**Spektroskopik Yöntemlere Giriş**

Işığın madde üzerinde yarattığı değişimleri inceleyen bilim alanına spektroskopi adı verilir. Bu değişimlerden yararlanarak malzemenin nitel ve nicel analizi hakkında veya malzemenin yapısı hakkında bilgi veren aletli analiz yöntemlerine spektral yöntemler adı verilmektedir. Adındanda anlaşılacağı üzere spektral yöntemlerin temeli ışıktır.

Işık hem tanecik özelliğine sahip ,hem dalga özelliğine sahip olabilen bir tür enerji yayılma şeklidir. Net bir tanımı günümüzde yoktur. Stefan – Boltzmann yasasına göre sıcaklığı mutlak sıfırdan farklı olan her cisim üzerindeki enerjiden dolayı bir ışık yayar. Yaydığı enerji miktarı

E= *φ \* T*4 eşitliği ile hesaplanabilir. Burada T= mutlak sıcaklık (K), *φ= Stefan –Boltzmann sabiti olup* değeri SI birimlerine göre 5,67. 10-8 W.m-2.K-4dir.

Işığın yapısı ile ilgili olarak ilk bilgiler 17. Yüzyılda Christian Huyghens tarafından açıklanmıştır, Huyghens’e göre ışık bir dalga hareketidir. Huyghens ışığın kırılmasını ve yansımasını benzer şekilde kırınım olayını dalga hareketi ile açıklar. Işığın dalga halinde yayılması sırasında iki bileşeni vardır, bu bileşenler vektörel olarak gösterilebilir ve birbirine dik iki sinüs dalgası halinde yayılırlar. Bu iki bileşen elektrik alanı vektörü ve magnetik alan vektörleridir. Birisi enyüksek değerinde iken diğeride en üksek değerindedir.

Ancak bu yıllarda ışığın enerjisinin kesiksiz ve sonsuz olabileceği düşünülüyordu. Bu durum Max Planck’ın 1890 ‘lı yıllardan yaptığı deneysel gözlemlerden sonra değişmiştir. Planck’a göre ışık süreklilik içermez, belli bir enerji paketinin katları halinde yayılır.

E= *h \* ν*  Planck eşitliği adını verdiğimiz ve kuantum kimyasının temeli olan bu eşitlik ışık ile ilgili tüm bilgilerin yeniden yapılanmasına yol açmıştır, eşitlikteki ν= ışığın frekansı h ise Planck sabiti dediğimiz evrenin değişmez kabul edilen değerlerinden bir tanesidir, değeri h=6,629.10-34 J/s dir. Kısaca evrende Planck sabitinden daha küçük bir enerji olamaz , alınıp verilen tüm enerji değerleri Planck sabitinin katları kadardır.

Işığın tanecik özelliği olduğu 1920 li yılların başında A. Einstein tarafından fotoelektrik olay ile açıklanmıştır.

Işığın boşluktaki hızı sabit olduğuna göre (c= 2,998.108 m/s) sinüs hareketinde dalga boyu (λ),

λ = c/ν olarak verilir. Işığın katettiği yol düşünce olarak içinden geçtiği ortamın yoğunluğunada bağlıdır, yoğun ortamdan geçerken hızı azalır. Ancak bu yoldan geçerken enerjisi değişmeyeceğine göre hızının azalması için dalga boyu değişmelidir.



Şekilde görüldüğü gibi çok yoğun ortamdan geçerken ışığın dalga boyu kısalır ancak frekans değişmez. Kırılma olayları bu özellikten doğar.

Bu durumda ışığın frekansına göre taşıdığı enerji değiştiğine göre farklı enerjideki ışınların malzeme üzerindeki etkileride farklı bölgelerde olacaktır. Bu durumu genel olarak açıklayan hipotetik çizelgelere Elektromagnetik Spektrum adı verilir.

Düşük enerjiden itibaren yüksek enerjiye doğru başka bir deyişle büyük dalga boyundan veya düşük frekanstan düşük dalga boyuna veya yüksek frekansa doğru ışık türlerini sınıflayacak olursak basitçe aşağıdaki dağılım ortaya çıkmaktadır.

