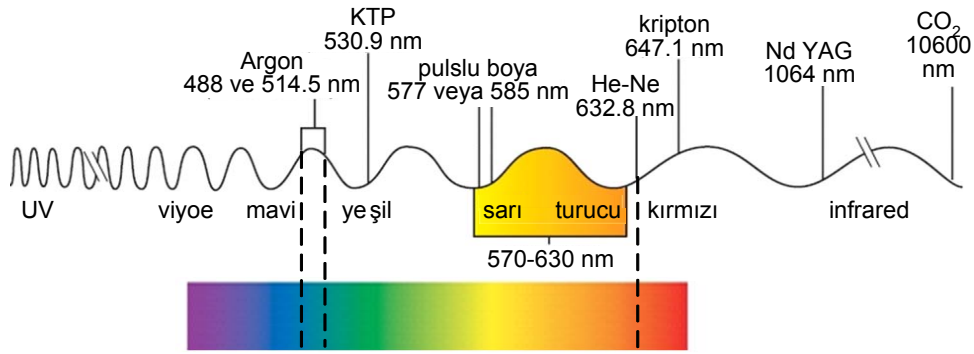


RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz

IR ve Raman Spektrumlar



Elektromagnetik spektrumda çeşitli lazer tiplerinin relatif konumları

Işın demeti şeffaf bir ortamdan geçtiği zaman radyant gücün bir kısmı, demetin geliş yönüne göre çeşitli açılarla her yönde saçılır. Ortamdaki tanecikler moleküler boyutlardaysa saçılan ışın gözle saptanamaz; buna "Rayleigh saçılması" denir. Ortamdaki tanecikler ışının dalga boyu ile kıyaslanabilir boyutlarda olursa saçılma, Tindal etkisi veya bulanıklık şeklinde gözlenebilir.

Hintli fizikçi C.V.Raman, bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini keşfetti (1928); buluşu ve sistematik açıklamalarıyla 1931'de fizik Nobel ödülünü kazandı. Raman saçılmasının teorisine göre olay, IR absorpsiyonla aynı tip kuvantize titreşim değişikliklerinin sonucudur. Gelen ve saçılan ışın arasındaki dalga boyu "farkı" orta-IR bölgeye düşer. Bir taneciğin Raman saçılması ve IR

absorbsiyon spektrumları birbirine çok benzer. Bu iki teknik birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir, IR aktif bir grup Raman inaktif, veya Raman aktif bir grup IR inaktif olabilir. Bazı sorunların çözümünde IR yöntem, bazıları içinse Raman yöntemi avantajlıdır. Bu yakın ilişki nedeniyle Raman spektroskopisini incelenmesine bu noktada ağırlık verilecektir.

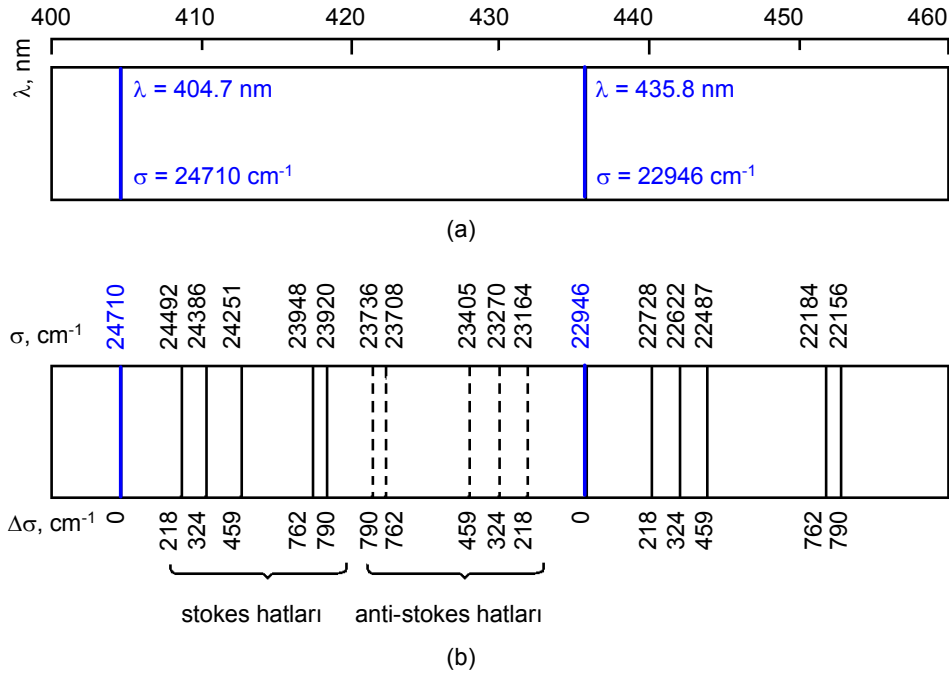
Raman spektranın infredden en önemli avantajı suyun spektrayı engellememesidir; Raman spektra sulu çözeltilerden elde edilebilir. Ayrıca, cam veya kuvarz hücreler kullanılabilir, infredden olduğu gibi, sodyum klorür veya diğer atmosfere karşı kararsız pencerelerle çalışma zorunluluğu yoktur.

1. RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN TEORİSİ

Raman spektra bir örneğin, kuvvetli bir görünür monokromatik ışın kaynağı ile ışınlandırılmasıyla elde edilir. İlk çalışmalarda bir civa arkı kullanılmıştır; şimdi yüksek şiddetli gaz veya katı lazer kaynakları kullanılmaktadır. Işınlandırma sürecince saçılan ışının spektrumu uygun bir görünür-bölge spektrofotometre ile, çoğunlukla 90^0 açıda ölçülür. Raman hatlarının şiddetleri çoğu zaman kaynağın %0.01'i kadardır; bu durum algılama ve ölçmelerde bazı deneysel sorunlarla karşılaşılmasına neden olur.

Raman Spektranın Uyarılması

Şekil-1(b)'de şiddetli bir civa arkı ile uyarılmış karbon tetraklorürün Raman spektrumu görülmektedir.



Şekil-1: (a) Bir civa arkının, ve (b) CCl_4 'ün Raman spektrumu

Raman pikleri 218, 324, 459, 762, ve 790 cm^{-1} 'de bulunur. Kaynağın spektrumu (referans) Şekil-1(a)'da verilmiştir.

Görüldüğü gibi (a) daki iki civa hattı, normal Rayleigh saçılması sonucu (b) deki spektrumda da aynı dalga boyunda çıkmıştır. Ayrıca 404.7 ve 435.8 nm'lerdeki iki şiddetli civa hatlarından daha uzun dalga boylarında beşer hattın bulunduğu iki hat takımı bulunur. Her Raman hattı takımının kendisine yakın olan civa hattı tarafından uyarıldığı kabul edilirse, her iki takımda bulunan hatlar arasındaki dalga sayıları (cm^{-1}) farklarının birbirine eşit olduğu görülür. 404.7 nm deki $\sigma = 24710 \text{ cm}^{-1}$ hattı, 24492, 24386, ve 24251'de Raman hatları çıkarır. Şekil-1(b)'nin alt skalasında gösterildiği gibi bu hatların Raman kaymaları ($\Delta\sigma$) 218, 324, ve 459 cm^{-1} 'dir. 435.8 nm ($\sigma = 22946 \text{ cm}^{-1}$) hattının sağ tarafında da aynı Raman kaymalarında üç hat bulunur.

