

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIVI BENZENİN TİTREŞİM KİPLERİNİN İLERİ
OPTİK BİLEŞENLER KULLANILARAK
GELİŞTİRİLEN RAMAN SPEKTROSKOPİSİ DENEY
DÜZENEGİ İLE İNCELENMESİ**

Fizikçi Asuman AŞIKOĞLU

**F.B.E. Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Hikmet YÜKSELİCİ (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Raman Saçılması	1
1.2 Raman Saçılmasının Uygulama Alanları	1
1.3 Bu Tezde Yapılan Çalışmalar	4
2. KURAMSAL BİLGİ	5
2.1 Raman Saçılması	5
2.2 Moleküllerden Lazer Işığının Saçılması	5
2.3 Kristal Örgüsünden Işık Raman Saçılması	8
3. RAMAN DENEY DÜZENEĞİ İLE İLGİLİ AYRINTILAR	12
3.1 Optik Bileşenler	12
3.1.1 Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç	12
3.1.2 Holografik Çentik Süzgeci (HÇS)	17
3.1.3 Kırınım Ağı	19
3.1.4 Mercekler	20
3.1.4.1 Lazer Spotunun Çapı	21
3.2 CCD Dedektör	21
3.3 Spektrograf	21
3.3.1 Açısal Dağılım	22
3.3.2 Doğrusal Dağılım	22
3.4 Kalem Tipi Kalibrasyon Lambası	24
3.5 Kalibrasyon Grafikleri, Spektral Genişlik ve Çözünürlük	26
3.6 Raman Deney Düzeneği	29
4. DENEYSEL SONUÇLAR	31

4.1	Raman Spektrumları	31
4.1.1	Benzen	31
4.1.2	Aspirin	35
5.	TARTIŞMA.....	38
5.1	Benzen Molekülü İçin Mekanik Bir Model.....	38
5.2	Raman Spektrumunun Modellenmesi	41
6.	SONUÇLAR.....	45
7.	GELECEK ÇALIŞMA	46
KAYNAKLAR.....		47
EK 1		49
ÖZGEÇMİŞ.....		52

SİMGE LİSTESİ

$\varepsilon(t)$	Gelen ışığın elektrik alanı
γ	kutuplanabilirlik
u	Denge durumundan yer değiştirme
γ	Kutuplanabilirlik katsayısı
ω_0	Gelen ışığın (lazer) frekansı
$p(t)$	Zaman bağımlı kutuplanabilirlik
μ	İndirgenmiş kütle
ω	Frekans (açısal sıklık)
λ	Dalga boyu
d	Süzgeç içerisindeki katmanlar arasındaki mesafe
α	Lazer ışığının süzgece geliş açısı
β	Kırınıma uğrayan lazer ışığının süzgeçten çıkış açısı
m	Kırınım derecesi
f	Odak uzaklığı
λ_c	Süzgeçte kırınıma uğrayan ışığın merkezi dalda boyu
λ_{min}	Süzgeçte kırınıma uğrayan ışığın en küçük dalga boyu
$f/\#$	f sayısı
D	Açısal dağınım
P	Doğrusal dağınım
R	Çözünürlük
F_{CC}	İki karbon atomu arasındaki etkileşme kuvveti
F_{CH}	Bir karbon ve bir hidrojen atomu arasındaki etkileşme kuvveti
k_{CC}	İki karbon atomu arasında varsayılan etkileşmenin şiddetini temsil eden yayın kuvvet sabiti
k_{CH}	Bir karbon ve bir hidrojen atomu arasında varsayılan etkileşmenin şiddetini temsil eden yayın kuvvet sabiti
$r_{C(H)}$	Benzen halkasının yarıçap eksenini doğrultusunda karbon (hidrojen) atomunun denge konumundan olan uzaklığı
$m_{C(H)}$	Karbon (hidrojen) atomunun kütlesi
r_C^e	C atomunun denge durumundaki konumu
r_H^e	H atomunun denge durumundaki konumu
D_C^e	Titreşim olmadığı durumda C atomunun atomizasyon enerjisi
D_H^e	Titreşim olmadığı durumda H atomunun atomizasyon enerjisi
α_C, α_H	Morse potansiyel parametreleri
T	Kinetik enerji
V	Potansiyel enerji
I	Işık şiddeti
Z	Atom numarası
σ	Standart sapma
g_i	i'inci titreşim düzeyinin yozluk katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

HKGS	Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç (Band-pass filter)
HOE	Holografik Optik Eleman
DCG	Dichromated Gelatin
HÇS	Holografik Çentik Süzgeci (Notch filter)
FWHM	Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik (Full Width at Half Maximum)
CCD	Charge-Coupled Device
IR	Kızıl Ötesi Soğurma (Infrared Absorption)
NIR	Yakın Kızıl Ötesi Soğurma (Near Infrared Absorption)
MD	Merkezi Dalga Boyu
TE	Termo Elektrik

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.2 Tek boyutlu iki atomdan oluşmuş örgü titreşimleri [Burns, 1990].	8
Şekil 2.3 İlkel hücresinde iki atom bulunan kristalde oluşan titreşim kipleri .	9
Şekil 2.4 Momentum aktarımının şematik gösterimi. (a) bir fonondan ışığa (b) ışıktan bir fonona.	10
Şekil 3.1 Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç (HKGS).	12
Şekil 3.2 HKGS’de HOE’nın (a) Kırınım davranışı, (b) Oluşan periyodik kırılma indisi değişiminin şematik gösterimi [J. M. Tedesco vd., 1993].	13
Şekil 3.3 Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç [Kaiser Optical Systems].	13
Şekil 3.4 HKGS’de kırınımına uğrayan ışığın gösterilmesi.	14
Şekil 3.5 HKGS’de kırınımına uğrayan ışığın, çıkış açısı ile dalga boyu değişiminin gösterilmesi.	17
Şekil 3.6 Holografik Çentik Süzgeci (HÇS).	18
Şekil 3.7’de HÇS’nin 460-510 nm dalga boyu aralığında üç farklı açıdaki, 0°, 5° ve 10°’de optik geçirgenlik spektrumu görülmektedir.	18
Şekil 3.7 HÇS’nin 460-510 nm aralığında, 0°, 5° ve 10°’deki optik geçirgenlik spektrumları.	18
Şekil 3.9 Bir merceğin ışığı toplaması.	20
Şekil 3.10 Lazer demeti, bir yarıktan geçtikten sonra bir mercek tarafından toplanması.	21
Şekil 3.10 Spektrografın çıkış penceresinde doğrusal dağılımının gösterilmesi.	23
Şekil 3.11 Spektrografın çıkış penceresine karşılık gelen dalga boyunun gösterilmesi.	23
Şekil 3.12 Spektrograf içerisinde 1200 çizgi/mm’lik kırınım ağının kullanıldığı ve spektrografın MD’nin ~549 nm olduğu durumda, Hg-Ar kalem tipi kalibrasyon lambasının spektral çizgileri.	25
Şekil 3.13 Spektrograf içerisinde 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağının kullanıldığı ve spektrografın MD’nin ~559 nm olduğu durumda, Hg-Ar kalem tipi kalibrasyon lambasının spektral çizgileri.	25
Şekil 3.14 Spektrograf içerisinde 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağının kullanıldığı ve spektrografın MD’nin ~518 nm olduğu durumda, Xe kalem tipi kalibrasyon lambasının spektral çizgileri.	26
Şekil 3.15 Hg-Ar kalibrasyon lambasının Şekil 3.12’deki tepeleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (MD=~549 nm).	27
Şekil 3.16 Hg-Ar kalibrasyon lambasının Şekil 3.13’deki tepeleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (MD=~559 nm).	28
Şekil 3.17 Xe kalibrasyon lambasının Şekil 3.14’deki tepeleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (MD=~518 nm).	28
Şekil 3.18 Raman ölçümlerinin alınması için kurulan deney düzeneği.	29
Şekil 4.1 (a) Benzen halkasının bakışımı (b) Benzen halkasının zıt bakışımı titreşimi.	31
Şekil 4.2a 1200 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 25 μm ’lik yarık kullanılarak alınan benzen’in Raman spektrumu.	33
Şekil 4.2b 1200 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 200 μm ’lik yarık kullanılarak alınan benzen’in Raman spektrumu.	33
Şekil 4.3a 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 25 μm ’lik yarık kullanılarak alınan benzen’in Raman spektrumu.	34
Şekil 4.3b 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 200 μm ’lik yarık kullanılarak alınan benzen’in Raman spektrumu.	34
Şekil 4.4 Aspirin molekülünün yapısı.	35
Şekil 4.5a 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 25 μm ’lik yarık kullanılarak, asetilsalik asit oranının ~%84 olduğu Aspirinin’in Raman spektrumu.	36
Şekil 4.5b 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 200 μm ’lik yarık kullanılarak, asetilsalik asit	

oranının ~%84 olduğu Aspirinin'in Raman spektrumu.....	36
Şekil 4.6a 2400 çizgi/mm'lik kırınım ağı ve 25 μm 'lik yarık kullanılarak, asetilsalik asit	
oranının ~%11 olduğu Aspirinin'in Raman spektrumu.....	37
Şekil 4.6b 2400 çizgi/mm'lik kırınım ağı ve 200 μm 'lik yarık kullanılarak, asetilsalik asit	
oranının ~%11 olduğu Aspirinin'in Raman spektrumu.....	37
Şekil 5.1 a) Benzen halkasının şematik gösterimi, b) benzen halkasının köşelerinde bulunan	
atomların titreşimleri, c) benzen halkasının iki kütle ve iki yaydan oluşmuş	
modeli.	39
Şekil 5.2 Deneysel ve kuramsal olarak ν_2 / ν_1 oranının karşılaştırılması.	41
Şekil 5.3 Modelleme sonucu elde edilen Raman spektrumu.....	44

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı yarı iletken kristallerin örgü titreşim kipleri.	11
Çizelge 3.1 Spektrografın kırınım ağı ve giriş yarığının farklı olması durumunda elde edilen doğrusal dağıtım ve çözünürlük değerleri.....	27
Çizelge 5.1 Benzen molekülünün Raman aktif yedi kipi için elde edilen deneysel sonuçlar. .	44

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendirerek, bilimsel çalışma metotlarını sabırla öğreten sayın hocam Doç. Dr. M. Hikmet YÜKSELİCİ'ye çok teşekkür ederim ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her konuda bana yardım eden Arş. Gör. Çağdaş ALLAHVERDİ'ye ve Arş. Gör. Ali Veysel TUNÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında teknik ve malzeme yardımı aldığım sayın Kâzım DEDEBEK'e ve Tevfik DURSUN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, beni her zaman destekleyen ve yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Ayşegül ÇELİK'e, Yeter ÇALTAY'a ve tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bana güvenen ve daima yanımda olan *Annem'e, Babam'a ve Ablam'a* teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

ÖZET

Sıvı benzenin Raman spektrumunu ölçmek için, ileri optik elemanlar kullanılarak bütün bir deneysel düzenek kurulmuştur. Deneysel düzende her bir optik bileşen ayrı ayrı ele alınarak tartışılmıştır. Deneyler 1/8 m spektrograf kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı benzenin tüm yedi Raman aktif titreşim kipleri, spektrografta 2400 çizgi/mm'lik kırınım ağı ve 200 μm 'lık giriş penceresi yarık genişliği kullanıldığında en iyi çözünürlükte ayrıştırılabilmektedir. Benzenin sahip olduğu toplam yedi adet Raman aktif titreşim kiplerinin tümü gözlemlenmiştir. Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç, Raman spektrumlarının uyarıldığı 488 nm lazer dalga boyu çizgisinin genişliğinin 11 cm^{-1} e kadar daraltılmasını sağladığı belirlenmiştir. Holografik Çentik Süzgeç için lazer dalga boyunda spektral kuşak aralığı 250 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Nefes alma ve C-H gerilmesi gibi iki şiddetli kip için, mekanik bir model önerilmiştir. C-C ve C-H bağ gerilmeleri oranına, titreşim katkısının yaklaşık olarak 1.66 çarpanı kadar olduğu öngörüsünde bulunulmuştur. Raman spektrumunda görülen her bir tepe, Gaussian (fonksiyonu) titreşim kuşağı ile modellenmiştir. Her bir tepenin yükseklikleri hesaplanırken Planck dağılım fonksiyonu ve kutuplanabilirlik değişimlerinden gelen bağl katkılar göz önüne alınmıştır. Basit bir elektrostatik hesap ile C-C ve C-H bağının kutuplanabilirlik değişim oranı, yaklaşık olarak 0.74 olarak hesaplanmıştır. Modellemede ise bu değer 0.6 olarak elde edilmiştir ve bu iki değer karşılaştırılabilir düzeydedir. Ayrıca, geliştirilen deney düzeneği kullanılarak bir katı numunenin, aspirinin, 0-2000 cm^{-1} aralığında Raman spektrumu alınmış ve $\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında asetilsalik asite özgü şiddetli Raman tepesi gözlemlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Raman spektroskopisi, holografik optik elemanlar, sıvı benzen, mekanik model.

ABSTRACT

A compact experimental setup using advanced optical elements was designed to take Raman spectrum of liquid benzene. All of the components in the experimental setup were discussed separately. The best resolution was achieved with 1/8 m spectrograph employed with diffraction grating of 2400 line/mm and an entrance slit with of 200 μm . A narrow line width of 11 cm^{-1} was obtained with the Holographic Laser Bandpass Filter at laser excitation wavelength of 488 nm. Spectral line width of Holographic Notch Filter was determined to be 250 cm^{-1} . A simplified mechanical model for two most intense in phase modes, i.e. , ring breathing and C-H stretching, shows that the vibrational contribution to the ratio of C-C and C-H bond strengths is a factor of ~ 1.66 . A simulation of Raman Spektrum with a Gaussian absorption band weighted by Planck distribution function yields the vibrational line widths and the relative polarizability changes. A value of 0.74 is estimated for the ratio of change in polarizability of C-H bond to that of C-C bond upon laser excitation from a simple electrostatic calculation, which is comparable with the vaule of 0.6 obtained from the simulation. In addition, Raman spectrum of one solid sample, aspirin, was taken between 0-2000 cm^{-1} wave numberregion and strong Raman peak at $\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ wave number, which is the “finger print” of aspirin was observed.

Keywords: Raman spectroscopy, holographic optical elements, liquid benzene, mechanical model.

1. GİRİŞ

1.1 Raman Saçılması

Bir malzeme üzerine tek renkli bir ışık demeti gönderildiği zaman, gönderilen ışık demeti madde tarafından soğrulabilir, geçirilebilir (saydam cam gibi malzemelerde olduğu gibi) veya saçılmaya uğratılabilir. Saçılan ışığın büyük bir kısmı gelen ışığın frekansı ile aynı frekansta, çok küçük bir kısmı ise farklı frekansta saçılabilir. Bu farklı frekanslarda saçılma ilk kez 1923’de Smekal tarafından öngörülmüştür ve 1928’de Raman ve Krishnan tarafından deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bu nedenle gelen ışığın frekansını değiştirerek saçan bu saçılma, Raman saçılması olarak adlandırılmıştır [E. Smith vd., 2005].

Fotonlardan oluşmuş ışık demeti molekülü uyardığında yukarıda kısaca özetlendiği gibi üç durum gerçekleşebilir. (i) Gelen foton molekülleri uyarır, eğer molekülle arasında enerji alış veriş olmazsa molekül uyarılmadan önceki aynı enerji seviyesine geri döner. Bu olaya Rayleigh saçılması adı verilir. Gelen ve saçılan ışık demetleri aynı frekansta (dalga boyundadır). (ii) Foton molekülü uyarır ve ona enerjisinin bir kısmını aktarır. Foton taban durumda bulunan molekülü üst enerji düzeylerine uyarır ve molekül kısa sürede, daha düşük bir frekansta bir foton yayınlamaya taban durumun üstündeki alt enerji düzeylerine geçer. Bu olaya Stokes saçılması denir. Saçılan fotonun frekansı kırmızıya kaymıştır. (iii) Foton taban durumun üstünde alt enerji düzeylerinde bulunan molekülü üst enerji düzeylerine uyarır, kısa sürede molekül daha yüksek bir frekansta bir foton yayınlamaya taban durumuna geçer. Bu olaya zıt Stokes saçılması adı verilir. Saçılan fotonun frekansı maviye kaymıştır.

Hem kızılötesi (IR) soğurma hem de Raman spektroskopisi teknikleri, titreşim enerjilerinin ölçülmesi ile ilgilenir. IR soğurma, molekülün çift-kutup (dipol) momentindeki değişime duyarlıdır. Raman saçılması ise, molekülün kutuplanabilirliğinin (polarizability) değişimine duyarlıdır [E. Smith vd., 2005].

Raman saçılması ölçümlerinde, numuneyi uyaran lazer dalga boyu ile numuneden saçılan ışığın dalga boyu farkı ölçülür ve cm^{-1} ile ifade edilen Raman kayması bulunur. Elde edilen değer cm^{-1} cinsinden moleküle özgü titreşim frekanslarına eşittir.

1.2 Raman Saçılmasının Uygulama Alanları

Raman spektroskopisi, moleküllere özgü “parmak izi”nden yani titreşim kiplerinden

yararlanarak moleküllerin yapısını belirler. Son yıllarda; klinik ve biyolojik araştırmalarda [M.D Keller vd., 2006, L. P. Choo-Smith vd., 2002], ilaç endüstrisinde [T. Vankeirsbilck vd., 2002, G. Fini vd., 2005], çevre bilimi [S. K. Sharma vd., 2005] ve toksikoloji [C. A. Owen vd., 2006] gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Dokunun florışıl yapısından ve Raman saçılmasına uğrayan ışığın şiddetinin düşük olmasından dolayı dokunun Raman spektrumunu ölçmek, yakın zamana kadar oldukça zor olmuştur. Fakat son birkaç yıldır NIR bölgede güçlü ve sabit ışık yayınlayan diyot lazerlerin yaygınlaşması ve zayıf sinyalleri ölçebilen CCD dedektörlerin geliştirilmesinden dolayı, Raman ölçümlerinin klinik uygulamaları her geçen gün artmaktadır. Çünkü bu lazerler, dokunun yapısına uygun dalga boylarına sahiptirler (785 nm ve 830 nm). CCD dedektörler ile de kısa süreli uyarılan numuneden, zayıf oranda saçılan ışık yüksek verim ile ölçülebilmektedir. Raman ölçümlerinin doku yapısının belirlenmesinde ideal olmasının nedeni, pek çok biyolojik molekülün Raman saçılmasına uğramasıdır. Raman spektroskopisinin biyolojik uygulamalarda kullanılmasının bir başka nedeni ise hızlı ve anında sonuç vermesi, dokuya zarar vermemesi ya da çok az zarar vermesidir. Şuan biyomedikal pek çok alanda Raman spektroskopisi kullanılmaktadır. Bu uygulamaların başında kanser tanısı; deri, gırtlak, mide-bağırsak ve rahim kanserlerinin tanıları gelmektedir. Çünkü Raman spektroskopisi; çekirdek-stoplazma artış oranı, kromatin bozulması ve protein seviyesindeki farklılıklar gibi molekül yapısındaki küçük değişimlere duyarlıdır. Bunun yanında Raman spektroskopisi, damar tıkanıklığının tanısında, kandaki glikoz, kolesterol ve üre gibi yapıların belirlenmesinde, deri yapısının değerlendirilmesinde ve hücrenin zehirli bir madde ile etkileşiminden sonraki durumunun belirlenmesi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [M.D Keller vd., 2006].

