

# ALETLİ ANALİZ YÖNTEMLERİ

Infrared (IR) ve Raman Spektroskopisi

Yrd. Doç. Dr. Gökçe MEREY

# TİTREŞİM

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içindedir.

Molekülde:

- Öteleme hareketleri,
- Bir eksen etrafında dönme hareketleri,
- Bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalması veya
- Moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesi söz konusudur.

Bu hareketlere **titreşim hareketleri** denir.

Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur.

# İNFRARED (KIZILÖTESİ) SPEKTROSKOPİSİ

- İnfrared (IR) bölgesinde absorpsiyon, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. IR ışımalarının enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır.
- Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle oluşurlar. İnfrared bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekir.

# DALGABOYU ARALIĞI

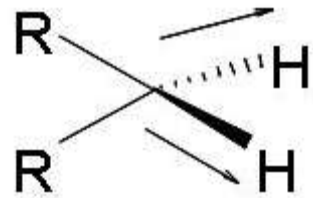
- Daha yaygın olarak “dalga sayısı” ( $1/\lambda$ ) kullanılır. Birimi  $\text{cm}^{-1}$ .
- Dalga sayısı frekans ve enerji ile doğru orantılıdır.

<b>Bölge</b>	<b>Dalga boyu aralığı (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Dalga sayısı aralığı (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
Yakın	0.78 - 2.5	12800 - 4000
Orta	2.5 - 50	4000 - 200
Uzak	50 -1000	200 - 10

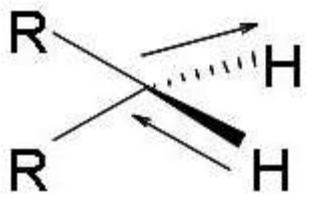
# MOLEKÜLER TİTREŞİM HAREKETLERİ

## Gerilme (Stretching)

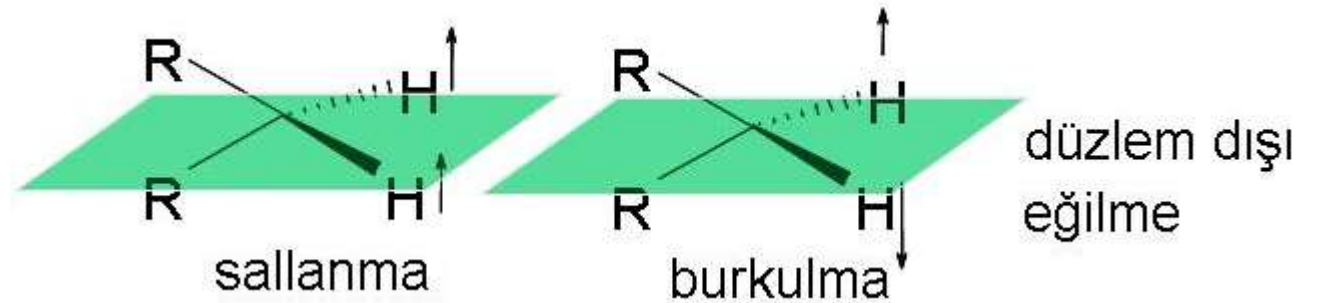
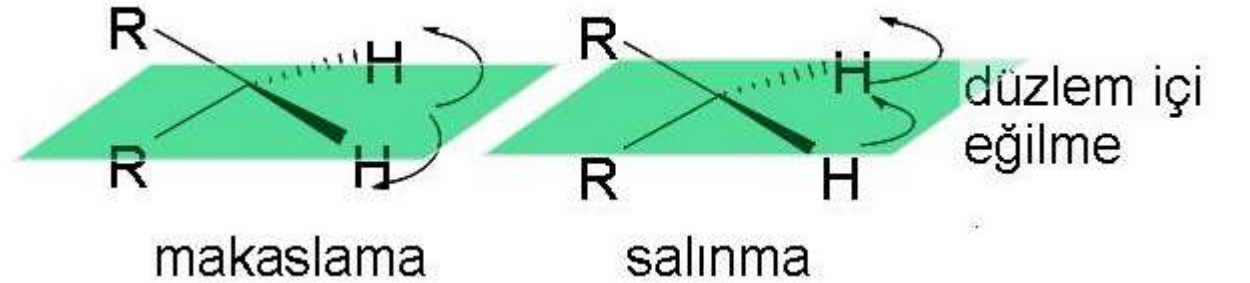
simetrik



asimetrik



## Eğilme (Bending)



# ÇALIŞMA İLKESİ

- Moleküllerin IR ışığını ( $0,78 - 1000 \mu\text{m}$  dalga boylu veya  $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.
- Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansımaya spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjiindeki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla

# IŞIK KAYNAKLARI

İnfared spektrofotometresinde kullanılan ışık kaynağı infrared ışıması yapan ve elektrikle 1600-200 °K kadar ısınabilen sert katı maddelerdir.

- ***Nerst çubuğu:*** Uzunluğu 20mm, çapı 1-2 mm olan nadir toprak metali oksitlerinden yapılmıştır.
- ***Globar çubuğu:*** 5 mm çapında, 500 mm uzunluğunda silisyum karbürden oluşmuş bir silindirdir.
- ***Tungsten-Flaman Lambası:*** Dalga boyu 0.78-2.5µm (yakın infrared) arasındaki bölgede ışıma yapan bir ışık kaynağıdır.
- ***Civa-ark lambası:*** Uzak infrared (50µm den büyük) bölgesi için kullanılan bir ışık kaynağıdır.

