

ADLI KİMYADA
RAMAN
SPEKTROSKOPİSİ

RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

- Raman spektroskopisinin temellerini 1928 yılında Hintli bilim adamı **C.V. Raman** atmış ve bu buluşundan dolayı 1931 Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır.
- Şiddetli monokromatik bir ışın ile etkileşen moleküller, ışığı absorplamıyorlarsa **ışık saçılmasına** (yön değiştirme) neden olurlar.

Işık madde etkileşmesi iki şekilde olur: Elastik ve elastik olmayan saçılmalar.

- Elastik saçılmada saçılan ışın enerjisi gelen ışın enerjisi ile aynıdır. Bu tür saçılmalar **Rayleigh Saçılması** olarak adlandırılır.
- Elastik olmayan durumda ise enerji fazla veya az olabilir. Bu tür saçılmalar da **Raman Saçılması** olarak adlandırılır.

Işının Saçılması

- Işının madde içerisindeki parçacıklar (atom, iyon veya moleküller) tarafından bir anlık tutulması ve sonra bırakılmasına **saçılma** denir.

3 çeşit saçılma vardır:

- Tyndall Saçılması
- Rayleigh Saçılması
- Raman Saçılması

- **Tyndall Saçılması:** Tyndall saçılması bir süspansiyondaki kolloitler tarafından ışığın saçılmasıdır.
- **Rayleigh Saçılması:** Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demetiyle etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh Saçılması denir.
- **Raman Saçılması:** Elastik saçılma olayının yanısıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayına ise Raman Saçılması denir.

Raman spektrumu şunları içerir;

- Rayleigh saçılmasına ait pik (uyarılma ile aynı dalga boyunda, yüksek şiddetli)
- Stokes kayması (saçılması) ile ilgili bir seri pik (Daha uzun dalga boyunda, yani düşük enerjilerde, düşük frekanslı, daha şiddetli)
- Anti-stokes kayması (saçılması) ile ilgili bir seri pik (Daha kısa dalga boyunda, daha yüksek enerjili, daha yüksek frekanslı, az şiddetli)

- Bir molekülün Raman saçılması yapması için etkileşme sırasında polaritesinde değişim olması (dipol momentinde değil) gerekir.
- Sonuçta molekülün polarizlenebilirliğinde net bir değişim olması gerekir. Buna göre IR inaktif olan maddeler, Raman aktif olabilirler.

Raman ve IR'de simetrik ve asimetric gerilimlerin karşılaştırılması

- **Simetrik titreşim:** Birim alandaki yük dağılımını değiştiği için Raman aktiftir.

- **Asimetrik titreşim:** Birim alandaki yük dağılımını değişmediği için IR aktiftir.

CO₂'in IR ve Raman Spektrumu:

- Bir molekülün Raman aktif olabilmesi için bir bağın polarlanabilme yeteneği iki çekirdek arasındaki uzaklıkla değişmesi gerekir.

- **IR absorpsiyonunda ise molekül titreşirken dipol momentin yani yük dağılımının değişmesi gereklidir.**

CİHAZ

Raman spektroskopisinde kullanılan cihaz, floresans spektroskopisinde kullanılanlara çok benzer.

Işın kaynağı:

- Raman saçılmasının şiddeti az olduğu için uyarma kaynağından çıkan ışının şiddetli olması gerekir.
- Ayrıca spektrumun karışık bir hal almaması için kaynaktan çıkan ışın da **monokromatik** olmalıdır. Bunun için şiddetli ışın yayan lambalar kullanılabilir, fakat monokromatör kullanılıncaya şiddetleri azalır.

- Bu yüzden Raman spektroskopisinde en uygun ışın kaynağı oldukça dar dalga boylarında ya da tek bir dalga boyunda ışıma yapan **lazerlerdir**.

Ar⁺ iyonu: 488,0 – 514,5 nm

Kr⁺ İyonu: 530,9 – 647,1 nm

He-Ne: 632,8 nm

Diyot lazerler: 782 - 830 nm

Dedektör:

- Günümüzde dedektör olarak, soğutmalı CCD (charge coupled device-yük eşleşmiş cihaz) dedektörler kullanılmaktadır.

AVANTAJLARI:

1. Maddenin her üç hali içinde uygulanabilir.
2. Hiçbir numune hazırlama işlemine gerek yoktur.
3. Her bir maddeden elde edilen spektrum benzersiz olduğu için maddelerin tanınması için kullanılabilir.
4. Molekül üzerinde bozucu etkisi yoktur.
5. Vakum ortamında çalışmayı gerektirmez.
6. Kısa zaman aralıklarında Raman spektrumları kaydedilebilir.
7. Sulu ortamlarda spektrumlar kolayca kaydedilebilir. IR de bu özellik yoktur.
8. Cam kaplar kullanılabilir. (Normal Raman)
9. Fiber optik kablolar kullanılarak spektrum alınabilir.
10. Hızlı analiz sağlar.