Moleküllerin ve kristallerin temel karakteristik titreşim frekansları 4000 cm^{-1} 'den küçük bölgeye karşılık gelmektedir ki bu bölge, dalga boyu 2500 nm olan kızıl ötesi bölgenin ötesine karşılık gelmektedir. Suyun kızıl ötesi bölgedeki soğurma kuşağının soğurma katsayısı, görünür bölgedekinin (400-700 nm) en az 10^4 katıdır. Bu nedenle IR spektroskopisi sulu numunelerin incelenmesinde iyi sonuç vermez. Raman spektroskopisi sulu çözeltilerin ölçümlerini almak açısından oldukça idealdir [J. D. Jackson, 1999].

İlaç sanayisinde Raman spektroskopisinin kullanımı büyük öneme sahiptir. Raman ölçümlerini alabilmek için bir numune hazırlığına gerek olmamaktadır. Numune hazırlığı sırasında yapılan işlemlerden dolayı numunenin yapısında polimorfik değişimler oluşabilmektedir. Oluşan bu polimorfik değişimler sonucunda maddenin asıl yapısı

değişmektedir. Bu nedenle ölçüm yapılacak yerde anında ve doğru ölçüm alınması açısından Raman ölçümleri önemli bir yer teşkil etmektedir. İlaç sanayinde ilaç hazırlığının her aşamasında Raman ölçümleri alınabilmektedir [G. Fini vd., 2004].

Raman saçılmasının kullanım alanlarının artmasının en önemli nedenleri; numunelerin bulundukları yerde ölçümlerinin alınabilmesi, hızlı sonuç vermesi ve numune yapısını belirlerken numune hazırlığına gerek olmamasıdır. Ayrıca Raman spektroskopisi fabrika atıkları gibi tehlikeli kimyasalların yapısını ve özelliğini belirlemek için de kullanılmaktadır [S. K. Sharma vd., 2005].

Yakıtların çevreye yaydığı tehlikeli atık maddeler ve zehirli kimyasallar, istenmeden de olsa atmosfere, oradan da yeraltı sularına karışmaktadırlar. Halka açık yerlerdeki bilinmeyen tehlikeli maddelerin analiz edilmesi çok önemlidir. Bu amaçla kullanılan ve uzak mesafelerden ölçüm yapabilmeyi sağlayan (örneğin 10 m uzaklıktan) Raman spektroskopisi, çevre kirliliğine neden olan maddeleri 10 saniye veya daha kısa bir sürede belirleyebilmesi açısından önemlidir. Ayrıca uzaktan Raman ölçümleri, Mars gibi gezegenlerin yüzeylerindeki gaz hidratları ve hidrokarbon taşları, sualtında bulunan minerallerin ve gazların bileşiminin belirlenebilmesi açısından önemli olacaktır. Ayrıca uzaktan Raman ölçümleri, lif (fiber cable) ile alınan Raman ölçümleri karşılaştırıldığında, uzaktan Raman ölçümlerinin 10 kat daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [S. K. Sharma vd., 2005].

Raman sistemlerinin kullanım alanlarının geniş olmasına rağmen, çeşitli zayıflıklarından dolayı çok fazla kullanılamamaktadır. Bu zayıflıkları şu şekilde sıralamak olasıdır:

- 1) Raman sistemlerinin pahalı oluşu.
- 2) Raman ölçümleri sırasında oluşan flüoresans, zayıf Raman sinyallerini örtmektedir. Bu durumundan kaçınmak için NIR bölgede ışık yayınlayan lazer kullanılır.
- 3) Eğer numuneyi uyarırken kullanılan ışığın şiddeti çok yüksek olursa, bu durum numunenin ısınmasına ve yapısının bozulmasına neden olur [T. Vankeirsbilck vd., 2002].

Ancak yukarıdaki listede verilen birinci zorluk, son yıllarda geliştirilen ve bu tezinde ele aldığı konulardan biri olan ileri optik ve elektronik elemanlar kullanılarak hızla giderilmeye başlanmıştır.

1.3 Bu Tezde Yapılan Çalışmalar

Bu çalışma iki temel bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde; sıvı benzenin Raman aktif titreşim kiplerini ölçmek için, ileri optik bileşenlerin kullanılması ile nispeten düşük maliyetli bir Raman sistemi tasarlanmıştır. İkinci bölümde; sıvı benzenin şiddetli olan, halka-nefes alma kipi ve C-H titreşim kipi için mekanik bir model geliştirilmiştir. Bu amaçları gerçekleştirmek için, yapılan araştırmalar sırası ile şu şekilde gerçekleşmiştir.

İkinci bölümde, Raman saçılması ile ilgili temel düzeyde kuramsal bilgi tartışılmıştır.

Üçüncü bölümde, Raman deney düzeneğinde kullanılan optik bileşenlerin özellikleri tek tek incelenmiş ve deney düzeneği ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Dördüncü bölümde, sıvı benzenin ve katı aspirinin elde edilen Raman saçılması deney sonuçları sunulmuştur.

Beşinci tartışma bölümünde, benzen molekülünün en şiddetli iki kipi için geliştirilen mekanik model açıklanmış ve Raman benzetim spektrumu sunulmuştur.

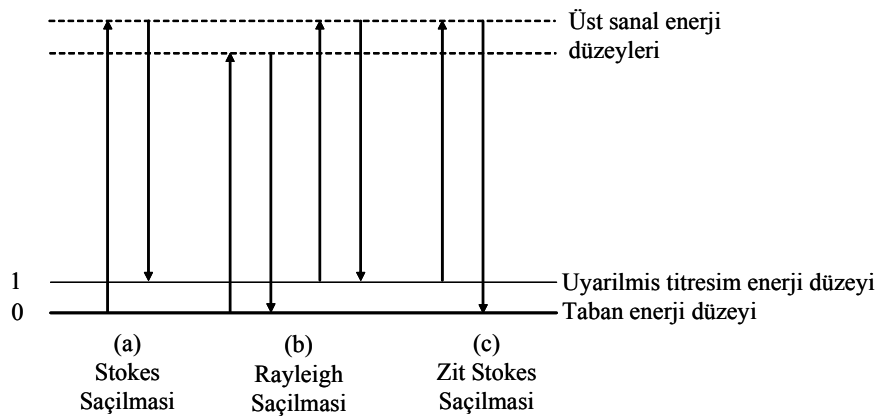
2. KURAMSAL BİLGİ

2.1 Raman Saçılması

Işık malzeme ile etkileşir ise, malzeme içerisindeki moleküller tarafından soğrulabilir, saçılabilir ya da moleküller ile etkileşmeden malzemenin içinden geçebilir. Eğer gelen ışığın enerjisi molekülün taban enerji durumu ile uyarılmış enerji durumu arasındaki enerji farkına karşılık gelir ise molekül uyarılmış enerji durumuna geçer. Gelen ışığın şiddetinin bir kısmı molekülleri uyarılmış enerji düzeyine geçirmek için kullanılırken geri kalan kısmı ise malzemenin içinden geçebilir. Moleküller genellikle kızıl ötesi (IR) bölgede ışığı soğurduğundan, gelen ışık şiddetindeki değişim, soğurma spektroskopisi (IR Absorption Spectroscopy) ile ölçülür. IR soğurma spektroskopisinde kullanılan dalga boyu farklı enerjileri içerir. Oysa Raman spektroskopisinde maddeyi uyarmak için kullanılan lazer ışığı tek dalga boyulu ışıktır. Raman spektroskopisinde ışık madde içerisindeki moleküller ile etkileşir ve moleküllerden saçılır. Saçılan ışık gelen ışığın dalga boyundan farklıdır. Raman spektroskopisinde gelen ışık ve saçılan ışık arasındaki dalga boyu farkları ölçülür. Raman spektroskopisinde gelen ışığın dalga boyu ile aynı dalga boyunda saçılan güçlü Rayleigh ışığının spektrografa ulaşması ve zayıf Raman sinyalinin örtmesi sorunu her zaman vardır.

2.2 Moleküllerden Lazer Işığının Saçılması

Raman saçılmasında, ışık madde ile etkileşir ve molekülün elektron dağılımını bozar. Elektron dağılımı bozulan molekülde uyarılmış (sanal) enerji düzeyleri oluşur. Uyarılan molekül, bu enerji düzeylerine geçer fakat bu enerji düzeyleri kararlı olmadığından molekül foton yayarak taban durumuna veya üst enerji düzeylerine geri döner.



Şekil 2.1(a) Rayleigh, (b) Stokes ve (c) Zıt Stokes Saçılmaları [E. Smith vd., 2005.].

Şekil 2.1 a’da şematik olarak görüldüğü gibi foton molekülü uyarır ve ona enerjisinin bir kısmını aktarır. Foton taban durumda bulunan molekülü üst sanal enerji düzeylerine uyarır ve molekül kısa sürede, daha düşük bir frekansta bir foton yayınlamaya taban durumun üstündeki uyarılmış titreşim enerji düzeyine geçer. Bu olaya Stokes saçılması denir. Şekil 2.1 b’de görüldüğü gibi gelen foton molekülleri uyarır, eğer molekülle arasında enerji alış veriş olmazsa molekül uyarılmadan önceki aynı enerji seviyesine geri döner. Bu olaya Rayleigh saçılması adı verilir. Gelen ve saçılan foton frekansları aynıdır. Şekil 2.1 c’de görüldüğü gibi foton taban durumun üstünde uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunan molekülü üst sanal enerji düzeylerine uyarır, kısa sürede molekül daha yüksek bir frekansta bir foton yayınlamaya taban durumuna geçer. Bu olaya zıt Stokes saçılması adı verilir.

Bir molekülün, üç dönme ve üç öteleme serbestlik derecesi vardır. N atomlu bir molekül $3N-6$ tane titreşim kipine sahiptir. Doğrusal molekülün bağ eksenine etrafında dönmesi olmadığından dolayı, molekülün titreşim sayısı $3N-5$ ’dir. Örneğin, iki atomlu bir molekül doğrusal olduğu için, $3N-5=1$ titreşim kipine sahiptir. Bu duruma oksijen (O_2) molekülünü örnek verebiliriz. Oksijen molekülünde O-O atomları arasında basit ve bakışımli bir titreşim vardır. Bu bakışımli titreşim oksijen molekülünde kutuplanabilirlik değişimine neden olur fakat çift kutup momentinde bir değişmeye neden olmaz. Doğrusal titreşimlere bir başka örnek olarak nitrik oksit (NO) molekülünü gösterebiliriz. Ancak N ve O atomlarının titreşimi hem kutuplanabilirlikte ve hem de çift kutup momentinde bir değişime neden olacağından, titreşim kipi hem Raman ve hem de IR soğurma spektrumları görülecektir [E. Smith vd., 2005].

Üç atomlu moleküller ise $3N-6$ formülünden 3 titreşim kipine sahip olduğu bulunur. Üç atomlu moleküllere H_2O ve CO_2 ’yi örnek verebiliriz. Bu durumlar “kütle-yay” modeli ile açıklanabilir. Yay kelimesi atomlar arasındaki bağları ifade ederken, kütle ise atomları ifade eder. Bu model ile titreşimleri açıklayabiliriz. Güçlü bağlar yüksek frekansların oluşmasına neden olurken, ağır atomlar düşük frekansların oluşmasına neden olur [E. Smith vd., 2005].

Örneğin üç atomlu bir molekül olan CO_2 molekülü doğrusal bir yapıya sahip olduğundan dolayı 4 titreşim kipine sahiptir. Bu titreşim kiplerinden en basit olanları, bakışımli titreşim ve zıt bakışımli titreşimlerdir. CO_2 molekülünün bakışımli olarak titreşmesi durumunda, molekülün artı ve eksi yük merkezi değişmez. Böylece molekülün çift kutup momentinde değişme olmaz fakat kutuplanabilirliğinde değişme olur ve Raman sinyali gözlemlenir. CO_2 molekülünün zıt bakışım veya eğilme kipinde titreşmesi durumunda, molekülün çift kutup momentinde değişme gözlemlenir. Bunun sonucunda şiddetli kızıl ötesi soğurma ve zayıf oranda Raman saçılması gözlemlenir [E. Smith vd., 2005].

Rayleigh Saçılması esnek bir saçılma olup gerçekleşme olasılığı Stokes veya zıt Stokes saçılmasına oranla en az 10^7 kat daha fazladır.

Raman saçılması kızıl ötesi soğurmaya çok benzer ve çoğu zaman birbirlerini tamamlayıcı olarak kullanılırlar. Raman saçılması ve kızıl ötesi soğurmanın her ikisi de moleküllerin titreşim seviyelerinde meydana gelen enerji farklarına dayanır. Fakat aralarında önemli bir fark vardır. Raman saçılması molekülün kutuplanabilirliğinin değişmesinden kaynaklanır, kızıl ötesi soğurma ise molekülün çift kutup momentinin değişmesinden kaynaklanır.

Raman saçılması ile ilgili kuramsal bilgiler bir çok kitap ve araştırma makalelerinde ayrıntısı ile verilmiştir. Burada konunun özünün anlaşılması amacı ile Burns'ün kitabından kısa bir bölüm aktarılacaktır [Burns, 1990].

Raman saçılması, atomun yer değiştirme doğrultusu boyunca elektronik kutuplanabilirlik değişimine bağlıdır. Raman olayının nasıl olduğunu gösteren basit klasik modele göre; $\varepsilon(t)_i$: gelen ışığın elektrik alanı, u : denge durumundan olan yer değiştirme, γ : kutuplanabilirlik katsayısı, ω_0 : gelen ışığın (lazer) frekansı ve $p(t)$: zaman bağımlı kutuplanabilirlik (polarization) olmak üzere,

$$\varepsilon(t)_i = \varepsilon_i \cos \omega_i t \quad 2.1$$

$$p(t) = \gamma \varepsilon(t)_i \quad 2.2$$

gelen ışığın elektrik alanı ve molekülün polarizasyonu arasında denklem 2.2'deki gibi bir bağıntı vardır. Atomun denge konumundan olan zamana bağlı yer değiştirmesi,

$$u = u_0 \cos \omega_0 t \quad 2.3$$

cinsinden kutuplanabilirlik katsayısını seriye açarsak

$$\gamma(t) = \gamma_0 + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial u} \right)_0 u + \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial u^2} \right)_0 \frac{u^2}{2} + \dots \equiv \gamma_0 + \gamma_1 u + \gamma_2 u^2 + \dots \quad 2.4$$

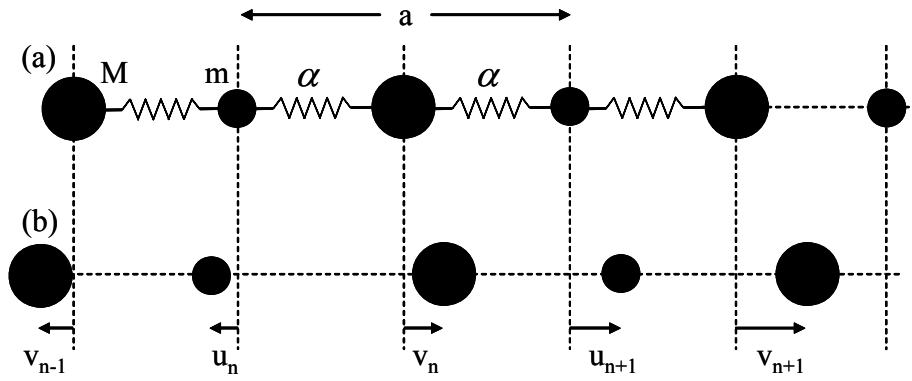
Burada γ_0 Rayleigh saçılmasını verir ve burada frekans kayması yoktur. Diğer terimler gelen ışığın frekansından kaymayı gösterir. Denklem 2.4 ve 2.1, denklem 2.2'de yerine yazılır ve ikinci terim göz önüne alınırsa,

$$p(t) = \gamma_1 u_0 \varepsilon_i \cos \omega_i t \cos \omega_0 t = \frac{\gamma_1 u_0 \varepsilon_i}{2} \left[\underbrace{\cos(\omega_i + \omega_0)t}_{\text{zıt Stokes saçılması}} + \underbrace{\cos(\omega_i - \omega_0)t}_{\text{Stokes saçılması}} \right] \quad 2.5$$

Burada elektronik yük yoğunluğu $\omega_i + \omega_0$ ve $\omega_i - \omega_0$ frekanslarıyla titreşir. Titreşen elektron bulutu bu frekanslarda Raman ışıması yapacaktır.

2.3 Kristal Örgüsünden Işığın Raman Saçılması

Kristal örgüsünden ışığın Raman saçılması ile ilgili olarak aşağıda, tek boyutlu ilkel birim hücresinde iki atom bulunan bir örgü titreşimleri ele alınmış ve örgü titreşim (fonon) kipleri elde edilmiştir [Burns G., 1990].



Şekil 2.2 Tek boyutlu iki atomdan oluşmuş örgü titreşimleri [Burns, 1990].

Devinim denklemleri,

$$\begin{aligned} M \ddot{u}(na) &= \frac{\partial U}{\partial u(na)} \\ m \ddot{v}(na) &= \frac{\partial U}{\partial v(na)} \end{aligned} \quad 2.6$$

olmak üzere, ilerleyen düzlem elastik dalgalar için devinim denklemleri çözülür ise,

$$\omega^2 = \gamma \left(\frac{m+M}{mM} \right) \pm \left[\left(\frac{m+M}{mM} \right)^2 - \frac{2(1-\cos ka)}{mM} \right]^{1/2} \quad 2.7$$

dağılım (dispersiyon) bağıntısı elde edilir. Denklem 2.7'deki $\pm$ işareti, + olduğu durumda

optik dal, - olduğu durumda akustik dal elde edilir.

