquad (1.4)$$

şeklindedir. (1.4) denklemindeki sıfır (0) indisi molekülün denge durumundaki değerlerini, k ise bütün titreşim koordinatlarının üzerinden toplamı ifade eder. Küçük genlikli salınımlar için ilk iki terim alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Böylece, elektriksel dipol moment vektörü,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \qquad (1.5)$$

şeklinde yazılabilir. Klasik elektrodinamiğe göre bir moleküler titreşimin infrared aktif olabilmesi için moleküler dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu ise,

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{Q_k} \right) \neq 0 \; (i = x, y, z) \qquad (1.6)$$

şeklinde belirtilir. Bu infrared soğurması için seçicilik kuralının genel ifadesidir (Woodward, 1972).

Kuantum mekaniğine göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan n. ve m. iki titreşim seviyesi arasındaki geçiş dipol momenti,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \psi^{(n)} \, \vec{\mu} \, \psi^{(m)} d\tau \qquad (1.7)$$

şeklinde tanımlanır. $\vec{\mu}_{mn}$ geçiş momenti büyüklükleri $(\mu_x)_{nm}$, $(\mu_y)_{nm}$ ve $(\mu_z)_{nm}$ olan üç bileşene sahiptir ve aşağıdaki üç denklem ile tanımlanır.

$$(\mu_x)_{nm} = \int \psi^{(n)}\, \mu_x\, \psi^{(m)} d\tau$$
$$(\mu_y)_{nm} = \int \psi^{(n)}\, \mu_y\, \psi^{(m)} d\tau \qquad (1.8)$$
$$(\mu_z)_{nm} = \int \psi^{(n)}\, \mu_z\, \psi^{(m)} d\tau$$

Bu üç denklem uygun şekilde birleştirilerek tek bir denklem olarak,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \psi^{(n)}\, \vec{\mu}\, \psi^{(m)} d\tau \qquad (1.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada μ_x, μ_y ve μ_z, $\vec{\mu}$ vektörünün bileşenlerinin büyüklükleri, $d\tau$ ise hacim elemanıdır. İntegraller bütün uzay üzerinden alınır (Woodward, 1972).

Geçiş momentinin önemi iki titreşim seviyesi arasındaki geçişte yayımlanan veya soğurulan ışınımın şiddetini belirlemesidir. Şiddet ile $|\vec{\mu}_{mn}|^2$ orantılıdır. Kuantum mekaniğine göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile tanımlanan n. ve m. iki titreşim seviyesi arasında geçiş olabilmesi için geçiş $\vec{\mu}_{mn}$ dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir (Colthup, 1990). Yani,

$$\vec{\mu}_{mn} = \int \psi^{(n)}\, \vec{\mu}\, \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \qquad (1.10)$$

olmalıdır. Bu denklemde $\psi^{(m)}$ molekülün taban enerji seviyesindeki (m. seviye) dalga fonksiyonunu, $\psi^{(n)}$ ilk uyarılmış enerji seviyesindeki (n. seviyedeki) dalga fonksiyonunu gösterir. (1.10) denkleminde $\vec{\mu}$ yerine (1.5) ile verilen ifade yazılırsa,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 \int \psi^{(n)}\, \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k\, \psi^{(m)} d\tau \right\} \qquad (1.11)$$

elde edilir. $\psi^{(n)}$ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için ($n \neq m$) (1.11) denkleminin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki değişimin ve (1.11) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimdeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir (Woodward, 1972).

$\mathcal{V} = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve $\mathcal{V}$ frekansı ile titresen bir molekülün $\mathcal{V} = 1$ titreşim düzeyine uyarılabilmesi için molekülün $\mathcal{V}$ frekansına sahip bir infrared ışını ile etkileşmesi gerekir. Bu ışının soğurulması ancak $\mathcal{V}$ titreşim kuantum sayısının birer değişmesiyle yani $\mathcal{V} = \pm 1$ olması ile gerçekleşir. Buna seçicilik kuralı denir (Banwell, 1994). Diğer bir seçicilik kuralı da molekülün infrared ışınını soğurması esnasında molekülün dipol momentinin değişmesidir. Bu nedenle dipol momente sahip olmayan homonükleer moleküller infrared bölgesinde spektrum vermezler. Bir molekülün infrared spektrumu verebilmesi için dipol momentinin titreşim esnasında değişmesi gerekir. Simetrik olmayan moleküllerde, dipol momentin değişmesine sebep olan her normal titreşim yani bütün normal titreşimler infrared aktiftir. Sadece simetrik moleküllerde dipol moment değişiminin sıfır olduğu titreşimler infrared aktif olmayan titreşimlerdir (Rao, 1963).

Moleküllerin infrared spektrumlarında simetrik moleküllerde eş enerjili titreşimlerin varlığı, moleküllerin farklı kısımlarındaki benzer grupların benzer titreşimleri ve titreşimlerin aktif olmaması nedeniyle beklenenden daha az sayıda bant gözlenir (Özpozan, 1996).

1.7. Raman Spektroskopisi

Işık madde ile etkileştiğinde fotonlar soğurulabilir, saçılabilir veya numune ile etkileşmeden geçebilirler. Eğer gelen fotonun enerjisi, molekülün taban ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farka eşitse, foton soğurulur ve molekül üst uyarılmış enerji seviyesine geçiş yapar. Bu, gelen ışınımın enerjisinde oluşan kaybın belirlenmesi sonucunda soğurulma spektroskopisinde ölçülen değişimdir. Fotonun molekül ile etkileşip, molekül tarafından saçılıma uğraması da mümkündür. Bu durumda fotonun enerjisinin, molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit olmasına gerek yoktur (Smith ve Dent, 2005). Rayleigh saçılmasında ışık moleküller tarafından saçılmaya uğrar. Saçılan fotonların dalga boyunda herhangi bir değişiklik olmaz. 1928 yılında

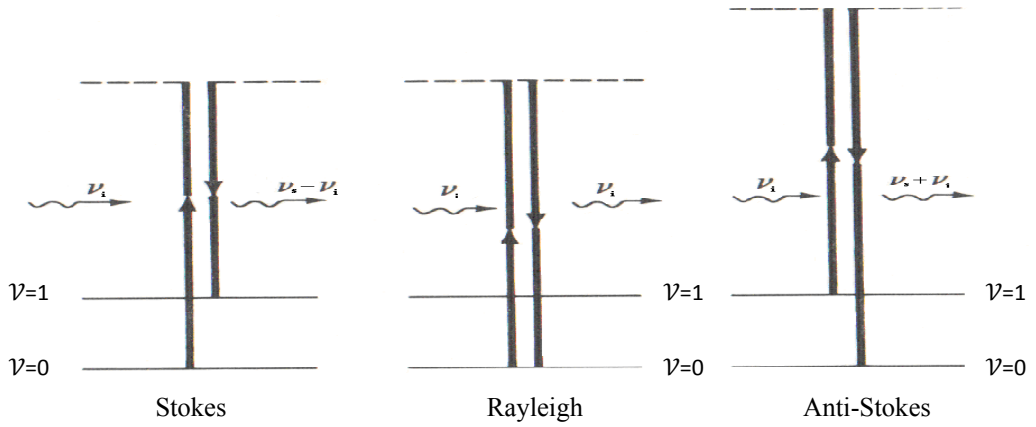
C.V. Raman, Raman etkisi olarak bilinen diğer bir saçılma türünü bulmuştur (Colthup ve ark., 1990).

Raman spektrometresinde, madde genellikle spektrumun görünür bölgesindeki yoğun monokromatik ışık kaynağı ile ışınlanır. Genelde ışınımın frekansı titreşim frekanslarından daha yüksek, elektronik frekanslardan daha düşüktür. Madde tarafından saçılan ışınım analiz edilir. Rayleigh saçılması, gelen foton ve molekül arasında meydana gelen elastik çarpışma olarak düşünülebilir.

Elastik çarpışmada molekülün titreşim ve dönme enerjisi değişmediği için saçılan fotonun enerjisi ile gelen fotonun enerjisi aynıdır. Böylece saçılan ve gelen fotonların frekansları da aynı olur. Raman etkisi ise gelen foton ve molekül arasındaki elastik olmayan çarpışma olarak düşünülebilir. Çarpışma sonucunda molekülün titreşim veya dönme enerjisi $\mathbf{\Delta}E_m$ kadar değişir. Enerjinin korunabilmesi için saçılan fotonun $h\mathcal{V}_i$ enerjisi ile gelen fotonun $h\mathcal{V}_i$ enerjisi arasında $\mathbf{\Delta}E_m$ kadar fark olmalıdır. Yani, $h\mathcal{V}_i - h\mathcal{V}_s = \mathbf{\Delta}E_m$ şeklindedir.

Şekil 1.3'te görüldüğü gibi, eğer molekül enerji kazanırsa $\mathbf{\Delta}E_m$ pozitiftir ve $\mathcal{V}_s$, $\mathcal{V}_i$ 'den küçüktür. Molekül $\mathcal{V} = 0$ seviyesinden $\mathcal{V} = 1$ seviyesine uyarılır. Saçılan fotonun frekansı $\mathcal{V}_s - \mathcal{V}_i$ 'dir. Bu durumda Raman spektrumunda Stokes çizgileri gözlenir. Eğer molekül enerji kaybederse $\mathbf{\Delta}E_m$ negatiftir ve $\mathcal{V}_i$, $\mathcal{V}_s$'den küçüktür. Molekül $\mathcal{V} = 1$ seviyesinde iken $\mathcal{V}_i + \mathcal{V}_s$ frekansında foton saçarak $\mathcal{V} = 0$ seviyesine dönerse Anti-Stokes çizgileri oluşur (Colthup ve ark., 1990; Nakamoto, 1997).

İnfrared spektrumunda olduğu gibi Raman saçılması için de seçicilik kuralı $\mathbf{\Delta} = \pm 1$'dir. Yani Raman saçılması titreşim kuantum sayısının birer değişmesi durumunda gerçekleşir. Stokes geçişleri $\mathbf{\Delta} = +1$, Anti-Stokes geçişleri ise $\mathbf{\Delta} = -1$ olması durumunda meydana gelir (McHale, 1999). Normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu yüzden Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir (Banwell, 1994).



Şekil 1.3: Raman saçılmasını gösteren enerji seviye diyagramı [Chang, 1971].

Raman saçılması klasik teoriye göre şöyle açıklanır. Molekül elektrik alana yerleştirildiğinde Coulomb yasasına göre elektronlar ve çekirdek birbirine göre zıt yönde hareket ederler. Böylece uygulanan elektrik alan molekülde bir dipol moment indükler. İndüklenen dipol moment uygulanan elektrik alan ile doğru orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha\vec{E} \tag{1.12}$$

Bu denklemdeki α orantı katsayısına kutuplanma yatkınlığı (polarizibilite) olarak adlandırılır ve molekülün karakteristik özelliğidir (Bernath, 1995). $\vec{\mu}$'nün bileşenlerinin büyüklükleri, $\vec{E}$ elektrik alanının bileşenlerinin büyüklükleri cinsinden,

$$\begin{aligned}\mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z\end{aligned} \tag{1.13}$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki dokuz tane α_{ij} katsayısına α kutuplanma yatkınlığı katsayısının bileşenleri bir başka deyişle α tensörü adı verilir. $\vec{\mu}$ ve $\vec{E}$'nin bileşenlerinin büyüklüklerinden tek sütunlu bir matris oluşturarak (1.13) denklemi matris formunda,

$$\begin{bmatrix}\mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}E_x \\ E_y \\ E_z\end{bmatrix} \tag{1.14}$$

olarak ifade edilebilir (Woodward, 1972).

Bir molekülün kutuplanma yatkınlığı katsayısı dipol moment gibi titreşim koordinatlarının bir fonksiyonu olacaktır. Bu yüzden kutuplanma yatkınlığı katsayısı α, bu koordinatlara uygun olarak ve birinci mertebeden daha yüksek mertebeli terimler ihmal edilerek Taylor serisine açılırsa,

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \tag{1.15}$$

denklemi elde edilir (Colthup ve ark., 1990). Burada a_0, molekülün denge konumundaki kutuplanma yatkınlığı katsayısı, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ ise yine denge konumundaki k. temel titreşim için türetilmiş kutuplanma yatkınlığı katsayısıdır.

Raman spektroskopisinde molekül görünür bölgedeki $\mathcal{V}_0$ frekanslı bir monokromatik ışık ile uyarılır. (1.15) denklemini kullanarak,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \vec{E} \tag{1.16}$$

yazabiliriz (Woodward, 1972). Q_k normal koordinatı ile $\vec{E}$ elektrik alanı zamana bağlıdır ve,

$$Q_k = Q_0 cos 2\pi \nu_\upsilon t \tag{1.17}$$

$$E = E_0 cos 2\pi \nu_0 t \tag{1.18}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\mathcal{V}_0$ ışınımın frekansı, $\mathcal{V}_v$ normal koordinat titreşiminin frekansı, Q_0 ve E_0 ise Q ve E 'nin maksimum değerleridir. (1.15) ve (1.18) denklemleri birleştirildiğinde,

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_0 cos 2\pi \nu_v t \right\} E_0 cos 2\pi \nu_0 t \tag{1.19}$$

ifadesi elde edilir. α'nın bu değeri (1.16) denkleminde yerine konulduğunda,

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_0 cos2\pi\nu_\upsilon t \right\} E_0 cos2\pi\nu_0 t \qquad (1.20)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Trigonometrik özdeşlik,

$$cos\theta cos\varphi = \frac{1}{2}\{\cos(\theta - \varphi) + \cos(\theta + \varphi)\} \qquad (1.21)$$

kullanılarak (1.20) denklemi tekrar yazılırsa,

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) +$$

$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_0 E_0 [cos2\pi(\nu_0 - \nu_\upsilon)t + cos2\pi(\nu_0 + \nu_\upsilon)t] \qquad (1.22)$$

elde edilir (Woodward, 1972). (1.22) denklemi üç frekansta ışık saçılacağını göstermektedir. İlk terim gelen ışık ile aynı frekansta olan ve molekülün kutuplanma yatkınlığı katsayısı ile orantılı büyüklüğe sahip olan Rayleigh saçılmasıdır. İkinci ve üçüncü terim ise $\mathcal{V}_0 \pm \mathcal{V}_\mathcal{V}$ frekanslarında meydana gelen Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarıdır (McCreery, 2000). Eğer titreşim kutuplanma yatkınlığı katsayısında bir değişikliğe sebep olmuyorsa yani $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} = 0$ ise (1.22) denklemi indüklenen dipol momentin bileşenlerinin genliklerinin sıfır olacağını gösterir. Raman aktiflik için bir seçicilik kuralı olan bu koşul genel bir ifade ile,

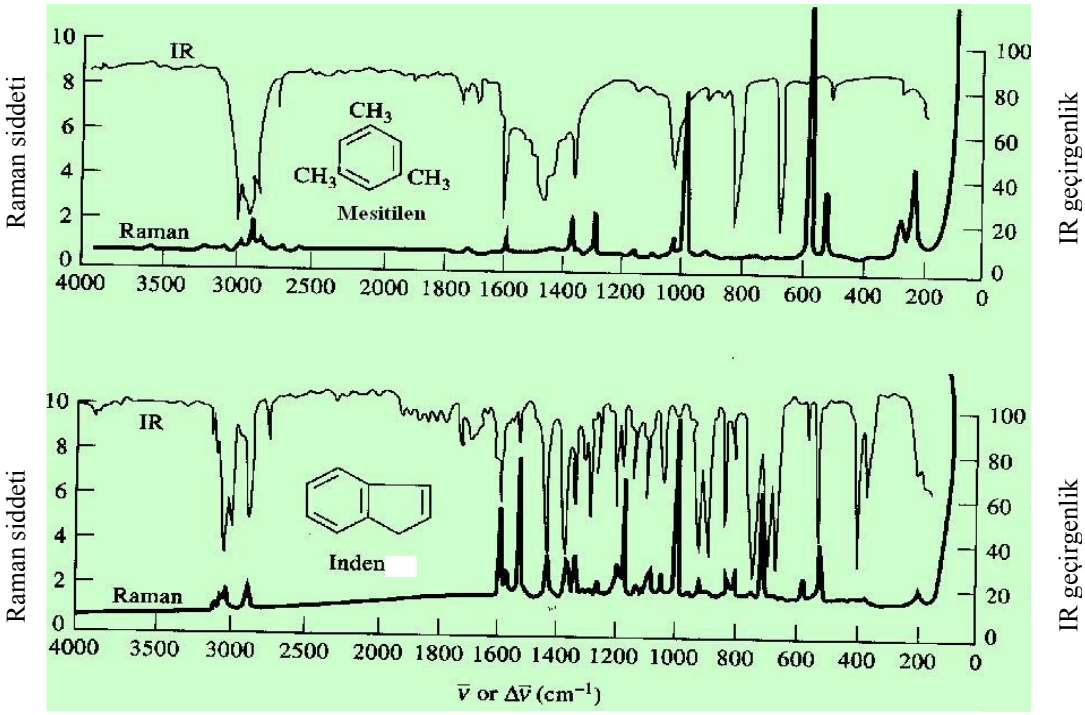
$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \qquad (1.23)$$

şeklinde ifade edilir (Woodward, 1972).

Bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipol momentinin olması, Raman aktif olabilmesi için moleküler kutuplanma yatkınlığı katsayısında bir değişiklik olması gerekir. Simetrik olan birçok molekülde, normal modların biri veya birkaçında dipol moment değişikliği olmaz ve infrared spektrumunda normal mod titreşimlerinin hepsi gözlenmeyebilir. İnfrared spektrumunda aktif olmayan titreşimler Raman spektrumunda aktif olabilir ve böylece

bu titreşimlerin frekansları belirlenebilir. Karşılıklı dışarlama ilkesi simetri merkezine sahip olan molekülde bir titreşim geçişinin hem infrared hem de Raman spektrumunda gözlenemeyeceğini ifade eder. Bazı temel frekanslar hem infrared hem de Raman spektrumunda aktif olmayabilirler. Bu frekanslar infrared ve Raman kombinasyon bantlarından belirlenebilir (Levine, 1975).

Şekil 1.4'te Raman ile infrared spektrumlarının karşılaştırılması gösterilmiştir. Raman, infrared'in tamamlayıcısı olup infrared'de gözlenmeyen zayıf titreşimler Raman'da gözlenir. Raman'da dipol moment değişimine gerek duyulmaz yani simetrik gerilmeler aktiftir. İnfrared'de dipol moment değişimi söz konusudur.



Şekil 1.4: Mesitilen ve inden' in infrared ve Raman spektrumlarının karşılaştırılması.

1.8.Konfokalin Tarihçesi

- Prensipleri Marvin Minsky tarafından 1955'de bulunmuştur .
- 1957'de Patent aldı.
- Tony Wilson, Brad Amos, John White(1986-1987) İlk ticari kullanım. Konfokal aynı odağa sahip olmak demektir.

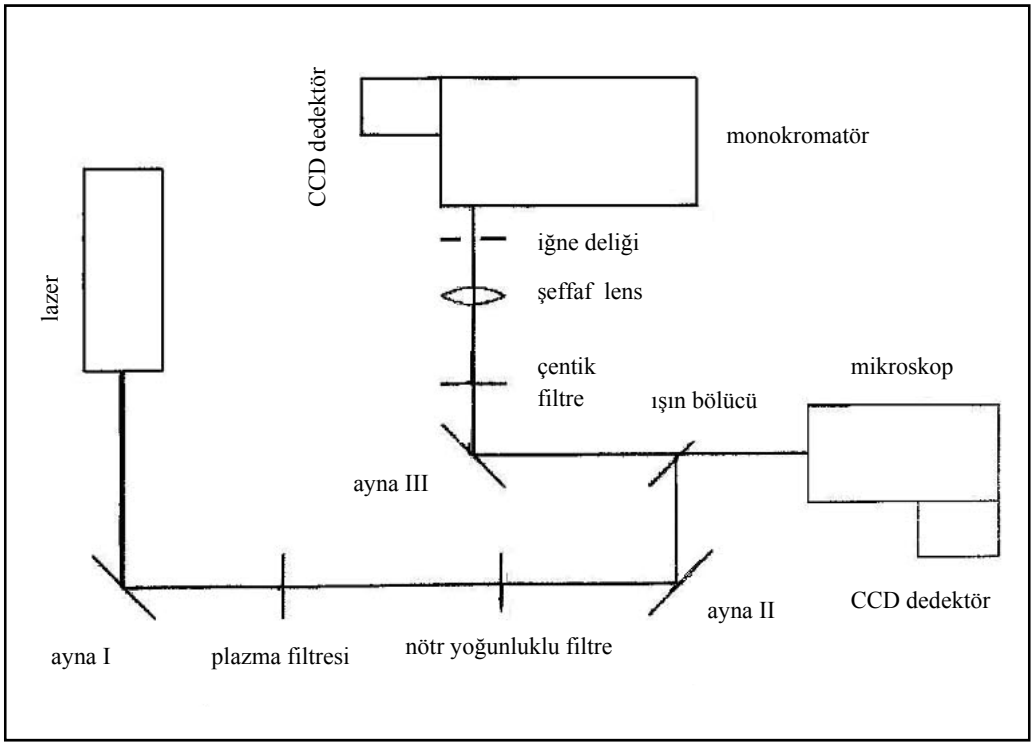


Şekil 1.5: Konfokal Mikroskobu

Konfokal metotta aydınlatmanın ve bilgi toplamanın yapıldığı alan aynıdır ve 1 mikrondan daha küçük çapa sahiptir.Lazer ışığının odaklanması ve saçılan radyasyonun toplanması aynı objektifle yapılır. Analiz için numunenin bir tarafının düzgün yüzey olması gerekmektedir. Konfokal metotla incelenen malzemenin, herhangi bir noktasından üç boyutlu görüntü alınabilmektedir. X-Y-Z doğrultularında tarama yapılarak X-Y düzleminde 100 mikronluk bir bölgenin haritası elde edilebilir.

Temel yapılar

- Monokromatik ışık kaynağı (Lazer)
- Dikroik ayna (Beam Splitter): Sadece belli dalga boyundaki ışığı yansıtan **aynadır.**
- Soğurulma (Pin-hole)
- Foton çarpıcı (PMT)
- Emisyon filtreleri



Şekil 1.6: Deneysel kurulum

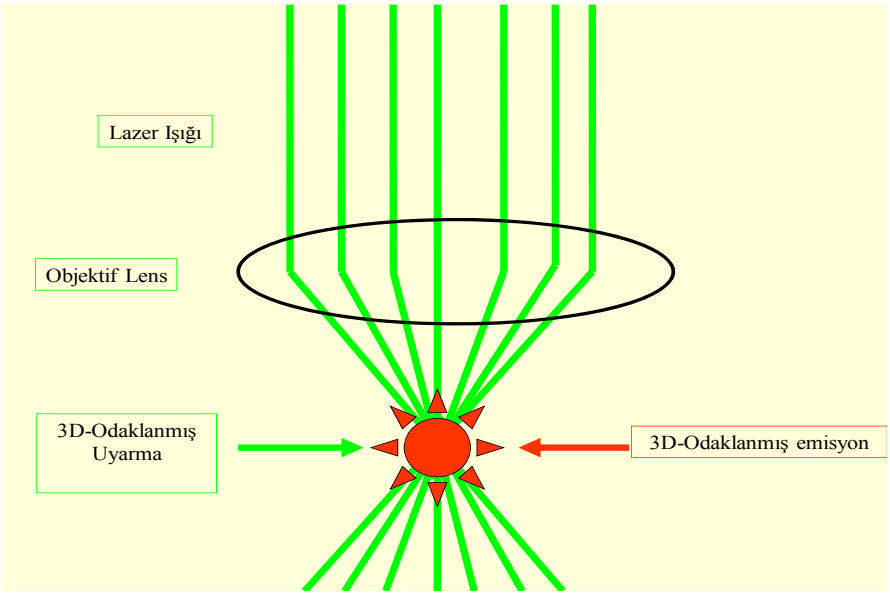
1.8.1.Konfokal prensip

Lazer ışını örnek üzerine düşürülür. Odak planındaki yapıdan(örnekten) emisyon yayılır. Emisyon ışını dikroik aynadan yansır ve pin-holeden geçer. PMT'ler tarafından sayılır. Voltaj sinyali olarak saklanır ve digital ortamda kaydedilir. Görme alanı piksellere ayrılır, her piksel sırayla lazerle taranır.

1.8.2.Soğurulma geçişi

Görüntü düzlemi önüne konan pin-hole(iğne deliği) filtre görevi görür ve odak dışı yansıyan ışığın geçisine izin vermez. Odak alanı içindeki ışık geçirildiğinden bu sayede sadece görmek istediğimiz alan netleşir.

Aydınlatma ışık kaynağı lazerdir. Bu lazer ışınları objektiften geçerek örnek üzerinde belirlenen bir yerde odaklanır.



Şekil 1.7: Odaklanmış ışık.

1.8.3.Konfokalin Avantaj Ve Dezavantajları

Avantajları	**Dezavantajları**
Netlik daha fazla, Etkili çözünürlük artışı(0.1 mikron) , Kalın örneklerin net incelenmesi, 3.D inceleme, Derinlik ölçümü, Gelişmiş sinyaller, Elektronik olarak büyütme, Canlı dokuya zarar vermeden büyütme.	İmaj kontrolü karmaşık, Doku penetrasyonu düşük, Solma, Yüksek yoğunluklu lazer dokuya zarar verebilir, Pahalı, Çok fazla eğitimli insana ihtiyaç var.

1.9.X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF)

X-ışınları Floresan (XRF) spektroskopisi elementel analiz ve kimyasal analiz amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin başlıca avantajları kısa analiz süresi, duyarlılık, kullanım kolaylığı, hasarsız inceleme yöntemi olması ve düşük fiyatlı ekipmanlarla gerçekleştirilebilmesidir.

X-ışınlarına maruz kalan malzemelerin atomları iyonize olurlar. İyonize olan atomlar bir veya daha fazla sayıda elektron kaybederler. Yüksek enerjili X-ışınları atomların daha içteki yörüngelerinden elektronların koparılmasını sağlayabilir. İç yörüngeden elektron yitirilmesi bu yörüngede bir boşluk oluşmasına ve üst yörüngelerdeki elektronları bu boşluğu doldurmasına neden olmaktadır. Bu durumda iki yörünge arasındaki enerji farkına karşılık gelecek şekilde foton biçiminde enerji açığa çıkar. Bu ışıma malzemede bulunan atomların karakteristik enerjisine sahip radyasyon biçiminde gerçekleştirir. Bu enerjilerin tespit edilmesi ile malzeme niceliksel ve niteliksel olarak karakterize edilir.

1.9.1.Nitel analiz (Kalitatif analiz)

Nitel analiz genel olarak numune içindeki elementleri belirlemek için kullanılır. Herhangi bir spektral analiz yönteminde olduğu gibi, bir grup spektral çizgi bir elementi temsil eder. X- ışınlarıyla tahribatsız analiz yapılırken sonuçlar nitel olarak ortaya çıkar.

Enerji dağılımlı spektrometrelerde her element için elde edilen çizgilere karşılık gelen kanal numaraları belirlenir. Bu kanal numarası elementin enerjisine karşılık gelir. Sonunda elde edilen enerji-kanal numarası grafiğinin denklemi enerji kalibrasyon denklemidir. Bu kalibrasyon denklemi y= mx + n şeklindedir. Burada m grafiğin eğimi, y enerji, x de kanal numarasıdır.

1.9.2.Nicel analiz (Kantitatif analiz)

Nicel analiz bir numunedeki elementlerin yüzde olarak oranının belirlenmesidir. Enerji dağılımlı spektrometrelerde nicel olarak analiz yapılabilmektedir. Nicel analizlerde üç ana basamak vardır. Önce analizi yapılacak numune hazırlanır, sonra numune uygun seviyelerde uyarılır ve yayınlanan floresans ışınımının şiddeti ölçülür, son olarak ölçülen şiddet yüzde olarak elementel konsantrasyona dönüştürülür.

X-ışını floresans spektrometresinde katı, sıvı ve toz halindeki numuneler analiz edilebilir. Toz numuneler, ince bir tabaka halinde mylar film üzerinde veya basınçla tablet haline getirilerek analiz edilebilir. Analizlerde ortaya çıkan soğurulma-artırma etkileri "Matris Etkisi" olarak adlandırılır. Matris etkisi, matrisin kimyasal bileşiminden meydana gelir. Matris etkisini azaltmak için kullanılan metotlar,

1-Standartla karşılaştırma metodu

2-Matris seyreltme metodu

3-Standart ekleme ve seyreltme metotları

4-İnce film metodu

5-Matematiksel düzeltme

Standartla karşılaştırma metodunda numunelerden elde edilen numune çizgi şiddeti, numuneler gibi aynı veya benzer matris şekline sahip standartlardan elde edilen numune çizgi şiddetleriyle karşılaştırılır.

Analizde kullanılan standartların konsantrasyonunu ve numune pik tepe şiddetlerini kullanarak lineer kalibrasyon doğrusu elde edilir. Bu doğru,

$$I_p=mC+I_B \qquad (1.24)$$

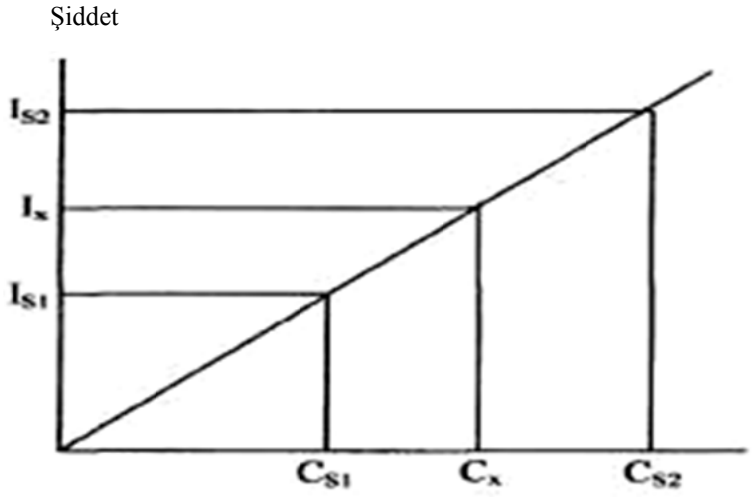
ile verilir. I_p tepe şiddeti, C konsantrasyon, m kalibrasyon faktörü, I_B birim zaman ve konsantrasyon başına sayımdır.

Numune, içindeki numune konsantrasyonu x, iki standart S1 ve S2 arasında bulunuyorsa lineer bir doğrudan,

$$C_X = C_{S1} + \frac{I_X - I_{S1}}{I_{S2} - I_{S1}} (C_{S2} - C_{S1}) \tag{1.25}$$

C_x numune konsantrasyonu bulunur. Lineer doğru Şekil 1.8'de gösterilmektedir. Eğer kalibrasyon doğrusu lineer değilse, standart metodu aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\frac{[(I_{S1}/I_{S2})(C_{S2}/C_{S1})]-1}{C_{S2}-C_{S1}} = \frac{[(I_{S1}/I_X)(C_X/C_{S1})]-1}{C_X - C_{S1}} \tag{1.26}$$



Şekil 1.8: Kalibrasyon doğrusu.

