

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRO OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE  
ÇEVRESEL UYGULAMALARI**

**ARZU ALTINPINAR**

**KOCAELİ 2015**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRO OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

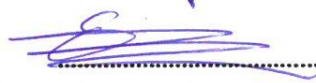
**RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE**  
**ÇEVRESEL UYGULAMALARI**

**ARZU ALTINPINAR**

**Prof. Dr. Elif KAÇAR**  
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Yrd. Doç. Dr. Erhan AKMAN**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

**Prof. Dr. Emine CAN**  
**Jüri Üyesi, Medeniyet Üniv.**



**Tezin Savunulduğu Tarih: 10.12.2015**

## **ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR**

Bilimsel hayata adım attığım yüksek lisans eğitimimde her konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen, fikirleri ile beni yönlendiren, akademik-sosyal anlamda disiplinli ve sonuca yönelik çalışma konusunda örnek aldığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Elif KAÇAR'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ar-Ge mühendisi olma düşüncesini ve çalışma anlayışını benimseten, değerli hocam Prof. Dr. Arif DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca karşılaştığım sorunlarda çözüme yönelik destek veren saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Ersin KAYAHAN, Yrd. Doç. Dr. Erhan AKMAN, Yrd. Doç. Dr. Belgin GENÇ ÖZTOPRAK ve Öğr. Gör. Murat GÜNEŞ'e, tez çalışmamda analizlerini gerçekleştirdiğim Sudan III numunesinin teminini sağlayan ve analizlerine destek olan Doç. Dr. Seda Sağdıç' a teşekkür ederim.

Tez çalışmamda, deneysel uygulamalar süresince desteklerini esirgemeyen Mehmet Çelik'e ve Dilek Erdaş'a, her zaman yanımda olan Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi' ndeki (LATARUM) çalışma arkadaşlarım Mesaadet Asuman SINMAZ ve Ecem YALAZA'ya teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olan ve desteklerini hissettiren annem Selma ALTINPINAR'a, babam Alaattin ALTINPINAR'a ve kardeşim Çağlar ALTINPINAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Aralık – 2015

Arzu ALTINPINAR

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR .....	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT .....	x
GİRİŞ .....	1
1. SPEKTROSKOPİ .....	3
1.1. Elektromanyetik Spektrum.....	3
1.2. Atomik Spektroskopi.....	5
1.2.1. Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi.....	5
1.3. Moleküler Spektroskopi .....	6
1.3.1. Moleküler enerji seviyeleri .....	8
1.3.2. Moleküler spektroskopide soğurma ve saçılma.....	11
1.4. Moleküler Spektroskopi Çeşitleri.....	12
1.4.1. Kızılaltı spektroskopi.....	13
1.4.2. Raman spektroskopisi.....	15
1.4.2.1. Saçılma teorisi.....	16
1.4.2.2. Raman spektroskopisi sisteminin temel bileşenleri.....	19
1.4.3. Raman spektroskopisi çeşitleri .....	22
1.4.4. Raman spektroskopisi uygulamaları .....	23
2. YÜZEYİ GENİŞLETİLMİŞ RAMAN SPEKTROSKOPİSİ .....	26
2.1. Temel Saçılma Teorisi.....	28
2.2. Yüzeyi genişletilmiş Raman Spektroskopisinde Nanoparçacık Kullanımı .....	29
2.2.1. Nanoparçacık üretim yöntemleri .....	31
2.2.2. Nanoparçacık kullanım şekilleri.....	33
2.3. Yüzeyi Genişletilmiş Raman Spektroskopisi için Geliştirilen Teknikler .....	35
3. GELİŞTİRİLEN RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN ÇEVRESEL UYGULAMALARI .....	37
3.1. Deniz Suyu Raman ve FT-IR Analizi .....	37
3.1.1. Nanoparçacık üretimi .....	38
3.1.2. Deneysel Yöntem ve Analiz Sonuçları .....	39
3.2. SUDAN III Organik Bileşiğinin Raman ve FT-IR Analizi.....	45
3.2.1. Sudan molekülü.....	45
3.2.2. Sudan molekülünün analizi ve sonuçları.....	46
3.3. Sedimet Numunesinin Raman ve LIBS Analizi .....	55
3.3.1. Sediment numunesinin Raman analizi ve sonuçları.....	56
3.3.2. Sediment LIBS analizi .....	57
3.4. Sonuç .....	61
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	63

KAYNAKLAR .....	65
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	73
ÖZGEÇMİŞ .....	74

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Elektromanyetik spektrum .....	4
Şekil 1.2.	Bir molekülün enerji seviyelerinin şematik gösterimi .....	9
Şekil 1.3.	Bir molekülün germe ve bükülme titreşim modları .....	10
Şekil 1.4.	Floresan olayı .....	11
Şekil 1.5.	Raman spektroskopisi saçılma türleri .....	18
Şekil 1.6.	Raman spektroskopisi için Stokes, Rayleigh ve Anti-stokes saçılma şiddetleri .....	19
Şekil 1.7.	Raman spektroskopisinin temel bileşenlerinin şematik gösterimi .....	19
Şekil 2.1.	Piridin molekülü ile gerçekleştirilen SERS deneyinin şematik gösterimi .....	26
Şekil 2.2.	Yüzey plasmon oluşumu .....	28
Şekil 2.3.	SERS çalışmalarına uygun Au, Ag ve Cu metallerinin soğurulduğu dalgaboyu aralıkları .....	30
Şekil 2.4.	SDS çözeltisi ve nanoparçacık ilişkisinin deneysel gösterimi .....	32
Şekil 2.5.	Metal film üretim teknikleri ile SERS plakası üretiminin şematik gösterimi .....	34
Şekil 2.6.	Sıvı içinde üretilmiş metal kolloidlerin sulu çözeltiler ile karıştırılması .....	35
Şekil 3.1.	Lazer ile aşındırma tekniği ile nanoparçacık üretimi için deneysel düzenek .....	38
Şekil 3.2.	Lazer ile aşındırma tekniği ile saf su içinde üretilen altın nanoparçacığın boyut dağılımı .....	39
Şekil 3.3.	Deniz suyu örneğinin Raman spektrumu (Ham) ve Au nanoparçacık katkılı SERS spektrumları .....	40
Şekil 3.4.	Deniz suyu örneğinin Raman spektrumları (Ham) ve deniz suyu içinde farklı sürelerde (15, 30 ve 45 dk.) üretilen Au nanoparçacık katkılı SERS spektrumları .....	41
Şekil 3.5.	Körfez örneği deniz suyunun FT-IR spektrumları .....	44
Şekil 3.6.	Sudan III molekülünün şematik gösterimi .....	46
Şekil 3.7.	Saf su (a) ve kloroform (b) içindeki altın nanoparçacıklar .....	47
Şekil 3.8.	Deneylerde X olarak adlandırılan uygulama sonucu elde edilen toz Sudan molekülünün; (a) 50 ve 2000 $\text{cm}^{-1}$ spektral aralığında, (b) 1000 ve 1800 $\text{cm}^{-1}$ spektral aralığında Raman ve SERS spektrumları .....	49
Şekil 3.9.	Deneylerde Y olarak adlandırılan uygulama sonucu elde edilen Sudan çözeltisinin 60 mW lazer gücü uygulanarak; (a) 50 ve 2000 $\text{cm}^{-1}$ spektral aralığında, (b) 1000 ve 1800 $\text{cm}^{-1}$ spektral aralığında Raman ve SERS spektrumları .....	51

Şekil 3.10. Deneylerde Z olarak adlandırılan uygulama sonucu elde edilen Sudan çözeltisinin 150 mW lazer gücü uygulanarak; (a) 50 ve 2000 $\text{cm}^{-1}$ spektral aralığında, (b) 1000 ve 1800 $\text{cm}^{-1}$ spektral aralığında Raman ve SERS spektrumları. ....	52
Şekil 3.11. Kloroform içinde çözülmüş Sudan III molekülünün FT-IR spektrumu. ....	54
Şekil 3.12. Kocaeli bölgesi Marmara Denizi'nden elde edilen sedimentler. ....	56
Şekil 3.13. S1 Sediment örneğinin Raman spektrumu. ....	57
Şekil 3.14. Sediment üzerine uygulanan 6 spektrum atım noktası. ....	58
Şekil 3.15. Sediment örneklerine ait LIBS spektrumları. ....	59
Şekil 3.16. Tüm Spektral aralık (200-900 nm) üzerinden PCA analizi. ....	59
Şekil 3.17. Demir (Fe) yoğunluğunun olduğu spektral aralık içinde PCA analizi. ....	60
Şekil 3.18. Magnezyum yoğunluğunun olduğu spektral aralık içinde PCA analizi. ....	60
Şekil 3.19. Alüminyum yoğunluğunun olduğu spektral aralık içinde PCA analizi. ....	61
Şekil 3.20. Tüm spektral aralık üzerinden yapılan PLS- DA analizi. ....	61

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Raman ve IR spektroskopisinin avantajları ve dezavantajları.....	14
Tablo 1.2. Raman Spektroskopisi için yaygın olarak kullanılan lazer çeşitleri. ....	20
Tablo 3.1. Körfez örneğinin Raman spektrumları ve saf su içinde üretilmiş nanoparçacık katkılı SERS spektrum değerleri. ....	42
Tablo 3.2. Körfez örneğinin Raman spektrum ve deniz suyu içinde üretilmiş nanoparçacık katkılı SERS spektrum değerleri. ....	43
Tablo 3.3. Üretilen altın nanoparçacıkların özellikleri.....	47
Tablo 3.4. Sudan III bileşiğinin Raman Kayması ve Moleküler bant değerleri. ....	53
Tablo 3.5. Sudan III molekülünün FT-IR spektrum ve Moleküler bant değerleri. ....	55
Tablo 3.6. Kocaeli bölgesi Marmara denizinden elde edilen sedimentlerin koordinatları ve derinlikleri.....	56
Tablo 3.7. BAKİ LIBS sistemi deney parametreleri. ....	58



## SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
Au	: Altın
Br	: Bromür
C	: Karbon
cm	: Santimetre
Cl	: Klor
Cu	: Bakır
eV	: Elektronvolt, (J)
E	: Molekül toplam enerjisi, (J)
E <sub>a</sub>	: Elektrik alan
E <sub>dön</sub>	: Dönme enerjisi, (J)
E <sub>el</sub>	: Elektron enerjisi, (J)
E <sub>tit</sub>	: Titreşim enerjisi, (J)
Fe	: Demir
H	: Hidrojen
He	: Helyum
Hz	: Hertz
h	: Planck sabiti, (J/s <sup>-1</sup> )
K	: Potasyum
Kr	: Kripton
m	: Metre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
ms	: Milisaniye
mJ	: Milijoule
mW	: Miliwatt
M	: Molarite
N	: Azot
Na	: Sodyum
Ne	: Neon
nm	: Nanometre
ns	: Nanosaniye
O	: Oksijen
S	: Kükürt
Si	: Silisyum

$\mu$	: Dipol moment
$\alpha$	: Kutuplanabilirlik katsayısı
$\nu_{el}$	: Elektron frekansı
$\nu_{dön}$	: Dönme frekansı
$\nu_{tit}$	: Titreşim frekansı

### Kısaltmalar

ALD	: Atomic Layer Deposition (Atomik Yüzey Depolama)
ATR	: Attenuated Total Reflection ( Zayıflatılmış Toplam Yansıma)
CARS	: Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy ( Uyumlu Anti- stokes Raman Spektroskopisi)
CCD	: Charged Coupled Device (Yük Bağlı Cihaz)
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşüm Kızılaltı)
IR	: Infrared (Kızılaltı)
LIBS	: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (Lazerle Oluşturulan Plazma Spektroskopisi)
LSPR	: Localized Surface Plasmon Resonance (Yerel Yüzey Plazmon Rezonansı)
Nd:YAG	: Neodyum Yitrium Alüminyum Garnet
NIR	: Near Infrared (Yakın Kızılaltı)
PCA	: Principal Component Analysis (Temel Bileşenler Analizi)
PLS-DA	: Partial Least Square Discriminant Analysis (Kısmi En Küçük Kareler Diskriminant Analizi)
PMT	: Photo Multiplier Tube (Foton Çoğaltıcı Tüp)
PVD	: Physical Vapor Deposition (Fiziksel Buhar Depolama)
RRS	: Resonance Raman Spectroscopy (Rezonans Raman Spektroskopisi)
SERS	: Surface Enhanced Raman Spectroscopy (Yüzeyi Genişletilmiş Raman Spektroskopisi)
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	: Sülfat
UV	: Ultraviyole (Morötesi)
VIS	: Visible Light (Görünür Işık)
QE	: Quantum Efficiency (Kuantum Verimliliği)

## **RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEVRESEL UYGULAMALARI**

### **ÖZET**

Raman spektroskopisi, ışığın saçılmasına dayanan moleküler spektroskopik bir tekniktir ve katı, sıvı, gaz numunelerin analizleri için kullanılır. Yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisi (SERS) ise, Raman spektrum şiddetini artırmak için metal nanoparçacık kullanarak geliştirilen bir Raman spektroskopi çeşitidir.

Bu çalışmada Kocaeli Körfezi'nden alınan deniz suyu ve kimyasal bir bileşen olan Sudan III numunelerinin analizleri SERS tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Deneyler sırasında kullanılan altın (Au) nanoparçacıklar lazer aşındırma tekniği ile üretildi ve bu teknik ile üretilen nanoparçacıkların SERS deneylerinde kullanılabilirliği incelendi. Geliştirilen SERS tekniği ile deniz sularının Raman spektrumlarındaki şiddet değişimleri incelendi. Aynı numuneler, Raman sonuçlarını destekleyici Kızılaltı spektroskopisi (IR) ile analiz edildi ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirildi. Kimyasal organik bir bileşen olarak nitelendirilen Sudan III numunesi farklı sanayi alanlarında renklendirici olarak kullanılmaktadır ve doğaya karışması sonucu ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle incelenmesi çevresel açıdan önemli olan Sudan III molekülünün toz halde ve çözelti halinde SERS uygulamaları gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçların analizleri yapıldı. Körfez bölgesi deniz tabanından alınan sediment numuneleri de çevresel açıdan Raman spektroskopisi ve lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS) ile incelendi.

**Anahtar kelimeler:** LIBS, Nanoparçacık, Raman, SERS, Sudan III.

## **THE DEVELOPMENT OF RAMAN SPECTROSCOPY AND ITS ENVIRONMENTAL APPLICATIONS**

### **ABSTRACT**

Raman spectroscopy is a molecular spectroscopic technique based on scattering of light and used to the analysis of solid, liquid or gases samples. Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) is kind of Raman spectroscopy developed using metal nanoparticles to enhance the Raman spectrum intensity.

In this study, the analyses of the sea water and a chemical compound Sudan III samples were performed using the SERS technique. The gold (Au) nanoparticles used in the experiments were produced by laser ablation technique and availability of nanoparticles produced by this technique was examined in SERS experiments. The changes of intensities in the Raman spectra of the sea water were examined with developed SERS technique. The analyses on same samples with infrared spectroscopy (IR) which supports the Raman spectroscopy were performed and comparative results were evaluated. Chemical organic compound Sudan III sample is used as colorant in different industries and result of mixing to the nature, lead to serious environmental problems. The applications of the SERS in the both powdered and the solution forms of the environmentally important Sudan III molecule were carried out and analysis of the results obtained were performed. Also, sediment samples taken from the sea floor of the Gulf were evaluated by Raman spectroscopy and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as environmental.

**Keywords:** LIBS, Nanoparticles, Raman, SERS, Sudan III.

## **GİRİŞ**

Raman spektroskopisi, bir saçılma spektroskopisi yöntemi olup, çoğunlukla Kızılaltı spektroskopinin tamamlayıcı tekniği olarak kullanılmaktadır. Raman spektroskopisi, hedef numunenin monokromatik ışın kaynağıyla uyarılması sonucu saçılan ışığın toplanıp numunenin moleküler analiz edilmesine olanak sağlayan bir tekniktir.

1. bölümde, ele alınan çevresel ve kimyasal numunelerin kapsamlı analizinin gerçekleştirilmesi amacıyla kullanılan moleküler spektroskopisi tekniği olan Raman ve kızılaltı spektroskopisi ve atomik spektroskopisi tekniği olan lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi tekniklerinin fiziksel temelleri ortaya kondu. Moleküler spektroskopisi ve atomik spektroskopisi hakkında teorik bilgiler verildi ve farklılıkları irdelendi. Raman spektroskopisi sistemlerinde kullanılan lazerler, detektörler, spektrometreler, optik sistemler hakkında ayrıntılı olarak bilgiler verildi. Atomik spektroskopisi yöntemlerinden biri olan lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy) anlatıldı ve Raman spektroskopisi ile arasındaki ilişki literatür bilgisine dayalı olarak verildi. Raman spektroskopisi ile tamamlayıcı yöntemi olan moleküler Kızılaltı spektroskopisi arasındaki farklar sunuldu ve tekniğin üstünlükleri detaylı olarak verildi. Ayrıca, Raman spektroskopisi çeşitleri ve uygulama alanları ile ilgili literatür bilgisine yer verildi.

2. bölümde, bu tez kapsamında ele alınan çevresel ve kimyasal numuneler olan deniz suyu, Sudan III molekülü, deniz tabanından alınan sediment örneklerinin daha iyi analiz edilmesi amacıyla geliştirilen yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisi (SERS) tekniğinin fiziksel temeli olan saçılma teorisi ve tarihsel gelişimi anlatıldı. SERS tekniğinin temelinde yer alan nanoparçacıklar lazer aşındırma tekniği ile üretildi. Bu teknik ile üretilen nanoparçacıkların SERS çalışmalarında kullanımı ve numune üzerindeki etkileri değerlendirildi.

3. bölümde, tez çalışması kapsamında geliştirilen SERS tekniği ve tamamlayıcı spektroskopik teknikleri olan IR Spektroskopisi ve lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS) uygulanarak incelenen çevresel ve kimyasal numunelerin analiz sonuçları verildi ve irdelendi. Ele alınan deniz suyu, sediment ve Sudan III numunelerinin ölçüm parametrelerini iyileştirmek amacıyla katkılanan nanoparçacıkların üretimi lazer ile aşındırma işlemi kullanılarak gerçekleştirildi ve elde edilen nanoparçacıkların boyut analizi sonuçları incelenerek, Raman spektroskopisinin geliştirilmesine katkıları irdelendi. Birçok sistemde Raman spektroskopisi ile birlikte kullanılan LIBS tekniği ile ölçümler alındı ve sonuçları sunuldu. Spektroskopik çalışmalarda sistemin tam olarak doğru sonuç verip vermediğini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen temel bileşen analizi (PCA: Principal Component Analysis) ve kısmi en küçük kareler diskriminant analizi (PLS-DA: Partial Least Square Discriminant Analysis) sonuçları sunuldu. Elde edilen analiz sonuçları desteklemek için Kızılaltı spektroskopisi ile ölçümler alındı ve karşılaştırılmalı sonuçlara yer verildi.

4. bölümde, geliştirilen SERS tekniği kullanılarak bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm uygulamaların sonuçları özetlenerek, farklı çalışmalara yol açabilecek önerilere yer verildi. Günümüzde SERS çalışmaları, hassasiyet ve istikrar açısından bazı çalışma alanlarında istenilen düzeye ulaşamamıştır. Bu bağlamda değerlendirildiğinde bu tekniğin geliştirilmesi ve daha geniş uygulama alanlarında kullanılabilir hale getirilmesi önemlidir.

## **1. SPEKTROSKOPİ**

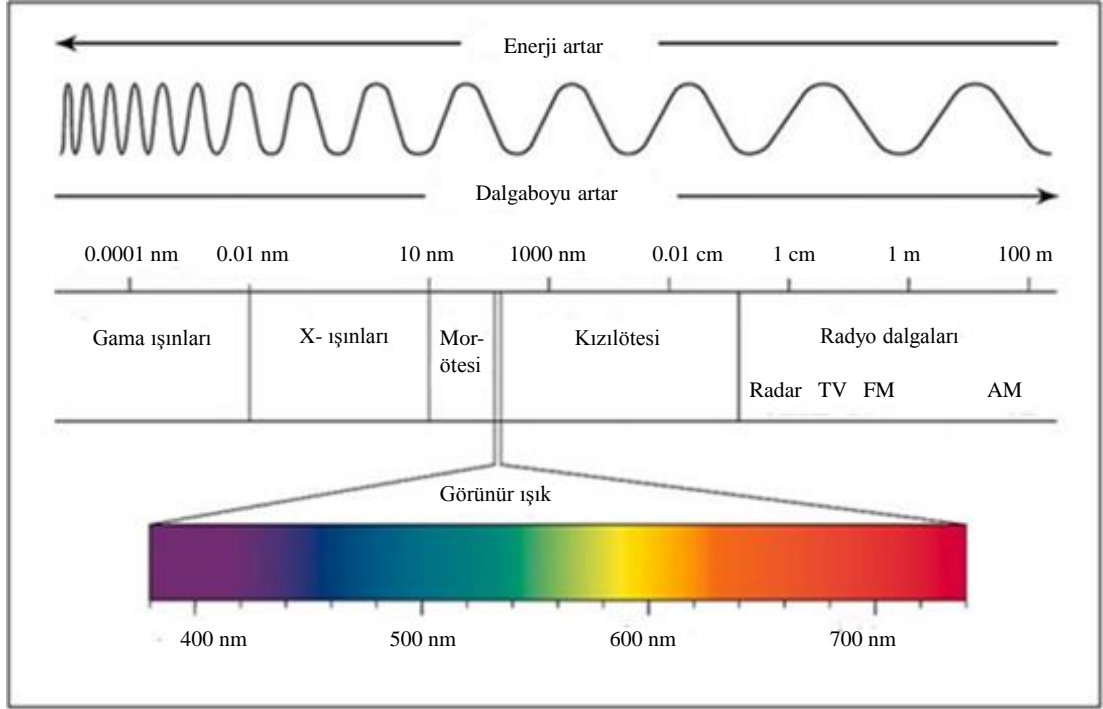
Spektroskopi bir numunedeki atom ya da moleküllerin elektromanyetik ışığa ile etkileşimi sonucunda oluşan soğurma, yayılım ve saçılma olayları ile ilgilenen bilim dalıdır [1]. Spektroskopi 1960'lı yılların ortalarından itibaren lazerlerin gelişmesi ile birlikte çok geniş bir çalışma alanı sağlamaktadır ve bilimin birçok alanında kullanılmaktadır [1]. Özellikle atomik ve moleküler yapıların incelenmesi sonucu, ortaya çıkan birçok soruya cevap sağlar. Spektroskopik analiz yöntemlerinde numunenin üzerine, bir uyarıcı tanecik gönderilir ve numunenin bu uyarıcı taneciğe karşı davranışı ölçülür. Spektroskopik yöntemler, atomik spektroskopi ve moleküler spektroskopi olmak üzere temelde iki gruba ayrılır [2].

Bu tez çalışmasında, çevresel ve kimyasal numuneler olan deniz suyu, Sudan III molekülü ve deniz tabanından alınan sediment örneklerinin daha iyi analiz edilmesi amacıyla yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopi tekniği geliştirilerek elde edilen teknik ile analizler gerçekleştirilmiştir. Numunelerin daha kapsamlı analizi için SERS tekniğinin yanı sıra tamamlayıcı niteliği ile Kızılaltı spektroskopi tekniği ve lazerle üretilen plazma spektroskopisi kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisi, Kızılaltı spektroskopisi ve lazerle oluşturulan plazma spektroskopisinin fiziksel temelleri irdelenmiştir.

### **1.1. Elektromanyetik Spektrum**

Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışığa ile etkileşimi sonucu dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur [2]. Elektromanyetik ışık bir enerji türüdür ve radyo dalgalarından, gama ışınlarına kadar geniş bir dalga boyu aralığını kapsar [1].

Elektromanyetik spektrum bölgelerinin enerji ve frekans aralıkları Şekil 1.1’de belirtilmiştir.



Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrum [1]

Elektromanyetik spektrumun farklı bölgeleri, atom ya da moleküllerin ışık ile etkileşiminin incelenmesinde büyük önem taşır ve moleküler enerji seviyeleri hakkında önemli bilgiler içerir. Elektromanyetik spektrum; kimya, fizik ve özellikle spektroskopi alanına yönelik birçok konunun aydınlanmasına olanak sağlamaktadır. Elektromanyetik dalganın görünür bölgesinde spektroskopinin birçok deneysel çalışmaları gerçekleşmiş ve elektromanyetik dalga adeta bir detektör görevi görmüştür.

Spektroskopi alanında 1885 yılından günümüze dek deneysel ve teorik çalışmalar arasındaki ilişkilerin irdelenmesi sonucu elde edilen birikimler ışığında, günümüzde deneylerden elde edilen sonuçlarla atomların ve moleküllerin yapıları belirlenmektedir [1].



## **1.2. Atomik Spektroskopi**

Atomik spektroskopi, elektromanyetik ışının atomik tanecikler tarafından soğurulması, yayımlanması ve floresansı temeline dayanır. Atomik spektral veriler spektrumun morötesi, görünür ve X-ışınları bölgesinde elde edilir [2].

Morötesi ve görünür atomik spektrumunun elde edilebilmesi için, numunenin bir ışın kaynağı ile uyarılması gerekir. Uyarılmış moleküller parçalanır ve gaz halinde elementer taneciklere dönüşür. Uyarılmış haldeki elementin yayılım, soğurma ve floresans spektrumu, element için karakteristik birkaç dalga boyunda çıkan ayrı ayrı çizgilerden oluşur. Atomik spektroskopi çeşitleri; katı, sıvı, gaz olmak üzere birçok numunenin elementel analizde kullanılmaktadır. Atomik soğurma spektroskopisi, atomik yayılım spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve kütle spektroskopisi; atomik spektroskopisi çeşitlerinden bir kaçıdır [2].

Atomik spektroskopi çeşitlerinin, titreşim ve dönme kuantum halleri bulunmadığından bant spektrumları görülmez; bu nedenle geçiş olasılıklarının sayısı düşüktür ve moleküler spektroskopi ile birlikte değerlendirilebilir. Atomik spektroskopi; biyoloji, kimya, çevre, arkeoloji, tıp, uzay bilimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [3]. Bu tez çalışmasında kullanılan atomik spektroskopi çeşidi atomik yayılım spektroskopisi temeline dayanan “Lazerle Oluşturulan Plazma Spektroskopisi” dir.

### **1.2.1. Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi**

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, atomik yayılım spektroskopisinin bir türü olan lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy) tekniği, numunenin atomik özelliklerinin değerlendirilebilmesi için kullanılmaktadır. LIBS atımlı bir lazerle uyarılan malzemenin yüzeyinde oluşan plazmadan yayılan ışınların karakteristik ışımalarını temel alan ve bu karakteristik ışımaların analizlerinden yararlanarak malzemenin elementel olarak analizlerini gerçekleştirmeye olanak sağlayan bir tekniktir [4].