$\mu = \frac{mM}{m+M}$ (indirgenmiş kütle) olmak üzere dağınım bağıntısı Brillouin bölge merkezinde ($k \approx 0$),

$$\omega \approx \left(\frac{2\alpha}{\mu} \right)^{1/2} \quad \text{optik} \quad 2.8$$

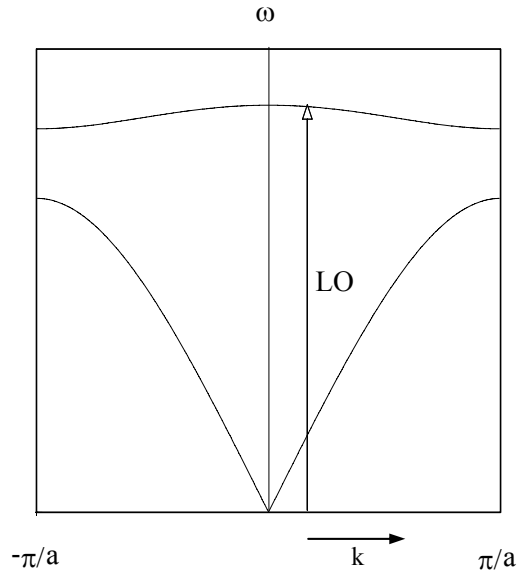
$$\omega \approx \left(\frac{\alpha/2}{m+M} \right)^{1/2} ka \quad \text{akustik} \quad 2.9$$

elde edilir ve dispersiyon bağıntısı Brillouin bölge sınırında $\left(k = \frac{\pi}{a} \right)$,

$$\omega = (2\alpha/m)^{1/2} \quad \text{optik} \quad 2.10$$

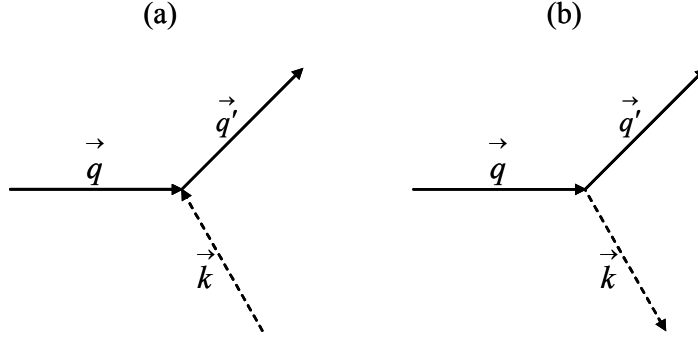
$$\omega = (2\alpha/M)^{1/2} \quad \text{akustik} \quad 2.11$$

elde edilir ve Şekil 2.3’de oluşan optik ve akustik dallar gösterilmiştir [Ek1’de dağınım bağıntısının elde edilişi ayrıntılı olarak verilmiştir.].



Şekil 2.3 İlkel hücresinde iki atom bulunan kristalde oluşan titreşim kipleri .

Raman saçılmasında ışığın (Lazer ışığının) fononlar (kuantumlanmış örgü titreşimleri) ile etkileşmesi Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Momentum aktarımının şematik gösterimi. (a) bir fonondan ışığa (b) ışıktan bir fonona.

Işık, örgü fononlarıyla dolaylı olarak etkileşir. İlk olarak, gelen foton enerjisini, yarı iletkenin değerlik kuşağındaki bir elektrona aktararak onu iletkenlik kuşağına uyarır. Bu bir elektron delik çifti oluşturur ve bu çiftin elektrik alanı örgünün boyuna optik (LO) fonon kipleri ile etkileşir. Son olarak elektron bir foton yayınlamaya, değerlik kuşağına geri döner. Enerjinin ve momentumun korunumu [Ashcroft ve Mermin, 1976],

$$\hbar\omega = \hbar\omega' \pm \hbar\omega_s$$

$$\hbar n \vec{q}' = \hbar n \vec{q} \pm \hbar \vec{k}$$

2.12

olmasını gerektirir. Burada, $\vec{q}$ ve $\vec{q}'$ sırasıyla gelen ve saçılan fotonların serbest uzay dalga vektörleri, ω ve ω' ise açısal sıklıklar (frekanslar), $\vec{k}$ fonon dalga vektörüdür ve n ışığın ilerlediği ortamın kırılma indisidir. Saçılan ışık iki kısımdan oluşmuştur: Işığın Rayleigh Saçılması olarak adlandırılan birincisi şiddetlidir ve gelen ışığın sıklığı ile aynı sıklığa (ω) sahiptir, ve Işığın Raman Saçılması olarak adlandırılan ikincinin şiddeti ise çok zayıftır ve sıklığı $\omega \pm \omega_s$ dir, burada ω_s ışığı saçan malzemenin moleküler titreşim sıklığıdır. $\omega - \omega_s$ ve $\omega + \omega_s$ sıklıkları sırasıyla Stokes ve Zıt-Stokes açısal sıklıkları olarak adlandırılır. Raman Ölçümleri ile örgü titreşimlerinin enerjileri belirlenir. Raman saçılması ölçümleri kristallerin bileşimi hakkında doğrudan veri almak amacıyla gerçekleştirilebilir. Raman spektroskopisinde lazer ışığı (ω) ile saçılan lazer ışığı (ω') arasındaki fark titreşim sıklığı (ω_s) olarak ölçülür. Çizelge 2.1'de CdS, CdSe, CdTe, CdTeO₃ ve Si yarı iletkenlerinin örgü titreşim kipleri örnek olarak verilmiştir:

Çizelge 2.1 Bazı yarı iletken kristallerin örgü titreşim kipleri.

Yarı iletken kristal	LO titreşim kipi (cm^{-1})
CdS	305
CdSe	209
CdTe	165
CdTeO ₃	333
Si	520

3. RAMAN DENEY DÜZENEĞİ İLE İLGİLİ AYRINTILAR

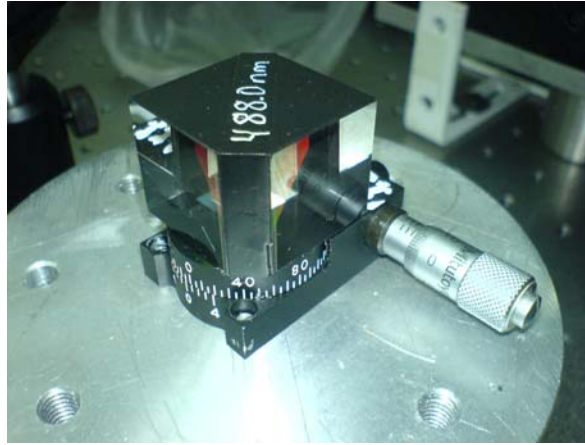
Bu bölümde tez çalışması için geliştirilen Raman deney düzeneğinde kullanılan, optik ve elektronik bileşenler ayrıntılı olarak tartışılacak ve daha sonra Raman deney düzeneği bir bütün olarak ele alınacaktır.

3.1 Optik Bileşenler

3.1.1 Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç

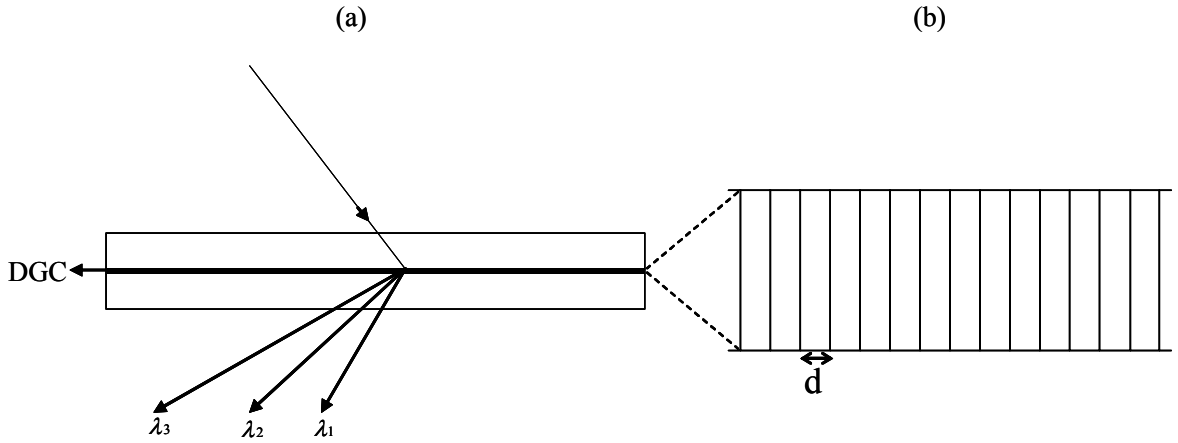
Lazer kaynağının yayınladığı, istenmeyen plazma çizgileri ve floresanlığın engellenmesi (optik olarak süzülmesi) işleminde Holografik Kuşak Geçiren Süzgeçler (HKGS) teknik anlamda çok önemli bir ilerlemeyi göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan HKGS $24.2 \times 24.2 \times 20$ mm³ boyutlarında ve yalnız 488 nm dalga boyunda Lazer ışığını geçirmesi için tasarlanan Kaiser Optical Systems'in ürettiği bir optik süzgeçtir.

Şekilde 3.1'de gösterilen bu çalışmada kullanılan HKGS iki cam prizma arasına yerleştirilmiş bir Holografik Optik Eleman (HOE)'dan oluşmuştur.



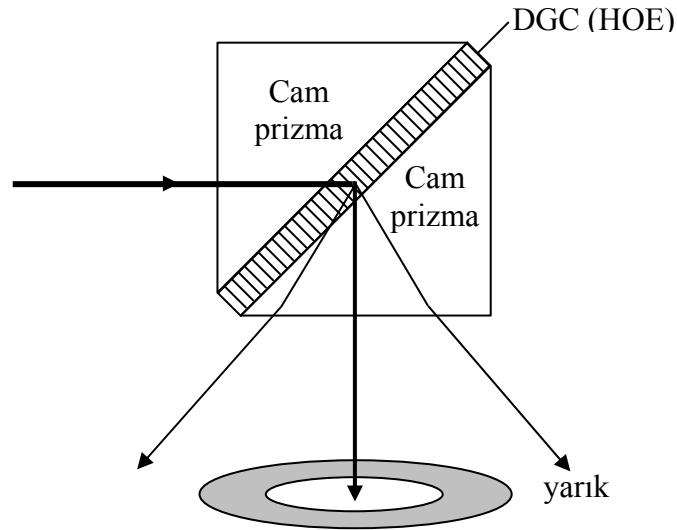
Şekil 3.1 Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç (HKGS).

HOE, aralarında belirli bir açı olan aynı dalga boylu iki lazer ışığının holografik bir malzeme olan ve ışığa duyarlı dichromated gelatin (DGC) içinde girişim yapması sonucu oluşan kırınım ağı olarak ele alınabilir. Şekil 3.2'de söz konusu HOE ve kırınım ağı deseni şematik olarak gösterilmiştir.



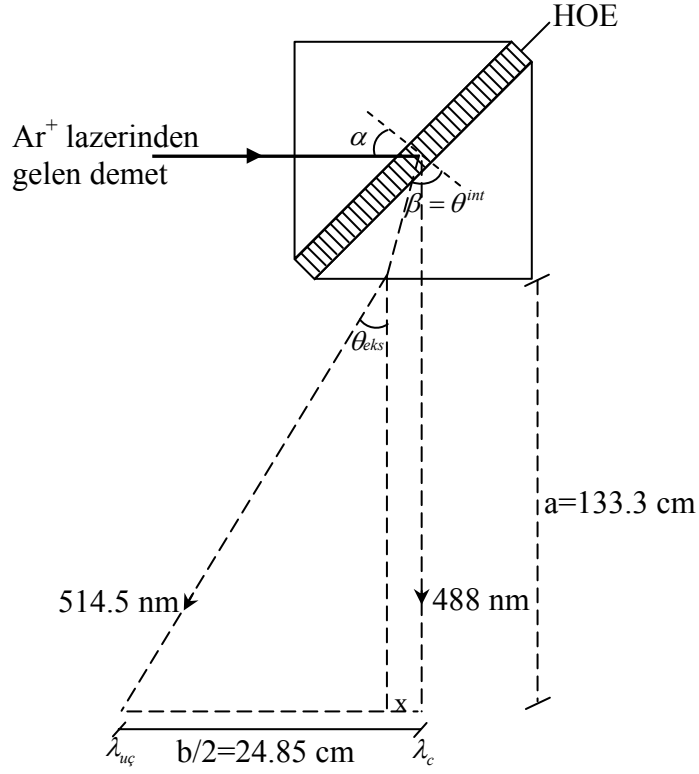
Şekil 3.2 HKGS’de HOE’nin (a) Kırınım davranışı, (b) Oluşan periyodik kırılma indisi değişiminin şematik gösterimi [J. M. Tedesco vd., 1993].

Hacimsel HOE’ler Bragg Kırınımı ilkesine göre, üzerine gelen belirli bir kuşak aralığında dalga boyuna sahip lazer demetin dalga boyuna bağlı olarak farklı açılarda saçarlar [J. M. Tedesco vd., 1993, S. C. Barden, 1998].



Şekil 3.3 Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç [Kaiser Optical Systems].

Şekil 3.3’de gösterildiği gibi 90°’de HKGS üzerine gelen lazer ışığı HOE tarafından kırınımına uğratılarak çeşitli açılarda saçılması sağlanır ve farklı açılarda kırınımına uğrayan lazer ışığı bir prizmadan geçirilerek çıkışta daha büyük açı ile farklı doğrultulara yönlendirilir. Daha sonra çıkışa yerleştirilen bir yarığın pencere genişliği istenen değerde tutularak dar bir spektral kuşak aralığının elde edilmesi sağlanmış olur [Kaiser Optical Systems].



Şekil 3.4 HKGS’de kırınıma uğrayan ışığın gösterilmesi.

Şekilde gösterildiği gibi Ar^+ lazerinden gelen 488 ve 514.5 nm’deki lazer ışığı HKGS’ye gönderilmiş ve çıkışta bu iki lazer ışığının farklı açılarda saçılması sağlanmış ve saçılma açısı belirlenmiştir (Şekil 3.4’de gösterilen x mesafesi daha sonra elde edilen denklem 3.4 kullanılarak ~1.5 cm olarak hesaplanmıştır.):

$$\tan \theta_{eks} = \frac{b/2}{a} = \frac{24.85 - 1.5}{133.3} = 0.175$$

$$\theta_{eks} \cong 9.93^\circ$$

$$\lambda_{ug} - \lambda_c = \Delta\lambda = 514.5 - 488 = 26.5 \text{ nm}$$

buradan birim derece başına HKGS’nin dalga boyu aralığı deneysel olarak

$$\frac{\Delta\lambda}{\theta_{eks}} = \frac{26.5}{9.93} \cong 2.67 \text{ nm/derece}$$

olarak hesaplanmıştır.

Şimdi kuramsal olarak derece başına dalga boyu aralığı (kuşak genişliği) belirlenecektir:

Bragg kırınımına göre;

$$d(\sin\alpha + \sin\beta) = m\lambda \quad 3.1$$

λ : gelen ışığın dalga boyu, d : Şekil 3.2’de gösterildiği gibi süzgeç içerisindeki katmanlar arasındaki mesafe, α : gelen lazer ışığının süzgeç ile yaptığı açı, β : Şekil 3.4’de gösterildiği gibi kırınıma uğrayan lazer ışığının süzgeçten çıkış açısı, m : kırınım derecesidir. Eğer; $\alpha = \beta = 45^\circ$ ise, merkezi dalda boyu λ_c ,

$$2d\sin 45 = \lambda_c \quad 3.2$$

dir. λ_c : süzgeçte kırınıma uğrayan ışığın merkezi dalga boyu, $\lambda_{uç}$: süzgeçte kırınıma uğrayan ışığın uç dalga boyu, $\beta = \theta^{int}$: süzgeçte kırınıma uğrayan lazer ışığının süzgeçten en küçük çıkış açısı, θ^{eks} : prizmada kırılmaya uğrayan lazer ışığının prizmadan çıkış açısı’dır. Denklem 3.2 λ ile çarpılır ve

$$\frac{\lambda}{d} = 2\sin 45 \frac{\lambda}{\lambda_c} \quad 3.3$$

elde edilir. 3.3 denklemi 3.1 denkleminde yerine yazılırsa, kırınıma uğrayan ışığın en küçük dalga boyu (λ_{min}),

$$\sin 45 + \sin \theta^{int} = \frac{\lambda_{uç}}{d}$$

$$\sin \theta^{int} = -\sin 45 + \frac{\lambda_{uç}}{d}$$

$$\sin \theta^{int} = -\sin 45 + 2 \sin 45 \frac{\lambda_{uç}}{\lambda_c}$$

$$\lambda_{uç} = \frac{(\sin \theta^{int} + \sin 45)}{2 \sin 45} \lambda_c \quad 3.4$$

elde edilir.

Sellmeier dağınım denklemi kullanılarak prizmanın ve buradaki HOE’nın kırılma indisi 488 nm dalga boyunda hesaplanır:

$$n = \left(\frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - C_3} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.5$$

$\lambda = \lambda_c = 488 \text{ nm}$ alınarak ve,

Schott Optical Glass Company'nin BK7 cam için katalog değeri,

$$B_1 = 1.03961212$$

$$B_2 = 0.231792344$$

$$B_3 = 1.01046946$$

$$C_1 = 6.00069867 \times 10^{-3}$$

$$C_2 = 2.00179144 \times 10^{-2}$$

$$C_3 = 2.00179144 \times 10^{-2}$$

kullanılarak $n = 1.81$ elde edilir.

Snell Yasası lazer demetinin prizmadan çıkışına uygulanır ise lazer demetinin uç dalga boyunun elde edildiği açı (θ^{int}),

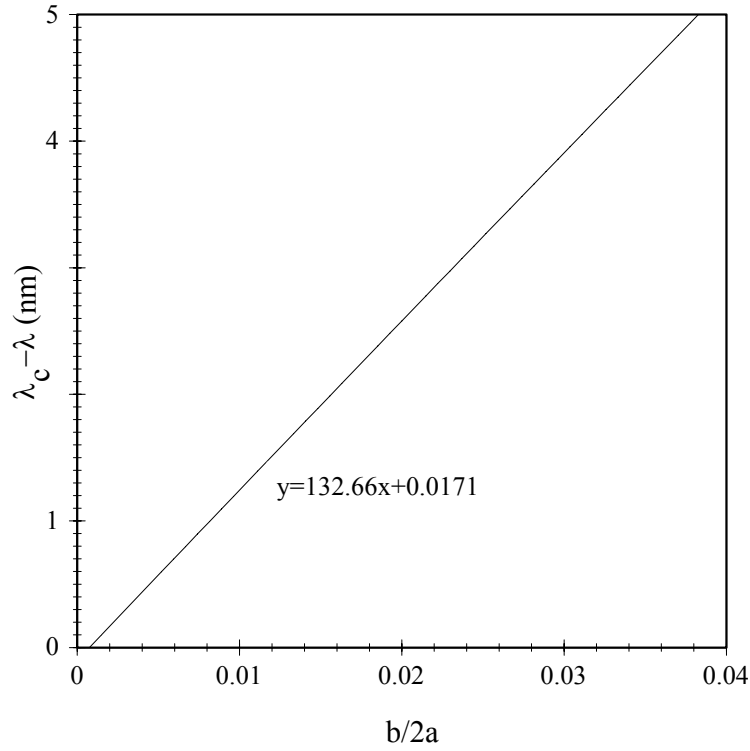
$$n \sin(\theta^{int} - 45) = \sin \theta^{eks} \quad 3.6$$

$$\theta^{int} = 45 + \sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta^{eks}}{n} \right) \quad 3.7$$

elde edilir. 3.7 denklemi 3.4 denkleminde yerine yazılırsa,

$$\lambda_{uç} = \frac{\sin[45 + \sin^{-1}(\sin \theta^{eks} / n)] + \sin 45}{2 \sin 45} \lambda_c \quad 3.8$$

kırınımına uğrayan ışığın en küçük dalga boyunun; çıkış açısına, süzgecin kırılma indisine ve merkezi dalga boyuna bağlılığı elde edilir.