# DEDEKTÖRLER

- **Piroelektrik Dedektörler:** Yalıtkan piroelektrik malzemelerin kristalinden yapılmıştır. En çok kullanılan trigilisin sülfattır. Dielektrik malzemeler boyunca bir elektriksel alan uygulandığında, malzemenin dielektrik sabitine bağlı olarak bir elektriksel polarlanma gözlenir. Elektriksel alan ortadan kaldırılınca bu polarlanma kaybolur. Trigilisin sülfat kullanıldığında bu elektriksel alan ortadan kalktığında bile polarlanma devam eder.
- **Fotoiletken Dedektörler:** Kurşun sülfür, indiyum antimonür gibi yarı iletken maddelerden yapılmıştır. Bu maddelerin IR ışınlarını absorplaması sonucunda iletken olmayan değerlik elektronları iletkenlik bandına uyarılırlar ve yarıiletkenin elektriksel direncinin azalmasına neden olur.
- **Termal Dedektörler:** Üzerine düşen ışınları absorplaması sonucunda sıcaklık yükselmesinin ölçülmesi ilkesine dayanır



# NUMUNE HAZIRLANMASI

## **Gaz ise:**

İçi boş ölçme kabında, spektrum bitene kadar basınç sabit kalmalı.

## **Sıvı ise:**

# NUMUNE HAZIRLANMASI

## Katı ise:

Eğer örnek katı ise spektroskopik potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınır.

KBr'ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur.

Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü içerdiği nemin IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur.



## Diğer Yöntemler:

Pasta hazırlanması

NaCl diski üzerinde katı film oluşturulması

# NUMUNE HAZIRLANMASI

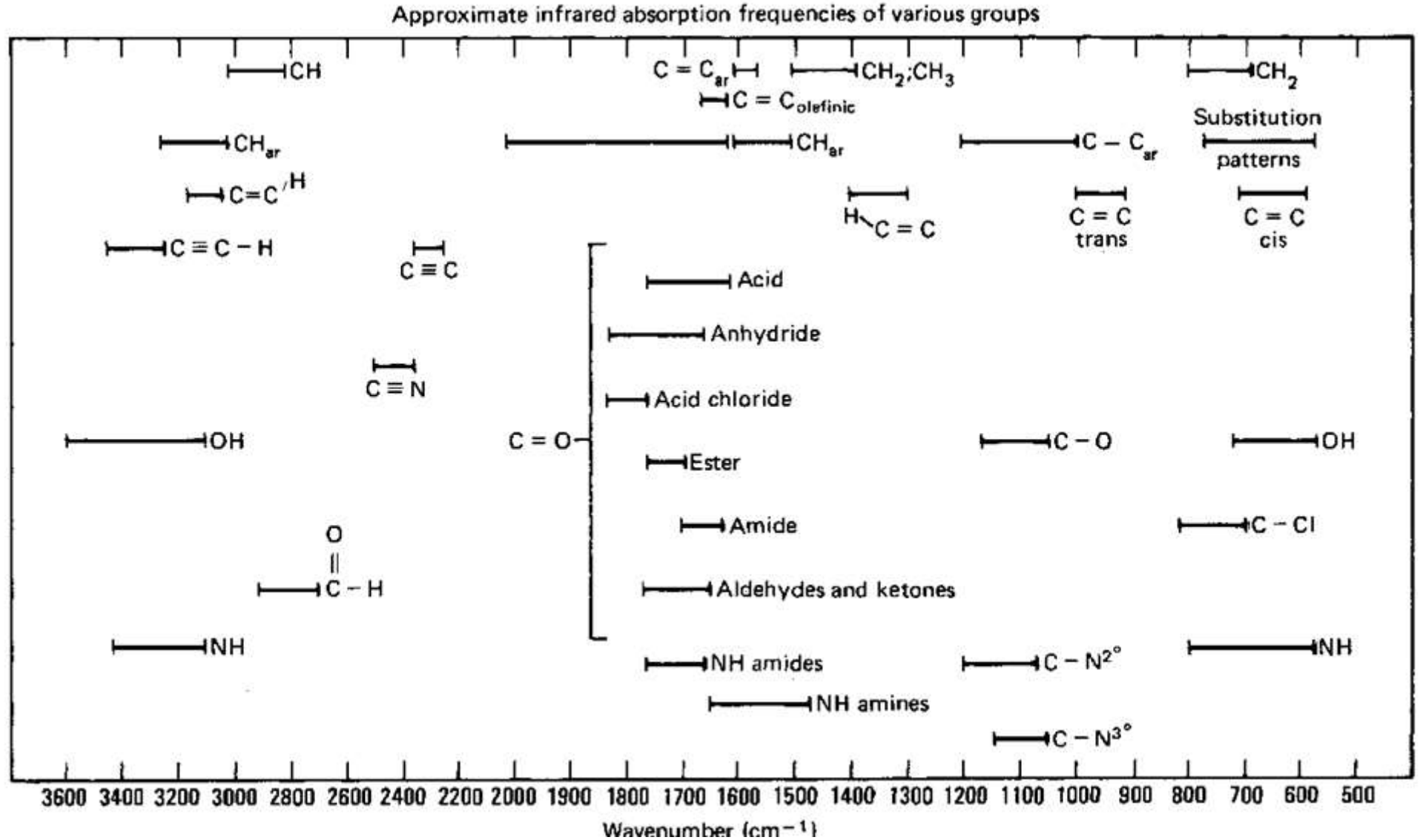
## Çözelti ise:

- Çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli şey, seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesi gerekmektedir.
- Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, sikloheksan, benzen, tetrakloroetilendir.
- Bu çözücülerden uygun olanı herhangi biri ile örneğin %0.1-10 'lük bir çözeltisi hazırlanır.
- Hazırlanan bu çözelti infrared sellerine koyulur. Ayrıca kullanılan çözücünün hücrenin yapıldığı maddeyi çözmemesine de dikkat edilmelidir.