Numune matrisinin numune şiddeti üzerindeki etkisi iki şekilde olur. Birincisi matrisin kimyasal yapısından doğan soğurma artırma etkisi, ikincisi ise numunenin partikül büyüklüğü ve yüzeyinden doğan homojenlik etkisidir.

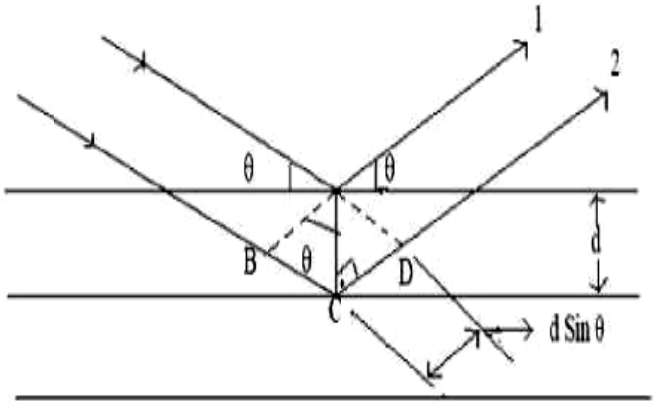
Floresans şiddeti parçacık büyüklüğü ile ilgili olduğundan, numunenin çok iyi olup homojen hale getirilmesi gerekir. Parçacık büyüklüğü ve diğer matris etkilerinin ortadan kaldırılması için, numune ve standardın aynı partikül büyüklüğüne ve matrise sahip olmaları gerekir.

1.10.X-Işını Difraksiyon Metodu

Bragg kanunu,

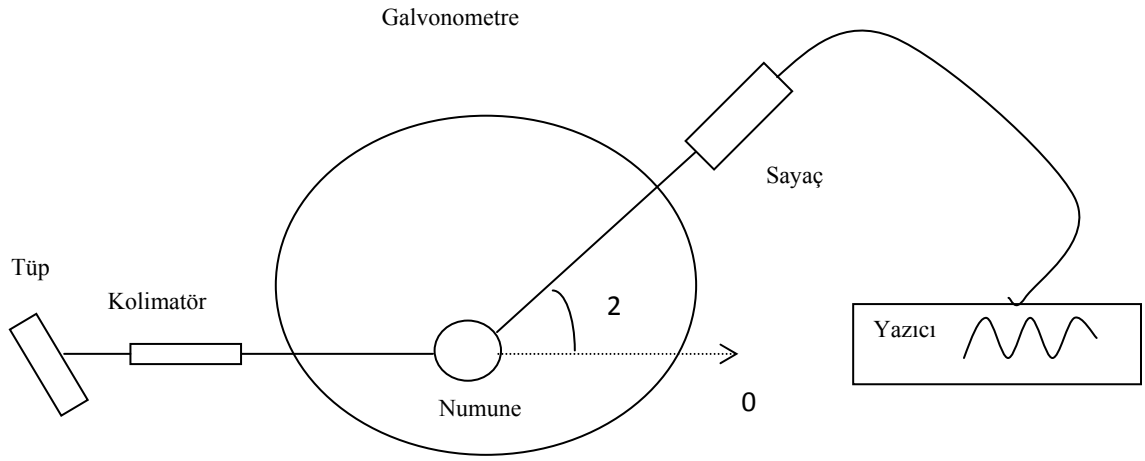
$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (1.27)$$

şeklinde bulunur. Burada d düzlemler arası uzaklık, θ düzlemle yapılan açı ve n ise pozitif sabit sayılar olup (1, 2, ...) dalga boyunun tam katlarını ifade eder. Bragg kanunu $\lambda < 2d$ olması halinde gerçekleşir. Bragg kanunu kristal örgüde ortaya çıkan periyodikliğinin sonucudur (Kittel, 1976 ve Cullity, 1967). Bir kristal üzerine düşen her tek renkli bir ışın için Bragg kanunu gerçekleşmez. Bu şartın gerçekleşmesi için Θ açısı ya da λ dalga boyu sürekli olarak değiştirilmelidir. Bu değişkenlerin belirli değerleri için Bragg kanunu sağlanır.



Şekil 1.9: Bragg Kanunu.

X-ışını difraksiyon metodu ile toz veya kristal yapı analizi yapılabilmektedir. Tek kristal uygulamalarında Bragg metodu olarak da bilinir. Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da ipuçları verir. Örneğin çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır. Bu kabalaşmanın ise kırınım çizgisinin yarı maksimum genişliği şeklinde ölçülmesi adet olmuştur [Cullity, 1978].

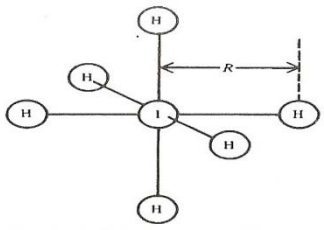


Şekil 1.10:X-ışını Difraktometresi [Cullity, 1978].

1.11.Fotolüminesans

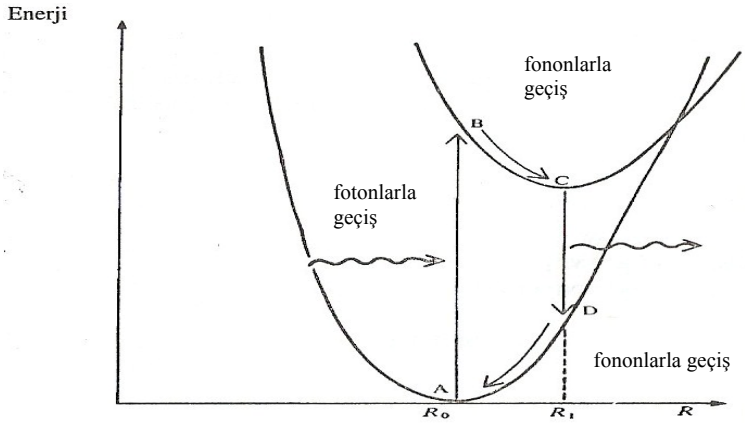
Fotolüminesans işleminde enerji kristale bir fotonun soğurulmasıyla aktarılır. Salma dalga boyunun, soğurma spektrumunun tepe değeriyle karşılaştırıldığında spektrumun kırmızı bölgesine kaydığı gözlenmiştir. “Stokes kayması” olarak adlandırılan bu olay aktifleyici iyonlarının enerji seviyeleri üzerinde etraftaki kristal örgüsünün titreşimlerinin etkisi hesaba katılarak aydınlatılabilir. Her bir aktifleyici

iyonunun pozitif yüklü ve çevredeki altı eş mesafeli iyonunun R mesafesinde negatif yüklü oldukları varsayılmaktadır. Ayrıca, grubun en önemli titreşim modunda, çevreleyen altı negatif iyonun radyal ve aynı fazda titreşirken aktifleyici iyonun durgun kaldığı da varsayılmaktadır.



Şekil 1.11: Karakteristik lüminesans maddede varsayılan safsızlık kenarı yapısı. Safsızlık iyonu (I) her biri kendisinden R mesafede altı konak iyonla çevrilidir.

Elektrostatik etkileşmeler sebebiyle aktifleyici iyonun enerji seviyelerinin konumu R'ye bağlıdır. İki enerji seviyesi için bu değişmeyi gösteren bir şematik diyagram şekil 1.12'de gösterilmektedir.



Şekil 1.12: Bir karakteristik lüminesans maddede en yakın komşu iyon mesafesi R'nin bir fonksiyonu olarak bir safsızlık iyonunun iki elektron enerji seviyelerinin enerjisindeki değişmenin şematik diyagramı. Eğer iyon başlangıçta Şekil 1.12'de gösterilen A noktasındaysa ($R=R_0$), bu durumda foton soğurulması gerçekleşecek ve iyonun enerjisi B noktasındaki değeri alacaktır. Çevreleyen iyonlar böylece bir yeni denge konumuna (R_1) gevşeyecek ve safsızlık iyonu enerjisini fonon salınımı ile kaybederek B'den C'ye hareket edecektir. Safsızlık iyonu bundan sonra D noktasına geçiş yapabilecek ve bir foton yayabilecektir. D noktasında çevreleyen iyonlar R_0'a geri dönecek ve safsızlık iyonunu yine fonon yayımı ile enerjisini kaybederek A noktasına geri dönecektir. Bu diyagramın en önemli özelliği, iki eğrinin minimumlarının aynı R noktasında olmamasıdır. Aktifleyici iyonu etrafındaki yükün denge dağılımı iki halde bulunması durumunda (iyon etrafında farklı yük dağılımlarına yaptıklarına karşılık olarak) farklı olacaklarından bu çok sürpriz sayılmamalıdır.

Aktifleyicinin taban durumunda, R için en mümkün değerin R_0 (minimum enerji konumu) olduğunda, foton soğurulmasını inceleyelim: Foton soğurma çok hızlı bir işlemdir ve çevreleyen iyonların titreşimi göz önüne alındığında çok kısa bir sürede oluşur. Böylece, enerji seviyesi diyagramında işlem bir dikine geçiş ile temsil edilebilir. (R'nin sabit olduğu varsayımıyla) Uyarılmış seviyeye geçişten hemen sonra çevreleyen iyonlar bu hal için kendi konumlarında olmayacaklar ve sonuçta yeni denge konumlarına (Şekil 1.12'de $R=R_1$'de) ineceklerdir. Bir aşağı yönde geçiş oluştuğunda R yine sabit kalır ve şekil 1.12'nin incelenmesi, yayınlanan fotonun soğurulan fotondan daha az enerjiye sahip olacağını gösterir.

Burada "en olası" geçiş açıklanmaktadır. Aktifleyiciyi çevreleyen iyonlar daima titreşim (osilasyon) halinde olacak ve böylece soğurma anında R'nin değeri R_0'dan oldukça farklı olabilecektir. Aynı durum uyarılmış hal için de doğrudur. Böylece, bir tek soğurma (veya salma) dalga boyu yerine bir soğurma (veya salma) bandı dalga boyları gibidir. Bundan başka titreşimin genliği artan sıcaklıkla artacağından soğurma ve salma bantları genişliğinin de artan sıcaklıkla artacağı beklenebilir.

Stokes kayması bir elektrik boşalmasının argon ve civa buharı karışımı içinden geçtiği flüoresans lambalarında ticari uygulama alanı bulur. Yayınlanan radyasyon mavimsi bir renktedir ve epeyce miktar yayılan enerji mor ötesindedir. Boşalma tüpünün duvarları lüminesans yapabilecek maddeyle kapanır, mor ötesi radyasyon, böylece lambanın lüminesans etkinliğini (verimini) artıracak şekilde kullanışlı, görünür radyasyona çevrilebilir.

1.11.1.Fotolüminesansın Sıcaklığa Bağımlılığı

Bu bölümde hem temel enerji aralığı E_g'nin hem de emisyon (yayılım) şiddetinin değişiminin sıcaklığa etkisi tartışılmaktadır. E_g'nin sıcaklığa bağımlılığı genellikle

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta} \tag{1.28}$$

deneysel formülü ile tanımlanabilir.

$E_g(0)$, 0^0K'de bant aralığı enerjisidir, α ve β sabitlerdir. Ayrıca yarı iletkenlerde E_g'de değişim genellikle iki faktörle açıklanmaktadır. İlk faktör elektron-fonon etkileşimidir ve ikincisi kristal örgünün ısısal genleşmesidir. Tanımlanan elektron-fonon çiftinin sıcaklığa bağlı etkileşimi gerçekte iletkenlik ve valans bantlarının nispi konumunda kayma için önemli katkıda bulunabilir. Bu etkileşim sıcaklık artışı ile E_g'de azalmaya yol açar. Bu davranış yüksek sıcaklık değerleri için daha çok deneysel formülden anlaşılabilir. Sıcaklık artarken eşitlikteki ikinci terim αT olarak davranır ve E_g'de azalış meydana gelir.

İkinci faktör, sıcaklık nedeniyle E_g'de ya azalış ya da artışa yol açabilir. Fakat ikinci faktör E_g'ye elektron-fonon etkileşiminden gelenden daha az katkı sağlar. Teoriksel hesaplamalar etkinin, α ve β'nın lineer olmayan T bağımlılığına sahip olduğu yerde daha düşük sıcaklık durumunun aksine yüksek sıcaklıklarda T ile lineer olduğunu göstermektedir.

Fotolüminesansın sıcaklığa bağımlılığı, genellikle enerji düzeylerini araştırmak için göz önüne alınmaktadır. Bunun için,

$$I = I_0 exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \tag{1.29}$$

olarak formüllendirilen sıcaklık ile emisyon şiddetinin değişimini ifade etmeye ihtiyaç duyulmuştur. Burada k Boltzman sabiti ve **Δ**E geçişin ısısal aktivasyon enerjisidir. Bu ifade yüksek sıcaklıklarda belirlenmiştir. Dolayısıyla **Δ**E'nin değeri, 1/kT' ye karşı log(I)'nın çizimiyle eğimden kolaylıkla bulunabilir. **Δ**E'nin önemi, kişi yarı iletkenin bant aralığının içerisinde enerji düzeylerini belirleyebilir.

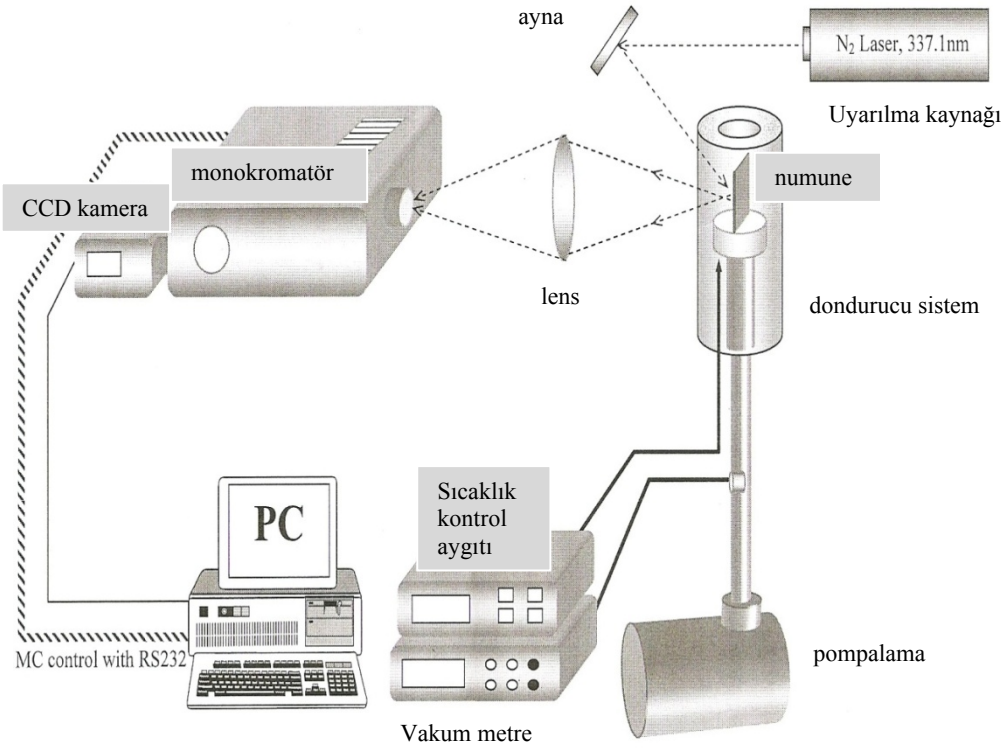
1.11.2.Fotolüminesansın Kurulumu

Fotolüminesansın kurulumu üç ana parçadan oluşur:

1) Bant aralığı yukarısına ve ya aşağısına uyarılmayı sağlamak için bir ışık kaynağı,
2) Numune yüzeyine optik erişimi sağlayan düşük sıcaklıklarda numuneyi korumak için bir termos,

3) Numuneden yayımlanan fotonları toplamak ve analiz etmek için algılama sistemi.

Şekil 1.13'te fotolüminesansın kurulumu gösterilmektedir. Her bir numune şekil 1.13'te gösterildiği gibi monte edilir ve 15^0K'den 300^0K'ne numunenin sıcaklık değişimi için soğutulan sıvı helyum soğutulmuş kriyostata(sabit düşük sıcaklık kabı) yerleştirilir. Numunenin sıcaklığı $\pm 0{,}5K$ hassasiyeti ile sıcaklık kontrol aygıtı kullanarak izlenir. Ölçülen ışıma ortalama 7mW'lık güç ölçümü yapan 337,1nm'lik dalga boylu N_2 lazeri ile üretilmektedir. Işıma toplama ve algılama araçları bir çift lens, ayna, monokromatör, yük toplayıcı dedektör (CCD) ve bilgisayar (PC) dır. Darbe ile uyarma ayna kullanılarak numuneye yönlendirilmiştir. Yayımlanan ışıma monokromatör ve spektrografın (tayf çizer) giriş yarığına yakınsak lens ile odaklandırılmıştır. Sinyal, monokromatör ile tayf olarak çözümlenir ve bilgisayar ekranından spektrumlar görünür.



Şekil 1.13: Fotolüminesansın kurulumu.

2.ARAŞTIRMA BULGULARI

2.1.Aktinolit Minerali

Aktinolit, kimyasal formülü $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$ olan amfibol (türlü taş) silikat mineralidir. Aktinolit, magnezyum bakımından zengin termolit $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ve iyon bakımından zengin ferro- aktinolit arasında katı çözelti serilerinde ara bir mineraldir. Mg ve Fe iyonları kristal içinde serbestçe yer değiştirebilir. Aktinolit, metamorfik (başkalaşmış) kayalarda yaygın olarak bulunur.



Şekil 2.1: Aktinolit minerali

Aktinolit mineralinin birim hücre eksen ve açıları sırasıyla; a= 9.8387, b=18.0744, c=5.2830A^0 ve $\alpha=90^0$, $\beta=104.708^0$, $\gamma=90^0$'dir. Örgü sayısı Z=2'dir. Hacmi V=908,69$(A^0)^3$'tür (veri tabanlarından). Aktinolit mineralinde %9,16 Ca, %8,33 Mg, %25,66 Si, %12,76 Fe, %43,86 O, %0,23 H bulunur. Birim hücre eksen ve açıları X-ışını kırınım yöntemiyle bulunur. Yüzdeler ise X-ışını floresans yöntemi ile bulunur. Monoklinik yapıda, uzay grubu C2/m, nokta grubu 2/m'dir.

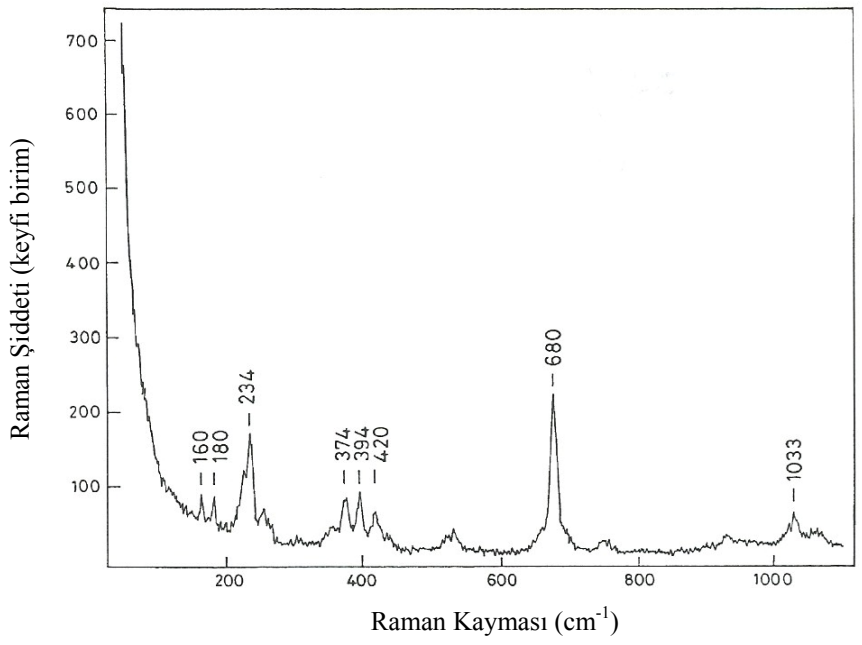
Tablo 2.1: Aktinolit mineralinin kristolografisi, Raman titreşimleri, işlevleri ve literatür ile frekans karşılaştırması.

Raman Kayması(cm^{-1})				İşlevleri	Kristalik Sistem	Birim Hücre	Z	V	Yüzdeler
Deney	Literatür								
Çalışmada	Gopal ve diğerleri	Shurvell ve diğerleri	Makreski ve diğerleri						
201	234		222	$(SiO_4)^{-4}$ dış modlar	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$ Monoklinik Uzay grubu: C2/m Nokta grubu: 2/m Rengi:Siyahımsı yeşil	a=9,8387A^0 b=18,0744A^0 c=5,2830 A^0 $\alpha=90^0$ $\beta=104,708^0$ $\gamma=90^0$	2	908,69 $(A^0)^3$	%9,16 Ca %8,33 Mg %25,66 Si %12,76 Fe %43,86 O %0,23 H
281			248	$(SiO_4)^{-4}$ dış modlar					
337		350	346						
380	374	369	368	simetrik(Mg-OH) titreşimi					
394	394	392	391	antisimetrik(Mg-OH) dönüşümü					
408	420	415	413	antisimetrik(Mg-OH) dönüşümü					
566		532	517	simetrik(Si-O-Si) eğilme					
590									
674		673	672	simetrik(Si-O-Si) eğilme					
678	680			simetrik(Si-O-Si) eğilme					
915		930	926	simetrik(Si-O-Si) eğilme					
1020	1033	1029	1026	antisimetrik(Si-O) gerilme					

Çalışmada 201, 337, 408, 915 ve 1020 cm^{-1}'e karşılık gelen en yakın frekans değerleri sırasıyla Makreski'de görülen 222, 346, 413, 926 ve 1026 cm^{-1}'dir. Çalışmada 380 ve 678 cm^{-1}'e karşılık gelen en yakın frekans değerleri sırasıyla Gopal'da görülen 374 ve 680 cm^{-1}'dir. Çalışmada ve Gopal'ın 394 cm^{-1} frekans değeri üst üste gelmektedir. Yine çalışmada 674 cm^{-1}'e karşılık gelen en yakın frekans değeri Shurvell'de görülen 673 cm^{-1}'dir. 201 ve 281 cm^{-1} frekans değerinde $(SiO_4)^{-4}$ dış modu, 380 cm^{-1} frekans değerinde simetrik (Mg-OH) titreşimi, 394 ve 408 cm^{-1} frekans değerinde antisimetrik(Mg-OH) dönüşümü, 566 cm^{-1} frekans değerinde simetrik(Si-O-Si) eğilme, 674, 678 ve 915 cm^{-1} frekans değerinde simetrik(Si-O-Si) gerilme, 1020 cm^{-1} frekans değerinde antisimetrik(Si-O) gerilme görülmektedir.

Wang'a göre aktinolitte 672 cm^{-1}'de A_g modu görülür. 672 cm^{-1} üstünde B_g modu görülür. Bizim deneylerimizde 672 cm^{-1} frekans değeri 674 cm^{-1}'e karşılık gelir ve A_g modu görülür, 674 cm^{-1} üstünde B_g moduna karşılık gelir.

Şekil 2.2'de oda sıcaklığında Aktinolit mineralinin Raman spektrumu gösterilmektedir.



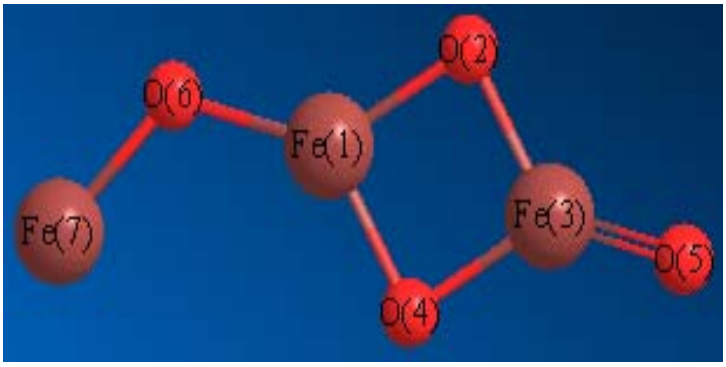
Şekil 2.2: Oda sıcaklığında Aktinolit mineralinin Raman spektrumu (Gopal ve ark., 2003).

2.2. Magnetit Minerali

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

Tablo 2.2: Magnetitin kristalik sistemi, birim hücresi, en yakın komşu sayısı, hacmi ve yüzdeleri.

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



Şekil 2.3 : Fe_3O_4'ün moleküler yapısı.

Magnetit molekülü temelde dört bağ yapar. Şekil 2.3'te görüldüğü üzere bir bağ, iki bağ, üç bağ da yapmış. Böyle bağlara koordine kovalent bağlar denir ve çalışmada komutlar magnetitin dört bağa tamamlanmış hali ile verilmiştir.

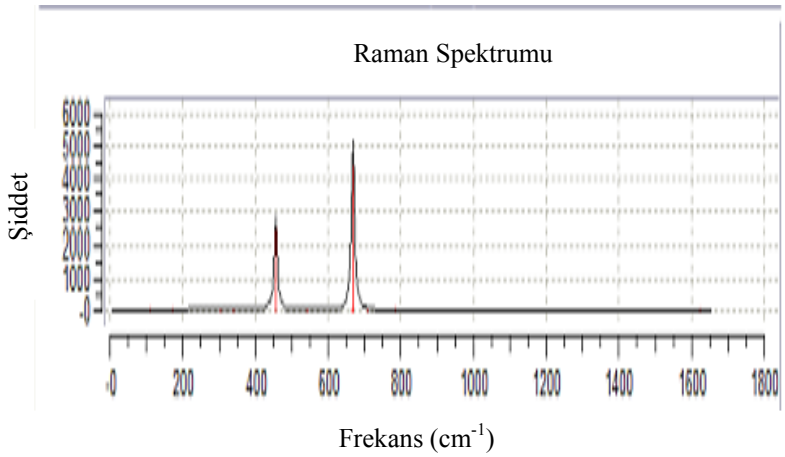
Çalışmada magnetit molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları Hartree-Fock (HF) yöntemi ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak incelenmiştir. Sistemin çizimi, titreşim

işaretlemelerinin belirlenmesi ve spektrum çizimi GaussView 5.0.8 **[A]** paket program ile yapılmıştır. Teorik hesaplama Gaussian 09.A1 **[X]** programı ile linux tabanlı paralel bilgisayarda yapılmıştır.

Tablo 2.3:Çalışmada magnetit molekülünün deneysel ve teorik frekansları (cm^{-1}), Raman şiddet değerleri (A^4/AMU) ve kuvvet sabitleri (mDyne/A).

Deneysel	Teorik Hartree-Fock/ 6-31G(d)	Raman şiddet değerleri	Kuvvet sabitleri
	35.7049	2.3372	1.4683
	46.1541	6.6793	1.3102
	95.9254	18.3564	0.2062
	101.0632	4.2818	0.1923
	110.7563	49.5324	0.2471
	172.2683	68.5599	0.2994
300	304.5854	112.9817	1.1800
	341.0776	86.8850	1.9406
	456.2970	2844.1193	2.6344
500	542.4895	8.0894	3.0933
	665.3309	122.7147	4.7370
670	668.6025	5152.5220	4.5867
672	706.4665	6.7332	5.5200
	783.9032	94.8713	6.8982
	1624.0853	101.8027	29.4396

N atom sayısı olmak üzere açılı sistemlerde 3N-6 titreşim olduğundan magnetit molekülü için de 15 titreşim vardır. Deneyde bu titreşimlerden sadece dördü gözlendi. Şekil 2.4'te magnetit molekülünün Raman spektrumu gösterilmektedir.

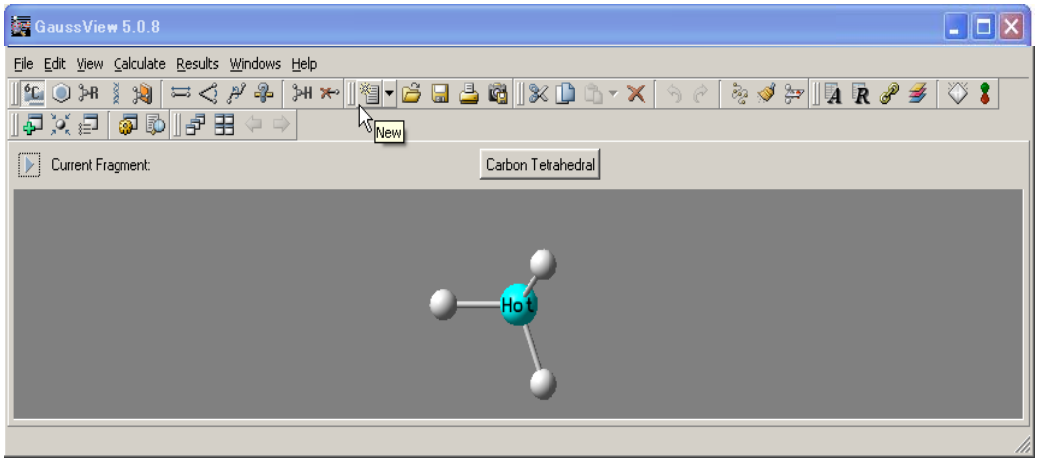


Şekil 2.4: Magnetit molekülünün Raman spektrumu (çalışmada).

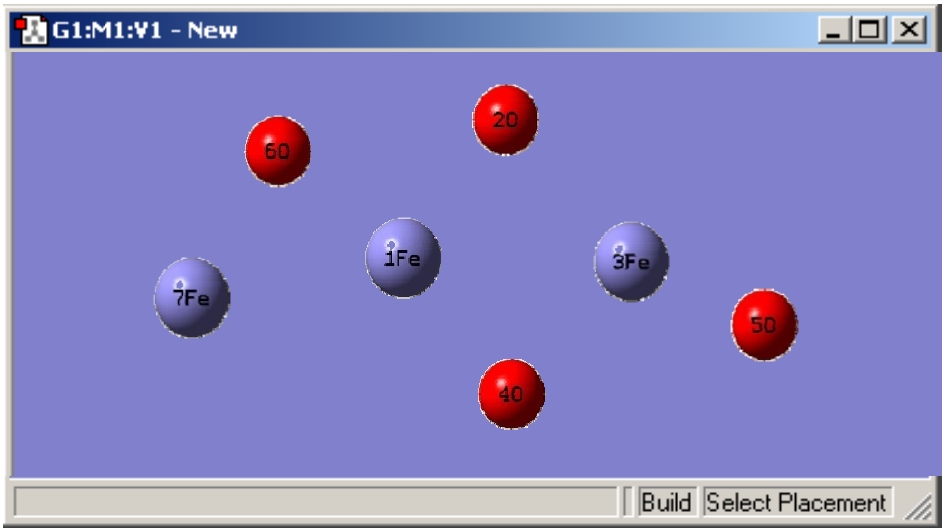
2.2.1.Gaussian 09.A1 ve GaussView 5.0.8 Paket Programının Kullanımı

2.2.1.1.GaussView'de Fe_3O_4 Molekülünün Çizimi

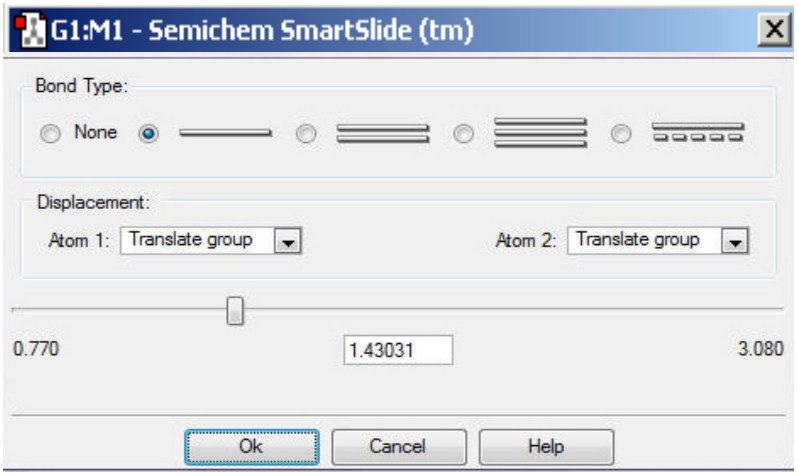
1.Ekranda okla gösterilen **New** seçeneğine tıkladığımızda yeni bir pencere açılır.