Şekil 3.5 HKGS’de kırınıma uğrayan ışığın, çıkış açısı ile dalga boyu değişiminin gösterilmesi.

Yapılan kuramsal hesap sonucunda Şekil 3.5’deki $\lambda_c - \lambda$ ve $b/2a$ arasındaki grafik elde edilmiştir ve $b/2a = 0.175$ olduğu durumda $\lambda_c - \lambda = 23.2$ nm hesaplanmıştır.

Buradan birim derece başına HKGS’nin dalga boyu aralığı kuramsal olarak,

$$\frac{\Delta\lambda}{\theta_{eks}} = \frac{23.2}{9.9} \cong 2.34 \text{ nm/derce}$$

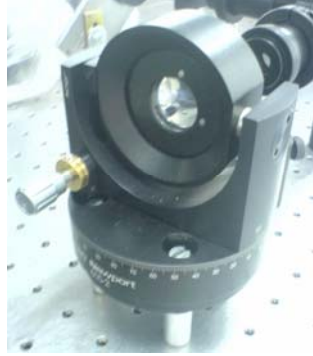
hesaplanmıştır.

Bu değer kullanılarak, 1 mm’lik yarı (Bkz sayfa 29, Şekil 3.18) kullanıldığı durumda yarı genişliğine karşılık gelen dalga boyu kuşak genişliği aralığı ~ 0.27 nm ($\sim 11 \text{ cm}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır, sonuç olarak HKGS kullanılarak çok dar bir kuşak aralığında lazer ışığının elde edilmesi sağlanmıştır.

3.1.2 Holografik Çentik Süzgeci (HÇS)

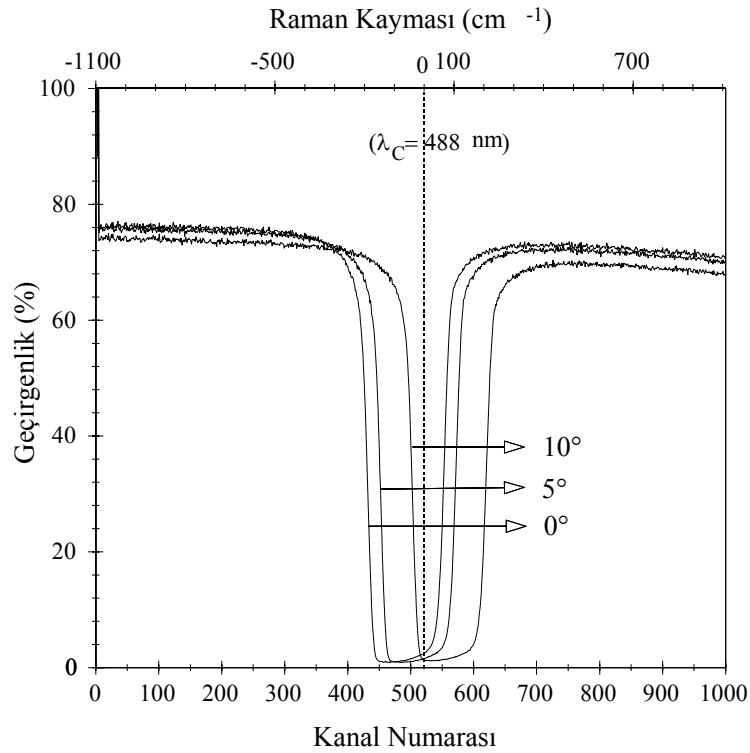
HÇS istenmeyen dalga boyunu, dar bir kuşak aralığında durduran optik bileşenlerdir. Bu

çalışmada, Kaiser Optical Systems'in ürettiği optik yoğunluğu >6 (7° açıda) olan 25.4 mm çapında ve 488 nm'deki lazer ışığını durdurmak için tasarlanmış HÇS kullanılmıştır. HÇS'de, HKGS'de olduğu gibi aralarında belirli açı olan aynı dalga boyunda iki lazer ışığının DCG içinde girişim yapmasıyla elde edilen, kırılma indisi birbirinden farklı katmanlardan oluşmuştur [J. M. Tedesco vd., 1993]. [Şekil 3.6'da bu çalışmada kullanılan HÇS görülmektedir.



Şekil 3.6 Holografik Çentik Süzgeci (HÇS).

Şekil 3.7'de HÇS'nin 460-510 nm dalga boyu aralığında üç farklı açıdaki, 0° , 5° ve 10° 'de optik geçirgenlik spektrumu görülmektedir.



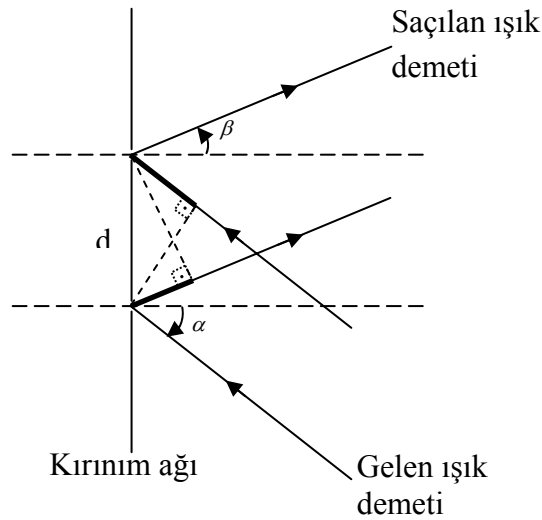
Şekil 3.7 HÇS'nin 460-510 nm aralığında, 0° , 5° ve 10° 'deki optik geçirgenlik spektrumları.

HÇS’de lazer demetinin süzgece geliş açısı değiştiğinde, süzgecin yansıtma ve geçirme oranı süzgecin optik yoğunluğu değiştiğinden dolayı değişmektedir [B. Yang vd., 1991, C. L. Schoen, 1993].

HÇS’nin açısı 0° ’den 10° ’ye artırıldığında çentik küçük dalga boylarına doğru ~ 4 nm’lik kayma göstermektedir. HÇS’nin ölçülen FWHM değeri ~ 6 nm (250 cm^{-1})’dir.

3.1.3 Kırınım Ağı

Kırınım ağı, yüzeyi üzerinde kırılma indisi periyodik olarak değişen yarıklar olan ve üzerine düşen ışığı dalga boyuna bağlı olarak farklı açılarda saçan (kırın) optik malzemelerdir. Kırınım ağları üretilme yöntemlerine göre ikiye ayrılırlar: yarıkların mekanik olarak oluşturulduğu (ruled) kırınım ağları ve holografik kırınım ağları. Bu çalışmada milimetre başına çizgi sayısı sırasıyla, 1200 (ruled) ve 2400 olan (holografik) kırınım ağları kullanılmıştır.



Şekil 3.8 Kırınım ağı üzerine düşen iki ışık arasındaki yol farkının gösterimi.

Kırınım ağının sahip olduğu milimetre başına çizgi sayısı (d), ışığın dalga boyu (λ) ve gelme açısı (α), saçılma açısı (β) ile ifade edilir. Kırınım ağı denklemi,

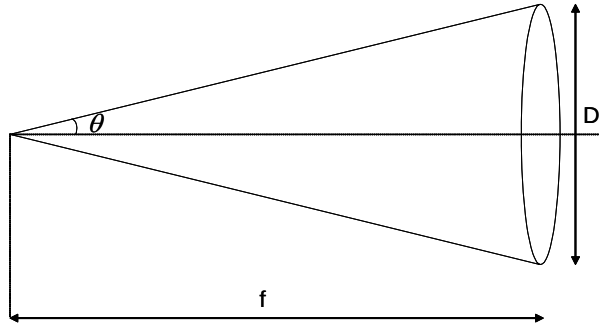
$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda \quad 3.9$$

dir. Denklem 3.9’un sol tarafı ardışık iki saçak tarafından kırınıma uğrayan ışık arasındaki yol

farkını ifade eder. Eğer bu yol farkı dalga boyunun tam katları olur ise yapıcı girişim, dalga boyunun yarım tam katları olur ise yıkıcı girişim gerçekleşir.

3.1.4 Mercekler

Raman deney düzeneğinde kullanılan her üç mercek özel olarak üretilmiştir. İki yüzeyin farklı eğrilik yarıçaplarına sahip olması için yontulmuş, mercek kusurları azaltılmak için tasarlanmış en iyi şekle sahip merceklerdir. Raman deney düzeneğinde gelen lazer ışığı bir mercek ile numune üzerine odaklanır. Odaklanan lazer spotunun çapı, ışığın dalga boyuna, merceğin odak uzaklığına (f) ve lazer demetinin sapma açısına (θ) bağlıdır. Odak uzaklığı ve mercek çapının her ikisinin birlikte verildiği $f/\#$ (f numarası) parametresinin ters karesi, merceğin toplama gücü ile orantılı bir büyüklüktür.



Şekil 3.9 Bir merceğin ışığı toplaması.

Numuneden saçılan ışık ikinci bir mercek ile toplanır ve koşut ışınlar haline getirilir. Kaynağın gücü,

$$P = \frac{n}{f} \Rightarrow f = \frac{P}{n} \quad 3.10$$

Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi f sayısı, $f/\#$,

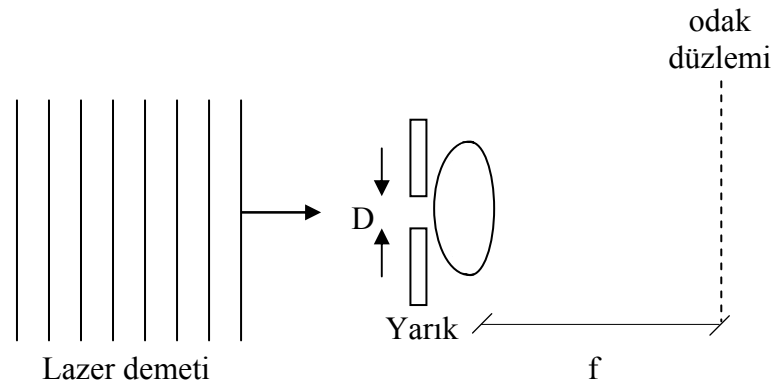
$$\sin \theta = \frac{\frac{D}{2}}{f} = \frac{D}{2f} \Rightarrow D = 2 \sin \theta f \Rightarrow D = 2 \sin \theta n$$

ifadesinden

$$f/\# = \frac{f}{D} = \frac{1}{2n \sin \theta} \Rightarrow f/\# = \frac{1}{2n \sin \theta} \quad 3.11$$

olarak elde edilir.

3.1.4.1 Lazer Spotunun Çapı



Şekil 3.10 Lazer demeti, bir yarıktan geçtikten sonra bir mercek tarafından toplanması.

Şekil 3.10’da görülen gelen lazer demetinin odak düzleminde lazer spotunun çapı,

$$Spot\ çapı = \frac{1.22\lambda f}{D} \quad 3.12$$

ifadesi ile verilir. Burada D : yarık genişliği (çapı), λ : gelen lazer demetinin dalga boyu ve f merceğin odak uzaklığıdır.

Odak uzaklığı (f) 40 mm olan bir mercek ve 1 mm’lik yarık kullanılarak odak düzleminde oluşan spot çapı $\sim 24 \mu\text{m}$ olarak hesaplanır.

3.2 CCD Dedektör

Bu çalışmada kullanılan dedektör, -10°C ’ye kadar termo elektrik (TE) etkiyle soğutma yapabilen, kuantum verimi % 90’ın üzerinde, yatay piksel sayısı 1024, düşey piksel sayısı 64 ve her bir pikseli $24 \mu\text{m}$ genişliğinde olan Hamamatsu marka bir dedektördür. Detektörün en önemli özelliklerinden bir tanesi, sinyal /gürültü oranının yüksek olması ve düşük sinyallerin ölçülebilmesidir. Dedektör üzerinde her bir piksele karşılık gelen sinyaller bir ara birim kullanılarak bilgisayara aktarılır ve verilerin analiz edilmesi sağlanır.

3.3 Spektrograf

Spektrografın giriş penceresine düşen ışık, spektrografın içindeki kırınım ağına ve geliş açısına bağlı olarak spektrografın çıkış penceresinde merkezi dalga boyu (MD) etrafında bir dalga boyu kuşağına dönüşür ve spektrografın çıkış penceresine yerleştirilen çok kanallı CCD detektör sayesinde bu dalga boyu aralığı ölçülür. Spektrografın giriş penceresine gelen ışık

çıkışta ışık tayfına ayrılır. Spektrografın çözünürlüğünü belirleyen en önemli parçası kırınım ağı ve sonrada giriş penceresinin genişliğidir. Kullanılan kırınım ağı üzerindeki çizgi sayısı ne kadar fazla olursa spektrografın çözme gücü o kadar yüksek olur. Aynı şekilde giriş penceresinin boyutu küçüklükçe çözme gücü artacaktır. Bu çalışmada Newport firması tarafından üretilmiş 1/8 m boyutunda MS 127i model spektrograf kullanılmıştır. Spektrografın çözünürlüğü,

$$R = WMP \quad 3.13$$

ifadesi ile verilir. Burada W spektrografın giriş penceresinin genişliği, $M = 1.2$ spektrografın spektral büyütmesi ve P ileriki kısımlarda ayrıntılı olarak ele alınacak olan doğrusal dağılımdır.

3.3.1 Açısal Dağılım

Kırınım ağının amacı, üzerine düşen ışığı farklı yönlerde ilerleyen farklı dalga boylarına sahip ışıklara ayırmaktır. Açısal dağılım (D), kırınım ağının üzerine düşen ışığın saçıldıktan sonra birim çıkış açısına karşılık gelen dalga boyu'dur:

$$D = \frac{d\lambda}{d\beta} \quad 3.14$$

Gelen α açısının sabit olduğu durumda birim açı başına kırınıma uğrayan ışığın dalga boyu, denklem 3.9'un türevi alınarak,

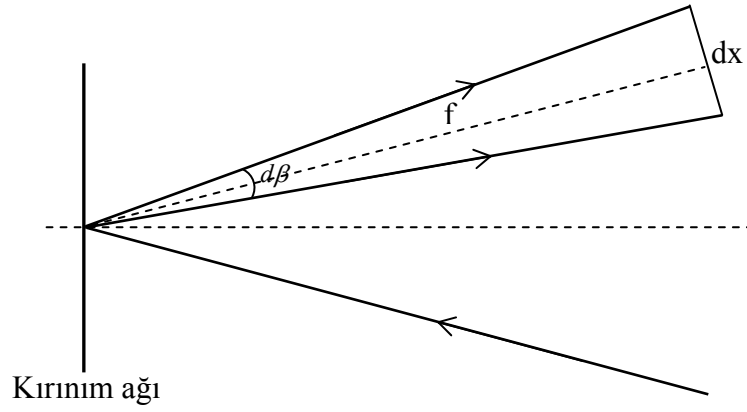
$$d \cos \beta d\beta = m d\lambda$$

$$D = \frac{d\lambda}{d\beta} = \frac{d \cos \beta}{m} \quad 3.15$$

açısal dağılım ifadesi elde edilir.

3.3.2 Doğrusal Dağılım

Doğrusal dağılım (P) spektrografın çıkış penceresinin birim uzunluğu başına düşen dalga boyu değeridir:



Şekil 3.10 Spektrografın çıkış penceresinde doğrusal dağılımın gösterilmesi.

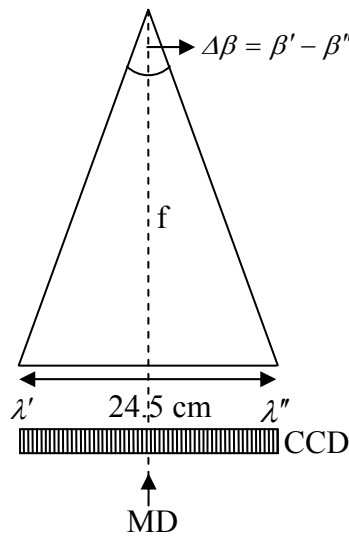
$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d\lambda}{d\beta} \frac{d\beta}{dx} \quad 3.16$$

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi kırınım ağına sonsuz küçük bir $d\beta$ açısına saçılan ışığın spektrografın çıkış penceresindeki spektral genişliği $dx = f d\beta$ olacaktır. Burada f spektrografın çıkış odak uzaklığıdır.

Denklem 3.15 ve 3.16 birleştirilerek

$$P = \frac{d\lambda}{dx} = \frac{d \cos \beta}{mf} \quad 3.17$$

elde edilir



Şekil 3.11 Spektrografın çıkış penceresine karşılık gelen dalga boyunun gösterilmesi.

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi spektrografın çıkış penceresinde bulunan CCD dedektörün penceresinin genişliği 24.5 cm’dir ve MS127i spektrografının f uzaklığı 133 mm’dir ve

$$\tan \frac{\Delta\beta}{2} = \frac{24.5 / 2}{133} = 0.0921$$

$$\frac{\Delta\beta}{2} = 5.26^\circ$$

$$\Delta\beta = 10.5^\circ$$

bulunur.

Gelen ışık kırınıma uğrar ve spektrografın çıkış penceresinde bir kuşak aralığı gözlenir. Bu kuşak aralığında kırınıma uğrayan ışının minimum kırınım açısı β' , ve buna karşılık gelen dalga boyu λ' , en büyük kırınım açısı β'' ve buna karşılık gelen dalga boyu λ'' olsun.

