

**T.C. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ENEZ ARKEOLOJİK KAZISINDAN ÇIKAN BAZI SERAMİKLERİN FTIR VE
RAMAN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ VE
PIŞİRİLME SICAKLIKLARININ SAPTANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şükran BAHADIR YILMAZ
1900005334**

**Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Fizik**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevim AKYÜZ

HAZİRAN 2021

T.C. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ENEZ ARKEOLOJİK KAZISINDAN ÇIKAN BAZI SERAMİKLERİN FTİR VE
RAMAN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ VE
PIŞİRİLME SICAKLIKLARININ SAPTANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şükran BAHADIR YILMAZ
1900005334

Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Fizik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevim AKYÜZ
Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ayşen ÖZEL (İ.Ü)
Prof. Dr. Kubilay BALCI (İ.Ü)

HAZİRAN 2021

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresinde beni en iyi şekilde yönlendiren ve her konuda yardımını, bilgisini ve rehberliğini esirgemeyen çok saygı değer hocam ve danışmanım Prof. Dr. Sevim AKYÜZ'e en derin teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunuyorum. Ayrıca bu çalışmada incelediğim seramik parçaları Enez Arkeolojik kazı Başkanı Prof. Dr. Sait BAŞARAN'dan temin edilmiştir. Prof. Dr. Sait BAŞARAN'a ve seramikler hakkında bilgi ve fotoğrafları sağlayan Dr. Öğretim Üyesi Gülnur KURAP'a bana sağlamış oldukları destek ve ilgileri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Ayşen ÖZEL ve Prof. Dr. Kubilay BALCI'ya tezimle ilgili değerli önerileri ve düzeltmeleri ile bana yol gösterdikleri için teşekkür ederim.

Bu süreçte bana her türlü kolaylığı sağlayan ve destek olan TOKİ Kayaşehir Ortaokulu Müdürü sayın Reşat BOZKURT, Müdür Yardımcısı sayın Fatih AKYÜZ, güler yüzünü hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yardımcı olan arkadaşım Müdür Yardımcısı Sena İPEK ve diğer idareci arkadaşlarıma teşekkür ederim. Beni motive eden ve destekleyen burada isimlerini sayamadığım ama her biri benim için çok özel olan adları bende saklı tüm öğretmen arkadaşlarım ve zümre arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Her şeyleri bildiğini zannettikleri öğretmenlerinin yeniden nasıl öğrenci olduğunu ve hangi ödevleri, hangi deneyleri ve dersleri yaptığını, nasıl ders çalıştığını merak eden, soran öğrenmek isteyen, kimisiyle dört yıl kimisiyle bir yıldır birlikte olduğum sevgili öğrencilerime de teşekkür ediyorum. Umarım onlar öğretmenlerini geçip daha iyisini yaparlar ve umarım daha öncekiler gibi beni gururlandırır.

Her koşulda desteğini benden esirgemeyen her işime koşan kardeşim Dr. Oğuzhan BAHADIR'a, tüm hayatım boyunca her zaman arkamda olan ve bugünlere gelmemde en büyük emeği gösteren annem Edibe BAHADIR'a, 'iyi ve erdemli' bir insanın nasıl olması gerektiğini bizzat öyle olarak bize gösteren, öğreten ve uzun zaman önce sonsuz uykusuna dalan sevgili babam Hüseyin Avni BAHADIR'a sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Bu süreçte beni yüreklendiren ve destekleyen eşim Adem YILMAZ'a ve tez çalışmamın bitmesini sabırsızlıkla bekleyen çocuklarım Sina ve Hüseyin Tuğrul'a gösterdikleri sabır ve anlayış için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
SİMGE LİSTESİ.....	x
KISA ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	4
2.1 Deneysel Yöntem Olarak Spektroskopi.....	4
2.2 Elektromanyetik Dalgalar.....	8
2.2.1 Gama Işınları.....	11
2.2.2 X Işınları.....	11
2.2.3 Mor-üstü (Morötesi Ultraviyole, UV) Işınlr.....	12
2.2.4 Görünür Işık.....	12
2.2.5 Kırmızı-altı (İnfrared, IR) Işınları.....	12
2.2.6 Mikro Dalga Işınları.....	13
2.2.7 Radyo Dalgaları.....	14
2.3 Molekül Enerjisi.....	14
2.3.1 İki Atomlu Moleküllerin Enerjisi.....	16
2.3.1.1 Harmonik Titreşici Modeli.....	16
2.3.1.2 Anharmonik Titreşici Modeli.....	21
2.4 Moleküler Spektroskopi.....	22
2.4.1 Kırmızı-altı Spektroskopisi.....	26
2.4.1.1 Klasik Teoriye göre Kırmızı-altı Spektroskopisi.....	27
2.4.1.2 Kuantum Teorisine göre Kırmızı-altı Spektroskopisi.....	28
2.4.2 Raman Spektroskopisi.....	30
2.4.2.1 Klasik Teoriye göre Raman Spektroskopisi.....	31
2.4.2.2 Kuantum Teorisine göre Raman Spektroskopisi.....	33
2.5 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşim Hareketleri.....	35
2.5.1 Gerilme Titreşimleri.....	36
2.5.2 Bükülme Titreşimleri.....	37