Ayrıca her iki takımda $\Delta\sigma = 762$ ve $\Delta\sigma = 790 \text{ cm}^{-1}$ 'de ilave hatlar vardır.

İki civa hattının sol taraflarında da birer takım az şiddetli hatlar oluşur (404.7 nm nin solundaki band takımı şekilde gösterilmemiştir). Bu takımlardaki hatlar arasındaki dalga sayısı farkları, sağ taraftakilerle aynıdır.

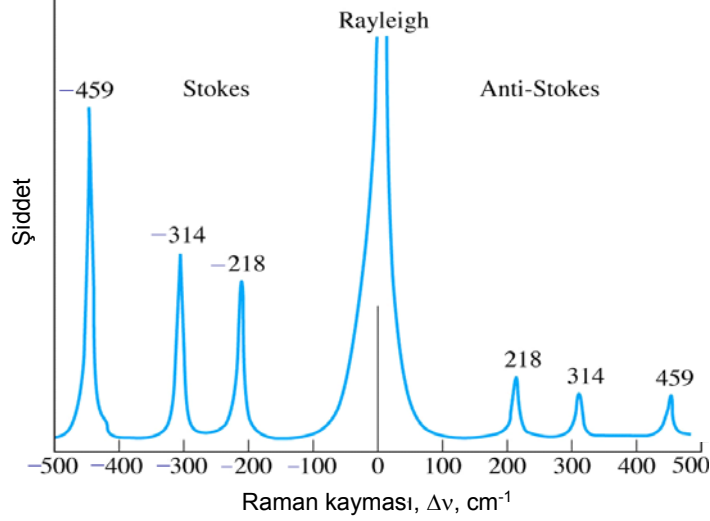
Düşük enerjilerdeki Raman spektral hatlarının görünümü floresans deneylerinde gözlenen hatlara benzer; bu nedenle bu yöndeki Raman kaymalarına bazan " Stokes kaymaları" denir. İki olay (Raman ve floresans) temelde farklı işlemlere dayanır; bu sebepten floresans ve Raman spektrada aynı terimlerin kullanılması şansızlık kabul edilebilir. Yüksek enerji yönündeki kaymalara "anti-Stoke" kaymalar denir. Anti-Stoks hatlar, daima, karşılığı olan Stoks hatlardan daha zayıftır.

Raman spektra, saçılmayı sağlayan moleküller için özeldir ve bu nedenle de analitik çalışmalarda önemlidir. Spektra, dalga sayısı "kayması" $\Delta\sigma$ 'nün kaynak hattına göre grafiğe alınmasıyla çizilir. Stokes pikleri çok şiddetli pikler olduğundan, $\Delta\sigma$ (cm^{-1} cinsinden kayma) düşük dalga boylarına göre değerlendirilir. Yani,

$$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma$$

σ_s özel kaynak hattının dalga sayısı (cm^{-1}), σ Raman pikinin dalga sayısıdır.

Şekil-2'de $\lambda = 488 \text{ nm}$ ($\sigma = 20492 \text{ cm}^{-1}$) lazer ile uyarılmış CCl_4 'ün Raman spektrumu görülmektedir. Raman hatlarının üstünde verilen sayılar Raman kayma değerleridir ($\Delta\nu \text{ cm}^{-1}$).



Şekil-2: CCl₄'ün Raman spektrumu

Raman Piklerini Oluşturan Geçişler

Raman spektrayı karakterize eden farklı enerji kaymaları kuvantize enerji geçişlerinin varlığını gösterir. Bu kaymalar, ışının elektrik alanının örneğin elektronları ile etkileşerek periyodik polarizasyon ve depolarizasyona sebep olması şeklinde açıklanır. Sonuçta ışının enerjisi bozulmuş (distorsiyon) tanecikler halinde bir an "fiili" bir halde alıkonur. Bu işlemin enerjileri Şekil-3'ün sol tarafındaki iki dik okla (1,2) gösterilmiştir; etkileşimlerde, absorpsiyonun tersine, daha yüksek enerji seviyesine geçiş yoktur.

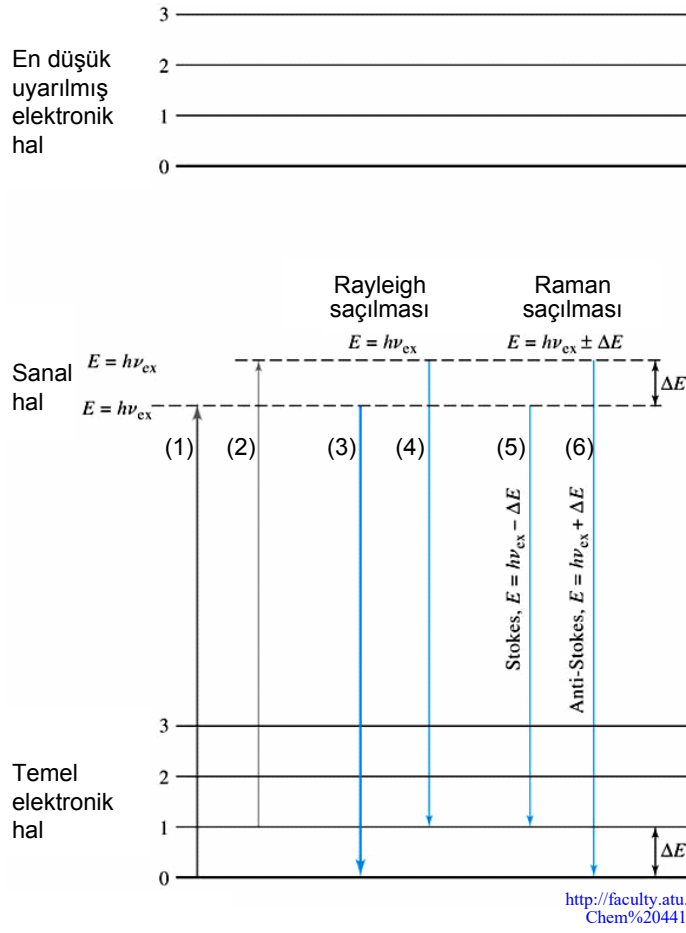
Şekildeki ikinci ok fotonlar ve ısı olarak birinci titreşim seviyesine uyarılmış bir molekül arasındaki etkileşimi gösterir. 10^{-15} – 10^{-14} saniye kadar bir alıkonma süresinden sonra tanecikler kendi temel hallerine dönerler (3 ve 4), bu sırada her yönde kaynakla aynı enerjide ışın yayarlar. Bu ışının demetle açı yaparak geçirilen küçük bir bölümü Rayleigh saçılmasına uğrar.