3.9 kırınım denkleminde $m=1$, ve d mm, λ nm cinsinden alınışa, her iki β' (ve λ') ve β'' (ve λ'') değerleri için ayrı ayrı yazılırsa,

$$d(\sin \alpha + \sin \beta') = \lambda' 10^{-6} \quad 3.18$$

$$d(\sin \alpha + \sin \beta'') = \lambda'' 10^{-6} \quad 3.19$$

elde edilir. 3.18 ve 3.19 denklemleri toplanır ve gerekli düzenlemeler yapılır ise,

$$2d \sin \frac{\Delta\beta}{2} \cos \beta = \Delta\lambda 10^{-6} \quad 3.20$$

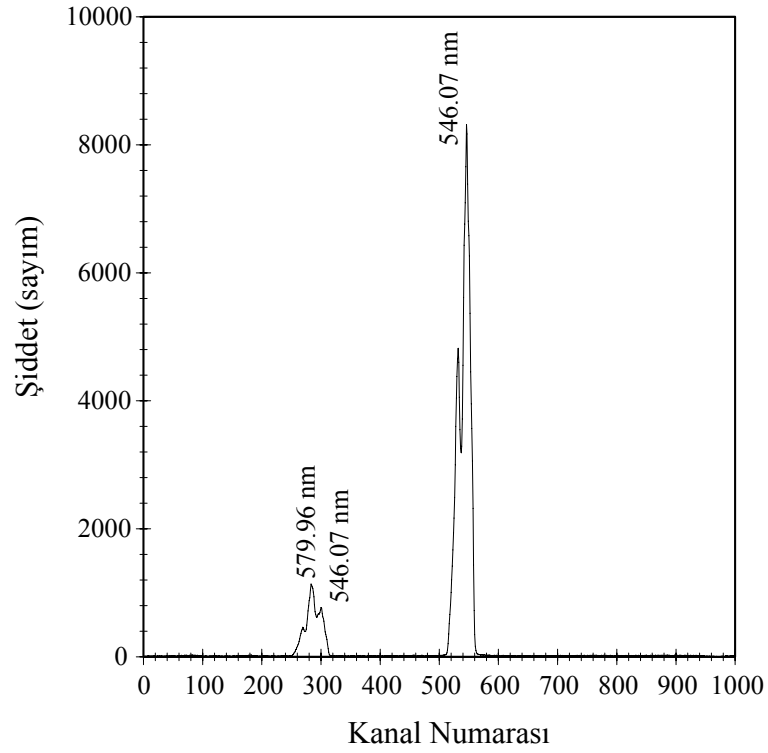
elde edilir ve denklem 3.17 ve 3.20 birleştirilerek,

$$P = \frac{d\lambda}{dx} = \frac{\Delta\lambda 10^{-6}}{2 \sin \frac{\Delta\beta}{2} f} \quad 3.21$$

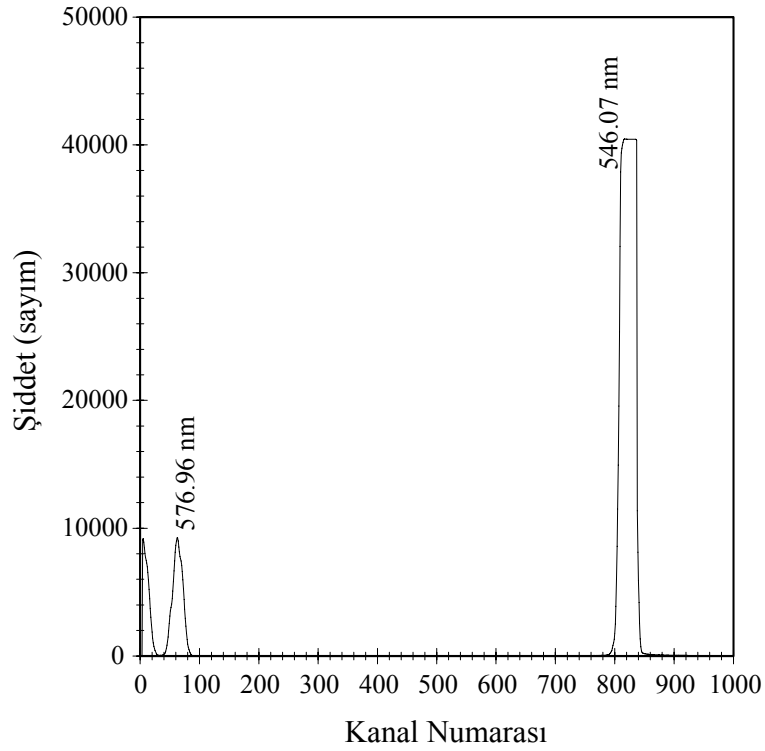
elde edilir.

3.4 Kalem Tipi Kalibrasyon Lambası

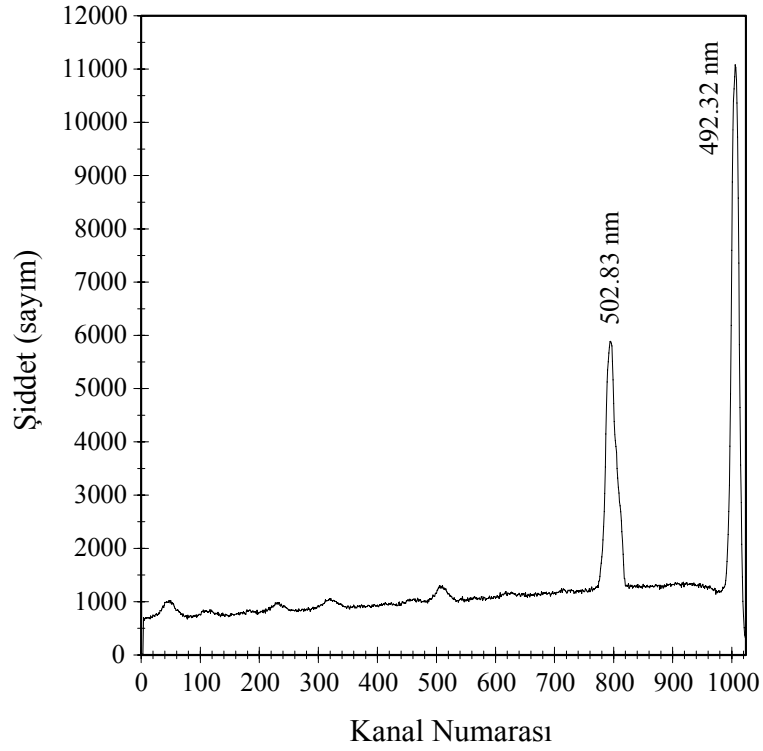
Asal gaz atomlarının belirli dalga boylarında keskin spektral çizgileri vardır. Bu çalışmada kullanılan Xe ve Hg-Ar kalibrasyon lambalarının ölçtüğümüz yayınım çizgilerine örnek olarak, Şekil 3.12, 3.13 ve 3.14’deki spektrumlar sunulmuştur.



Şekil 3.12 Spektrograf içerisinde 1200 çizgi/mm’lik kırınım ağının kullanıldığı ve spektrografın MD’nin ~549 nm olduğu durumda, Hg-Ar kalem tipi kalibrasyon lambasının spektral çizgileri.



Şekil 3.13 Spektrograf içerisinde 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağının kullanıldığı ve spektrografın MD’nin ~559 nm olduğu durumda, Hg-Ar kalem tipi kalibrasyon lambasının spektral çizgileri..



Şekil 3.14 Spektrograf içerisinde 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağıının kullanıldığı ve spektrografın MD’nin ~518 nm olduğu durumda, Xe kalem tipi kalibrasyon lambasının spektral çizgileri.

3.5 Kalibrasyon Grafikleri, Spektral Genişlik ve Çözünürlük

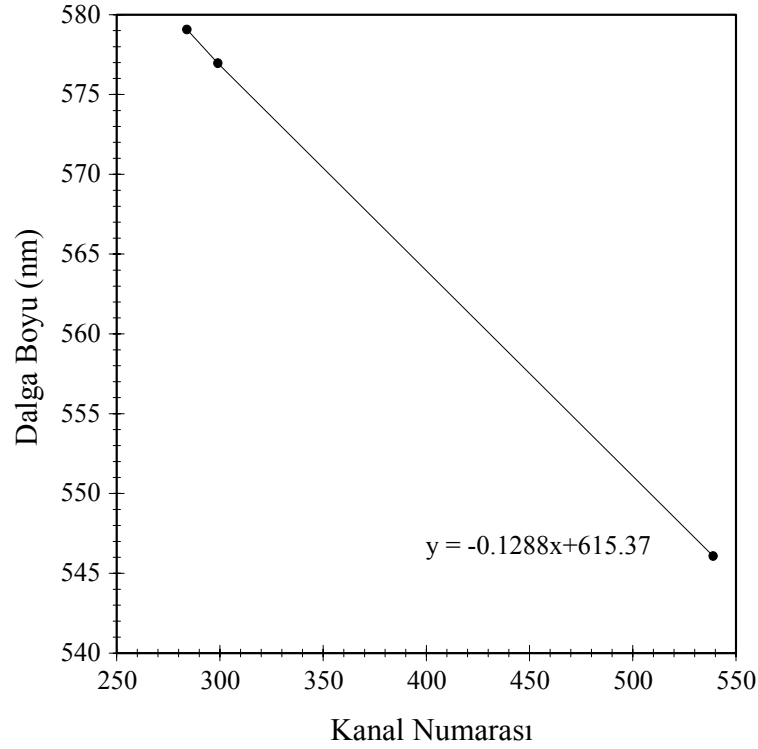
Şekil 3.12, 3.13 ve 3.14’de kullanılarak MD’nin 549, 559 ve 518 nm olduğu durumlar için Şekil 3.15, 3.16 ve 3.17’deki kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Buradan denklem 3.21 kullanılarak spektrografın her bir merkezi dalga boyunda, doğrusal dağılımı; denklem 3.13 kullanılarak da iki farklı spektrograf giriş penceresi yarık aralığı için çözünürlük hesaplanmıştır. Çizelge 3.1’de hesaplanan değerler spektrografın çıkış penceresinin yatay (spektral) genişliği boyunda dalga boyu kuşak aralığı $\Delta\lambda$ ile birlikte sunulmuştur. Her bir kırınım ağı için çözünürlük hesabı, spektrografın giriş penceresinde kullanılan 25 μm ve 200 μm ’lik yarıklar için hem nm hemde cm^{-1} cinsinden hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1 Spektrografın kırınım ağı ve giriş yarığının farklı olması durumunda elde edilen doğrusal dağıtım ve çözünürlük değerleri.

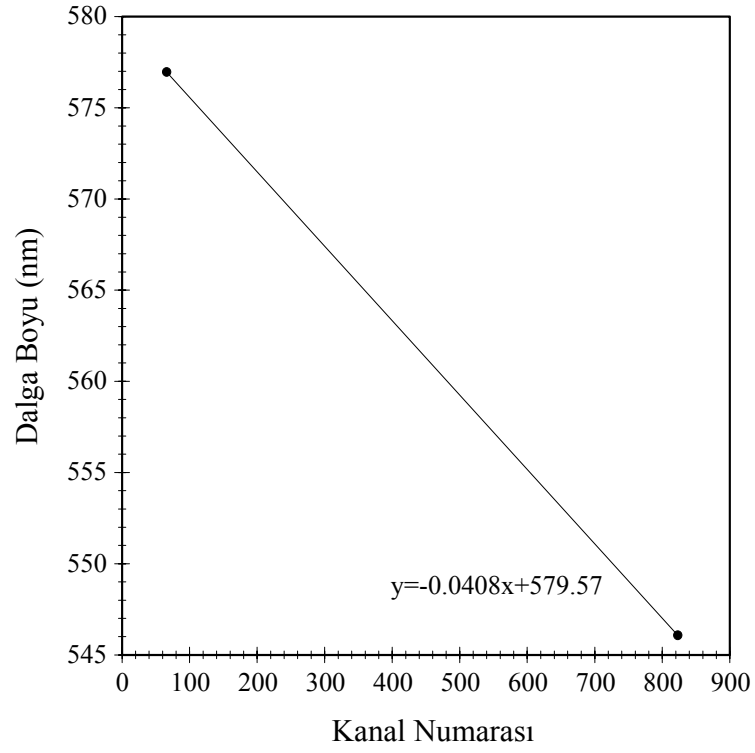
Kırınım Ağı (çizgi/mm)	MD (nm)	$\Delta\lambda$		$P=d\lambda/dx$ (nm/mm)	R Çözünürlük			
		nm	cm^{-1}		Yarık genişliği 25 μm		Yarık genişliği 200 μm	
1200	~549	132	4428	5.4	$R_{25}=0.16$ (nm)	$R_{25}=6.7$ (cm^{-1})	$R_{200}=1.3$ (nm)	$R_{200}=55$ (cm^{-1})
2400	~559	42	1339	1.7	$R_{25}=0.05$ (nm)	$R_{25}=2.2$ (cm^{-1})	$R_{200}=0.4$ (nm)	$R_{200}=17$ (cm^{-1})
2400	~518	54	2005	2.2	$R_{25}=0.07$ (nm)	$R_{25}=2.8$ (cm^{-1})	$R_{200}=0.5$ (nm)	$R_{200}=22$ (cm^{-1})

R_{25} : Yarık genişliği 25 μm olan spektrografın çözünürlük değeri.

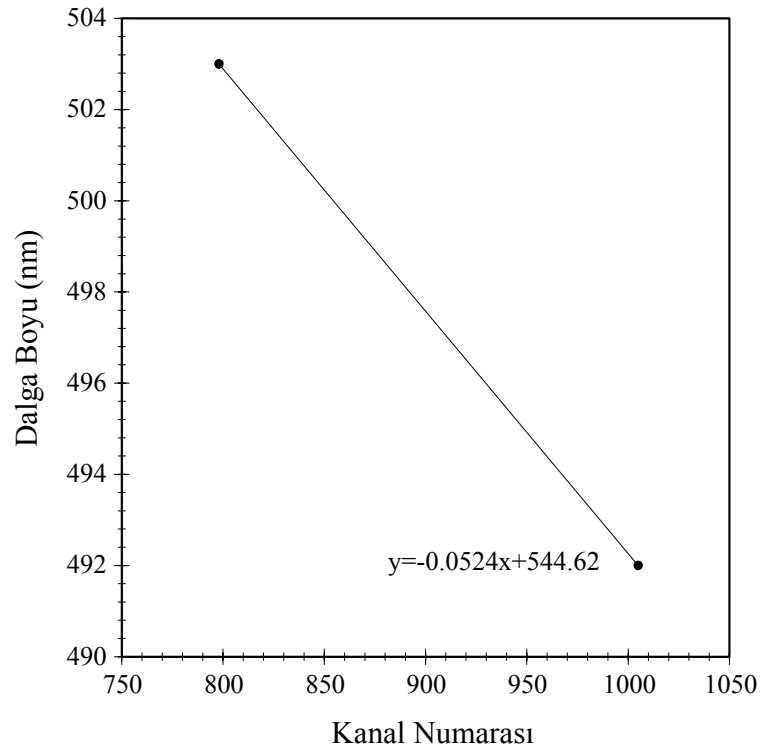
R_{200} : Yarık genişliği 200 μm olan spektrografın çözünürlük değeri.



Şekil 3.15 Hg-Ar kalibrasyon lambasının Şekil 3.12'deki tepeleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (MD=~549 nm).



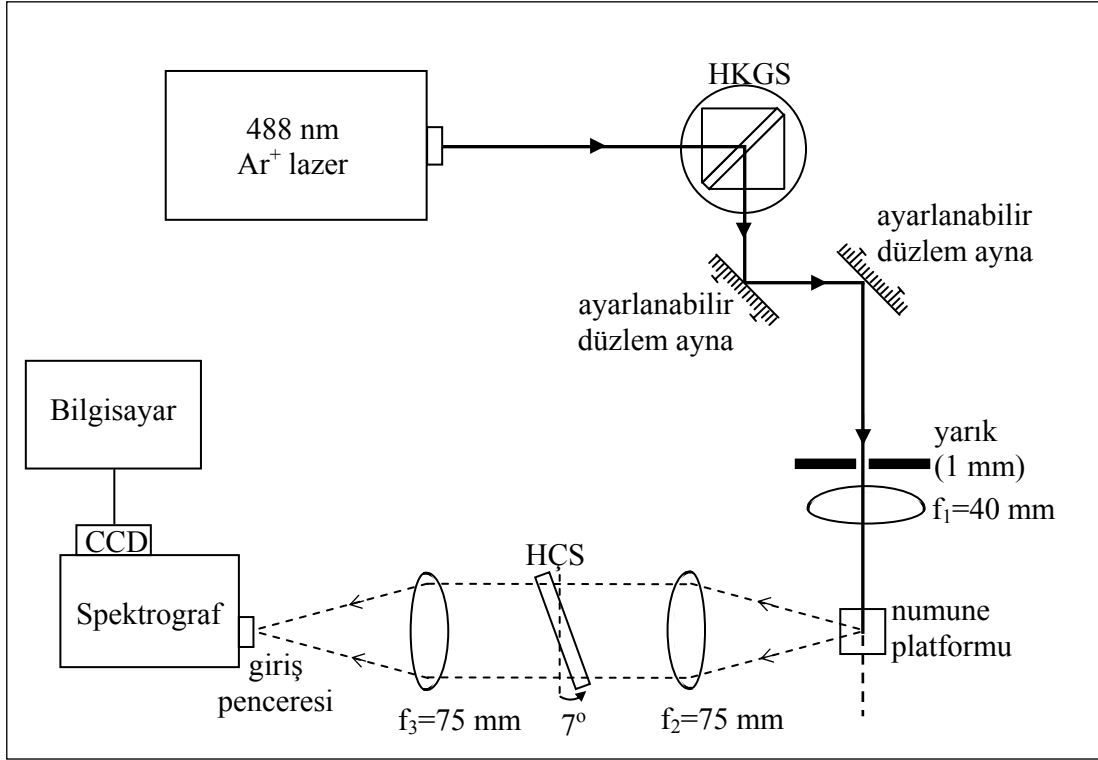
Şekil 3.16 Hg-Ar kalibrasyon lambasının Şekil 3.13'deki tepeleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (MD= $\sim$ 559 nm).



Şekil 3.17 Xe kalibrasyon lambasının Şekil 3.14'deki tepeleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği (MD= $\sim$ 518 nm).

3.6 Raman Deney Düzeneği

Raman ölçümlerini gerçekleştirmek için Şekil 3.18'deki deney düzeneği kurulmuştur.



Şekil 3.18 Raman ölçümlerinin alınması için kurulan deney düzeneği.