# IR SPEKTRUMUNUN YORUMU


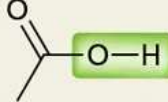
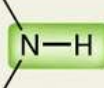

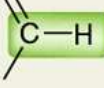
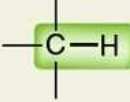
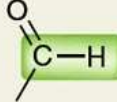


- Moleküllerin infrared absorpsiyon bandlarında iki bölge tanımlanır. İnfrared bölgesinin 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$  arasında kalan kısmı **fonksiyonel grup bölgesidir**; < 1000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi **parmak izi bölgesidir**.

# IR SPEKTRUMUNUN YORUMU

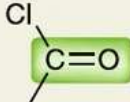
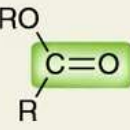
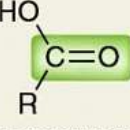
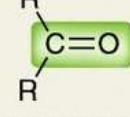
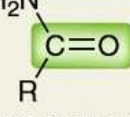
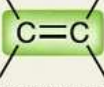
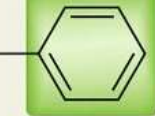


# IR SPEKTRUMUNUN YORUMU

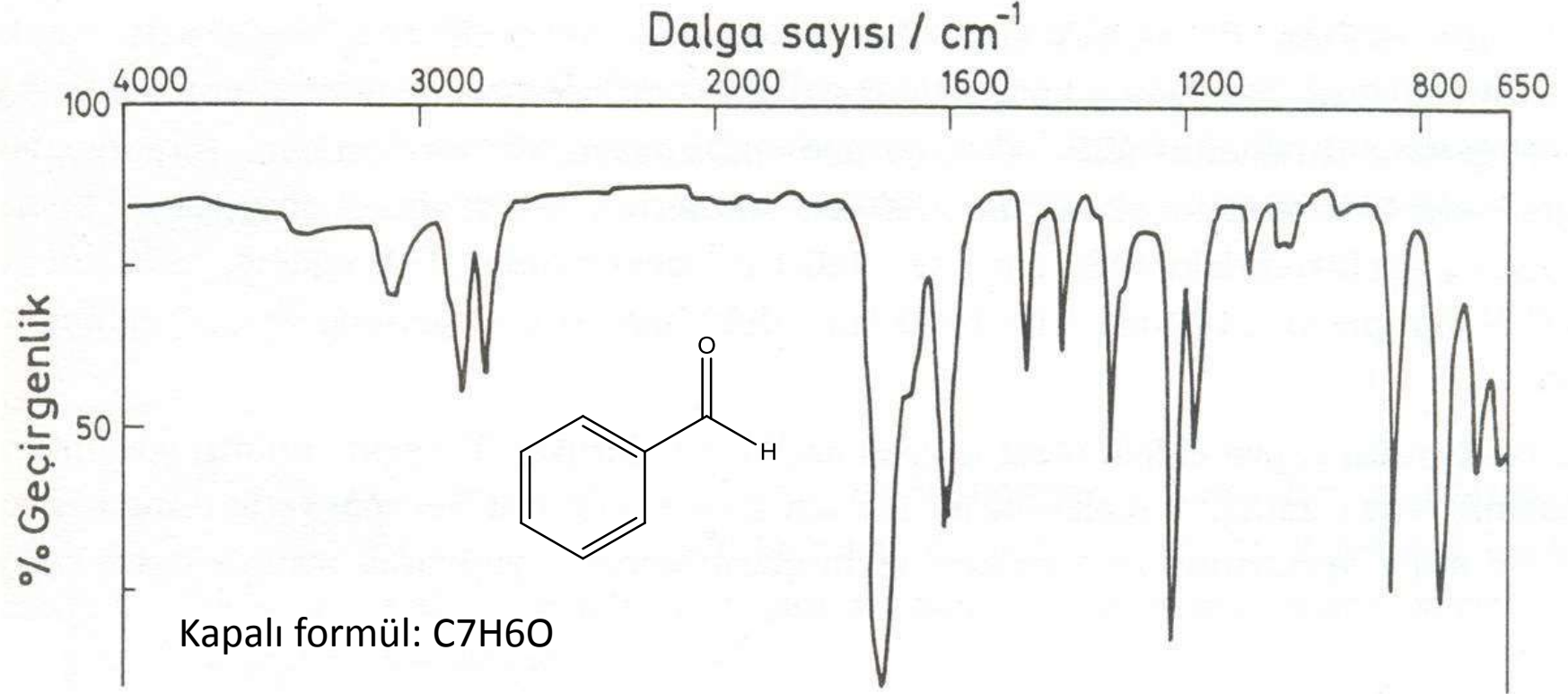
## Fonksiyonel Grup ve Frekansı

	3200-3600	Geniş band
	2200-3600	
	3350-3500	Geniş band
	~3300	
	3000-3100	
	2850-3000	
	2750-2850	
Triple Bonds		
	2100-2200	
	2200-2300	

## Fonksiyonel Grup ve Frekansı

	1750-1850
	1700-1750
	1700-1750
	1680-1750
	1650-1700
	1600-1700
	1450-1600 1650-2000