Yüksek şiddetli lazer ışını vakum ya da gaz ortamında, malzeme yüzeyine çarptığında numunedeki atomları uyarabilir ya da iyonlaştırabilir ve vakuma doğru

yayılan bir plazma üretir. Plazma ışığı ikinci bir mercek ya da fiber optik kablo ile toplanarak spektrometreye aktarılır, kayıt edilen spektral çizgiler analiz edilerek malzeme bileşimindeki elementler belirlenir [5]. LIBS tekniği, medikal, arkeoloji, toprak, sediment, ince film, metal ve alaşımların analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

LIBS tekniği numunenin atomik, moleküler ve yapısal özelliklerinin daha kapsamlı değerlendirilebilmesi için moleküler analiz yapan Raman spektroskopisi tekniği ile birlikte kullanılmaktadır. Son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle birlikte özellikle uzaktan ya da yerinde yapılması gereken analizlerde Raman ve LIBS sistemlerinin birleştirildiği kompakt sistemler ile ölçümler yapıldığı görülmektedir [4]. Raman ve LIBS sistemleri özellikle, astrolojik uygulamalarda, tehlikeli madde analizlerinde, jeolojik ve çevresel analizlerde kullanılmıştır. LIBS ve Raman teknolojilerinin birlikte kullanıldığı sistemler ile karmaşık yapıda ve analizi zor bir numunenin sadece element bileşimi değil, aynı zamanda moleküler konfigürasyonları da tespit edilerek daha detaylı bilgiler edinilmektedir [4].

### **1.3. Moleküler Spektroskopisi**

Atomik Spektroskopisi, atomlar tarafından yayılan ya da soğurulan elektromanyetik ışımaya bağlı olarak elementel bileşen analizinde kullanılırken, moleküler spektroskopisi moleküller arasındaki bağların titreşim hareketleri sonucunda gerçekleşen elektromanyetik ışımaya sonucu oluşan soğurum ve saçılma olaylarına bağlı moleküler bileşen analizinde kullanılmaktadır [2].

Moleküler spektroskopide spektral çizgilerin temeli, bir molekülün enerjisi değişirken fotonun soğurum, yayılım ve saçılmaya uğraması olayına dayanır. Atomik spektroskopide ise elektronun yörüngeleri arasındaki değişiklikler tüm geçişlere yansımaktadır. Bu geçişlere ek olarak; moleküllerde enerji seviyelerine karşılık gelen titreşim ve dönme hareketleri vardır. Bu nedenle moleküler spektrumlar atomik spektrumlardan daha karmaşıktır fakat molekül yapısı ve bağ gücü hakkında daha detaylı bilgi içerir [6]. Moleküler spektroskopisi; astrofizik, çevre bilimi, kimyasal reaksiyonların incelenmesi ve biyoloji gibi bilimin ve teknolojinin olduğu birçok alanda büyük önem taşımaktadır.

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre; bir molekülün toplam enerjisi; elektronun enerjisi ( $E_{el}$ ), titreşim enerjisi ( $E_{tit}$ ) ve dönme enerjisi ( $E_{dön}$ )'den oluşmaktadır [6]. Elektronun toplam enerjisi,

$$E = E_{el} + E_{tit} + E_{dön} \quad (1.1)$$

eşitliği ile verilir [6]. Bu yaklaşımda; moleküler titreşime karşılık gelen enerji farkı ( $E_{tit} = hv_{tit}$ ) elektronların uyarılmasına karşılık gelen enerji farkından ( $E_{el} = hv_{el}$ ) küçük, moleküler dönmelere karşılık gelen enerji farkından ise ( $E_{dön} = hv_{dön}$ ) büyüktür ve,

$$hv_{el} \gg hv_{tit} \gg hv_{dön} \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilir [6]. Genellikle, dönme enerji seviyeleri içindeki enerji geçişleri elektromanyetik spektrumun kızılaltı ve mikrodalga spektral bölgelerinde, titreşim enerji seviyeleri içindeki enerji geçişleri kızılaltı spektral bölgede, elektronik enerji düzeyleri arasındaki geçişler ise görünür ya da morötesi spektral bölgelerinde gerçekleşmektedir. Titreşim geçişleri molekülün dönme modlarındaki değişikliklerin sonucu olarak ortaya çıkarken, elektronik geçişler dönme ve titreşim modlarındaki değişiklikler sonucu ortaya çıkmaktadır [6].

Moleküler spektroskopi, kimyasal bağ yapıları ile ilişkili olan bir moleküldeki titreşim enerji seviyelerinin ölçümünü ifade eder. Titreşim spektrumları bir örneğin kimyasal bileşenleri hakkında son derece zengin bilgi içerir. Bundan dolayı malzeme yapısı, kalitesi, fiziksel ve kimyasal durumları hakkında bilgi edinmek amacıyla kimyasal analizde kullanılır.

Kızılaltı (IR: Infrared) ve Raman spektroskopisi teknikleri kimyasal ve biyolojik analizler için kullanılan iki yaygın moleküler spektroskopi tekniğidir [7].

Raman spektroskopisi, IR spektroskopisine ait bir teknik olup numuneye ait moleküler yapı ve nitel analiz hakkında detaylı bilgiler verebilmektedir. Raman spektroskopisi tekniği IR' nin tamamlayıcı analiz yöntemidir ve IR' de gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir.

Bu bölümde; moleküler enerji seviyeleri, soğurma ve saçılma olayları, kızılaltı spektroskopisi özellikleri, Raman spektroskopisi özellikleri, çeşitleri ve kullanım alanları üzerine literatür bilgisine yer verilmiştir.

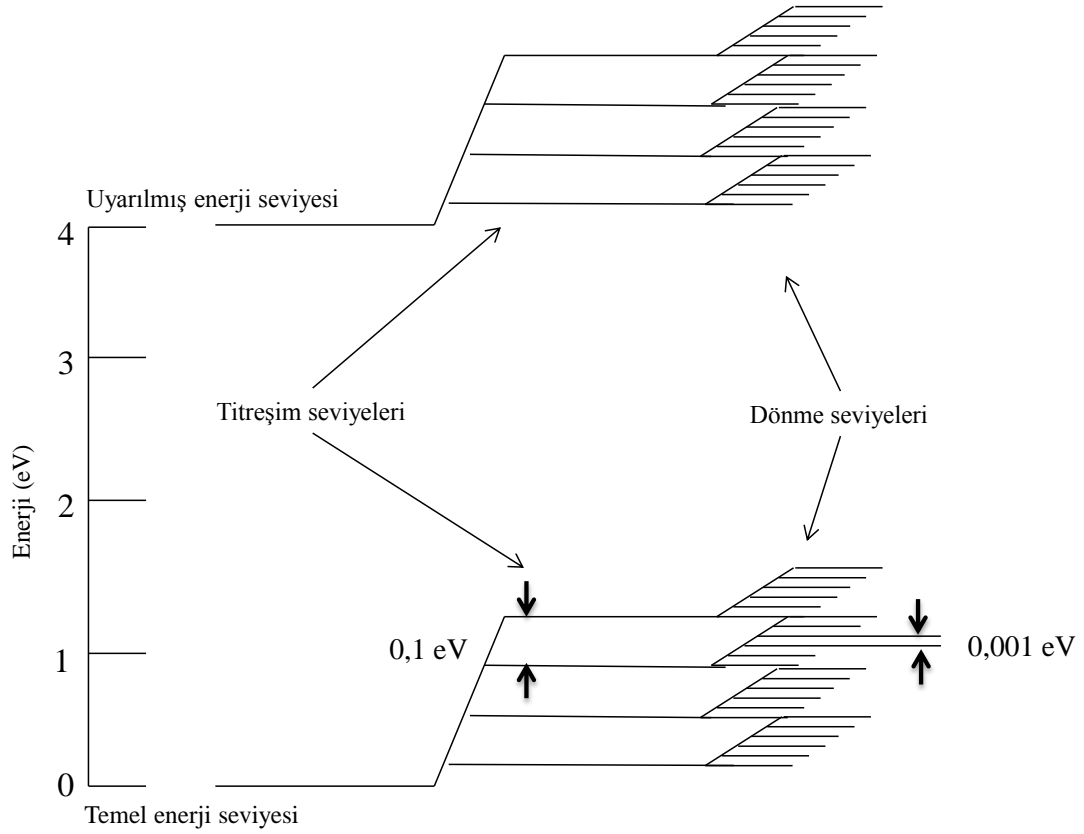
### **1.3.1. Moleküler enerji seviyeleri**

Bir molekül iki ya da daha fazla atomun bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Kuantum mekaniğine göre bir atom ya da molekülün enerjisi farklı enerji seviyelerine doğru kuantize edilmektedir.

Bir atom içindeki enerji seviyeleri kendi elektronlarının farklı dizilimlerine karşılık gelirken, bir molekülde ise bu elektronik seviyelerin yanı sıra ek enerji seviyeleri bulunmaktadır. Bu ek enerji seviyeleri molekülün titreşim ve dönme hareketine karşılık gelmektedir [8].

Molekülün dönme hareketi, bir ana eksen etrafında dönme olarak tanımlanırken titreşim hareketi, molekülün bağları arasındaki mesafe veya açılardaki periyodik bir değişiklik olarak tanımlanır.

Bir molekülün toplam enerjisi elektronik, titreşim ve dönme enerjisinin toplamıdır. Şekil 1.2' de bir molekülün enerji seviyeleri şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 1.2' de görüldüğü gibi molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı 0,001 eV ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı 0,1 eV olarak verilmiştir.

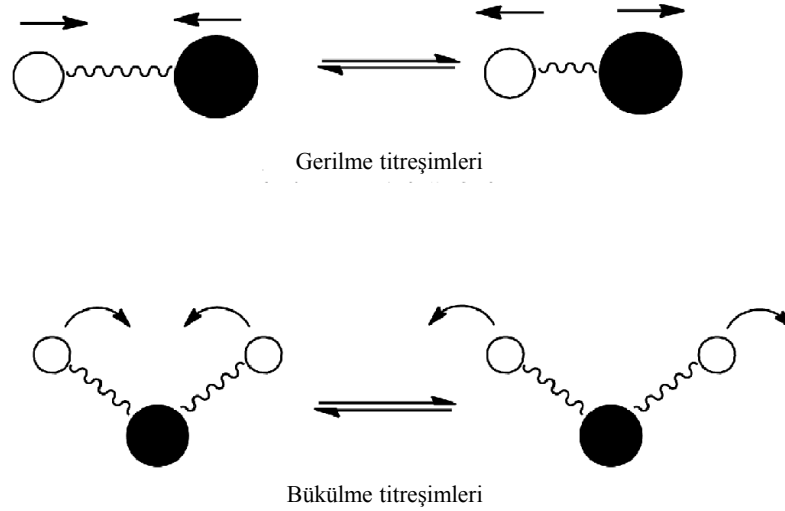


Şekil 1.2. Bir molekülün enerji seviyelerinin şematik gösterimi [8]

Bir molekülün titreşimi, titreşim hareketinin farklı türlerine karşılık gelen temel frekans modları ile tanımlanmaktadır. Bu titreşim modlarının her biri molekülün farklı titreşim enerji seviyelerine karşılık gelmektedir [8].

Bir moleküldeki titreşim sayısını bulmak için öncelikle kaç tane atom olduğu tespit edilir. N tane atom var ise bu N tane atomun uzaysal olarak yerini tespit etmek için üç koordinata ihtiyaç vardır. Yani molekül  $3N$  tane harekete sahiptir. Buna “serbestlik derecesi” denir. Bu hareketler öteleme, ağırlık merkezi etrafında dönme ve titreşim hareketidir. Molekülün ağırlık merkezi etrafında dönmesi ve öteleme hareketi için üç’ er serbestlik hareketi kullanılır. Geriye kalan da molekülün titreşim hareketini yani molekülün titreşim sayısını  $(3N-6)$  verir. Doğrusal moleküllerde bütün atomlar bir doğru üzerinde sıralandığı için molekülün bu eksen etrafında dönmesinden söz edilemeyeceğinden titreşim hareketi  $(3N-5)$  olur [8].

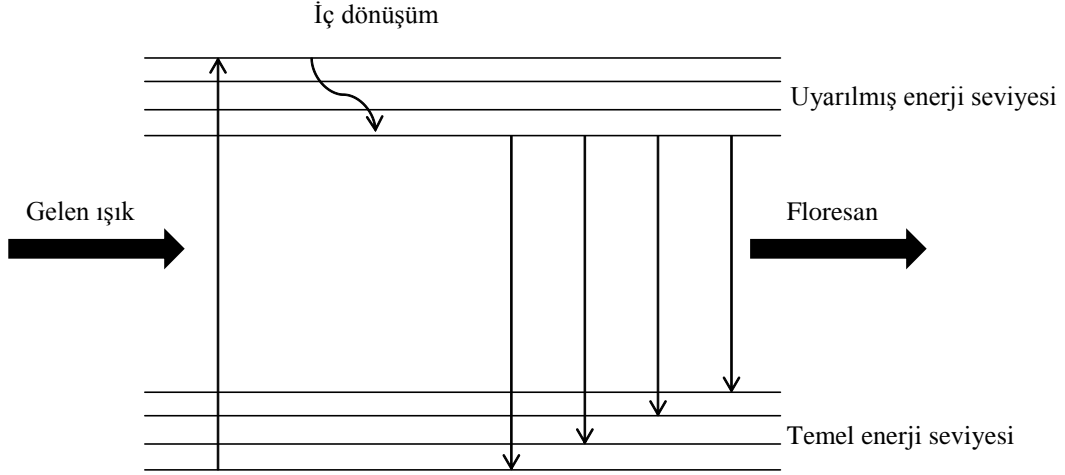
Bir molekülün normal bir titreşim modu; germe ve bükülme modu olarak ikiye ayrılmaktadır. Bir molekülün atomları arasındaki mesafe değişikliği “germe modlarına” karşılık gelirken, moleküler bağlar arasındaki açıda gerçekleşen değişiklik “bükülme modlarına” karşılık gelmektedir. Şekil 1.3’ de bir molekülün farklı titreşim modları gösterilmektedir [8].



Şekil 1.3. Bir molekülün germe ve bükülme titreşim modları

Bir molekül, eğer fotonun enerjisi yeterince yüksek ise soğurularak daha yüksek bir elektronik seviyeye uyarılabilir. Daha sonra molekül ışımaya yapmadan uyarılmış enerji seviyesinden düşer ve serbest kalır. Bu süreç diğer moleküller ile çarpışmaya sebep olur ve bu durum “iç dönüşüm” olarak adlandırılır. Molekül daha sonra floresan ışık yayarak temel enerji seviyesine yerleşir [8].

Fotonun enerjisi bir molekülü daha yüksek elektronik seviyeye uyarmak için yeterince yüksek değil ise, Raman ya da Rayleigh saçılmasına sebep olur. Molekül bu fotonu soğurursa, “sanal” (virtual) bir seviyeye uyarılır. Bu molekül daha sonra ışın salarak taban elektronik durumunda bir seviyeye uyarılır. Rayleigh saçılması sürecinde, fotonun enerjisi değişmez. Eğer foton enerji kazanıyorsa anti-stokes, enerji kaybediyorsa stokes saçılmaları meydana gelir. Bu saçılmalar elastik olmayan Raman saçılmasının türleridir. Bu saçılma türleri Bölüm 1.4.2.1’ de anlatılmıştır. Şekil 1.4’de moleküler enerji seviyeleri arasında gerçekleşen iç dönüşüm ve floresans ışınması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Floresan olayı [8]

### 1.3.2. Moleküler spektroskopide soğurma ve saçılma

Bir atom ya da molekül elektromanyetik ışın ile etkileştiğinde, molekül ya da atomun iki enerji seviyesi arasında ki ışın geçebilir, soğurulabilir ya da saçılmaya uğrar [1]. Moleküler titreşim olayları; ışığın soğurulması ve fotonların esnek olmayan saçılması olarak iki fiziksel mekanizma ile açıklanabilir [9].

Polikromatik bir ışık ile molekülerin ışıması sonucu fotonların doğrudan soğurumu gerçekleşir. Bu fotonların enerjisi ( $h\nu$ ); alt enerji seviyesi ( $h\nu_1$ ) ve üst enerji seviyesi ( $h\nu_2$ ) arasındaki enerji farkı olarak ortaya çıkar ve foton üst enerji seviyesine çıkmak için bu iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı kadar ışık enerjisini soğurmalıdır [9]. Soğurulan bu enerji,

$$h\nu = h\nu_1 - h\nu_2 \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir [9]. Bu enerji farklılıklarının, 0,5 ve 0,005 eV aralığında ve ışının dalgaboyununun 2,5  $\mu\text{m}$ 'den daha uzun olduğu durumlarda, bu ışın kızılaltı (IR: Infrared) olarak adlandırılır ve titreşimsel geçişler için yeterlidir. Bu nedenle ışığın soğurumuna dayalı titreşim spektroskopisi; IR soğurumu ya da IR spektroskopisi olarak adlandırılır [9]. Kızılaltı spektrosopi tekniği Bölüm 1.4.1' de detaylı olarak anlatılmıştır.

Soğurum olayının aksine, saçılma olayında ise; moleküler titreşimleri gerçekleştirmek için monokromatik bir ışımaya ihtiyaç vardır. Molekül monokromatik bir ışın kaynağı ile uyarılır ve gelen fotonların bir kısmı elastik

olmayan saçılmaya uğrar. Saçılan fotonların enerjisi ( $h\nu_s$ ), gelen fotonların enerjisinden farklıdır. Enerjinin korunumu yasasına göre, bu enerji farkı; molekülün iki titreşim enerji seviyesi arasındaki enerji farkına eşittir. Bu nedenle enerji farklılıkları [9]:

$$h\nu_0 - h\nu_s = h\nu_1 - h\nu_2 \quad (1.4)$$

eşitliği ile verilir. Her atom ya da molekül farklı elektron dizilişine sahiptir, atom tarafından soğurulan veya saçılan fotonun dalgaboyu o atoma ya da moleküle özeldir. Bu nedenle, belirli enerji seviyesi arasındaki soğurumlar veya saçılmalar o atom ya da moleküle özgü gerçekleşen fiziksel olaylardır ve o atomun ya da molekülün parmak izi gibi adlandırılabilir [9].

#### **1.4. Moleküler Spektroskopi Çeşitleri**

Raman ve kızılaltı (IR: Infrared) spektroskopisi moleküllerin titreşim ve dönme modları hakkında bilgi veren temel moleküler titreşim spektroskopi sistemleridir. Titreşim ve dönme bantları genellikle, moleküllerin serbest bir halde döndüğü gaz fazındaki örneklerde gözlemlenir. Sıvı ya da katı fazlarda ise, molekülün yalnızca titreşim frekansları gözlemlenir.

Raman ve IR spektroskopileri birbirini tamamlayıcı tekniklerdir ve Raman sisteminde gözlemlenemeyen spektrumlar IR' de, IR sisteminde gözlemlenemeyen spektrumlar ise Raman spektroskopisinde gözlemlenebilir. IR aktif olan bir mod molekülün dipol momentindeki değişiklik sonucu oluşurken, Raman saçılması molekülün kutuplanabilirliğindeki değişikliğe bağlıdır [10].

Raman ve kızılaltı sistemlerinde ışımının gerçekleşme olayı farklılıklar gösterir. Kızılaltı spektroskopisinde, kızılaltı frekans aralığını kapsayan enerji numune üzerine gönderilir. Gelen ışığın frekansı ile moleküler bir titreşimin eşleşmesi sonucu soğurma olayı meydana gelir ve molekül titreşimsel olarak uyarılmış seviyeye yükselir. Işın örnekten geçtikten sonra frekansında azalma gerçekleşir. Kızılaltı spektroskopide bu frekans azalması tespit edilir. Raman spektroskopisinde ise, örneği uyarmak için tek bir ışım frekansı kullanılır ve saçılma olayı gerçekleşir.



Molekülden saçılan ışın, gelen ışının farklı enerji seviyelerinin titreşimsel bir bölümüdür ve sistem bu bölümü tespit eder [11].

Bir IR spektrumunda x eksenini soğurma frekansını temsil eden “dalga sayısı” iken, Raman spektrumunda x eksenini “Raman kaymalarını” temsil eder. Bir molekülde, IR soğurma ve Raman kayması spektrumları aynı fonksiyonel grup için aynı pozisyonadadır ve bu nedenle birbirlerini tamamlayıcı teknikler olarak kullanılırlar [12].

Raman spektrumları bir molekül için IR spektrumları ile birlikte değerlendirildiğinde o moleküle ait hemen hemen bütün titreşimlerin görülmesini mümkün kılıp molekülün kimyasal yapısının veya nitel analizinin daha güvenilir gerçekleşmesini sağlar. Fakat sulu çalışmalarda IR yöntemi su varlığında kuvvetli soğurma özelliği gösterdiği için sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle sulu örneklerde çalışmak için, Raman spektroskopisi oldukça ön plana çıkmıştır [13].

#### **1.4.1. Kızılaltı spektroskopisi**

Kızılaltı spektroskopisi elektromanyetik ışınla molekülün etkileşimi sonucu gelen ışığın soğurulması olayına dayanır [14]. Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle oluşurlar.

Kızılaltı bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekir. Titreşim veya dönme hareketine bağlı olarak gerçekleşen bu dipol moment değişimi ile kızılaltı ışın soğurulur ve titreşim bandı olarak ortaya çıkar. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

Bir kızılaltı spektrumu, genellikle bir numune içinden kızılaltı ışının geçirilmesi ile belirli bir enerjinin soğurulması sonucu oluşan ışının saptanmasıyla elde edilmektedir. Soğurulan bu enerji, örnek bir molekülün belirli bir kısmının titreşim frekansına karşılık gelen her hangi bir pik olarak ortaya çıkar [15]. Kızılaltı spektroskopisi moleküler yapı analizi için gelişmiş bir moleküler spektroskopisi tekniğidir ve Raman spektroskopisi ile birbirini tamamlayıcı olarak kullanılır.

Bu teknik katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin analizi için uygundur. Ancak, suyun güçlü soğurum' undan dolayı sulu örneklerin analizi için uygun değildir. Yapılan çalışmaların birçoğunda bu sorunu minimuma indirmek için deney sırasında farklı işlemler kullanılmıştır. Örneğin, yeterince güçlü bir sinyal elde etmek için mikrometre aralığında bir kalınlığa sahip numune tutucular kullanılmıştır. Alternatif olarak, zayıflatılmış toplam yansıma (ATR: Attenuated Total Reflection) yöntemi kullanılarak IR sinyali ve sıvı numune arasındaki etkileşimi güçlendirmek amaçlanmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda ise ön konsantrasyon teknikleri kullanılarak soğurum sinyalini güçlendirmek amaçlanmıştır [7].

Sulu örnekler ile çalışmak için kızılaltı spektroskopinin geri planda kalması nedeniyle, Raman spektroskopiyi oldukça ön plana çıkarmıştır. IR' nin aksine Raman spektroskopinin en büyük avantajlarından birisi sulu ortamda bulunan numunelerin analizlerinin daha kolay gerçekleştirilmesidir [13]. Raman ve IR spektroskopisinin avantaj ve dezavantajları Tablo 1.1'de gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Raman ve IR spektroskopisinin avantajları ve dezavantajları

<b>Teknik</b>	<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>
<b>Raman</b>	Hiçbir numune hazırlama işlemine gerek yoktur ve vakum ortamında çalışmayı gerektirmez. Molekül üzerinde bozucu etkisi yoktur. Sulu ortamlarda spektrumlar kolayca kaydedilebilir. Cam ya da kuvars kaplar içinde örnekleme yapılabilir ve herhangi bir ön hazırlık gerektirmez. Fiber optik kablolar kullanılarak spektrum alınabilir ve hızlı analiz sağlar [16].	Metal ve alaşımlarda kullanılamaz. Bazı maddelerin floresans özelliği spektrum almayı engelleyebilir. Renkli numuneler Lazer ışığını soğururlar ve yanarlar. Pahalıdır [16].
<b>IR</b>	Katı, sıvı, gaz numuneler için analiz sağlar. Floresanstan etkilenmez [15].	Tek atomlu iyonların ve Homo nükleer iki atomlu moleküllerin analizi için kullanılamaz. Karmaşık yapıların ve sulu çözeltilerin analizlerine uygun değildir. Cam ve kuvars hücreler kullanılamaz, sadece KBr ve NaCl hücreleri kullanılır [17].

### 1.4.2. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi mor ötesi, görünür ve yakın kızılaltı bölgede ışığın elastik olmayan saçılmasına dayanan bir olgudur. Fakat bu süreç “zayıf ” bir süreçtir ve saçılma molekül başına yaklaşık  $10^{-31}\text{cm}^2$  civarındadır. Raman spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örnekler için kullanıma uygun tahribatsız bir tekniktir [18].

Raman spektroskopisinin ilk doğuşu 19. Yüzyılın ilk çeyreğinde, avusturyalı kuantum fizikçisi A. Smekal’ın frekans değişikliği ile monokromatik bir kaynaktan gelen ışının saçılması olayını incelemesi ile gerçekleşti. 1871 yılında Rayleigh çeşitli alanlarda ışığın saçılmasını incelemiştir. Einstein 1910 yılında saçılma olayını incelemiş fakat Compton tarafından gözlemlenen X ışını spektral bölgesindeki belirli saçılma türleri dışında gelen ışığın dalgaboyunda hiçbir değişiklik gözlemlememiştir. Bu geçmiş çalışmalar doğrultusunda bazı bilim adamları ışığın elastik olmayan saçılması fikri ile ilgilenmişlerdir.

1928 yılında C.V Raman kendi adını verdiği Raman saçılmasını keşfetmiş ve bu keşfinden dolayı 1931 Nobel Fizik Ödülü’nü almıştır [19]. C.V. Raman’a göre, belirli moleküllerce saçılan ışının ufak bir kesrinin görünür alandaki dalga boyu, gelen ışığın dalga boyundan farklıydı ve ışının dalga boylarında kaymalar vardı. Işının dalga boylarındaki bu kaymalar saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısından dolayı ortaya çıkmaktaydı.