2.5.2.1	Düzlem İçi Açı Bükülme Titreşimleri.....	37
2.5.2.2	Düzlem Dışı Açı Bükülme Titreşimleri.....	38
2.6	Beer - Lambert Yasası.....	39
2.7	Kırmızı-altı Spektrometreleri.....	41
2.7.1	Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı Spektroskopisi (FTIR).....	42
2.7.1.1	Michelson İnterferometresi.....	43
2.7.1.2	Bruker Tensor 27 FTIR Spektrometresi.....	45
2.7.1.3	Spektrumun Çekilmesi için Örneklerin Hazırlanma Yöntemleri.....	46
2.8	Raman Spektrometreleri	48
2.9	Seramikler.....	49
2.10	Enez (Ainos) Arkeolojik Kazısı.....	51
2.10.1	Enez (Ainos) Arkeolojik Kazı Alanın Yeri ve Özellikleri.....	51
2.10.2	Enez (Ainos) Arkeolojik Kazısından Elde Edilen Keramikler..	57
2.11	Spektrumların Çekilmesi için Örneklerin Hazırlanması.....	58
2.11.1	Kırmızı-altı Spektroskopisi için Örneklerin Hazırlanması...	58
2.11.2	Raman Spektroskopisi için Örneklerin Hazırlanması.....	59
3	BULGULAR.....	60
3.1	Analizi Yapılan Numuneler.....	60
3.1.1	E11-ST16 Kodlu Keramik Parçası.....	60
3.1.2	E12-ST25-10 Kodlu Çift Kulplu Kap	61
3.1.3	E12-ST25-Kylik Kodlu Kylik Parçaları	62
3.1.4	E12-ST30-21 Kodlu Pişmiş Toprak Tabak.....	63
3.1.5	E12-ST30-22 Kodlu Pişmiş Toprak Tabak.....	64
3.1.6	E12-ST30-69 Kodlu Kylik Parçaları.....	65
3.1.7	E12-ST30-70 Kodlu Kylik Parçası	66
3.1.8	E12-ST30-73 Kodlu Kylik Parçaları.....	67
3.1.9	E12-ST30-74 Kodlu Karkhesion Parçaları.....	68
3.1.10	E12-ST30-76 Kodlu Siyah Figürlü Krater Parçası.....	69
3.1.11	E12-ST30-Lekythos Kodlu Gözlü Vazo Parçası	70
3.1.12	E12-ST30-Oryantalizan Kodlu Keramik Parçası.....	71
3.2	Seramiklerin Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı Spektroskopisi (FTIR) Spektrumları ile Raman Spektroskopisi Spektrumları ve Analiz Bulguları.....	72

4	SONUÇ.....	88
5	KAYNAKÇA.....	92



TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1:	E11-ST16 kodlu seramik parçasının 1300-820 cm^{-1} bölgesi için bileşke bandın bileşenlerine ayrılmasıyla hesaplanan veriler.....	84
Tablo 3.2:	Su Terazisi Nekropolü'nden çıkarılan seramiklerin çekilen Kırmızı – altı spektrumlarında belirlenen soğurma piklerinin dalgasayıları.....	86
Tablo 3.3:	E12-ST25-10 ve E12 ST30-21 kodlu seramik parçalarının çekilen mikro-Raman spektrumlarında belirlenen Raman Kaymasına ait dalgasayıları ve atfedilen mineraller.	87



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Arkeometri, bilimsel teknikler ve arkeolojik uygulamalar arasındaki ilişki.....	2
Şekil 2.1	Elektromanyetik dalga.....	10
Şekil 2.2	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	10
Şekil 2.4	Birbirine bir yayla bağlı iki m_1 ve m_2 kütlesi iki atomlu bir molekülü temsil eder.....	17
Şekil 2.5	İki atomlu bir molekülde çekirdekler arası uzaklığa göre potansiyelin değişimi.....	19
Şekil 2.6	Harmonik titreşicinin ilk birkaç dalga fonksiyonu ve bunlara karşılık gelen olasılık yoğunlukları.....	21
Şekil 2.7	Anharmonik titreşici yaklaşımı ile iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	22
Şekil 2.8	Molekülün enerji seviyeleri.....	25
Şekil 2.9	Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.10	Simetrik gerilme titreşimleri.....	36
Şekil 2.11	Anti simetrik gerilme titreşimleri.....	37
Şekil 2.12	Sallanma titreşimi.....	37
Şekil 2.13	Makaslama titreşimleri.....	38
Şekil 2.14	Dalgalanma titreşimleri.....	38
Şekil 2.15	Kıvrılma titreşimleri.....	38
Şekil 2.16	Burulma titreşimi.....	39
Şekil 2.17	Düzlem dışı açılı bükülme titreşimleri (Şemsiye titreşimi)	39
Şekil 2.18	Beer – Lambert Yasası.....	40
Şekil 2.19	Kırmızı-altı spektrometresinin blok diyagramı.....	41
Şekil 2.20	FTIR spektrometresinin blok diyagramı.....	43
Şekil 2.21	Michelson İnterferometresi.....	44
Şekil 2.22	Polikromatik bir ışık kaynağının oluşturduğu interferogram ve bu interferogramdan elde edilen spektrum.....	45
Şekil 2.23	Bruker Tensor 27 FTIR spektrometresinin optik yolu ve ana bileşenleri.....	45
Şekil 2.24	Dispersif Raman spektrometresinin blok diyagramı.....	47
Şekil 2.25	FT-Raman spektrometresinin şematik gösterimi.....	48