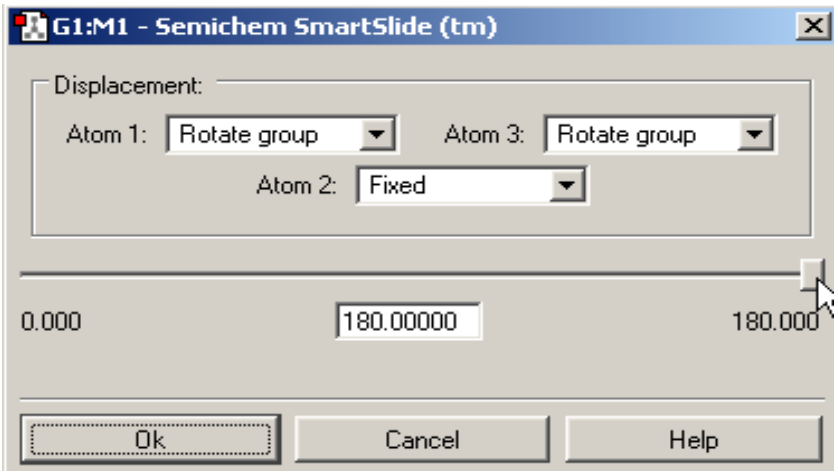
2.^{6}**C'** ye tıkladığımızda periyodik tablo karşımıza çıkar. Periyodik tablodan Fe ve O atomlarına tıklanarak G1:M1:V1-New penceresinde şekil çizilir. Sağ tıklayarak labels ve symbols seçeneklerini seçtiğimizde numaralandırma yapılır ve semboller görünür.



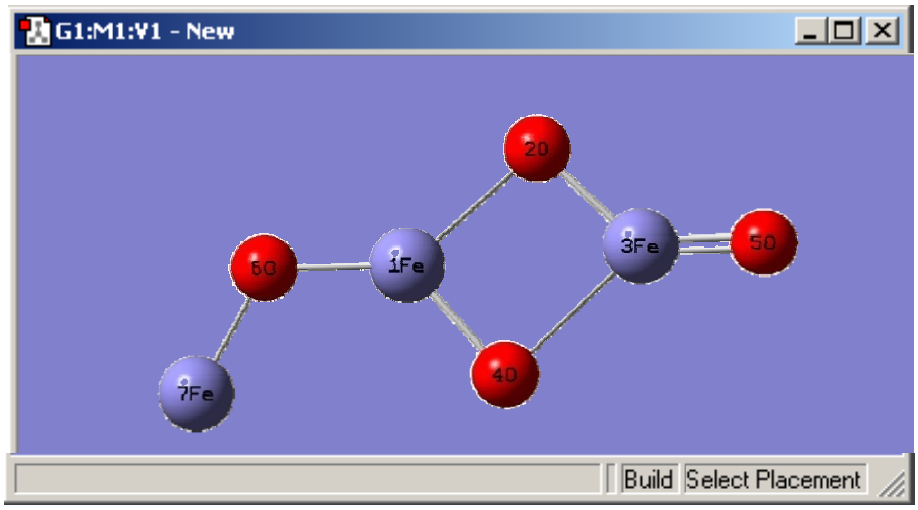
3. Atomları birbirine bağlamak için  **Modify Bond** seçeneğine tıklanır ve G1:M1:V1-New penceresinde iki atomun üzerine tıklanıldığında aşağıdaki pencere ekrana gelir. Atomların bağları eklenerek bağ uzunlukları yazılır (Tablo 2.3).



4. Atomlar arasındaki açıları yazmak için  **Modify Angle** seçeneğine tıklanır ve G1:M1:V1-New penceresinde üç atomun üzerine tıklanıldığında aşağıdaki pencere ekrana gelir ve atomlar arasındaki açı değerleri yazılır (Tablo 2.3).

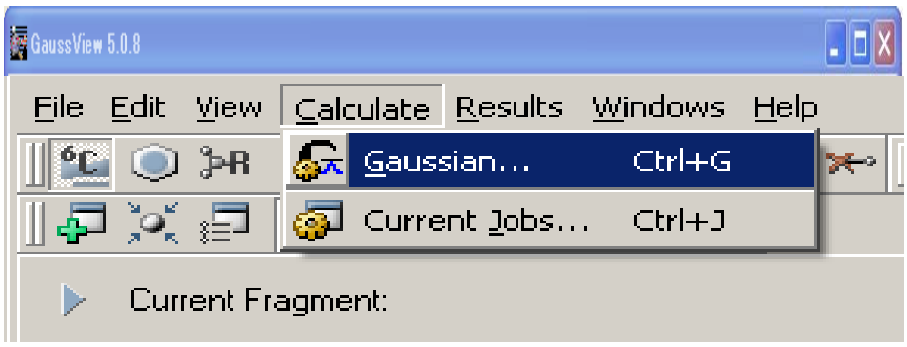


5. Magnetitin çizilmiş moleküler yapısı.



2.2.1.2.Gaussian 09'da Hesaplama

1.Calculate menüsünden Gaussian hesaplama açılır.



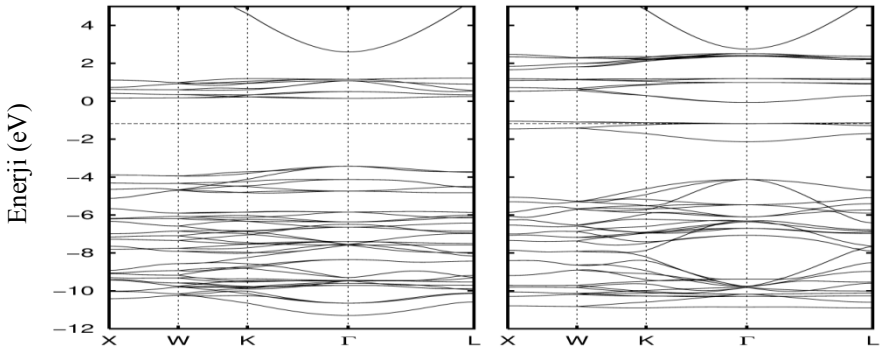
2. Frekansları belirlemek için açılan pencerede Frequency ve Compute Raman-Yes seçeneği seçilir. Metot kısmında ise Hartree-Fock yöntemi ve 6-31G(d) baz seti seçilerek hesaplama yapılır.

Tablo 2.4'te magnetit molekülünün bağ uzunlukları (A^0) ve bağ açıları (^{0}) gösterilmiştir. Bağ uzunlukları ve bağ açıları ChemBioOffice2008 programı ile belirlendi.

Tablo 2.4: Magnetit molekülünün bağ uzunlukları (A^0) ve bağ açıları (^{0}).

Bağ uzunluğu (A^0)		Bağ açısı (^{0})			
O(6)-Fe(7)	1.8100	Fe(7)-O(6)-Fe(1)	120.0000	O(2)-Fe(1)-O(6)-Fe(7)	180.0000
Fe(1)-O(6)	1.8100	Fe(3)-O(4)-Fe(1)	90.0000	O(4)-Fe(1)-O(6)-Fe(7)	-0.0000
Fe(3)-O(5)	1.5566	O(5)-Fe(3)-O(4)	135.0000	O(2)-Fe(3)-O(4)-Fe(1)	-0.0011
Fe(3)-O(4)	1.8100	O(5)-Fe(3)-O(2)	135.0000	O(5)-Fe(3)-O(4)-Fe(1)	179.9990
Fe(1)-O(4)	1.8100	O(4)-Fe(3)-O(2)	90.0000	O(2)-Fe(1)-O(4)-Fe(3)	0.0011
O(2)-Fe(3)	1.8100	Fe(3)-O(2)-Fe(1)	90.0000	O(6)-Fe(1)-O(4)-Fe(3)	-179.9990
Fe(1)-O(2)	1.8100	O(6)-Fe(1)-O(4)	135.0000	Fe(1)-O(2)-Fe(3)-O(4)	0.0011
		O(6)-Fe(1)-O(2)	135.0000	Fe(1)-O(2)-Fe(3)-O(5)	-179.9990
		O(4)-Fe(1)-O(2)	90.0000	O(4)-Fe(1)-O(2)-Fe(3)	-0.0011
				O(6)-Fe(1)-O(2)-Fe(3)	179.9990

2.2.2.Magnetitin Elektronik Bant Yapısı



Şekil 2.5: Fd3m birim hücresinde magnetitin elektronik bant yapısı. Sol taraf çoğunluk spin bant yapısını gösterir. Sağ taraf azınlık spin bant yapısını gösterir (Rowan ve Patterson, 2008).

Deneyde magnetitin frekansları olan 300, 500, 670 ve 672 cm^{-1} sırasıyla 0.037, 0.062, 0.083 ve 0.085 eV'luk enerjilere karşılık gelmektedir. Bu enerjiler şekil 2.5'te gösterilen magnetitin elektronik bant yapısında 0 eV ile 1eV aralığına karşılık gelmektedir.

Tablo 2.5: Magnetitin Raman titreşimleri, modları, işleyişleri ve literatür ile frekans karşılaştırması.

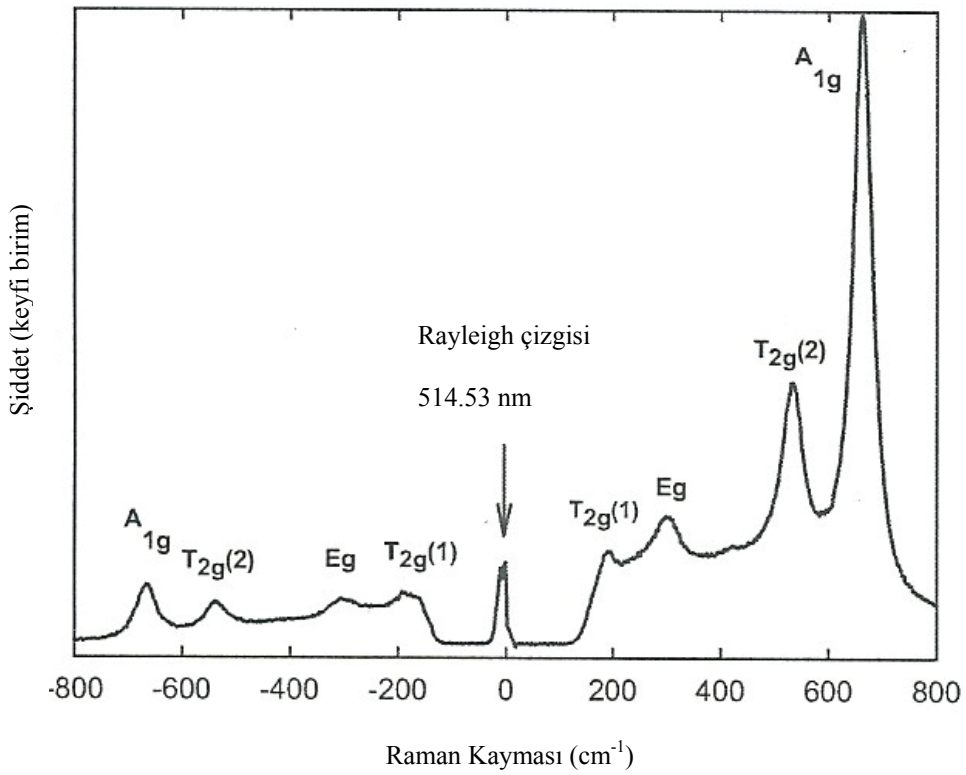
Raman Kayması (cm^{-1})								Mod Simetrisi							Çalışmada İşleyişleri
Deney	Literatür														
Çalışmada	Shebanova vd	Gasparov	Degiorgi	Graves	Verble	Hart	Legodi vd								
300	306	308	318	336	300	298	297	E_g	T_{2g}	T_{2g}	E_g	$T_{2g}(3)$	E_g	T_{2g}	asimetrik(Fe-O) eğilme
500	538	540	542	570	560	550	523	$T_{2g}(2)$	T_{2g}	E_g ve ya T_{2g}	A_{1g}	$T_{2g}(2)$	T_{2g}	T_{2g}	asimetrik(Fe-O) eğilme
670	668	670					666	A_{1g}	A_{1g}					A_{1g}	simetrik (Fe-O) gerilme
672			672	706	680	676				A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}		asimetrik (Fe-O) eğilme

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 2.6'da magnetitin Raman spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Simetri modları ile magnetitin Raman spektrumu (Shebanova ve Lazor, 2003).

Çalışma (şekil 2.4), şekil 2.6'daki spektrumun sağ tarafına (stokes) karşılık gelmektedir. Özellikle 400-800 cm^{-1} arasındaki pik şiddetleri görülmektedir.

3.TiO_2 NANO MALZEMELERİ VE $MgSO_4$ İLE $CaCO_3$ TUZ KARIŞIMININ RAMAN ÖZELLİKLERİ

3.1. Nano TiO_2 Teorisi

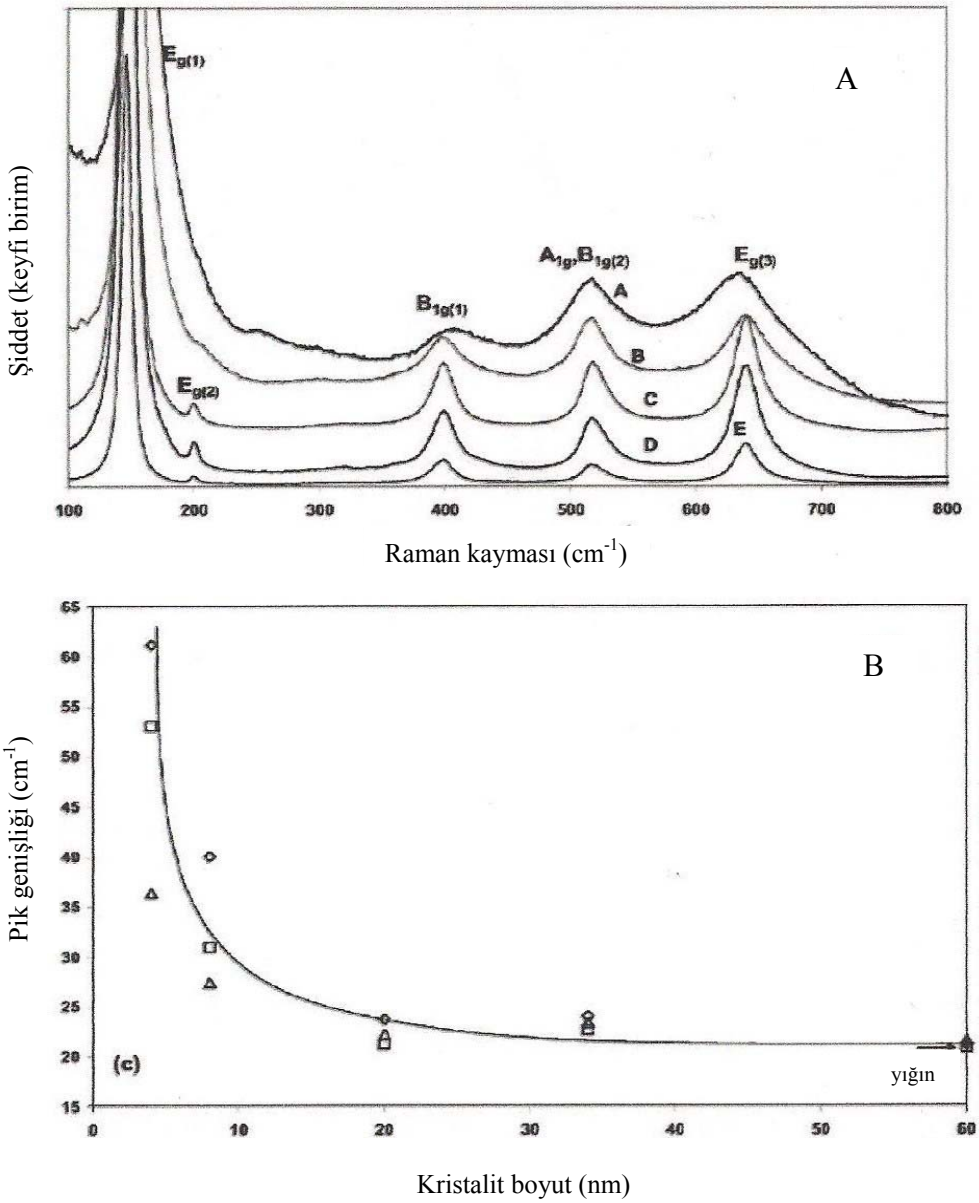
Titanyum dioksit (TiO_2) geniş bant aralıklı bir yarıiletkendir. Anataz, rutil ve brokit olarak kristaldir. TiO_2 anataz tetragonal, rutil tetragonal ve brokit ortorombik olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Titanyum dioksit özellikle anataz formundadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır. Titanyum dioksit ışığı çok iyi kırma özelliği nedeniyle silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle de ince-film optik aletlerde kullanılır. TiO_2 yük dağıtan aygıtlar, kimyasal algılayıcılar, mikroelektronik, elektrokimya gibi endüstriyel uygulamaların çeşitliliği için oldukça etkili malzemedir. En yaygın olan anataz fazı için TiO_2 nano kristalleri çok ilginç özelliklerinden ve farklı yığından dolayı ilgi görmüştür ve bu nedenle TiO_2 nano kristalleri sadece uygulamada önemli değil aynı zamanda görünüşte de temeldir. Dahası, anataz fazındaki TiO_2 nano kristalinin fotokataliz aktifliği diğer fazlardan ve yığın benzerinden daha yüksektir. Anataz nano kristalleri büyüklüklerin, şekillerin bir alanında kolaylıkla hazırlanır ve çeşitli fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılarak nano kristaller, çubuklar, teller vb olarak oluşturulur.

3.2.TiO_2 Nano Malzemelerinin Raman Titreşim Özellikleri

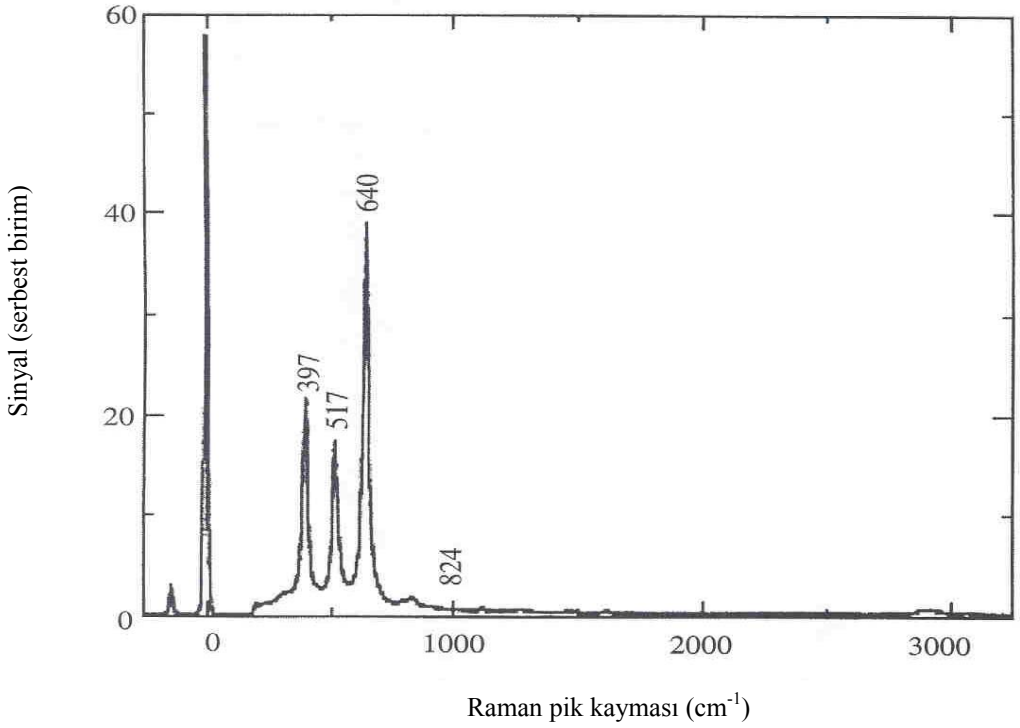
TiO_2 nano malzemelerinin büyüklüğü azalırken, öne çıkan Raman saçılma pikleri daha geniş hale gelmektedir [Lei ve ark., 2001]. TiO_2 nano kristalinde Raman saçılması üzerinde büyüklüğün etkisi, uzun erimli düzen ve kristalitin büyüklüğü ile Raman aktif optik fononlarının uyarımı için fonon bölge seçim kuralının başlangıcı olarak yorumlanmaktadır [Kelly ve ark., 1997]. Mükemmel bir sınırsız kristalde fonon momentumunun korunumu, Brillouin bölgesi (BZ) merkezi ($\mathbf{q}\approx0$) civarında sadece optik fononlarının birinci derece Raman saçılması ile ilgili olduğunu gerektirmektedir. Uzun erimli düzeni olmayan şekilsiz bir malzemede **q** vektör seçim kuralı bozulur ve Raman spektrumu fonon durum yoğunluğuna benzer. Nano kristaller için sıkı sınırsız kristal seçim kuralı gevşemiş modeller ile yer değiştirir. Bu, belirsiz ilkeden dolayı ulaşılabilir **q** vektörlerinin ($\mathbf{\Delta}q\approx1/L$ (L çap) kadar geniş) menzili ile sonuçlanır. TiO_2

anatazı titreşim spektrumunda altı Raman aktif temele sahiptir. 144, 197, ve 639 cm^{-1} civarında merkezlenmiş üç E_g modu (burada belirtilen sırasıyla $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$ ve $E_{g(3)}$), 399 and 519 cm^{-1}'de iki B_{1g} modu (belirtilen $B_{1g(1)}$ ve $B_{1g(2)}$) ve 513 cm^{-1}'de bir A_{1g} modudur [Swamy ve ark., 2005]. Parçacık büyüklüğü azalırken Raman pikleri artan-genişleyen ve düzenli frekans kaymaları gösterir (Şekil 3.1.b) [Swamy ve ark., 2005]. En çok şiddetli olan $E_{g(1)}$ modu maksimum maviye kayma ve azalan kristalit büyüklüğü ile belirgin genişleme gösterir. $B_{1g(1)}$ modu ve A_{1g} + $B_{1g(2)}$ modları sırasıyla çok küçük maviye ve kırmızıya kayarken, (ikinci pik, iki bireysel modun birleşmiş etkisini gösterir) $E_{g(2)}$ modu için küçük bir maviye kayma görülmektedir. A_{1g} ve B_{1g} modları için frekans kaymaları belirgin değil iken, azalan kristal büyüklüğü ile artan genişleme bu modlar için belirgin bir şekilde görülmektedir. $E_{g(3)}$ modu, azalan kristalit büyüklüğü ile kırmızıya kayma ve belirgin genişleme göstermektedir.

Choi ve arkadaşları, parçacık büyüklüğü azalırken artan radyal baskıdan dolayı anataz TiO_2 nano parçacıklarında hacimce küçülme etkisi bulmuştur ve kuvvet sabitleri üzerinde azalan parçacık büyüklüğünün etkilerinin ve en yakın komşu bağlarının titreşim genliklerinin, artan parçacık çapı ile Raman bantlarının hem genişlemesine hem de kaymasına katkıda bulunduğunu önermişlerdir [Choi ve ark., 2005].



Şekil 3.1: (a) TiO_2 anatazın Raman kayması spektrumu, (b) kristalitin büyüklüğü ile pik genişliğinin değişimi [Swamy ve ark., 2005].



Şekil 3.2 : duvar boyası (TiO_2 nano parçacıkları)

Şekil 3.2'de TiO_2 nano parçacıklarını içeren duvar boyasının oda sıcaklığında ölçülmüş Raman spektrumu gösterilmektedir. 397 cm^{-1}, 517 cm^{-1} ve 640 cm^{-1}'de gözüken bantlar, TiO_2 nano parçacıklarına ait olan bantlardır (Bauer, 1999; Schittkowski, 1999). Bantların yüksek frekansa kaymasının nedeni, TiO_2 parçacıkların duvar boyasında nano boyutlu olmasıdır.

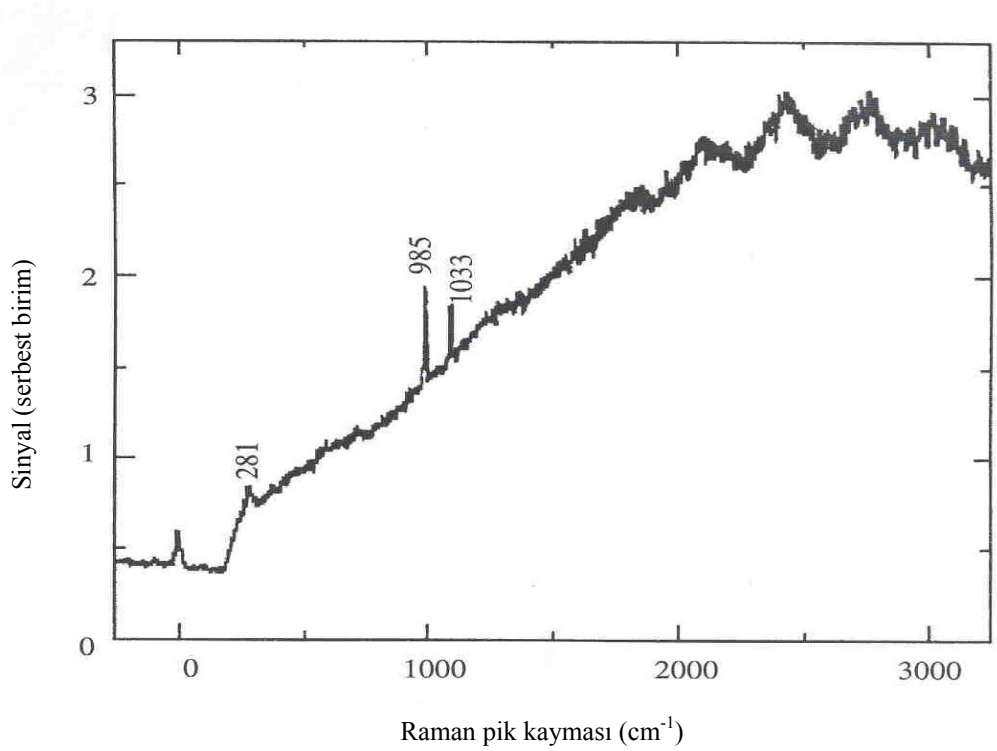
Tablo 3.1'de TiO_2 nano parçacığının Raman titreşimleri, modları, işleyişleri ve literatür ile frekans karşılaştırması gösterilmektedir.

Tablo 3.1 : TiO_2 nano parçacığının Raman titreşimleri, modları, işleyişleri ve literatür ile frekans karşılaştırması.

Deneysel (cm^{-1})	Literatür (cm^{-1})						Mod	İşleyişleri
Çalışmada	Prolabo	Oshaka vd	Hadjean vd	Chen vd	Gupta vd	Choi vd		
	143	144	144	144	143	143	E_g	O-Ti-O eğilme
	195	197	198	197	197	196	E_g	O-Ti-O eğilme
397	393	399	398	399	397	396	B_{1g}	O-Ti-O eğilme
517	514	513, 519	518	513, 519	516	514	A_{1g}, B_{1g}	O-Ti-O eksen boyunca gerilme
640	636	639	639	639	637	637	E_g	O-Ti-O ekvatoral gerilme

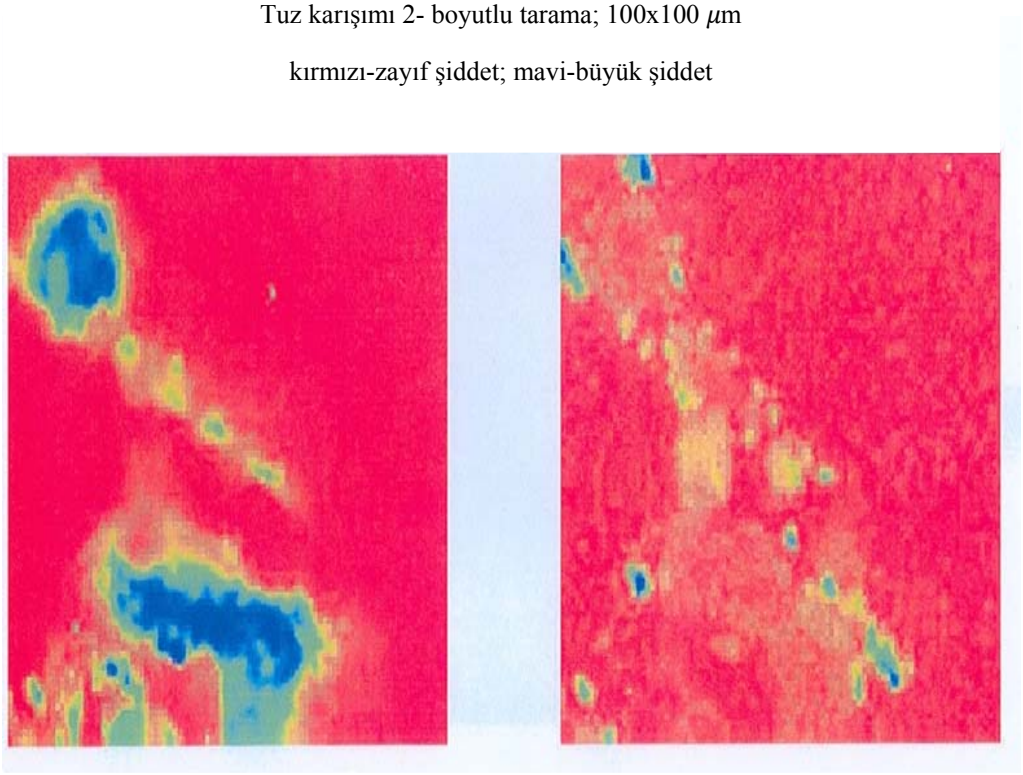
Bizim deney sonuçlarımızla karşılaştırdığımızda, 397 cm^{-1}'de O-Ti-O eğilme ve B_{1g} modu, 517 cm^{-1}' de O-Ti-O eksen boyunca gerilme ve A_{1g} ve ya B_{1g} modları, 640 cm^{-1}'de O-Ti-O ekvatoral gerilme ve E_g modu görülür.