Raman spektroskopisi, 1940 ve 1950 yılları arasında güçlü bir uyarıcı kaynak eksikliği nedeni ile “niş” tekniği olarak anılıyordu. İlk yıllarda uyarıcı kaynak olarak civa lambası ile dar bir dalgaboyu aralığını geçiren filtreler kullanılıyordu fakat Raman sinyali son derece zayıftı. 1960’lı yıllardan itibaren lazer kaynaklarının artan kullanılabilirliği sonucu spektroskopik araştırmalar geniş bir yelpazede ivme kazanmıştır [20]. Lazer ışınması, 1960’lı yılların öncesinde Raman kaynağı olarak kullanılan civa lambasından daha yoğundur ve çok daha dar çizgi genişliğine sahiptir. Lazerlerin keşfi ile daha zayıf Raman saçılmaları gözlenmiş ve yüksek çözünürlük elde edilmiştir [1]. 1960’lı yıllarda lazerlerin gelişmesi ile birlikte Raman spektroskopisi büyük önem kazanmıştır. İlk olarak 1963 yılında HeNe kırmızı dalgaboylu sürekli atım lazer kaynağı Raman Spektroskopisi çalışmalarında kullanılmıştır. 1970’lı yıllarda Argon (Ar) ve Kripton (Kr) lazerleri gibi gaz

lazerlerinin geliştirilmesiyle görünür ve morötesi (UV: Ultraviolet) bölgelerinde Raman spektroskopisi uygulamaları gerçekleştirilmiştir. 1980'lerde ise katıhal lazerlerin (YAG lazer, 1064 nm) gelişmesiyle birlikte Raman spektroskopinin çalışma alanları genişlemiştir [7]. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte gelişmiş lazer, spektrometre, detektör gibi Raman sistemini oluşturan bileşenlerin oluşmasıyla daha kompakt ve gelişmiş Raman spektroskopi sistemleri ortaya çıkmıştır.

#### 1.4.2.1. Saçılma teorisi

Monokromatik bir ışık kaynağından çıkan ışık ile numune uyarılır. Uyarılan moleküller üst titreşim seviyelerine çıkar ve fotonlar saçılmaya başlar. Saçılan bu fotonlar gelen ışığın dalga boyuna göre kaymalar gösterir. Saniyeler içinde meydana gelen düşük titreşim durumundaki enerji kaymaları “saçılma etkisi” olarak adlandırılır [21].

Raman etkisinde ışık, molekül içinde dipol momente yol açan elektromanyetik bir dalgadır. Elektrik alandan gelen bu dipol momentin üretimi, moleküller arası titreşimlerin sonucunda meydana gelir. Uyarılmış dipol salınımlar, sadece ışığın geldiği bölgede değil aynı zamanda gelen ışık ve moleküller titreşimleri arasındaki farklı frekanslarda yani “yan bantlarda” meydana gelir. Tekrar yayımlanan ışık, “stokes” ve “anti-stokes” yan bantları olarak ortaya çıkar [22].

Bir molekülün zamana bağlı dipol momenti;

$$\mu = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (1.5)$$

eşitliği ile verilir [18]. Burada E elektrik alan,  $\alpha$  kutuplanabilirlik,  $\nu_0$  zamana bağlı değişen gelen ışığın frekansıdır.

Denge durumundaki atomların fiziksel yer değiştirmesi onların belirli titreşim modlarından kaynaklanmaktadır. Bu fiziksel yer değiştirme,

$$dQ = Q_0 \cdot \cos(2\pi \nu_k t) \quad (1.6)$$

eşitliği ile ifade edilir [23]. Bu eşitlikte  $Q_0$  denge durumunda maksimum yer değiştirmedir. Örneğin iki atomlu bir molekülün maksimum yer değiştirmesi bant

uzunluğunun % 10' u kadardır. Taylor serisine açılmış şekilde küçük bir yer değiştirme için kutuplanabilirlik,

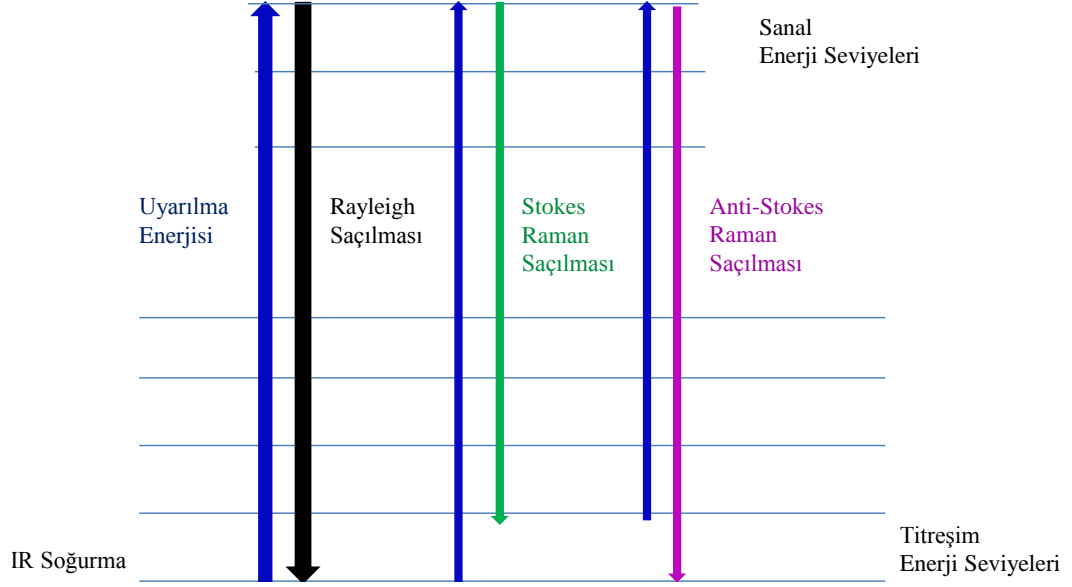
$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cdot \cos(2\pi \nu_k t) \quad (1.7)$$

eşitliği ifade edilir [23]. Bu eşitlikte,  $\alpha_0$  denge durumundaki moleküler modun kutuplanabilirliğidir. Elde edilen denklemler sonucu zamana bağlı dipol moment değişimi,

$$\mu = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi \nu_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 \cdot E_0}{2} \right) \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] \} \quad (1.8)$$

eşitliği ile ifade edilir [23]. Gelen fotonların % 99,999'u elastik saçılmaya uğrar. Bu tip sinyaller moleküler karakterizasyon için yararsızdır. Gelen ışığın sadece % 0,001'i elastik olmayan saçılmaya uğrar ve  $\nu_0 \pm \nu_k$  frekansında Raman sinyali üretir. Raman saçılmasında ışık “stokes” ve “anti-stokes” olmak üzere iki tür elastik olmayan saçılmaya uğramaktadır. Rayleigh saçılması elastik bir saçılma olayıdır. Rayleigh saçılmasında gelen ışığın enerjisi saçılan ışığın enerjisi ile aynı büyüklüktedir ve numunenin titreşim enerji seviyeleri hakkında hiçbir bilgi içermemektedir [24].

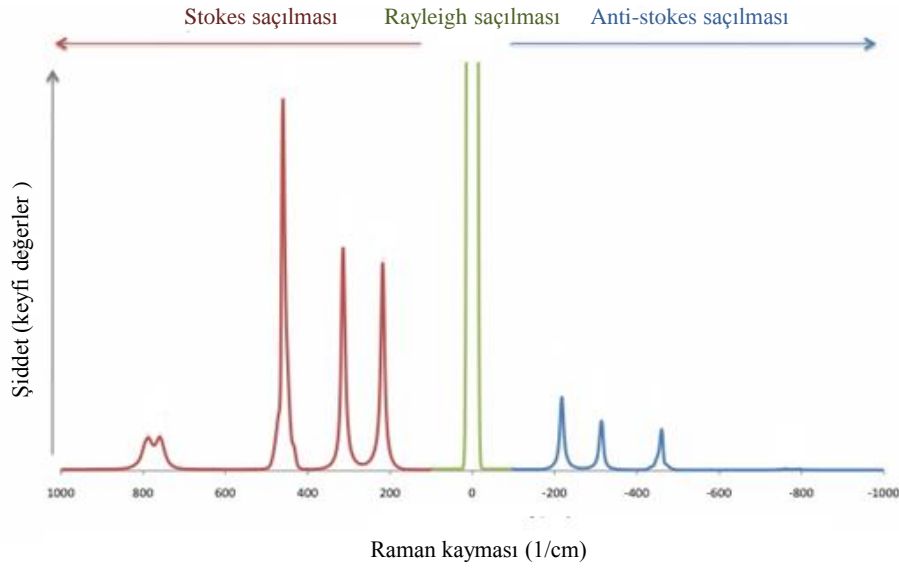
Denklem (1.8) incelendiğinde, dipol momentin, saçılmanın bir sonucu olarak üç farklı frekansta oluştuğu görülmektedir. Birinci saçılma frekansı ( $\nu_0$ ) Rayleigh, ikinci saçılma frekansı ( $\nu_0 - \nu_k$ ) stokes ve üçüncü saçılma frekansı ( $\nu_0 + \nu_k$ ) anti-stokes saçılması şeklindedir. Şekil 1.5'de Raman spektroskopisi saçılma türleri gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Raman spektroskopisi saçılma türleri [25]

Stokes saçılması ( $\nu_0 - \nu_k$ ) karakteristik bir Raman kaymasıdır ve gelen ışığın enerjisi saçılan ışığın enerjisinden çok daha büyüktür. Anti-stokes saçılmasında ( $\nu_0 + \nu_k$ ) ise, gelen ışığın enerjisi saçılan ışığın enerjisinden daha düşüktür [21].

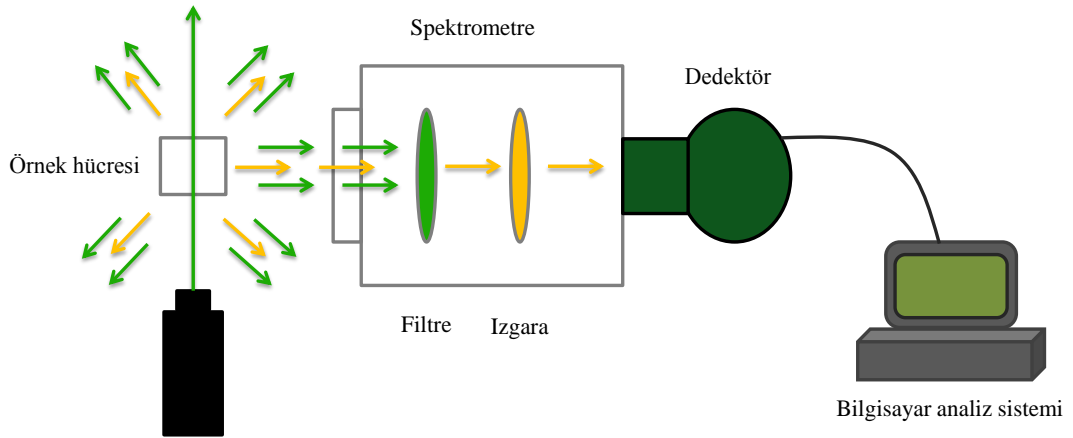
Normal şartlarda moleküler titreşimlerin çoğu taban enerji düzeyindedir. Bu nedenle anti-stokes saçılmasının olma olasılığı daha düşüktür. Stokes saçılması daha şiddetli olarak meydana gelir. Bundan dolayı literatürde yaygın olarak stokes saçılmalarının incelendiği görülmüştür [24]. Şekil 1.6'da Raman saçılma türlerinin şiddet farklılıkları verilmiştir.



Şekil 1.6. Raman spektroskopisi için Stokes, Rayleigh ve Anti-stokes saçılma şiddetleri [26]

#### 1.4.2.2. Raman spektroskopisi sisteminin temel bileşenleri

Bir Raman spektroskopisi sisteminde bulunması gereken temel bileşenler; lazer, spektrometre, detektör, toplama ve odaklama optikleridir. Genellikle numuneyi uyarmak için morötesi (UV: Ultraviolet), görünür (VIS: Visible) ve yakın kızılaltı (NIR: Near Infrared) bölgelerinde ışığa veren lazerler kullanılır. Saçılan ışık mercek sistemleri ile toplanarak girişimi önlemek için bir filtre veya spektrometreden geçirilerek örneğe ait Raman spektrumu elde edilir [27]. Şekil 1.7’de Raman spektroskopisinin temel sistem bileşenlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.7. Raman spektroskopisinin temel bileşenlerinin şematik gösterimi [28]

Raman spektroskopisinin gelişmesi, kullanılan lazer sistemlerinin gelişimi ile doğrudan ilişkilidir. Raman sisteminde kullanılan lazerlerin; dalgaboyu, boyut/ağırlık ve elektriksel güç değerleri önemli sistem parametreleridir. Belirli bir malzeme için özel olarak seçilen bir dalgaboyundaki lazerle daha verimli sonuçlar elde edilir [29]. Raman spektroskopisi için yaygın olarak kullanılan lazer çeşitleri ve dalgaboyları Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2. Raman Spektroskopisi için yaygın olarak kullanılan lazer çeşitleri

<b>Lazer Tipi</b>	<b>Dalgaboyu, nm</b>	<b>Referans</b>
Argon İyon	488,0 ya da 514,5 nm	[30]
Kripton İyon	530,9 ya da 647,1 nm	[30, 31]
Helyum Neon	632,8 nm	[30, 32]
Diyot	785 ya da 830 nm	[30, 33]
Nd-YAG	1064 nm	[30, 34]

Lazer ile numunenin uyarılmasından sonra spektral olarak saçılan ışını kaydetmede kullanılan çeşitli detektör tipleri mevcuttur. Raman saçılması çok zayıftır ve saçılmayı tespit etmek için oldukça duyarlı detektörlere ihtiyaç vardır.

Dedektör seçiminde yüksek kuantum verimliliği (QE: Quantum Efficiency) ve düşük gürültü olmak üzere iki önemli parametre vardır. QE, optik fotonların serbest yüke dönüşmesini sağlayan dedektör verimliliğidir. Gürültü ise, termal olarak oluşan yük değişiminin neden olduğu karanlık akımı (dark current) ifade eder. Bundan dolayı, düşük Raman sinyalinin gözlemlenmesi için, ilişkili dalgaboyu bandında yüksek kuantum verimliliği ve düşük gürültü seviyesine sahip dedektörler kullanılmalıdır [7]. Günümüzde Raman sistemlerinde dedektör olarak; fotonçoğaltıcı tüpler (PMT: Photomultiplier Tubes), fotodiyot dizini ve yüke bağlantılı kameralar (CCD: Charge Coupled Devices) kullanılmaktadır. Özellikle, CCD kameraların hassasiyeti ve performansı her geçen gün daha iyiye gitmektedir [7].



Raman spektroskopisinde dalgalıbyu seçicisi olan spektrometre çok önemli bir bileşendir. Temel olarak dalgalıbyu seçicisi; dağılımlı ve dağılımlı olmayan spektrometre olmak üzere iki mekanizmaya ayrılır. Dağılımlı spektrometre ışığı dalgalıbyuna göre ayrıştırmak için kırınım ızgarası ve prizma gibi bileşenlerin kullanımından oluşur. Dağılımlı olmayan spektrometrede ise, ışık optik bir filtre ya da bir interferometre ile dalgalıbyuna ayrıştırılabilir. Bir spektrometre için dalgalıbyu aralığı ve spektral znrlk olmak üzere iki önemli parametre vardır. Bu parametreler kullanılan kırınım ızgarasının dispersiyon özelliği ile ilişkilidir. Raman spektroskopisi uygulamaları için, dalgalıbyu aralığı hedef numunenin Raman kaymasına ve hedefi uyaracak lazerin dalgalıbyuna göre seçilebilir. Yüksek spektral znrlk ise zayıf Raman piklerinin belirlenmesi için tercih edilir [7].

Lazer ve dedektör teknolojilerindeki gelişmeler, Raman spektroskopisinin bazı sınırlayıcı sorunlarının üstesinden gelerek sistemin dünya çapında ve birçok araştırma laboratuvarında kullanımı artırmaktadır. Raman spektroskopisi diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında yüksek bilgi içeriği ile birçok bilim adamı ve mühendisler için tercih edilen sistem haline gelmiştir.

Birçok spektroskopik teknikte olduğu gibi Raman spektroskopisi bazı dezavantajlara ve sınırlayıcı durumlara sahiptir. Raman spektroskopisinin en büyük dezavantajı Raman saçılmasının çok düşük ( $10^{-31} \text{ cm}^2$ ) olmasıdır [18]. Raman sinyali floresans değerine göre çok zayıftır ve tespit edilmesi zordur. Raman saçılmasını floresans ışımamasından ayırt etmek için birçok yöntem vardır. Rayleigh saçılması, optik malzemeler ve spektrometrede oluşun çoklu yansımalar, lazer ışığının elastik saçılması ile ilgili ışık sızıntıları, optik malzemeler üzerindeki kaplamalarda oluşun problemler gibi birçok sorun floresan oluşumuna neden olmaktadır. Bu gibi sorunlar, düşük znrlkl spektrometre ile donatılmış sistemler için özellikle hayati önem taşımaktadır ve bu sorunları engellemek için çentik (notch) filtre kullanılmaktadır [7]. Pratik olarak optik eksene paralel olarak yerleştirilen bir notch filtre ile elastik saçılma engellenebilir. Aksi takdirde saçılan ışık dağılır ve arka planda floresan etkisi ortaya çıkar. Bunun sonucunda floresan kaynaklı fotonlar Raman fotonlarından daha uzun optik bir yol izler ve bundan dolayı gecikme gerçekleşir [35].

Yapılan birçok çalışmada, çok kanallı dedektörlerin kullanımı ve Rayleigh saçılmasını engellemek için kullanılan verimli filtrelerin gelişmesiyle birlikte, kısa süreli toplama ve optik verimin artmasını sağlayan basitleştirilmiş deneysel sistemler oluşturulmuştur. Böylece Raman spektroskopisi daha erişilebilir bilimsel bir araç haline gelmiştir [27].

Son yıllarda, lazer sistemlerinin gelişmesi (atımlı lazer kaynakları), yeni tür dedektörler (fotomultiplikatörler, çift şarjlı cihazlar, foto akustik dedektörler) ve optik fiberlerin kullanımının yanı sıra koherent Raman (CARS), rezonans Raman (RRS) ve yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisi (SERS) tekniklerinin ortaya çıkmasıyla birlikte Raman çalışmaları önemli ölçüde gelişmiştir [10].

### **1.4.3. Raman spektroskopisi çeşitleri**

Günümüzde, Rezonans Raman Spektroskopisi (RRS: Resonance Raman Spectroscopy), Uyumlu anti-stokes Raman spektroskopisi (CARS: Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy) ve Yüzeyi Genişletilmiş Raman spektroskopisi (SERS) olmak üzere yaygın olarak kullanılan üç temel Raman spektroskopisi bulunmaktadır.

Rezonans Raman spektroskopisinde saçılma, Raman çizgi şiddetlerinin bir örneğin elektronik soğurma pikine oldukça yaklaşan dalga boylarıyla uyarılması sonucu büyük ölçüde güçlendiği bir olguya işaret eder. Bu koşul altında çoğu simetrik titreşime ilişkin Raman piklerinin şiddeti  $10^2$  ile  $10^6$  kat kadar kuvvetlenir. Bunun sonucunda rezonans Raman spektrumları  $10^8$  M<sup>-1</sup> lık seviyeye kadar düşürülebilen örnek derişimlerden dahi elde edilebilmektedir. Rezonans Raman spektroskopisinin en önemli uygulaması, fizyolojik bakımından önemli koşullar altında yani suyun varlığında ve düşükten ortaya değişen derişim düzeylerinde yapılan biyolojik moleküllerin incelenmesidir. Örneğin, hemoglobinin ve sitokrom-c moleküllerindeki demir atomlarının yükseltgenme basamağını ve spin değerlerini tayin etmede kullanılmıştır [36].

Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez.

Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, koherent anti-Stokes Raman spektroskopisi (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-Stokes hatlarının şiddetleri artırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir. Genellikle DNA, Protein, Su ve Lipitler gibi biyolojik maddelerin analizinde kullanılmaktadır [37].

Raman spektroskopisi yöntemlerinden bir diğeri olan yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisinde (SERS: Surface Enhanced Raman Spectroscopy); özel olarak hazırlanmış metal nano-parçacıkların Raman aktif moleküller tarafından soğurulması ile Raman sinyallerinin artması amaçlanır [38]. Temel olarak moleküller tarafından soğurulan metal nano-parçacık ile molekül arasındaki elektrik alandan dolayı yüzey plazmonları oluşur ve saçılma yüzeyi genişleyerek daha fazla saçılma gerçekleşir böylece Raman spektrumlarının şiddeti artar. Yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisi üçüncü bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

#### **1.4.4. Raman spektroskopisi uygulamaları**

Raman spektroskopisi katı, sıvı ve gaz numunelere uygulanabilir olması nedeniyle birçok alanda nitel analiz uygulamaları için uygun bir teknolojidir. Raman spektroskopi teknolojisi, endüstri alanından uzay araştırmalarına kadar uzanan pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte endüstriyel olarak kimya, ilaç, kağıt, polimer ve plastik sektöründe kullanımının arttığı görülmektedir [39].

Raman spektroskopisi arkeolojik alanda, pigment, boya, mürekkep, kağıt, reçine, elyaf ve korozyon ürünleri gibi bir çok arkeolojik numunelerin analizlerinde kullanılmaktadır [40]. Hassasiyeti, taşınabilir olması, yerinde ölçüm sağlama, yüksek bilgi içeriği ve tahribatsız doğası sebebiyle antik dönemlere ait değerli taşlar, elyazmalarının analizi, çömlek, seramik ve mezar boyalarının analizi gibi doğal miras sayılan yapıların analizinde rahatlıkla kullanılmaktadır [24].

Çevresel uygulamalarda ise Raman spektroskopisi tekniği su ve toprak analizlerinde kullanılır. Atık su arıtma aşamalarında nitrit ve nitrat maddelerin varlığını belirlemede ve su borularının analizlerinde kullanılarak mikroorganizma ve bakteri varlığını belirlemede kullanılmaktadır ayrıca topraktaki karbon ve hümik asitlerin belirlenmesinde kullanılır [41- 44].

Raman teknolojisi, meyve, sebze, yağlar, içecekler, et ve süt ürünlerinin sınıflandırılması, güvenlik denetimi ve yapısal analizlerine imkân sağlayarak insanların günlük yaşamların da önemli faktörler olan tarım ve gıda ürünlerinin yapısal olarak incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [45].

Ayrıca, Raman spektroskopisi medikal alanda birçok hastalığın gerçek zamanlı olarak tanı ve canlı dokunun yerinde incelenmesine potansiyel olarak imkân sağlayan önemli klinik bir araçtır. Raman spektroskopisinin kullanımı ile hastalığa bağlı doku değişiklikleri ve patolojik faktörler analiz edilebilir [46]. Birçok kanserli doku teşhisinde hızlı ve erken tanı imkanı sağlamaktadır. Numune hazırlığı gerektirmemesi, kimyasal reaksiyona girmemesi ve tahribatsız olması nedeni ile son yıllarda özellikle cilt tümörlerinin teşhisinde kullanıldığı görülmektedir [47]. Kanserli doku teşhisinin yanı sıra, Raman tekniği medikal alanda diş yapısının analizi, aminoasit analizi, kemik yapısı analizi ve üriner sistem taşlarının analizinde de kullanılmaktadır [46, 48 - 40].

Raman spektroskopisi önemli biyokimyasal parametrelerin belirlenmesi ve tespiti için ideal bir yöntemdir ve biyolojik sistemlerde çok başarılıdır. Az miktarda örnekle dahi çalışılabilmesi ve suya karşı hassas olmayışı bu yöntemin avantajlarından. Bu spektroskopik teknik ile önceden hazırlık yapmadan her bir parametre için ayrı ayrı numune hazırlama gerektirmeden idrar ya da kan gibi farklı biyolojik örneklerde çok hızlı tespitler gerçekleştirilmektedir [51].

Raman spektroskopisi, son 20 yılda, diyot lazerler, optik filtreler ve yüksek kuantum verimliliğine sahip dedektörlerin gelişmesiyle birlikte analitik kullanıma uygun laboratuvar tipi ve hafif taşınabilir sistemlerin ortaya çıkması gibi önemli teknolojik gelişmeler sonucu birçok farmakolojik çalışmalarda kullanılmıştır [52].

Farmakolojik alanda nicel analiz, ilaç ile yardımcı madde etkileşiminde ve yapısal araştırmalarda kullanılmaktadır [53]. Ayrıca, Raman spektroskopisi adli tıp alanında, uyuşturucu ilaçlar, kokain ve eroin gibi yasa dışı maddelerin tespiti için alternatif bir adli araç olarak da kullanılmaktadır [54].

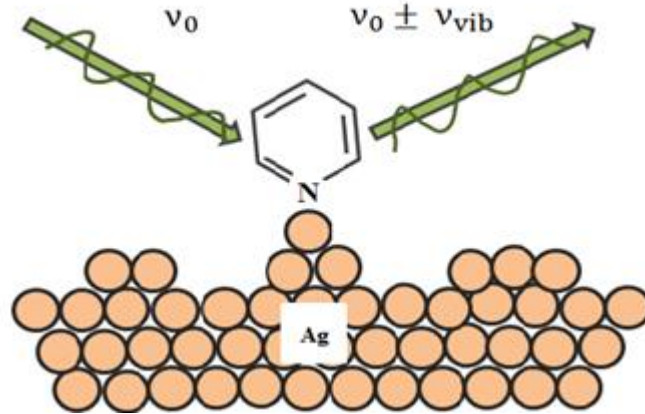
Bazı gelişmiş kompakt sistemler ile örnek ile hiç bir temas kurmadan uzaktan ölçüm ile patlayıcı maddeler, zehirli endüstriyel atıklar ve tehlikeli kimyasalların analizlerinde güvenle kullanılmaktadır [55].

Son yıllarda, uzay araştırmalarında mars gezegeninde uzaktan ölçüm ile Raman çalışmalarını gerçekleştirilmiş ve Raman spektroskopisi mars yüzeyinde karbonlu maddelerin analizi için kullanılmıştır [56].

## 2. YÜZEYİ GENİŞLETİLMİŞ RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Yüzeysel genişletilmiş Raman spektroskopisi (SERS: Surface Enhanced Raman Spectroscopy), nanoparçacık yüzeyindeki elektron salınımı temeline dayanan yüzey plazmonlarının uyarılması sonucu oluşan elektromanyetik alanların yükseltilmesi yoluyla düşük konsantrasyona sahip örnekler için hassas yapı tespitine olanak sağlayan güçlü bir Raman spektroskopisi tekniğidir [57]. SERS nano yapılar ya da metal yüzeyler üzerine soğurulmuş moleküllerin hassas ve seçici olarak saptanması için kullanılan analitik bir araçtır [58].

Yüzeysel genişletilmiş Raman spektroskopisinin (SERS) gelişimi literatürde ilk olarak 1974 yılında Fleischmann ve arkadaşlarının yaptığı gümüş yüzeyler üzerinde piridin molekülünün Raman spektrumlarının incelenmesi ile başlamıştır [59]. Şekil 2.1’de SERS tekniği uygulanarak gümüş nano yüzeyler üzerinde soğurulmuş piridin molekülünün uygulaması şematik olarak gösterilmektedir. Burada gelen ışının ve Raman saçılma şiddetinin her ikisinin de yüzey plazmon uyarımlarının neden olduğu gümüş yüzey üzerindeki gelişmiş alandan etkilendiği görülmektedir.