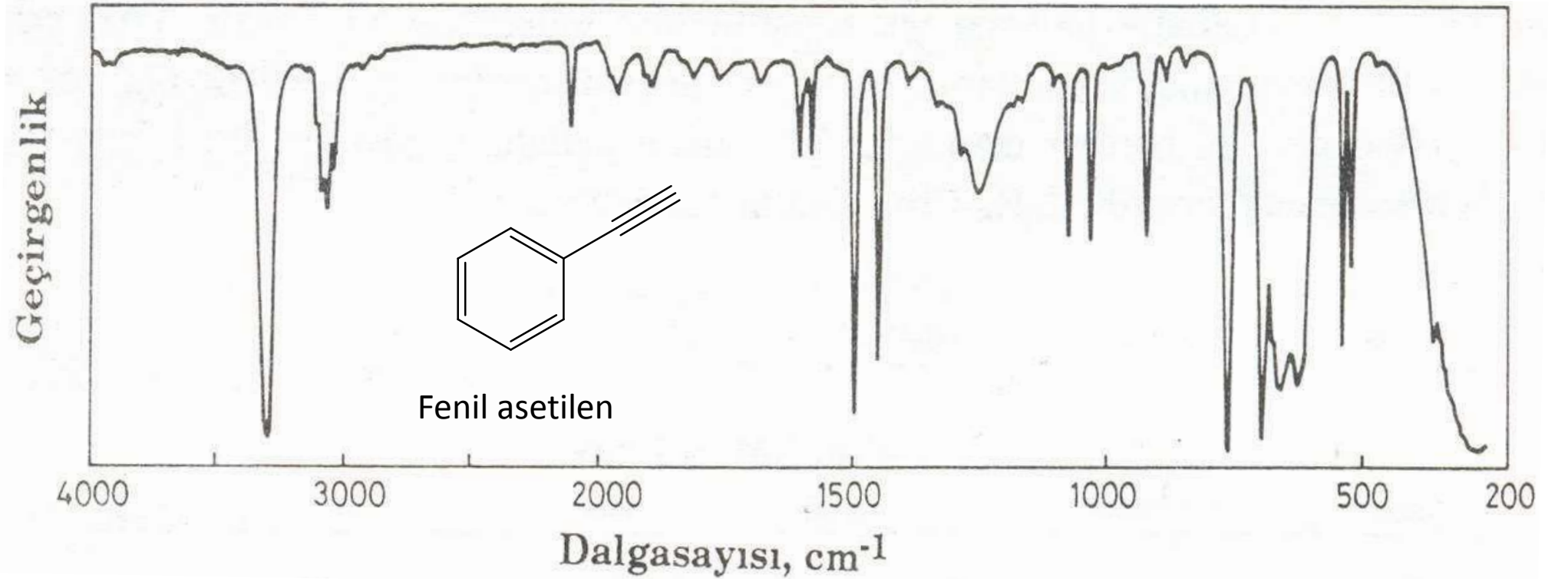
# IR SPEKTRUMUNUN YORUMU



Spektrumda  $1400\text{ cm}^{-1}$  ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunan C=C gerilmesine ait 4 bant ile  $3080\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen C-H gerilme bandı maddenin aromatik olduğunu ve  $700\text{ cm}^{-1}$  ve  $840\text{ cm}^{-1}$ deki iki band aromatik halkada tek sübstitüent bulunduğunu belirler,  $1760\text{ cm}^{-1}$ deki C=O gerilmesidir.  $1210\text{ cm}^{-1}$  ve  $2800\text{ cm}^{-1}$  de iki C-H gerilmesi bunun bir aldehit olduğunu gösterir. Bu kapalı formüle uyan aldehit ise C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO olan benzaldehittir.

# IR SPEKTRUMUNUN YORUMU

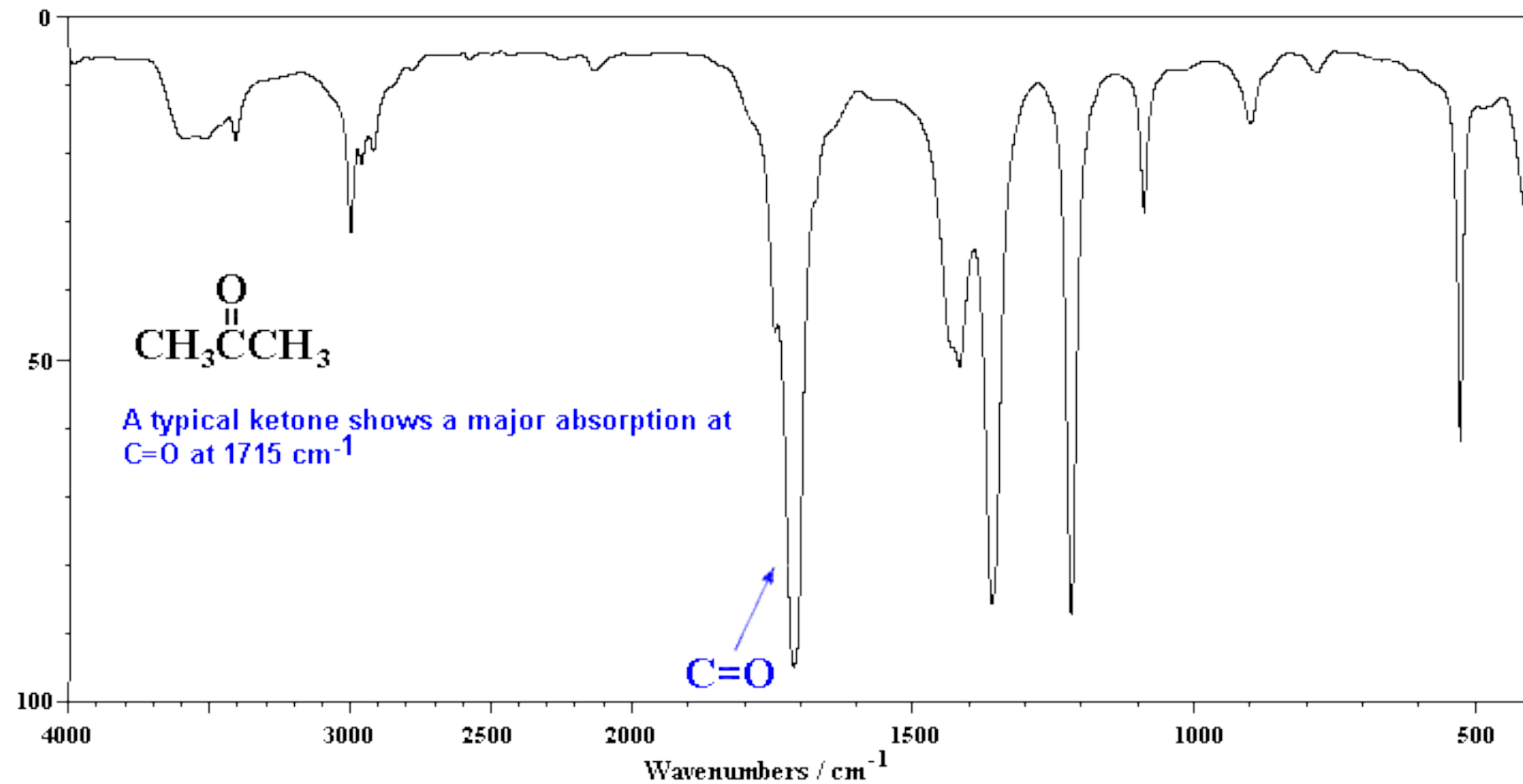
Aşağıda IR Spektrumu verilen molekül ağırlığı 102 g/mol olan organik bileşiğin yapısını bulunuz.