3.3.$MgSO_4$ ile $CaCO_3$ Tuz Karışımının Oda Sıcaklığında Raman Spektrumu



Şekil 3.3 : Tuz karışımı ($MgSO_4$ + $CaCO_3$)

$MgSO_4$ ve $CaCO_3$ tuz karışımının oda sıcaklığında Raman spektrumu gösterilmektedir. 985 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} frekanslarında gözüken bantlar sırasıyla SO_4 ve CO_3 komplekslerle ilgilidir (Bauer, 1999; Schittkowski, 1999).



Şekil 3.4: 985 cm^{-1}'de SO_4^{2-} hattı ve 1033 cm^{-1}'de CO_3^{2-} hattı.

Şekil 3.4'te tuz karışımının 2- boyutlu tarama görüntüsü gösterilmektedir. Gördüğümüz gibi 100 x 100 μm tarama alanında tuzların dağılımı multi domen (birden fazla alana etki eden) bir yapı olduğunu işaret etmektedir.

Tablo 3.2 : $CaCO_3$ ve serbest CO_3^{2-} ve Ca^{2+}'nın deneysel ve literatür Raman titreşimleri (cm^{-1}) ve işleyişleri ile frekans karşılaştırması.

Deneysel	Literatür							
Çalışmada	Porto vd	Bıschoff vd	Nakamoto	Buzgar vd	Gunasekaran vd	Serbest CO_3^{2-}	Kapitan vd	İşleyişleri
$CaCO_3$							Ca^{2+}	
					89		88	R(dönme)
	154	154			162		157	T(öteleme)
281	281	281		285			237	L(salınım)
	712	711	714	715	716	680	506	ν_4 simetrik CO_3 bozulumu
						879		ν_2 asimetrik CO_3 bozulumu
1033	1086	1085	1087	1087	1092	1063		ν_1 simetrik CO_3 gerilme
		1434	1432	1437	1437	1415		ν_3 asimetrik CO_3 gerilme
		1748		1749	1754		1669, 1670, 1673	$\nu_1 + \nu_4$ ya da $2\nu_2$

Kalsit spektrumunun şiddetli bandı (ν_1), 1087 cm^{-1}'de CO_3 grubunun simetrik gerilmesine karşılık gelir. Titreşim modu ν_2 (asimetrik bozulma), Raman'da aktif değildir. ν_3 (asimetrik gerilme) moduna bağlı olan değerler 1437 cm^{-1}'dir ve 715cm^{-1}'de ν_4 (simetrik bozulma) modudur.

İyi belgelenmiş değerler ile karşılaştırılan kalsitin, gözlemlenmiş titreşim bantları tablo 3.2'de gösterilmektedir. Konumlardaki önemsiz kaymalar, numunede olan doğal yabancı maddeleri etkileyebileceğinden dolayı olabilir.

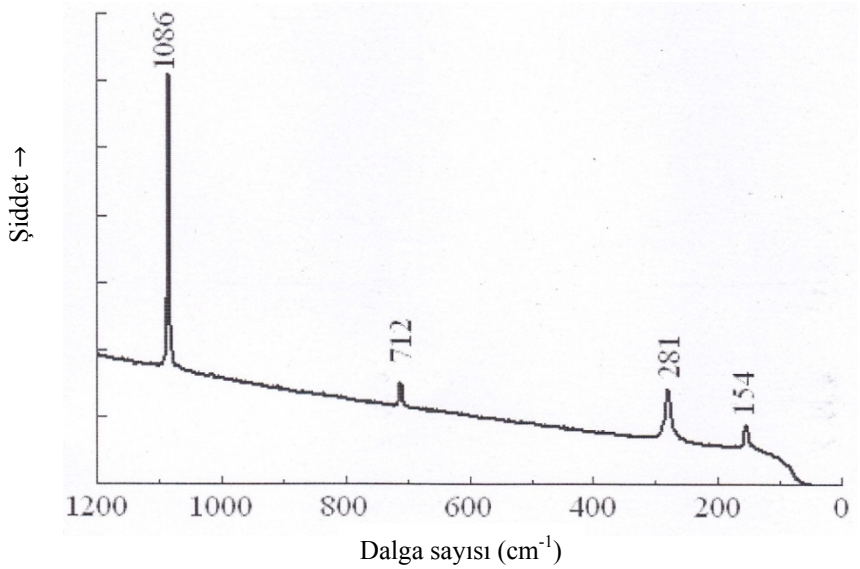
Tablo 3.2'de gözlemlenen kalsitin (285 cm^{-1}) en düşük dalga sayıları, grubun öteleme salınımları içeren CO_3 grubunun iç titreşiminden kaynaklanır (anyonik ve katyon grubu arasındaki nispi dönüşümler). Spektral aralık 200 - 3400 cm^{-1} arasında olduğundan dolayı bu spektrumda 200 cm^{-1} aşağısında değer yoktur.

1749 cm^{-1}'de gözlemlenen zayıf bir çizgi, $\nu_1 + \nu_4$'ün birleşme bandı olarak görülebilir (Gunasekaran ve ark., 2006). Bu yorum, Schaefer ve diğerleri tarafından da desteklenmektedir. Ancak, Krishnan bu bandı $2\nu_2$'ye bağlamaktadır.

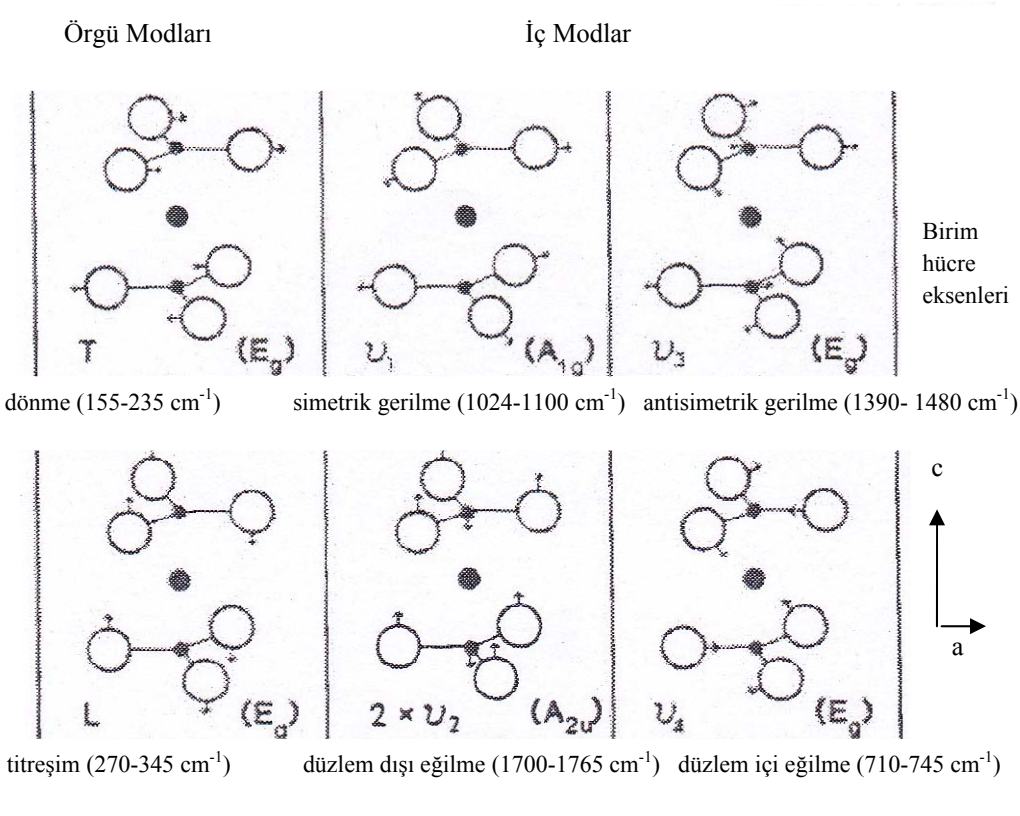
Gözlemlenmiş Raman bantlarının konumları, Gunasekaran ve arkadaşları tarafından bildirilenlerle uyuşmaktadır, 2006.

Bizim deneysel sonuçlarla karşılaştırdığımızda 1033 cm^{-1} frekansında ν_1 simetrik CO_3 gerilme görülür.

Şekil 3.5'te $CaCO_3$'ün Raman spektrumu gösterilmiştir. 1086, 712, 281 ve 154 cm^{-1}'de dört tane bant belirgin olarak gözlemlenmektedir. Şekil 3.6'ya baktığımızda 1086 cm^{-1}'de ν_1 simetrik gerilme, 712 cm^{-1}'de ν_4 simetrik bozulum, 281cm^{-1}'de salınım ve 154 cm^{-1}'de öteleme gözlendiğini görürüz.



Şekil 3.5: Dış modlar ile ilgili olan 281 ve 154 cm^{-1}'de bantlar ve karbonat iyonunun (CO_3) titreşim modları ile ilgili olan 1086 ve 712 cm^{-1}'de bantları gösteren kalsiyum karbonatın (kalsit, $CaCO_3$) Raman spektrumu (Porto ve ark., 1966; White, 1974).



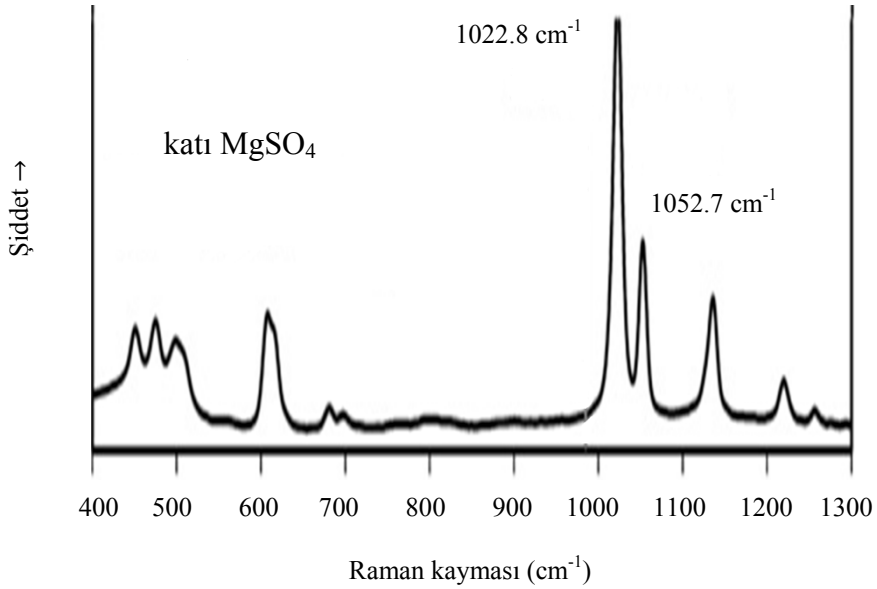
Şekil 3.6: Eşkenar şeklinde olan karbonatlarda titreşimin Raman modlarının sistematik çizimi (White, 1974a).

Tablo 3.3 : $MgSO_4$, serbest SO_4^{2-} ve Mg^{2+}'nın deneysel ve literatür Raman titreşimleri (cm^{-1}) ve işleyişleri.

Deneysel	Literatür							
Çalışmada	Porto vd	Bıschoff vd	Nakamoto	Buzgar vd	Gunasekaran vd	Serbest CO_3^{2-}	Kapitan vd	İşleyişleri
$CaCO_3$							Ca^{2+}	
					89		88	R(dönme)
	154	154			162		157	T(öteleme)
281	281	281		285			237	L(salınım)
	712	711	714	715	716	680	506	ν_4 simetrik CO_3 bozulumu
						879		ν_2 asimetrik CO_3 bozulumu
1033	1086	1085	1087	1087	1092	1063		ν_1 simetrik CO_3 gerilme
		1434	1432	1437	1437	1415		ν_3 asimetrik CO_3 gerilme
		1748		1749	1754		1669, 1670, 1673	$\nu_1 + \nu_4$ ya da $2\nu_2$

Bizim deneysel sonuçlarla karşılaştırdığımızda 985 cm^{-1} frekansında v_1 simetrik gerilme görülür.

Şekil 3.7'de katı $MgSO_4$'ün Raman spektrumu gösterilmektedir.



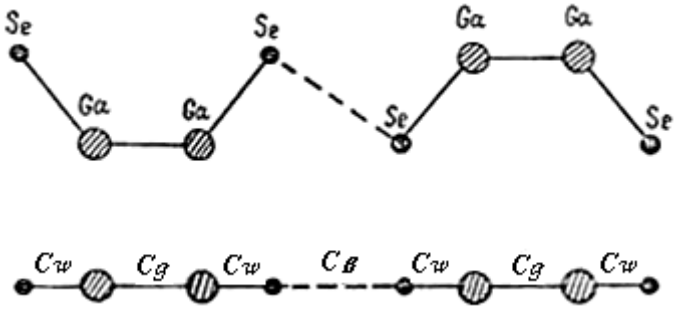
Şekil 3.7: SO_4 temel titreşim modlarının spektral bölgesinde katı $MgSO_4$'ün Raman spektrumu (Wang ve ark., 2006).

4.MATERYAL VE YÖNTEM

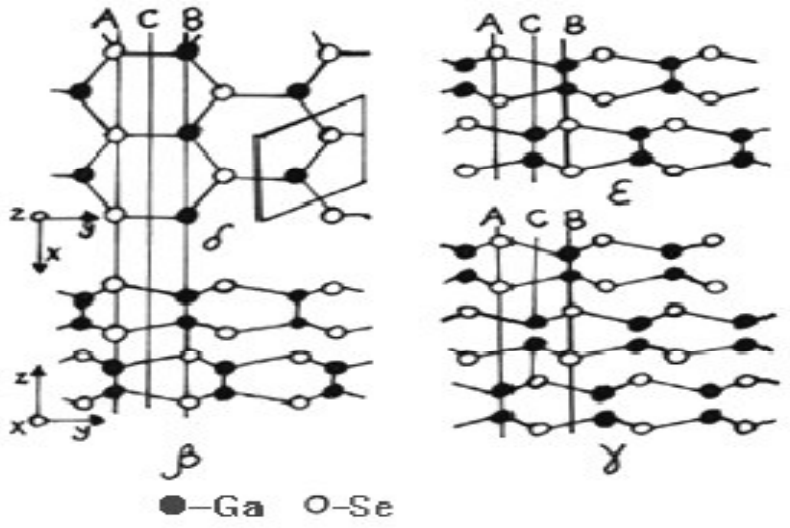
4.1.GaSe, $GaSe_{1-x}S_x$ ve GaS tipi Kristallerinin Yapısı ve Optik Özellikleri

Tabakalı GaSe kristali D_{3h}^1 uzay grubunda, kristal bir yapıdadır. Kristal özellikteki her bir tabakasında dört sıkı paket alt tabakaya sahiptir. Her bir düzlem yüzeydeki atomlar hegzagonal biçimde düzenlenmiştir (Kamimura ve Nakao, 1968).

GaSe kristalinde her bir tabaka, Se-Ga-Ga-Se dizisinde dörtlü sıkı paket alt tabakalardan oluşur. GaSe için alt tabakalar arasındaki atomlar arasındaki en kısa mesafe 3.84 Å'dur. Bu aynı zamanda Se-Se içinde aynı değerdedir (Kamimura ve Nakao, 1968). Ga-Ga ve Ga-Se içinde dörtlü tabakada bağ uzunluğu sırasıyla 2.39 ve 2.37 Å'dur. Şekil 4.1'de birim hücre, dörtlü tabakaları oluşturan her iki tabakada, 2 Ga, 2 Se olmak üzere 8 atom içerir. Tabaka içindeki dörtlü katman tabakaları bir arada tutan kuvvet Van der Waals tipinde, tabaka içerisindeki atomları bir arada tutan bağ kovalent tiptedir (Abay ve ark., 1999). GaSe'nin dört farklı β, γ, δ ve ε politipi bulunmaktadır (Şekil 4.2). Bunların dörtlü katman tabakalarının farklı diziliş sıralarıyla farklı özellikleri vardır (McCanny ve Murray, 1977).

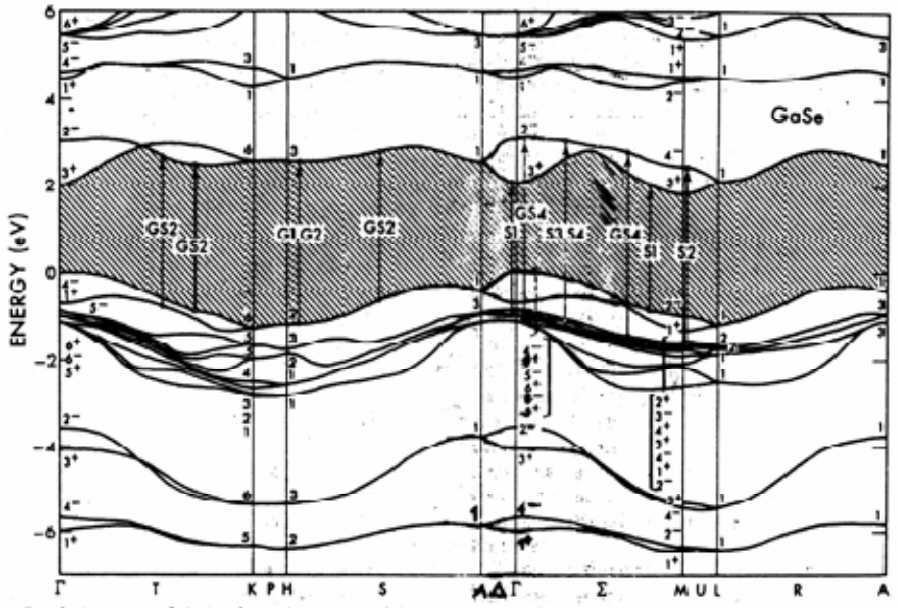


Şekil 4.1: Tek tabaka içerisinde atomların dizilişi

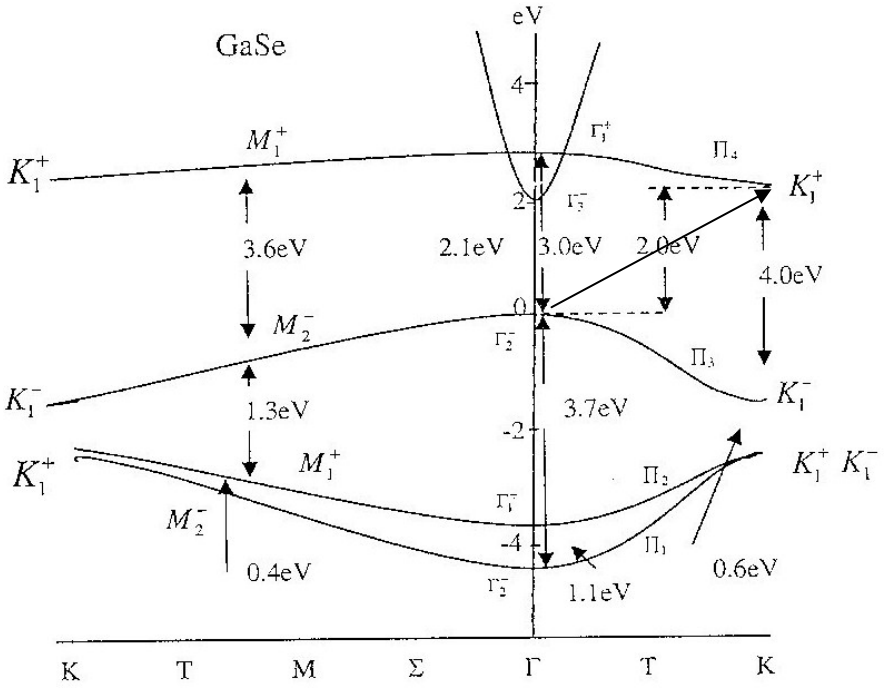


Şekil 4.2: GaSe'nin dört modifikasyonu

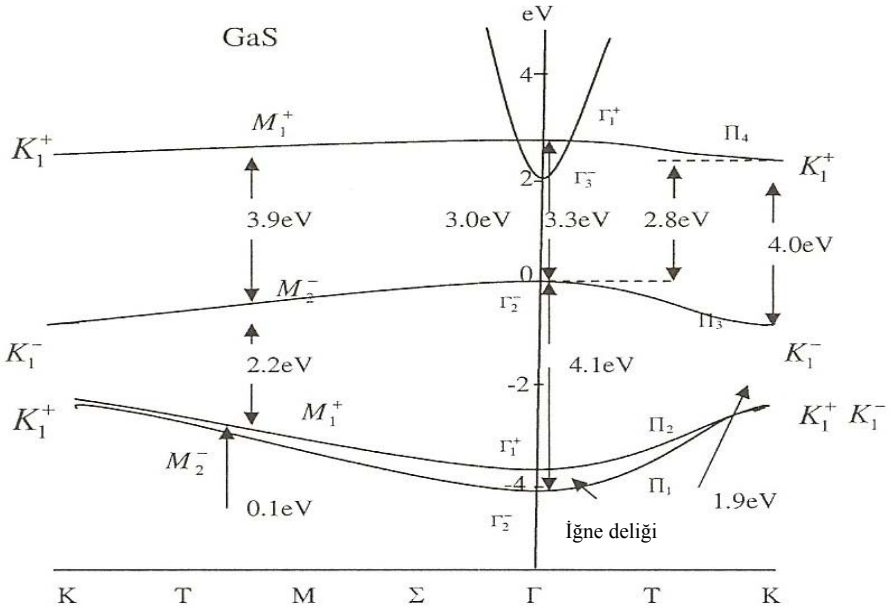
GaSe'ye ait bantlar arasındaki ve bant içersindeki geçişler şekil 4.3'teki bant yapısında görülmektedir.



Şekil 4.3: GaSe'nin bant yapısı (Schlüter, 1976)



Şekil 4.4 (a): GaSe kristalinin bant yapısı



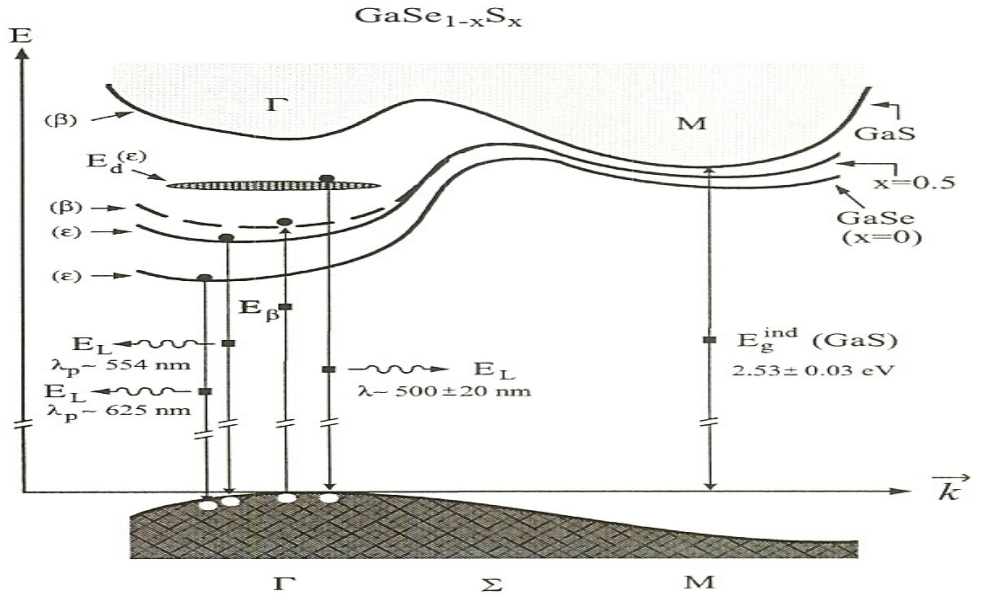
Şekil 4.4 (b): GaS kristalinin bant yapısı

GaSe ve GaS'ın bant yapısı diagramları (Kamimura ve Nakao, 1968), şekil 4.4(a) ve şekil 4.4(b) de gösterilmiştir.

Geçen yıllarda esas olarak D_{3h}^{1} simetri grubunun merkezi simetrik olmayan ε-modifikasyonu araştırılmıştır. Lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı, GaSe daha fazla ilgi çekmektedir [soğurma katsayısı 1 cm^{-1}'den az olan geniş geçirgen aralık (0.65 - 18 μm); yüksek lineer olmayan optik katsayı (d_{22} = 65 pm / V; lazer ışınlarına karşı yüksek bozunma sınırı (I_{max} = 25 MW / cm^2 λ = 9.3 μm, f = 20 Hz, s = 6 x 10^{-3} cm^2) ve yüksek optik kalitede büyük tek kristal büyütme imkanı] ve orta- IR'de lazer frekans dönüşümü için son derece etkin bir malzemedir (Abdullaev ve ark., 1972; Abdullaev ve ark., 1975; Salaev ve Allahverdi, 1993; Fernelius, 1994; Ferrer, 1996, Allahverdi ve ark., 2002).

Yasak enerji aralığı E = 2.020 eV (300 K), direkt eksiton pozisyonu E_{exc}^{d} = 2.001 eV (300 K) ε- GaSe (bundan sonraki yazılarda sadece GaSe) kristallerinin He - Ne lazerin 632.8 nm (E_l = 1.960 eV) dalga uzunluğunda çalışan cihazlar için ilginç olduğunu da gösterir (Iwamura, 1991; Allakhverdiev, 2002).

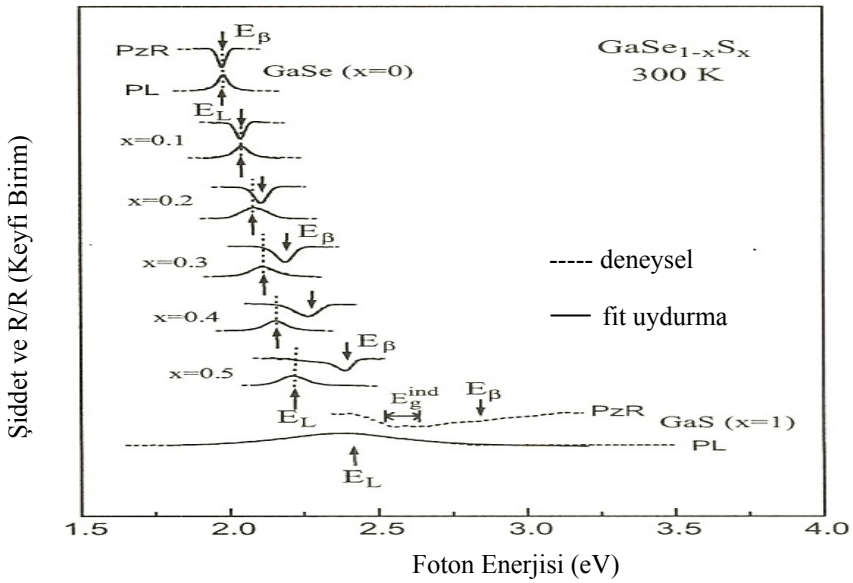
Şekil 4.5'te $GaSe_{1-x}S_x$'in $(0 \le x \le 1)$ temel kenar civarında olası bant yapısı türü gösterilmiştir.



Şekil 4.5: $GaSe_{1-x}S_x$'in $(0 \le x \le 1)$ temel kenar civarında olası bant yapısı türü (Wu ve ark., 2004).

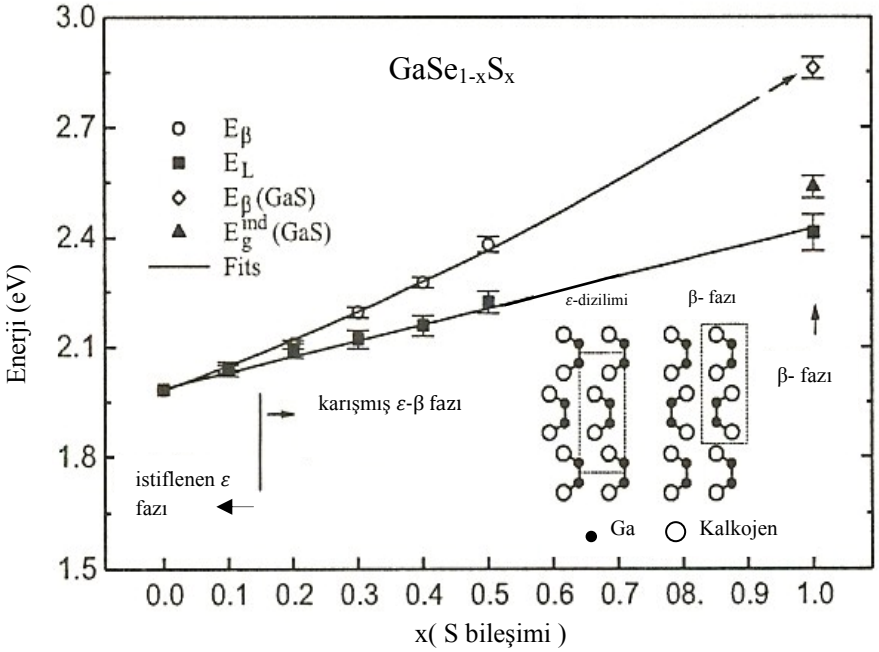
GaSe ve GaS sırasıyla 1,98 ve 2,53∓ 0,03 eV kenar soğurma enerjisine sahiptir. S miktarı arttıkça kenar soğurma enerjisinin de arttığını ve maviye doğru bir kayma olduğu görülmektedir.

$GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) serili tabakalı kristallerin görünür lüminesans ve yapısal özelliği araştırılmıştır (Ho ve Huang, 2005). $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) serili optik malzemelerinin lüminesans ve yapısal özellikleri, 300 K'de fotolüminesans ve piezo-yansıma ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Fotolüminesans ve piezo-yansıma spektrumlarını karşılaştırmada $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) tabakalı tüm serileri, sülfür bileşeni x=0'dan 1'e arttırıldığında dizilim fazının üç farklı türe sahip olması ile doğrulanmıştır. $GaSe_{1-x}S_x$'in tüm serilerinin ışık yayılımlarının fotolüminesans spektrumlarının gözlemlenen pik konumları, kırmızıdan mavi görünür bölgeye kaplanması ile gösterilmiştir. $GaSe_{1-x}S_x$'in tüm serilerinin fotolüminesans ve piezo-yansıma spektrumları analiz edilmiştir. Tabakalardaki yapısal değişimler tartışılmıştır. Daha önceki bant yapısı hesaplamalarına başvurmakla beraber deneysel sonuçlara dayandırılan $GaSe_{1-x}S_x$'in, temel kenarında geçiş işleyişlerini gösteren olası bant türü önerilmiştir. Şekil 4.6'da sırasıyla GaSe, $GaSe_{0.9}S_{0.1}$, $GaSe_{0.8}S_{0.2}$, $GaSe_{0.7}S_{0.3}$, $GaSe_{0.6}S_{0.4}$, $GaSe_{0.5}S_{0.5}$ ve GaS'ın fotolüminesans ve piezo-yansıma spektrumları gösterilmiştir. $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$)'in fotolüminesans spektrumunda E_L lüminesans özelliği, sülfür bileşiminin artmasıyla enerjinin maviye kaydığını gösterir. E_L fotolüminesans spektrumunda geçiş enerjisi, E_β ise piezo-yansıma spektrumunda geçiş enerjisidir.