Bazı koşullar altında molekül bozulmuş veya fiili halden, temel halin birinci uyarılmış titreşim seviyesine geçebilir (5). Bu geçişte emitlenen frekans, temel hal ve

birinci titreşim seviyesi arasındaki enerji farkı (ΔE) kadar (kuvantize miktarda) daha düşük olur. Yani,

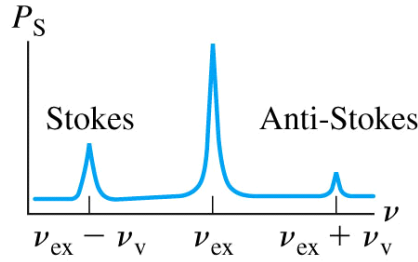
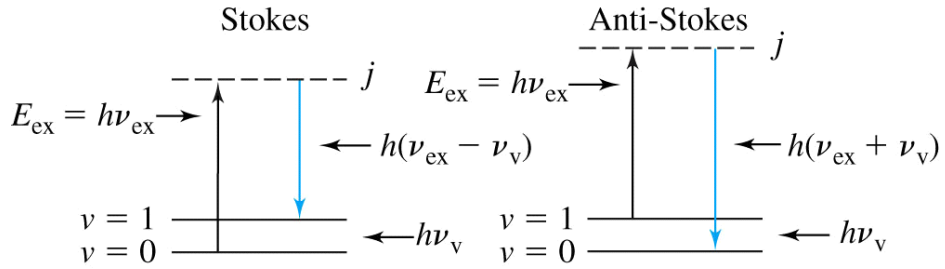
$$h\nu = h\nu_s - \Delta E \quad \text{veya,} \quad \Delta\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

yazılabilir. ν ve ν_s sırasıyla, Raman pikinin ve kaynak pikinin frekansları, h Planck sabitidir.



Şekil-3: Rayleigh ve Raman spektrinin kökeni

Şekil-3'nin sağında (6) görüldüğü gibi, ışının başlangıçta kendi birinci titreşim seviyesinde bulunan bir molekül ile etkileşimiyle anti-Stokes saçılma olur. Sonuçtaki emisyonun frekansı, eğer bozulmuş tanecikler temel titreşime geri dönerlerse, ΔE 'nin miktarı kadar artar. Birinci uyarılmış haldeki moleküllerin miktarı, oda sıcaklığındaki temel halde bulunan miktardan daha az olduğundan anti-Stoke ışın Stoke'lardan daha zayıftır.



<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%2018.ppt#1>

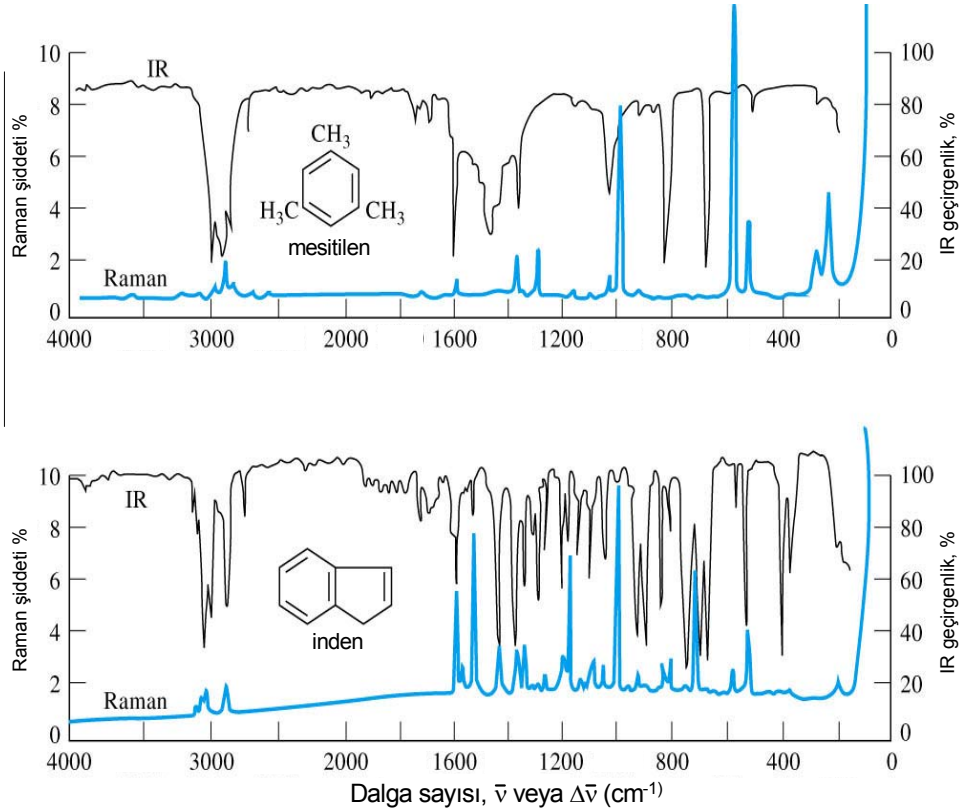
Şekil-4: Stokes ve Anti-Stokes saçılmaların şematik görünüşleri

Raman Etkisi Yapan Titreşim Şekilleri

Raman etkisinden sorumlu olan geçişler infrared absorpsiyon için olanlarla aynı tiptedir; her iki teknikte de bir molekülün temel hali ve birinci titreşim hali arasındaki geçişler söz konusudur. Bu nedenle bir molekül için bir Raman çalışmasında gözlenen "enerji kaymaları", onun infrared absorpsiyon bandlarının "enerjilerine"

eşitse bu titreşim şekli hem infrared absorpsiyon hem de Raman saçılmasına karşı aktiftir.

Şekil-5'de bu iki tip spektranın benzerliği gösterilmiştir; iki bileşiğin birbirine eşit σ ve $\Delta\sigma$ değerlerinde birkaç piki vardır. Ancak, her iki-spektrumda da bulunan piklerin nispeten büyüklükleri birbirinden çok farklıdır; ayrıca spektrumun birinde bulunan bazı pikler diğer spektrumda yoktur.



<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%2018.ppt#18>

Şekil-5: Mesitilen ve inden için Raman ve infrared spektrumların kıyaslaması

Bir Raman ve bir infrared spektrum arasındaki farklılıklar, temel mekanizmalar düşünüldüğünde, sürpriz değildir; infrared absorpsiyon molekülün bir titreşim şeklinde dipol momentte veya yük dağılımında bir değişiklik olmasını gerektirir. Sadece bu koşulda aynı frekanstaki ışın molekülle etkileşir ve onu uyarılmış bir titreşim haline yükseltir. Tersine saçılma olayında, moleküldeki bir bağ etrafında dağılmış olan elektronlar ani bir esnek bozulmaya uğrarlar, sonra bağ normal haline dönerken her yönde ışın re-emisyonu (yayıma) olur. Bozulmuş haldeyken molekül geçici olarak polarize durumdadır; böylece relaksasyon ve re-emisyonla kaybolan, ani bir tesirle dipol oluşur. Bir bağın saçılmaya karşı etkinliği elektronların normal konumlarından bozulmaya olan eğilimlerine bağlıdır, buna bağların "polarize olabilme" özelliği denir; elektron yoğunluğunun artması bağ kuvvetinin artması, ve bağ uzunluğunun azalması, polarize olabilme özelliğinin azalmasına neden olur. Saçılan ışında Raman kayması olabilmesi için, dipol moment değişikliğine değil, "polarize olabilmede değişikliğe" gereksinim vardır; yani, bir titreşim şeklinin Raman aktifliği onun infrared aktivitesinden çok farklıdır. Örneğin, azot, klor, veya hidrojen gibi homonükleer bir molekülün, ne denge konumunda, ne de iki çekirdek arasındaki uzaklığını değiştiren bir gerilme titreşimi durumunda, dipol momenti yoktur. Bu nedenle titreşim frekansı ışınının absorpsiyonu gerçekleşemez. Diğer taraftan, böyle bir molekülün iki atomu arasındaki bağın polarize olabilmesi, gerilme titreşimleri ile periyodik olarak, en yüksek ayrılmada bir maksimuma ve en fazla yaklaşmada bir minimuma ulaşarak, faz içinde değişir. Bu titreşim şeklinin frekansında bir Raman kayması oluşur.