DEZAVANTAJLARI:

- Metaller ve alaşımlar için kullanılamaz.
- Raman etkisi çok zayıftır. Bu yüzden düşük duyarlığa sahiptir, bu durumda düşük konsantrasyondaki numune spektrumu alımında zorluk yaşanır. Bunun için Rezonans Raman tekniği daha uygundur.
- Bazı maddelerin floresans özelliği, spektrum almayı engelleyebilir.
- Renkli numuneler Lazer ışığını absorplar ve yanar.
- Pahalıdır.

Analitik Uygulamalar

- Raman spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Raman spektroskopisi ile daha çok **kalitatif** analiz yapılır. Kantitatif uygulama hemen hemen hiç yoktur.
- Raman spektroskopisinde piklerin şiddeti polarizlenme hızları ile orantılı olduğundan IR'de pik vermeyen fonksiyonel gruplar, Raman'da pik verebilirler.
- Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz kolaylaşır.

- CS₂, CCl₄, CHCl₃ gibi organik çözücüler kullanılabildiği gibi IR'de kullanılamayan su da çözücü olarak kullanılabilir. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır.
- Raman spektroskopisi yönteminin IR spektroskopisi yöntemine göre bir diğer avantajı ise aynı aletle hem yakın-IR hem orta-IR hem de uzak-IR bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir.

Taşınabilir Raman Spektrometresi

- Raman spektroskopisi, kendisini portatif enstrümantasyon olasılığına borçludur.
- El tipi Raman cihazlarının icadı örnek olayların olay yerinde örneklerinin analizi, araştırmacıların, öncelikle numunenin laboratuvara toplanması ve gönderilmesi gerekmeden bir maddenin muhtemel kimliğini hızlı bir şekilde belirlemesini mümkün kılar.
- Modern el tipi spektrometrelerde, basit bir “Eşleşme / Eşleşme Yok” özelliği ile (uygun kütüphanelerle yapılandırıldığında), Raman spektroskopisi ile analiz yapılabilir.

Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS)

- Raman saçılımının düşük duyarlılık problemlerini çözmek için Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi veya SERS olarak bilinen bir teknik geliştirilmiştir.
- Raman sinyallerinin geliştirilme derecesi o kadar büyük olur ki, tek bir molekülün bile tespit edilmesini sağlar. Sadece SERS son derece hassas olmakla kalmaz, aynı zamanda yüzey seçicidir, yani bir malzemenin yüzeyi spesifik olarak analiz edilebilir.

Mekansal Olarak Raman Spektroskopisi (SORS)

- SORS, opak yüzeyler altında bulunan bileşiklerden Raman saçılımını elde etmek için kullanılabilir. SORS'de, malzeme tarafından yayılan radyasyon, geri saçılma geometrisinde, uyarım noktasından uzamsal olarak (yanal olarak) yer değiştiren noktalardan toplanır.
- SORS tekniği, örneğin, uygun prob ve numune geometrisi kullanan şişeler dahil olmak üzere, plastik kapların, örneğin bir kapalı kap içinde bir numune hakkında kimyasal bilgi almasına izin verir.

ADLİ ANALİZLERDE RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

- Raman spektroskopisi, son zamanlarda adli tıp laboratuvarlarından ilgi uyandırdı.
- Raman tekniği, tahribatsız doğası, hızlı analiz süresi ve özellikle mikroskobik analizleri yapma gibi önemli avantajlar göstermiştir.
- Adli uygulamalarda, eser bulgular, yasadışı uyuşturucular ve mürekkepler gibi geniş bir yelpazeyi kapsayan çok yönlü bir tekniktir.

- Optik teknikler, özellikle Raman spektroskopisi, yasa dışı uyuşturucular ve yandaşların niteliksel ve niceliksel analizleri için kullanılmıştır.
- Raman tekniği, moleküller tarafından radyasyonun elastik olmayan saçılmasına dayanır ve numunenin kimyasal bileşiminin değerlendirilmesine izin verir.
- Raman spektroskopisi, numune karakterizasyonunu gerçekteştirmek için hızlı ve tahribatsız bir yoldur, kimyasal reaktifler gerektirmez ve su veya nemden etkilenmez.
- Bu tekniğin temel avantajı, suç mahallinde tutuklanmasını engelleyebilecek ve suçlu kanıtları yok etmeden yasadışı faaliyetlerde bulunabilecek bir suç mahallinde hızla kullanılma becerisidir.

- **Farklı formlardaki kokain Raman Spektroskopisi ile belirlenebilir.**