Şekil 4.6: 300 K'de $GaSe_{1-x}S_x$'nin deneysel fotolüminesans ve piezo-yansıma spektrumları. Çizgili hatlar deneysel eğrilerdir ve düz hatlar Gaussian (PL)'a ve türevsel Lorentzian çizgi-biçim fonksiyonuna (PzR) en küçük kare uydurulur (Ho ve Huang, 2005).

Şekil 4.7'de $GaSe_{1-x}S_x$'in $(0\leq x\leq 1)$ E_L (lüminesans) ve E_β (piezo-yansıma) geçiş enerjilerinin bileşimsel bağımlılığı gösterilmektedir.



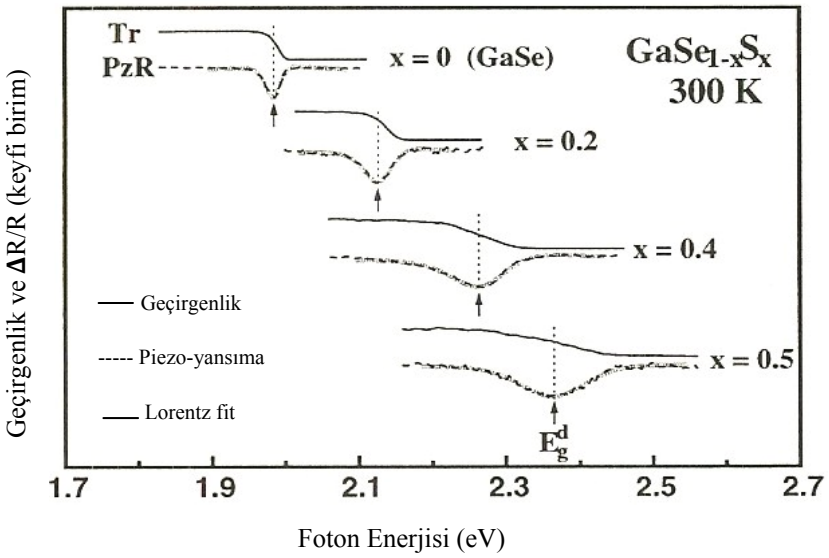
Şekil 4.7: $GaSe_{1-x}S_x$'in $(0\leq x\leq 1)$ için E_L ve E_β bant kenarı geçişlerinin bileşimsel bağımlılıkları (Ho ve Huang, 2005).

x=0'da ε-faz istiflenmesi, (0<x<1) aralığında ε-β karışımı fazlar ve x=1'de β faz istiflenmesi görülmektedir ve S bileşimi arttıkça enerjide artmaktadır. Ayrıca burada ε-β karışımından dolayı multi domen yapı gözlenmektedir.

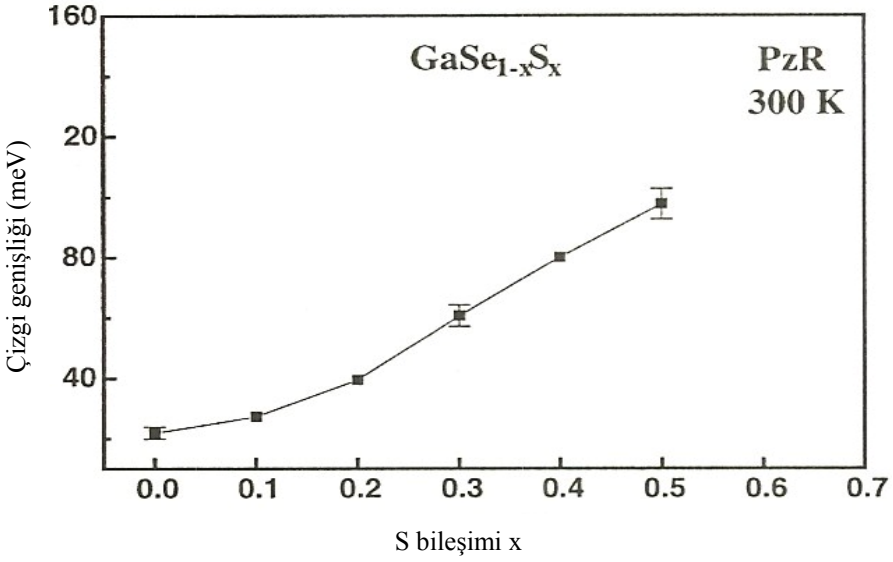
Tablo 4.1: $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) kristalleri için E_L ve E_β geçiş enerji değerleri.

Çalışmada şekil 4.7'den okuduğumuz değerler (eV)			Teorik değerler(eV) (Ho ve Huang, 2005)	
	E_L	E_β	E_L	E_β
GaSe	1,98	1,98	1,985∓0,005	1,983∓0,005
$GaSe_{0,98}S_{0,02}$	2	2		
$GaSe_{0,75}S_{0,25}$	2,09	2,15		
GaS	2,41	2,84		

Düşey Bridgman metodu ile büyütülen $GaSe_{1-x}S_x$ serili tabakalı yarı iletkenlerin optik özellikleri incelenmiştir [Wu ve ark., 2004]. $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) serili yarı iletken Bridgman metodu ile büyütülmüştür. $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 0.5$) kristallerin optik özellikleri, iletimin optik teknikleri ve piezo-yansıma (PzR) ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. $GaSe_{1-x}S_x$ serili tabakalı yarı iletkenlerin hem soğurma hem de piezo-yansıma spektrumları, karışım bileşiklerinde sülfür bileşeni x'in artışı ile enerji maviye kayan davranış göstermiştir. ($0 \leq x \leq 0.5$) ile $GaSe_{1-x}S_x$ için optik spektrumlarının deneysel analizleri, kırmızıdan yeşil görünür bölgeye yayılan foton-enerji spektrumu ile kesintisiz seriler için doğrudan bant-aralık malzemesini gösterir. $GaSe_{1-x}S_x$'in enerji aralıklarının bileşimsel bağımlılığı analiz edilmiştir. $GaSe_{1-x}S_x$ bileşiklerinin piezo-yansıma spektrumları için genişleyen parametreler değerlendirilmiştir. İkili GaSe bileşimleri ile karşılaştırmada ara bileşimlerinin daha geniş piezo-yansıma biçimi, üçlü $GaSe_{1-x}S_x$ tabakalarında daha güçlü alaşım saçılma etkisinin varlığını göstermiştir.



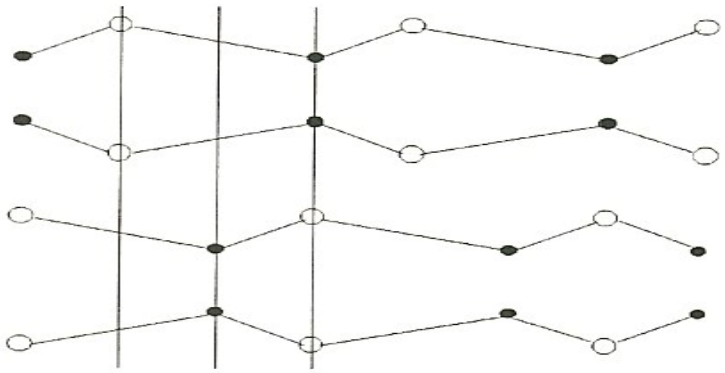
Şekil 4.8: Sırasıyla x=0, 0.2, 0.4 ve 0.5'lik bazı seçici bileşimler ile $GaSe_{1-x}S_x$ tabakalı kristallerin geçirgenlik ve piezo-yansıma (PzR) spektrumları (Wu ve ark., 2004).



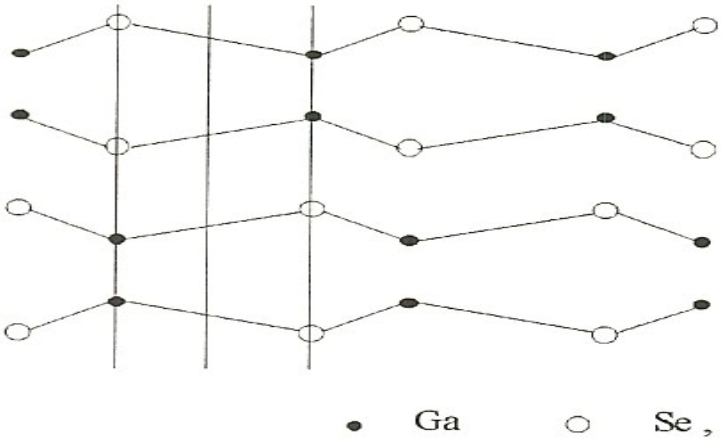
Şekil 4.9: x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5'lik sülfür bileşimleri ile $GaSe_{1-x}S_x$ tabakalı bileşimler için genişleyen parametrelerin bileşimsel değişimleri (Wu ve ark., 2004).

Aşağıda GaSe ve GaS kristallerinin sırasıyla ε ve β politipleri gösterilmiştir.

ε- dizilimi

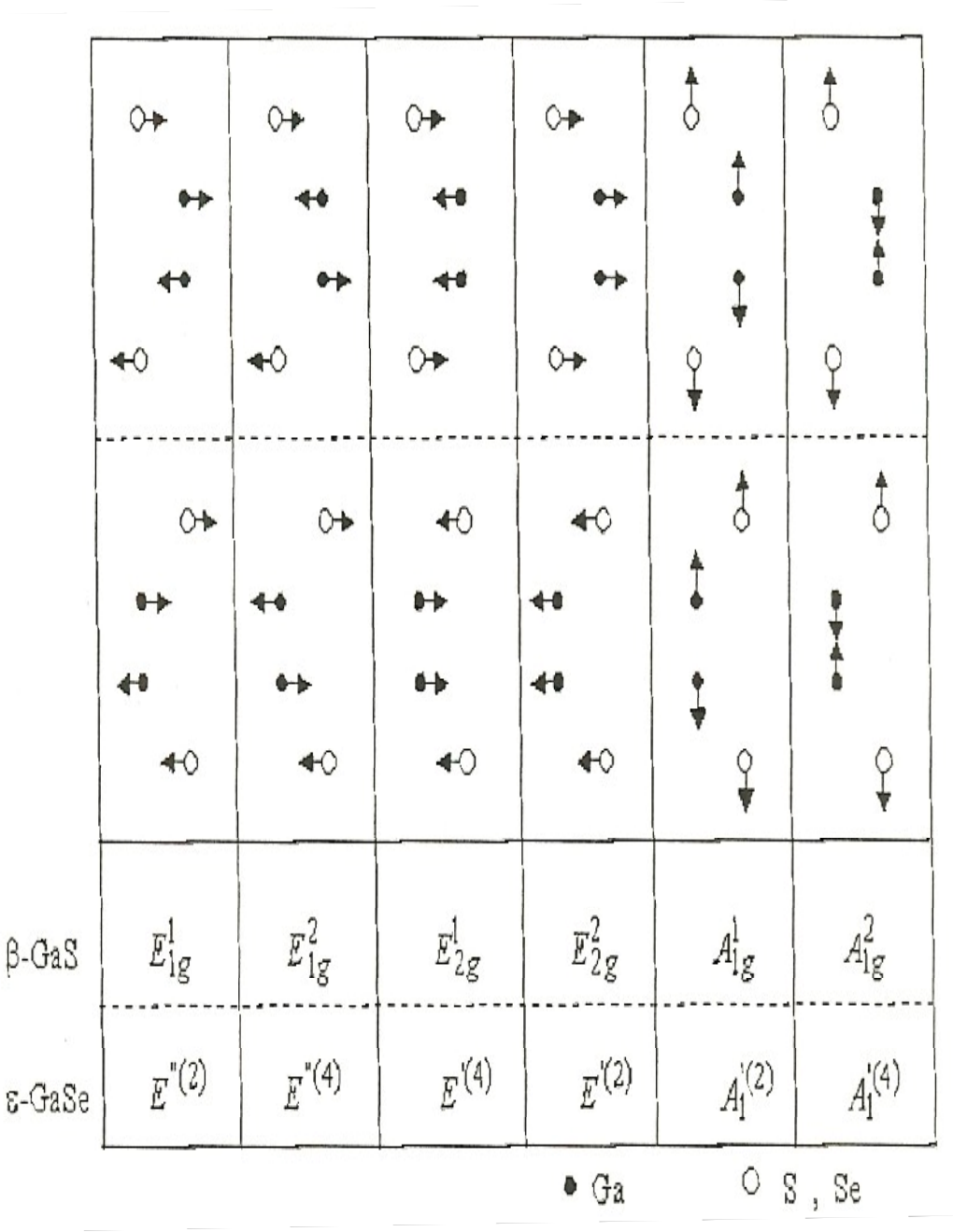


β- dizilimi



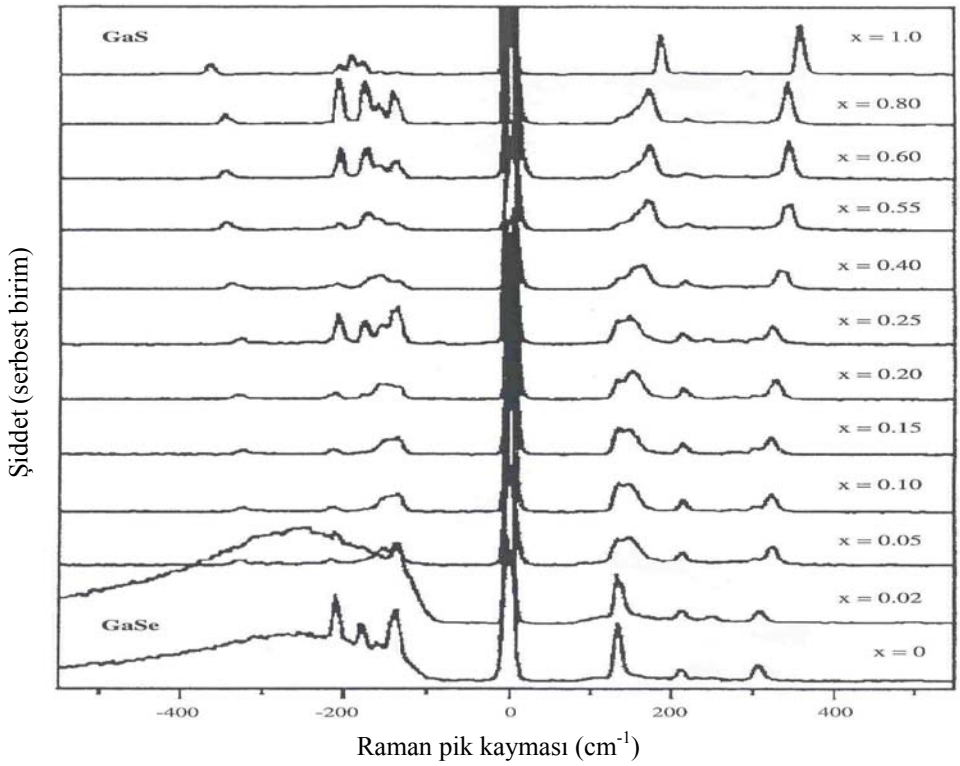
Şekil 4.10: GaSe ve GaS kristallerinin sırasıyla ε ve β politipleri için istif dizileri.

Aşağıdaki şekilde, galyum ve sülfür atomlarının tabakalara ya dik ya da paralel hareketleri gösterilmektedir.



Şekil 4.11: β-GaS ve *ε*-GaSe tabakalı kristallerinin, iç tabaka için atomik yer değiştirme vektörleri ve iç tabaka Raman aktif optik modları.

4.2. $GaSe_{1-x}S_x$ Kristallerinin Raman Spektrumları



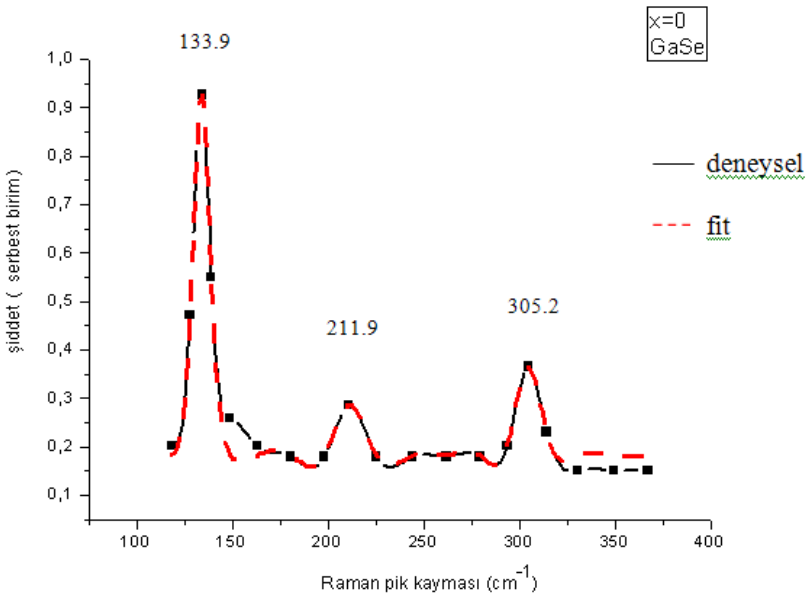
Şekil 4.12: $GaSe_{1-x}S_x$ kristalinin Raman kayması ve şiddeti.

Deneysel olarak, şekil 4.12'deki bütün kristallerin He-Ne lazeriyle (λ = 632.8 nm) oda sıcaklığında kaydedildiği Raman ve fotoluminesans spektrumları görülmektedir. Hem Stokes (sağdaki pozitif spektral kayma) hem de anti-Stokes (soldaki negatif kayma) bileşenleri gösterilmektedir. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi katkılanmamış GaSe (x = 0) ve $GaSe_{1-x}S_x$ bileşik için (x = 0.02) anti-Stokes Raman bantları geniş fotolüminesans bantlarının üzerinde yer almaktadır. Anti-Stokes tarafı bant geçiren filtresinden sızarak girişim yapan lazer, plazma çizgileri ile etkileştiğinden özgün haliyle Raman spektrumu sadece Stokes tarafında daha ayrıntılı görülebilir. Saf galyum selenidin Raman spektrumu, kovalent olarak bağlanmış tabakalar içerisindeki titreşimlere karşılık gelen 133 (titreşim simetri A_1), 211 (E), ve 305 cm^{-1} (A_1) deki üç kuvvetli çizgi ile karakterize edilir. %2'lik bir kükürt içeriğinde spektrum neredeyse hiç değişmemiştir. %2 kükürt içeren kristalde kuvvetli olan 250 cm^{-1} çizgisi uzunlamasına optik fonon (LO) moduna karşılık gelir. Bu çizgi ve bunun yaklaşık 500 cm^{-1}'deki üst

tonu saf GaSe'nin spektrumunda da mevcuttur; *z* taramaları bunların şiddetinin kristal içindeki lazer odaklama derinliği ile değişebildiğini göstermiştir. Daha önce rapor edildiği üzere LO fonon çizgi şiddeti γ- tipi GaSe'de ε- tipi GaSe'dekinden daha kuvvetlidir (Hoff, 1975). Bu nedenle, bizim %2 kükürt içeren kristalin de γ modifikasyonu içerdiği sonucuna varabiliriz. $x = 0$ ve $x = 0.02$'lik iki numune, geniş maviye kayan fotolüminesans göstermektedir.

%5'den başlayarak spektrum önemli oranda değişmeye başlar ki bu, malzemenin kristal yapısında değişim anlamına gelir. Düşük ve yüksek frekans çizgileri genişler ve spektrumun bir kısmında iki veya üç bileşene ayrışır ve Raman kayma değerleri büyüme eğilimi gösterir.

İlk olarak, şekil 4.12'nin (sağ taraf) x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 değerleri için Raman bantlarına bakalım.



Şekil 4.13: GaSe için deneysel Raman pik kaymaları gösterimi. Düz çizgi deneysel, kesikli çizgi fit. Deneysel veriler GaussAmp eğrisi kullanılarak modellendi.

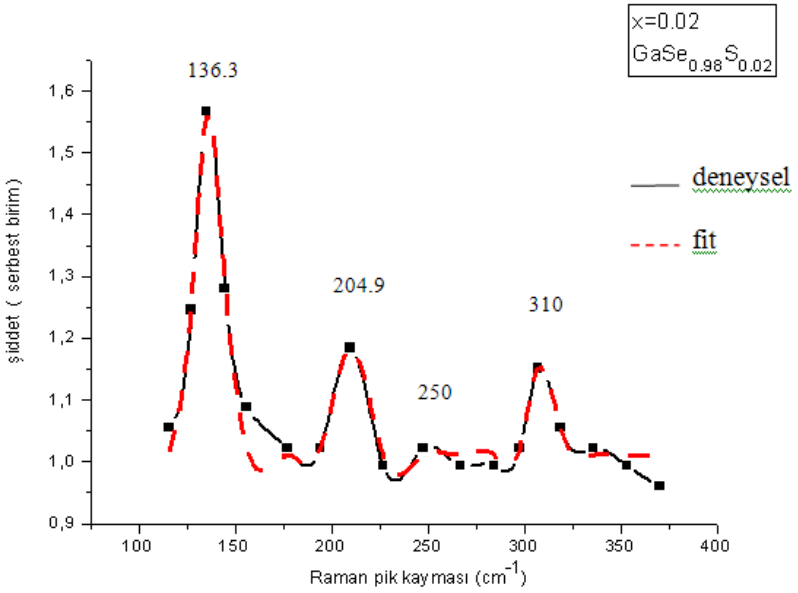
Saf GaSe için Raman bantları; 133.9 cm^{-1}, 211.9 cm^{-1} ve 305.2 cm^{-1}'dir. En kuvvetli pik 133.9 cm^{-1}'de görülmektedir. Deneysel veriler GaussAmp eğrisi kullanılarak modellendi. Bu eğriler [118.27 , 180.51], [180.51 , 261.81] ve [261.81 , 367.21] aralıklarında tanımlandı ve her bir aralıktaki eğrinin denklemi,

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

biçimindedir. Burada I şiddet, $\bar{\nu}$ frekans, $\bar{\nu}_c$ pikin frekans değeri, Γ pik genişliği, A eğrinin genliğidir. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.2'de gösterilmektedir.

Tablo 4.2: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

Model	GaussAmp		
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$		
	Değerler (eğri 1)	Değerler (eğri 2)	Değerler (eğri 3)
I(0)	0,18249	0,18249	0,18249
$\bar{\nu}_c$	133,91037	211,75882	305,28262
Γ	4,31823	2,5489	5,52925
A	0,74602	0,10911	0,18276



Şekil 4.14: $GaSe_{0.98}S_{0.02}$ için deneysel Raman pik kaymaları gösterimi. Düz çizgi deneysel, kesikli çizgi fit. Deneysel veriler GaussAmp eğrisi kullanılarak modellendi.

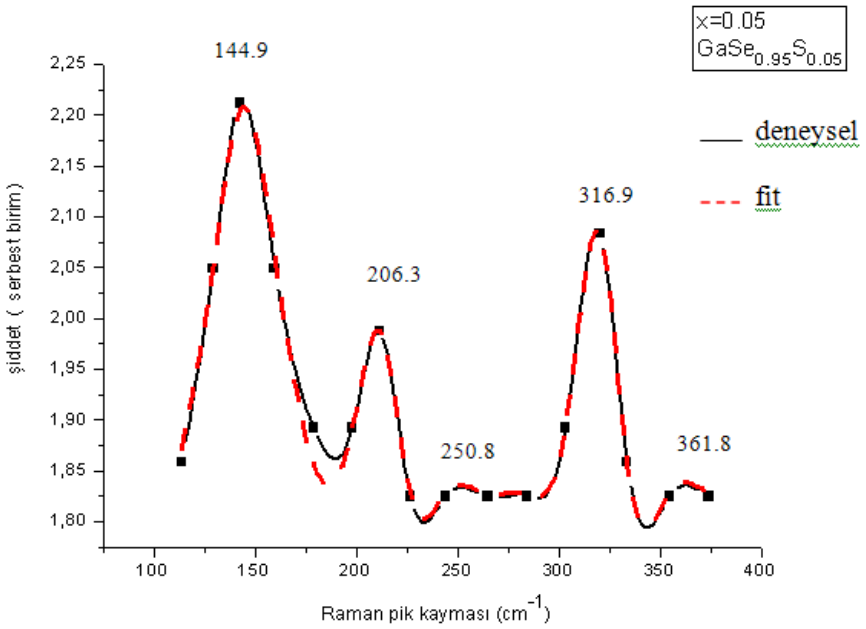
%2'lik kükürt ilave edildiğinde Raman bantları; 136.3 cm^{-1}, 204.9 cm^{-1}, 250 cm^{-1} ve 310 cm^{-1}'dir. $GaSe_{0.98}S_{0.02}$ için en kuvvetli pik 136.3 cm^{-1}'de görülmektedir. Deneysel veriler GaussAmp eğrisi kullanılarak modellendi. Bu eğriler [115.93, 177.16], [177.16 , 266.83] ve [266.83 , 370.22] aralıklarında tanımlandı ve her bir aralıktaki eğrinin denklemi,

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

biçimindedir. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.3'te gösterilmektedir.

Tablo 4.3: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

Model	GaussAmp		
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$		
	Değerler (eğri 1)	Değerler (eğri 2)	Değerler (eğri 3)
I(0)	1,01115	1,01115	1,01115
$\bar{\nu}_c$	136,38813	204,91817	310,06437
Γ	7,10661	4,07027	5,32404
A	0,55695	0,33822	0,16537



Şekil 4.15: $GaSe_{0.95}S_{0.05}$ için deneysel Raman pik kaymaları gösterimi. Düz çizgi deneysel, kesikli çizgi fit. Deneysel veriler GaussAmp ve kübik eğrileri kullanılarak modellendi.

%5'lik kükürt ilave edildiğinde Raman bantları; 144.9 cm^{-1}, 206.3 cm^{-1}, 250.8 cm^{-1}, 361.8 cm^{-1}, 316.9 ve 361.9 cm^{-1}'dir. $GaSe_{0.95}S_{0.05}$ için en kuvvetli pik 144.9 cm^{-1}'de görülmektedir. Deneysel veriler sırasıyla GaussAmp, kübik ve GaussAmp eğrileri kullanılarak modellendi. Bu eğriler [113.92 , 179.17], [179.17 , 265.16] ve [265.16 , 373.90] aralıklarında tanımlandı ve her bir aralıktaki eğrinin denklemleri sırasıyla,

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

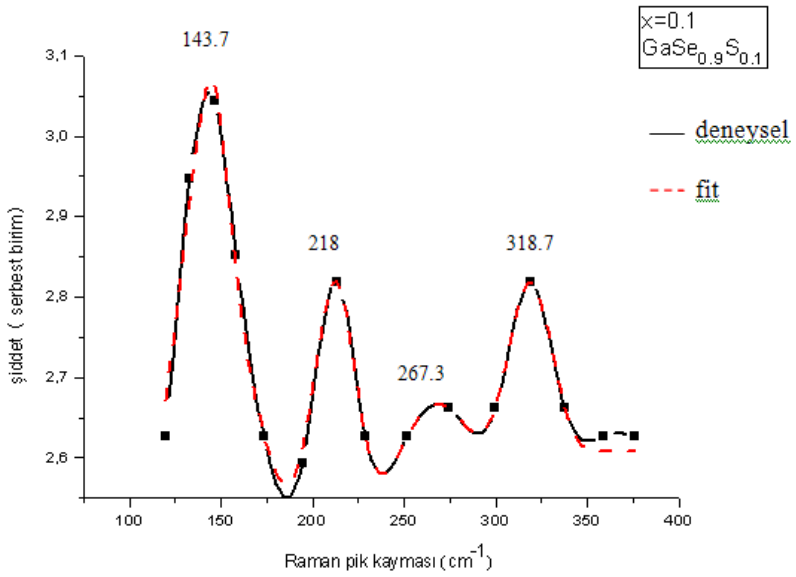
$$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2 + D.\bar{\nu}^3$$

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

biçimindedir. Burada I şiddet, $\bar{\nu}$ frekans, $\bar{\nu}_c$ pikin frekans değeri, Γ pik genişliğidir. GaussAmp eğri modelindeki A ise eğrinin genliğidir. Kübik eğri modelindeki A, B, C ve D parametredir. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.4'te gösterilmektedir.

Tablo 4.4: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

Model	GaussAmp	
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$	
	Değerler (eğri 1)	Değerler (eğri 3)
I(0)	1,82766	1,82766
$\bar{\nu}_c$	144,98786	316,9805
Γ	14,96367	7,9876
A	0,38243	0,27948
Model	Kübik	
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2 + D.\bar{\nu}^3$	
	Değerler (eğri 2)	
A	132,63298	
B	-1,96374	
C	0,00989	
D	-1,65088E-5	



Şekil 4.16: $GaSe_{0.9}S_{0.1}$ için deneysel Raman pik kaymaları gösterimi. Düz çizgi deneysel, kesikli çizgi fit. Deneysel veriler GaussAmp ve kübik eğrileri kullanılarak modellendi.

%10'luk kükürt ilave edildiğinde Raman bantları; 143.7 cm^{-1}, 218 cm^{-1}, 267.3 cm^{-1} ve 318.7 cm^{-1}'dir. $GaSe_{0.9}S_{0.1}$ için en kuvvetli pik 143.7 cm^{-1}'de görülmektedir. Deneysel veriler üç GaussAmp ve bir kübik eğri kullanılarak modellendi. Bu eğriler [119.94 , 185.14], [185.14 , 237.83], [237.83 , 291.21] ve [291.21 , 375.90] aralıklarında tanımlandı. Birinci, ikinci ve dördüncü aralıktaki eğrilerin denklemi;

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp\left[-0.5\left(\frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2\right] \quad ,$$

üçüncü aralıktaki eğrinin denklemi;

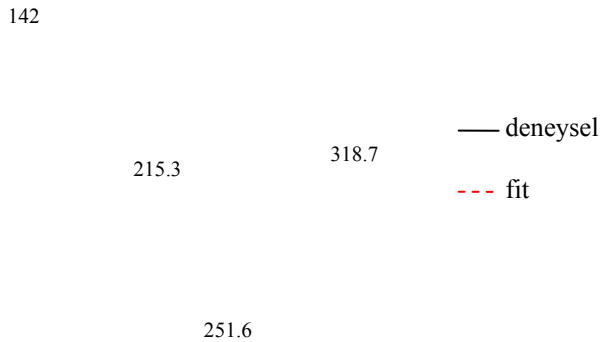
$$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2 + D.\bar{\nu}^3$$

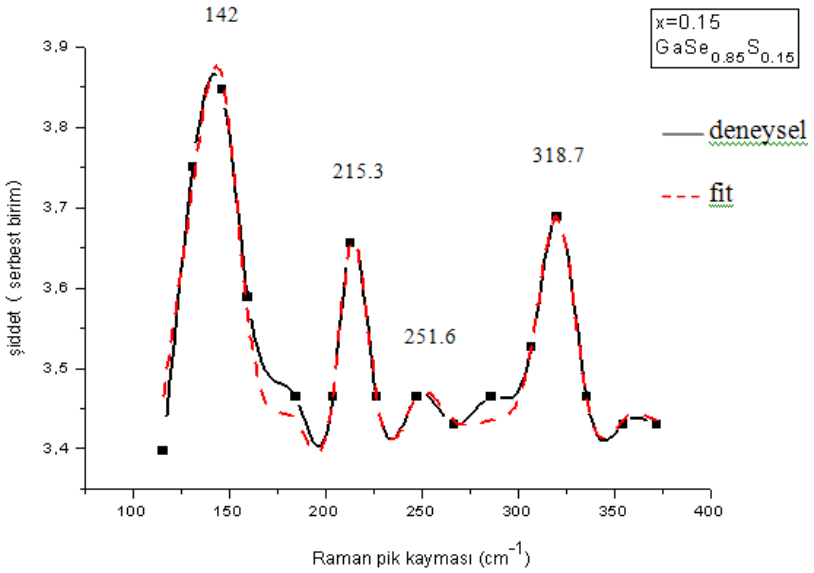
biçimindedir. Burada I şiddet, $\bar{\nu}$ frekans, $\bar{\nu}_c$ pikin frekans değeri, Γ pik genişliğidir. GaussAmp eğri modelindeki A eğrinin genliğidir. Kübik eğri modelindeki A, B, C ve D

parametrelerdir. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.5'te gösterilmektedir.