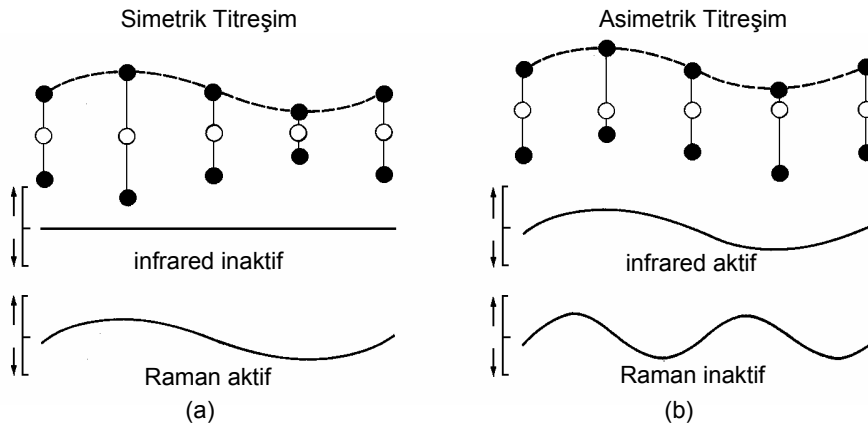
Birleşen titreşim şekillerinin IR ve Raman aktifliklerini, karbon dioksit için inceleyelim. Simetrik şekilde (Şekil-6a), iki oksijen atomu da ya merkez karbon atomuna doğru veya merkez karbon atomundan ters yöne doğru hareket ettiklerinden dipolde bir değişiklik olmaz; bu titreşim şekli infrared inaktiftir. Oysa, bağların bozulması, bağların uzamasıyla kolaylaşırken kısalmasıyla zorlaşacağından polarize olabilme özelliği, titreşimle aynı fazda dalgalanır; sonuç bu şeklin Raman aktif olmasını sağlar.

Şekil-6(b)'de karbon dioksitin, simetrik titreşim şekli ile, faz içindeki dipol moment dalgalanması gösterilmiştir; bu titreşim şeklinden bir IR absorpsiyon piki oluşur. Titreşim sırasında polarize olabilme özelliği de değişir, denge konumunda bir maksimuma, ve her iki titreşim ucunda bir minimuma ulaşır. Ancak, polarize olabilme özelliğindeki dalgalanmalar titreşim değişiklikleri ile aynı fazda olmayıp fre-

kansın iki katında meydana gelir. Sonuçta bu asimetrik titreşimlerde Raman saçılması oluşamaz.

Daha önce de görüldüğü gibi, karbon dioksitin iki kesilmiş titreşim şekli de bir dipol değişikliği ve böylece bir IR absorpsiyon meydana gelir. Bu durumda da polarize olabilme özelliğindeki değişiklik titreşim frekansında değil iki katı olan bir değerde gerçekleşir; dolayısıyla bu iki titreşim şekli Raman saçılması üretmezler.

Bu örneklerde Raman ve infrared spektralar birbirini tamamlarlar, her biri moleküdeki ayrı bir titreşim takımını tanımlar. Hem Raman ve hem de infrared aktif olan titreşim şekilleri de vardır. Böyle durumlarda iki spektradaki pikler aynı enerjilerde çıkarlar. Karşılıklı piklerin relatif şiddetleri farklı olabilir, çünkü iki mekanizmadaki geçiş olasılıkları birbirinden farklı olabilir.



Şekil-6: Karbon dioksitin iki titreşim şeklinin Raman ve infrared aktiflikleri

Raman Piklerinin Şiddeti

Bir Raman pikinin şiddeti veya gücü karmaşık bir yolla

- molekülün polarize olabilme özelliğine,
- kaynağın şiddetine,

- aktif grubun konsantrasyonuna

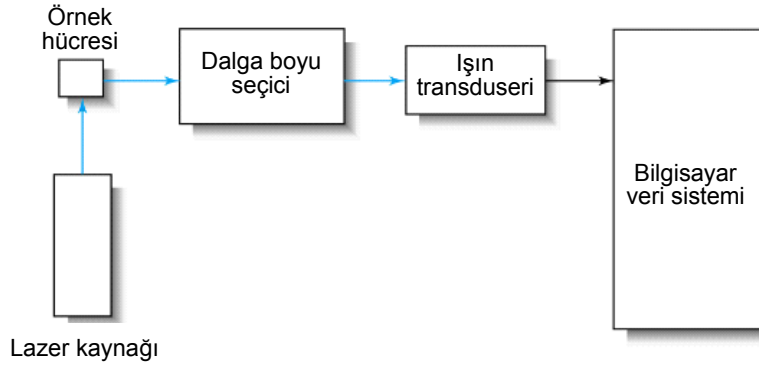
bağlıdır. Absorbsiyon olmadığı durumda Raman emisyonunun gücü, kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar; ancak ultraviyole ışınlandırmada parçalanma olasılığı nedeniyle, bu bağıntı nadiren bir avantajdır.

Raman şiddetleri, çoğunlukla, aktif taneciklerin konsantrasyonu ile orantılıdır. Bu bakımdan Raman spektroskopisi, konsantrasyon-şiddet bağıntısının logaritmik olduğu absorpsiyon spektroskopisinden çok, floresans spektroskopisine benzer.

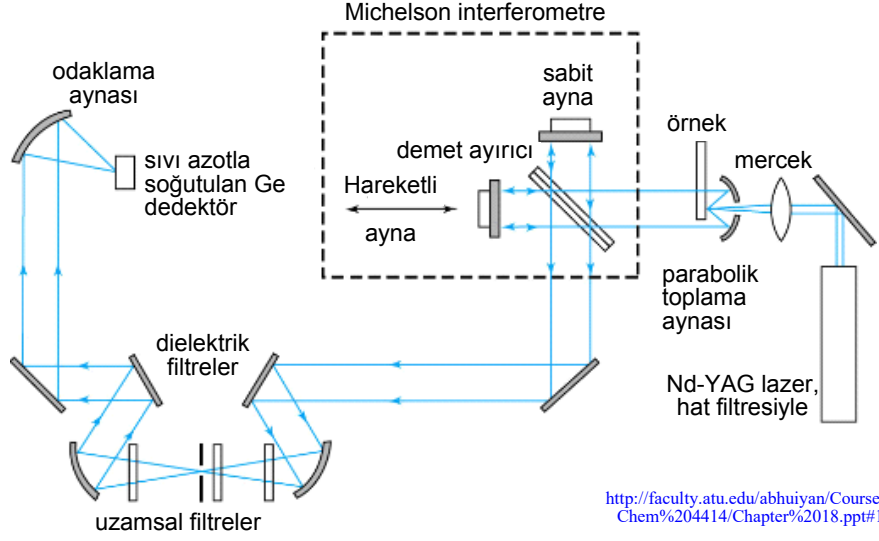
2. CİHAZ

Modern Raman spektroskopisi cihazı üç kısımdan oluşur, bunlar şiddetli bir kaynak, bir örnek aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrofotometredir.

