

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Spektroskopi Nedir?

Spektroskopi, atom ya da molekül tarafından absorplanan, yayılan ya da saçılan **Elektromagnetik Radyasyonun (EMR)** ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Başlıca Spektroskopik Yöntemler ve Yöntemin Dayandığı Temeller

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	Magnetik alanda çekirdek spini
Mikrodalga Spektroskopisi	Moleküllerin dönmesi
Elektron Spin Rezonans (ESR)	Magnetik alanda ortaklanmamış elektron spini
Infrared (IR) ve Raman Spektroskopisi	Moleküllerin dönmesi Moleküllerin titreşimi Elektronik geçişler
UV (Ultraviyole)-Görünür Bölge (VIS) Spektroskopisi	Elektronik geçişler
X-ışınları Spektroskopisi	X-ışınının atomik tabakalardan kırınımı ve yansması

Spektroskopik Yöntemler Nerelelerde Kullanılır?

- Moleküler yapının aydınlatılması
- Elementel analizinin yapılması
- Nicel analiz

INFRARED SPEKTROSKOPİSİ

IR spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır.

Yakın IR ve IR bölgesi

2500-25000 nm dalga boyu

4000-400 cm^{-1} dalga sayısı

aralığını tarar.



IR ışınları moleküller içindeki

-Titreşim

-Dönme enerji seviyelerini değiştiriler

Bu geçişlerin enerjisi elektronik geçişlerin enerjisinden daha düşüktür.

Bir molekül genel olarak üç türlü hareket yapar

1. Titreşim hareketi
2. Ağırlık merkezi etrafında dönme (rotasyon) hareketi
3. Çizgisel (translasyon) hareketi

Titreşim hareketi

a. Gerilme (esneme) ya da bağ açısını değiştirmeyen titreşimler

-simetrik

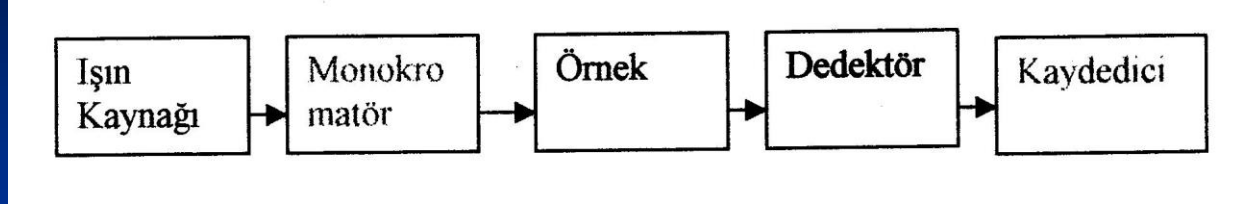
-asimetrik

b. Eğilme ya da bağ açısını değiştiren titreşimler

- Kağıt düzleminde olan titreşimler**
- Uzayda olan titreşimler**

Çok atomlu moleküllerde titreşimlerin hepsi var

Infrared Cihazı



1) Işın Kaynağı:

Siyah cisim – Nerst çubuğu (toryum oksit, seryum oksit, zirkonyum oksit gibi toprak oksitlerinin iyi bir bağlayıcı ile pişirilmesi sonucu elde edilir.

-Glober çubuğu (silisyum karbürden yapılmıştır)

2) Monokromatörler

- Kuars prizmalar
- NaCl prizmalar
- CaF₂ prizmalar
- Kristal KBr prizmalar
- Sezyum bromür prizmalar

3) Dedektörler

Termal dedektörler

- Termoçiftler (ısı enerjisinin ölçümüne dayanır)
- Golay cihazı (Xe gazı içeren özel kaplar, duyarlı bir gaz termometresidir.)
- Bolometreler (IR bölgesinde ışınların gücünü direncin sıcaklıkla değişimini ölçen cihazlardır)

Fotoiletken dedektörler

Kristalin germanyum, kurşun sülfür gibi yarı iletken maddelerden yapılır.

4) Işın demeti kesiciler

5) Işın demeti şiddetini ayarlayıcılar

6) Yazıcı

RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Hintli fizikçi Chandrasekhara Venkata Raman , 1928 yılında belirli moleküllerce saçılan ışının bir kısmının dalga boyunun gelen ışığın dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu değişimin moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu.

1930 yılında C.V. Raman Nobel ödülü aldı.

C.V. Raman, bu olgunun spektroskopik amaçlı kullanılabileceğini saptadı.