Tablo 4.5: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

Model	GaussAmp		
Eşitlik	$I(\bar{\mathcal{V}}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\mathcal{V}} - \bar{\mathcal{V}}_c}{\Gamma}\right)^2]$		
	Değerler (eğri 1)	Değerler (eğri 2)	Değerler (eğri 4)
I(0)	2,57735	2,56994	2,61039
$\bar{\mathcal{V}}_c$	143,79152	212,64259	318,53309
Γ	13,00122	9,46015	11,57609
A	0,4899	0,24914	0,20757
Model	Kübik		
Eşitlik	$I(\bar{\mathcal{V}}) = A + B.\bar{\mathcal{V}} + C.\bar{\mathcal{V}}^2 + D.\bar{\mathcal{V}}^3$		
	Değerler (eğri 3)		
A	10,16856		
B	-0,10452		
C	4,67188E-4		
D	-6,72903E-7		





Şekil 4.17: $GaSe_{0.85}S_{0.15}$ için deneysel Raman pik kaymaları gösterimi. Düz çizgi deneysel, kesikli çizgi fit. Deneysel veriler sırasıyla beşinci dereceden polinom, GaussAmp, kübik ve GaussAmp eğrileri kullanılarak modellendi.

%15'lik kükürt ilave edildiğinde Raman bantları; 142 cm^{-1}, 215.3 cm^{-1}, 251.6 cm^{-1}, 318.7 cm^{-1}'dir. $GaSe_{0.85}S_{0.15}$ için en kuvvetli pik 142 cm^{-1}'de görülmektedir. Deneysel veriler sırasıyla beşinci dereceden polinom, GaussAmp, kübik ve GaussAmp eğrileri kullanılarak modellendi. Bu eğriler [115.93 , 195.05], [195.05 , 234.44], [234.44 , 268.94] ve [268.94, 372.22] aralıklarında tanımlandı ve her bir aralıktaki eğrinin denklemi sırasıyla,

$$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2 + D.\bar{\nu}^3 + E.\bar{\nu}^4 + F.\bar{\nu}^5$$

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

$$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2 + D.\bar{\nu}^3$$

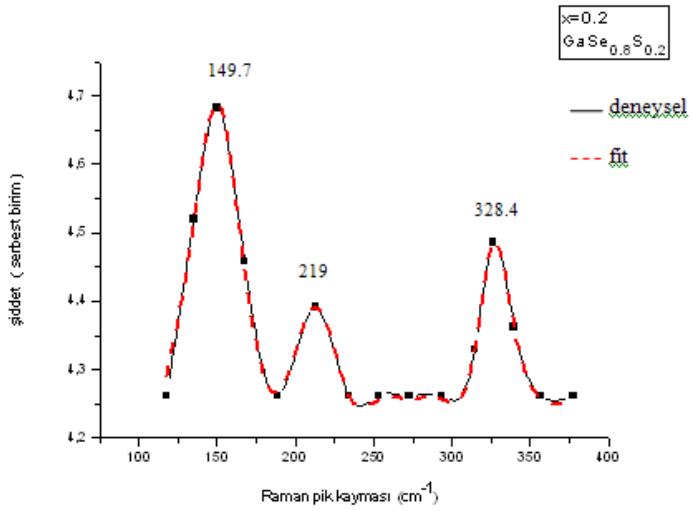
$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

biçimindedir. Burada I şiddet, $\bar{\nu}$ frekans, $\bar{\nu}_c$ pikin frekans değeri, Γ pik genişliği, GaussAmp eğri modelindeki A eğrinin genliğidir. Kübik eğri modelindeki A, B, C, D

beşinci dereceden polinom denklemindeki A, B, C, D, E ve F parametrelerdir. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.6'da gösterilmektedir.

Tablo 4.6: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

Model	Poly5	
Eşitlik	$I(\bar{V}) = A + B.\bar{V} + C.\bar{V}^2 + D.\bar{V}^3 + E.\bar{V}^4 + F.\bar{V}^5$	
	Değerler	
A	991,92677	
B	-33,12177	
C	0,44258	
D	-0,00292	
E	9,51185E-6	
F	-1,22568E-8	
Model	GaussAmp	
Eşitlik	$I(\bar{V}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{V} - \bar{V}_c}{\Gamma}\right)^2]$	
	Değerler (eğri 2)	Değerler (eğri 4)
I(0)	3,40184	3,43926
$\bar{V}_c$	215,33535	318,65313
Γ	6,69693	7,94583
A	0,26533	0,25553
Model	Kübik	
Eşitlik	$I(\bar{V}) = A + B.\bar{V} + C.\bar{V}^2 + D.\bar{V}^3$	
	Değerler	
A	-135,75356	
B	1,61464	
C	-0,00629	
D	8,16527E-6	



Şekil 4.18: $GaSe_{0.8}S_{0.2}$ için deneysel Raman pik kaymaları gösterimi. Düz çizgi deneysel, kesikli çizgi fit. Deneysel veriler sırasıyla GaussAmp, Parabol ve GaussAmp eğrileri kullanılarak modellendi.

%20'lik kükürt ilave edildiğinde Raman bantları; 149.7 cm^{-1}, 219 cm^{-1}, 328.4 cm^{-1}'dir. $GaSe_{0.8}S_{0.2}$ için en kuvvetli pik 149.7 cm^{-1}'de görülmektedir. Deneysel ve

riler sırasıyla GaussAmp, Parabol ve GaussAmp eğrileri kullanılarak modellendi. Bu eğriler [117.94 , 188.54], [188.54 , 234.37] ve [234.37 , 377.91] aralıklarında tanımlandı ve her bir aralıktaki eğrinin denklemi sırasıyla,

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

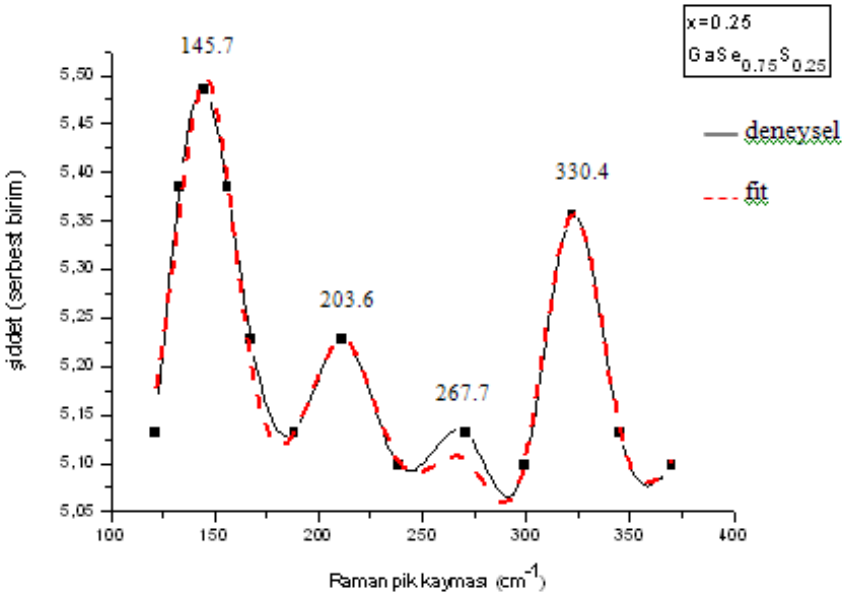
$$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2$$

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

biçimindedir. Burada I şiddet, $\bar{\nu}$ frekans, $\bar{\nu}_c$ pikin frekans değeri, Γ pik genişliği, GaussAmp eğri modelindeki A ise eğrinin genliğidir. Parabol modelindeki A, B ve C parametrelerdir. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.7'de gösterilmektedir.

Tablo 4.7: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

Model	GaussAmp	
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$	
	Değerler (eğri 1)	Değerler (eğri 3)
I(0)	4,25676	4,2576
$\bar{\nu}_c$	149,73061	328,45576
Γ	14,0459	8,93774
A	0,43405	0,23473
Model	Parabol	
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2$	
	Değerler (eğri 2)	
A	-6,53219	
B	0,10281	
C	-2,43336E-4	



Şekil 4.19: $GaSe_{0.75}S_{0.25}$ için deneysel Raman pik kaymaları gösterimi. Düz çizgi deneysel, kesikli çizgi fit. Deneysel veriler sırasıyla beşinci dereceden Polinom, Lorentz, Parabol ve GaussAmp eğrileri kullanılarak modellendi.

%25'lik kükürt ilave edildiğinde Raman bantları; 145.7 cm^{-1} , 203.6 cm^{-1} , 267.7 cm^{-1}, 330.4 cm^{-1}'dir. $GaSe_{0.75}S_{0.25}$ için en kuvvetli pik 145.7 cm^{-1}'de görülmektedir. Deneysel veriler sırasıyla beşinci dereceden Polinom, Lorentz, Parabol ve GaussAmp eğrileri kullanılarak modellendi. Bu eğriler [121.62 , 182.74], [182.74 , 246.42] ve [246.42 , 291.18] ve [291.18 , 370.22] aralıklarında tanımlandı ve her bir aralıktaki eğrinin denklemi sırasıyla,

$$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2 + D.\bar{\nu}^3 + E.\bar{\nu}^4 + F.\bar{\nu}^5$$

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + \left(\frac{2A}{\pi}\right).[\Gamma/(4(\bar{\nu} - \bar{\nu}_c)^2 + \Gamma^2)]$$

$$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2$$

$$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$$

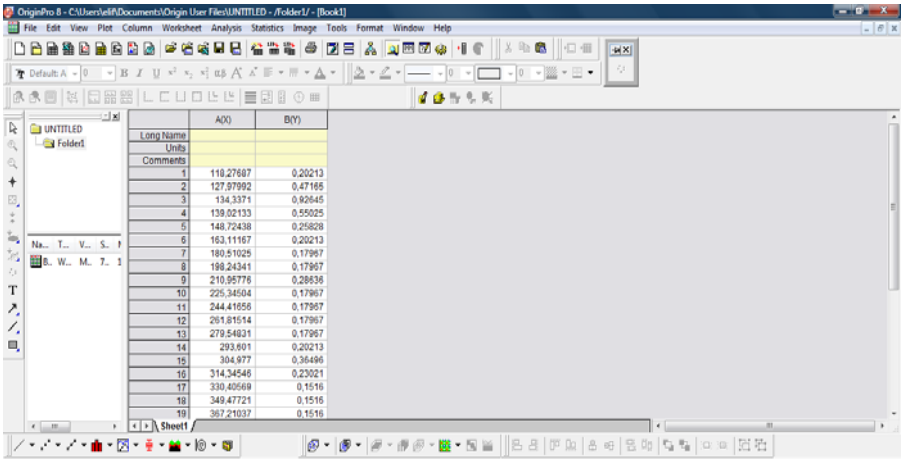
biçimindedir. Burada I şiddet, $\bar{\nu}$ frekans, $\bar{\nu}_c$ pikin frekans değeri, Γ pik genişliğidir. GaussAmp eğri modelindeki A eğrinin genliğidir. Parabol modelindeki A, B ve C parametrelerdir. Lorentz modelindeki A ise eğrinin alanıdır. Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.8'de gösterilmektedir. Tablo 4.8'de H pikin yüksekliğidir ve $H = I(0) + 2A/(\boldsymbol{\pi}.\Gamma)$ denklemi ile ifade edilmektedir.

Tablo 4.8: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

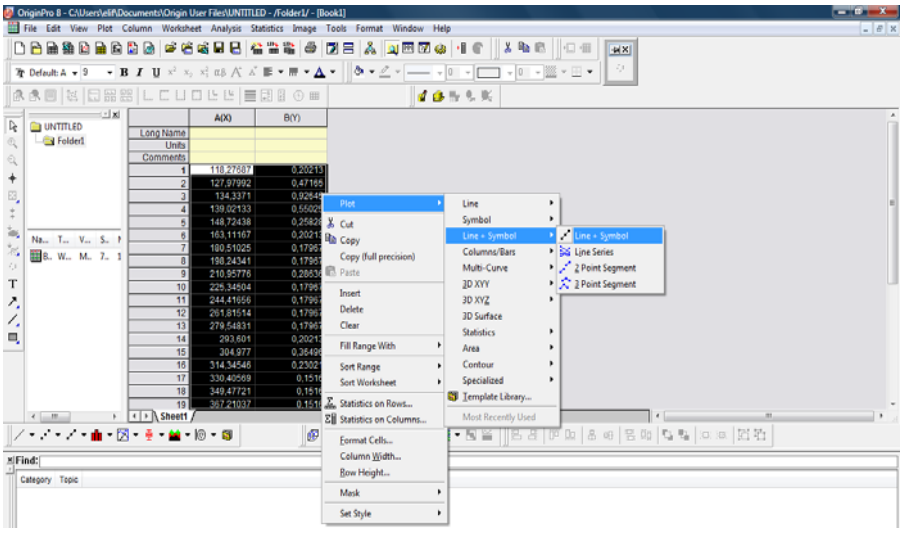
Model	Poly5
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2 + D.\bar{\nu}^3 + E.\bar{\nu}^4 + F.\bar{\nu}^5$
	Değerler
A	1223,92044
B	-39,76211
C	0,51896
D	-0,00335
E	1,07399E-5
F	-1,36397E-8
Model	Lorentz
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = I(0) + \left(\frac{2A}{\pi}\right).[\Gamma/(4(\bar{\nu} - \bar{\nu}_c)^2 + \Gamma^2)]$
	Değerler
I(0)	5,07278
$\bar{\nu}_c$	207,5183
Γ	29,28576
A	7,66499
H	5,2394
Model	Parabol
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = A + B.\bar{\nu} + C.\bar{\nu}^2$
	Değerler
A	1,1384
B	0,03028
C	-5,76051E-5
Model	GaussAmp
Eşitlik	$I(\bar{\nu}) = I(0) + A.exp[-0.5\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_c}{\Gamma}\right)^2]$
	Değerler
I(0)	5,08348
$\bar{\nu}_c$	325,33853
Γ	10,69296
A	0,28388

Fit eğrilerini ve denklemlerini bulurken origin8 programını kullandık. Aşağıda görsel olarak GaSe için fit eğrisinin ve denklemlerinin bulunuşu gösterilmektedir.

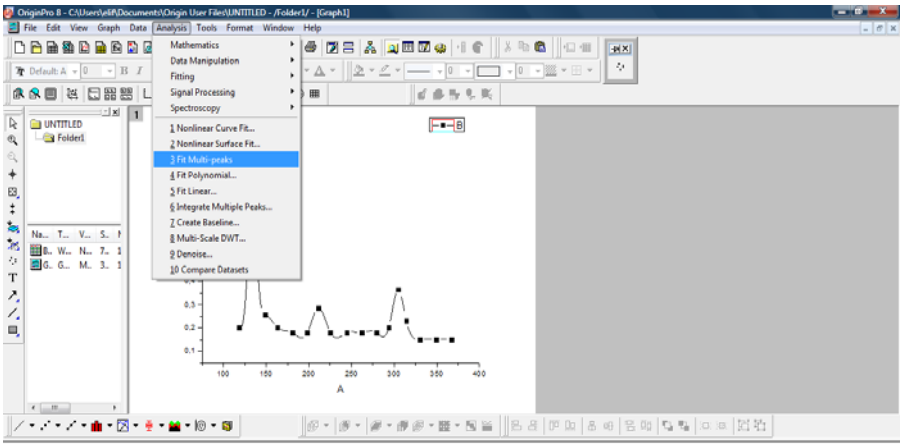
1. Deneysel veriler aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi yazdık.



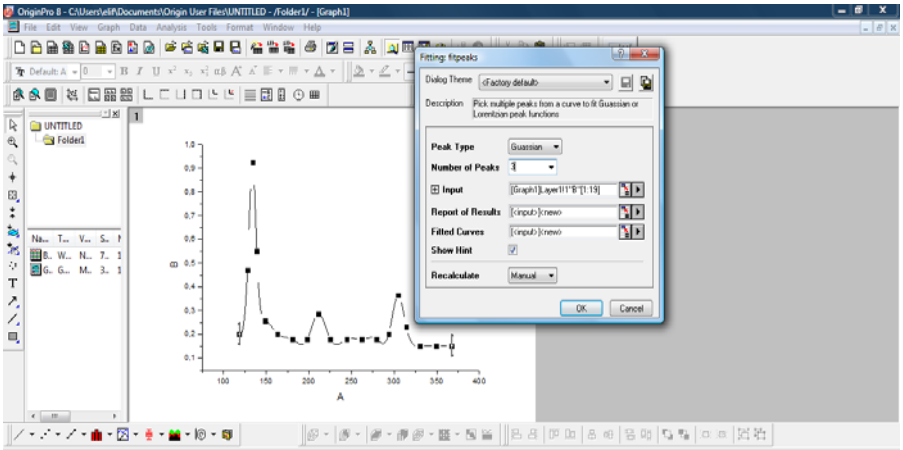
2.Sağ tıklayarak plot -> line+Symbol seçerek eğriyi çizdik.



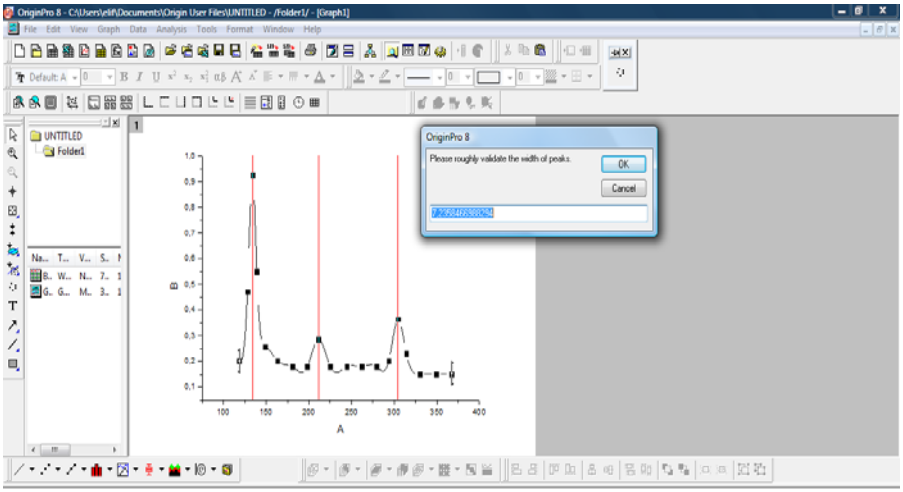
3.Çizilen eğride birden fazla pik olduğu için fit yapmak için Analysis -> Fit multi-peaks seçtik.



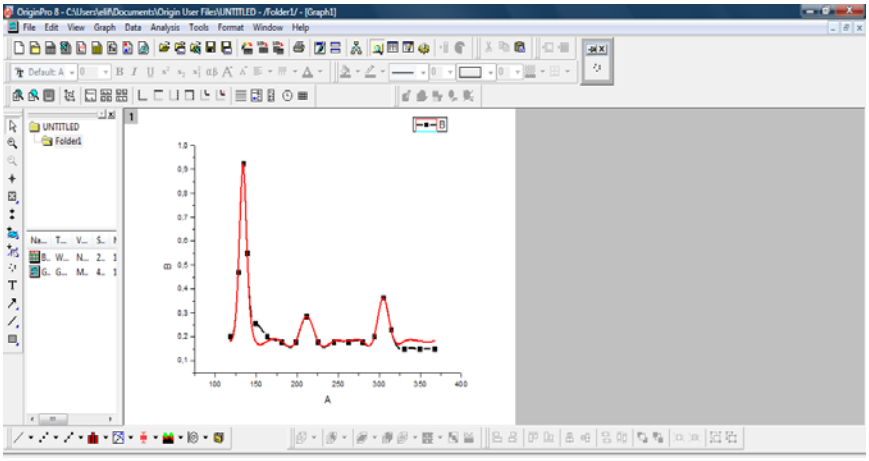
4. Pik tipi Gaussian, pik sayısı 3 ve OK diyerek bir sonraki aşamaya geçtik.



5.Burada her bir pike çift tıkladığımızda aşağıdaki görüntüyü elde ettik. OK denildiğinde her bir pike fit yapılır fakat bize toplam fit gerekli olduğundan fit1, fit 2 ve fit 3'ü sildik, sadece toplam fiti bıraktık.

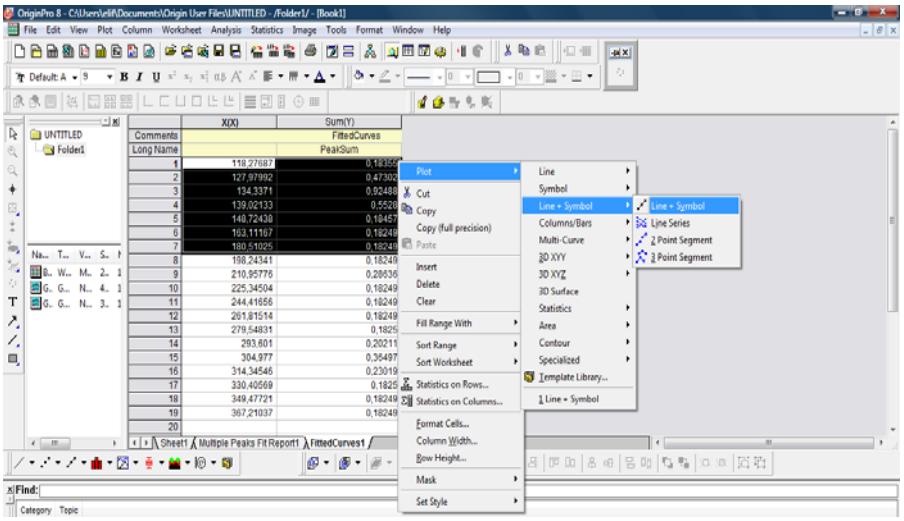


6.Aşağıdaki şekilde deneysel eğriye fit yapılmış hali gösterilmektedir.

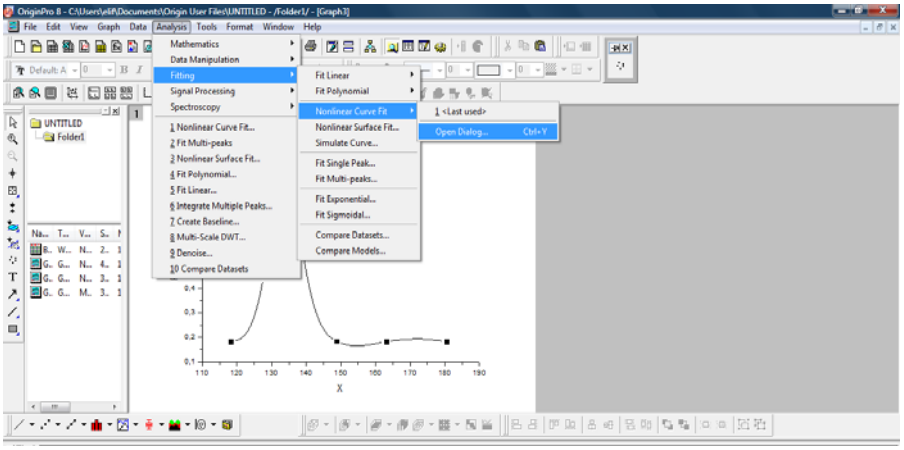


Eğri inişli çıkışlı olduğundan, eğriyi tek bir denklemle ifade etmek zordur. Eğrinin denklemini bulabilmek için belirli aralıklarla modelleme yaptık. GaSe için [118.27, 180.51], [180.51, 261.81] ve [261.81, 367.21] aralıklarında modelleme yaptık (Bu aşamadan sonra yapılanlar kırmızı fit eğrisi için).

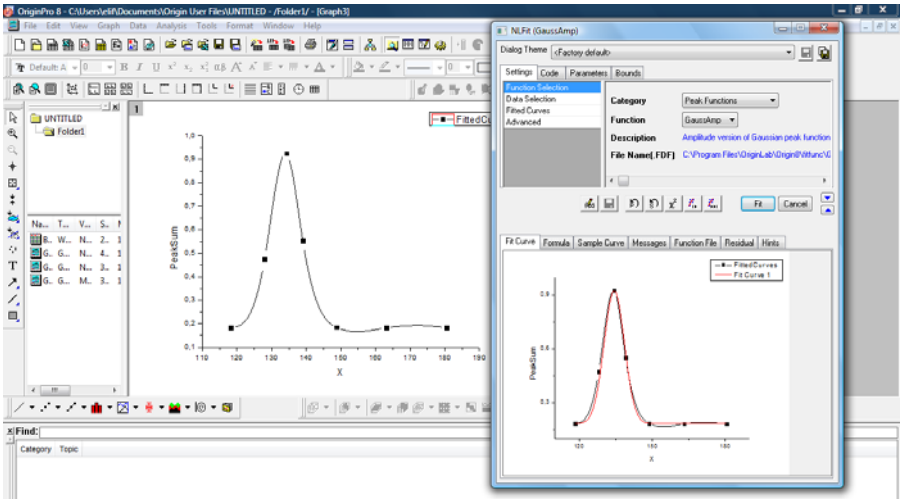
7.Aşağıda [118.27, 180.51] aralığı için eğriye fit yapılışı ve eğri denkleminin bulunuşunu gösterdik.



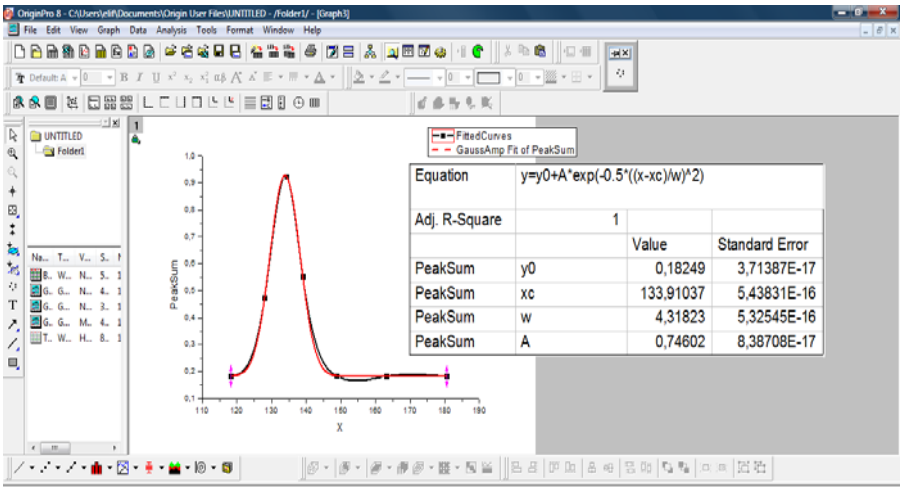
8.Eğri çizildikten sonra Analysis -> Fitting -> Nonlinear Curve Fit -> Open Dialog seçtiğimizde bir sonraki aşamadaki ekran karşımıza gelir.



9.Peak Functions ve GaussAmp seçerek eğriye fit yaptık.

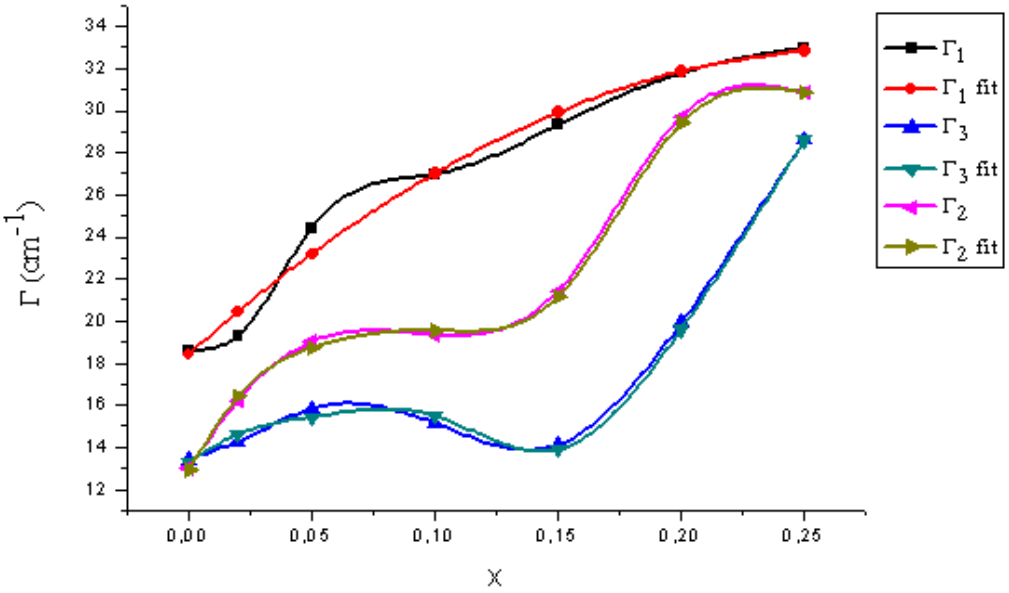


10. Son olarak da aşağıdaki ekran karşımıza çıkar. Belirlediğimiz aralıkta eğriye fit yapılmış hali, eğrinin denklemi, seçilen fit eğrisinin ne kadar uyumlu olduğu (Adj. R-Square =1), parametreler ve hatalar gösterilmektedir.



Çizdiğimiz eğrilerde, y0 -> I(0) , x -> $\bar{\nu}$, xc -> $\bar{\nu}_c$, w -> Γ simgelerine karşılık gelmektedir. Diğer eğrilere de aynı mantığı uygulayarak fit yaptık ve denklemlerini bulduk.

İkinci olarak, pik genişliği Γ(cm^{-1})'nun x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 için grafiğini çizelim.