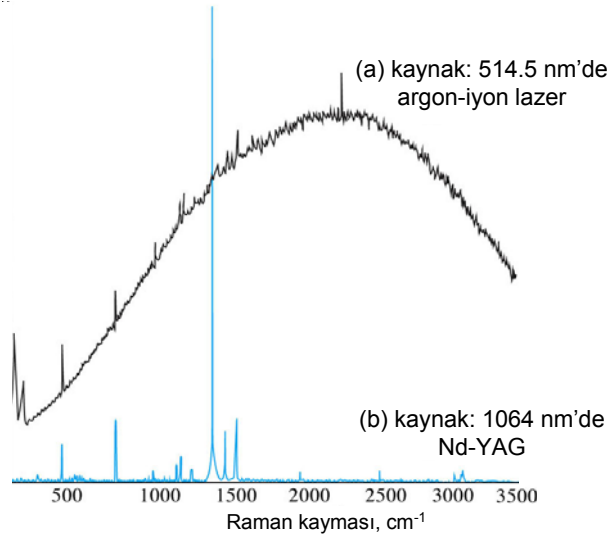
Raman spektrometreler dizayn yönünden klasik UV/görünür dispers enstrümanlara benzer; çoğunda çift grating sistem bulunur ve transduser olarak fotomultiplierler kullanılır. Fourier transform Raman spektrometrelerde soğutulmuş germanyum veya çok kanallı transduser sistemler bulunmaktadır.



Şekil-7: Bir Raman cihazının kısımları

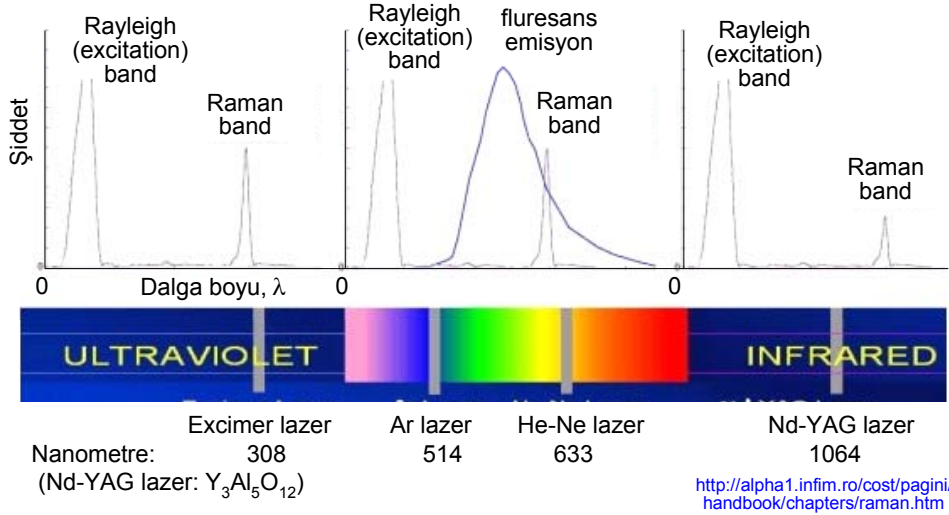


Şekil-8: FT-Raman cihazının şematik görünümü



Şekil-9: Antrasenin, (a) geleneksel Raman cihazı ile, ve (b) Fourier Transform-Raman cihazı ile alınmış spektrumları

Kaynaklar



Şekil-10: Değişik lazer uyarma kaynaklarıyla elde edilen Raman spektrumları

Raman Spektroskopi için Bazı Lazer Kaynaklar

Lazer Tipi	Dalga Boyu nm
Argon iyon	488.0 veya 514.5
Kripton iyon	530.9 veya 647.1
Helyum-neon	632.8
Diod	785 veya 830
Nd-YAG	1064

En çok kullanılan Raman kaynağı 50 mW güçte sürekli çalışan helyum/neon lazeridir. Lazer ışını 632.8 nm'de üretilir. Daha düşük-şiddetteki hatlar uygun dar band filtrelerle uzaklaştırılmalıdır. Başka bir yöntemde lazer olmayan hatların lazerden daha çabuk sapma özelliğinden yararlanır; kaynak ile giriş slitinin arasındaki mesafe artırılarak bu tip ışınların slite gelmeden önce uzaklaştırılması sağlanır.

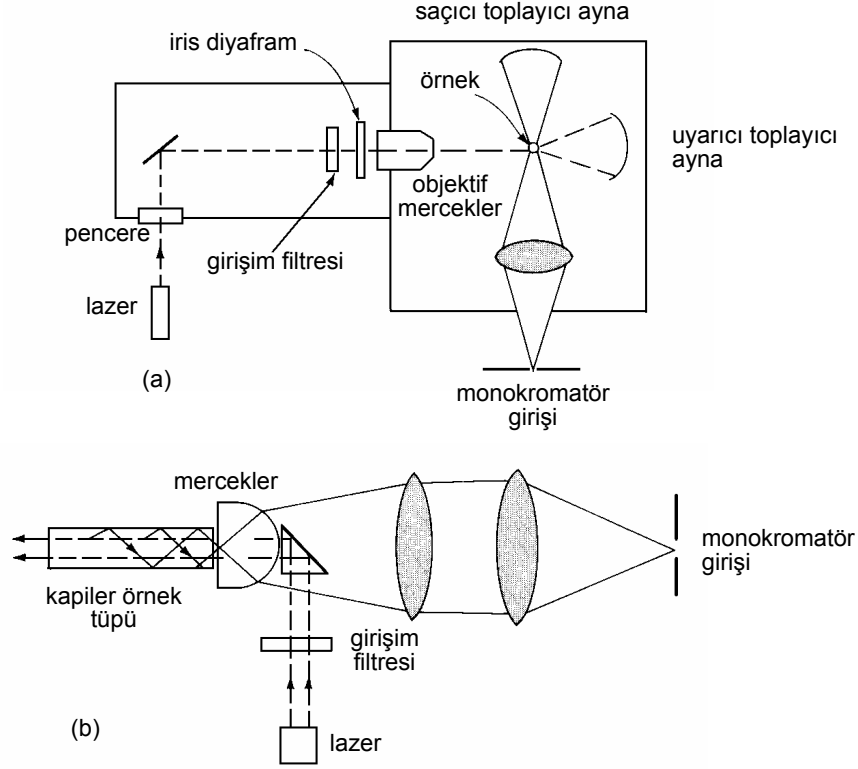
Özellikle daha yüksek hassasiyet istendiğinde 488.0 ve 514.5 nm'de hatları olan Ar-iyon lazerleri kullanılır. Raman saçılma şiddetinin, uyarıcı kaynak frekansının dördüncü kuvvetiyle değişmesi nedeniyle, 488 nm deki argon hattı, aynı giriş gücünde, He/Ne kaynağı ile uyarılan hatlardan üç kat kadar daha şiddetli raman hatları verir.