Raman ve IR Spektroskopilerinin Karşılaştırılması

Özellik	Raman Spektroskopisi	IR Spektroskopisi
Olgu	Saçılma Kutuplanabilirlik	Soğurum Dipol moment
Bilgi	Daha temiz spektrumlar	Temiz spektrumlar
İncelenen	Organik ve inorganik	Organik ve inorganik
Numune Hazırlama	Yok, temassız	KBr pellet
Numune Hali	Herhangi bir evre	Herhangi bir evre
Cam Vialler	Sorunsuz	Camla girişim
Su	Sorunsuz	Suyla girişim
Uzaktan Tahlil	Yüzlerce metreden mümkün	Sınırlı

Saçılma: Bir ışının, yol aldığı ortamdaki bir engele çarparak yörüngesinden sapması

Esnek Saçılma: Fotonun enerjisi değişmez. Rayleigh, Mie ya da Tyndall Saçılmalar.

Boyutları dalga boyundan önemli ölçüde daha küçük olan molekül veya molekül yığınlarının oluşturduğu saçılmaya *Rayleigh saçılması* adı verilir;

Rayleigh saçılmasının her gün görülen sonuçlarından birisi, görünen spektrumda kısa dalga boylarının daha çok saçılmasından oluşan mavi gök rengidir.



- **Esnek-olmayan Saçılma:** Farklı enerjide foton oluşur. Raman saçılması, Brillouin saçılması ve Dopler etkisi

Raman Saçılması: Raman saçılmasının, diğer saçılma türlerinden farkı saçılan ışının bir bölümünün kuvantlaşmış frekans değişimlerine uğramasıdır.

Moleküllerden saçılan ışığın çok küçük bir kısmının dalga boyu gelen ışığın dalga boyundan farklıdır ve dalga boyundaki bu değişim moleküllerin kimyasal yapısına bağlıdır

Raman Saçılması

Raman saçılması üç aşamalı, esnek olmayan bir süreçtir.

1 Elektron, fotonla etkileşerek zemin durumundan iletkenlik bandına yükselir

2 Uyarılmış elektron, bir fonon yayınlayarak (Stokes kayması) ya da soğurarak (anti-Stokes kayması) saçılır

3 Elektron, bir foton yayınlayarak zemin durumuna geri döner

■ Raman spektrofotometreleri

Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle **lazerler** kullanılmaktadır.

Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur.

- (ışın) **lazer kaynağı**,
- **numune aydınlatma sistemi** ve
- uygun bir **spektrometre**.

Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir.

Işın Kaynakları

■ Gaz lazerler

He/Ne, Ar⁺ veya Kr⁺ iyon lazerler, CO₂ veya N₂ ortamlı lazerler, eksimer lazerler(He, F ile Ar veya Xe gazlarından birinin karışımı ile elde edilir.)

■ Boyar madde lazerler

■ Yarı iletken Diyod lazerler

Örnek ışınlama sistemi

Örnek hazırlanması oldukça kolaydır. Cam malzeme kullanılabilir. Lazer kaynağı örneğin küçük bir alanına kolayca odaklanabilir.

- Sıvı ve katı örnekler az miktarda bile kolayca analiz edilir.
- Sulu çözeltiler de Raman spektroskopisiyle analiz edilebilir.
- Monokromatör olarak optik ağı kullanılır.
- Dedektör olarak, Fotoçoğaltıcı tüp veya CCD(Yük-eşleşmiş dedektör) dedektör kullanılır.

- Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir.
- Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır.
- Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir.

Raman Spektroskopisinin Uygulamalar

Geleneksel Analitik Kimya

Nanomalzemelerin Nicel/Nitel Tahlilleri

Malzeme Bilimi ve Mineroloji/Gemoloji

Adli Bilimler

Uzaktan Tahlil

Tbbi Uygulamalar

TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) Analizi

- TEM, örnek ile etkileşen elektronların kırınımına uğraması veya saçılması ile örnek hakkında kimyasal ve topografik bilgi edinilmesini sağlayan bir analiz yöntemidir
- TEM incelemeleri için örnek hazırlama işlemi zahmetlidir ve önemli bir aşamadır.
- Elektronların dalga boyu, ışığınkine göre çok küçük olduğu için TEM'den elde edilen çözünürlük ışık mikroskobuna göre çok daha büyüktür. TEM ile yapıların daha ayrıntılı olarak görüntülenmesi mümkündür.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Örnek elektron bombardımanına maruz bırakılır ve **geri yansıyan elektronlar/ikincil elektronlar** (esnek olmayan çarpışma sonucu oluşan) **/x-ışını** incelenir.

Karşılaştırma

SEM

Hacimsel örnekler için yüksek çözünürlük sağlanır (örneği inceltmeye gerek yoktur).

genel çalışma aralığı (araştırma için geliştirilen cihazlarda $<10 \text{ \AA}$): $20-50 \text{ \AA}$

Alan derinliği (depth of field) sayesinde örneğin 3D görüntülenmesi mümkündür.

TEM

İnce örnekler için yüksek çözünürlük sağlanır.

genel çalışma aralığı: $1.2-1.5 \text{ \AA}$

Örneğin 3D görüntülenmesi mümkün değildir.

Kristalografik/yapısal bilgi elde edilebilir