Şekil 2.26	Piri Reis'in Enez'i Gösteren Haritası.....	52
Şekil 2.27	Enez'in harita üzerindeki konumu (Google Earth)	54
Şekil 2.28	Enez'in bugünkü haritası (Yandex Haritalar)	54
Şekil 2.29	Su Terazisi Nekropolü'nün konumu (Google Earth)	55
Şekil 2.30	Su Terazisi Nekropolü'nün bulunduğu tarla.....	56
Şekil 2.31	Ainos Su Terazisi Nekropolü kazısından çıkarılmış olan seramikler..	58
Şekil 3.1	Analizi yapılan E11-ST16 kodlu seramik parçası.....	60
Şekil 3.2	Analizi yapılmak üzere E11-ST16 kodlu seramikten alınan örneğin konumu ve örnek.....	60
Şekil 3.3	Analizi yapılan E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kap.....	61
Şekil 3.4	Analizi yapılmak üzere E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kaptan alınan örneğin konumu ve örnek.....	61
Şekil 3.5	Analizi yapılan E12-ST25- Kyliks kodlu kyliks parçaları.....	62
Şekil 3.6	Analizi yapılmak üzere E12-ST25- Kyliks kodlu kyliks parçasından alınan örneğin konumu ve örnek.....	62
Şekil 3.7	Analizi yapılan E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçası.....	63
Şekil 3.8	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-21 kodlu tabaktan alınan örneğin konumu ve örnek	63
Şekil 3.9	Analizi yapılan E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak parçası.....	64
Şekil 3.10	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-22 kodlu tabaktan alınan örneğin konumu ve örnek.....	64
Şekil 3.11	Analizi yapılan E12-ST30-69 kodlu kyliks parçaları.....	65
Şekil 3.12	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-69 kodlu kyliksten alınan örnek...	65
Şekil 3.13	Analizi yapılan E12-ST30-70 kodlu kyliks parçası.....	66
Şekil 3.14	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-70 kodlu kyliksten alınan örnek...	66
Şekil 3.15	Analizi yapılan E12-ST30-73 kodlu kyliks parçaları.....	67
Şekil 3.16	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-73 kodlu kyliksten alınan örneğin konumu ve örnek.....	67
Şekil 3.17	Analizi yapılan E12-ST30-74 kodlu karkhesion parçaları.....	68
Şekil 3.18	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-74 kodlu karkhesion parçasından alınan örneğin konumu ve örnek.....	68
Şekil 3.19	Analizi yapılan E12-ST30-76 kodlu siyah figürlü krater parçası.....	69

Şekil 3.20	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-76 kodlu siyah figürlü krater parçasından alınan örneğin konumu ve örnek.....	69
Şekil 3.21	Analizi yapılan E12-ST30-Lekythos kodlu gözlü vazo parçası.....	70
Şekil 3.22	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-Lekythos kodlu gözlü vazo parçasından alınan örneğin konumu ve örnek.....	70
Şekil 3.23	Analizi yapılan E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçası.....	71
Şekil 3.24	Analizi yapılmak üzere E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramikten alınan örneklerin konumu.....	71
Şekil 3.25	E11-ST16 kodlu seramik parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	72
Şekil 3.26	E11-ST16 kodlu seramik parçasının çekilen FTIR spektrumun 700-1890 cm^{-1} bölgesindeki kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	72
Şekil 3.27	E11-ST16 kodlu seramik parçasının çekilen FTIR spektrumun 475-900 cm^{-1} bölgesindeki kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	73
Şekil 3.28	E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kaba ait seramik parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	73
Şekil 3.29	E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kaba ait seramik parçasının çekilen mikro-Raman spektrumu.....	74
Şekil 3.30	E12-ST25-Kylix kodlu kylix parçasının yan kesit kızıl kahve kısmının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	74
Şekil 3.31	E12-ST25-Kylix kodlu kylix parçasının siyah kısmının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	75
Şekil 3.32	E12-ST25-Kylix kodlu seramik parçasının ana gövde, kızıl kahve kısım ve siyah kısmının çekilen ve üst üste bindirilen FTIR spektrumları.....	75
Şekil 3.33	E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	76
Şekil 3.34	E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumunun 400 – 1800 cm^{-1} bölgesi ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	76
Şekil 3.35	E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen mikro – Raman spektrumu.....	77
Şekil 3.36	E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	77

Şekil 3.37	E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumunun 2700 – 4000 cm ⁻¹ bölgesi ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	78
Şekil 3.38	E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumunun 400 – 2000 cm ⁻¹ bölgesi ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	78
Şekil 3.39	E12-ST30-69 kodlu kyliks parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	79
Şekil 3.40	E12-ST30-70 kodlu kyliks parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	79
Şekil 3.41	E12-ST30-73 kodlu kyliks parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	80
Şekil 3.42	E12-ST30-74 kodlu karkhesion parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	80
Şekil 3.43	E12-ST30-76 kodlu siyah figürlü krater parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	81
Şekil 3.44	E12-ST30-Lekythos kodlu gözlü vazo parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	81
Şekil 3.45	E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçasının kızıl kahve kısmının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	82
Şekil 3.46	E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçasının siyah kısmının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	82
Şekil 3.47	E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçasının siyah kısmının 960 – 400 cm ⁻¹ bölgesinin çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar.....	83
Şekil 3.48	E11-ST16 kodlu seramik parçasının 1300-820 cm ⁻¹ bölgesi için üst üste binen bantların bileşen analizi	84
Şekil 3.49	E11-ST16 kodlu seramik parçasının 410-820 cm ⁻¹ bölgesi için çekilen FTIR spektrumu ve 2. Türev spektrumunda kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar	85

SİMGE LİSTESİ

E : Elektrik alan, enerji

B :Manyetik alan,

λ : Dalgaboyu

ν :Titreşim frekansı

c : Işık hızı

h :Planck sabiti

$\bar{\nu}$:Dalgasayısı

V : Potansiyel enerji

T : Kinetik enerji

H : Hamiltonyen enerji operatörü

μ : İndirgenmiş kütle

ψ : Dalga fonksiyonu

χ_e : Anharmoniklik sabiti

α : Kutuplanma yatkınlığı

μ :Elektrik dipol moment

Q_k : Normal titreşim koordinatı

ϕ :Titreşimsel dalga fonksiyonu

I : Işının şiddeti

T : Geçirgenlik (Transmitans)

A : Soğurma (Absorbans)

KISA ÖZET

Bu çalışmada 12 tarihi seramik parçası titreşimsel spektroskopi yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmanın kapsamını oluşturan seramikler, 1971 yılından beri devam Enez (Ainos) arkeolojik kazısının nekropol alanlarından biri olan Su Terazisi Nekropolü'nden çıkarılmıştır. Kazının bilimsel danışmanlığını yürüten Prof. Dr. Sait BAŞARAN rehberliğinde belirlenen on iki adet seramik örnek Enez (Ainos) Su Terazisi Nekropolü kazısından 2011 ve 2012 sezonunda çıkarılmıştır.

Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı (FTIR) spektroskopisi ve mikro-Raman (μ -Raman) spektroskopisi teknikleri kullanılarak 12 seramik örneğinin moleküler düzeyde içerikleri incelenmiş, pişirilme sıcaklığı ve pişirme atmosferi belirlenmiştir. Buna ek olarak Pişmiş toprak seramiklerin mineral yapısı da belirlenmiştir. Seramiklerin FTIR analizleri sonucunda pişmiş toprak seramiklerin yapısında kil, kalsit (CaCO_3), kuvars (SiO_2), mikroklin (microcline; K-feldspar), illit (kil), albit (albite; Na-feldspar), manyetit (magnetit, Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), diopsit (az miktarda) ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$) ve anataz (TiO_2) minerallerinin varlığı tespit edilmiştir. Seramiklerin flüoresans nedeni ile mikro Raman Spektrumları detaylı kaydedilememiştir. Genellikle pişmiş toprak örnekleri, silikatlar flüoresans özellik gösterirler ve Raman spektrumlarında geniş bir tabi fon (background) verirler. Bununla birlikte seramiklerin pişirilme sıcaklığı ve pişirilme atmosferi ile ilgili bilgi veren bazı karakteristik bantlar tespit edilmiştir. Mikro-Raman Spektrumlarında tespit edilebilen mineraller amorf karbon, hematit, kalsit, kuvars, manyetit ve anatazdır. Anataz, TiO_2 molekülünün düşük sıcaklık polimorfu (polymorphs) olarak bilinir 700-800°C sıcaklığında TiO_2 molekülünün rutil yapısına dönüşür. Spektrumlardaki hematit varlığı sebebiyle pişirme atmosferinin oksitleyici bir ortamda gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Seramik örneklerinin FTIR spektrumlarında en şiddetli bant olan Si – O asimetrik gerilme bandının ayrıntılı analizi sonucunda pişirme sıcaklığının 800 ile 850°C arasında olduğu saptanmıştır. Kızıl kahve rengin hematitten, siyah rengin amorf karbon ve manyetitten ileri geldiği saptanmıştır

ABSTRACT

In this study, 12 historical ceramic pieces were examined by vibrational spectroscopy method. The ceramics that constitute the scope of this study were excavated from the Su Terazisi Necropolis, one of the Necropolis areas of the Enez (Ainos) archaeological excavation, which has been continuing since 1971. Twelf ceramic samples determined under the guidance of Prof. Dr. Sait BAŞARAN who was the scientific advisor of the excavation, were excavated in the 2011 and 2012 seasons of the Enez(Ainos) Su Terazisi Necropolis excavation.

By using Fourier Transformed Infrared (FTIR) spectroscopy and micro-Raman (μ -Raman) spectroscopy techniques, the molecular content of 12 ceramic samples were examined and also firing temperature and firing atmosphere were determined. In addition, the mineral structure of terracotta ceramics has been determined. As a result of FTIR analysis of ceramics, clay, calcite (CaCO_3), quartz (SiO_2), microcline (microcline; K-feldspar), illite (clay), albite (Albite; Na feldspar), magnetite (Fe_3O_4), hematite (Fe_2O_3), diopside (small amount) ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$), anatase (TiO_2) minerals have been detected. Micro Raman Spectra couldn't be recorded in detail due to the fluorescence of ceramics. Usually terracotta samples, silicates show fluorescence properties and give a wide natural background in Raman spectra. However, some characteristic bands that give information about the firing temperature and firing atmosphere of ceramics have been determined. Minerals that can be detected in micro-Raman Spectra are amorphous carbon, hematite, calcite, quartz, magnetite and anatase. Anatase is known as low temperature polymorphs of TiO_2 molecule transforms into rutile structure of TiO_2 molecule at 700-800°C temperature. Due to the presence of hematite in the spectra, it has been concluded that the firing atmosphere were in oxidising atmosphere The firing temperature was determined to be between 800 and 850°C as a result of detailed analysis of the Si- O asymetrical stretching vibration band which is the most strong band in the FTIR spectra of the ceramic samples. It has been determined that the pink color is due to hematite and the black color to amorphous carbon and magnetite.

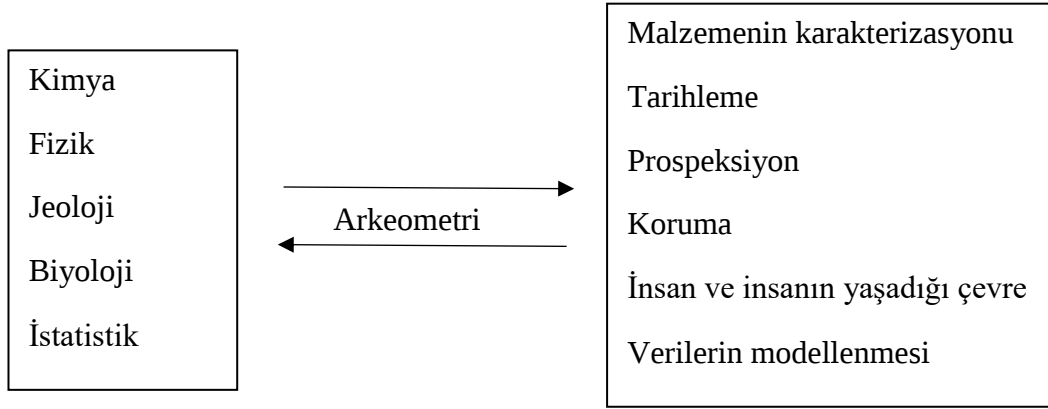
1. GİRİŞ

Arkeometri, tüm insanlığın ortak kültürel mirası olan her türlü arkeolojik buluntunun, çeşitli matematiksel ölçümler ve son teknoloji deneysel analiz yöntemleriyle incelenmesi ve elde edilen verilerin bilimsel olarak değerlendirilmesine dayanan disiplinlerarası bir bilim dalı olarak tanımlanabilir.