1- λ= 2-3 m – 106 nm’ye kadar olan ışıklar Radyo ve TV dalgaları olarak tanımlanırlar. Bu ışıklar düşük enerjilidirler, atom çekirdeklerinin spin enerjileri veya elektronların spin enerjileri büyüklüğünde ışıklardır. Malzeme üzerindeki etkileri atom çekirdeklerinin veya elektronların spinlerinin uyarılması şeklinde olur. Bu ışıklardan yararlanılarak ESR ve NMR spektroskopik yöntemleri ortaya çıkmıştır.

2- λ=106 – 3. 105 nm arasında olan ışıklar mikrodalgalar olarak tanımlanırlar. Bu ışık türleri malzeme üzerinde termal etki yaparlar. Moleküllerin dönme ve ötelenme enerjileri seviyesinde değişim yaparlar. Bir başka deyişle moleküllerin kinetik enerjilerini değiştirirler (atomlar serbest halde ise bu serbest atonlarında kinetik enerjilerini değiştirebilirler, ancak katı haldeki malzemelerde serbest atomlar kristal örgüde yer alıyorsa bunlarda dönme ve ötelenme yasaklanmış olduğu için bu maddelerde termal etki yapamazlar).

3- λ= 3.105 – 1000 nm arasında olan ışıklar Kızılötesi (IR, Infrared,infraruge) ışıkları olarak tanımlanırlar. Bu ışık türü malzeme üzerinde moleküllerde titreşim enerji seviyeleri civarında olup moleküllerdeki kimyasal bağlarda titreşim seviyelerini değiştirirler. Malzemenin kimetik enerjisini artırırlar. Bu ışıklar 3 bölgeye ayrılabilir

* Uzak IR ışıkları: 3.105 nm ile 5.104 nm arasındaki ışıklardır. H bağlarının titreşim enerjileri ve moleküllerde bazı dönme enerjileri seviyesindedirler.
* Orta IR ışıkları: 50000-2500 nm arasında olan ışıklardır. Bir çok organik ve inorganik moleküldeki bağlarda titreşim enerjileri bu ışıkların enerjileri civarındadır. Bu ışığı absorplayan moleküllerde titreşim frekansları değişir, malzeme ısınır. Bu ışıklar günümüzdeki IR spektroskopisinin temelidir.
* 1000-2500 nm arasındaki ışıklar yakın IR ışıkları olarak tanımlanırlar. Görünür ışıktan çok farklı olmayan bu ışıklardan aletli analizlerde son 30 yıldır yararlanılmaktadır.

4- λ=1000-400 nm arasındaki ışıklar görünür ışık olarak tanımlanırlar. Bu ışıklar malzemede atom ve moleküllerde son elektron kabuklarındaki elektronları uyarabilirler. Bu elektronların yerini değiştirebilirler. Mor ötesi – görünür alan (UV-VIS) spektroskopisi içinde bu ışıklardan yararlanılır.

5- λ= 400-90 nm arasındaki ışıklar mor ötesi (UV, Ultraviyole)ışıklar olarak tanımlanırlar. Bu ışıklar görünür alan ışıklarının yaptığı etkiden daha şiddetli olarak son elektron kabuklarında bulunan elektronları uyarabilir ve bu elektronları yerlerinden ayırabilir veya koparabilirler. Bu ışıkların kulanıldığı spektroskopik yöntemler AAS, AES, Mor ötesi-Görünür alan spektroskopisi ve UPS yöntemleridir.

6- λ=90- 0,01 nm arasındaki ışıklar X-ışınları olarak tanımlanır. Bu ışık sınıfı spektroskopideki en çok başvurulan ışıklardır. X-ışınları kullanan 100’den fazla yöntem günümüzde vardır. Bu ışıklar atom ve moleküllerde atom çekirdeğine yakın elektronları uyarır ,bu elektronların yerlerini değiştirebilir veya bu elektronları yerlerinden koparabilirler. X ışınları kullanan spektroskopik yöntemler, XRA, XRD, XPS, XRF olarak sayılabilir, bir çok spektral yöntem bu dört yöntemden doğar.

7- λ=0.01 – 10-4 nm arasındaki ışıklar γ ışınları olarak tanımlanır. Bu ışıklar atom çekirdeğini uyarırlar. Bu ışıkların kullanıldığı spektral yöntem Mössbauer spektroskopisi olarak bilinir.