Raman saçılmasında, gelen fotonların $>10^7$ tanesinden en fazla bir tanesi Raman saçılmasına uğrar. Bu düşük orandaki sinyali ölçmek oldukça zordur. Numuneden zayıf olarak saçılan Raman ışığını ölçebilmek için CCD detektör kullanılır. Toplanan ışığın şiddeti f_2 merceğinin $f/\#$ sayısının ters karesiyle ve (CCD) detektörün sinyal/gürültü oranı ile doğru orantılıdır. 488 nm'deki lazer ışığı numuneden saçılırken Raman ve Rayleigh saçılmasına uğrar. Yaklaşık olarak 50 mW'lık bir güce ayarlanmış lazer demeti $1 \pm \%5$ mrad'lık bir açısal ıraksamaya sahiptir. Raman saçılmasının zayıf olmasına karşılık Rayleigh saçılması çok şiddetlidir ve gelen lazer demeti ile aynı dalga boyuna sahiptir. Lazer demeti içerisinde kullanılan dalga boyundan başka, plazma çizgileri ve florışıl çizgiler vardır. Lazerden gelen istenmeyen plazma ve florışıl çizgilerini durdurmak için HKGS kullanılır. Daha sonra lazer demeti iki ayarlanabilir düzlem ayna sayesinde yönlendirilir ve odak uzaklığı 40 mm olan mercek ile numune üzerine odaklanır. Numune üzerine odaklanan lazer demetinin spot çapı Denklem 3.12 kullanılarak $\sim 24 \mu m$ olarak hesaplanmıştır. Numuneden saçılan lazer demeti odak uzaklığı 75 mm olan bir mercek kullanılarak koşutlanması sağlanır. Koşut hale gelen lazer

demetinin 488 nm'deki Rayleigh saçılması HÇS tarafından durdurulur. Daha sonra saçılan demet odak uzaklığı 75 mm olan bir mercek ile spektrografın giriş penceresine odaklanır. Spektrografın giriş penceresine saçılan demet odaklanırken dikkat edilmesi gereken, kullanılan merceğin $f/\#$ 'ı spektrografın $f/\#$ 'ı ile karşılaştırılabilir düzeyde olmalıdır. Spektrografın giriş penceresine, saçılan lazer demeti odaklanır ve lazer demeti spektrograf içerisinde kırınımına uğradıktan sonra spektrografın çıkış penceresinde bir spektral kuşak genişliği gözlemlenir. Çizelge 3.1'den görüldüğü gibi kırınım ağının merkezi dalga boyu değiştiği zaman, spektrografın çıkış penceresindeki kuşak genişliği değişmektedir. Spektrografın çıkış penceresindeki spektral kuşak genişliğini ölçmek için CCD dedektör kullanılmıştır. CCD dedektör üzerinde hangi piksele hangi dalga boyunun karşılık geldiğini belirleyebilmek için Xe ve Hg-Ar kalem tipi kalibrasyon lambaları kullanılmış olup tüm ölçümler oda sıcaklığında ($T = 293^{\circ} K$) gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

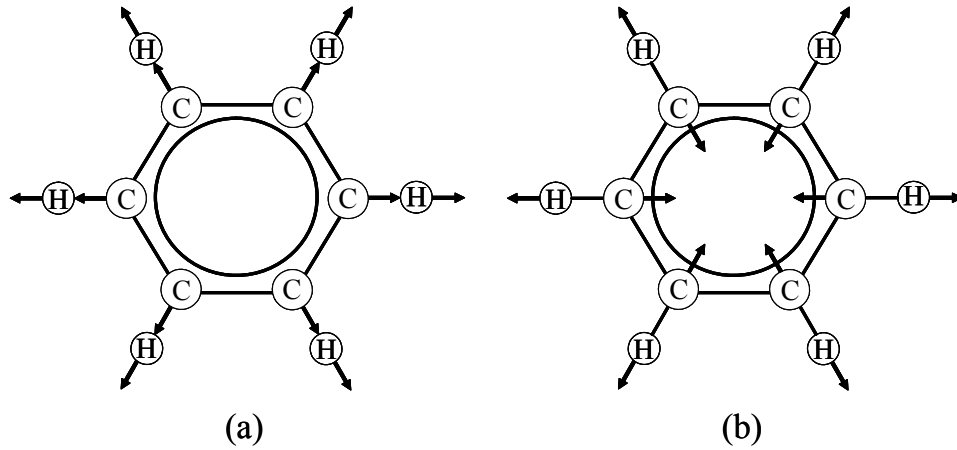
4.1 Raman Spektrumları

Bu bölümde sıvı benzenin ve katı aspirinin Raman spektrumları sunulacaktır.

4.1.1 Benzen

% ≥ 99.5 (Merck) saflıktaki sıvı benzen Ar^+ lazerinin (Meles Griot Model: 543 AB-A01) 488 nm'deki s-polarize ışığı ile uyarılmıştır. Sıvı benzenin Raman spektrumları spektrograf içerisinde 1200 çizgi/mm'lik kırınım ağı kullanılarak, spektrografın giriş yarık genişlikleri, 25 μm ve 200 μm olduğu durumlar için sırasıyla Şekil 4.2a ve 4.2b'de sunulmuştur. Spektrograf içerisinde 2400 çizgi/mm'lik kırınım ağı kullanılarak, spektrografın giriş yarık genişlikleri, 25 μm ve 200 μm olduğu durumlar için sırasıyla Şekil 4.3a ve 4.3b'de sunulmuştur.

Raman spektrumları bir sonraki tartışma bölümünde ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Ancak bu bölümde Şekil 4.2 ve 4.3'de $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen tepelerin Şekil 4.1a) ve b)'de görülen titreşimlerden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Şekil 4.1 a)'da C ve H atomlarının aynı radyal doğrultuda aynı yönde titreştikleri nefes alma (C-C gerilmesi, frekansı: 1039 cm^{-1}) kipi ve Şekil 4.1 b)'de ise C ve H atomlarının aynı radyal doğrultuda zıt yönde titreştikleri vuru (C-H gerilmesi, frekansı: 3049 cm^{-1}) kipi gösterilmektedir.

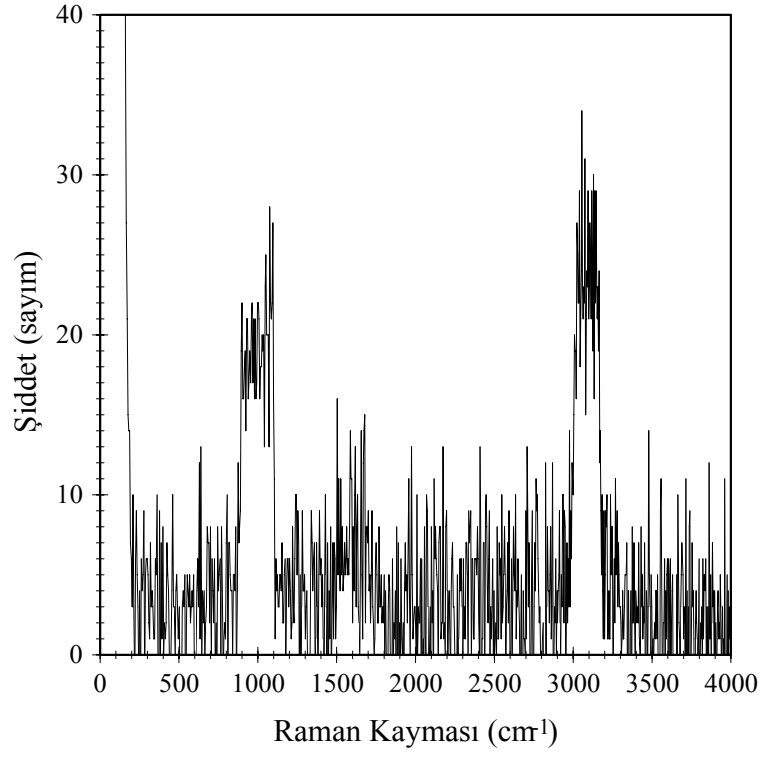


Şekil 4.1 (a) Benzen halkasının bakışimli (b) Benzen halkasının zıt bakışimli titreşimi.

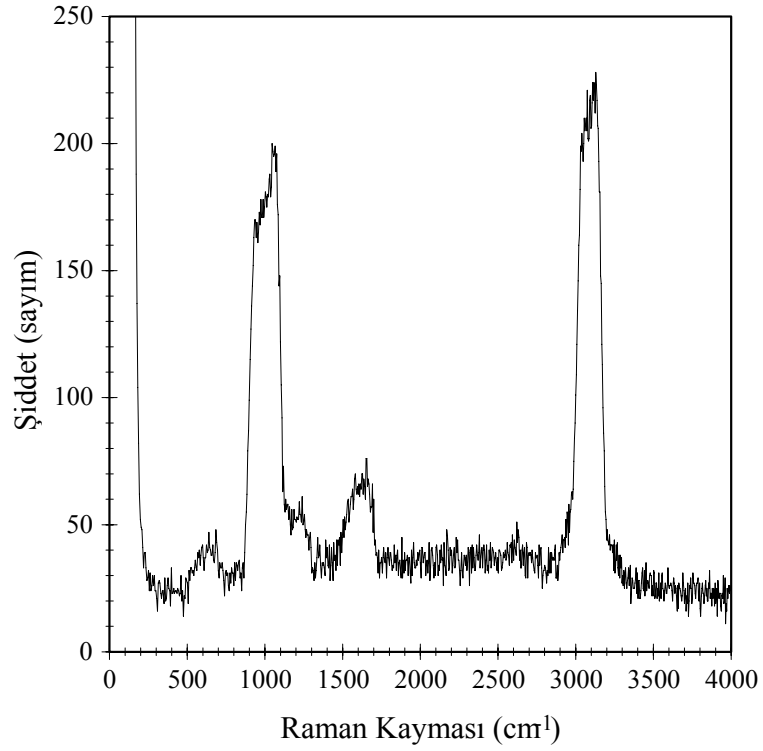
Her iki Şekil 4.2a) ve b)'de söz konusu $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'deki tepeler oldukça belirgindir. a)'daki spektrum alınırken kullanılan yarık genişliği b)'dekinin 1/8'idir. Bu nedenle her iki tepe ile ilgili en büyük sayım sayıları arasındaki oranda $\sim 1/8$ kadardır. Bu

nedenle a)'da belirgin olmayan, ~ 600 ve ~ 1600 cm^{-1} 'deki gibi diğer bazı tepelerde b)'de görülmektedir.

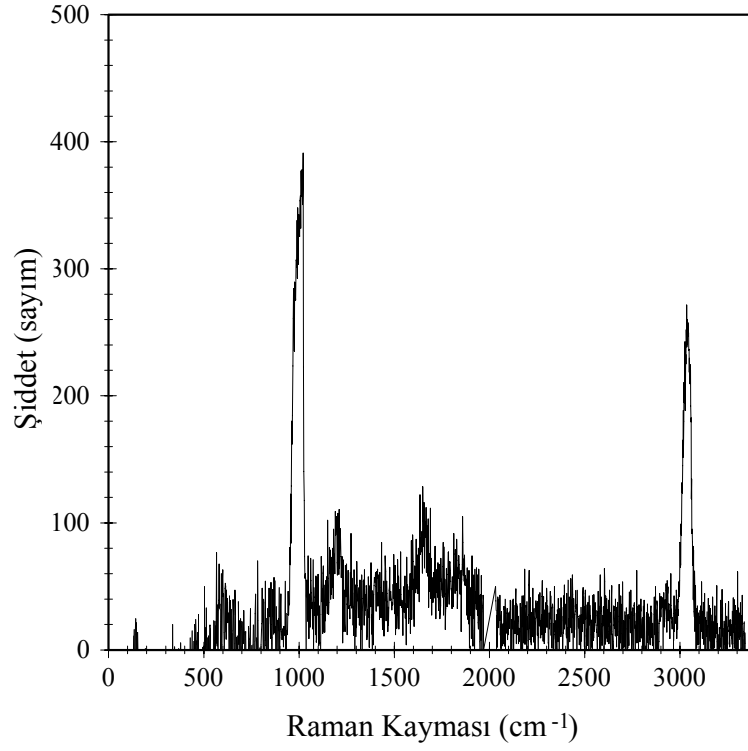
Şekil 4.3a) ve b) ile verilen spektrumlarda görülen tepeler Şekil 4.2a) ve b)'deki tepelere göre daha keskindirler. Şekil 4.3b)'de verilen spektrum diğer önceki üç spektrumla karşılaştırıldığında en keskin tepelere sahiptir. Kırınım ağının milimetre başına çizgi sayısı 2 kat arttığında çözünürlükte artmıştır. Şekil 4.2b)'de ~ 1000 cm^{-1} 'de çözilemeyen üç tepeli yapının Şekil 4.3b)'de çözüldüğü görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 4.2b)'de ~ 3000 cm^{-1} 'de çözilemeyen iki tepeli yapının Şekil 4.3b)'de çözüldüğü görülmektedir. Her iki Şekil 4.2a), b) ve 4.3 a), b) spektrumlarından da görüldüğü gibi yarı genişliğinin $200 \mu\text{m}$ 'den $25 \mu\text{m}$ 'ye azaltılmasının FWHM değerini değiştirmedeği görülmektedir. Şekil 4.2a) ve 4.3a)'da görülen düşük sayım sayıları bunu göstermektedir. Sıvı benzen kuvartz tüp içinde bulunmaktadır ve lazer demeti tüpün ortasına odaklanmaktadır. Ancak demet odaklanmadan önce ve sonra sıvı benzen içinde 1 cm 'lik bir yol kat eder ve saçılmaya uğrar. Bu nedenle odaklanan noktadan gerçekleşen saçılma çok zayıftır. Sonuç olarak spektrografın giriş penceresinin daraltılması, yeteri kadar sinyal toplanamadığından dolayı çözünürlüğü artırmaz.



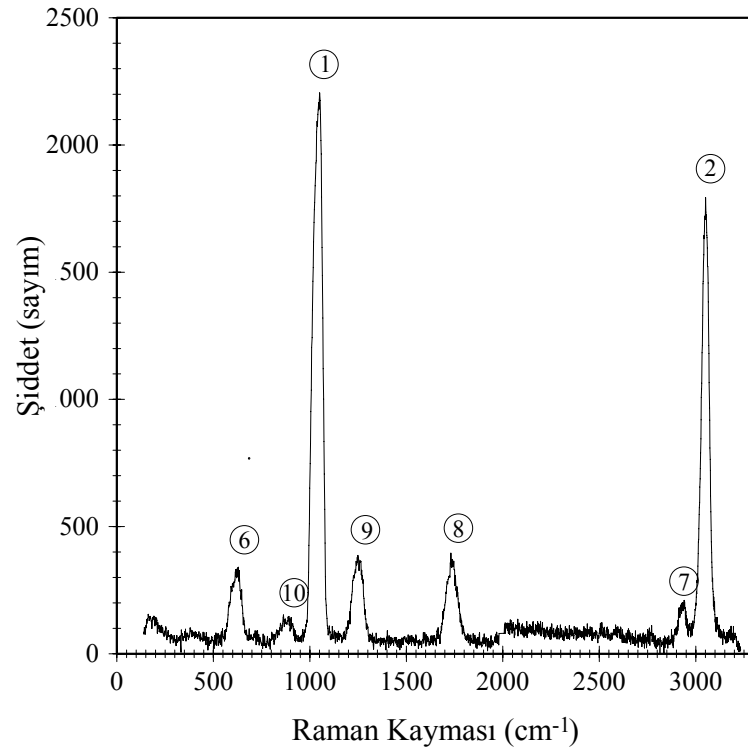
Şekil 4.2a 1200 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 25 μm ’lik yarık kullanılarak alınan benzen’in Raman spektrumu.



Şekil 4.2b 1200 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 200 μm ’lik yarık kullanılarak alınan benzen’in Raman spektrumu.



Şekil 4.3a 2400 çizgi/mm'lik kırınım ağı ve 25 μm 'lik yarık kullanılarak alınan benzen'in Raman spektrumu.

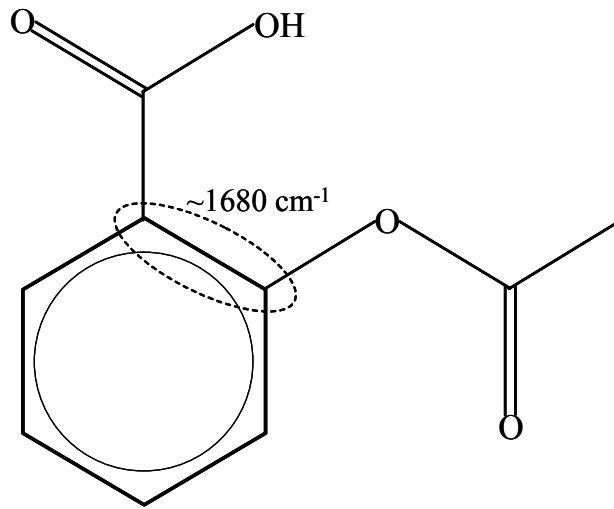


Şekil 4.3b 2400 çizgi/mm'lik kırınım ağı ve 200 μm 'lik yarık kullanılarak alınan benzen'in Raman spektrumu.

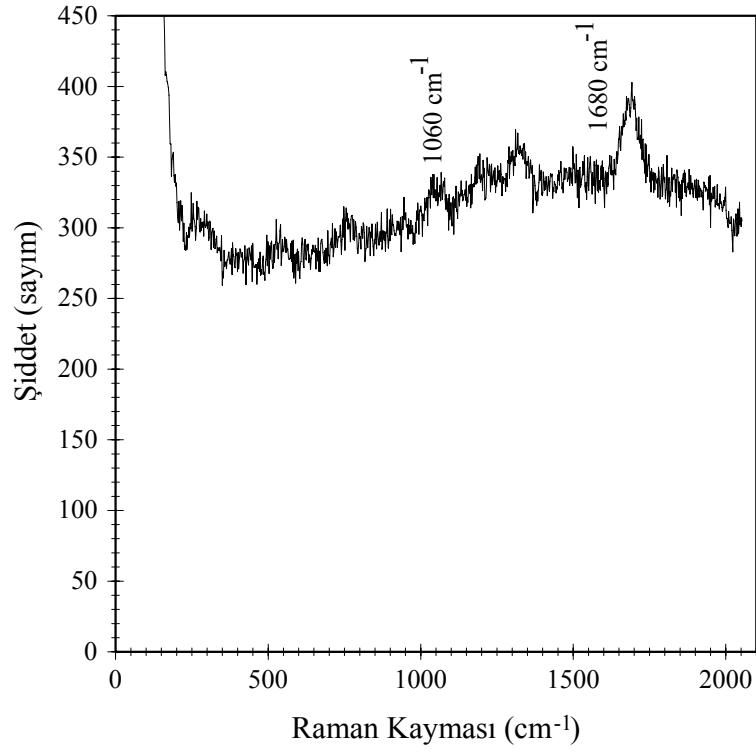
4.1.2 Aspirin

Şekil 3.18’de görülen deney düzeneğinde numune platformuna 135 °C’de (numune üzerine gelen demet ile numune yüzeyi arasındaki açı) yerleştirilen katı aspirin Ar⁺ lazerinin 488 nm’deki s-polarize ışığı ile uyarılmıştır. Aspirinin Raman spektrumları spektrograf içerisinde 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı kullanılarak, spektrografın giriş yarık genişlikleri sırasıyla, 25 μm ve 200 μm olduğu durumlar için Şekil 4.5a), b) ve 4.6a), b)’de sunulmuştur. Şekil 4.5a) ve b)’de verilen spektrumlarda aspirinin etken maddesi asetilsalik asit oranı % 84 ve Şekil 4.6a), b)’de verilen spektrumlarda ise etken madde oranı % 11’dir.