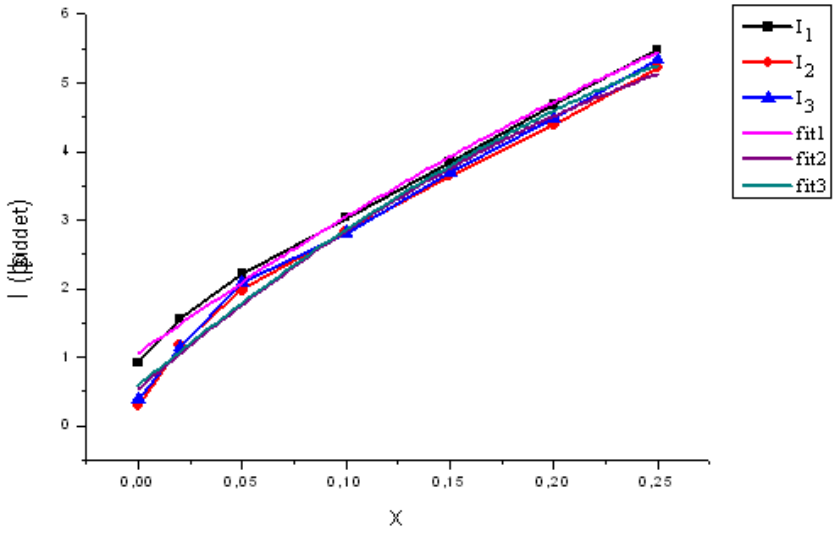
Şekil 4.20: x bileşimine bağlı olarak Γ(cm^{-1}) pik genişliklerindeki değişimlerin deneysel gösterimi ve deneysel verilere ikinci ve beşinci dereceden polinom uygulanarak elde edilen fit eğrilerinin gösterimi.

Deneysel eğrilere fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.9'da gösterilmektedir.

Tablo 4.9: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

Tablo 4.9: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler		
Model	Poly2	
Eşitlik	$\Gamma(x) = A + B.x + C.x^2$	
	Değerler (eğri 1)	
A	18,4088	
B	103,89617	
C	-184,69175	
Model	Poly5	
Eşitlik	$\Gamma(x) = A + B.x + C.x^2 + D.x^3 + E.x^4 + F.x^5$	
	Değerler (eğri 2)	Değerler (eğri 3)
A	13,42892	12,99015
B	11,4848	178,92708
C	2239,25355	-607,80173
D	-40755,87334	-19358,172
E	229564,74725	178137,00679
F	-396871,54723	-391407,43318

Son olarak da, pik şiddetleri I'nın x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 için grafiğini çizelim.



Şekil 4.21: x bileşimine bağlı olarak I şiddet değişimlerinin deneysel gösterimi ve deneysel verilere ikinci dereceden polinom uygulanarak elde edilen fit eğrilerinin gösterimi.

Deneysel eğrilere fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler tablo 4.10'da gösterilmektedir.

Tablo 4.10: Deneysel eğriye fit yaparken kullanılan modeller, eşitlikler ve parametreler.

Model	Poly2		
Eşitlik	$I(x) = A + B.x + C.x^2$		
	Değerler (eğri 1)	Değerler (eğri 2)	Değerler (eğri 3)
A	1,05728	0,52637	0,58577
B	21,44943	26,19269	25,4261
C	-15,67291	-31,26443	-27,01517

S'ün kütlesi Se'un kütlesinden düşük olduğundan S arttıkça kütle azalır ve frekans artar. Tabakalar içi kovalent bağ bulunduğundan kuvvet sabiti büyüktür ve bu da frekansın artmasına neden olur. S bileşimi arttıkça pik genişliği ve geçiş enerjisi artar, enerjide maviye doğru kayma gözlenir. ε fazından β fazına geçiş gözlenir. $0<x<1$ aralığında ε-β faz karışımı olduğundan multi domen yapı gözlenir. "Frekansın artması kristalin büyütülmesi sırasında meydana gelen kusurlara ve kristal üzerindeki mekanik baskılamaya da bağlıdır". S bileşiminin artmasıyla şiddet yani amplitüd artar. Aynı zamanda anharmonizm yani fononların amplitüd azalma hızı artar.

Tablo 4.11'de ve $GaSe_{1-x}S_x$ kristalinin $0 \leq x \leq 0.25$ aralığında deneysel ve fit eğrilerinin Raman pik değerleri ile literatür ve modlar gösterilmektedir.

Tablo 4.11: $GaSe_{1-x}S_x$ kristalinin $0 \leq x \leq 0.25$ aralığında deneysel ve fit eğrilerinin Raman pik değerleri (cm^{-1}) ile literatür değerleri ve modlar.

	Çalışmada Deneysel	Çalışmada Teorik (fit)	Literatür	Modlar
GaSe	133.9	134.2	134 (1), 135 (2), 134 (3), 135 (4), 134 (5),135 (6), 134 (7)	A_1'
		172.9		
	211.9	211.4	211 (1), 212 (3), 210 (4), 209 (5), 213 (6)	E′ve ya E″
	305.2	305.2	309 (1), 308 (2), 308 (3), 310 (4), 308 (5), 311 (6), 307 (7)	A_1'
$GaSe_{0.98}S_{0.02}$	136.3	135.9		A_1'
		176.1		
	204.9	209.8		E′ve ya E″
	250	250.8		E′
		278.8		
	310	308.4		A_1'
$GaSe_{0.95}S_{0.05}$	144.9	144.9		
	206.3	210.6		
	251.8	250.8		
	316.9	319		
	361.8	362.6		
$GaSe_{0.9}S_{0.1}$	143.7	144.9		
	218	212.3		
	267.3	267.3		
	318.7	319		
$GaSe_{0.85}S_{0.15}$	142	144.1		
	215.3	214.7		
	251.6	251.6		
	318.7	319.8		
		361		
$GaSe_{0.8}S_{0.2}$	149.7	149.8		
	219	213.1		
	328.4	328.1		
$GaSe_{0.75}S_{0.25}$	145.7	144.1		
	203.6	211.5		
	267.7	266.9		
	330.4	323		

1. Yoshida (1973)
2. Irwin (1973)
3. Hoff (1974)
4. Allakhverdiev (1986)
5. Gauthier (1989)
6. Gasanly (2002)
7. Allakhverdiev (2006)

5. 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.

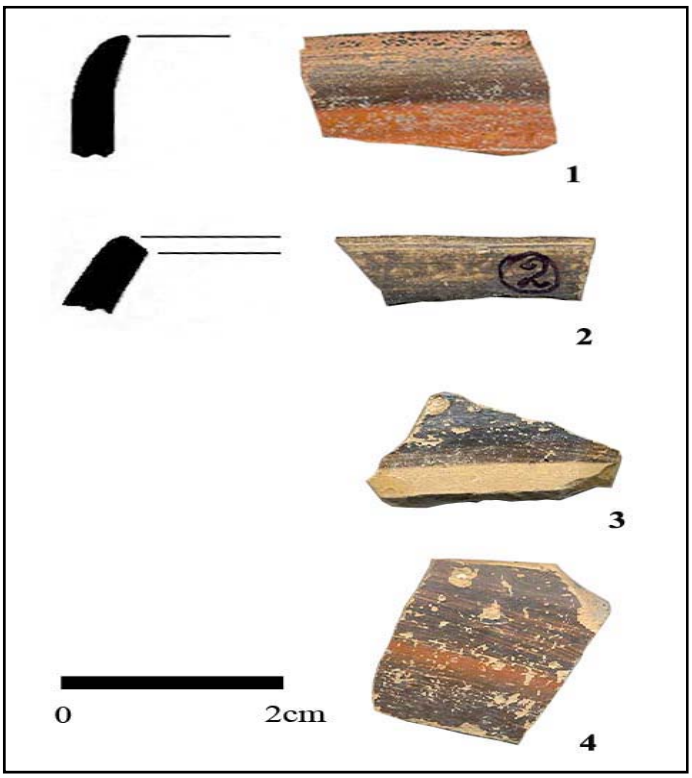
Konfokal Raman spektroskopisi uzamsal konumun bir fonksiyonu olarak Raman çizgilerinin şiddetini ve numunenin kimyasal bileşiminin iki veya üç boyutlu resmini ölçer. Raman spektrumu her bir malzeme için tektir ve dolayısıyla parmak izi gibi davranabilir, böylece o maddeyi tanımlamaya olanak sağlar (Chaplin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

5.1.Deney

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.

5.2.Numunelerin Özellikleri

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 5.1).



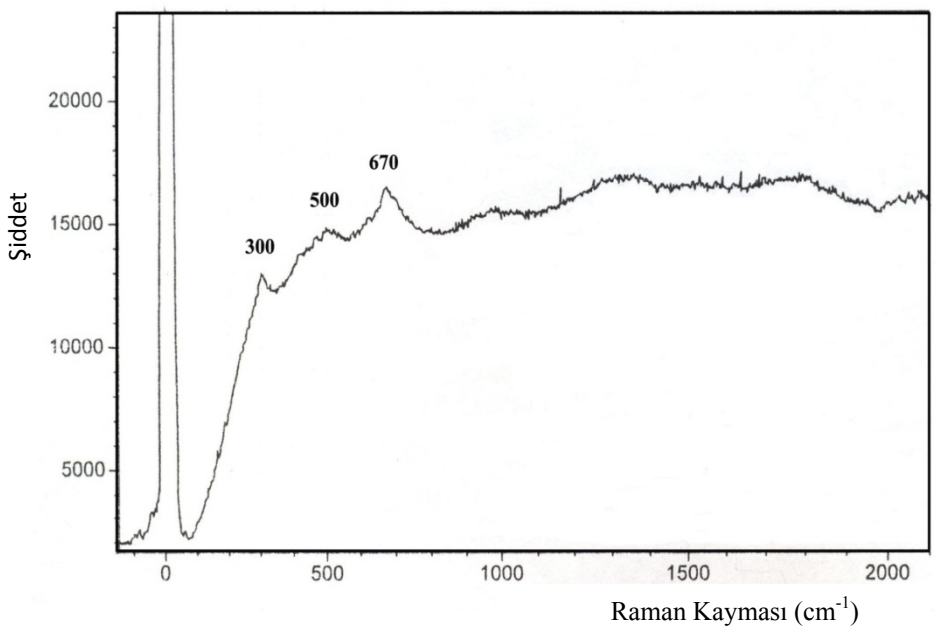
Şekil 5.1: Analiz edilmiş numuneler.

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.

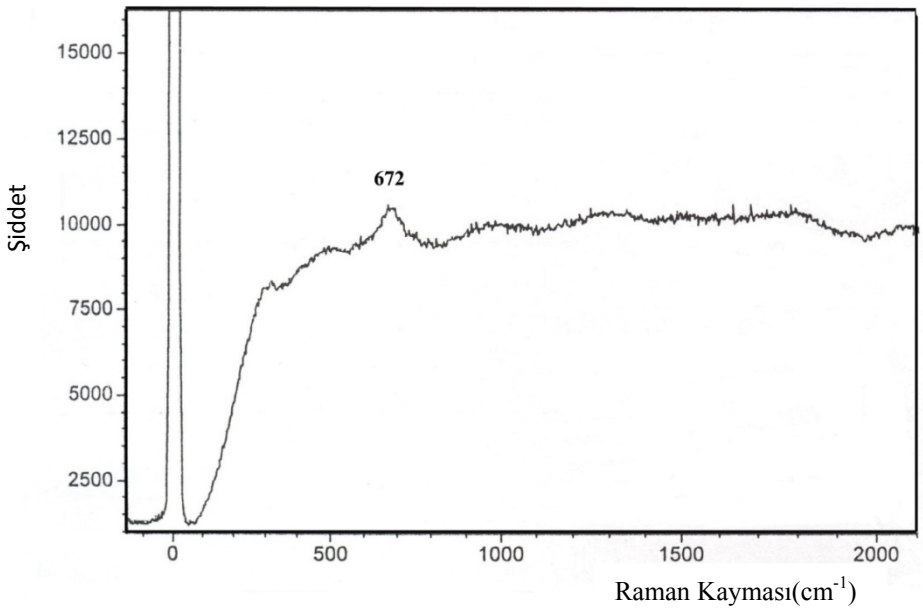
5.3.Sonuçlar ve Tartışma

Tüm analiz edilmiş numunelerde siyah pigmentler Fe_3O_4 magnetitidir. Sonuçlar boya numunelerinde demir oksidin varlığını gösterir (de Faria ve ark., 1997). Şekil 5.2'de, siyah pigmentten elde edilen bir spektrum gösterilmektedir. 300, 500 ve 670 cm^{-1}'de Raman kaymaları gözlenmektedir.



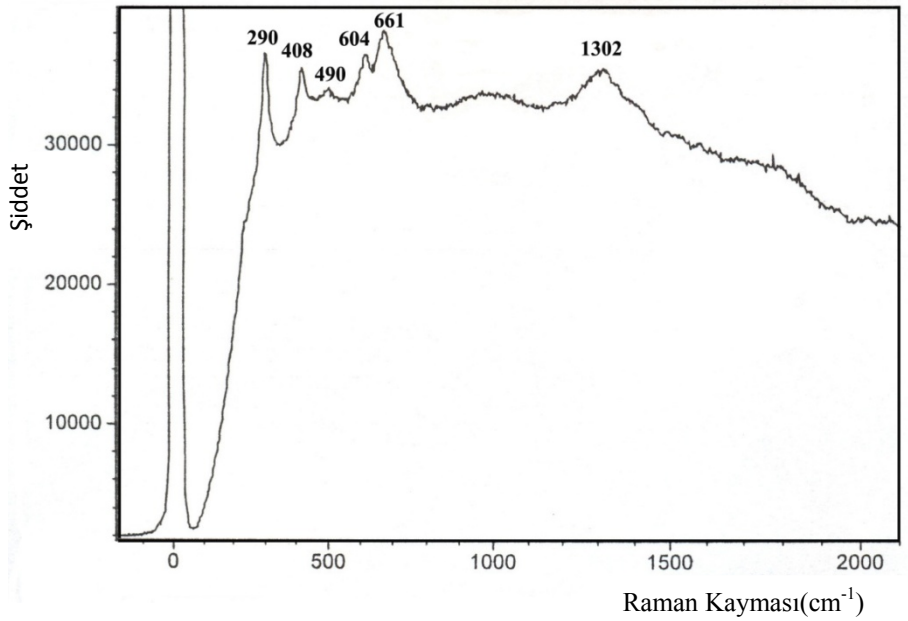
Şekil 5.2: Numune 1'den kaydedilen magnetitin Raman spektrumu.

Diğer numunelerde, magnetit Raman çizgisinin temel özelliği 672 cm^{-1}'de belirgindir (Şekil5.3).



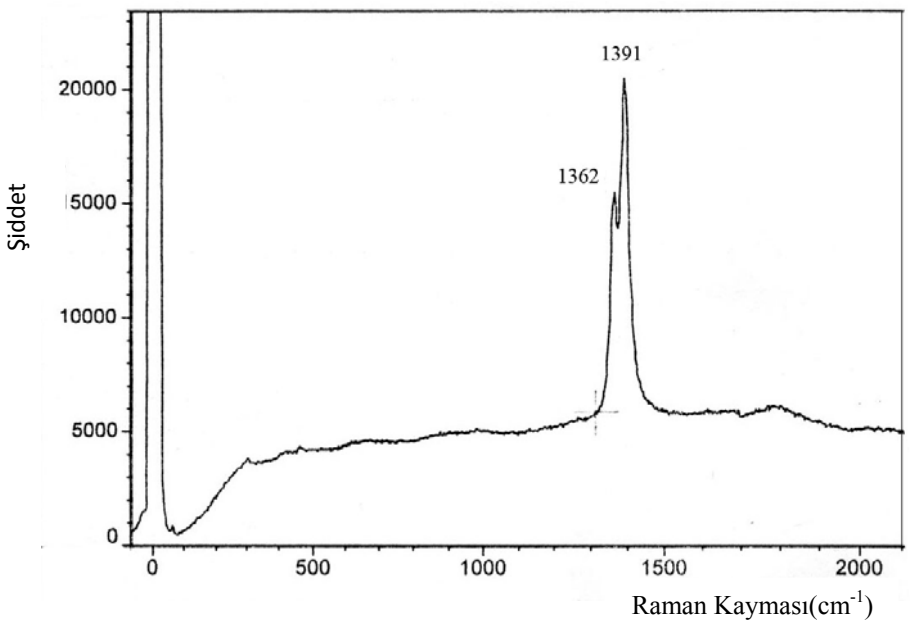
Şekil 5.3: Numune 2 ve 3'ten kaydedilen magnetitin Raman spektrumu.

Kırmızı boyadan kaydedilen spektrumlar hematit (α-Fe_2O_3) dir (Şekil5.4). 290, 408, 490, 604, 661 ve 1302cm^{-1}'de Raman kaymaları gözlenmektedir.



Şekil 5.4: 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 (Şekil5.5).



Şekil 5.5: Beyaz ciladan elde edilen Raman spektrumu.

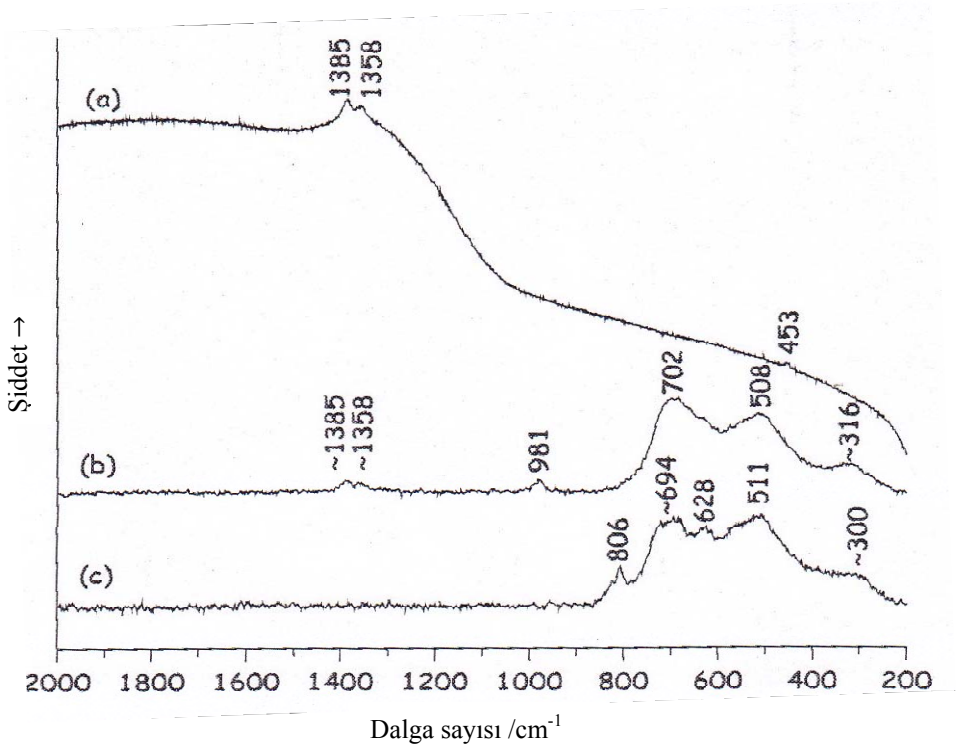
Günümüzde Raman spektroskopisi arkeolojik seramiklerin pigmentini belirlemede etkili bir araç olduğu için kurulmaktadır. Tuz gölü etrafında bazı Helenistik çömlek kırıklarının siyah ve kırmızı pigmentlerinin kimyasal özelliği belirlenmiştir. Siyah pigment Fe_3O_4 magnetiti olarak bulunmaktadır. (α-Fe_2O_3) 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.

5.4.Bizden önce incelenmiş çömlek kırıklarının Raman spektrumları ve karşılaştırılması



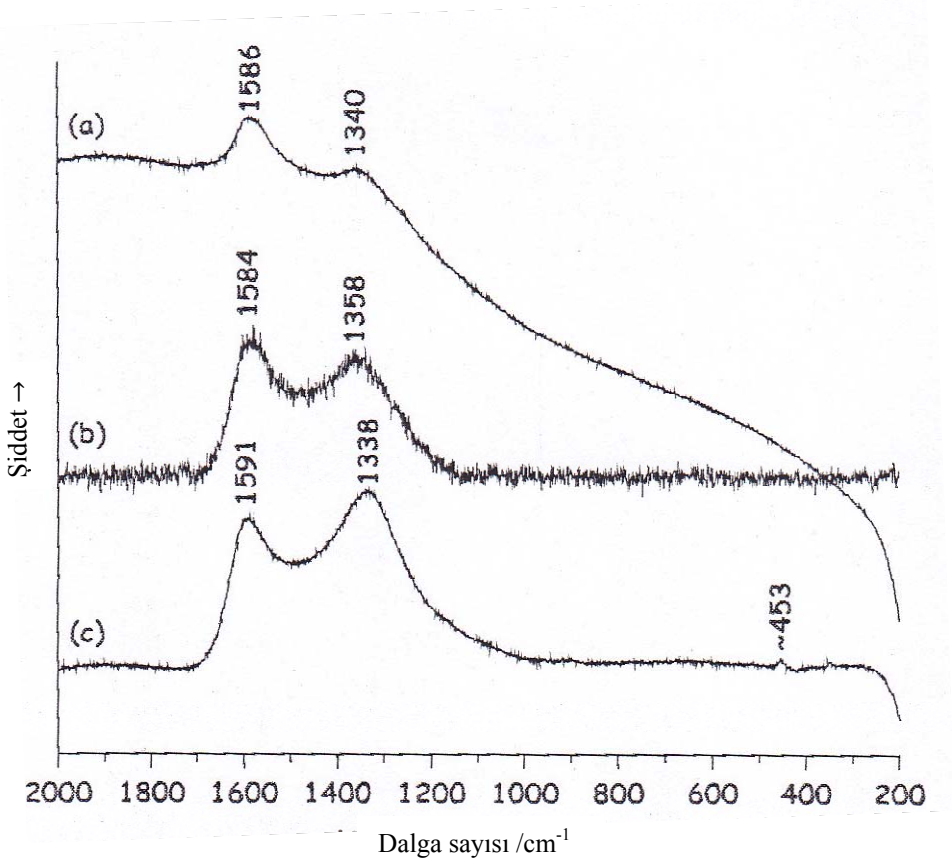
Şekil 5.6: Stewart ve Adams tarafından adlandırılan çömlek kırığı numunelerinin fotoğrafları.

Şekil 5.6'daki numuneler, tarih öncesi Güneybatı Amerika'ya özgü çömlek kırıklarıdır [Jaap van der Weerd ve ark., 2004]. Numuneler Raman ve İnfrared Raman mikroskobu ile analiz edilmiştir. Numunelerin spektrumlarına bakılarak hangi maddeye ait oldukları ve siyah pigmentleri belirlenmiştir. Numunelerden A, L, C ve GW1'in Raman spektrumlarını göstereceğiz.



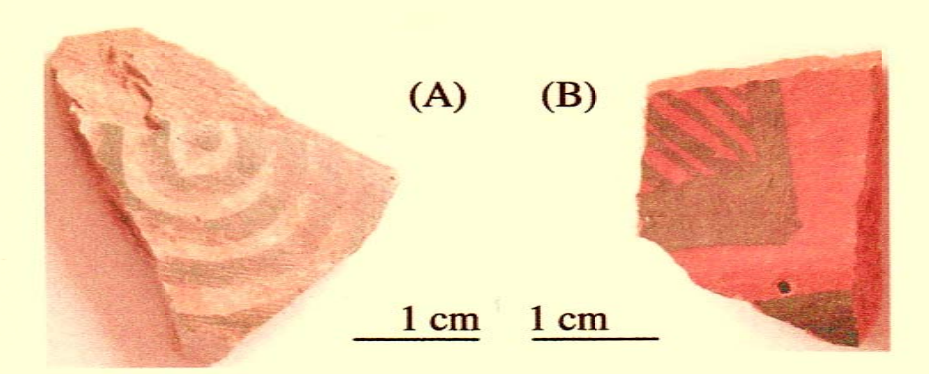
Şekil 5.7: A çömlek kırığının Raman analizinden sonuçlar. Siyah boyanmış alanlar (b ve c, zemini düzeltilmiş ve işlenmiş) maghemite (γ- Fe_2O_3) yorulabilir özellikler gösterirken boyanmamış yüzey (a), geniş bantlı florışımı zemini üzerinde Raman ve florışımı bandları verir(Jaap van der Weerd ve ark., 2004).

Şekil 5.7'de A çömlek kırığının Raman spektrumları gösterilmektedir. Şekil (a) boyanmamış beyaz alandan elde edilen spektrum, (b) ve (c) siyah alandan elde edilen spektrumu gösterir. Siyah boyanmış alanlar maghemit (γ- Fe_2O_3) olarak yorumlanmıştır.



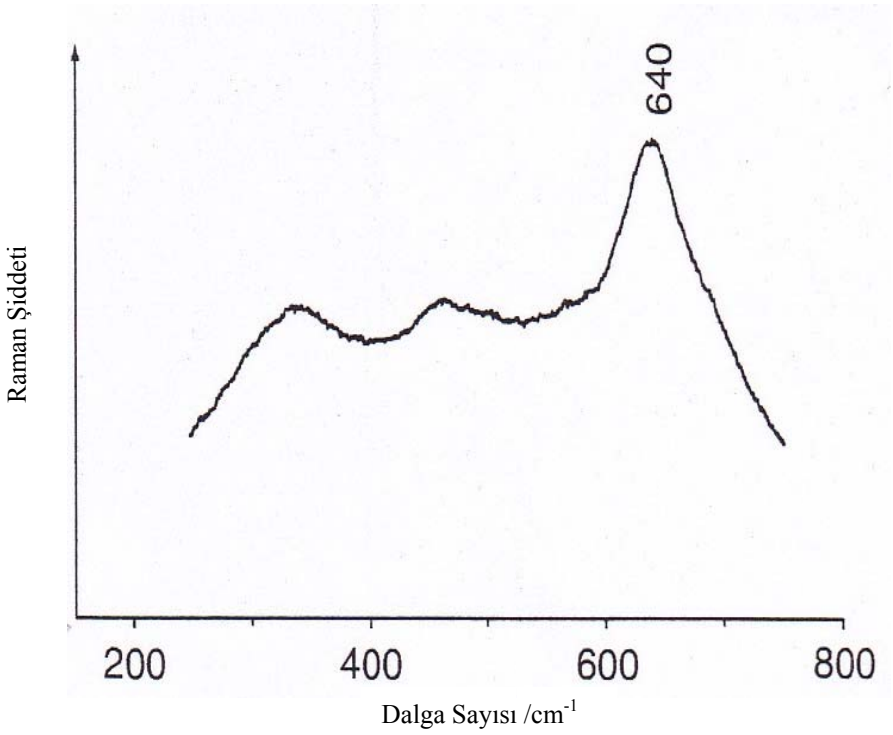
Şekil 5.8: (a) çömlek kırığı L, (b) çömlek kırığı C ve (c) modern kopya çömlek kırığı GW1'de karbon bulunan boyanın Raman spektrumları. (b) ve (c) spektrumlarında özelliksiz flor ışımı zeminleri, belirginlik için çıkarılmıştır(Jaap van der Weerd ve ark., 2004).

Şekil 5.8'de L, C ve modern kopya çömlek kırığı GW1'in Raman spektrumları gösterilmiştir (sırasıyla (a), (b) ve (c) spektrumları). Bu çömlek kırıklarının üzerindeki boyalarda karbon bulunmaktadır ve siyahla boyanmış alanlar düzensiz dağılmış grafit mineraline yorumlanmıştır.



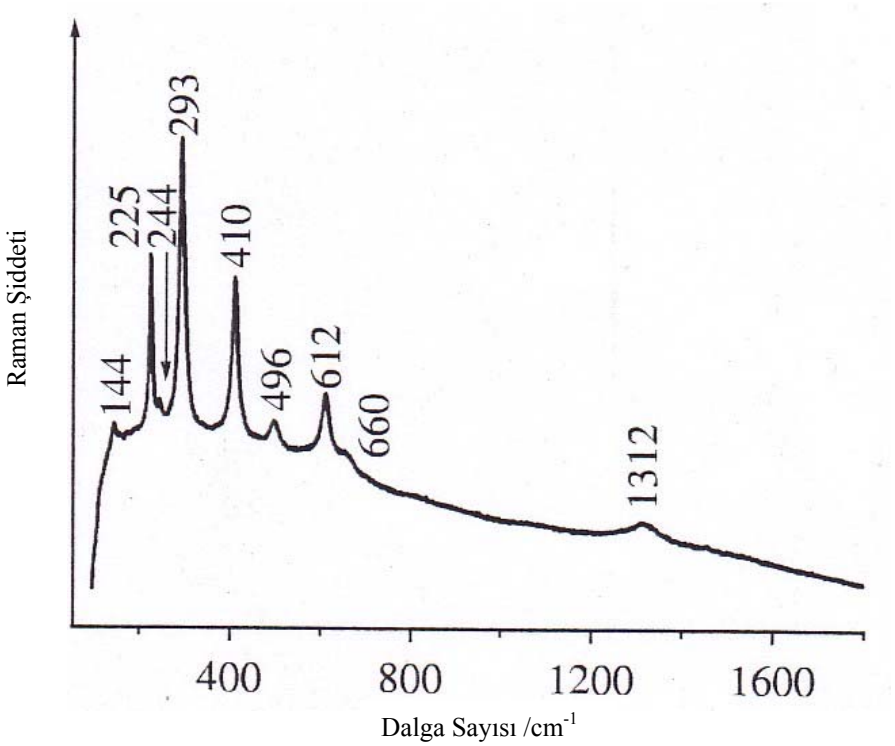
Şekil 5.9: (n.170) beyaz üzerinde siyah (A) ve (n.174) kırmızı üzerinde siyah (B) çömlek kırıklarının fotoğrafları.

Şekil 5.9'daki numuneler tarih öncesi Anasazi seramikleridir ve mikro Raman spektroskopisi ile incelenmiştir [Striova ve ark., 2006]. Örnek olarak, (n.174) kırmızı üzerinde siyah (B) çömlek kırığını göstereceğiz.



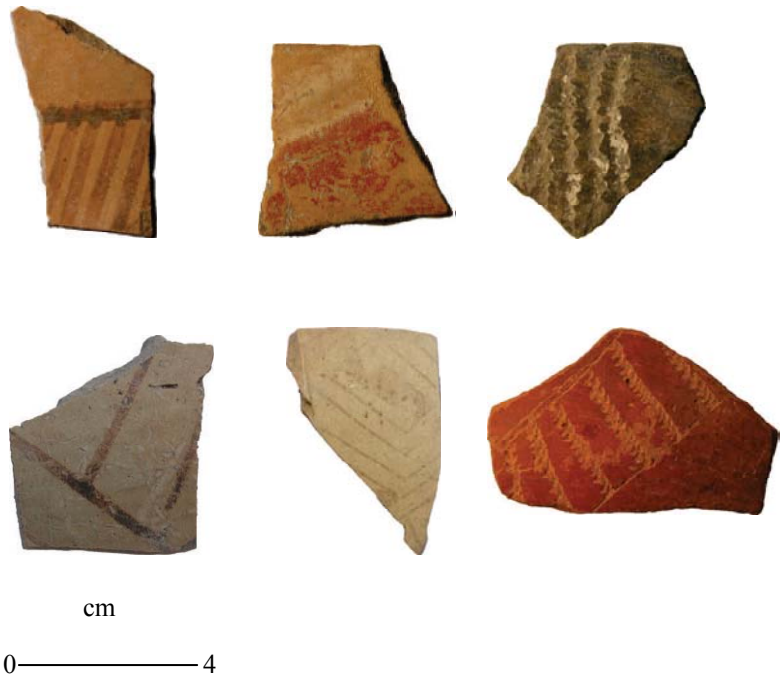
Şekil 5.10: n.174 numunesinden elde edilen mangenez bulunan pigmentin Raman spektrumu (Striova ve ark., 2006).