Şekil 2.1. Piridin molekülü ile gerçekleştirilen SERS deneyinin şematik gösterimi [59]

Fleischmann ve arkadaşları Raman sinyalindeki artışın elektrotların yüzey alanındaki artışından kaynaklandığını ifade etmiş ve yüksek yüzey alanına sahip katı metal elektrotlar geliştirilerek çalışılması gerektiğini savunmuşlardır [59]. Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda ise Van Duyne ve Creighton yalnızca elektrotların yüzey alanındaki artışın değil aynı zamanda elektrotların yüzey pürüzlülüğünün de SERS etkisi için son derece önemli olduğunu belirtmişlerdir [60]. 1979 yılında gerçekleştirilen bir başka SERS çalışmasında ise, piridin molekülü sulu altın (Au) ve gümüş (Ag) koloidal çözeltiler içinde ölçülmüş ve Raman sinyalinin arttığı gözlenmiştir. Bu deneyler SERS çalışmalarında yüzey etkisinden çok nanoparçacık etkisinin daha önemli rol oynadığını göstermiş ve SERS etkisinde yüzey plasmon rezonansının önemini açık bir şekilde ortaya koymuştur [22].

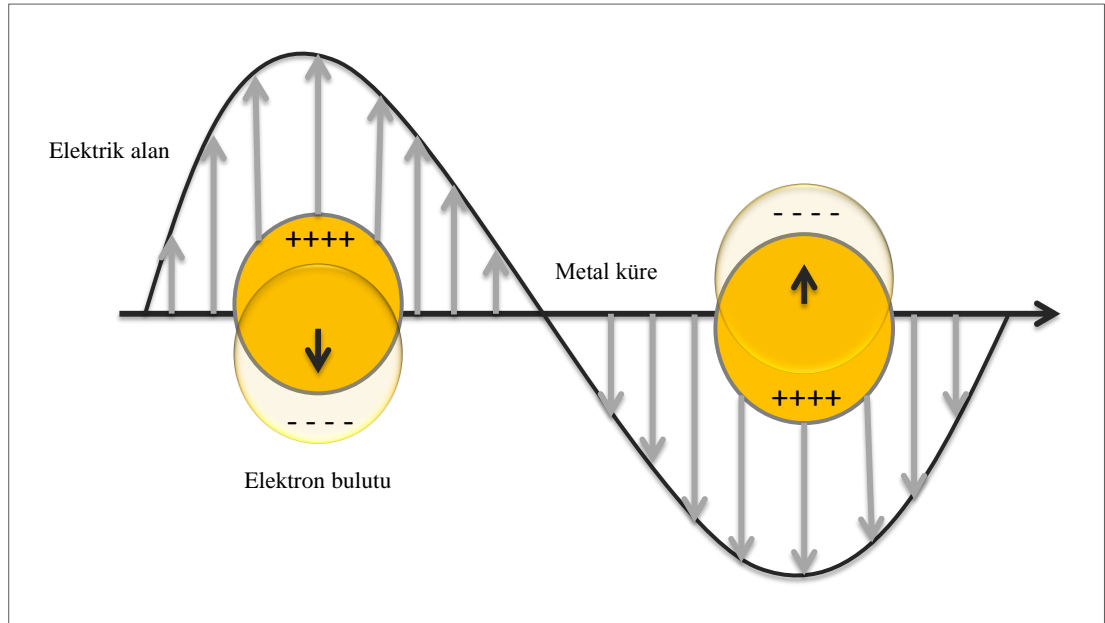
O dönemde yapılan hemen hemen tüm çalışmalar gümüş elektrotlar ile yapılmış, sonraki yıllarda ise bu çalışmalar; altın, bakır, lityum, sodyum, potasyum, indiyum, alüminyum, platin, titanyum ve rodyum gibi birçok metal üzerine yüzlerce molekül soğurularak gerçekleştirilmiştir [60]. SERS etkisi hemen hemen tüm moleküller üzerinde görülmektedir. Ancak bazı soğurma durumlarında molekülün türüne bağlıdır. Örneğin; CO, N<sub>2</sub>, metan, etan ve su örneklerinde SERS etkisi daha az görülmektedir [61].

SERS tekniğindeki gelişmeler her geçen gün artan uygulamaları ile birlikte devam etmektedir. SERS deneylerinde; analiz edilecek numuneye uygun lazer parametreleri (dalga boyu, güç), kullanılan nanoparçacık özellikleri (boyut, şekil, konsantrasyon), ve kullanım şekli, deneyin doğru planlanması açısından son derece önemlidir.

Yapılan bu tez çalışmasında, SERS tekniğinin temelinde yer alan nanoparçacık kullanımı ve numune üzerindeki etkisi hakkında bilgiler verilmiştir. Sıvı içinde özel olarak üretilmiş Au nanoparçacıklar kullanılarak deniz suyu ve Sudan III (C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O) molekülü üzerindeki etkileri incelenmiş ve moleküler analizlerinin sonuçları verilmiştir.

## 2.1. Temel Saçılma Teorisi

Serbest bir molekülün normal Raman şiddeti, elektrik alan şiddeti ( $E_a$ ) ve kutuplanabilirlik katsayısına ( $\alpha$ ) bağlı olan dipol moment ( $\mu$ ) tarafından belirlenir ( $\mu = \alpha E_a$ ). SERS etkisi ise bu elektrik alan ya da kutuplanabilirlik' deki artış sonucu ortaya çıkar. SERS durumunda soğurulmuş moleküller, elektrik alan ve plazmonik alanın etkisi altındadır. Bu moleküllerin Raman çizgileri uyarım ışığının frekansına yakındır ve aynı zamanda yüzey plazmonları ile rezonans halindedir [18]. Şekil 2.2'de yüzey plazmonlarının oluşumu verilmiştir.



Şekil 2.2. Yüzey plazmon oluşumu [62]

Bir molekül, yerelleştirilmiş yüzey plazmon rezonans (LSPR: localized surface plasmon resonance) uyarması ile oluşturulan kuvvetlendirilmiş elektromanyetik alan içinde uzaysal olarak hapsedildiğinde yüzeyi genişletilmiş Raman saçılması meydana gelir [63]. Bir molekülün Raman çizgileri, uyarma frekansının ( $\nu$ ) ışığına yakın bölgelerde çıkar ve bu çizgiler yüzey plazmonlarıyla rezonans halindedirler. Dolayısıyla, molekülün dipol momentinin büyüklüğü artar ve buna bağlı olarak elastik olmayan saçılmaların sonucu olan Raman şiddetinde artış gözlenir [63]. Nanoparçacık etkisi ile gerçekleşen Raman spektrum şiddetlerindeki bu artış yaklaşık  $10^6$  civarındadır [64].



SERS şiddet artışı,

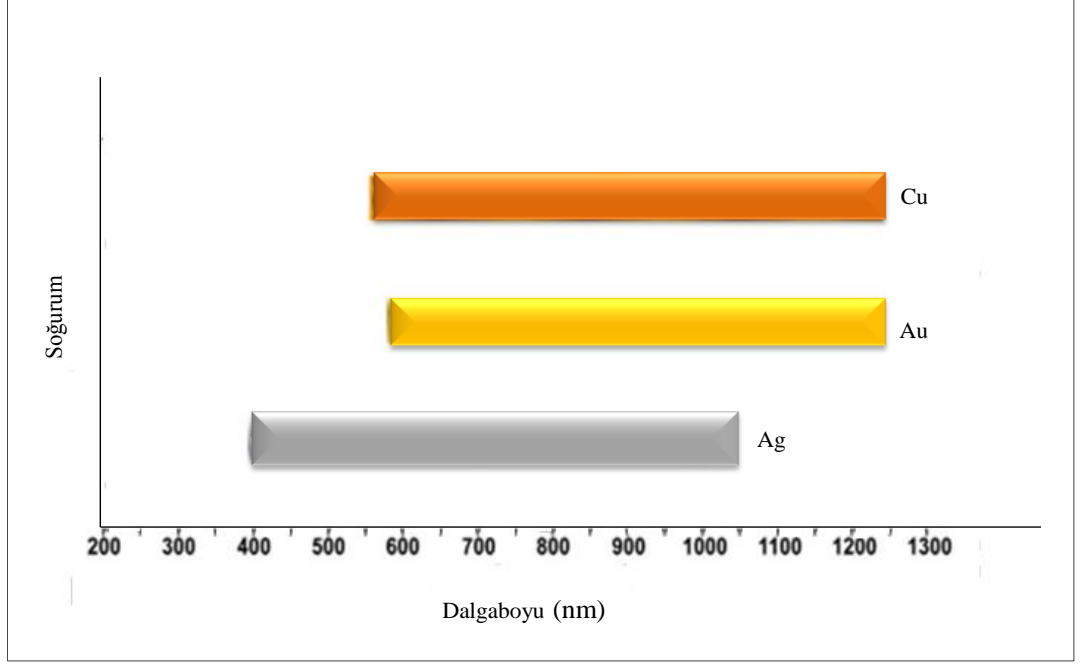
$$I_{\text{SERS}} = N I(\nu_L) |A(\nu_L)|^2 |A(\nu_S)|^2 \sigma_{\text{SERS}}^R \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilmektedir [18]. Bu eşitlikte N soğurulmuş moleküllerin sayısını,  $I(\nu_L)$  lazer ışımalarının şiddetini,  $A(\nu_L)$  uyarılmış plazmonik alan şiddetini,  $A(\nu_S)$  Stokes ışımalarının plazmonik alan şiddetini, ve  $\sigma_{\text{SERS}}$  ise SERS saçılma kesitini verir [18].

## 2.2. Yüzeyi genişletilmiş Raman Spektroskopisinde Nanoparçacık Kullanımı

Son yıllarda, nano yapısal malzemeler, özellikle metal nanoparçacıklar, benzersiz özellikleri ile birçok çalışma alanında dikkat çekmektedir [65]. Nanoyapılar, geniş bir yüzey hacimi, yüksek aktivite, elektronik özellikler ve farklı optik özelliklere sahip özel yapılardır [66]. Uygulama alanlarına bağlı olarak, altın, gümüş, titanyum, kobalt ve bakır gibi çeşitli metalik malzemelerden nanoparçacıklar üretilmektedir. Görünür bölgede, altın ve gümüş nanoparçacıklar plazmonik özelliklerinden dolayı daha belirgin optik sonuçlar vermektedir, bu nedenle birçok elektro optik çalışmada kullanıma uygundur [67].

Yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisi (SERS)' in keşfinden beri, nano malzemeler ayarlanabilir optik özelliklerinden dolayı SERS yüzeyleri olarak önemli ölçüde ilgi çekmişlerdir. SERS çalışmalarında plazmonik nano-yüzeyleri oluşturmak için yaygın olarak; altın (Au), gümüş (Ag) ve bakır (Cu) metalleri kullanılmaktadır. Genellikle Au ve Ag metalleri Cu metalinden daha kararlı olduğundan daha çok tercih edilir. Çünkü Cu daha reaktif bir malzemedir. Fakat bu üç metal de görünür ve yakın kızılaltı bölgelerde plazmonik yüzey rezonansı oluşturduğu için Raman çalışmalarında rahatlıkla kullanılabilir [57]. Şekil 2.3'de altın, gümüş ve bakır metallerinin soğurulduğu dalgaboyu aralıkları verilmiştir.



Şekil 2.3. SERS çalışmalarına uygun Au, Ag ve Cu metallerinin soğurulduğu dalga boyu aralıkları [57]

Yapılacak çalışmalarda nanoparçacık seçerken kullanılan lazerin dalga boyu ile metal parçacığın soğurulduğu dalga boyu aralığı birbiri ile uyumlu olmalıdır [57]. Böylece istenilen sonuç daha verimli bir hal alacaktır. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında 785 nm dalga boyuna sahip bir lazer içeren Raman spektroskopisi kullanılmış ve lazer dalga boyuna uygun olarak altın nanoparçacık kullanılmıştır.

Terim olarak nanoparçacık, 1-100 nm arasındaki bir boyuta sahip olan parçacığı tanımlamak için kullanılır. Bir materyalin dolayısıyla bu materyali oluşturan her bir molekülün ve atomun özellikleri, parçacık için tanımlanan boyut aralığında, nanoparçacıkların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin değişmesi ile belirlenir. Nanoparçacıklar farklı kimyasal yapıya sahip materyallerden üretilirler. Bu materyallerden genel olarak kullanılanları metaller, metal oksitler, silikatlar, organik ve karbon materyaller ile biyo-moleküllerdir. Morfolojik olarak ise nanoparçacıklar genel olarak küre, silindir, küp ve çubuk şeklinde olabilirler. Nanoparçacıklar genellikle, çok özel uygulamalara uygun yüzey modifikasyonlarının kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi için uygun şekilde tasarlanırlar [13].

Nanoparçacıkların kimyasal yapılarındaki bu büyük çeşitlilik, şekil ve morfolojileri, buldukları ortama uygunlukları ve ortamda dağılma şekilleri nedeniyle bilim dünyasında önemli uygulama alanlarında aktif olarak kullanılmaktadır [13].

### **2.2.1. Nanoparçacık üretim yöntemleri**

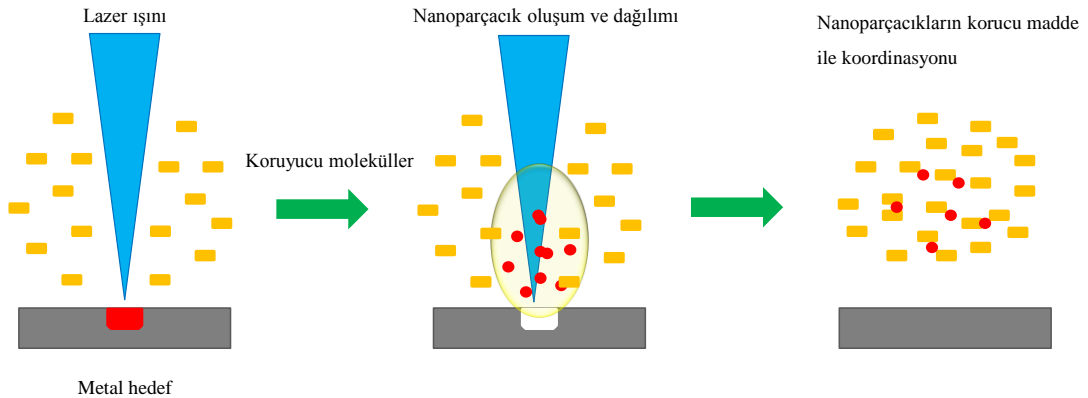
Yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisi tekniğinde kullanılmak üzere gerçekleştirilen birçok nanoparçacık üretim yöntemi vardır. Bu teknikleri kimyasal ve fiziksel metotlar olarak iki sınıfa ayırabiliriz [68]. Metal tuzlarının kimyasal olarak indirgenmesi, kimyasal sentez, poliol işlemi, mikro emülsiyonlar, metal tuzların termal olarak ayrıştırılması ve alkol indirgeme işlemi gibi teknikler kimyasal yöntemlerden bir kaçıdır. Fiziksel yöntemler ise; lazer ile aşındırma tekniği, plazma oluşturma, kimyasal buhar biriktirme (CVD: Chemical Vapor Depozition), sonokimyasal indirgeme ve gama radyasyonu tekniklerinden oluşmaktadır.

Lazer ile aşındırma tekniği metal nanoparçacıkların hazırlanması için çok temiz fiziksel bir yöntemdir. Son yıllarda hızlı bir teknik olması ve işlem kolaylığı nedeni ile popüleritesi artmıştır. Buna ek olarak kimyasal sentez ile karşılaştırıldığında, seçilen çözelti içinde yüksek yüzey saflığına sahip nanoparçacıkların üretilmesine olanak sağladığı görülmektedir [68].

Lazer aşındırma tekniğinde; seçilen bir sıvı içerisine yerleştirilen metal parçacığın belirli bir atım süresi ile çalışan lazer ile yüzeyinin aşındırılması sonucu yüksek yüzey saflığına sahip metal nanoparçacıklar elde edilmektedir. Lazerle aşındırma tekniği geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında birçok avantaja sahip etkili bir yöntemdir. Uygulama sürecinin kolaylığı ve çözelti içinde kimyasal reaktif malzemelerin olmaması en temel avantajları arasında sayılmaktadır. Bu yöntem yüksek lazer enerji yoğunluğundan dolayı tüm metal malzeme türlerinin işlenebilmesine olanak sağlar. İşlem sırasında lazer ışınlama süresi, atım süresi, enerji yoğunluğu ve lazer dalga boyu gibi işlem parametrelerini kontrol ederek nanoparçacık boyutu kontrol altında tutulabilmektedir [69].

Son yıllarda, lazerle aşındırma tekniği ile sıvı ortam içinde üretilen ve fonksiyonel özelliklere sahip koloidal nanoparçacık sentezi önemli bir yöntem haline gelmiştir. Altın ve gümüş nanoparçacıklar gibi, elektrik, optik, fiziksel, kimyasal, manyetik ve yüksek yüzey plazmon rezonansı gibi özellikleri bakımından zengin nanoparçacıklar birçok uygulama alanında büyük ilgi kaynağı olmuştur [70].

Bu fiziksel yöntem kolaylıkla ve bir indirgeyici madde ile kirlenme olmadan, nanoparçacıkları hazırlamak için olanak vermektedir. Sıvı ortamda aşındırma işlemi gerçekleştirilirken, etkili bir şekilde koloidal nanoparçacıkların ortaya çıktığı gözlemlenir. Nanoparçacıklar oldukça kararsız bir yapıdır ve bu durum yığın halinde bulunma olasılıklarını artırmaktadır. Kendiliğinden manyetik olan nanoparçacıklar birbirlerini çekerek topaklanmaya sebep olurlar. Bu durumda nanoparçacıkların yüzey alanını azaltmaktadır. Uygulanabilir yüzey alanının azalması yapılan çalışmalarda duyarlılığı azaltmaktadır. Bu yüzden kümeleşme oluşturmalarını ve çözelti içinde çökmelerini engellemek için özel önlemler alınır. Cam örtü, ayıraç çözeltiler, çözücüler ve yüzey aktif maddeler kümeleşme olmasını engelleyen çözümlerdir. Ayrıca son zamanlarda çözüm olarak stabilizör ajanlar kullanılmıştır [13]. Yapılan birçok çalışmada, lazerle aşındırma işlemi sonrası nanoparçacıkların yüzeyini kaplayan ve topaklanmasını önleyen yüzey aktif sulu çözeltilerin (SDS: Sodyum Dodesil Sülfat) kullanımıyla nanoparçacıkların boyutunun ve özelliklerinin korunduğu görülmüştür [69- 71]. Şekil 2.4'de SDS çözeltisi içindeki koruyucu moleküller ile nanoparçacık ilişkisi deneysel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. SDS çözeltisi ve nanoparçacık ilişkisinin deneysel gösterimi [72]

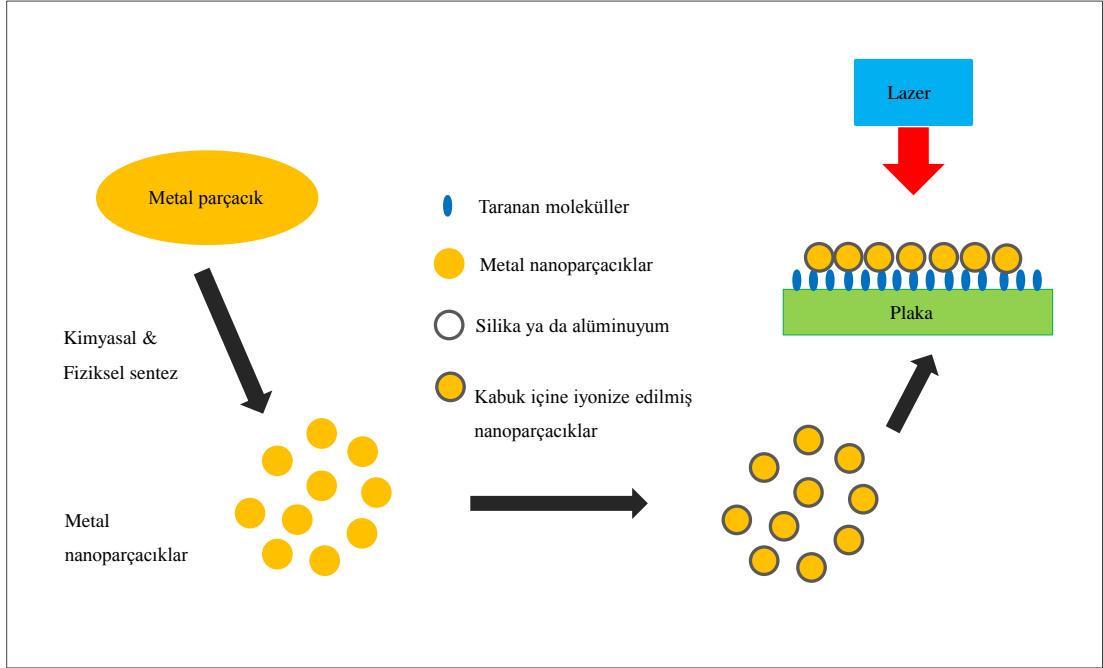
Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında lazer ile aşındırma tekniği kullanılarak sıvı içinde altın nanoparçacıklar üretilmiştir.

### **2.2.2. Nanoparçacık kullanım şekilleri**

SERS etkisi; düzenli yüzey pürüzlülüğe sahip metal yüzeylerin kullanımı ya da gelen ışığın dalgaboyu ile karşılaştırıldığında boyut olarak çok daha küçük olan metal kolloid parçacıkların kullanımı sonucu ortaya çıkmaktadır [73].

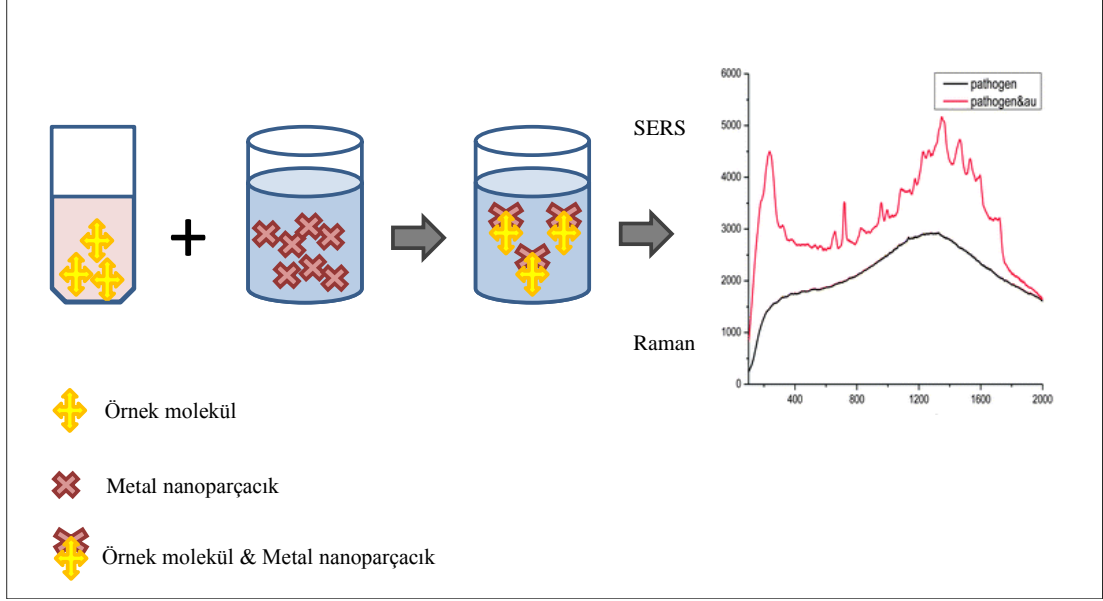
SERS çalışmalarında kullanılan yüzeyler genellikle metal bir film formundadır. SERS artışının büyüklüğü kullanılan yüzeylerin özelliğine bağlıdır. SERS yüzeylerinin kullanımı pürüzlü gümüş elektrotların kullanımıyla başlamış zamanla altın ve gümüş kolloidlerin kullanımına kadar geliştirilmiştir. Daha sonra, SERS araştırmaları çeşitli kalınlıklarda ve farklı nano yapısal özelliklere sahip metal filmlerin kullanımıyla gelişmeye devam etmiştir. Son yıllarda ise metal kolloidal parçacıkların metal filmler üzerine entegre edilerek SERS yüzeyi olarak kullanımı önem kazanmıştır [74].

Fiziksel ya da kimyasal yöntemler ile üretilen nanoparçacıklar; fiziksel buhar depolama (PVD: Physical Vapor Deposition) [75], atomik yüzey depolama (ALD: Atomic Layer Deposition) [76], ve Sol-Jel [77] gibi metal film üretim teknikleri kullanılarak alüminyum, cam, silikon, polimer gibi plakalara entegre edilmiş ve elde edilen bu yüzeyler SERS yüzeyi olarak kullanılmıştır. Şekil 2.5’de metal film üretim tekniği kullanılarak oluşturulan SERS plakasının şematik gösterimi verilmiştir [78].



Şekil 2.5. Metal film üretim teknikleri ile SERS plakası üretiminin şematik gösterimi

Metal nanoparçacıkların diğer bir kullanım şeklinde ise; sıvı içerisinde kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle metal kolloidler üreterek SERS işlemine uygun çözeltiler hazırlanır ve analizi yapılacak numuneler bu metal kolloidler ile uygun oranlarda karıştırılarak ölçüm alınır. Bu yöntem işlem kolaylığı sağlaması ve kimyasal bir reaksiyon oluşturmaması sebebiyle SERS çalışmalarında kullanıma oldukça uygundur. Fakat nanoparçacıkların kararsız yapıda olması yığın halinde bulunma olasılıklarını artırmaktadır. Kendiliğinden manyetik olan nanoparçacıklar birbirlerini çekerek toplanmaya sebep olurlar. Buda nanoparçacıkların yüzey alanını azaltmaktadır. Uygulanabilir yüzey alanının azalması da yapılan çalışmalarda duyarlılığı azaltmaktadır [13]. Nanoparçacıkların toplanmasını önlemek için koruyucu yüzey aktif maddeler kullanılır ancak, analizi yapılacak numune ile SERS işlemine uygun olarak hazırlanan ve koruyucu madde içeren metal kolloidler karıştırıldığında kimyasal bir reaksiyon olmamalı ve numunenin yapısı bozulmamalıdır. Yapılan bu tez çalışmasında analizi yapılacak numunelerin yapısını bozmaması için toplanmayı engelleyici herhangi bir koruyucu madde kullanılmamıştır. Şekil 2.6'da sıvı içinde üretilmiş metal kolloidlerin uygun çözeltiler ile karıştırılarak SERS etkisinin oluştuğunu gösteren şematik gösterim verilmiştir [79].