8- λ˂ 10-4 nm olan ışıklar kozmik ışınlar olarak tanımlanırlar. Çok yüksek enerjili ışıklardır, çarptıkları malzemeyi tahrip ettiğinden dolayı özellikleri tam olarak bilinen ışıklar değildirler.

I0 şiddetinde bir ışık demeti malzeme üzerine çarptığında aşağıdaki olaylar meydana gelir.

* Absorpsiyon (Iabs),
* Yansıma (Reflection) (Iyan) ,
* Kırılma (refraction) (Ikırıl) ,
* Saçılma (difraksiyon) (Isaç) ,

Malzemeye bağlı olarak gelen ışığın bir kısmı değişmeden malzemenin içinden geçebilir (I).

Analit: Analitik kimyada analiz yapılan malzemeye analit adı verilir. Analitin bulunduğu ortamda analit dışındaki her madde ise matriks olarak tanımlanır.

Genel olarak I0 = I + Iyan + Ikırıl + Isaç + Iabs

I0 ve I arasında logaritmik bir bağıntı vardır. Işığın absorplanan kısmı ile absorplanmadan ve değişikliğe uğramadan geçen kısmı arasında üstel bir bağıntı bulunur. Bu iki ışık demeti arasındaki fark Absorbans olarak tanımlanır ancak ifade edilmesi (I0 – I) şeklinde olamaz , birimsiz bir ifadeyle bir oranla belirtilir, çünkü ışık kaynağının şiddeti cihazdan cihaza değişebilir.

Absorbans (A) = log(I0/I) olarak tanımlanır.

Bunun yanı sıra bazı durumlarda analit ortamından geçen ışığın gelen ışığa oranı yani I/I0

Oranıda kullanılabilir, bu orana geçirgenlik (transmittans) adı verilir, T kısaltması ile ifade edilir , bu durumda absorbans

A= -logT olarakta tanımlanabilir.

Örnek: Bir çözelti üzerine dik gelen bir ışın demetinin %90 nı absorpsiyona uğramadan çözeltiden çıkmaktadır, absorbans ve geçirgenliği hesaplayınız.

Yanıt: Geçirgenlik zaten belirtilmiştir. I=0,90 I0 olarak verilmiştir, bu durumda

T= (0,9 I0 /I0) = 0,90 veya % olarak verilecekse 0,90 \*100 = %90 dır.

A= log (I0/0,90 I0)=0,0457 veya A=-log 0,9= 0,0457

Malzemelerin incelenmesinde analitin atomik haldemi olduğu yoksa moleküler haldemi olduğu çok önemlidir. Çünkü atomik hal ile moleküler hal arasında bazı farklar vardır ve bu farklar spektroskopide kullanılan ışıkların uyarma yaptığı bölgeye rastlayabilir. Bu durumda atomik hal spektrumları ile moleküler hal spektrumları arasında fark yaratmaktadır. Örneğin element atomları katı halde titreşim özelliğini sadece örgü noktaları arasında yaparlarken sıvı veya gaz halde tek atom olduklarından bir titreşim özellikleri bulunmaz. Görünür ışık ve mor ötesi ışık son kabuk elektronlarını etkilemektedir, ancak atomik hallerde son kabuk elektronları atomik orbitallerde, moleküllerde ise molekül orbitallerinde ortaklaşmış haldedirler ve molekül orbitalinin oluştuğu iki atom arasında titreşim özelliği bulunur. Bu durum atomik son kabuk elektronlarının yer değiştirmesinde bir kesinlik yaratıtken molekül orbitallerinde elektronik geçiş seviyeleri arasında titreşim seviyelerinin yer almasından dolayı geniş bir dalga boyu aralığını kapsar ve atomik hallerin spektrumlarında absorpsiyon sinyalleri keskin bantlar olarak gözlenirken moleküler hallerde geniş bentlar olarak gözlenir.



Bu sebepten dolayı aletli analiz yöntemleri sınıflandırılırken farklı bakış açılarıda ortaya çıkar, bazı kaynaklar aletli analiz yöntemlerini Atomik spektroskopi ve moleküler spektroskopi olarak iki ana sınıfa ayırırlar.