Örnek-Aydınlatma Sistemleri

Raman çalışmalarda örnek hazırlaması infraredde olduğundan daha basittir, çünkü ölçülen dalga boyu farkları iki "görünür" frekanstadır. Bu nedenle pencereler, mercekler, ve diğer optik malzemeler camdan yapılır. Ayrıca, kaynak küçük bir alan üzerine tam olarak odaklanmıştır ve emitlenen ışının bir yarık üzerine en etkin şekilde odaklanması sağlanmıştır. Bu durum çok küçük örneklerin bile incelenmesine olanak verir. Çok kullanılan sıvı örnek tutucusu sıradan bir cam erime-noktası kapiler tüptür.

Çok çeşitli örnek yerleştirme yöntemlerinden ikisi Şekil-11'de görülmektedir. Cidarlarında Raman ışınının yansımalarıyla ilgili detayların görülebilmesi için (b)'deki tüp gerçek boyutundan daha büyük çizilmiştir; gerçekte, ise 5 cm uzunluğunda ve dış çapı 1 mm olan bir kapiler tüptür.

Seyreltik gaz çözeltilerinde olduğu gibi çok zayıf sinyaller alınması halinde hücre lazer kaynağının aynaları arasına konular; böylece yüksek uyarma gücü ile elde edilir.



Şekil-11: İki örnek uyarma sistemi

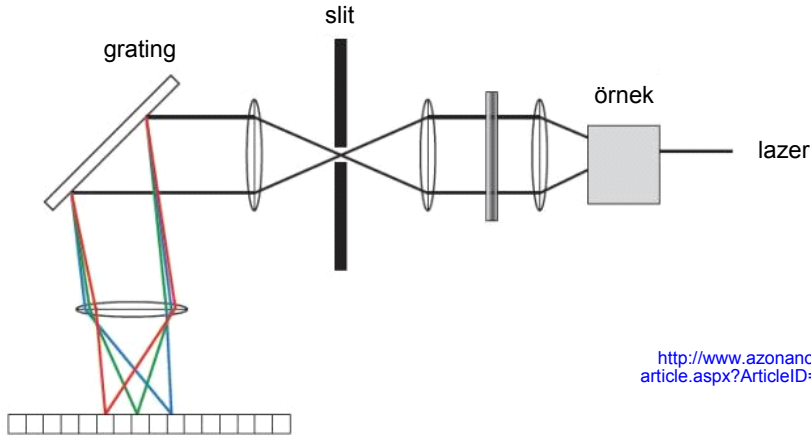
Raman Spektrofotometreler

İlk Raman çalışmaları, spektranın fotoğraf filmlerine veya levhalarına kaydedildiği, prizma spektrografları kullanılmıştır. Bunlarda şiddetler, oluşan hatların koyuluk derecelerine göre saptanır.

Şimdi kullanılan Raman spektrofotometrelerde pik şiddetlerini kaydeden fotomultiplierler bulunur. Bunların dizaynları UV ve görünür ışık absorpsiyon spektrofotometrelerden çok farklı değildir. Çoğunda, dedektöre ulaşan istenmeyen ışını minimuma indirmek için çift monokromatör kullanılır. Ayrıca, kaynağın

şiddetindeki dalgalanmaların etkilerini dengelemek için bir ayırıcı-demet dizaynından yararlanır.

Şekil-12'de görülen Raman spektrometrede örnek bir monokromatik ışık kaynağıyla aydınlatılır. Bir filtreden geçtikten sonra çıkan lazer ışını bir grating tarafından dağıtılır ve bir CCD (dedektör) çip üzerinde görüntülenir.



Şekil-12: Bir Raman spektrometrenin basit şematik görünümü

Raman ve İnfrared Örnek Hazırlama Tekniklerinin Kıyaslaması

Örnek hazırlama yöntemi bakımında Raman spektroskopisi IR'den daha avantajlıdır; Ramanda cam hücreler kullanılabilir, oysa IR'de kolay kırılabilen ve havadan etkilenerek bozulan kristal halidlerin kullanılma zorunluluğu vardır.

Ramanda, çözünürlüğü sınırlı olan maddeler ince toz halinde ezilir ve bir tarafı açık bir çukurluk içine konularak analiz edilebilir. Polimerler ise herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan analize alınabilir; oysa, bu tip örneklerin IR çalışmalarında polimerin analizden önce film veya kalıp halinde standart bir şekilde hazırlanması gerekir.

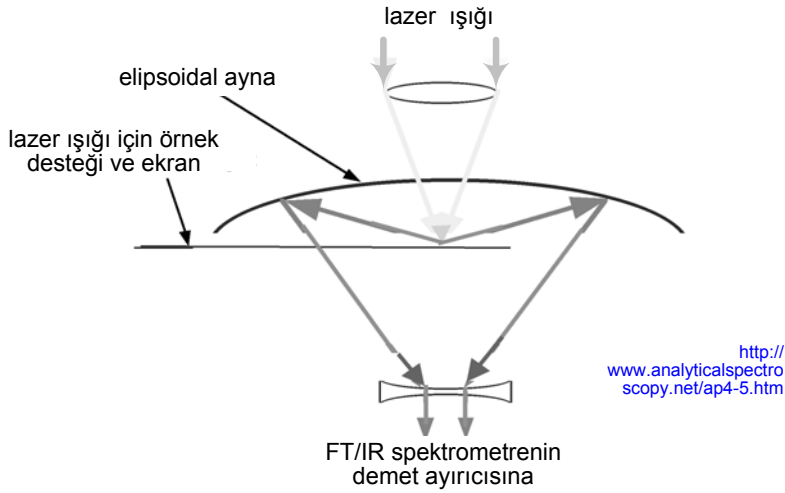
İki yöntemdeki önemli bir diğer farklılık da suyun durumudur; suyun Raman ışını ile saçılması çok zayıf, IR absorpsiyonu ise çok kuvvetlidir. Bu özellik Raman çalışmalarda sulu çözeltilerin kullanılmasına olanak verir. Özellikle biyolojik sistemlerde, organik maddelerde, ve suyla kirlenme sorunlarında Raman yöntemi avantajlıdır.

Kolloidal veya asılı tanecikler içeren sıvı örnekler lazer ışınına saçarak Raman etkisinin gözlenmesini engeller. Bu tip çözeltilerin Raman spektrumunun alınmasından önce katı maddelerden temizlenmesi gerekir.

Raman ve İnfrared Cihazların Kıyaslaması

Optik Sistemler

Raman spektrofotometreler, cam veya kuvarz optik sistemler kullanıldığından fazla karmaşık değildir. Orta- ve uzak-infrared bölge ($4000-25\text{ cm}^{-1}$) boyunca tek bir optik sistem kullanılır; tersine aynı aralığı kapsayan infrared çalışmalarda birkaç tane gratinge gereksinim vardır. Raman cihazının gratingi ise IR cihazınınkinden çok daha kaliteli olmak zorundadır, çünkü gratingin yapısı spektrayı önemli derecede etkiler.



Şekil-13: Raman spektra için tipik bir optik sistemi

Dedektörler

Raman cihazlarda fotomultiplier dedektörler kullanılır. Bunların sinyal/gürültü oranı, infrared cihazlarda kullanılan ısı dedektörlere göre daha avantajlıdır.

(Bak. Işın Detektörleri)

Resolusyon

Aynı kalitedeki Raman ve infrared spektrofotometrelerin resolüsyonları hemen hemen aynıdır ($\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$)

3. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ UYGULAMALARI

Raman spektroskopisi organik, inorganik, ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılmaktadır.