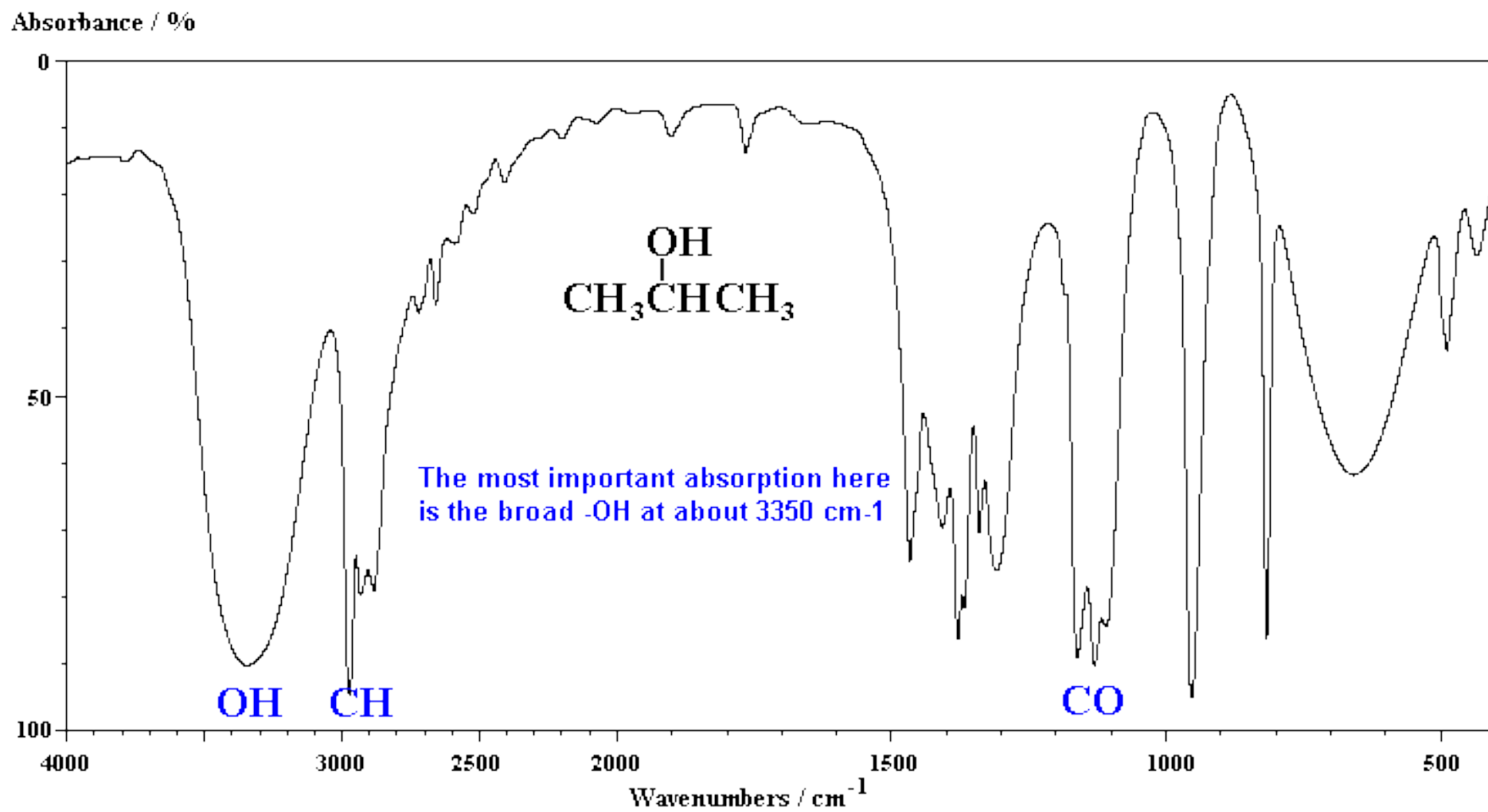


Spektrumda 1605, 1578, 1488 ve 1445  $\text{cm}^{-1}$ de gözlenen bantlar aromatik halka C-C gerilme titreşimlerinin en tipik göstergesidir. Buna ek olarak, 3085-3040  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen bantlar, yine karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimlerine karşı gelir. 2110  $\text{cm}^{-1}$ deki pik ise C $\equiv$ C gerilme titreşimine aittir.