Şekil 2.6. Sıvı içinde üretilmiş metal kolloidlerin sulu çözeltiler ile karıştırılması

Son yıllarda metal kolloid sistemlerin hızlı ve basit bir işlem kolaylığı sağlaması ve tek moleküllü yapılarda bile başarılı sonuçlar vermesi nedeni ile birçok araştırma alanında kullanımı artmıştır. Metal kolloidler, SERS çalışmaları için son derece düşük konsantrasyonlarda dahi analitik bir araç olarak çeşitli moleküllerin saptanması için büyük olanaklar sağlamaktadır [73]. Sıvı içinde üretilen metal kolloidlerin kullanımı ve SERS işlemine uygun çözeltiler hazırlamak yapılan deneysel çalışmalardan doğru ve hızlı sonuç almak açısından son derece önemlidir. Nanoparçacıkların içinde üretildiği sıvının özellikleri ve örnek numunenin özelliklerinin uyumlu olması önemli parametrelerdendir. Üretilmiş metal kolloid, örnek numune ile kimyasal reaksiyona girmemelidir. Bu nedenle ölçümü yapılacak numuneye uygun sıvılar içinde metal kolloidler üretilmeli ve buna uygun çözeltiler hazırlanmalıdır. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında lazer aşındırma tekniği kullanılarak sıvı içerisinde altın metal kolloidler üretilmiştir.

### 2.3. Yüzeyi Genişletilmiş Raman Spektroskopisi için Geliştirilen Teknikler

SERS çalışmalarında yüzey etkisinden çok nanoparçacık etkisinin daha önemli rol oynaması nedeniyle, bu tez çalışmasında lazer ile aşındırma tekniği kullanılarak sıvı içinde üretilen altın nanoparçacıklar kullanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında; katı ve sıvı numuneler üzerinde uygulanmak üzere iki ayrı teknik geliştirilmiştir. Geliştirilen her iki teknikte de Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi Lazer Laboratuvarında kontrollü olarak üretilen nanoparçacıklar kullanılmıştır. Nanaoparçacıkların üretimi ile ilgili ayrıntılı veriler 3. Bölüm’de verilmiştir.

Geliştirilen yöntemlerden biri, katı numune analizlerinde kullanılan ve literatürde CVD, PVD, ALD ve Sol-Jel teknikleri ile üretilen ince filmlere alternatif olarak geliştirilmiştir. Katı numunelerin SERS analizi için geliştirdiğimiz numune oluşturma tekniğinde; ölçümü yapılacak olan katı numune porselen havanda toz hale getirildikten sonra, numune üzerine saf su içinde lazerle üretilmiş nanoparçacıklar damlatılıp kurutularak yeni nanoparçacıklı katı numuneler oluşturulmuştur.

Sıvı numune analizlerinde kullanımı amacıyla geliştirdiğimiz numune hazırlama tekniğinde ise; ölçümü yapılacak sıvı içinde uygun parametreler kullanılarak nanoparçacıklar üretilmesi ile yeni nanoparçacıklı sıvı numuneler hazırlanmıştır. Geliştirilen bu tekniğin literatürdeki klasik yöntemlere göre farkı, kullanılan nanoparçacıkların kimyasal yöntemlerle değil, lazerle üretilmesidir. Üretilen nanoparçacıkların lazerle ve incelenecek sıvı içerisinde ya da saf su içinde üretiliyor olması, bazı çalışmalarda istenmeyen toksik etkileri de bertaraf edilmesini sağlamaktadır.

Geliştirdiğimiz bu teknikler ile daha etkin sonuçlar elde edilmiştir. Geliştirilen bu tekniklerle hazırlanan, çevresel ve kimyasal SERS numuneleri ile yapılan analiz sonuçları 3. Bölüm’de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.



### **3. GELİŞTİRİLEN RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN ÇEVRESEL UYGULAMALARI**

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte insan sağlığını tehdit eden birçok problem ortaya çıkmaktadır. Çevre kirliliği, tarımsal kirlilik, nükleer kirlilik, su kirliliği, kimyasal gıda tüketimi gibi birçok problem bu sorunlardan bir kaçıdır. Bu problemleri belirlemek ve analiz etmek için kullanımı kolay, kompakt ve hassas tekniklere ihtiyaç vardır. Raman spektroskopisi kimya, gıda ve çevre olmak üzere birçok alanda kimyasal bileşimi karakterize etmek için çok güçlü bir teknik olmuştur. Günümüzde, sulu bileşenler ve düşük konsantrasyona sahip kimyasalların saptanması için geliştirilmiş Raman teknikleri ve cihaz üzerinde yapılacak iyileştirmeler ile modern bir Raman spektroskopisinin performansı önemli ölçüde artmıştır [7].

Bu bölümde tez çalışması kapsamında geliştirilen SERS tekniği kullanılarak çevresel ve kimyasal numuneler olan deniz suyu ve Sudan III molekülünün analiz sonuçları verildi. Ölçüm parametrelerini iyileştirmek amacıyla lazer aşındırma tekniği ile üretilip numune içerisine katılanan nanoparçacıkların üretim aşamaları ve analizleri verildi. Sulu ve katı numune analizleri için geliştirilen numune hazırlama yöntemi ve Raman spektroskopisinin geliştirilmesine katkıları irdelendi. Elde edilen analiz sonuçları desteklemek için Kızılaltı spektroskopisi ile ölçümler alındı ve karşılaştırılmalı sonuçlara yer verildi. Deniz suyunun analizi yanında Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve Gölcük Belediyesi tarafından desteklenen “Yaşayan ve Yaşatan bir Kocaeli için Çevresel Durum Analizi” başlıklı proje kapsamında deniz tabanından elde edilen sedimentlerin Raman ve lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS) analizlerinin sonuçları verildi.

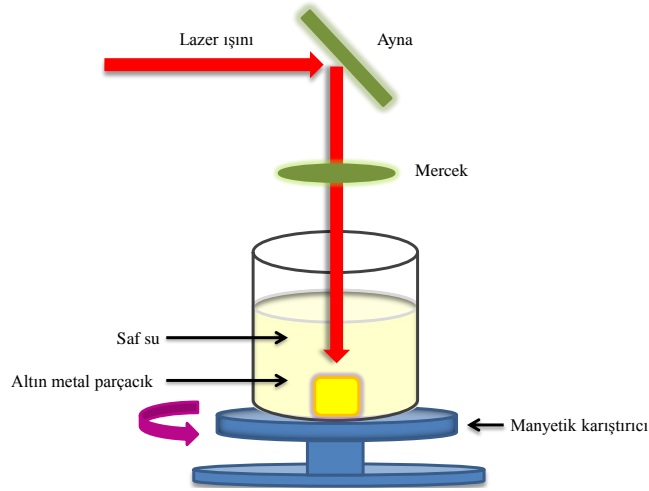
#### **3.1. Deniz Suyu Raman ve FT-IR Analizi**

Yapılan bu tez çalışmasında İzmit Körfez’ inden alınan deniz suyunun analizi SERS tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10 m derinlikten alınan deniz suyu numunesi “Körfez” olarak adlandırılmıştır.

SERS tekniğinde Raman spektrum şiddetini artırmak için kullanılan altın (Au) nanoparçacıklar, hem 10 m derinlikten alınan deniz suyu içinde hem de saf su içinde lazerle aşındırma tekniği kullanılarak üretilmiştir.

### 3.1.1. Nanoparçacık üretimi

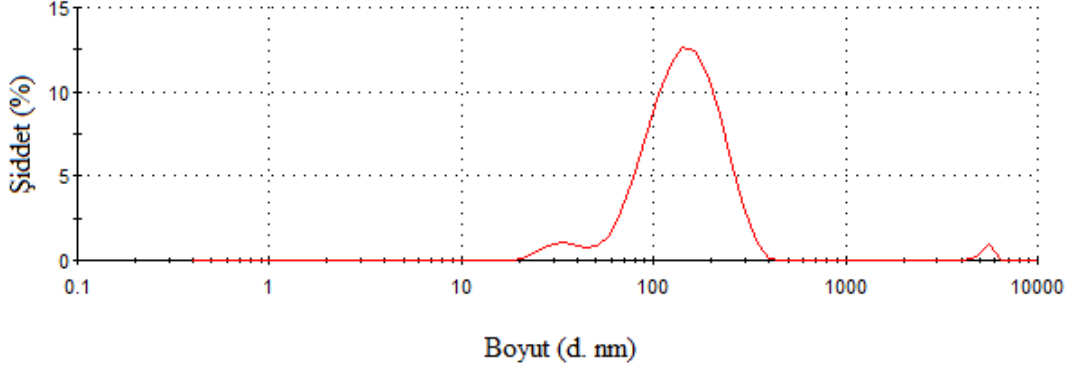
Kolloidal nanoparçacıkların sentezi için deneyler sırasında Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi lazer laboratuvarında (LATARUM) bulunan "Contnuum Surelite III " model Nd: YAG lazer kullanılmıştır. Nanoparçacıklar; 6 ns lazer atım süresi ve 10 Hz tekrarlama oranı kullanılarak üretilmiştir [80]. SERS amaçlı kullanılan nanoparçacıklar iki farklı uygulamada kullanılmak üzere, iki farklı sıvı içinde üretilerek sonuçları analiz edilmiştir. Lazer ile aşındırma işleminde, Şekil 3.1' de görüldüğü gibi altın metali 10 ml saf su içeren cam bir küvet içinde bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Atımlı lazer demeti optik bir düzenek aracılığı ile bu Au metali üzerine odaklanmıştır [80].



Şekil 3.1. Lazer ile aşındırma tekniği ile nanoparçacık üretimi için deneysel düzenek

Lazerle aşındırma işlemi sırasında, lazer 125 mJ enerji ile 15 dk boyunca hedef üzerine odaklanmıştır. İşlemin sonunda Au nanoparçacık içeren çözeltinin rengi koyu pembe bir renge dönüşmüştür. Elde edilen bu Au kolloidal nanoparçacıkların boyut analizi 'Malvern Zetasizer' cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Boyut analizi yapılmadan önce üretilen Au nanoparçacık 10 dk boyunca ultrasonik karıştırıcıda topaklanma riskini minimuma indirmek için karıştırılmıştır.

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi nanoparçacıkların ortalama karakteristik boyutu yaklaşık 153 nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Lazer ile aşındırma tekniği ile saf su içinde üretilen altın nanoparçacığın boyut dağılımı

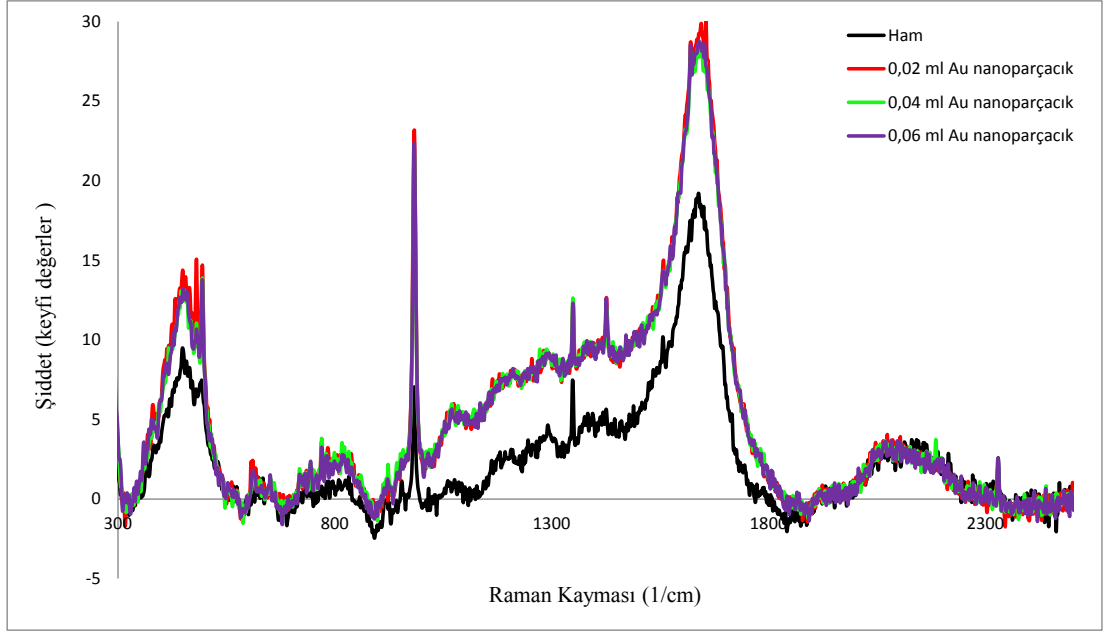
İkinci uygulamada ise, nanoparçacık üretimi için altın metal 10 ml deniz suyu içeren cam bir küvet içine yerleştirilmiştir. Aynı işlem ve parametreler tekrarlanarak sırası ile 15, 30 ve 45 dk boyunca deniz suyu içinde Au nanoparçacık üretilerek üç ayrı koloidal Au nanoparçacık elde edilmiş ve nanoparçacıkların ortalama boyutu yaklaşık 171 nm olarak belirlenmiştir.

### 3.1.2. Deneysel yöntem ve analiz sonuçları

‘Körfez’ olarak adlandırılan deniz suyu numunesinin nanoparçacık eklenmeden doğal formda Raman ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında dalgaboyu 785 nm, çözünürlüğü  $5 \text{ cm}^{-1}$ , maksimum lazer gücü 150 mW ve spektral aralığı  $3500\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$  olan ‘Thermo Scientific DXR Smart Raman’ model Raman spektrometresi kullanılmıştır. Deneysel işlem sırasında deniz suyu numunesi (Körfez) filtre kağıdı kullanılarak içinde olabilecek taş, kum, tortu ya da toz taneciklerinden arındırmak amacıyla süzülmüştür. Analiz sırasında kuvars küvet kullanılmış ve 100 mW'lık bir lazer gücü uygulanarak 50 s toplama süresi ile numuneye ait spektrumlar elde edilmiştir.

Birinci uygulamada Raman spektrum şiddetini artırmak amacıyla; Körfez numunesinden 3'er ml alınarak ayrı ayrı kuvars küvetler içine konulmuş ve içlerine sırasıyla; 0,02 ml, 0,04 ml ve 0,06 ml oranlarında saf su içinde üretilmiş altın nanoparçacık katılarak yeni numuneler hazırlanmıştır.

Numuneler, Raman spektroskopisi ile tekrar aynı şartlarda, 100 mW'lık lazer gücü uygulanarak 50s toplama süresi ile analiz edilmiştir. “Körfez” örneğinin Raman spektrumları ve saf su içinde üretilmiş Au nanoparçacıkların kullanımı sonucu elde edilen SERS spektrumları Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Kullanılan nanoparçacık miktarları belirtilen oranlarda artırılarak deniz suyuna karıştırılmış ve nanoparçacık miktarının artışı ile ortaya çıkan farklılıklar incelenmiştir.

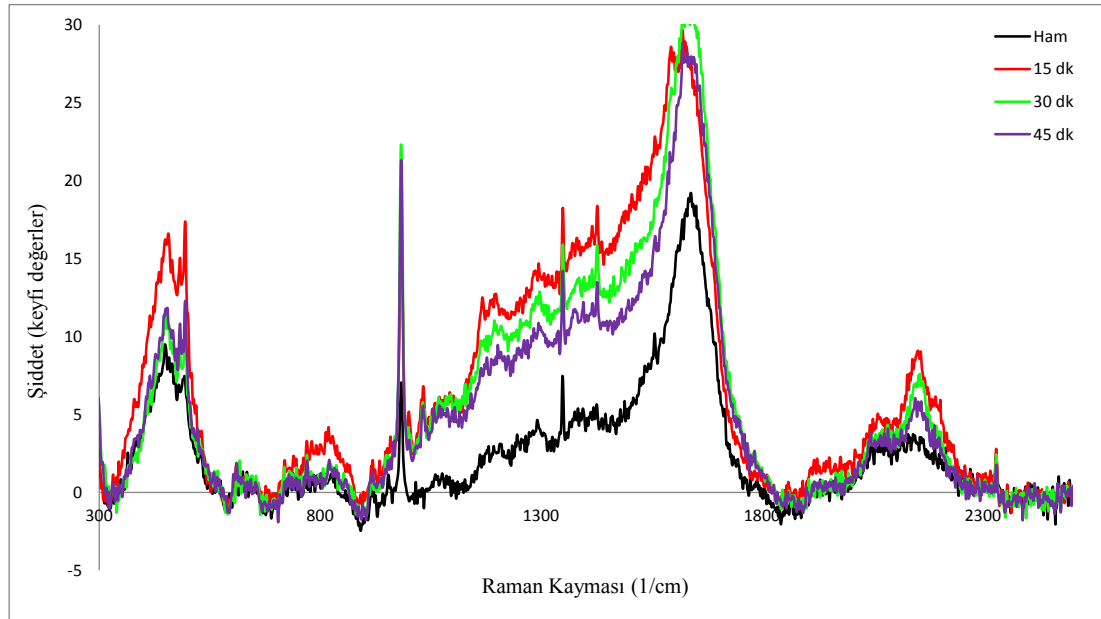


Şekil 3.3. Deniz suyu örneğinin Raman spektrumu (Ham) ve farklı oranlarda Au nanoparçacık katkılı SERS spektrumları

İnceleme sonucu Şekil 3.3’de de görüldüğü gibi saf su içinde üretilmiş ve farklı oranlarda (0,02 ml, 0,04 ml ve 0,06 ml) deniz suyuna karıştırılan nanoparçacıkların şiddetleri kendi içinde farklılık göstermemiştir Çünkü aynı sıvı içinden alınan nanoparçacıkların konsantrasyon oranları eşittir yani birim hacime düşen nanoparçacık miktarı aynıdır. Doğal formdaki deniz suyuna eklenen nanoparçacık oranlarındaki değişikliklerin sonucu değiştirmedığı belirlenmiştir. Ayrıca deniz suyu numunesinin Raman ve SERS spektrumları birbirleriyle karşılaştırıldığında, lazer aşındırma tekniği ile üretilen nanoparçacıkların kullanımının SERS çalışmalarına katkı sağladığı görülmüştür.

İkinci uygulamada ise; deniz suyu içinde farklı sürelerde (15dk, 30dk ve 45dk) üretilmiş Au nanoparçacık içeren numunelerden 3’ er ml alınarak ayrı ayrı kuvars küvetlere yerleştirilmiştir.

Elde edilen bu üç numune sırasıyla birinci uygulama ile aynı şartlarda, 100 mW'lık lazer gücü uygulanarak 50s toplama süresi ile Raman spektrumları alınmıştır. Şekil 3.4'de deniz suyunun Raman spektrumları ve deniz suyu içinde farklı sürelerde üretilmiş Au nanoparçacıkların oluşturduğu SERS spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 3.4. Deniz suyu örneğinin Raman spektrumları (Ham) ve deniz suyu içinde farklı sürelerde (15, 30 ve 45 dk.) üretilen Au nanoparçacık katkılı SERS spektrumları

Şekil 3.4'de gösterilen spektrumlar incelendiğinde, içinde farklı sürelerde (15, 30 ve 45 dk) üretilen Au nanoparçacıkların bulunduğu deniz suyu spektrum şiddetlerinde farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Çünkü birim hacime düşen nanoparçacık miktarları farklıdır ve bu konsantrasyon farkından dolayı şiddet farklılıkları görülmüştür. Özellikle Raman spektroskopisinde “parmak izi” denilen 500-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığında nanoparçacık üretim süresiyle orantılı bir değişim olduğu görülmektedir. “Körfez” örneği için Raman kaymaları, moleküler bant yapıları ve şiddet değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de yer alan Körfez örneğinin Raman spektrumları incelendiğinde, 1800-2500  $\Delta\text{cm}^{-1}$  aralığını içeren spektrum bölgesi çok sayıda üst üste binmiş spektrum ve floresan içerdiği görülmektedir [81]. Raman ölçümlerinde, floresan oldukça büyük bir problemdir ve Raman saçılmasını engellemektedir.

Bu problem deneyler sırasında yüksek dalgaboyuna sahip lazer (785 nm) ve yüksek lazer gücü (100 mW) kullanılarak azaltılmıştır. Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de gösterilen körfez denizsuyu örneğinin Raman spektrumlarına bakıldığında 494, 983, 1032, 1349 ve 1427  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboylarında baskın titreşim spektrumları gözlemlenmiştir. 494  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyuna ait spektrumun, sülfür (S8) molekülünün S-S bükülmesine karşılık geldiği belirlenmiştir [82]. 983  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan Raman kaymasının sülfat grubunun ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) simetrik germe titreşim modu olduğu tespit edilmiştir [83]. 1349  $\text{cm}^{-1}$  'da meydana gelen Raman kaymasının ise  $\text{CO}_3$  molekülünün asimetrik germe moduna karşılık geldiği belirlenmiştir [84]. Ayrıca 1427  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde meydana gelen spektrum bandının  $\text{NO}_2$  molekülünün germe titreşim moduna karşılık geldiği belirlenmiştir [85].

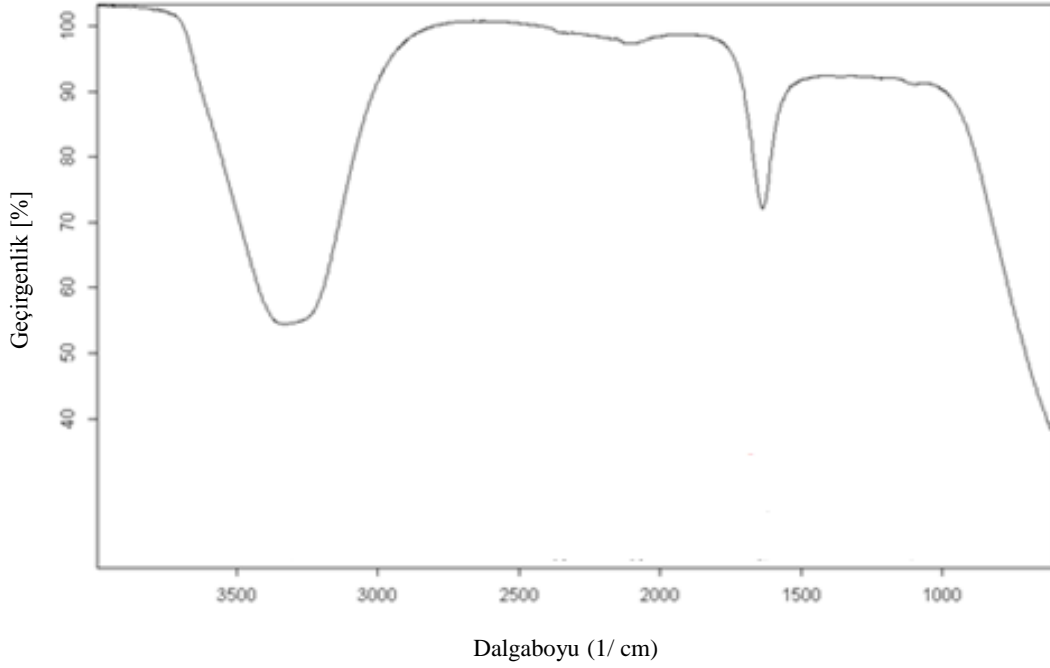
Tablo 3.1. Körfez örneğinin Raman spektrumları ve saf su içinde üretilmiş nanoparçacık katkılı SERS spektrum değerleri

Raman Kayması ( $\text{cm}^{-1}$ )	Moleküler bant	Raman Şiddetleri- Ham (keyfi değerler)	SERS Şiddetleri 0,02ml (keyfi değerler)	Raman Şiddetleri 0,04 ml (keyfi değerler)	SERS Şiddetleri 0,06 ml (keyfi değerler)
482	sülfat	6,800039	15,06884	11,05778	10,67666
494	sülfür	7,043315	14,69969	13,88846	13,78343
610	sülfat	0,513135	2,429233	1,272041	1,770767
710	ferrihidrit	-0,26774	0,29875	0,438374	0,06842285
719	karbonat	0,206665	1,161968	1,820459	1,541675
741	$\text{CO}_4$	0,546904	1,827446	1,655068	1,615234
769	karbonat	0,807002	3,602808	3,8096	3,24521
781	conicalcite	0,872261	2,642349	2,857432	2,577549
919	fosfat	-0,26113	0,5651196	1,319182	0,2942627
934	fosfat	-0,89727	0,192771	0,2516211	-0,2996509
959	fosfat	0,326838	2,057473	2,865415	2,078674
983	sülfat	6,698484	23,03264	21,52568	21,96658
1001	sülfat	-0,44823	2,510173	2,800606	3,072532
1032	sülfür	0,09626	2,873196	2,90095	3,083047
1166	sülfat	2,320869	6,915908	6,707207	6,768276
1294	$\text{CH}_2$	4,287825	9,148357	9,122739	9,152161
1349	$\text{CO}_3$	7,466521	11,66185	12,1128	11,57918
1414	karbonat	5,452002	9,934812	9,504075	9,189419
1427	$\text{NO}_2$	4,723689	10,1439	9,645598	10,21771
1505	C-C	5,75509	10,11164	10,11446	10,298
1557	C=C	10,11473	14,97244	14,3628	14,33608
1594	C=C	13,12906	20,20806	19,43645	19,26962
1621	$\text{H}_2\text{O}$	17,49774	28,68068	28,01694	28,51528

Tablo 3.2. Körfez örneğinin Raman spektrum ve deniz suyu içinde üretilmiş nanoparçacık katkılı SERS spektrum değerleri

Raman Kayması ( $\text{cm}^{-1}$ )	Moleküler bant	Raman Şiddetleri- Ham (keyfi değerler)	SERS Şiddetleri 15 dk (keyfi değerler)	Raman Şiddetleri 30 dk (keyfi değerler)	SERS Şiddetleri 45 dk (keyfi değerler)
482	sülfat	6,800039	14,40639	9,364121	10,178
494	sülfür	7,043315	17,3792	11,85368	12,28459
610	sülfat	0,5131348	1,774956	1,173086	1,891807
710	ferrihidrit	-0,2677442	0,713135	-0,01117	-0,66004
719	karbonat	0,206665	2,065254	1,359355	0,687954
741	CO <sub>4</sub>	0,5469043	1,854717	0,635449	0,599868
769	karbonat	0,8070019	3,295137	2,390181	2,028438
781	conichalcite	0,8722607	3,158706	1,277422	0,974341
919	fosfat	-0,2611328	2,069663	0,817598	1,40623
934	fosfat	-0,8972656	2,029937	0,221233	0,66021
959	fosfat	0,3268384	3,548579	2,257288	2,082917
983	sülfat	6,698484	18,31633	22,29884	20,87995
1001	sülfat	-0,4482275	5,111909	4,085386	3,268723
1032	sülfür	0,09625977	6,799126	5,755044	5,543318
1166	sülfat	2,320869	12,24429	9,419643	7,512219
1294	CH <sub>2</sub>	4,287825	14,68657	12,04707	10,87285
1349	CO <sub>3</sub>	7,466521	17,67298	15,59236	13,79634
1414	karbonat	5,452002	16,42014	13,45738	11,45715
1427	Naftalin (C-C)	4,723689	16,432	13,76432	11,32993
1505	C-C	5,754587	18,77672	14,96166	12,35835
1557	C=C	10,11473	22,82579	18,77339	16,35208
1594	C=C	13,12906	28,41887	25,94875	21,45317
1621	H <sub>2</sub> O	17,49774	29,66499	32,04652	28,81165

Yapılan bu çalışmasının son aşamasında “Körfez” deniz suyu örneğinin Raman spektroskopisinin tamamlayıcı tekniği olan kızılaltı spektroskopisi ile ölçümleri alınmış ve Raman sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Doğal formdaki körfez deniz suyu örneğinin, çözünürlüğü  $4 \text{ cm}^{-1}$  ve spektral aralığı  $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  olan ‘ATR Bruker-Tensor 27’ model Kızılaltı spektrometresi kullanılarak FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Analiz sırasında numune üzerinde 30 tarama yapılmış ve taramaların aritmetik ortalamaları değerlendirilerek FT-IR spektrumları alınmıştır. “Körfez” deniz suyu numunesinin FT-IR spektrum grafiği Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. “Körfez” örneği deniz suyunun FT-IR spektrumları

Deniz suyu numunesinin IR spektrumları incelendiğinde 1099, 1637, 2085, 2357, 3332  $\Delta\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde spektrumların varlığı görülmektedir. 1637 ve 3332  $\text{cm}^{-1}$  Raman kaymaları suyun O-H esnek titreşiminden kaynaklanan keskin spektrumlar vardır. IR spektrumları Raman spektrumları ile karşılaştırıldığında, O-H moleküllerinin varlığından dolayı Raman spektroskopisi sulu örneklerde çok daha avantajlıdır [21].