İnorganik Maddelerin Raman Spektrasi

Raman tekniği, sulu çözeltilerle çalışmaya olanak verdiği için inorganik sistemlerin analizinde infrared teknikten daha üstündür. Ayrıca metal-ligand bağının titreşim enerjileri, çoğunlukla, $100-700 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunur; bu bölgede infrared çalışmalar oldukça zordur. Oysa bu titreşimlerin çoğu Raman-aktiftir ve $\Delta\sigma$ değerlerini karşılayan pikler elde edilir.

Raman çalışmalarla koordinasyon bileşiklerinin bileşimi, yapısı, ve kararlılığı incelenebilir. Örneğin, çeşitli halojen ve halojenli bileşikler Raman spektraları ile teşhis edilebilirler. Metal-oksijen bağları da aktiftir. VO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Si}(\text{OH})_8^{2-}$, ve $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ gibi grupların spektrasından, maddenin olası yapısı hakkında bilgi edinilir. Örneğin, perklorik asit çözeltilerinde vanadyum(4), $\text{V}(\text{OH})_2^{+2}$ (sulu) den çok, VO^{+2} (sulu) şeklinde bulunur; borik asit çözeltileriyle yapılan çalışmalarda asitin disosiyasyonu ile oluşan anyon H_2BO_3^- değil, tetrahedral $\text{B}(\text{OH})_4^-$ dur. H_2SO_4 , HNO_3 , H_2SeO_4 , ve H_5IO_6 gibi kuvvetli asitlerin disosiyasyon sabitleri de Raman ölçmeleri ile saptanabilmektedir.

Organik Maddelerin Spektrası

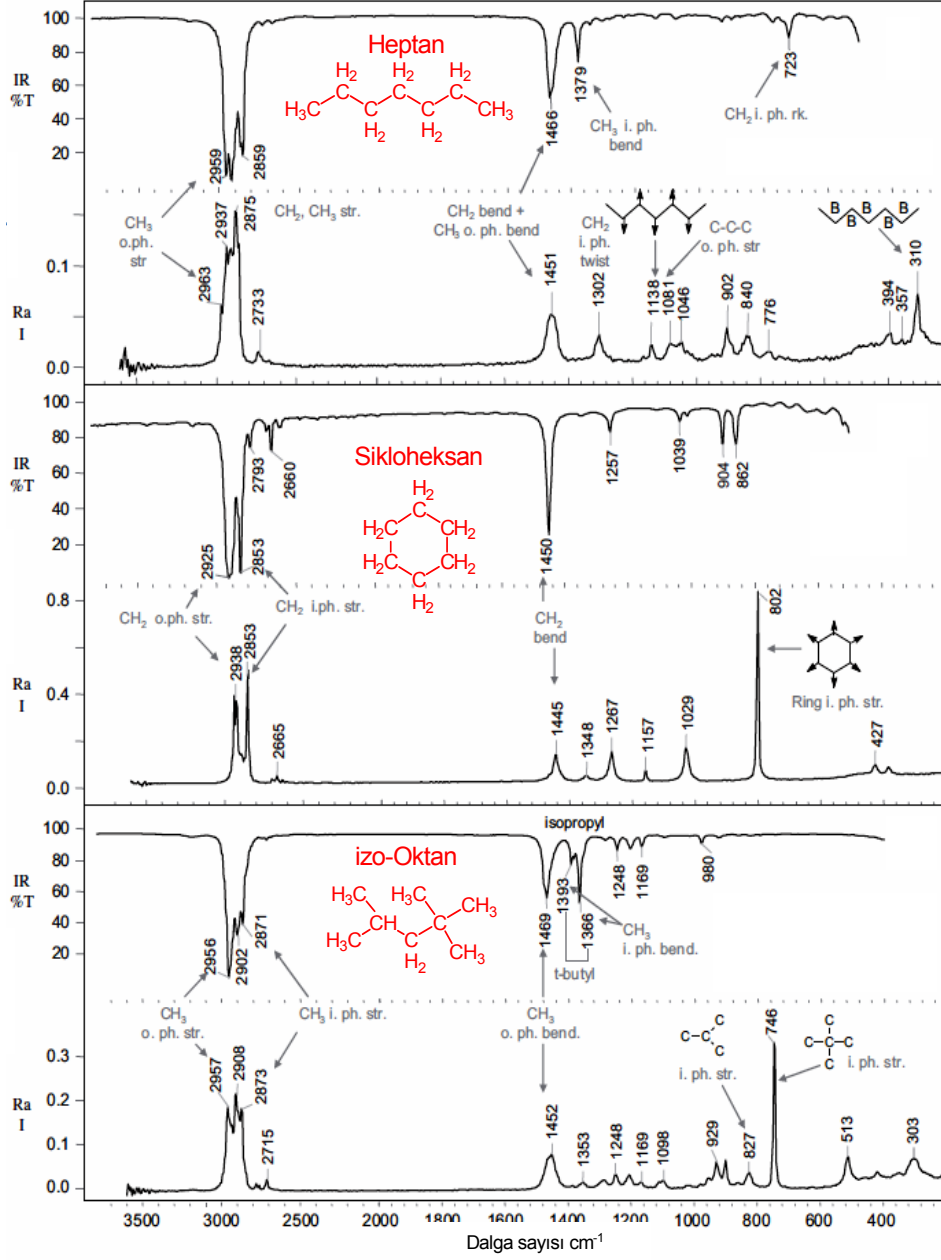
Raman spektra bazı organik bileşikler için infrared spektradan daha fazla bilgi verir. Örneğin, olefinlerin çift-bağ gerilme titreşimi zayıf infrared absorpsiyonu verir ve bazan teşhis bile edilemez. Diğer taraftan Raman bandı (infrared bandda olduğu gibi 1600 cm^{-1} 'de çıkar) şiddetlidir, ve konumu geometrisini ve substituetlerin yapısını belirmeye olanak verir. Yani, infrared spektra ile açıklanamayan bir olefinik fonksiyonel grup hakkında Raman çalışmaları ile çok yararlı bilgiler alınır.

Sikloparafın türevleri için de benzer bir durum vardır; bu bileşikler $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde karakteristik Raman piki verirler. Bu pik, çekirdeklerin halkanın merkezine göre simetrik olarak, içe ve dışa doğru hareketleriyle oluşan "nefes alma (breathing)" titreşimidir. Pikin yeri siklopropan için 1900 cm^{-1} dir ve bileşiğin karbon sayısının artmasıyla sürekli olarak düşerek siklooktan için 700 cm^{-1} 'de bulunur; bu özelliği nedeni ile Raman spektroskopisi parafınların halka büyüklüğünü tanımlayabilen fevkalade bir cihazdır. Bu vibrasyonu gösteren IR pik çok zayıftır veya hiç gözlenemez.