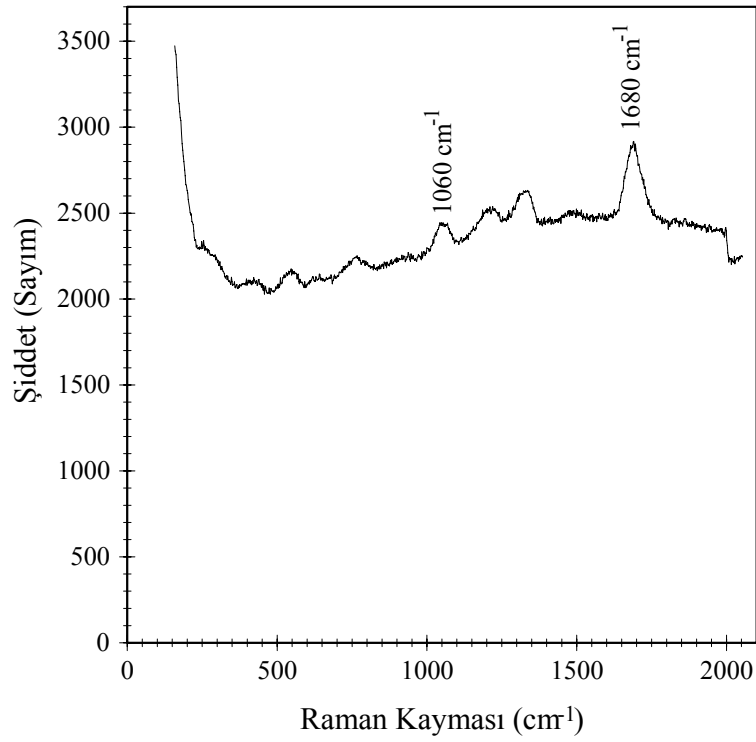
Aspirine özgü $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ ’deki tepe (Şekil 4.4’de kesikli çevrimin içerisindeki) C-C halka kipi) burada elde edilen tüm spektrumlarda gözlemlenmiştir. Fakat Şekil 4.5a (b) ve Şekil 4.6a (b)’yi karşılaştırdığımızda $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ ’deki tepenin şiddeti ikinci spektrumda birinci spektruma göre çok azalmıştır. Bunun nedeni aspirinin etken maddesi asetilsalik asit oranının birinci spektrumda ikincinin ~ 3 katı kadar olmasıdır. Ayrıca 1060 cm^{-1} ’deki görülen tepe daha önce sıvı benzenin Raman spektrumunda görülen tepe ile hemen hemen aynı konumdadır ve bu nedenle söz konusu tepenin halka nefes alma kipi olduğu söylenebilir. Aspirin molekülünün yapısı Şekil 4.4’de sunulmuştur. 1680 cm^{-1} ’de şiddetli titreşim kuşağına neden olan bağ kesikli çevrim içinde gösterilmiştir.



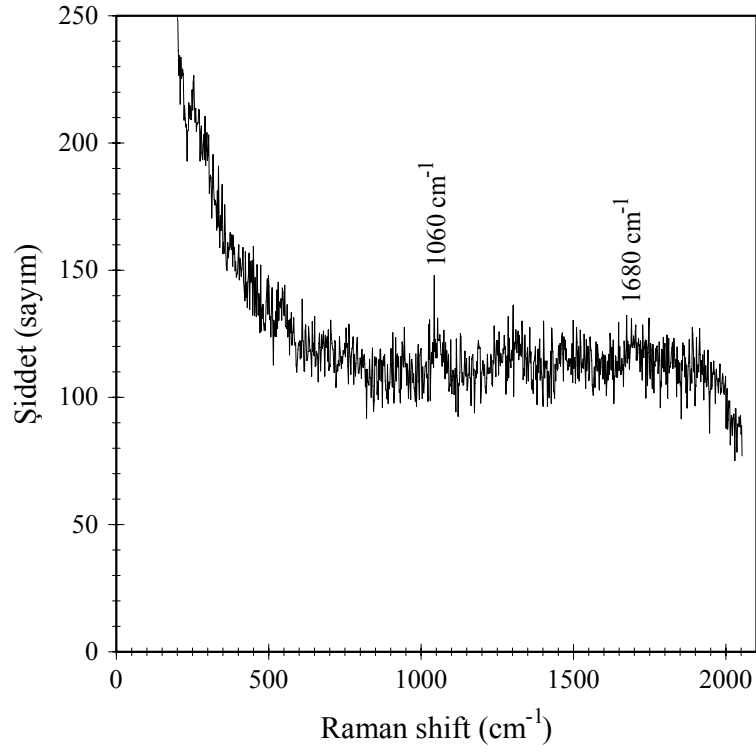
Şekil 4.4 Aspirin molekülünün yapısı.



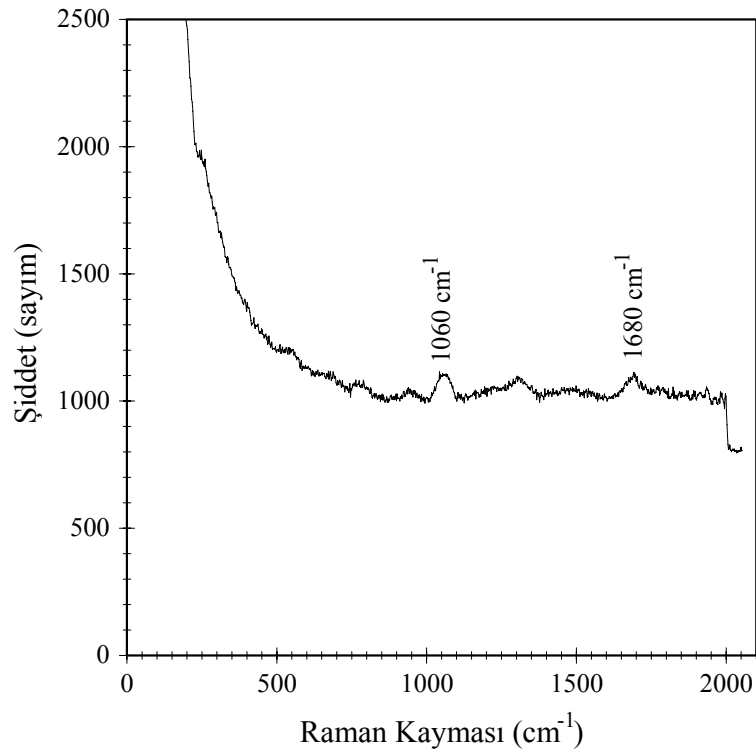
Şekil 4.5a 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 25 μm ’lik yarık kullanılarak, asetilsalik asit oranının $\sim\%84$ olduğu Aspirinin’in Raman spektrumu.



Şekil 4.5b 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 200 μm ’lik yarık kullanılarak, asetilsalik asit oranının $\sim\%84$ olduğu Aspirinin’in Raman spektrumu.



Şekil 4.6a 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 25 μm ’lik yarık kullanılarak, asetilsalik asit oranının $\sim\%11$ olduğu Aspirinin’in Raman spektrumu.



Şekil 4.6b 2400 çizgi/mm’lik kırınım ağı ve 200 μm ’lik yarık kullanılarak, asetilsalik asit oranının $\sim\%11$ olduğu Aspirinin’in Raman spektrumu.

5. TARTIŞMA

Benzen molekülünün toplam $3N - 6 = 3 \times (6 + 6) - 6 = 30$ titreşim kipi vardır ve bunlardan sadece 20 tanesi bağımsızdır [Preuss, M., 2006]. Raman tepelerine uygun titreşimlerin verilmesi, Raman aktif kipler için seçim kuralına göre yapılır [T. Nakagawa vd., 1996]:

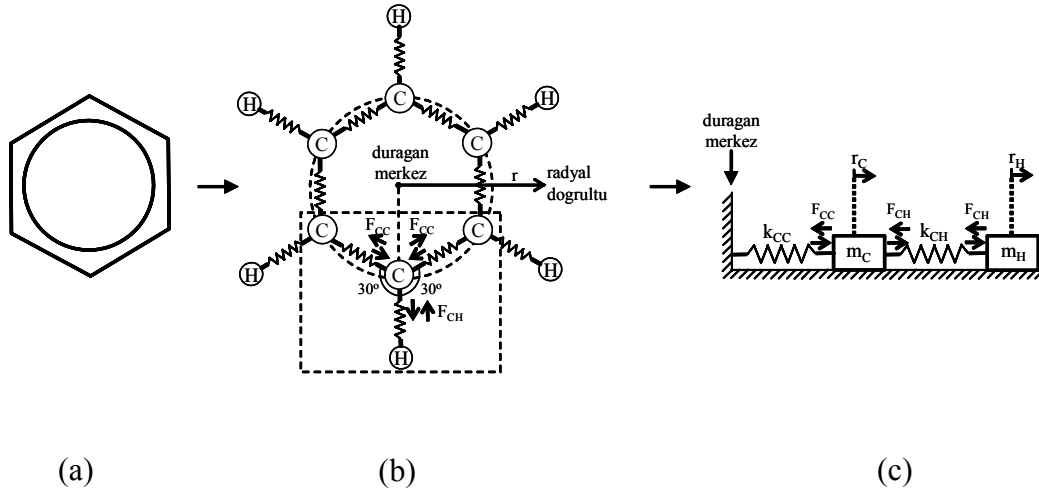
$$2A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + 4E_{2g}(\nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9) + E_{1u}(\nu_{10}) \quad 5.1$$

Bu tez çalışmasında, bu kiplerden iki tanesi $A_{1g}(\nu_1, \nu_2)$ nefes alma ve vuru kipleri ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Bölüm 5.1’de Benzen molekülü için mekanik bir model önerilmiş ve bölüm 5.2’de elde edilen deneysel sonuçlardan faydalanılarak benzen molekülü için bir benzetim programı ile modelleme yapılmıştır.

5.1 Benzen Molekülü İçin Mekanik Bir Model

Biz burada Şekil 5.1 a)’da gösterilen benzen molekülünün, C ve H atomlarının benzen halkasına ideal yaylar ile bağlandığını varsayıyoruz. C ve H atomlarının ideal yaylar ile nasıl bağlandığı Şekil 5.1b’de gösterilmiştir. Benzen molekülünün sahip olduğu C-C ve C-H gerilme kiplerinin her birinde, moleküldeki 6 karbon ve 6 hidrojen atomu da radyal doğrultuda aynı titreşim hareketi yaptığı göz önüne alındığında Şekil 5.1b’de gösterildiği gibi 12 kütleden oluşmuş 12 serbestlik derecesine sahip bir sistemi, $A_{1g}(\nu_1, \nu_2)$ kipleri için, Şekil 5.1c’de gösterildiği gibi 2 kütle ve 2 yaydan oluşmuş, yalnız 2 serbestlik derecesine sahip bir sisteme indirgediğimiz aşağıdaki varsayımın mantıklı olduğu görülecektir. Böylece bu özel iki kip için problemi basitleştirebilir ve aşağıda gösterileceği gibi titreşim frekansları ve bunlarla ilgili kuvvet sabitleri oranı için bir ifade bulabiliriz.



Şekil 5.1 a) Benzen halkasının şematik gösterimi, b) benzen halkasının köşelerinde bulunan atomların titreşimleri, c) benzen halkasının iki kütle ve iki yaydan oluşmuş modeli.

Şekil 5.1’de gösterilen büyüklükler sırasıyla F_{CC} : iki karbon atomu arasındaki etkileşme kuvveti, F_{CH} : bir karbon ve bir hidrojen atomu arasındaki etkileşme kuvveti, k_{CC} : iki karbon atomu arasında varsayılan etkileşmenin şiddetini temsil eden yayın kuvvet sabiti, k_{CH} : bir karbon ve bir hidrojen atomu arasında varsayılan etkileşmenin şiddetini temsil eden yayın kuvvet sabitidir.

En şiddetli iki Raman aktif kip için, iki kütle ve iki yaydan oluşmuş sistemin kinetik enerjisi, T ve potansiyel enerjisi, V ;

$$T = \frac{1}{2}m_C \dot{r}_C^2 + \frac{1}{2}m_H \dot{r}_H^2 \quad (5.2)$$

$$V = \frac{1}{2}k_{CC}r_C^2 + \frac{1}{2}k_{CH}(r_H - r_C)^2 + D_C^e \left[1 - \alpha_C^2 (r_C - r_C^e)^2 \right] + D_H^e \left[1 - \alpha_H^2 \left\{ (r_H - r_C) - r_H^e \right\}^2 \right]$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada potansiyel enerji ifadesindeki, ilk iki terim titreşim kiplerinin esneklik potansiyel enerjisini, ikinci terim ise Morse potansiyel enerjisini tanımlar [S. T. Howard vd., 2001]. Euler-Lagrange denklemi;

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i} - \frac{\partial L}{\partial r_i} = 0 \quad (5.3)$$

dir. $L=T-V$ olup T ve V yerine yazılır ve denklem 5.3, C ve H atomları için çözülür ise, devinim denklemleri,

$$\begin{aligned}\ddot{r}_C &= -\frac{k'_{CC}+k'_{CH}}{m_C}r_C + \frac{k'_{CH}}{m_C}r_H - \frac{2(D_C^e\alpha_C^2r_H^e - D_H^e\alpha_H^2r_H^e)}{m_C} \\ \ddot{r}_H &= \frac{k'_{CH}}{m_H}r_C - \frac{k'_{CH}}{m_H}r_H - \frac{2D_H\alpha_H^2r_H^e}{m_H}\end{aligned}\quad 5.4$$

elde edilir. Burada r_C : benzen halkasının yarıçap eksenini doğrultusunda karbon atomunun denge konumundan olan uzaklığı, r_H : benzen halkasının yarıçap eksenini doğrultusunda hidrojen atomunun denge konumundan olan uzaklığı, m_C : karbon atomunun kütlesi, m_H : hidrojen atomunun kütlesi, r_C^e : C atomunun denge durumundaki konumu, r_H^e : H atomunun denge durumundaki konumu, D_C^e : titreşim olmadığı durumda C atomunun atomizasyon enerjisi, D_H^e : titreşim olmadığı durumda H atomunun atomizasyon enerjisi, α_C ve α_H Morse potansiyel parametreleri ve $k'_{CC} = k_{CC} - 2D_C\alpha_C^2$ ve $k'_{CH} = k_{CH} - 2D_H\alpha_H^2$ 'dir. Atomik yer değiştirmelerin harmonik yani radyal doğrultudaki yer değiştirmeler olduğunu ($r \propto e^{i\omega t}$) varsayabiliriz. Sonra denklem 5.4'ün 2×2 'lik matrisinin öz değerleri ($\lambda_{1,2}$) bulunur ve buradan $\nu_{1,2}$ titreşim frekansları hesaplanır. $\nu_{1,2}^2 = -\lambda_{1,2}$ bağıntısı kullanılır ve $m_C = 12m_H$ yerine yazılır ise frekans oranı;

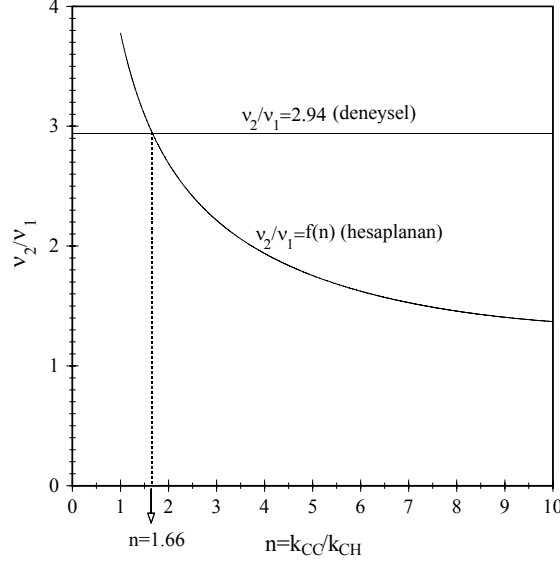
$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{(n+13) + \sqrt{n^2 - 22n + 169}}{(n+13) - \sqrt{n^2 - 22n + 169}}}\quad 5.5$$

elde edilir. Burada $n = k'_{CC}/k'_{CH}$ 'dir. Denklem 5.4'ün yapısından açıkça görmekteyiz ki, Morse fonksiyonunu hesaba katmamız kuvvet sabitlerinin oranını etkilememektedir ($n = k'_{CC}/k'_{CH} = k_{CC}/k_{CH}$). Denklem 5.5'de ν_2/ν_1 oranının n 'ye göre değişim grafiği Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekil 4.2b'den yüksek frekanslı C-H gerilme kipinin frekansı, $\nu_2=3049 \text{ cm}^{-1}$ ve düşük frekanslı halka nefes alma kipinin frekansı, $\nu_1=1039 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenir, $\nu_2/\nu_1=2.94$ olarak hesaplanır ve bu değer kullanılarak Şekil 5.2'den buna karşı gelen n değeri $n=1.66$ elde edilir. C-C ve C-H bağ şiddetleri oranı, yani $E(\text{C-C})/E(\text{C-H})$, n ile C-C ve C-H'ın denge konumundan yer değiştirmelerinin oranının karesine çarpımına eşittir:

$$\frac{E(\text{C-C})}{E(\text{C-H})} = n \times \left[\frac{r_C - r_C^e}{(r_H - r_C) - r_H^e} \right]^2\quad 5.6$$

Denklem 5.6'dan görüldüğü gibi n 'in değeri, bağ şiddetleri oranına titreşimin katkısını verir. Literatürde, oda sıcaklığında, $E(\text{C-C})$ ve $E(\text{C-H})$ sırasıyla, 509.1 [S. T. Howard vd.,2001] ve

401.7 kcal/mol [G. E. Davico vd.,1995] verilmiştir. Buradan $E(C-C)/E(C-H)=1.27$ hesaplanır. $n=1.66$ değeri Denklem 5.6'da yerine yazıldığında, denklemdeki kareli orantı çarpanı yaklaşık olarak 0.77 olarak bulunur. Bu uygun bir değer olarak kabul edilebilir. Çünkü denge konumundan C-C bağlarının yer değiştirmesi C-H bağlarının yer değiştirmesinden daha azdır.



Şekil 5.2 Deneysel ve kuramsal olarak ν_2 / ν_1 oranının karşılaştırılması.