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, lazer aşındırma tekniği ile üretilen Au nanoparçacıklar kullanılmış ve bu nanoparçacıkların SERS çalışmalarında kullanılabilirliği belirlenmiştir.

SERS çalışmalarında, sinyal gücünün artırılması amacıyla, nanoparçacıkların yüzey plazmon rezonansını etkileyen faktörlerin kontrolü son derece önemlidir [86]. Yüzey plazmon rezonansını etkileyen en önemli faktörler; nanoparçacıklara ait şekil, boyut, saflık, dielektrik koşullar ve malzeme türü gibi durumlardır.



Bu tez çalışmasında kullanılan lazer aşındırma tekniği; biyo- indirgeme [88], kimyasal indirgeme [89], ve termal ayrıştırma yöntemleri [90] gibi diğer teknikler ile karşılaştırıldığında daha hızlı, basit, hassas ve düşük maliyetlidir. Bu çalışma sırasında elde edilen nanoparçacık boyutları, lazer parametreleri (atım enerjisi, atım süresi, atım tekrarlama oranı ve lazer dalgaboyu) kontrolü yanında, iki aşamalı nanoparçacık üretim tekniği [69, 87] uygulanarak da istenen düzeylere indirgenebilir. Bu tekniğin tercih edilebilir potansiyelde olmasının bir sebebidir kimyasal yöntemlerde olduğu gibi toksik maddeler içermemesi ve kimyasal reaksiyona girmemesidir. Bu özelliklerinden dolayı biyo-medikal uygulamalar için Raman spektroskopisinde kullanılabilir [91].

### **3.2. SUDAN III Organik Bileşiğinin Raman ve FT-IR Analizi**

Kimyasal gıdalara renk vermek amacıyla yaygın olarak kullanılan yapay renklendiricilerin kullanım miktarları tüketici sağlığı açısından son derece önem taşımaktadır. Ayrıca bu tür kimyasal içeriklerin doğaya atılması ile çevresel etkileri de söz konusudur. Sudan III molekülü endüstri alanında renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından fabrika atıklarının toprak ve suya karışması ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle Sudan III molekülünün incelenmesi çevresel açıdan önemlidir. Bu bölümde Sudan III molekülünün özellikleri, Raman ve FT – IR analiz sonuçları verilmiştir.

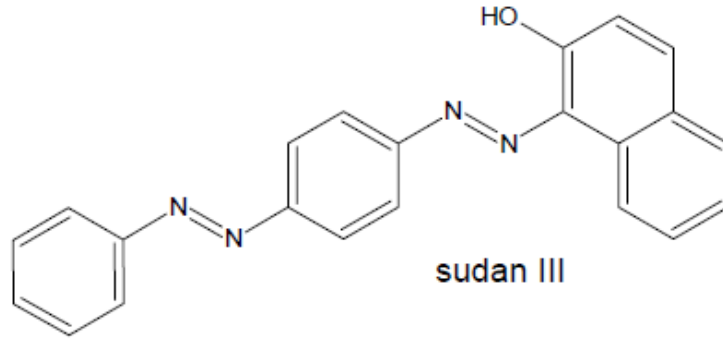
#### **3.2.1. Sudan molekülü**

Sudan III [1-{{4-(phenylazo) phenyl}azo}-2-naphthalenol] bir azo (OH) bileşenidir ve yaygın olarak organik renklendirici olarak kullanılır [92]. Sentetik bir boya olarak da bilinen bu organik bileşenin kimyasal formülü (C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O)'dur ve genellikle endüstriyel renklendirici olarak tekstil, yağ, gaz ve gıda sektöründe kullanılmaktadır [93].

Sudan boyalarının varlığını tespit etmek için kullanılan, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, diyot ile algılama sistemleri ya da elektrokimyasal tayin gibi teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ölçümün uzun zaman alması, hassasiyet/doğruluk hataları, yüksek maliyet gibi sorunlar yeni sistem ihtiyacı oluşturmuştur [94].

Yüzeği genişletilmiş Raman spektroskopisi, hızlılık, yüksek hassasiyet ve moleköl tayini için seçicilik oluşturan gelişmiş bir teknik olarak oraya çıkmıştır. Tekrarlanabilirlik ve Raman saçılmasının geliştirilmesi gibi deneysel imkanlar SERS çalışmalarının başarılı uygulamaları için en önemli faktörlerdendir [94].

Dünya renklendirici üretiminin %50' si bu azo boya bileşenlerine aittir. Büyük miktarlarda ve uzun süreli tüketimlerde kanser riskini artıran tehlikeli bir kimyasaldır. Bu boya ailesinin temel özelliği, azo grubunun (-N=N-) varlığıyla, elektronlara daha uzun bir elektronik konjugasyon sağlamasıdır. Bunun sonucunda, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde güçlü bir ışık soğurumuna olanak sağlar ve spektroskopik çalışmalar için son derece uygundur [92]. Sudan III molekölünün yapısı Şekil 3.6'da gösterilmiştir [95].



Şekil 3.6. Sudan III molekölünün şematik gösterimi

### 3.2.2. Sudan molekölünün analizi ve sonuçları

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında SERS tekniği kullanılarak Sudan III örneğinin moleköl analizi yapılmıştır. SERS malzemesi olarak kolloidal altın nanoparçacıklar kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan altın nanoparçacıkların lazer ile aşındırma işlemi ile sentezi gerçekleştirilmiş ve işlem sırasında Kocaeli üniversitesi Lazer Araştırma Teknolojileri ve Uygulama Merkezinde bulunan 'Continuum Surelite -III model 1064 nm lazer dalgaboyu, 6 ns lazer atım süresi ve 10 Hz atım tekrarlama oranına sahip Nd: YAG lazer kullanılmıştır.

Altın nanoparçacıklar saf su ve iyi bir Sudan III çözücüsü olan kloroform içinde üretilmiştir. Bölüm 3.1.1’ de anlatıldığı şekliyle, lazer ile aşındırma işlemi için altın metal parçacık öncelikle 10 ml saf su içeren cam bir küvet içine yerleştirilmiştir. İçerisinde saf su ve Au metal parçacık içeren küvet manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve lazer ışını optik sistemler ile cam küvet içindeki Au metal parçasının üzerine odaklanarak aşındırma işlemi başlatılmıştır (bkz. Şekil 3.1). İşlem sırasında lazer 125 mJ enerji ile 15 dk boyunca Au metal üzerine odaklanmış ve lazer ile aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlemin sonunda Şekil 3.7 (a)’da görüldüğü gibi çözeltinin rengi koyu pembe bir renge dönüşmüştür. Yapılan bu işlemler iyi bir bir Sudan molekülü çözücüsü olan kloroform çözeltisi içinde aynı koşullarda; 125 mJ lazer enerjisi kullanarak 15 dk boyunca gerçekleştirilmiş ve işlem sonunda çözeltinin açık pembe bir renk aldığı görülmüştür (bkz. Şekil 3.7 (b)). Saf su ve kloroform içinde üretilen Au koloidal nanoparçacıkların boyut analizi ‘Malvern Zetasizer’ cihazı ile gerçekleştirilmiştir ve Tablo 3.3’de görüldüğü gibi nanoparçacıkların ortalama karakteristik boyutu sırasıyla 87 nm ve 94 nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.7. Saf su (a) ve kloroform (b) içindeki altın nanoparçacıklar

Tablo 3.3. Üretilen altın nanoparçacıkların özellikleri

<b>Metal</b>	<b>Çözelti</b>	<b>Ablasyon süresi</b>	<b>Boyut(nm)</b>
Altın (Au)	Saf su	15 dk	87
Altın (Au)	Kloroform	15 dk	94

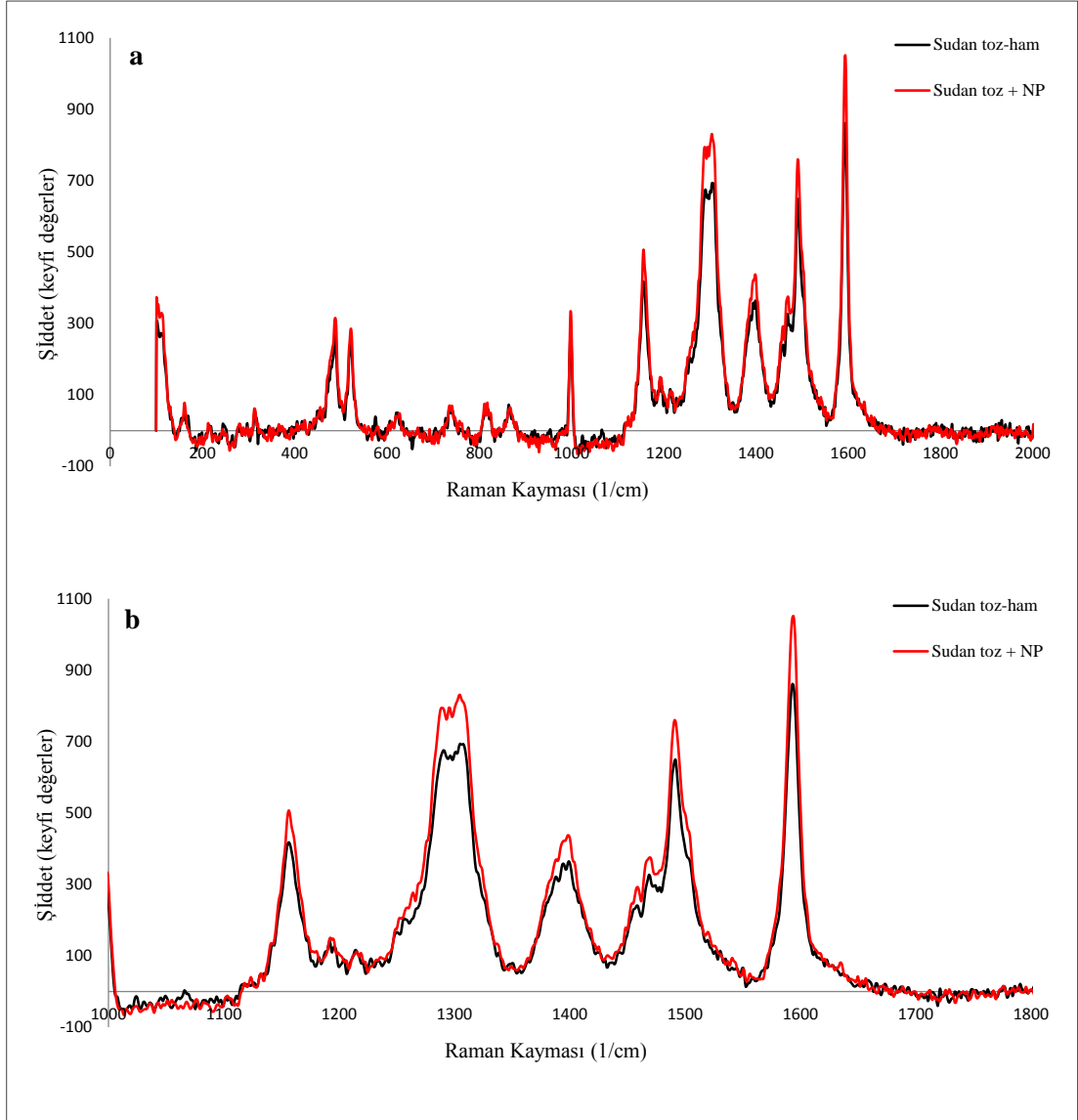
Elde edilen bu nanoparçacıklar kullanılarak iki farklı uygulama gerçekleştirilmiştir. Birinci uygulamada nanoparçacıklar toz haldeki Sudan III numunesine katılmış ve elde edilen spektral veriler grafiklerde ve Tablo 3.4’de “X” olarak adlandırılmıştır.

İkinci uygulamada ise kloroform içinde üretilen nanoparçacık kullanılarak farklı lazer gücü (60 ve 150 mW) uygulanarak ölçümler yapılmış, elde edilen spektral veriler grafiklerde ve Tablo 3.4’de sırasıyla “Y” ve “Z” olarak adlandırılmıştır.

Sudan III molekülünün nanoparçacık eklenmeden toz halde ve 3 ml kloroform içinde çözülmüş halde deneysel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında dalgaboyu 785 nm, çözünürlüğü  $5 \text{ cm}^{-1}$ , maksimum lazer gücü 150 mW ve spektral aralığı  $3500-50 \text{ cm}^{-1}$  olan ‘Thermo Scientific DXR Smart Raman’ model Raman spektrometresi kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk uygulamasında, Raman spektrum şiddetini artırmak amacıyla; saf su içinde üretilen Au nanoparçacıkların 0.02 mL kadarlık miktarı, toz halde bulunan 15 mg Sudan III molekülün üzerine damlatılmış ve yaklaşık bir saatlik süre ile kurumaya bırakılmıştır. Kurumuş ve toz halde bulunan Sudan III molekülü üzerine 150 mW maksimum lazer gücü uygulanarak 10 s toplama süresi ile SERS spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen bu SERS spektrumları, doğal formda analizi yapılmış Sudan III molekülünün Raman spektrumları ile Şekil 3.8’de görüldüğü gibi karşılaştırılmıştır.

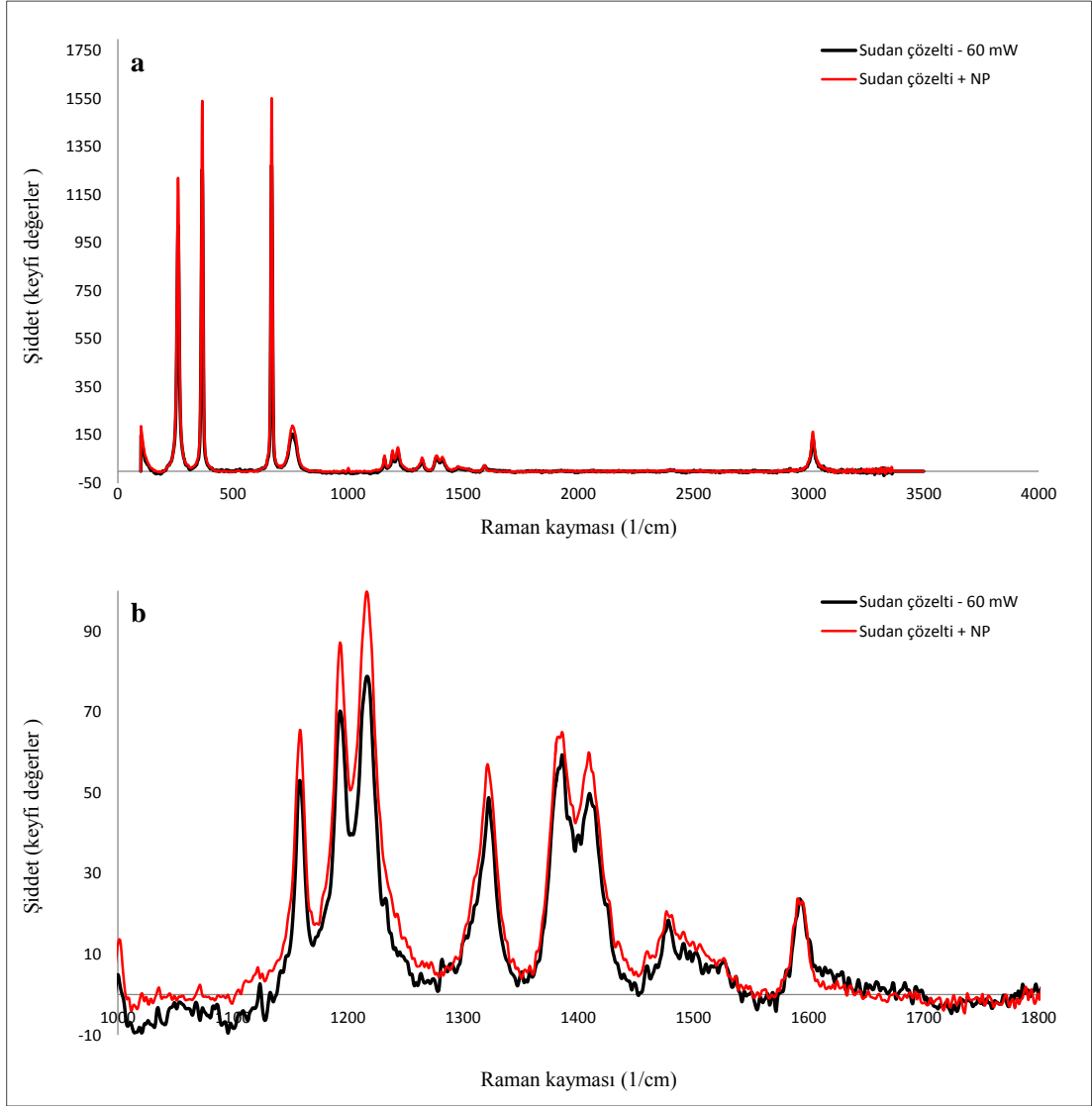
İkinci uygulamada ise; kloroform içinde üretilmiş Au kolloidal nanoparçacıkları içeren çözeltiden 3 ml alınarak kuvarz küvetler içine konulmuş ve içine toz haldeki 15 mg Sudan III molekülü karıştırılıp çözdürülerek yeni numune hazırlanmıştır. Elde edilen bu yeni numune üzerine sırasıyla 60 mW ve 150 mW’lık iki ayrı lazer gücü uygulanmış ve 10 s toplama süresi ile Şekil 3.9, ve Şekil 3.10’de görüldüğü gibi iki ayrı spektrum elde edilmiştir.



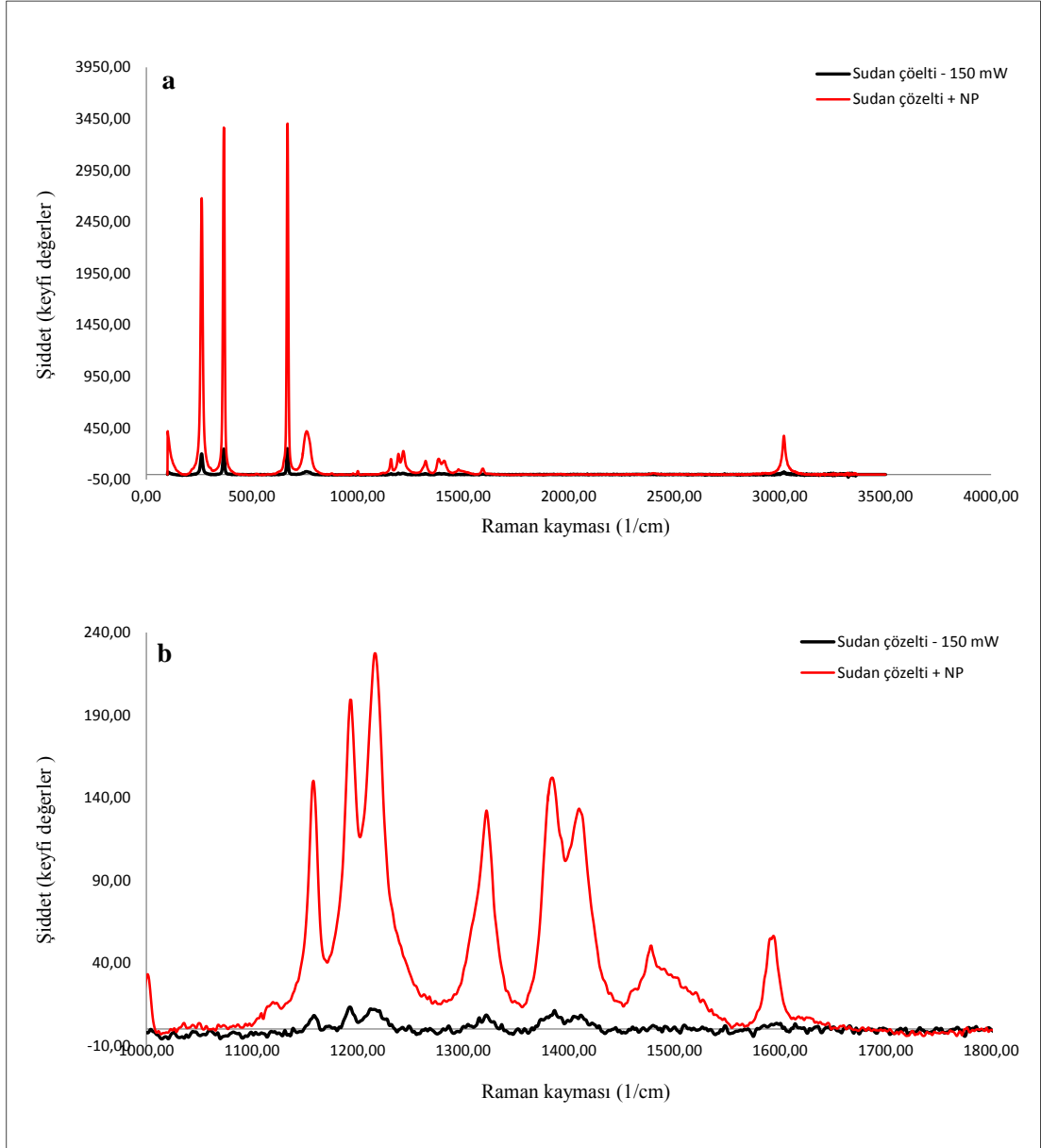
Şekil 3.8. Deneylerde X olarak adlandırılan uygulama sonucu elde edilen toz Sudan molekölünün; (a) 50 ve 2000  $cm^{-1}$  spektral aralığında, (b) 1000 ve 1800  $cm^{-1}$  spektral aralığında Raman ve SERS spektrumları

Sudan III bileşiğinin baskın OH izomerlerinin Raman ve FT-IR spektrumları, 400-1700  $\text{cm}^{-1}$  spektral bölge aralığında ortaya çıkar [92]. Deneysel çalışmada elde edilen Sudan III bileşiğinin toz haldeki Raman ve SERS spektrumları (Şekil 3.8) 486, 520, 997, 1157, 1291, 1304, 1393, 1465, 1490 ve 1594  $\text{cm}^{-1}$  Raman kaymalarında belirgin çizgilere sahiptir. En şiddetli Raman spektrumu 1594  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. Bu baskın pik azo boyalarının diğer çalışmalarıyla uyumlu olarak bir fenil halkasında ortaya çıkan C-C bağının germe moduna karşılık gelir. Ancak C-H ve N-H bağlarındaki düzlemsel bükülmelerinin de bu pik'e katkısı vardır [92, 93]. 1393  $\text{cm}^{-1}$  ortaya çıkan Raman spektrumunun benzen halkalarındaki C-N germe modlarına karşılık geldiği ve 1157  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan spektrumun ise benzen halkalarındaki bozulmalardan dolayı oluştuğu tespit edilmiştir [94].

Raman spektrumunda 1490  $\text{cm}^{-1}$ , IR spektrumunda ise 1498  $\text{cm}^{-1}$ 'e karşılık gelen spektrumun, düzlemde  $\text{CH}_3$  molekülünün bükülme modunun bir sonucu olduğu belirlenmiştir. 1465 ve 1291  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde ortaya çıkan Raman bantları, farklı titreşim modları ile eşleşen C-H ve C-C bükülmelerinin bir sonucudur. 997  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan Raman spektrumu fenil ve naftalin halkalarının titreşim bükümü olarak belirlenmiştir [74, 75]. 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında metoksi grubunun asimetric titreşimleri görülürken, 1350-1400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında simetric titreşimler ortaya çıkmıştır. Ayrıca, FT-IR ve Raman spektrumlarında C-H gruplarının bükülme titreşimleri ile birlikte C=N ve C-N titreşim bantlarının da ortaya çıktığı görülmektedir [92, 93]. Sudan III bileşiğinin Raman kayması ve moleküler bant değerleri Tablo 3.4'de detaylı bir şekilde belirtilmiştir.



Şekil 3.9. Deneylede Y olarak adlandırılan uygulama sonucu elde edilen Sudan çözeltisinin 60 mW lazer gücü uygulanarak; (a) 50 ve 2000  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığında, (b) 1000 ve 1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığında Raman ve SERS spektrumları



Şekil 3.10. Deneyle Z olarak adlandırılan uygulama sonucu elde edilen Sudan çözeltisinin 150 mW lazer gücü uygulanarak; (a) 50 ve 2000  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığında, (b) 1000 ve 1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığında Raman ve SERS spektrumları

Şekil 3.9 ve 3.10'da gösterilen Sudan III bileşiğinin çözelti halindeki Raman ve SERS spektrumları incelendiğinde, farklı lazer güçleri (60 mW ve 150 mW) uygulanmasının SERS etkisini değiştirdiği görülmektedir. Yüksek lazer gücü uygulamasında SERS etkisinde beklenen verimlilikte artış olduğu Şekil 3.10'da görülmektedir.