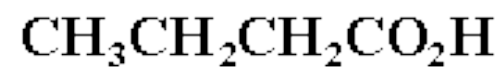
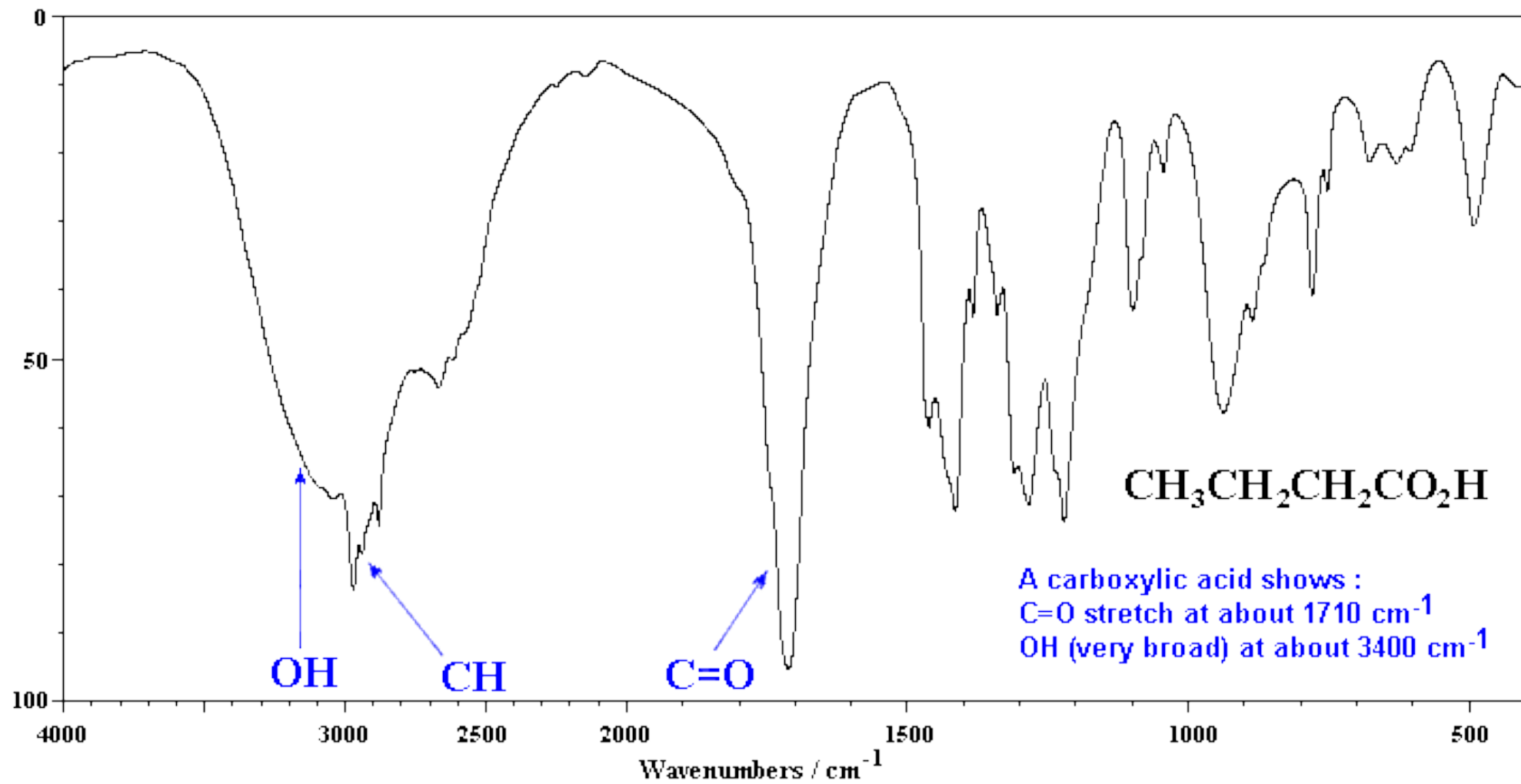