Şekil 5.10'da n.174 (B) numunesinden elde edilen mangenez bulunan pigmentin Raman spektrumu gösterilmiştir (Mangenez siyah pigment içermektedir).



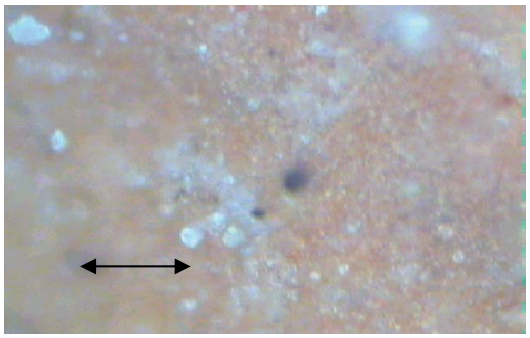
Şekil 5.11: Seramik kırıntısının (numune n.174) kırmızı alanının Raman spektrumu (Striova ve ark., 2006).

Şekil 5.11'de numune n.174 (B)'nin kırmızı alanının Raman spektrumu gösterilmiştir. Burada kırmızı alan hematit (α-Fe_2O_3) olarak yorumlanmıştır.

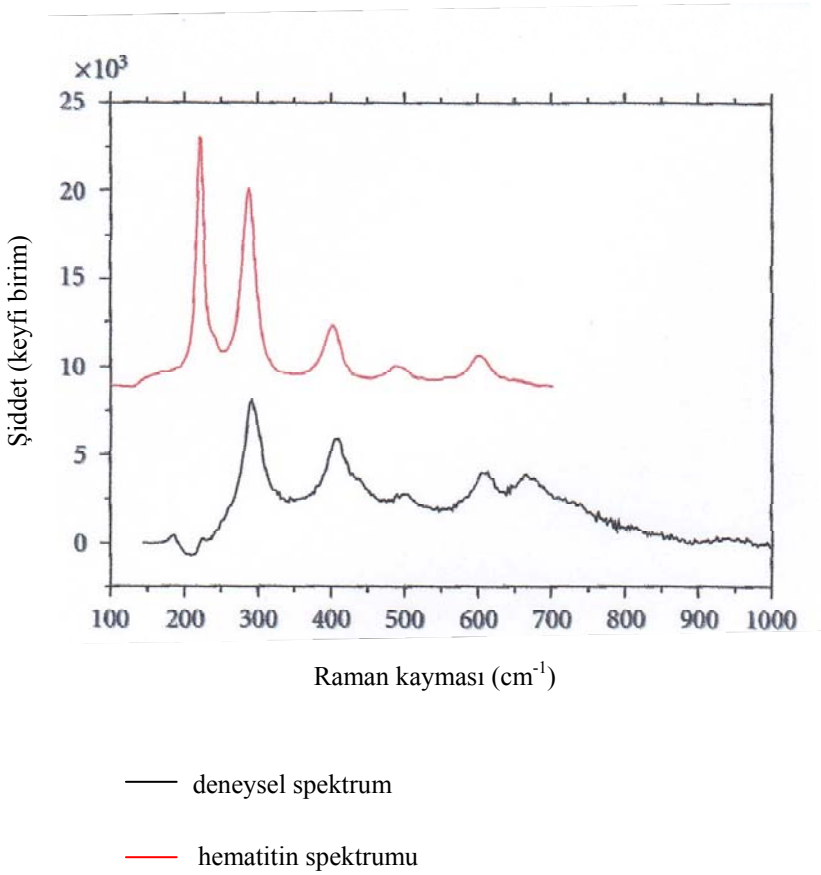


Şekil 5.12: Analiz edilmiş çömlek kırıklarından bazıları (saat yönünde TR06-TR13-TR03-TR05-TR15-TR09)

Trasano alanından gelen dekore edilmiş çömlek kırıklarının on beş türü analiz edilmiştir [Angeli ve ark., 2006]. Trasano alanı, Masseria Trasano (Matera, İtalya) yakınında yer almaktadır ve 1984'ten 1991'e kadar sistematik olarak kazılmıştır.

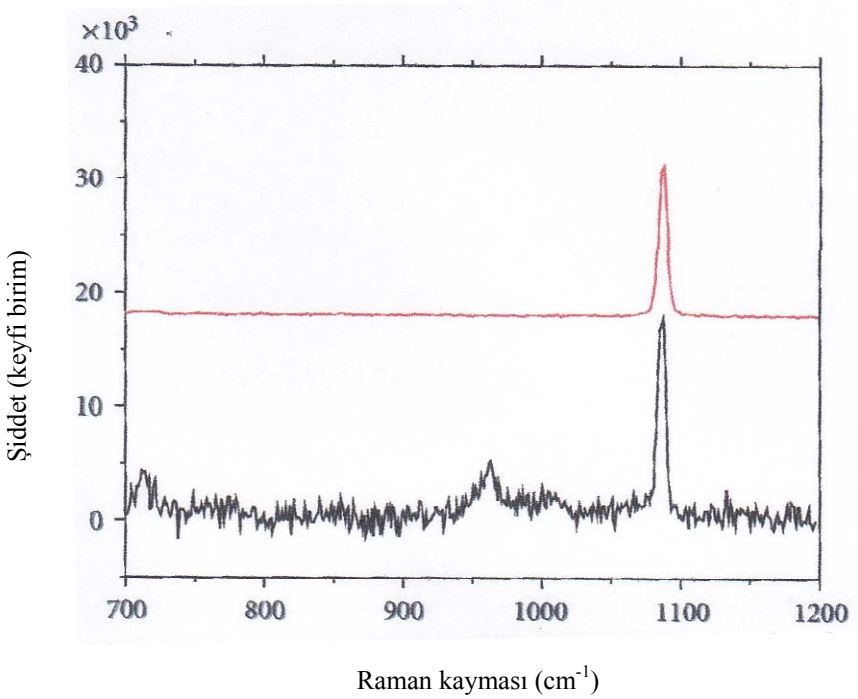


Şekil 5.13: TR01numunesinin mikroskop görüntüsü (200 μm).



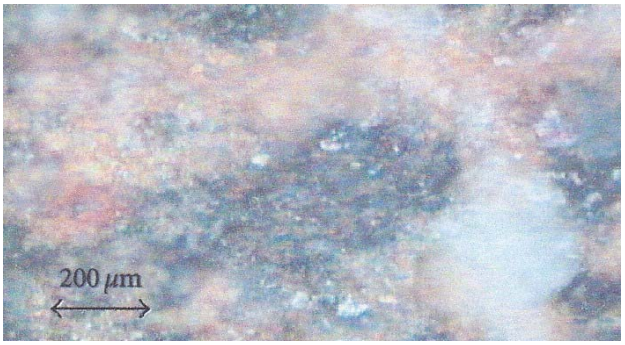
Şekil 5.14: Kırmızı bölgenin Raman spektrumu (numune TR01).

Şekil 5.14'te kırmızı bölgeden elde edilen bir spektrum gösterilmektedir. Bu spektrum hematite (kırmızı pigment) karşılık gelmektedir. UCL veri tabanları ile karşılaştırılmıştır. 224 cm^{-1}, 291 cm^{-1}, 407 cm^{-1} ve 610 cm^{-1}'de pikler vardır, fakat 224 cm^{-1}'deki pik çentik filtreden dolayı görünmemektedir.

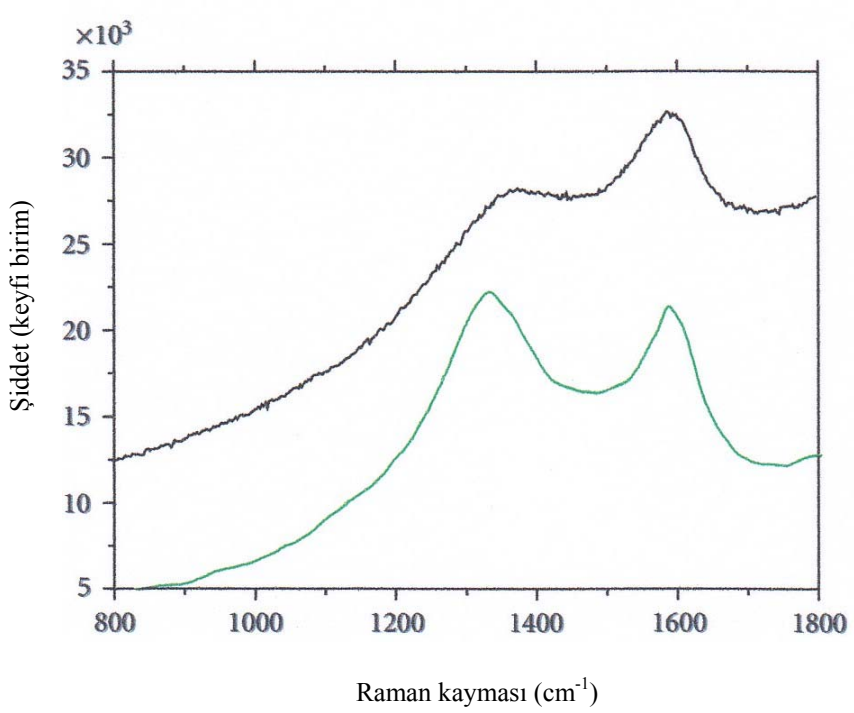


Şekil 5.15: Kalsitin Raman spektrumu (numune TR06)

Şekil 5.15'deki Raman spektrumu TR06 yüzeyinden elde edilmiştir ve kalsitin (beyaz pigment) spektrumuna karşılık gelmektedir. Karakteristik çizgi 1088 cm^{-1} civarındadır.



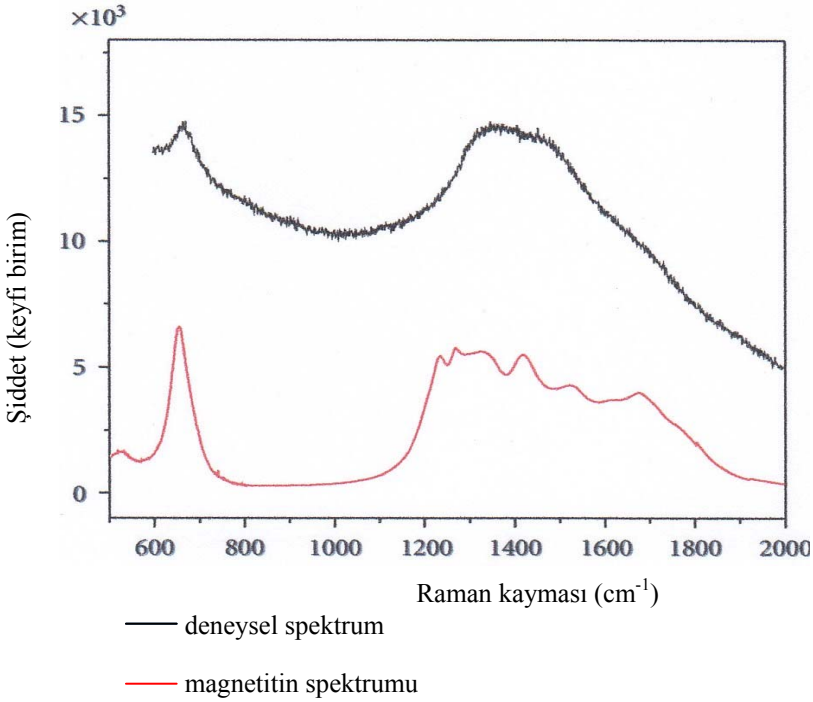
Şekil 5.16: TR03 numunesinin mikroskop görüntüsü.



Şekil 5.17: Koyu bölgenin Raman spektrumu (numune TR03)

Şekil 5.16'da çalışılan yüzeylerden birinin mikroskop görüntüsü gösterilmiştir. Elde edilen spektrumların bazıları şekil 5.17 ve 5.18'de gösterilmiştir.

İlk spektrumda 1325 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1}'de karbon siyahının tipik bantları mevcuttur. TR05 numunesinin spektrumunda 625 cm^{-1}'de karakteristik magnetit (siyah pigment) Raman çizgisidir. Şekil 5.18'de Raman spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 5.18: Koyu bölgenin Raman spektrumu (numune TR05)

Tablo 5.1, 5.2 ve 5.3'te siyah, kırmızı ve beyaz pigmentlerin Raman dalga sayısının (cm^{-1}) çalışma ve literatür ile karşılaştırılması gösterilmektedir.

Tablo 5.1: Siyah pigmentlerden elde edilen Raman dalga sayısı (cm^{-1}).

Siyah pigment Raman dalga sayısı (cm^{-1})					
	Çalışmada	Angeli vd	Smith vd	Striova vd	Van der Weerd vd
Magnetit (Fe_3O_4)	300				
	500				
	670, 672	625	676		
Maghemit (γ-Fe_2O_3)			316	317	316
			508	500	505
			702	700	706
Karbon			453		
		1325	1350,1358	1330	
			1385		
		1580		1600	

Tablo 5.2: Kırmızı pigmentten elde edilen Raman dalga sayısı (cm^{-1}).

Kırmızı pigment Raman dalga sayısı (cm^{-1})			
	Çalışmada	Angeli vd	Striova vd
Hematit (Fe_2O_3)			144
		224	225
			244
	290	291	293
	408	407	410
	490		496
	604	610	612
	661		660
	1302		1312

Tablo 5.3: Beyaz pigmentten elde edilen Raman dalga sayısı (cm^{-1}).

Beyaz pigment Raman dalga sayısı (cm^{-1})								
	Çalışmada	Angeli vd	Smith vd	Striova vd	Porto vd	Prolabo	Nakamoto	Oshaka vd
Kalsit ($CaCO_3$)					154			
			280		281			
			712		712		714	
		1088	1087		1086		1087	
							1432	
Anataz-TiO_2						143		144
				194		195		197
	397			394		393		399
	517			514		514		513, 519
	640			637		636		639

6.TARTIŞMA VE SONUÇ

1.Aktinolit mineralinin deneysel Raman titreşimlerini 201, 281, 337, 380, 394, 408, 566, 590, 674, 678, 915 ve 1020 cm^{-1} bulduk. Magnetit mineralinin deneysel Raman titreşimlerini 300, 500, 670 ve 672 cm^{-1} bulduk. Ayrıca magnetit mineralinin titreşim işaretlemeleri ve frekanslarını bulurken Hartree-Fock(HF) yöntemini ve 6-31G(d) baz setini kullandık. Sistemin çizimi, titreşim işaretlemelerinin belirlenmesi ve spektrum çizimi GaussView 5.0.8 **[A]** paket program ile yapıldı. Teorik hesaplama Gaussian 09.A1 **[X]** programı ile linux tabanlı paralel bilgisayarda yapıldı. N atom sayısı olmak üzere açılı sistemlerde 3N-6 titreşim olduğundan magnetit molekülü için de (N=7) 15 titreşim vardır. Deneyde bu titreşimlerden sadece dördü gözlendi. Bu deneyin yapıldığı ortamdan ve filtrelerden kaynaklanabilir. Deneyde magnetitin frekansları olan 300, 500, 670 ve 672 cm^{-1} sırasıyla 0.037, 0.062, 0.083 ve 0.085 eV'luk enerjilere karşılık gelmektedir. Bu enerjiler, magnetitin elektronik bant yapısında 0 eV ile 1eV aralığına karşılık geldi. Raman titreşimleri de düşük enerji aralıklarında gözleniyordu.

2.TiO_2 nano malzemesinin deneysel Raman titreşimlerini 397, 517 ve 640 cm^{-1} bulduk. Raman titreşim değerlerini daha önce yapılanlar ile karşılaştırdık. TiO_2 nano parçacıkları duvar boyasında nano boyutlu olduğundan bantlar yüksek frekanslara kaymıştır. $MgSO_4$ ve $CaCO_3$ tuz karışımının iki boyutlu taramasına bakıldığında multi domen bir yapı gözlendi (985 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1}'de sırasıyla SO_4^{2-} ve CO_3^{2-}).

3.Saf GaSe ve $x = 0.02$ karışık bileşiğinin spektrumları lazer çizgisinden maviye kaymış kuvvetli fotolüminesans sinyalleri gösterdi fakat bu sinyaller daha yüksek kükürt miktarları için ortaya çıkmadı. S'ün kütlesi Se'un kütlesinden düşük olduğundan S arttıkça kütle azaldı ve frekans arttı. Tabakalar içi kovalent bağ bulunduğundan kuvvet sabiti büyüktür ve bu da frekansın artmasına neden olur. S bileşimi arttıkça pik genişliği ve geçiş enerjisi arttı, enerjide maviye doğru kayma gözlendi. ε fazından β fazına geçiş gözlendi. $0<x<1$ aralığında ε-β faz karışımı olduğundan multi domen yapı gözlendi(ε-GaSe, β-GaS). S bileşimi artıkça pik kaymalarının nedeni kristalin yapısında meydana gelen değişikliklere bağlandı. Çünkü ε fazından β fazına geçiş gözlendi. "Frekansın artması kristalin büyütülmesi sırasında meydana gelen kusurlara ve kristal üzerindeki

mekanik baskılamaya da bağlıdır". S bileşiminin artmasıyla şiddet yani amplitüd artar. Aynı zamanda anharmonizm yani fononların amplitüd azalma hızı artar.

4.Siyah pigmentin Fe_3O_4 magnetiti olduğu, kırmızı pigmentin ise α-Fe_2O_3 hematiti olduğu bulundu. Magnetit ve hematitin Raman spektrumlarını diğer arkeolojik çalışmalarla karşılaştırdığımıza spektrumlar arasında biraz farklılık olduğu gözlendi. Bu da çömlek kırıntılarının bulunduğu coğrafyaya, orada kullanılan kile, farklı pişirme sıcaklıklarına ve seramik fırın ortamlarına bağlandı.

KAYNAKLAR

[A] Dennington R.D., Keith T. A., Millam J. M., GaussView 5.0.8, Gaussian Inc., 2008.
Abay, B., Güder, H.S., Yoğurtçu, Y.K. 1999. Urbach-Martienssen's Tails in Layered Semiconductor GaSe. Sol. Stat. Commun.,112:489-494.

Abdullaev G., Allakhverdiev K., Kulevskii L., Prokhorov A., Salaev E., Savel′ev A. and Smirnov V., (1975). Parametric Conversion of Infrared Radiation in a GaSe Crystal, Sov. J. Quantum Electron., 2, 1228-33.

Abdullaev G., Kulevskii L., Prokhorov A., Savel′ev A., Salaev E. and Smirnov V., (1972). GaSe, a New Effective Material for Nonlinear Optics, Sov. Phys-JETP Lett., 16, 90-2.

Allakhverdiev K.R., Salaev E.Y., Tagyev M.M., Babaev S.S., Genzel L., Solid State Commun. 59 (1986) 133.

Alllakhverdıev K., Baykara T., Ellialtıoğlu Ş., Hashimzade F., Huseinova D., Kawamura K., Kaya A., Kulibekov (Gulubayov) A., Onari S., Lattice Vibrations of Pure and Doped GaSe, Mater. Res. Bull., 41, 751-63, (2006).

Alllakhverdıev K., Ismailov N., Salaeva Z., Mikailov F., Gulubayov A., Mamedov T., and Babaev S., (2002). Reflective Light Modulator Based on ε- GaSe Crystal, Appl. Opt., 41, No1, 148-53.

Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto (1978).

Alpert, N.L., Keiser, W.E.,and Szymanski, H.A., 1964. IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum Press, , New York, 379 p.

Angeli L., Arias C., Cristoforetti G., Fabbri C., Legnaioli S., Palleschi V., Radi G., Salvetti A. and Tognoni E., Spectroscopic Techniques Applied to the Study of Italian Painted Neolithic Potteries, Volume 2006, Article ID 61607, 7 pages.

Bağlayan Ö. 2008 Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

Banwell, C.N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 3 nd. ed., McGraw-Hill, London (1983).

Banwell, C.N., Fundamentals of molecular spectroscopy, 4 th.ed.,McGraw-Hill, London (1994).

Baver, H.H., Christian, G.D., and O' Reilly, J.E., "İnstrümental analysis", Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto (1978).

Beiser, A., "Modern Fiziğin Kavramları", İstanbul, Aralık (1997).

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

Bischoff W.D., Sharma S.K. and Mackenzie F.T., Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study, American Mineralogist, Volume 70, pages 581-589, 1985.

Braniden, B.H., and Joachim, C.J., Physics of Atom and Molecules Longman, London (1983).

Chang, R., Basic principles of spectroscopy, McGraw-Hill, New York, (1971).

Chaplin T. D., Clark R. J. H.: In Focus 3, 88 (2006).

Chen X., and Mao S.S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, Chem. Rev., 2007, 107 (7), 2891-2959.

Chien-Lung Teng, Investigation of Electrodeposited Magnetite Films: Formation and Characterization, Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy of Imperial College London 2008.

Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Kim, S. B. Vib. Spectrosc. 2005, 37, 33.

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.

Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, USA, (1990).

Crowfoot J.M., Crowfoot G.M., Kenyon K.: The Objects From Samaria, Pottery Hellenistic and Later, Samaria-Sebaste 3 Chap. IX, p.248-249, fig. 49:12, London 1957.
Cullity B.D., 1967. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Comp. Inc., Reading, Massachusetts, Vol 2, 29-54.

Cullity B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publis. Comp. London, 287-310.

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.

Erciyes Üniversitesi yayınları, No: 96, Kayseri, Türkiye (1996).

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

Fernelıus N., (1994). Properties of Gallium Selenide Single Crystals, Progr. Cryst.l Growth and Character. Mater., 28, 275-353.

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

Gasanly N. and Aydinli A., Low-Temperature Raman Scattering Spectra of $GaSe_xS_{1-x}$ Layered Mixed Crystals., Cryst. Res. Technol., 37, 1011-17, (2002).

Gauthier M., A. Polian, Besson J.M., Chevy A., Phys. Rev. B 40 (1989) 3837.

Georgiev M., Marinova D., Stoilova D., Infrared Spectroscopic Study Of Tutton Compounds. I. Vibrational Behavior of SO_4^{-2} Ions Included In $Me_2'Me''(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (*Me*'= K, NH_4^+; *Me*''= Mg, Co, Ni, Cu, Zn), Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 45, 1, 2010, 75-82.

Gopal N.O., Narasimhulu K.V., Rao J.L., EPR, optical, infrared and Raman spectral studies of Actinolite mineral, Spectrochimica Acta Part A 60 (2004) 2441–2448.

Gündüz, T., " İnstrümental Analiz", Gazi kitapevi, Ankara, Türkiye (1999).

Gupta S. K., Desai R., Jha$ P. K., Sahoo S. P. and Kirin D., Titanium dioxide synthesized using titanium chloride: Size effect study using Raman and Photoluminescence, Ruđer Bošković Institute Bijenička Cesta 54, P.O.B. 180, HR-10002 Zagreb, Croatia.

Hardwick L. J., Holzapfel M., Novak P., Dupont L., Baudrin E., Electrochemical lithium insertion into anatase-type TiO_2: An in situ Raman microscopy investigation, Electrochimica Acta 52 (2007) 5357–5367.

Herzberg, G., Molecular spectra and molecular structure Part II, D. Van Nostrand Company, New York, (1956).

Ho C.H. , Huang K.W., Visible luminescence and structural property of $GaSe_{1-x}S_x$ ($0 \leq x \leq 1$) series layered crystals, Solid State Communications 136 (2005) 591–594.
Hoff R., Irwin J. and Lieth R., Raman Scattering in GaSe, Can. J. Phys., 53, 1606-14, (1975).

Hoff R.M., Irwin J.C., Phys. Rev. B 10 (1974) 3464.

Irwin J.C., Hoff R.M., Clayman B.P., Bromley R.A., Solid State Commun. 13 (1973) 1531.

Iwamoto, T., "Past, present and future of the clathrates inclusion compounds built of cyanometallate hosts", J. İncl. Phenom. Md. Recognit. Chem., 24, 61-132 (1996).

Iwamoto, T., "Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates", J. Mol. Struc., 75, 51-65 (1981).

Iwamura Y., Moriyama M., and Watanabe N., (1990). Anomalously Large Shift of Absorption Edge of GaSe- based Layered Crystals by Applied Electric Field, Jpn. J. Appl. Phys Lett., 29 L 975-L976.

İzgi T. 2007 Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi.

Jaap van der Weerd, Smith G. D., Firth S., Clark R.J.H., Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy, Journal of Archaeological Science 31 (2004) 1429-1437.

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

Kamimura, H., Nakao, K.,1968. Band Structure and Optical Properties of Semiconducting Layer Compounds GaS and GaSe. Journal of the Physical Society of Japan.24(6): 1313-1325.

Kapitan J., Dracınsky M., Kaminsky J., Benda L., and Bour P., Theoretical Modeling of Magnesium Ion Imprints in the Raman Scattering of Water, J. Phys. Chem. B 2010, 114, 3574–3582.

Kelly, S.; Pollak, F. H.; Tomkiewicz, M. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 2730.

Kittel, C. 1976. Introduction to Solid State Physics. Newyork. 10-45.

Kittel, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Yay., İstanbul, 428 p.

Legodi M.A., de Waal D., The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste, Dyes and Pigments 74 (2007) 161-168.

Lei, Y.; Zhang, L. D.; Fan, J. C. Chem. Phys. Lett. 2001, 338, 231.

Levine, I.N., Molecular spectroscopy, John Wiley & Sons, USA, (1975).

Makreski P., Jovanovski G., Gajovic A., Minerals from Macedonia XVII. Vibrational spectra of some common appearing amphiboles , Vibrational Spectroscopy 40 (2006) 98–109.

McCanny, J.V., Murray, R.B. 1977. The Band Structures of Gallium and Indium Selenide. J. Phys. C:Sol.State Phys., 10:1211-1222.

McCreery, R.L., Raman spectroscopy for chemical analysis, John Wiley&Sons, USA, (2000).

McHale, J., Molecular spectroscopy, Prentice Hall, New Jersey, (1999).

Miyake M., Minato I., Morikawa H., and Shin-Ichi Iwai, Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite, American Mineralogist, Volume 63, pages 506-510. 1978.

Mohanan, Kakkala, Ph.D., Vibrational spectroscopic studies of olivines, pyroxenes and amphiboles at high temperatures and pressures, University of Hawaii, 1993.

Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of İnorganic and Coordination Compounds", 4th ed., Wiley, New York, (1986).

Nakamoto, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B, John Wiley&Sons, USA,(1997).

Ölmez H., Yılmaz V.T., Anorganik Kimya, 2004, 95.

Özdeş S. 2006 Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi.

Özpozan, T., "Titreşim Spektroskopisi (IR-Raman) teori ve uygulamaları", Erciyes Üniversitesi yayınları, No: 96, Kayseri, Türkiye (1996).

Perez Leon C., and Kador L., Allakhverdiev K., Baykara T., and Kaya A., Comparison of the Layered Semiconductors GaSe, GaS, and $GaSe_{1-x}S_x$ by Raman and Photoluminescence Spectroscopy, J. Appl. Phys., 98, 103103-1 – 103103-5, (2005).

Polian A., Kunc K., and Kuhn A., Low-Frequency Lattice Vibrations of δ- GaSe Compared to ε- and γ-Polytypes, Solid State Commun., 19, 11, 1079-82, (1976).

Porto, S.P.S., Giordmaine, J.A., Damen,T.C. (1966) "Depolarization of Raman scattering in calcite" Physical Review 147, 608-611.

Rao, C., Chemical Applications of infrared spectroscopy, Academic Press Inc. New York, (1963).

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

Rowan A.D. and Patterson C.H., Hybrid density functional theory applied to magnetite: I crystal and electronic structures, School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland, November 18, 2008.

Salaev E., Allakhverdiev K., (1993). Dynamics and Static Nonlinear Effects in Layered GaSe- type Crystals, ed: Abdullaev G., Elm, Baku, Pp: 230.

Schluter M., Camassel J., Kohn S., Voitchovsky J., Shen Y., and Cohen Marvin L., Optical Properties of GaSe and GaS_xSe_{1-x} Mixed Crystals, *Phys. Rev*., B13, 3534-47, (1976).

Schluter M.,1973. Electronic properties of GaSe monocrystals. Nuovo Cimento B.13:313.

Shebanova O. N. and Peter L., Raman spectroscopic study of magnetite ($FeFe_2O_4$): a new assignment for the vibrational spectrum, Journal of Solid State Chemistry 174 (2003) 424–430.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., "Principles İnstrümental Analysis", fifth edition, (1992).

Smith, E., Dent, G., Modern Raman Spectroscopy, John Wiley&Sons, England, (2005).
Striova J., Lofrumento C., Zoppi A. and Castellucci E.M., Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman Spectroscopy, J. Raman Spectrosc. 2006; 37: 1139–1145.

Stuart, B., "Modern infrared spectroscopy", John Wiley, and Sons, Chichester, UK (1996).

Swamy, V.; Kuznetsov, A.; Dubrovinsky, L. S.; Caruso, R. A.; Shchukin, D. G.; Muddle, B. C. Phys. ReV. B 2005, 71, 184302/1.

Ulubey A., Fazlıoğlu İ., Erdoğu B., Pigment Identification in Hellenistic Ceramics from the Tuz Gölü Region of Central Anatolia by Confocal Raman Spectroscopy, 52 (3) 201-204 (2008).

Wang A., Freeman J. J., Jolliff B. L., I-Ming Chou, Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates, Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (2006) 6118–6135.

Whiffen, D.H., “Spectroscopy”, Second Edition, Longman, London (1971).

White, W.B. “The carbonate minerals” in The İnfrared Spectra of Minerals (1974) Mineralogical Society, London.
William B. White and Kenneth L. Keester, Optical absorption spectra of iron in the rock-forming silicates, The American mineralogist, vol. 51, May-June,1966.

Wilson, E.B., “Molecular vibrations”, McGraw-Hill, New York, USA (1995).

Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., Molecular vibrations, McGraw Hill, Canada, (1955).

Woodward, L.A., “Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy”, Oxford University Press, London, UK (1972).

Woodward, L.A., Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy, Oxford University Press, London, UK (1972).Wiley&Sons, USA, (2000).

Wu C.C., Ho C.H., Shen W.T., Cheng Z.H., Huang Y.S., Tiong K.K., Optical properties of $GaSe_{1-x}S_x$ series layered semiconductors grown by vertical Bridgman method, Materials Chemistry and Physics 88 (2004) 313–317.

Yoshida H., Nakashima S., Matsuishi A., Phys. Status Solidi B 59 (1973) 55.

[X] Frisch M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

http://en.wikipedia.org/wiki/Actinolite

http://rruff.info/Magnetite/R060191

http://rdrs.uaic.ro/minerals/calcite.html

http://w3.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorglab/simetri.pdf

http://en.wikipedia.org/wiki/Space group

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Kırklareli'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini sırasıyla, Kocasinan İlkokulu (Lüleburgaz/Kırklareli), Cumhuriyet Ortaokulu ve Atatürk Süper Lisesi'nde (Lüleburgaz/Kırklareli) tamamladı. 2004 yılında, Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 2008 yılında mezun oldu.

2008 yılında Trakya Üniversitesi'nde yüksek lisansa başladı.