Yüksek lazer gücü uygulaması ile çözelti halindeki Sudan III bileşiğinin yalnızca spektrum şiddetine etkisi olduğu görülmüş, Raman kaymalarında bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. 1158, 1218, 1322, 1386, 1478 ve 1594  $\text{cm}^{-1}$  dalgalarda belirgin Sudan III spektrumları görülmüştür. 1386  $\text{cm}^{-1}$  Raman kaymasında ortaya çıkan spektrumun, düzlemde C-H bükülmelerinin sonucu olduğu belirlenmiştir [92, 96]. Toz haldeki Sudan III bileşiği analizlerinde en şiddetli spektrum olarak karşımıza çıkan ve fenil halkasına ait C-C bağının germe moduna karşılık gelen 1594  $\text{cm}^{-1}$ 'deki Raman kayması burada daha zayıf bir spektrum olarak belirmiştir [92, 93]. Şekil 3.9 ve Şekil 3.10 incelendiğinde en şiddetli Sudan III spektrumunun C-N bağlarının germe moduna karşılık gelen 1218  $\text{cm}^{-1}$  Raman kaymasında ortaya çıktığı görülmektedir.

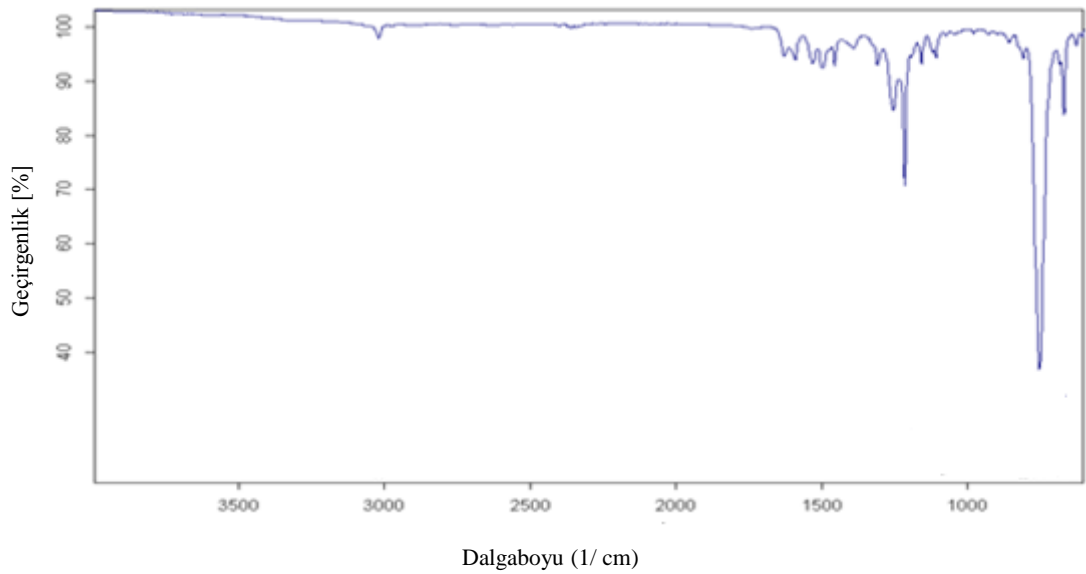
Tablo 3.4 Sudan III bileşiğinin Raman Kayması ve Moleküler bant değerleri

Raman Kayması ( $\text{cm}^{-1}$ )		Moleküler bant	
X	Y-Z	X	Y-Z
160	261	$\tau(\text{C-C})$	$\delta(\text{C-C})$
312	366	$\tau(\text{C-C})$	$\delta(\text{C-C})$
486	667	$\gamma(\text{C=O})$	$\gamma(\text{O-H})$
520	760	$\gamma(\text{C=O})$	$\delta(\text{C-H})$
625	1158	$\gamma(\text{C-C})$	$\nu(\text{C-N})$
736	1192	$\gamma(\text{C-H})$	$\delta(\text{C-O})$
812	1218	$\gamma(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-N})$
864	1322	$\gamma(\text{C-C})$	$\delta(\text{O-H})$
997	1386	$\gamma(\text{C-C})$	$\delta(\text{C-H})$
1157	1410	$\gamma(\text{C-N})$	$\nu(\text{N=N})$
1192	1478	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{N=N})$
1215	1594	$\delta(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=O})$
1291	3020	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{O-H})$
1304		$\delta(\text{C-H})$	
1393		$\delta(\text{C=N})$	
1465		$\delta(\text{C-H})$	
1490		$\delta(\text{C-H})$	
1594		$\nu(\text{C-C})$	

$\nu$  = germe titreşim modu,  $\delta$ = düzlem içi bükülme titreşim modu,  $\gamma$ = düzlem dışı bükülme titreşim modu,  $\tau$ = dönme titreşim modu

Tablo 3.4’de toz ve çözelti halinde bulunan Sudan III bileşiğinin Raman kaymalarına karşılık gelen moleküler bant yapıları belirtilmiştir. Elde edilen Raman ve SERS spektrumlarının Raman kaymaları arasında farklılıklar görülmemiş sadece şiddet değerlerinde değişiklikler belirlenmiştir ( bkz. Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10).

Raman ve FT-IR spektroskopi teknikleri birbirini tamamlayıcı tekniklerdir. Çoğu durumda, Raman spektrumunda güçlü olan bir bant, FT-IR spektrumunda zayıf bir bant şeklinde ortaya çıkabilir. Şekil 3.11’ de Sudan III bileşiğinin FT-IR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Kloroform içinde çözülmüş Sudan III molekülünün FT-IR spektrumu.

Raman spektrum sonuçlarını desteklemek amacı ile Sudan III bileşiğinin FT-IR spektrumları alınmış ve sonuçların birbirini desteklediği görülmüştür. 15 mg Sudan III molekülü 3 ml Kloroform içinde çözdürülmüş ve ‘ATR Bruker-Tensor 27’ model Kızılaltı spektroskopisi kullanılarak FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Analiz sırasında numune üzerinde 30 tarama yapılmış ve taramaların aritmetik ortalamaları değerlendirilerek FT-IR spektrumları alınmıştır (bkz. Şekil 3.11).

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi, baskın  $752\text{ cm}^{-1}$  spektrumunun C-N bandının düzlem dışı titreşimi ile halka titreşimlerinin eşleşmesi sonucu ortaya çıktığı belirlenmiştir.  $1628\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunda C=O germe titreşim moduna ait bir soğuma gerçekleşmiştir.  $1253\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyunda C-N germe titreşim modu belirlenmiştir.

Genellikle, 675-1000  $\text{cm}^{-1}$  spektral bölgesinde, C-H bükülme titreşimleri görülmektedir. Ayrıca 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığını, düzlemde naftalin ve fenil halkalarının CH bükülme modları ile açıklayabiliriz [92, 93].

Raman ve FT-IR spektrumlarında, C=N ve C-N titreşim bantları, CH gruplarının bükülme titreşimleri sonucu ortaya çıkmaktadır [92, 93]. Tablo 3.5’de Sudan III bileşiğinin FT-IR dalgaboyları ve karşılık gelen bant değerleri detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Tablo 3.5. Sudan III molekülünün FT-IR spektrum ve Moleküler bant değerleri

FT-IR Spektrum ( $\text{cm}^{-1}$ )		Moleküler bant	
668	1390	$\gamma(\text{O-H})$	$\nu(\text{N=N})$
752	1455	$\gamma(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-C})$
807	1498	$\gamma(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}_2=\text{N}_2)$
1118	1529	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{N=N})$
1157	1590	$\gamma(\text{C-N})$	$\nu(\text{N=N})$
1214	1628	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=O})$
1253	3019	$\delta(\text{C-N})$	$\nu(\text{O-H})$
1307		$\delta(\text{C-H})$	

$\nu$  = germe titreşim modu,  $\delta$ = düzlem içi bükülme titreşim modu  
 $\gamma$ = düzlem dışı bükülme titreşim modu,  $\tau$ = dönme titreşim modu

### 3.3. Sedimet Numunesinin Raman ve LIBS Analizi

Sediment suda çözünmeyen göl, nehir, akarsu ve deniz tabanında bulunan bir tür çökeltidir. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasının desteklendiği Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve Gölcük Belediyesi tarafından desteklenen “Yaşayan ve Yaşatan bir Kocaeli için Çevresel Durum Analizi” başlıklı proje kapsamında Kocaeli bölgesi Marmara denizinden Tablo 3.6’da belirtilen derinlik ve koordinatlarda S1, S1, S3, S4, S5 olarak adlandırılan (bkz. Şekil 3.12) sediment numuneleri temin edilmiş, Raman ve LIBS ölçümleri alınarak analizleri yapılmıştır.

Tablo 3.6. Kocaeli bölgesi Marmara denizinden elde edilen sedimentlerin koordinatları ve derinlikleri

<b>Sediment</b>	<b>Derinlik (m)</b>	<b>Koordinat</b>
S1	13m	40°44'26.52"N 29°55'28.62"E
S2	26m	40°44'23.71"N 29°54'11.37"E
S3	18m	40°43'4.26"N 29°53'30.24"E
S4	32m	40°44'7.38"N 29°49'58.98"E
S5	10m	40°45'19.19"N 29°52'52.10"E

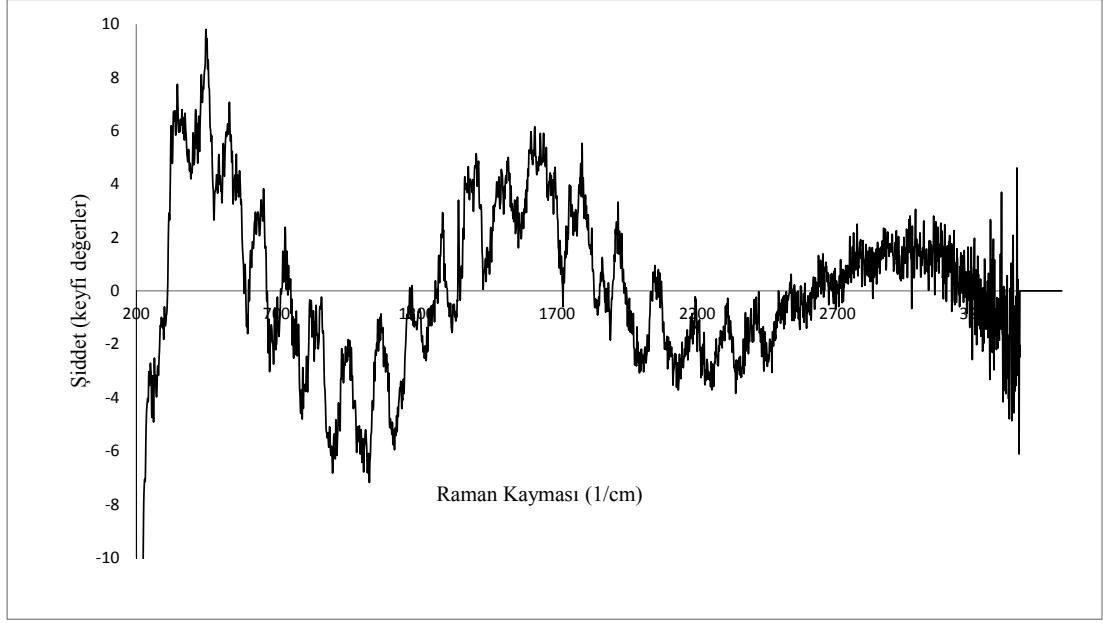


Şekil 3.12. Kocaeli bölgesi Marmara Denizi'nden elde edilen sedimentler

Raman ve LIBS analizleri yapacak olan sediment numuneleri (S1, S2, S3, S4 ve S5) porselen bir havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numuneler toplamda 150 mL'lik saf su ile 3 kez filtre edilmiştir. Filtre işlemi sırasında distile su ve 0,45 µm göz açıklığına sahip membran filtre kâğıdı kullanılmıştır. Filtre edilmiş numuneler etüv fırında 55 °C' lik ısıda kurutulmuş ve ölçümlerde kullanıma hazır hale getirilmiştir.

### 3.3.1. Sediment numunesinin Raman analizi ve sonuçları

Analize hazırlanan sediment numunelerinden S1 numunesi, çözünürlüğü 5 cm<sup>-1</sup>, maksimum lazer gücü 150 mW ve spektral aralığı 3500-50 cm<sup>-1</sup> olan 'Thermo Scientific DXR Smart Raman' model Raman spektrometresi ile 785 nm lazer dalgaboyu ve 20 mW'lık lazer gücü uygulanarak 50s toplama süresi ile analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13. S1 Sediment örneğinin Raman spektrumu

Şekil 3.13 incelendiğinde, yüksek floresans ve gürültü sorunu nedeniyle beklenen Raman spektrumlar elde edilememiştir. Lazerin gücü 18-150 mW aralığında değiştirilerek beklendiği düzeyde Raman spektrumları elde edilmeye çalışılmasına rağmen Şekil 3.13’de görüldüğü gibi gürültü dışında sonuç elde edilememiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, genellikle Raman sistemi ile gerçekleştirilen analizlerin yerinde yapıldığı ve daha düşük dalgaboyuna sahip lazerler ile gerçekleştirildiği görülmektedir [97]. Kullandığımız sistemin lazer dalgaboyu 785 nm’ dir ve sediment çalışmaları için uygun olmadığı düşünülmektedir [98].

Raman spektroskopisi ile numune analizlerinde; uygun dalgaboyuna sahip bir lazer, yüksek kuantum verimliliğine sahip bir dedektör ve yüksek spektral çözünürlüğe sahip bir spektrometre kullanımı son derece önemlidir. Sediment numuneleri, Raman spektrumlarından sonuç alınamaması nedeni ile alternatif bir yöntem olan ve atomik spektroskopi temeline dayanan LIBS tekniği kullanılarak incelenmiştir.

### 3.3.2. Sediment LIBS analizi

Sediment numunesinin yapısını belirlemek için, Kocaeli üniversitesinin Lazer Araştırma ve Teknoloji Merkezinde bulunan BAKI LIBS sistemi ile sediment örneklerinin elementel analizleri gerçekleştirilmiştir [99].

Analize hazırlanan sediment numunelerinin Tablo 3.7’de belirtilen deney parametreleri kullanılarak spektrumları alınmıştır. Şekil 3.14’de görüldüğü gibi deney sırasında her bir sedimentin 6 farklı noktasından spektrum alınmış ve bu spektrumların ortalaması alınarak her sediment için tek bir spektrum elde edilmiştir.

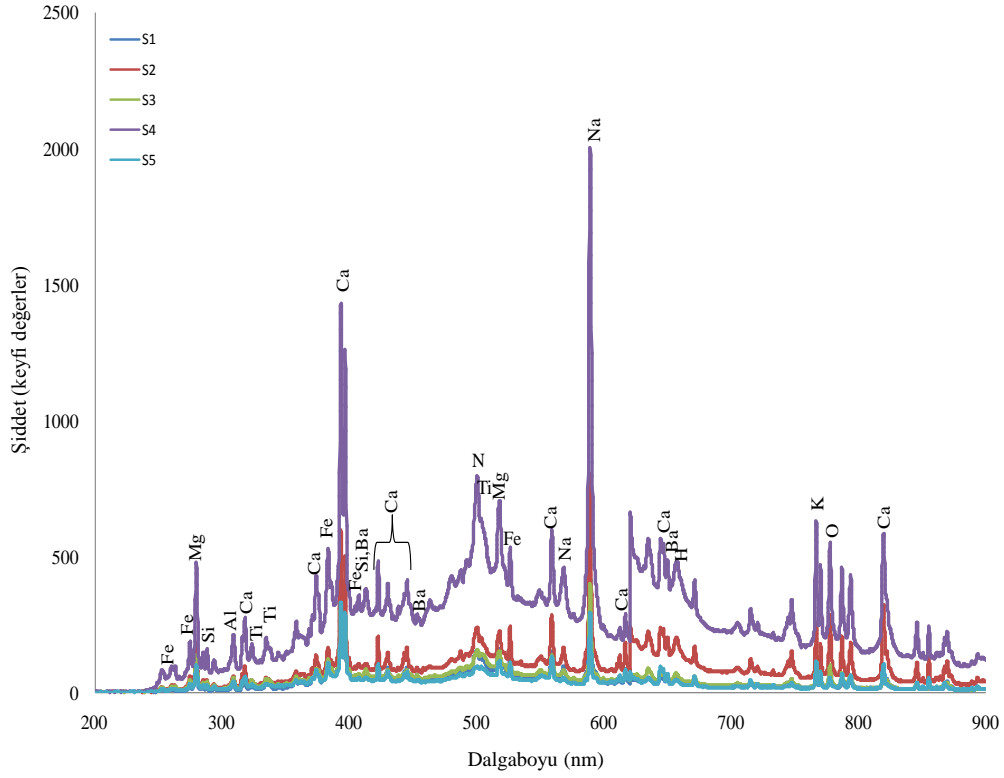


Şekil 3.14. Sediment üzerine uygulanan 6 spektrum atım noktası

Tablo 3.7. BAKİ LIBS sistemi deney parametreleri

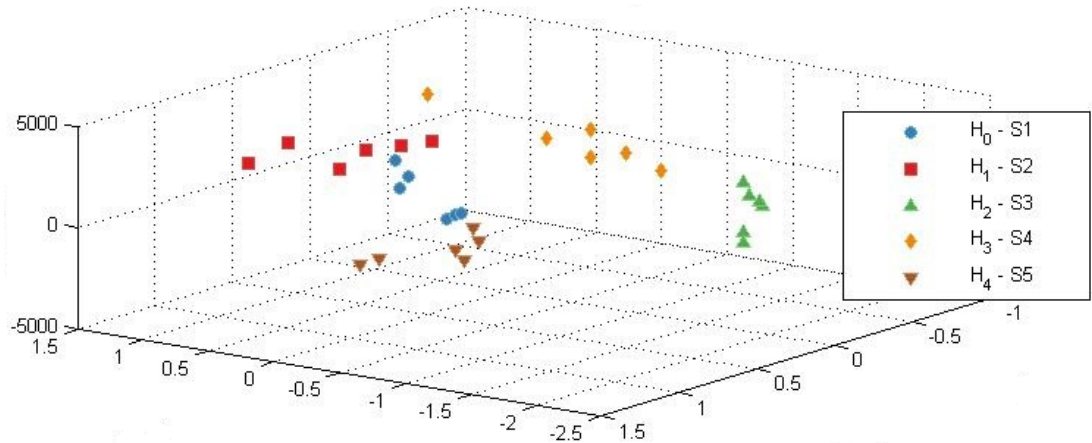
<b>Parametre</b>	<b>Değerler</b>
Lazer Dalgaboyu	1064 nm
Lazer ışın çapı	5 mm
Lazer atım süresi (FWHM)	4,4 ns
Atım tekrarlama oranı	20 Hz
Enerji	110 mJ
Lensin Odak uzaklığı	150 mm
Spektral aralık	200-600 nm 600-900 nm
Spot çapı	600 µm

Elde edilen spektrumlar BAKİ spektrometre aracılığı ile kayıt edilmiş ve bileşimindeki spektral çizgilere karşılık gelen elementler belirlenmiştir. Şekil 3.15’de sediment numunelerinden elde edilen spektrumlar görülmektedir. Belirlenen spektrum çizgileri sediment örneklerinin tümünde (S1, S2, S3, S4, S5) aynı şekildedir, farklı bir çizgi gözlenmemiştir.



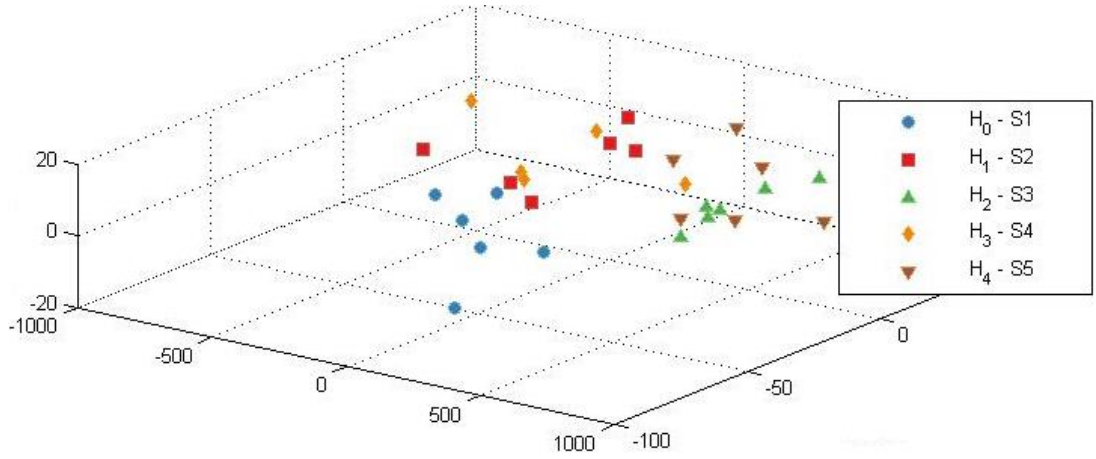
Şekil 3.15. Sediment örneklerine ait LIBS spektrumları

Yapılan çalışmaları desteklemek için sedimentlerin PCA ve PLS-DA analizleri yapılmıştır. PCA ve PLS-DA, kemometrik yöntemlerden en çok tercih edilen çok değişkenli analiz yöntemlerindedir [99]. Şekil 3.16’da tüm spektral aralık üzerinden yapılan PCA analizinde S1, S2 ve S5 sedimentlerinin ayrı bir grup oluşturduğu görülmüştür.



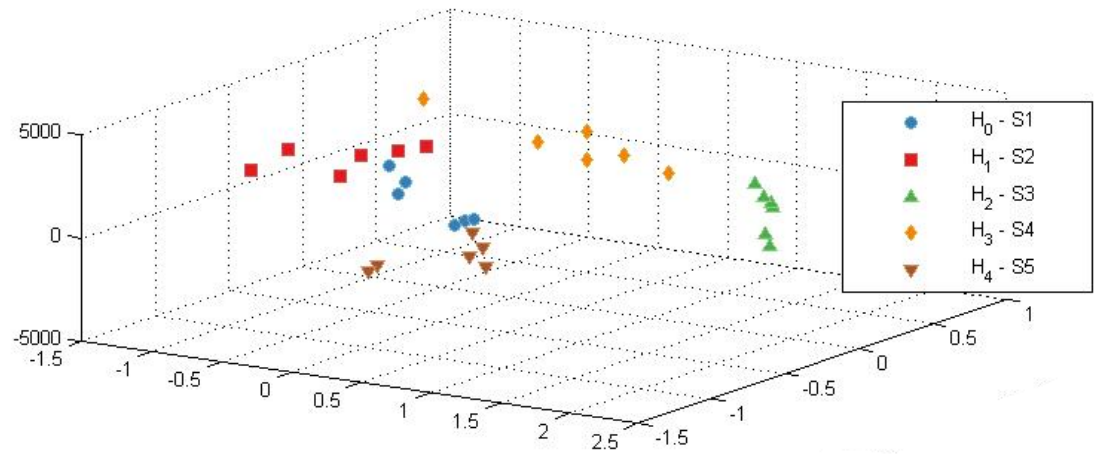
Şekil 3.16. Tüm Spektral aralık (200-900 nm) üzerinden PCA analizi

Şekil 3.17’de görülen demir (Fe) spektrumlarının yoğun olduğu 272-276 nm aralığındaki spektral verilerin PCA analizine göre; Fe elementi bakımından denizin orta kesiminden alınan S1, S2 ve S4 sediment örnekleri benzer özellik gösterirken, kıyı kesiminden alınan S3 ve S5 sediment örnekleri kendi aralarında ayrı bir benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.17. Demir (Fe) yoğunluğunun olduğu spektral aralık içinde PCA analizi

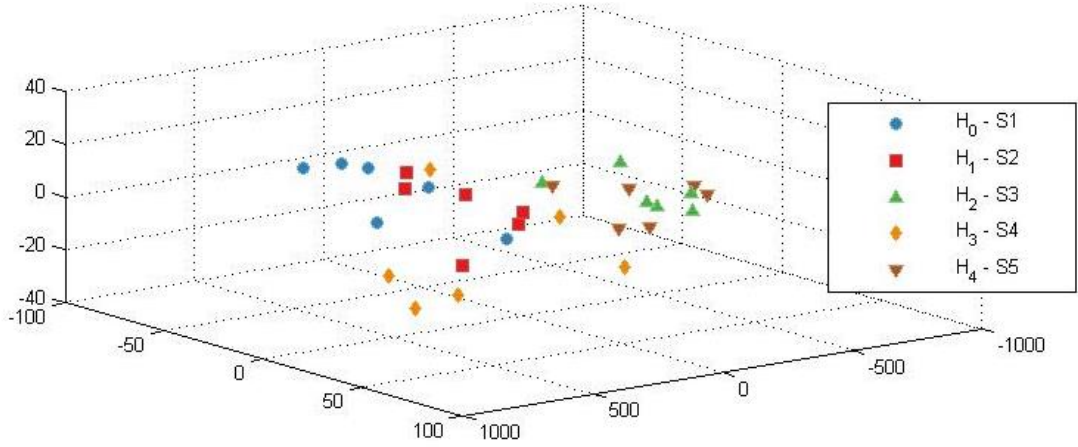
Şekil 3.18’de görülen magnezyum (Mg) spektrumlarının yoğun olduğu 277-281 nm aralığındaki spektral verilerin PCA analizine göre; S1, S2 ve S5 sediment numunerinin Mg elementi bakımından benzerlik gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3.18. Magnezyum yoğunluğunun olduğu spektral aralık içinde PCA analizi

Şekil 3.19’da görülen Alüminyum (Al) spektrumlarının yoğun olduğu 306- 310 nm aralığındaki spektral verilerin PCA analizine göre; tüm sediment örneklerinin Al elementi bakımından benzerlik gösterdiği görülmektedir.





Şekil 3.19. Alüminyum yoğunluğunun olduğu spektral aralık içinde PCA analizi

Elde edilen spektrumların doğruluğunu test etmek üzere yapılan PLS-DA analizi için her sediment’den altışar spektrum alınmış ve bunlardan ortalama spektrum elde edilmiştir. Şekil 3.20’de görüldüğü gibi her sediment’ ten alınan 6 adet spektrumun PLS-DA analizine göre; %100 birbiriyle eşleştiği belirlenmiştir.

H0 - S1	100	0	0	0	0	[6]
H1 - S2	0	100	0	0	0	[6]
H2 - S3	0	0	100	0	0	[6]
H3 - S4	0	0	0	100	0	[6]
H4 - S5	0	0	0	0	100	[6]
	H0	H1	H2	H3	H4	

Şekil 3.20. Tüm spektral aralık üzerinden yapılan PLS- DA analizi

LIBS ölçümleri nitel analiz sonuçları vermektedir. Yapılan sediment deneylerinin elementel analizleri sonucunda; Fe, Mg, Al, Ca, Si, Na, Ba, Ti, K elementlerinin varlığı tespit edilmiştir.

### 3.4. Sonuç

“Körfez” olarak adlandırılan deniz suyu numunesinin SERS spektrumları incelendiğinde lazer aşındırma tekniği ile üretilen altın nanoparçacıkların eklenmesi ile spektrum şiddetinde artış olduğu görülmektedir.