Arkeolojinin çok farklı bilim dalları (temel bilimler, istatistik ve mühendislik bilimleri) ile iş birliği yapmasıyla meydana gelen arkeometride, geçmişe dair pek çok bilginin elde edilmesi ve daha iyi (veya doğru) bir şekilde yorumlanabilmesi mümkün olmaktadır. Doğa bilimleri kökenli araştırma yöntemlerinin arkeolojik buluntulara uygulanması çok eskilere dayanmaktadır; ancak bu alandaki gelişmeler son 30-40 yılda ivme kazanmıştır. Günışığına çıkarılan her arkeolojik buluntuda aklımıza gelen başlıca sorular; buluntunun niteliği, ne zaman, nasıl ve nerede üretildiği ve ne amaçla kullanıldığı şeklindedir. Bu karmaşık sorulara arkeolojik yöntemlerle birlikte fen ve doğa bilimleri yöntemlerinin uygulanması yoluyla yanıt bulmak olasıdır. Buluntuların kimyasal ve fiziksel yöntemlerle analizi, mutlak yaşlarının saptanmasına ve hangi malzemeden yapıldığının, kullanılan hammaddenin hangi kaynaktan çıkıp hangi yolları izleyerek nerelere ve ne şekilde ulaştığının belirlenmesine olanak sağlamaktadır [1].

Arkeometride yapılan araştırmaların çeşitliliği o kadar fazladır ki bunları sınıflandırmak oldukça zordur. Bir dizi araştırmacının önerdiği gibi sınıflandırma şu şekilde yapılabilir:

- Malzemenin karakterizasyonu
- Tarihleme
- Prospeksiyon
- Koruma
- İnsan ve insanın yaşadığı çevre ile ilgili çalışmalar
- Verilerin modellenmesi ve bakımı



Şekil 1.1 Arkeometri, bilimsel teknikler ve arkeolojik uygulamalar arasındaki ilişki

Arkeometri, bilimsel teknikler ve arkeolojik uygulamalar arasındaki ilişki Şekil 1.1 de olduğu gibi gösterilebilir. Arkeometri alanındaki önemli gelişmeler yeni bilimsel tekniklerin bulunmasına ve geliştirilmesine dayanmıştır [2]. Yeni bilimsel yöntemlerin geliştirilmesi ve bunların arkeolojik buluntular üzerinde kullanılmasıyla birlikte dünyamızın ve insanlığın geçmişine ve ayrıca gelişimine ait pek çok bilinmeyen açığa çıkacak ve daha çok bilgiye ulaşma imkanımız olacaktır.

Bu çalışmada, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının Su Terazisi Nekropolü kazı alanından 2011 ve 2012 sezonunda gerçekleşen kazılarından elde edilen seramik malzemeler, FTIR ve Raman spektroskopik yöntemleriyle incelenmiş ve yorumlanmıştır. Arkeolojik kazılardan elde edilen seramik parçalarının hamur ve pigmentleri, bilimsel olarak inceleme alanını oluşturmaktadır. Bu çerçevede pişmiş toprağın en önemli özelliği, 400°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta pişirildikten sonra artık eski plastik kil haline dönüştürülememesi, bir başka deyişle kırıldıktan sonra tekrar kullanılamaması ve böylece yok olmayan çöp olarak günümüze kadar kalabilmesi olarak özetlenebilir. Pişmiş toprak içeren kaplar, arkeolojik araştırmalarda en yoğun ve yaygın olarak kullanılan en eski teknoloji ürünüdür. Hamurun yapısı, pişirilme ve biçimlendirilme teknikleri, kap biçimleri ve yüzey görünümleri incelendiğinde, kullanıldıkları devrin toplumlarının gereksinimlerini, ulaştıkları teknolojik aşamaları, zevklerini, farklı toplumların birbiriyle olan ilişkilerini, sosyal yapılaşmalarını, bu toplumların yaşadıkları bölgeyi ve yaşam süreçlerini ortaya koyan en önemli ipuçlarını verir [3].

Seramik arkeometrisinde sıklıkla kullanılan FTIR analizinin çalışma prensibi kırmızı-altı radyasyonun soğurularak incelenen malzemenin kimyasal bağlarındaki titreşimlerin (gerilme, bükülme veya büzülme) belirlenmesi olarak tanımlanabilir. Analiz süresince belirlenen veriler dijital olarak bilgisayar ortamında spektrumların

(geçirim veya soğurma) oluşmasını sağlamakta ve elde edilen bant değerleri (cm^{-1}) seramik içerisindeki minerallerin ne olabileceği hakkında ipuçları vermektedir. Buradaki en önemli nokta her mineralin kendine has kimyasal içeriğe sahip olmasıdır; zira bu farklılıklar analiz esnasında her grup için kendine özgü bir spektrum vermektedir [4]. FTIR spektrumu incelenen seramiğin içerisinde belirlenmiş olan mineraller, seramiğin pişirim sıcaklık aralığı ve pişirme atmosferi hakkında bilgi verir.

Raman spektroskopisi temelde Raman saçılmasını esas alarak geliştirilmiş bir spektroskopik tekniktir. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Arkeolojide Raman spektroskopisi, gerçek ve sahte eserlerin belirlenmesinde, boyalar, pigmentler ve reçinelerin spektroskopik analiziyle arkeolojik ve tarihi ticaret yolları hakkında bilgi edinilmesinde, oyma sanat eserlerinde kullanılan biyolojik malzemelerin tanımlanmasında (örneğin, boynuz, toynak ve kaplumbağa kabuğu) kullanılır [5].

Bu çalışmada genel amaç seramikleri FTIR ve Raman spektroskopik yöntemleriyle incelemek ve karakteristik özelliklerini ortaya koymaktır. Çalışmamızın kuramsal kısmında, kırmızı-altı ve Raman spektroskopisi ile seramik hakkında genel bilgi verilmiştir.