Absorbance / %



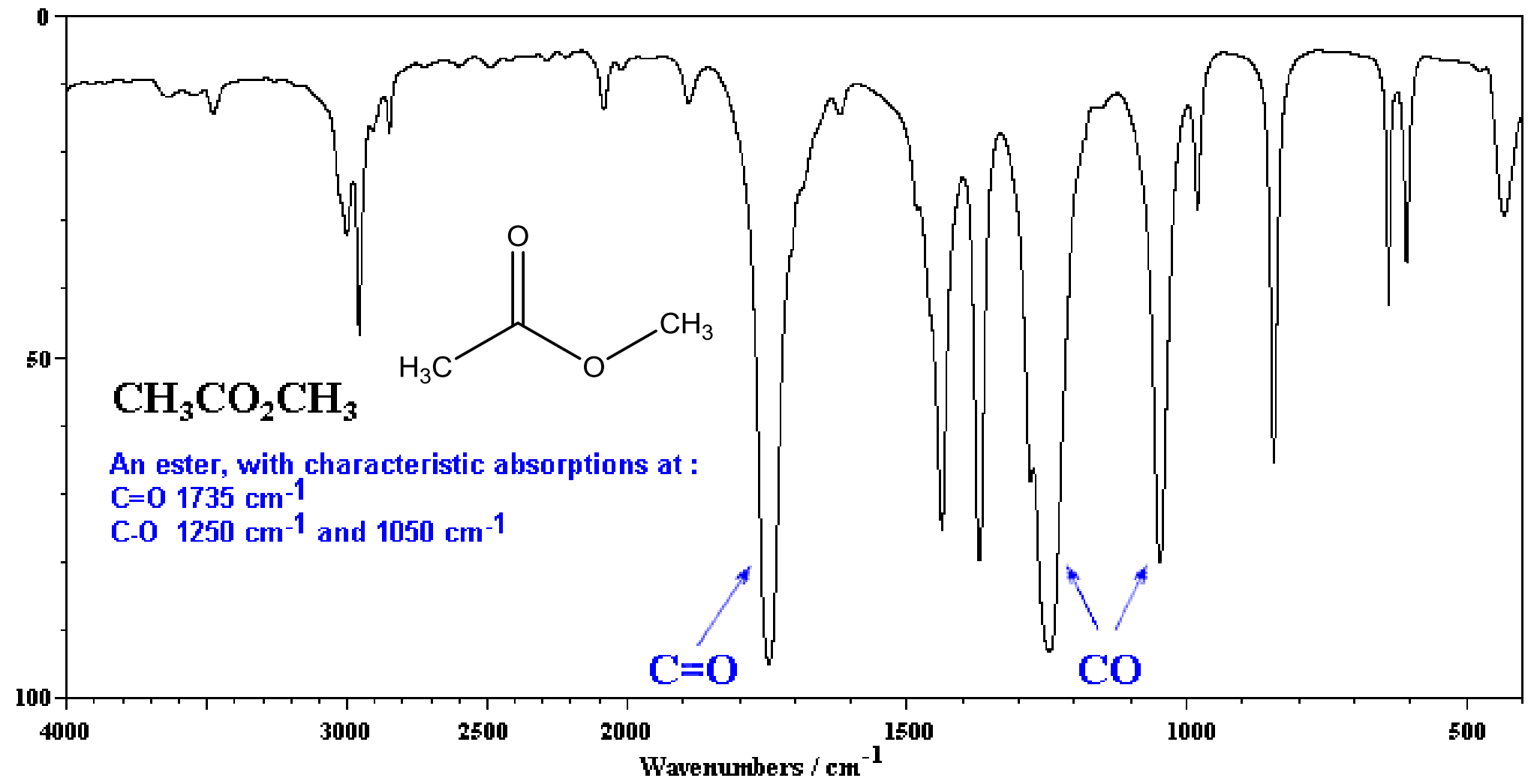


Absorbance / %

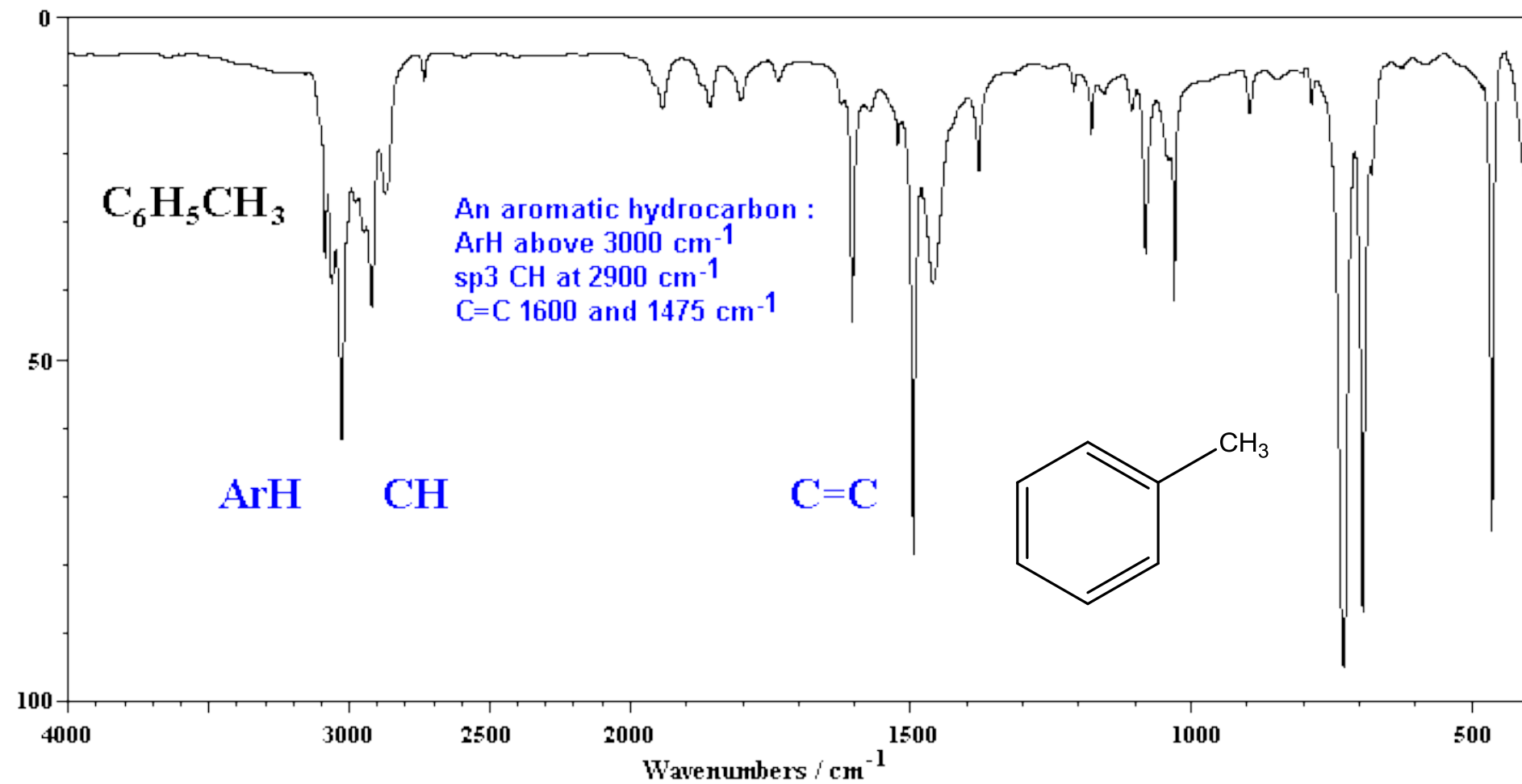


A carboxylic acid shows :  
C=O stretch at about 1710  $\text{cm}^{-1}$   
OH (very broad) at about 3400  $\text{cm}^{-1}$

Absorbance / %



Absorbance / %



# RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

# IŒIĐIN SAÇILMASI

- Œiddetli monokromatik ışın ile etkileŒen moleküller ışığı absorplamıyorlarsa ışık saçılmasına (yön deđiŒtirme) neden olurlar.
- Işık saçılmasına neden olan parçacık çapları ışımının  $\lambda'$ na eŒit veya daha büyük ise buna ***Tyndall Saçılması*** denir. Görünür bölge ışıması ile kolloidal veya bulanık çözeltilerdeki saçılma bu türdendir.
- Saçılmaya neden olan parçacık çapları ışımının  $\lambda'$ dan küçük ise buna ***Rayleigh Saçılması*** denir. Örneğin; çözünmüş molekül veya çok atomlu iyonlardan ışımının saçılması. Bu türde  $\lambda_{\text{saçılma}} = \lambda_{\text{kullanılan}}$ 'dır.