Kullanılan nanoparçacıkların şekil, boyut, saflık, konsantrasyon gibi özellikleri kontrol altında tutularak Raman şiddetindeki bu artış geliştirilebilir.

Körfez deniz suyu numunesinin Raman spektroskopisinin tamamlayıcı tekniği olan kızılaltı spektroskopisi ile alınan IR spektrumları Raman sonuçları ile karşılaştırıldığında; Raman spektroskopisinin O-H moleküllerinin varlığından dolayı sulu örneklerde çok daha avantajlı olduğu belirlenmiştir.

Sudan III numunesinin toz halde ve çözelti halindeki Raman ve SERS spektrumlarına bakıldığında, lazer aşındırma tekniği ile üretilmiş Au nanoparçacık eklemenin spektrum şiddetini artırdığı görülmektedir. SERS etkisi için lazer gücü çok önemli bir parametredir. Yapılan bu çalışmada yüksek lazer gücü ile Raman spektrum şiddetinin orantılı olduğu görülmüştür. Sudan III numunesinin çözücüsü olan kloroform içinde üretilen nanoparçacık kullanımı sonucu elde edilen Raman spektrum şiddetlerinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir.

Deniz suyu tabanında bulunan sediment numunesinin Raman spektrumlarının gürültü ve floresans probleminden dolayı alınamaması nedeni ile numuneler LIBS tekniği ile analiz edilmiş ve bileşindeki elementler belirlenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, sediment numunesi gibi analizi zor ve karmaşık yapıdaki numuneler için uzaktan ve yerinde ölçüm yapabilen LIBS ve Raman sistemlerinin bir arada kullanıldığı kompakt sistemler ile çalışmalar yapıldığı görülmüştür.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Raman spektroskopisi; lazer, spektrometre, dedektör ve optik bileşenlerden oluşmaktadır. Raman sisteminde lazer ışığı hedef numune üzerine odaklanır ve malzemedan saçılan ışınlar, spektrometrede dalgaboylarına ayrıştırılarak uygun bir bilgisayar yazılımı aracılığı ile analiz edilir. Yüzeyi genişletilmiş Raman spektroskopisi (SERS) ise zayıf spektrum saçılmasını güçlendirmeyi hedefleyen bir Raman spektroskopisi çeşitidir. Fiziksel ya da kimyasal yöntemler ile üretilen metal nanoparçacıklar ile hedef numune arasında gerçekleşen yük transferi sonucunda elektrik alan oluşur ve bu gelişen elektrik alan ile numunenin saçılma yüzeyi genişleyerek daha fazla molekülün saçılması amaçlanır. Bu tez çalışmasında, SERS tekniği kullanılarak deniz suyu, sediment ve organik bir bileşen olan Sudan III numunesinin Raman, LIBS ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Deniz suyu örneklerinin SERS spektrumları incelendiğinde lazer aşındırma tekniği ile üretilen nanoparçacıkların şiddete katkısı olduğu görülmüştür. Bu durumun kullanılan nanoparçacıkların şekil, boyut, konsantrasyon, PH değeri ve homojenliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Deniz suyu analizleri sırasında kullandığımız nanoparçacıkların konsantrasyon oranları değiştirilerek bu çalışmalar geliştirilebilir.

Sudan III bileşiğinin SERS spektrumları değerlendirildiğinde daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. Kullanılan lazer gücü doğrultusunda SERS spektrum şiddeti artmış ve yüksek lazer gücü kullanımının SERS çalışmalarında önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.

Sediment numunesinin Raman ve LIBS spektrumları alınmıştır. Raman spektroskopisi sistemi ile alınan veriler incelendiğinde, gürültü ve floresan sorunundan dolayı sonuç alınmadığı görülmüştür. Bazı organik bileşenler karmaşık yapılarından dolayı yapısal olarak floresan ışık yayabilirler bu sorunları aşmak için doğru lazer dalgaboyu, dedektör ve yeterli spektral çözünürlüğe sahip spektrometreler

kullanılmalıdır. Sediment örneklerinin literatür çalışmalarına bakıldığında uygun derinlikte ölçüm alabilen, basınca dayalı ve suya korumalı özel kompakt sistemler ile yerinde ölçümler yapıldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmalarda Raman ve LIBS sistemlerinin bir arada yer aldığı özel sistemlerin kullanıldığı görülmüştür. Bu bağlamda sedimentlerin yapısı elementel olarak LIBS tekniği ile incelenmiştir. Gerçekleştirilen bu tez çalışması ışığında, karmaşık yapıdaki numunelerin uzaktan ve yerinde ölçümlerini gerçekleştirebilecek Raman-LIBS bileşik sistemlerinin tasarımı ve yapımı gerçekleştirilebilir. Böylece daha geniş bir alanda verimli sonuçlar elde edilebilir.

SERS tekniği, tahribatsız doğası, hassas yapı tayini ve tek moleküllü yapıların dahi analizinde olumlu sonuçlar vermesi sebebi ile bilimin ve teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır. Gelişmiş lazer sistemlerinin, yüksek kuantum verimliliğine sahip dedektörlerin ve nano teknolojinin gelişmesi ile birlikte SERS tekniğinin uygulama alanları genişlemektedir. Raman spektrumlarını güçlendirmek amacı ile kullanılan nanoparçacıkların özelliklerinin geliştirilmesi bu alana önemli katkılara sağlar. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, bu tez çalışmasında kullanılan lazer aşındırma tekniği; biyo- indirgeme, kimyasal indirgeme ve termal ayrıştırma yöntemleri gibi diğer teknikler ile karşılaştırıldığında daha hızlı, basit, hassas ve düşük maliyetlidir. Bu çalışma sırasında elde edilen nanoparçacık boyutları, lazer parametreleri (atım enerjisi, atım süresi, atım tekrarlama oranı ve lazer dalgaboyu) kontrolü yanında, iki aşamalı nanoparçacık üretim tekniği uygulanarak da istenen düzeylere indirgenebilir. Bu tekniğin tercih edilebilir potansiyelde olmasının bir sebebidir kimyasal yöntemlerde olduğu gibi toksik maddeler içermemesi ve kimyasal reaksiyona girmemesidir. Bu özelliklerinden dolayı bu teknik biyo-medikal uygulamalar için Raman spektroskopisinde kullanılabilir. Ayrıca lazer aşındırma tekniği ile üretilmiş metal nanoparçacıkları cam, silikon, polimer gibi yapılar üzerine kaplayarak uygun plakalar oluşturularak da SERS çalışmalarına katkıda bulunulabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Hollas J. M., *Modern Spectroscopy*, 4rd ed., Wiley , Chichester, 2004.
- [2] Thorne A., *Spectrophysics Principles and Applications*, 1 st ed., Springer, Berlin, 1999.
- [3] Shakov A., Ganeev A., Nemeet V.M., Prospects in Analytical Atomic Spectrometry, *Russian Chemical Reviews*, 2006, **75**(4), 289-302.
- [4] Lin Q., Niu G., Wang Q., Combined Laser-Induced Breakdown with Raman Spectroscopy: Historical Technology Development and Recent Applications, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2013, **48**, 487–508.
- [5] Singh J. P., Thakur S. N., *Laser-induced breakdown spectroscopy*, 1st ed., Elsevier, London, 2007.
- [6] Vasyutinskii O., Molecular Spectroscopy, Braunschweig Technical University, [http://www.pci.tubs.de/aggericke/PC4e\\_osv/Spectroscopy050119/Spectroscopy050119.html](http://www.pci.tubs.de/aggericke/PC4e_osv/Spectroscopy050119/Spectroscopy050119.html), ( Ziyaret tarihi: 25 Mayıs 2015).
- [7] Li Z., Deen M., Kumar S., Selvaganapathy P., Raman Spectroscopy for In-Line Water Quality Monitoring, Instrumentation and Potential, *Sensors*, 2004, **14**, 17275- 17303.
- [8] Palsson M., Raman Spectroscopy and Confocal Raman Imaging, Master's Thesis, Lund University, Lund, 2003, LRAP-292.
- [9] Siabert F., Hildebrandt P., *Vibrational Spectroscopy in Life Science.*, 1st ed., Wiley, Weinheim, 2008.
- [10] Caro D., *Vibrational Spectroscopy*, 1 st ed, InTech Web, Croatia, 2012.
- [11] Smith E., *Modern Raman Spectroscopy A Practical Approach*, 1 st ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2005.
- [12] Zhang F., The Mussel Adhesive Protein (Mefp-1): a Green Corrosion Inhibitor Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2013, 1654-1081.
- [13] Pekdemir M., Manyetik Nanopartiküller Kullanılarak Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Spektrometrisi İle İmmunoassay Sisteminin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2011, 301584.

- [14] Wartewig S., *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [15] Sturemart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley & Sons, Weinheim, 2004.
- [16] Ovchinnikov V., Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), *The Sixth International Conference on Quantum, Nano and Micro Technologies*, Roma, Italy, 19 August 2012.
- [17] Litherland N., Advantages & Disadvantages of Infrared Spectroscopy, Ehow, [http://www.ehow.com/list\\_6226225\\_advantages-disadvantages-infrared-s.html](http://www.ehow.com/list_6226225_advantages-disadvantages-infrared-s.html), (Ziyaret tarihi: 23 Temmuz 2015).
- [18] Csilla M., Characterization, detection and monitoring of harmful substances in food, using Raman spectroscopic techniques, Ph.D Thesis, Faculty of Physics, Romania, 2013.
- [19] Laserna J., *An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles*, Department of Analytical Chemistry, University of Malaga, Spain, 6 August 2001.
- [20] Kogelnik, H.; Porto, S. Continuous helium-neon red laser as a Raman source. *J Opt. Soc. Am.*, 1963, **53**, 1446–1447.
- [21] Luna M., *Determining the pH of marine pore water from the in situ Raman spectra of dissolved sulfide*, Monterey Bay Aquarium Research Institute, ABD, Summer 2010.
- [22] Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Surface-enhanced Raman scattering and biophysics, *Journal Of Physics*, 2002, **14**, R597–R624.
- [23] Hahn D., *Raman Scattering Theory*, University of Florida, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, February 2007.
- [24] Gregory D. S., Robin J.H. C., Raman microscopy in archaeological science, *Elsevier: Journal of Archaeological Science*, 2004, **31**, 1137–1160.
- [25] Liu Y., Theory: Raman, Chemwiki, [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_chemistry/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Raman/Spectroscopy/Raman%3ATheory](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Raman/Spectroscopy/Raman%3ATheory), (Ziyaret tarihi: 21 Şubat 2015).
- [26] Alexander V., Raman Scattering, Rusnano, <http://thesaurus.rusnano.com>, (Ziyaret tarihi: 21 Şubat 2015).
- [27] Schulte A., *Handbook of Solid State Spectroscopy: Applications of Laser Raman Spectroscopy*, 1st ed., Kluwer Academic, Florida, 2006.
- [28] Holvarson S., Vikesland P. J., Raman Spectroscopy, University of Notre Dame, [https://www3.nd.edu/~kamatlab/facilities\\_spectroscopy.html](https://www3.nd.edu/~kamatlab/facilities_spectroscopy.html), (Ziyaret tarihi: 6 Mayıs 2015).

- [29] Wahadoszamen M., Rahamann A., Hoque N., Talukder A., Abeedin K., Laser Raman Spectroscopy with Different Excitation Sources and Extension to Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *Journal of Spectroscopy*, 2014, **2015**, 1-8.
- [30] Abedin K., Habib M., Wahadoszamen M., Talukder A., Construction Of Laser Raman System Using Diode Laser And Its Performance, *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, 2009, **33**(1), 55-62.
- [31] Holtz J., Bormett R., Chi Z., Cho N., Applications of a New 206.5-nm Continuous-Wave Laser Source: UV Raman Determination of Protein Secondary Structure and CVD Diamond Material Properties, *Applied Spectroscopy*, 1996, **50**(10), 1459-1468.
- [32] Carr S., Chen M., Delancy B., Elefant J., Huang A., *Optics, Lasers, and Molecules: a Study of Raman Spectroscopy*, Drew, <http://www.drew.edu/wp-content/uploads/sites/99/Team6.pdf>, (Ziyaret tarihi: 16 Eylül 2015).
- [33] Bhushan B., Pradhan A., Detection of Breast & Cervical Cancer Using Raman Spectroscopy, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2013, **2**(8), 1421-1425.
- [34] Puppels G., Olminkhof J., Segers. N. G., Laser Irradiation and Raman Spectroscopy of Single Living Cells Chromosomes: Sample Degradation Occurs with 514.5 nm but not with 660 nm Laser Light, *Experimental Cell Research*, 1991, **195**, 361-367.
- [35] Martyshkin D., Ahuja R., Effective Suppression Of Fluorescence Light in Raman Measurements Using Ultrafast Time Gated Charge Coupled Device Camera, *Review Of Scientific Instruments*, 2004, **75**, 35294-1178.
- [36] Kim H. Kosuda K., Duyna R., Resonance Raman and surface- and tip enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 4820-4844.
- [37] Chimento P., Jurna M., Bouwamans H. S. P., Garbacik E. T., Hartsuiker L., Otto C., Herek J. L., Offerhaus H. L., High-resolution narrowband CARS spectroscopy in the spectral fingerprint region, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, **40**, 1229–1233.
- [38] Mogilevsky G., Borland L., Brickhouse M., Raman Spectroscopy for Homeland Security Applications, *International Journal of Spectroscopy*, doi:10.1155/2012/808079.
- [39] Thompson T., , *Laser Focus World*, 1 st ed., Pennwell, London, 2008.
- [40] Bersani D., Manuel J., Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, **43**, 1523-1528.

- [41] Lanoul A., Coleman T., Asher S., UV Resonance Raman Spectroscopic Detection of Nitrate and Nitrite in Wastewater Treatment Processes, *Analytical Chemical.*, 2002, **74**, 1458-1461.
- [42] Zimoch I., Zitolarczyk A., Raman Spectroscopy in Estimating Thim Formation Potential in Water Pipe Network, *Environment Protection Engineering*, 2010, 36(1), 56-64.
- [43] Stokes D. L., Wullschleger S., Martin M., Vo-Dinh T., Raman spectroscopy and instrumentation for monitoring soil carbon systems, *Oak Ridge National Laboratory*, R03-119247, 1-13, 2008.
- [44] Corrado G., Sanchez-Cortes S., Francioso O., Garcia-Ramos J.V., Surface-Enhanced Raman and Fluorescence Joint Analysis of Soil Humic Acids, *Elsevier: Analytica Chimica Acta.*, 2008, **616**, 69-77.
- [45] Yang D., Ying Y., Applications of Raman Spectroscopy in Agricultural Products and Food Analysis: A Review, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, **46**, 539–560.
- [46] Olszatyńska S., Głogowska M., Szaymborska K., Spectroscopic Techniques In The Study Of Human Tissues And Their Components. Part II: Raman Spectroscopy, *Acta Of Bioengineering And Biomechanics*, 2012, **14**(4), 121-133.
- [47] Kourkoumelis N., Balatsoukas L., Moulia V., Elka A., Advances in the *in Vivo* Raman Spectroscopy of Malignant Skin Tumors Using Portable Instrumentation, *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, **16**, 14554-14570.
- [48] Ramakrishnaiah R., Rehman G., Basavarajappa S., Al Khuraif A., Applications of Raman Spectroscopy in Dentistry: Analysis of Tooth Structure, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, **50**, 332–350.
- [49] Podstawka E., Ozaki Y., Proniewicz L., Part III: Surface-Enhanced Raman Scattering Of Amino Acids And Their Homodipeptide Monolayers Deposited Onto Colloidal Gold Surface, *Applied Spectroscopy*, 2005, **59**(12), 1516-1526.
- [50] Osterberg E., Laudano M., Li P., Clinical and investigative applications of Raman spectroscopy in Urology and Andrology, *Transl Androl Urol*, 2014, **31**, 84-88.
- [51] Uskokovi Markovi S., Jeliki Stankov M., Holclajtner Antunovi I., Raman Spectroscopy As a New Biochemical Diagnostic Tool, *J Med Biochem*, 2013, **32**(2), 96–103.
- [52] Shende C., Smith W., Brouillette C., Drug Stability Analysis by Raman Spectroscopy, *Pharmaceutics* 2014, **6**, 651-662.



- [53] Pinzaru S., Pavel I., Leopold N., Identification and characterization of pharmaceuticals using Raman and surface-enhanced Raman scattering, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, **35**, 338–346.
- [54] Ryder A., O’Conner G., Identifications And Quantitative Measurements Of Narcotics In Solid Mixtures Using Near-IR Raman Spectroscopy And Multivariate Analysis, *Journal Of Forensic Sciences*, 1999, **44**(5), 1013–1019.
- [55] Rivera W., Standoff Raman Spectroscopy System For Detection of Explosives, Chemical Warfare Agents Simulants And Toxic Industrial Compounds, Master's Thesis, University of Porto Rico, Mayaguez, 2008.
- [56] Sharma S., Lucey P., Ghosh M., Stand-off Raman spectroscopic detection of minerals on planetary surfaces, *Spectrochimica Acta Part A*, 2003, **59**, 2391-2407.
- [57] Sharma B., Frontiera R., Henry A., Ringe E., SERS: Materials, Applications and Future, *Materials Today*, 2012, **15**(1-2), 16-25.
- [58] Dieringer J., McFarland A., Shah N., Stuart D., Surface enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications, *Faraday Discuss.*, 2006, **132**, 9–26.
- [59] McQuillan A., The discovery of surface-enhanced Raman scattering, *Notes Rec. R. Soc.*, 2009, **63**, 105–109.
- [60] Moskovits M., Surface-enhanced spectroscopy, *Reviews of Modern Physics*, 1985, **57**(3), 783-826.
- [61] Polubotko A.M., The Dipole–Quadrupole Theory Of Surface Enhanced Raman Scattering, Master's Thesis, Cornell University, Russia, 2013, 194021.
- [62] Zeng J., Plasmonics, Zeng Research Group, <http://zengnano.ustc.edu.cn/page>, (Ziyaret tarihi: 4 Eylül 2015).
- [63] Zhang X., Zhao J., Whitney A., Ultrastable Substrates for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Overlayers Fabricated by Atomic Layer Deposition Yield Improved Anthrax Biomarker Detection, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10304-10309.
- [64] Muniz-Miranda M., Cardini G., Schettino V., Surface-enhanced Raman spectra of pyridine and pyrazolide on silver colloids: chemical and electromagnetic effects, *Theor Chem Acc*, DOI 10.1007/s00214-003-0516-5.
- [65] Lopez-Miranda A., Lopez-Valdivieso A., Silver nanoparticles synthesis in aqueous solutions using sulfite as reducing agent and sodium dodecyl sulfate as stabilizer, *J Nanopart Res.*, 2012, **14**, 1101-1115.

- [66] Rashad M., Rüsing M., Berth G., Lischka K., Pawlis A., CuO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy, *Journal of Nanomaterials*, DOI 10.1155/2013/714853.
- [67] Akman E., Genc Oztoprak B., Gunes M., Kacar E., Demir A., Effect of femtosecond Ti:Sapphire laser wavelengths on plasmonic behaviour and size evolution of silver nanoparticles, *Science Direct: Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*, 2011, **9**, 276–286.
- [68] Herrera G., Padilla A., Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation, *Nanomaterials* 2013, **3**, 158-172.
- [69] Alnassar S.I., Akman E., Oztoprak B.G., Kacar E., Gundogdu O., Khaleel A., Demir A., Study of the fragmentation phenomena of TiO<sub>2</sub> nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in aqueous media, *Optics & Laser Technology*, 2013, **51**, 17-23.
- [70] Semaltianos N., Nanoparticles by Laser Ablation, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, **35**(2), 105-124.
- [71] Yan Z., Bao R., Dinu C. Z., Laser Ablation Induced Agglomeration Of Cu Nanoparticles In Sodium Dodecyl Sulfate Aqueous Solution, *Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2010, **12**, 437 – 439.
- [72] Akman E., Femtosaniye Lazer ile Manyetik Nanoyapıların Oluşturulması ve Biyolojik Uygulamaları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 434569.
- [73] Dou X., Mee Y., Surface-Enhanced Raman Scattering of Biological Molecules on Metal Colloid II: Effects of Aggregation of Gold Colloid and Comparison of Effects of pH of Glycine Solutions between Gold and Silver Colloids, *Applied Spectroscopy*, 1999, **53**(11), 1440-1447 .
- [74] Sharma B., Cardinal M., Kleinman S., High-performance SERS substrates: Advances and challenges, *Materials Research Society*, 2013, **38**, 615-623.
- [75] Zheng Y., Wang W., Fu Q., Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Substrate Based on Large-Area Well-Defined Gold Nanoparticle Arrays with High SERS Uniformity and Stability, *ChemPlusChem*, DOI: 10.1002/cplu.201402154.
- [76] Masango S., Peng L., Marks D., Duyna R., Nucleation and Growth of Silver Nanoparticles by AB and ABC-Type Atomic Layer Deposition, *The Journal Of Physical Chemistry*, 2014, **118**, 17655–17661.
- [77] Kvon Y., Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Surfaces for in-situ trace analysis of PAHs in water by Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy (SERDS), Master's Thesis, Berlin Technique University, Berlin, 2012, D83.

- [78] Li J., Tian X., Li S., Surface analysis using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, *Nature Protocols*, 2013, **8**, 52-65.
- [79] Xie Y., Xu L., Wang Y., Label-free detection of the foodborne pathogens of Enterobacteriaceae by surface-enhanced Raman spectroscopy, *Anal. Methods*, 2013, **5**, 946-952.
- [80] E. Akman, O. C. Aktas, B. G. Oztoprak, M. Gunes, E. Kacar, O. Gundogdu, A. Demir, Fragmentation of the Gold Nanoparticles Using Femtosecond Ti: Sapphire Laser and Their Structural Evolution, *Optics and Laser Technology*, 2013, **49**, 156-160.
- [81] Write S., Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals, *Chemical Geology*, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2008.11.008.
- [82] Roman H., Vladimir M., Simulation of Raman Spectra of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Glasses By The Results of *Ab Initio* Calculations of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Clusters Vibrations, *Journal of Optoelectronics And Advanced Materials*, 2004, **6**, 1177 – 1184.
- [83] Frost R., Cejka J., Raman spectroscopic study of the multi-anion uranyl mineral schroeckingerite, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, **38**, 1609-1614.
- [84] Frost R., Erickson K., Raman spectroscopic study of the hydrotalcite desautelsite Mg<sub>6</sub>Mn<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61** (11), 2697-2701.
- [85] Panicker C., Varghese H., Yohannan P., Hema Tresa V., F<sub>2</sub>IR, FT-Raman And DFT Calculations Of 5-Nitro-1,3-Benzodioxole, *Oriental Journal Of Chemistry*, 2012, **28**, 1037- 1041.
- [86] Dieringer J., McFarland A., Shahh N., Stuart A., Surface enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications, *Faraday Discuss.*, 2006, **132**, 9–26.
- [87] Messina E., Metal Nanoparticles Produced by Pulsed Laser Ablation in Liquid Environment, PhD Thesis, Material Science University of Catania , Catania, 2010.
- [88] Forough M., Farhadi K., Biological and green synthesis of silver nanoparticles, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 2010, **34**, 281 – 287.
- [89] Alzoubi F., Bidier S., Characterization and Aggregation of Silver Nanoparticles Dispersed in an Aqueous Solution, *Chinese Journal Of Physics*, 2013, **51**(2), 378-387.
- [90] Navaladian S., Viswanathan B., Viswanath R. P., Varadarajan T. K., Thermal decomposition as route for silver nanoparticles, *Nanoscale Res Lett.*, 2007, **2**, 44–48.

- [91] Walter J., Petersen S., Stahl F., Scheper T., Laser ablation-based one-step generation and bio-functionalization of gold nanoparticles conjugated with aptamers, *Journal of Nanobiotechnology*, 2010, **8**(21), 8-21.
- [92] Eşme A., Sağdıç Güneşdoğdu S., The vibrational studies and theoretical investigation of structure, electronic and non-linear optical properties of Sudan III [1-{[4-(phenylazo) phenyl]azo}-2-naphthalenol], *Journal of Molecular Structure*, 2013, **1048**, 185–195.
- [93] Eşme A., Sağdıç Güneşdoğdu S., Experimental and theoretical studies on Sudan Red G [1-(2-methoxyphenylazo)-2-naphthol] and its Cu(II) coordination compound, *Journal of Molecular Structure*, 2014, **1075**, 264–278
- [94] Ou L., Yu W., Fan Y., Au-Ag Core-Shell Nanospheres for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Sudan I and Sudan II in Chili Powder, *Journal of Nanomaterials*, ID 430925.
- [95] Martens J., Wikimedia, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sudan\\_III-rot.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sudan_III-rot.png), (Ziyaret tarihi: 8 Kasım 2015).
- [96] Zhou X., Yan H., He C., Meihong L. & Ruiyu H., Comparison of Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra of Azo Dye Sudan III on Several Substrates, *Spectroscopy Letters*, 2013, **46**, 615–619.
- [97] Kolomijeca A., Kwon Y., A Portable Surface Enhanced Raman (SERS) Sensor System Applied for Seawater and Sediment Investigations on an Arctic Sea-trial, *International Offshore and Polar Engineering Conference*, Rhodes, Greece, June 17–22, 2012.
- [98] Pasteris J., Wopenka B., Freeman J., Raman Spectroscopy in the Deep Ocean: Successes and Challenges, *Applied Spectroscopy*, 2004, **58**(7), 195-208.
- [99] Genç Öztoprak B., Lazerle oluşturulan plazma spektroskopi sisteminin tasarımı, endüstriyel ve biyolojik uygulamaları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 435907.

## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

### Yayınlar

- [1] **Altınpınar A.**, Kaçar E., Akman E., Güneş M., Demir A., Molecular Analysis of Sea Water of The Gulf of İzmit By Raman Spectroscopy, *Balkan Physics Letters*, 2014, **23**, 82-93.

### Poster sunumları

- [1] **Altınpınar A.**, Kaçar E., Akman E., Güneş M., Demir A., Raman Spektroskopisi ile İzmit Körfezi Deniz suyunun Moleküler Analizi, *Türk Fizik Derneği 31. Uluslararası Fizik Kongresi*, Muğla, Türkiye, 21-24 Temmuz 2014.
- [2] **Altınpınar A.**, Erdaş D., Akman E., Kaçar E., Güneşdoğdu Sağdınç S., Enhancement of Raman Signal of Sudan Molecule by Adding Metallic Nanoparticle, *24th International Conference on Raman Spectroscopy*, Jena, Germany, 10-15 August 2014.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1988 yılında Üsküdar'da doğdu. 1994 yılında İstanbul'un Kartal ilçesinde Yavuz Selim ilköğretim Okulu'nda eğitim-öğretim hayatına başladı ve devamında lise öğrenimini 2005 yılında mezun olduğu Maltepe Halit Armay Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi'nin bir yıl İngilizce hazırlık eğitimi sonrasında Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Elektro-Optik Sistem Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.