Çalışmamızın deneysel kısmında ise, Arkeolog Sayın Prof. Dr. Sait BAŞARAN' ın izniyle sağlanan ve Enez (Ainos) arkeolojik kazılarında çıkarılan on iki adet seramik parçası tanıtılmaktadır. Kazı bölgelerinden alınan seramik parçalarına belirtilen analiz yöntemleri uygulanmış ve sonuçlarından elde edilen grafik ve şekiller yorumlanmıştır.

Bu tezin son bölümü sonuca ayrılarak yapılan çalışmaların genel değerlendirilmesi verilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Deneysel Yöntem Olarak Spektroskopi

Spektroskopi deneysel bir yöntem olarak şu şekilde kullanılır madde üzerine gönderilen elektromanyetik radyasyon, maddeyi oluşturan atomlar veya moleküller tarafından soğurulabilir, saçılabilir veya yayımlanabilir. Elektromanyetik radyasyon, radyo dalgalarından gama ışınlarına kadar olan oldukça geniş bir dalgaboyu aralığını içerir. Atomlar ve moleküller ise gaz, sıvı veya katı fazda olabileceği gibi katı bir yüzey tarafından soğurulmuş olabilirler [6].

Spektroskopi yöntem olarak oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin Analitik Kimya, Moleküler Biyoloji, Atom ve Molekül Fiziği gibi bilim alanlarında kullanım imkanına sahip olduğu kadar Astrofizikte de kullanılabilme imkanı vardır. Madde ve elektromanyetik dalgaların etkileşiminde maddenin ışıınımı yayması, soğurması, saçması veya saptırması incelenir. Son zamanlarda kütle çekim dalgalarının gözlenmesi için geliştirilen ve geniş çaplı bir fizik deneyi olan Lazer İnterferometre Kütle Çekim Dalga Gözlemevi'nin (LIGO) kayıt altına aldığı kütle çekim dalgaları da spektroskopik bir gözlem olarak değerlendirilebilir.

Spektroskopi, her biri kendi içerisinde oldukça spesifik ve farklı yöntemlere sahip olan pek çok alt disiplini bünyesinde barındıran oldukça geniş bir deneysel yöntemdir. Bu uygulamalar ve teknikler şu şekilde sınıflandırılabilir.

A. Işıınım Enerjisinin türüne göre yapılan sınıflandırmalar:

- Elektromanyetik Işımanın kullanıldığı spektroskopik yöntemler, elektromanyetik spektrumun dalgaboyu bölgesi ile adlandırılır ve mikrodalga, terahertz, kırmızı-altı (IR), yakın kırmızı-altı (NIR), morüstü-görünür (UV-Vis), X ışınları ve gama spektroskopisini içerir.
- Parçacıkların dalga özelliğinden (De Broglie dalgalarından) faydalanılarak uygulanan spektroskopik yöntemler: elektron ve nötron spektroskopisinin her ikisi de bu yönteme örnek olarak verilebilir.
- Akustik spektroskopi, radyasyonlu basınç dalgalarını içeren spektroskopi.
- Dinamik mekanik analiz, katı malzemelere akustik dalgalara benzer şekilde artıp azalan enerji vermekte kullanılabilir.

B. Etkileşim şekline bağlı olarak yapılan sınıflandırmalar [7]:

- *Absorbsiyon spektroskopisi (Soğurma Spektroskopisi)*, Işıma kaynağından gelen enerji, malzeme tarafından emildiğinde absorpsiyon

(soğurma) meydana gelir. Soğurulan ışıının(enerji) miktarının ölçümü madde içerisinden geçen ışıının (enerji) miktarındaki azalmanın ölçülmesiyle gerçekleşir. Bu özellikten faydalanılarak geliştirilen spektroskopik yöntemler, absorpsiyon spektroskopisi olarak adlandırılır.

- *Emisyon Spektroskopisi*, Emisyon madde tarafından ışıma yapılmasıdır. Bir maddenin siyah cisim ışıma spektrumu, maddenin sıcaklığı tarafından belirlenen spontane bir emisyon spektrumudur. Bu özellik atmosferik yayılan ışıının interferometresi gibi bir araçla kırmızı-altı bölgede ölçülebilir [8]. Ayrıca alevler, kıvılcımlar, elektrik arkları gibi enerji kaynakları maddenin ışıma yapması (emisyon) için gerekli enerjiyi sağlayarak indüklemeye yapabileceği gibi flüoresans durumunda olduğu gibi bu indüklemeye elektromanyetik radyasyon tarafından da sağlanabilir.
- *Elastik saçılma ve yansıma spektroskopileri*, materyal tarafından saçılan veya yansıtılan ışıının ne şekilde olduğuna bakılarak yapılır. Kristalografi, proteinlerdeki ve katı kristallerdeki atomların düzenini ve hangi şekilde konumlandıklarını incelemek için X-ışınları ve elektronlar gibi yüksek enerjili radyasyonların kristal içinden geçerken meydana getirdikleri saçılma olayından yararlanır.
- *Empedans spektroskopisi*, empedans, bir ortamın enerjinin iletimini engelleme (direnç) veya yavaşlatma yeteneğidir. Optik uygulamalar için bu kırılma indisi ile karakterize edilir. Dielektrik spektroskopisi empedans spektroskopisine örnek verilebilir.
- *İnelastik (esnek olmayan) saçılma spektroskopileri*, esnek olmayan saçılma olayları, radyasyon ile saçılan radyasyonun dalgaboyunu değiştiren maddeler arasında bir enerji alışverişini içerir. Bu tarz saçılmalara Raman ve Compton saçılmaları örnekler. Bu olaylardan faydalanılan spektroskopik yöntemler esnek olmayan saçılma spektroskopilerine örnekler.
- *Koherent(Coherent) veya rezonans spektroskopik yöntemleri* radyasyon enerjisinin, yayılan alan tarafından sürdürülen tutarlı bir etkileşimde malzemenin iki kuantum durumunu birleştirdiği tekniklerdir. Koherentlik, parçacık çarpışmaları ve enerji transferi gibi diğer etkileşimler tarafından bozulabilir ve bu nedenle sıklıkla yüksek yoğunluklu radyasyonun sürdürülmesi gerekir. Nükleer manyetik

rezonans (NMR) spektroskopisi yaygın olarak kullanılan rezonans yöntemidir ve ultra-hızlı lazer spektroskopisi kırmızı-altı ve görünür spektral bölgelerde de mümkündür.