# RAMAN SAÇILMASI

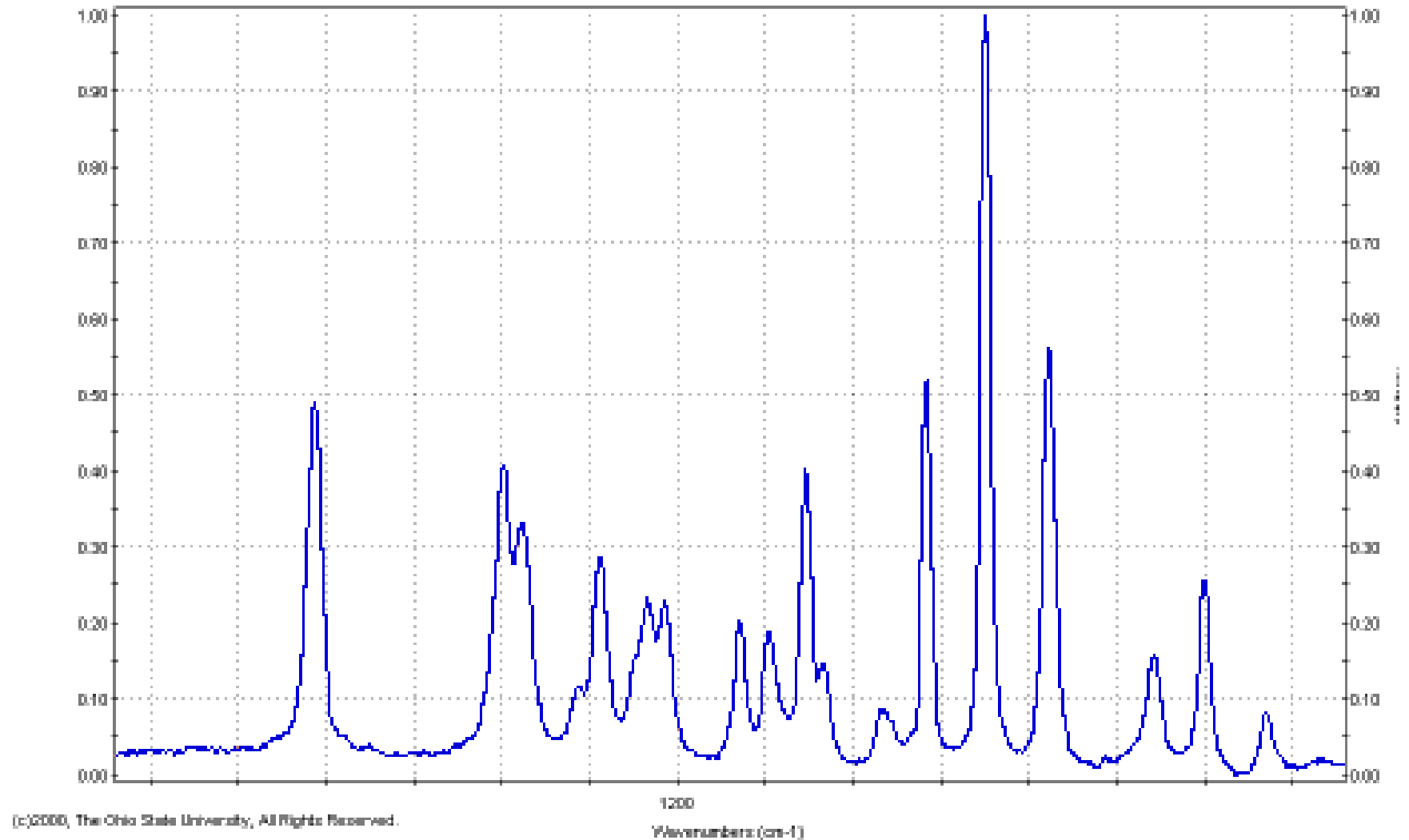
- Rayleigh saçılmasında;  $\lambda_{\text{saçılma}} \neq \lambda_{\text{kullanılan}}$  ise buna **RAMAN SAÇILMASI** denir.  $\lambda$  arasındaki bu fark moleküllerin titreşim enerji düzeyleri arasındaki farka eşittir. Dalga boylarındaki değişme *Raman kayması* olarak adlandırılır.
- Etkileşmeden sonra molekülün titreşim enerjisi artıyorsa (uyarılıyorsa) bu tür saçılan ışımalara STOKES hatları denir. Tersini oluşuyorsa Raman kaymalarına, ANTI STOKES hatları denir.
- Bir molekülün Raman saçılması yapması için etkileşme sırasında geçici bir dipol momentin oluşması (polarlanma) gerekir.
- IR inaktif olan maddeler Raman aktif olabilirler. Bu iki yöntem



# RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

- **Uygulamalar:** Katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Nitel analiz yapılır. Değerlendirmeler IR'e benzerdir.
- **Işık Kaynağı:** Genellikle He, Ne laseri kullanılır. (Zorlanmış emisyonla ışık çoğaltılmasıdır.) uyarılan sistem ışımsız yoldan 2. enerji düzeyine, 3. enerji düzeyine getirilir ve burada laser oluşur.

# RAMAN SPEKTRUM ÖRNEĞİ



# RAMAN SPEKTRUM ÖRNEĞİ