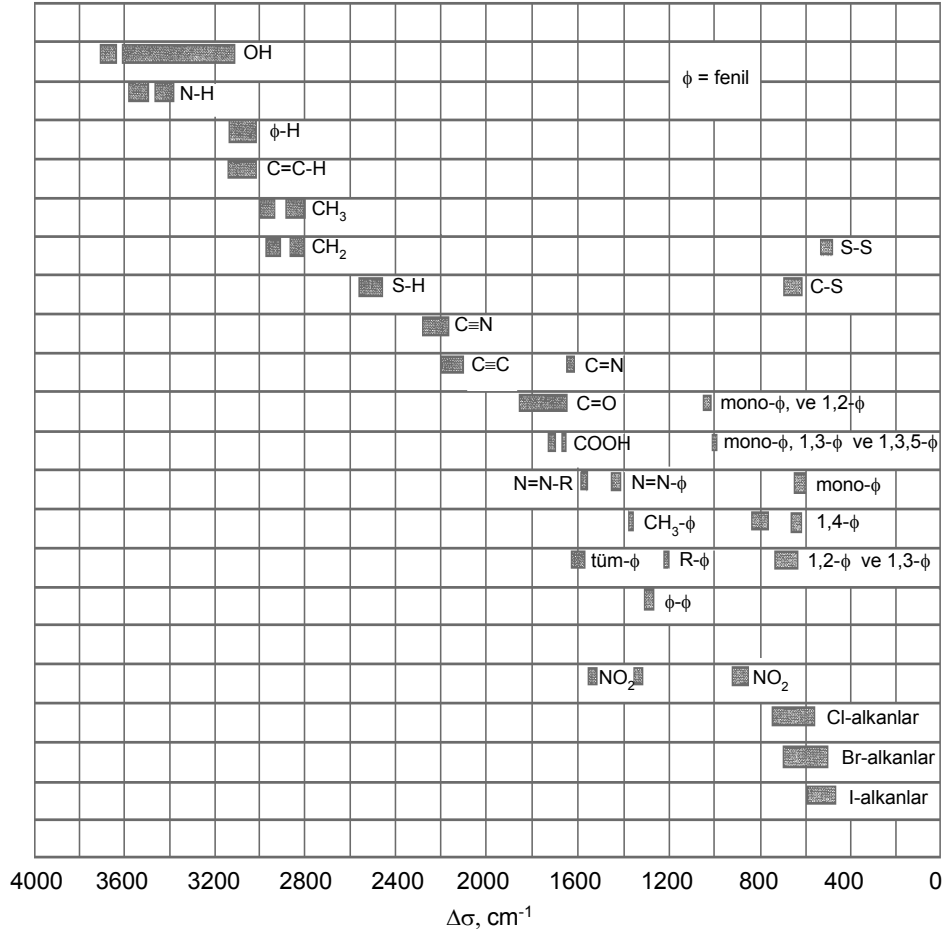
Şekil-14'de, alkan grupları için bazı grup frekanslarını gösteren tipik üç organik maddenin spektrumları verilmiştir heptan, sikloheksan ve izo-oktan.

http://www.elsevier.com/authoried_subject_sections/P04/IYC_chapters/IR_and_Raman_Spectroscopy_9780123869845.pdf

Hem Raman spektrada ve hem de infrared spektrada fonksiyonel grupların tanımlandığı bölgeler ve özel bileşiklerin teşhis edilmesinde yararlanılan parmak izi bölgeleri vardır. Şekil-15'de fonksiyonel grupların frekanslarını gösteren bir tablo verilmiştir. Organik bileşiklerin tanımlanmasında referans olarak kullanılan Raman spektra katologları bulunur.



Şekil-14: Önemli fonksiyonel grupların IR ve Raman spektrumları



Şekil-15: Çeşitli organik fonksiyonel grupların grup frekanslarını gösteren ilişki tablosu

(Bak. Bazı Organik Bileşiklerin IR ve RAMAN Spektrumları)

Raman Spektroskopinin Biyolojik Uygulamaları

Raman spektroskopisi biyolojik sistemlerde çok başarılıdır. Bu yöntemin avantajları az miktarda örnekle çalışılabilmesi, suya karşı hassas olmayışı, spektral detayların fazlalığı, ve konformasyonel ve çevresel hassasiyetlerdir.

Kantitatif Uygulamalar

Raman spektrada infrared spektraya kıyasla daha az sayıda pik bulunur. Karışımlarda üst üste düşen piklerle fazla karşılaşılmaz ve bu nedenle de kantitatif ölçmeler daha basitleşir. Ayrıca Raman cihazındaki parçalar nemden etkilenmezler, ve örneğin içereceği az miktardaki su deneyi engellemez. Bu avantajlarına rağmen Raman spektranın kantitatif analizde kullanımı fazla yaygınlaşmamıştır.

Yöntemin karışımlarda ne kadar başarılı olduğu Nicholson'ın yayınladığı bir çalışmada görülmektedir; çalışma sekiz maddenin karışımının analizidir. Bileşikler benzen, izopropil benzen, üç ayrı izopropil benzenler, iki ayrı izopropil türevi, ve 1,2,4,5-tetraizopropil benzendir. Karakteristik piklerin gücü, referans (CCI 3) bir pikle kıyaslanır ve her bileşiğin karışım içindeki hacim % si ile doğrusal olarak değiştiği kabul edilir.

Diğer Tip Raman Spektroskopileri ve Uygulamaları

Ayarlanabilir lazerlerin geliştirilmesiyle 1970'li yıllardan sonra yeni Raman spektroskopik yöntemler geliştirilmiştir. Aşağıda bu yöntemlerden ikisi hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

Resonans Raman Spektroskopisi

Resonans Raman spektroskopisinde, bir maddenin elektronik absorpsiyon piki ile aynı veya çok yakın bir frekanstaki lazer kaynağı kullanılır; böylece kromoforun Raman saçılmasında önemli derecede artma gözlenir. Hassasiyet ve seçicilik yüksektir. Bu teknikte yerel ısınmayla örnek bozulacağından, lazer demetinin geçtiği örnek döndürülür veya pulslu demet kullanılır.

Koherent (Coherent) Anti-Stokes Raman Spektroskopisi (CARS)

Bu teknikte normal Raman spektroskopisinde karşılaşılan düşük verim, görünür ve ultraviyole bölgeyle sınırlanma, ve fluoresanstan etkilenme gibi bazı sorunları bulunmaz.

Bir CARS deneyinde ayarlanabilir boya lazeri pompalayan bir lazer pompası kullanılır. ν_p frekansındaki lazerin bir kısmı pompalamada kullanılırken bir kısmı örneği uyarmada harcanır. Boya lazeri de örneği uyarmada kullanılır, bunun frekansı ν_d dir. ν_d , iki uyarma frekansı arasındaki fark bir raman hattının rezonans frekansına (ν_r) eşit oluncaya kadar değişir. Yani,

$$\nu_r = \nu_p - \nu_d$$

Buna göre meydana gelen ışın demetinin ν_a frekansı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\nu_a = 2 \nu_p - \nu_d$$

Bu ışın her yönde saçılmayan ahenkli bir ışımdan ve bu özelliğiyle de normal Raman ışınından ayrılır. Uyarıcı demetten ayrılması için bir monokromatöre gereksinim olmaz, demetten uygun bir açı ile emitlenir. Anti-Stokes bölgede oluştuğu için örneğin Stoke fluoresansından etkilenmez (Stokes bölgede $\nu_a = 2 \nu_p + \nu_d$ de benzer bir demet oluşur). Uyumlu anti-Stoke emisyonun verimi yüksektir. Demet uyumlu olduğundan, yüksek algılama değerleri elde edilir; bu nedenle hassasiyet de yüksek olur.

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981

<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%2018.ppt#>