- *Nükleer spektroskopi*, maddedeki yerel yapıyı, özellikle yoğunlaştırılmış maddeyi, sıvılardaki molekülleri veya dondurulmuş sıvıları ve biyomolekülleri araştırmak için spesifik çekirdeklerin özelliklerini kullanan yöntemlerdir. Gama spektroskopisi ve Mösbauer spektroskopisi örnek verilebilir.

C. Maddenin incelenen özelliğine bağlı olarak spektroskopik yöntemlerin sınıflandırılması:

- *Atomik enerji geçişleri*

Atomik spektroskopi, geliştirilen ilk spektroskopi uygulamasıydı. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, görünür ve ultraviyole ışığı içeren atomik emisyon spektroskopisi bu spektroskopi türüne örnektir. Genellikle atomik spektral çizgiler olarak adlandırılan bu emilim ve emisyonlar, dış kabuk elektronlarının bir enerji seviyesinden diğerine çıkıp tekrar eski seviyelerine geri dönmelerinden kaynaklanmaktadır. Atomlar ayrıca iç kabuk elektronlarının daha üst enerji seviyelerine uyarılmış durumlarına atfedilebilen farklı X-ışını spektrumlarına sahiptir. Farklı elementlerin atomları farklı spektrumlara sahiptir ve bu nedenle atomik spektroskopi, bir numunenin element bileşenlerinin tanımlanmasına ve nicelendirilmesine izin verir. Spektroskop icat ettikten sonra Robert Bunsen ve Gustav Kirchhoff emisyon spektrumlarını gözlemleyerek yeni elementler keşfettiler [9]. Atomik soğurma çizgileri güneş spektrumunda da gözlenir ve bunlar keşfedilişlerinden sonra Fraunhofer çizgileri olarak adlandırılmıştır. Gözlenen Hidrojen spektrumunun kapsamlı bir açıklamasının kuantum mekaniği ile yapılması kuantum mekaniğinin erken bir başarısıdır ve hidrojen spektrumunda gözlemlenen Lamb kaymasını açıklayarak kuantum elektrodinamiğinin gelişmesine yol açmıştır. Görünür ve mor-üstü geçişleri incelemek için modern atomik spektroskopi uygulamaları arasında alev emisyon spektroskopisi, indüktif olarak bağlı plazma atomik emisyon spektroskopisi, mikrodalga kaynaklı plazma spektroskopisi ve kıvılcım veya ark emisyon spektroskopisi bulunur. X-

ışını spektrumlarını inceleme teknikleri arasında X-ışını spektroskopisi ve X-ışını flüoresans spektroskopisi bulunur.

- *Moleküller enerji geçişleri*

Atomların moleküller halinde birleşimi, benzersiz türlerde enerjik durumların yaratılmasına ve dolayısıyla bu durumlar arasında meydana gelen geçişlerin eşsiz spektrumlarının oluşumuna sebep olur. Moleküler spektrumlar, molekülün elektron spin enerji geçişleri durumları (elektron paramanyetik rezonans/ elektron spin rezonans), moleküler dönme(rotasyonlar), moleküler titreşim ve moleküler elektron enerji geçişleri nedeniyle elde edilebilir. Dönmeler atom çekirdeğinin kolektif hareketleridir ve tipik olarak mikrodalga bölgelerinde spektrumlar oluşturur. Dönü (rotasyonel) spektroskopisi ve mikrodalga spektroskopisi eş anlamlıdır. Titreşimler atom çekirdeğinin bağıl hareketleridir ve hem kırmızı-altı hem de Raman spektroskopisi ile incelenir. Elektronik uyarımlar, görünür ve mor-üstü (UV-Vis) spektroskopisi yanı sıra flüoresans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Moleküler spektroskopide yapılan çalışmalar, ilk maserin gelişmesine yol açtı ve lazerin daha sonraki gelişimine katkıda bulundu.

- *Kristaller ve genişletilmiş maddeler*

Atomların veya moleküllerin kristallere veya diğer genişletilmiş formlarla (polimerik yapı) kombinasyonu ek enerjik durumların yaratılmasına yol açar. Bu durumlar çoktur ve bu nedenle yüksek bir durum yoğunluğuna sahiptir. Bu yüksek yoğunluk, spektrumu genellikle daha zayıf ve daha az belirgin, yani daha geniş yapar. Örneğin, siyah cisim ışıması, bir malzeme içindeki atomların ve moleküllerin termal hareketlerinden kaynaklanır. Akustik ve mekanik yanıtlar da ortaklaşa yapılan hareketlerden kaynaklanmaktadır. Yine de saf kristaller farklı spektral geçişlere sahip olabilir ve kristalin yapısal düzeni, gözlenen moleküler spektrumlar üzerinde de bir etkiye sahiptir. Kristallerin düzenli kafes yapısı, X-ışınlarını, elektronları veya nötronları saçarak kristalografik çalışmaların yapılabilmesine olanak sağlar.

- *Çekirdek enerji geçişleri*

Çekirdeklerinde kendi enerji düzeyleri vardır. Özellikle radyoaktif elementlerin çekirdeğindeki protonların fazlalığı sonucunda elektrostatik

itme kuvveti çekirdekleri kararsız yapar. Bu durumda çekirdek alfa, beta parçacığı yayımlayabilir veya parçacık yayımlayacak enerjisi yoksa gama ışını yayımlar. Böylece gama ışını spektrumları gözlenir. Ayrıca çekirdeğin farklı nükleer spin durumlarının enerjilerini bir manyetik alanla ayırabilirsiniz ve bu durum nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin (NMR) temelini oluşturur.