5.2 Raman Spektrumunun Modellenmesi

Farklı titreşim kuşakları için farklı ağırlıkta Gauss fonksiyonu varsayılmıştır. Ağırlık fonksiyonu olarak da bir T sıcaklığında uyarılan fononların ortalama sayısını veren Planck dağılım fonksiyonu kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinden $T = 299$ °K alınmıştır.

Oda sıcaklığında titreşim kuşağı için uyarılmış fononların ortalama sayısı, Planck dağılım $\langle n_i \rangle$ fonksiyonu ile hesaplanabilir. Aşağıda frekansın (ν) fonksiyonu olarak Raman saçılması için yedi Raman aktif kipin şiddet dağılımı için bir ifade verilmiştir.

$$I(\nu) = \sum_i g_i \Delta \gamma_i \langle n_i \rangle \frac{I}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-(\nu - \nu_i) / 2\sigma_i^2} \quad 5.7$$

Toplam tüm Raman aktif titreşim kipleri üzerinden alınacaktır. Burada σ_i titreşim kuşağının doğal çizgi genişliği ile orantılı standart sapma ve g_i ise kuşağın yozluk sayısıdır. Deneysel olarak gözlemlenen Şekil 4.2b'deki Raman spektrumundan benzen molekülünün tüm yedi

Raman aktif titreşim frekansları yani tepelerin cm^{-1} cinsinden konumları, belirlenmişti. Kutuplanabilirlik değişiminin Raman spektrumuna katkısı yukarıdaki Denklem 5.7 toplamında $\Delta\gamma_i$ çarpanı ile göz önüne alınmıştır. Planck dağılım fonksiyonu;

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i / kT} - 1} \quad 5.8$$

ifadesi ile verilir. Yedi Raman aktif titreşim kipi için, denklem 5.7 kullanılarak, deneysel olarak gözlemlenen Raman spektrumunun modellenmesi yapılmıştır ve modellenmesi yapılan Raman spektrumu Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Böylece Şekil 4.2b'deki deneysel Raman spektrumu Şekil 5.3'de hesaplama yolu ile verilmiştir. Modelleme parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Şimdi denklem 5.7'deki kutuplanabilirlik çarpanı $\Delta\gamma_i$ için oransal bir ifade elde edilecektir. Benzen molekülünü uyarmak için kullanılan lazer ışığı molekülün komşu atomları arasındaki elektronik yük dağılımını bozar ve bunun sonucunda molekülün kutuplanabilirliği değişir. Bölüm 2.2'de kutuplanabilirlik değişimi zamana bağlı atomik yer değiştirmeler cinsinden seriye açılarak, Raman saçılmasında frekanslarda görülen kaymalar elde edilmiştir. Şimdi kutuplanabilirlik değişimini seriye açmadan yani sabit alarak C-C ve C-H titreşimleri ile ilgili kutuplanabilirlik değişimleri oranı için bir ifade elde edebiliriz. $\Delta\gamma_{CC}$, C-C bağında ve $\Delta\gamma_{CH}$, C-H bağında meydana gelen kutuplanabilirlik olmak üzere eğer Şekil 5.1c'de gösterilen basit mekanik modeli düşünersek, aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$-k'_{CC(CH)}\Delta r_i = -Ze\varepsilon \quad 5.9$$

$$P_{CC(CH)} = Ze\Delta r_i \quad 5.10$$

$$P_{CC(CH)} = \frac{Z^2 e^2 \varepsilon}{k'_{CC(CH)}} \quad 5.11$$

elde edilir ve

$$P_{CC(CH)} = \gamma_{CC(CH)}\varepsilon \quad 5.12$$

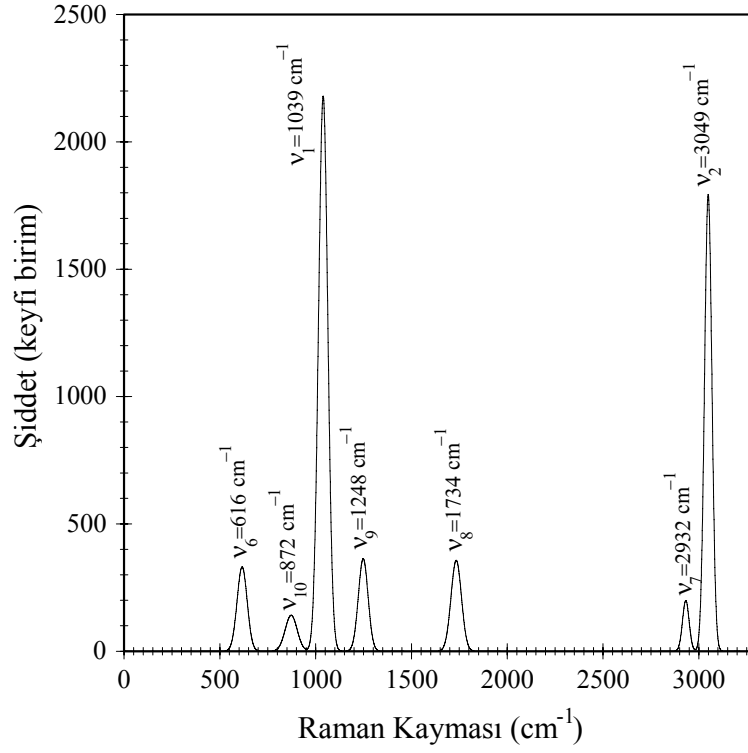
olduğundan dolayı

$$\gamma_{CC(CH)} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{k'_{CC(CH)}} \quad 5.13$$

olarak bulunur. Burada ε , elektron bulutunun kutuplanmasına neden olan elektrik alan ve Z , elektron bulutunun sayı değeridir. C-C atomları arasında $Z=3$ ve C-H atomları arasında $Z=2$ 'dir. $\Delta r_1 = r_C$ ve $\Delta r_2 = r_H - r_C$: yük merkezlerinin elektrik alan tarafından tedirgenmiş yer değiştirmeleridir. Raman saçılmasının duyarlı olduğu kutuplanabilirlikteki değişimin kutuplanabilirliğin kendisiyle orantılı olduğunu varsayarsak, kutuplanabilirlik değişim oranı;

$$\frac{\Delta\gamma_{CH}}{\Delta\gamma_{CC}} \approx \frac{4n}{9} \quad 5.14$$

elde edilir. Burada halka nefes alma kipinin frekansı $\nu_1 = 1039 \text{ cm}^{-1}$ ve C-H gerilme kipinin frekansı $\nu_2 = 3049 \text{ cm}^{-1}$ için elde edilen, $n=1.66$ değeri kullanılarak kutuplanabilirlik değişim oranı ~ 0.74 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.3 Modelleme sonucu elde edilen Raman spektrumu.

Çizelge 5.1 Benzen molekülünün Raman aktif yedi kipi için elde edilen deneysel sonuçlar.

Etkileşme	$\nu(\text{cm}^{-1})$		g_i	$\Delta\gamma_i/\Delta\gamma_{\max}$	FWHM(cm^{-1})
Halka nefes alma	1	1039	1	1.00	57
C-H gerilmesi	2	3049	1	0.60	45
Aynı düzlemde C-C-C bükülmesi (z. f.)	6	616	2	0.08	61
C-H gerilmesi (z. f.)	7	2932	2	0.03	40
C-C gerilmesi (z. f.)	8	1734	2	0.09	64
Aynı düzlemde C-C bükülmesi (z. f.)	9	1248	2	0.09	59
Düzlem dışı C-H gerilmesi (z. f.)	10	872	2	0.04	73

6. SONUÇLAR

Sıvı benzenin Raman spektrumunu ölçmek için, ileri optik elemanlar kullanılarak bütün bir deneysel düzenek kurulmuştur.

Deneysel düzende her bir optik bileşen ayrı ayrı ele alınarak tartışılmıştır. Deneyler 1/8 m spektrograf kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı benzenin tüm yedi Raman aktif titreşim kipleri, spektrografta 2400 çizgi/mm'lik kırınım ağı ve 200 μm 'lik giriş penceresi yarık genişliği kullanıldığında en iyi çözünürlükte ayrıştırılabilmektedir. Farklı merkezi dalga boyları (MD) için bulunan spektral genişlik ve çözünürlük değerleri sırasıyla, MD= ~ 559 nm olduğunda 1339 cm^{-1} , 17 cm^{-1} , ve MD= ~ 518 nm olduğunda 2005 cm^{-1} , 22 cm^{-1} 'dir. Holografik Kuşak Geçiren Süzgeç, Raman spektrumlarının uyarıldığı 488 nm lazer dalga boyu çizgisinin genişliğinin 11 cm^{-1} e kadar daraltılmasını sağladığı belirlenmiştir. Holografik Çentik Süzgeç için lazer dalga boyunda spektral kuşak aralığı 250 cm^{-1} olarak bulunmuştur.

Nefes alma (C-C gerilmesi) ve C-H gerilmesi gibi iki şiddetli kip için, basit bir mekanik model önerilmiştir. C-C ve C-H bağ gerilmeleri oranına, titreşim katkısının yaklaşık olarak 1.66 çarpanı kadar olduğu öngörülmüştür. Raman spektrumunda görülen her bir tepe Gaussian (fonksiyonu) titreşim kuşağı ile modellenmiştir. Her bir tepenin yükseklikleri hesaplanırken Planck dağılım fonksiyonu kullanılmış ve kutuplanabilirlik değişimlerinden gelen bağıl katkılar göz önüne alınmıştır. En şiddetli iki kip olan; $\nu_1 = 1039\text{ cm}^{-1}$ 'de halka nefes alma kipinin FWHM değeri 57 cm^{-1} ve $\nu_2 = 3049\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-H gerilme kipinin FWHM değeri 45 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Basit bir elektrostatik hesap ile C-H ve C-C bağının kutuplanabilirlik değişim oranı, yaklaşık olarak 0.74 olarak hesaplanmıştır. Modellemede ise bu değer 0.6'dır ve bu iki değer karşılaştırılabilir düzeydedir. Ayrıca bu çalışmada Raman deney düzeneği ile katı bir numunenin, aspirinin $\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 'deki halka titreşim C-C kipi ölçülmüştür. Asetilsalik asit oranı az olduğu bir numunede bu tepenin şiddeti azalmıştır. Böylece kurulan Raman deney düzeneğinin hem sıvı hem de katı numunede iyi sonuç verdiği görülmüştür. Böylece kurulan Raman deney düzeneği ile moleküler yapıların Raman saçılmalarının ölçülebileceği görülmüştür.

7. GELECEK ÇALIŞMA

Bu tez çalışmasında kurulan Raman deney düzeneği, şiddetli Raman titreşim kiplerine sahip sıvı benzen kullanılarak sınanmıştır. Raman saçılmasının ilaç endüstrisindeki önemini göstermek amacıyla da katı bir numunenin; aspirinin Raman spektrumu alınmıştır. Gerek benzen ve gerekse aspirin kuvvetli Raman saçıcılarıdır. Kurduğumuz Raman deney düzeneği ile, yarı-iletken kristallerin (örneğin Si yarı iletkeninin $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ çizgisi) Raman ölçümleri, ne yazık ki sonuç vermemiştir. Bunun başlıca nedenleri şu şekilde sıralanabilir: i) spektrografın küçük oluşu (dolayısıyla $f/\#$ 'nın büyük oluşu), ii) ışığı toplayan optiğin $f/\#$ 'nın büyük oluşu (bu durum kullandığımız 1 inç çapında optik ile ilgilidir) ve iii) dedektörün yeterince düşük karanlık sayım sayısına sahip olmaması gibi nedenler ilk akla gelenlerdir.

Bu sorunların giderilmesi ile teknolojik yarı-iletken ve nano kristallerin Raman spektrumlarının alınarak kristal yapı ve bileşenleri hakkında önemli bilgiler elde edilebilecektir. Halen bu konuda çalışmalar sürmektedir.

KAYNAKLAR

Ashcroft N.W., Mermin N.D., Solid State Physics, International Edition, 1976

Barden^a, S. C., Arns^b, J. A. and Colburn^b, W. S., Optical Astronomical Instrumentation, 3355, 1988, 866

Burns G., Academic Pres, Inc., 1990

Choo-Smith, L. P., Edwards, H. G. M., Endtz, H. P., Kros, J. M., Heule, F., Barr, H., Robinson, J. S., Jr., Bruinning, H. A., Puppels, G. J., Biopolymers (Biospectroscopy) 67(2002)1

Davico, G. E., Bierbaum, V. K., DebPuy, C. H., Ellison, G. B., R. R. Squires 117 J. Am. Chem. Soc. (1995)2590

Fini, G., J. Raman Spectrosc.35(2005)335

Howard, S. T., Cyranski, M. K., L. Z. Stolarczyk Chem. Commun. (2001) 197

Jackson J.D., Classical Electrodynamics, 3rd Ed., 315, 162-163, John Wiley & Sons, NJ, 1999

Owen, C. A., Notingher, I., Hill, R. Stevens, M., Hench, L.L., J Mater Sci: Mater Med 17 (2006)1019

Kaiser Optical Systems, Inc

Keller, MD., Kanter, E. M ., A.M.-Jansen, Spectroscopy 21 (2006) 33

Nakagawa, T., Umemura, J., Hayashi, S., Oobatake, M., Miwa, Y., Machida, K., Molec. Phys., 88(1996)1635

Preuss, M., Bechtedt, T., Phys. Rev. B 73 (2006) 155413

Sharma, S. K., Misra, A. K., B. Sharma Spectrochim. Acta 61A (2005)2404

Smith, E., Dent, G., Modern Raman Spectroscopy, ss 80-86, John Wiley & Sons, NJ 2005

Schoen, C. L., Sharma, S. K., Helsley, C. E. and Owen, H., Applied Spectroscopy, 47, 1993, 305

Tedesco, J. M. and Owen, H., Analytical chemistry 9 (1993), 441A

Vankeirsbilck, T., Vercauteren, A., Baeyens, W., Wekwn, G. V. Der, Verpoort, F., Vergote, G., J. P. Remon trends in analytical chemistry 21 (2002)869

Yang, B., Morris, M. D. and Owen H., Applied Spectroscopy 9 (1991)

EK 1

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \alpha \sum_n \left\{ [u(na) - v(na)]^2 + [v(na) - u((n+1)a)]^2 \right\}$$

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \alpha \left\{ \dots + [v((n-1)a) - u(na)]^2 + [u(na) - v(na)]^2 + [v(na) - u((n+1)a)]^2 + \dots \right\}$$

Devinim denklemleri;

$$M \ddot{u}(na) = - \frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)}$$

$$M \ddot{u}(na) = - \frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)}$$

$$= -\alpha \left\{ -[v((n-1)a) - u(na)] + [u(na) - v(na)] \right\}$$

$$= -\alpha \{ 2u(na) - v(na) - v((n-1)a) \}$$

$$m \ddot{v}(na) = - \frac{\partial U^{harm}}{\partial v(na)}$$

$$= -\alpha \left\{ -[u(na) - v(na)] + [v(na) - u((n+1)a)] \right\}$$

$$= -\alpha \{ 2v(na) - u(na) - v((n+1)a) \}$$

Devinim denklemleri ilerleyen dalga için çözülür ise;

$$u(na, t) = ue^{i(kna - \omega t)}$$

$$v(na, t) = ve^{i(kna - \omega t)}$$

$$M \ddot{u}(na) = - \frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)}$$

$$- M \omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = -\alpha \{ 2u - v - ve^{-ika} \} e^{i(kna - \omega t)}$$

$$- M \omega^2 u = \alpha v (1 + e^{-ika}) - 2\alpha u$$

$$(2\alpha - M \omega^2)u - \alpha(1 + e^{-ika})v = 0$$

$$m \ddot{v}(na) = - \frac{\partial U^{harm}}{\partial v(na)}$$

$$-m\omega^2 v e^{i(kna-\omega t)} = -\alpha \{2v - u - u e^{ika}\} e^{i(kna-\omega t)}$$

$$-m\omega^2 v = \alpha u (1 + e^{ika}) - 2\alpha v$$

$$-\alpha (1 + e^{ika}) u + (2\alpha - m\omega^2) v = 0$$

2

(1)ve (2) denkleminin bir çözümünün olabilmesi için katsayılar determinantının 0 olması gerekir.

$$\begin{vmatrix} 2\alpha - M\omega^2 & -\alpha(1 + e^{-ika}) \\ -\alpha(1 + e^{ika}) & 2\alpha - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{M+m}{Mm} \right) \pm \alpha \left[\left(\frac{M+m}{Mm} \right)^2 - \frac{2(1 - \cos ka)}{Mm} \right]^{1/2}$$

dağınım bağıntısı

elde edilir.

$\mu = \frac{mM}{m+M}$ (indirgenmiş kütle) olmak üzere dağınım bağıntısı Brillouin bölge merkezinde

($k \approx 0$) çözülür ise optik dal,

$$ka \ll 1$$

$$\cos ka \cong 1 - \frac{1}{2}(ka)^2$$

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{m+M}{mM} \right) + \alpha \left(\frac{m+M}{mM} \right)$$

$$\omega \approx \left(\frac{2\alpha}{\mu} \right)^{1/2}$$

elde edilir ve dağınım bağıntısı Brillouin bölge merkezinde ($k \approx 0$) çözülür ise akustik dal,

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{M+m}{mM} \right) - \alpha \left[\left(\frac{m+M}{mM} \right)^2 - \frac{(ka)^2}{mM} \right]^{1/2}$$

$$= \alpha \left(\frac{M+m}{mM} \right) - \alpha \left(\frac{m+M}{mM} \right) \underbrace{\left[1 - \frac{mM}{(m+M)^2} (ka)^2 \right]^{1/2}}_{\text{Seriye açılır}}$$

$$\omega \approx \left(\frac{\alpha / 2}{m + M} \right)^{1/2} ka$$

elde edilir.

Dağınım bağıntısı Brillouin bölge sınırında $\left(k = \frac{\pi}{a} \right)$ çözülür ise optik dal,

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{m + M}{mM} \right) + \alpha \left[\left(\frac{m + M}{mM} \right)^2 - 2 \frac{[I - (-I)]}{mM} \right]^{1/2}$$

$$\omega^2 = \alpha \left[\frac{(m + M) + (M - m)}{mM} \right]$$

$$\omega = \left(\frac{2\alpha}{m} \right)^{1/2}$$

elde edilir ve dağınım bağıntısı Brillouin bölge sınırında $\left(k = \frac{\pi}{a} \right)$ çözülür ise akustik dal,

$$\omega = \left(\frac{2\alpha}{M} \right)^{1/2}$$

elde edilir.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 28.04.1981

Doğum yeri Erzincan

Lise 1995-1998

Florya Tefvık Ercan Lisesi

Lisans 1998-2003

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 2004-2007

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi Fizik Bölümü

Çalıştığı Kurumlar

2006-Devam Ediyor

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi Fizik Bölümü