

İNFRARED SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ

Sevgi HAMAN (*)

GİRİŞ

Molekül yapısının aydınlatılmasında en çok spektroskopi yöntemi kullanılır. Moleküller spektroskopi maddeyle elektromagnetik ışınının etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektromagnetik ışınının frekansına ve molekülün değişen enerjisine göre elektromagnetik spektrum bölgelere ayrılabilir.

Genel olarak moleküllerin titreşim geçişleri 14000 cm^{-1} - 20 cm^{-1} dalga sayısı aralığına düşer. Uygulama bölgesi ise genel olarak 4000 cm^{-1} - 20 cm^{-1} arasındaki bölge olup infrared spektroskopi ile incelenir. Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle oluşurlar. Infrared bölgede bir titreşim bandının gözlemlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekir.

DÜZENEK

Infrared bölgede yapılan ölçümlerde kullanılan düzenek, çift ışınli infrared spektrofotometresi ve Fourier transformasyon spektrofotometresidir (FITIR). Infrared spektrofotometresinde ışık kaynağı genellikle kızıl kor haline ısıtılan seramik maddedir. Dedektör ise ısıya duyarlı olan bir madde olup genellikle bir termometredir. Referans ışın ile örnekten geçen ışın arasındaki soğurma farkı termoclementte alternatif akıma dönüştürerek kaydediciye gönderilir. Kaydedicinin içinde otomatik bir sürme mekanizması olduğundan, hareketli bir kalem hızı ayarlanabilen silindir üzerine yerleştirilen kayıt kağıdına spektrumu çizer.

Moleküllerin Infrared Spektrumları

Moleküllerin infrared spektrumları ve Raman spektrumları (Raman spektroskopisi ile maddenin tek frekanslı ışının üzerinde oluşturduğu saçılma incelenir.) analiz edilerek onların simetrisi, dönme ve titreşim enerji seviyeleri ve bağ özellikleri hakkında bilgi edinilebilir (1-7).

Normal titreşim molekülün tüm atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta hareket etmesi olarak bilinir. Genlikler farklı ise bu fark bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Genellikle böyle gruplar molekülün diğer atomlarına nazaran hafif veya ağır atom içeren gruplardır.

(*) H.Ü. Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Bölümü Araştırma Görevlisi

Aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared soğurma bandı hemen hemen aynı frekanstadır. Birçok organik ve inorganik grupların frekansları belirlidir ve bu yapı analizinde kullanılır.

Bir molekül için ayrıntılı titreşim spektrumları denel olarak elde edilirse, eylemsizlik momenti (I) ve bundan da çekirdekler arası uzaklık (r) hesaplanabilir. Bunun için spektrum çizgilerinin aralıklarını ölçmek yeterlidir. Ayrıca gözlenen titreşim frekans değerlerinden bağ kuvvet sabitleri hesaplanabilir ve normal koordinat analizi yapılarak molekülün teorik olarak titreşim frekansları hesaplanabilir.

Yarı İletken ve Süper İletkenlerde Infrared Ölçümleri

Infrared soğurma deneyleri yarı iletkenlerde safsızlıklar ve yapının düzenliliği hakkında yoğun bilgiler verir. Örneğin iyon ekilen yarı iletkenlerde bölgesel titreşim modları (Lokalized vibrational modes) gözlenmiştir. Bu bilgilerden ekilen atomların işgal ettiği bölgeler (site), boşlukların (vacancy) karakteri ve tavlamanın yapı üzerine etkilerini anlamak mümkündür. Örneklerin ekim öncesi ve sonrası infrared soğurması, tavlamadan sonraki soğurma ile karşılaştırılarak tavlamanın etkileri incelenebilir. Yansıma ölçümlerinden ise tavlama öncesi ve sonrası kırılma indislerini karşılaştırmak mümkündür.

Soğurma ölçümleri çeşitli sıcaklıklarda 4000 cm^{-1} - 20 cm^{-1} bölgesinde yapılır. Silikonda karbon veya silikon karbon-oksijen komplekslerinin titreşimsel spektrumları alınarak karbon ve oksijen konsantrasyonu belirlenebilir. Benzer şekilde silikona alüminyum, bor, lityum ekilerek bu yarı iletkenlerde bölgesel titreşen modlar belirlenebilir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak soğurma katsayısının değişimi incelenebilir (8).

Yüksek sıcaklık (High- T_c -superconductor) süperiletkenlerinin uzak infrared spektrumları alınarak Kramers-Kronig analizinden optik iletkenlik ve dielektrik sabitleri hesaplanabilir. Ayrıca çeşitli sıcaklıklarda infrared soğurma spektrumları alınarak titreşim analizinden kristal yapıdaki faz değişimleri ve kristal örgü titreşimlerinin analizi yapılabilir (9-13).

KAYNAKÇA

1. Banwell, C.N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", Mc. Graw Hill, London, ed. 1972.
2. Borrow, G.M., "Introduction to molecular Spectroscopy", Mc Graw Hill, New York, 1962.
3. Harris, D., Bertolucci, M.D., "Symetry and Spectroscopy", Oxford University, 1978.
4. Nokomoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, 1970.
5. Albert, C.N., Keiser, E.W., and Szymanski, H.A. "Infrared Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1970.
6. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", Mc Graw Hill, New York, 1971.

7. Davies, M., "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, Amsterdam, 1963.
8. Newman, R.C. and Smith, R.S. "Vibrational Absorption of Carbon and Carbon-Oxygen Complexes in Silicon" J. Phys. Chem. Solids", vol. 30, p. 1493, 1969.
9. Klamut, J., et. al. "Thermal vibrations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Infrared Spectrum and Possibility of Librational Mechanism of the Superconductivity" Physica C, 153-155, p. 288, 1988.
10. Bonn, D.A. et al. "Far-infrared Measurement of the Gap of the High- T_c Superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-x}$ ", Physical Review B., Vol. 35, p. 8843, 1988.
11. Wrobel, J.M. et. al. "Temperature Dependence of the Far-Infrared Reflectivity Spectrum of the High- T_c Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ", Physical Review B. vol. 36 Num. 4, p. 2268, 1988.
12. Ruani, G. et al. "Dependence of IR Absorbtion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ on the Oxygen Content", Physica C, Vol. 153-155, p. 645, 1988.
13. Schlesinger, Z. et al. "Infrared Studies of High Temperature Superconductors", Physica C., Vol. 153-155, p. L734, 1988.