Spektroskopik yöntemlerden bazıları şunlardır;

- Optik spektroskopi
- Atomik absorpsiyon spektroskopisi
- Atomik flüoresans spektroskopisi
- Atomik emisyon spektroskopisi
- Kütle spektroskopisi
- Atomik X-ışını spektroskopisi
- Morötesi- görünür spektroskopi (UV-Vis veya UV/Vis)
- Moleküler luminesans spektroskopisi
- Kırmızı-altı spektroskopisi (IR)
- Raman spektroskopisi
- Elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi (EPR)
- Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) [7].

2.2 Elektromanyetik Dalgalar [10,11]

Dalga, enerjinin madde ortamında veya boşlukta titreşim enerjisi formunda iletilmesi olarak tanımlanabilir. Dalga hareketi, çoğunlukla ortam taneciklerinin yer değişimi olmadan, yani çok az ya da hiç kütle taşınımı olmadan, enerjiyi bir yerden başka bir yere taşır. Dalgalar sabit konumlarda oluşan titreşimlerden oluşurlar ve zamanla nasıl ilerlediğini gösteren bir dalga denklemi ile tanımlanırlar. Bu denklemin matematiksel tanımı dalga çeşidine göre farklılık gösterir.

İki çeşit dalga vardır. Mekanik dalgalar bir ortam aracılığıyla yayılırlar ve deforme edilirler. Deformasyon ile kendini tersine çevirerek eski halindeki güçleri geri getirir. Örneğin, ses dalgaları havada, hava moleküllerinin çarpışarak birbirlerine enerji aktarması yolu ile yayılır. Burada bir yerden diğerine giden hava molekülleri değil, aktarılan enerjidir; hava moleküllerinin çarpışması ile birinden diğerine iletilir. Bu yolla ses dalgası ilerler.

Dalgaların ikinci çeşidi elektromanyetik dalgalardır. Elektromanyetik dalgalar bir ortama ihtiyaç duymazlar. Bunun yerine yüklü parçacıklar tarafından elektrik ve manyetik alanların periyodik titreşimlerinden meydana gelirler ve böylece boşlukta ilerlerler.

Ayrıca kuantum mekaniğinde parçacıkların davranışları dalgalar ile tanımlanır. Titreşimin yönüne bağlı olarak enine dalgalar ve boyuna dalgalar oluşabilir. Yayılma (enerji transferinin yönünde) yönü ve titreşim yönü birbirine dik oluşursa enine dalgalar meydana gelir. Titreşimlerin yönü ve dalganın yayılma yönü birbirine paralel olduğu durumdaysa boyuna dalgalar meydana gelir. Mekanik dalgalar enine ve boyuna olabilirken, bütün elektromanyetik dalgalar enine dalgalardır.

Herhangi bir elektromanyetik dalga bir elektrik alan bileşeni E ve bir manyetik alan bileşeni B'den oluşur. Elektromanyetik dalganın x yönünde hareket ettiği kabul edilirse E₀ ve B₀ sırasıyla elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin genlikleri olmak üzere t zamandaki E ve B aşağıdaki denklemlerle;

$$E = E_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (2.1)$$

$$B = B_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (2.2)$$

ifade edilir. Burada λ ve v sırasıyla ışınının; dalgaboyu ve frekansdır. Elektromanyetik dalgaların boşlukta yayılma hızı ışık hızı olarak bildiğimiz $c = 2,997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 'dır. Dalganın hızı, dalgaboyu ile frekans çarpımına eşittir.

$$c = \lambda v \quad (2.3)$$

Kırmızı-altı ve Raman Spektroskopisinde analizler yapılırken, frekans yerine dalgasayısını kullanmak kolaylık sağlar. Dalgasayısı $\bar{\nu}$ ile gösterecek olursak,

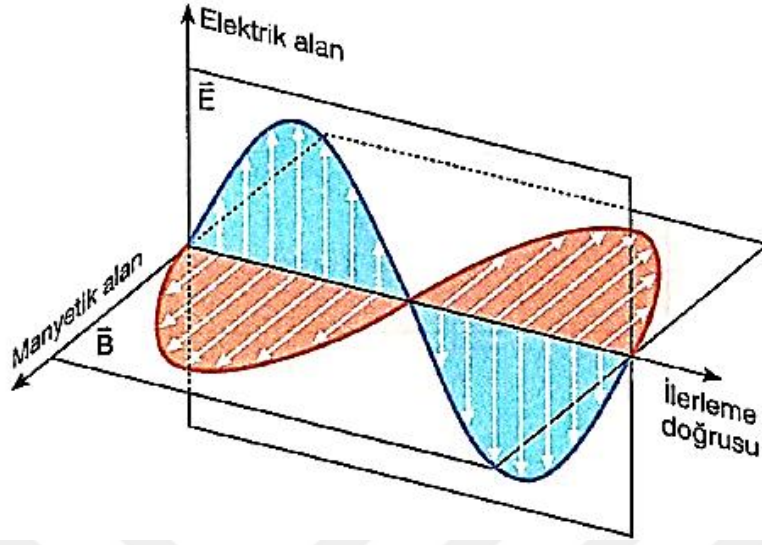
$$\bar{\nu} = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.4)$$

ifadesi yazılabilir. Elektromanyetik ışımının frekans, dalgaboyu, hız ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası olarak incelenebilir. Ancak ışıma enerjisinin soğurulması ve yayılması ile ilgili olayların açıklanmasında, elektromanyetik ışımının dalga kavramı başarılı olmamıştır. Bu nedenle, tanecik görüşü geliştirilmiştir. Bu görüşte, elektromanyetik ışıma, enerjileri frekansıyla orantılı olan ve foton adı verilen parçacıklar ya da dalga paketlerinden oluşmuş olarak ele alınır. Işımanın parçacık özelliğinde, ışıma, bir foton demeti olarak düşünülür ve fotonun enerjisi, denklem (2.3) kullanılarak;

$$E = h\nu, \quad E = hc/\lambda, \quad E = hc\bar{\nu} \quad (2.5)$$

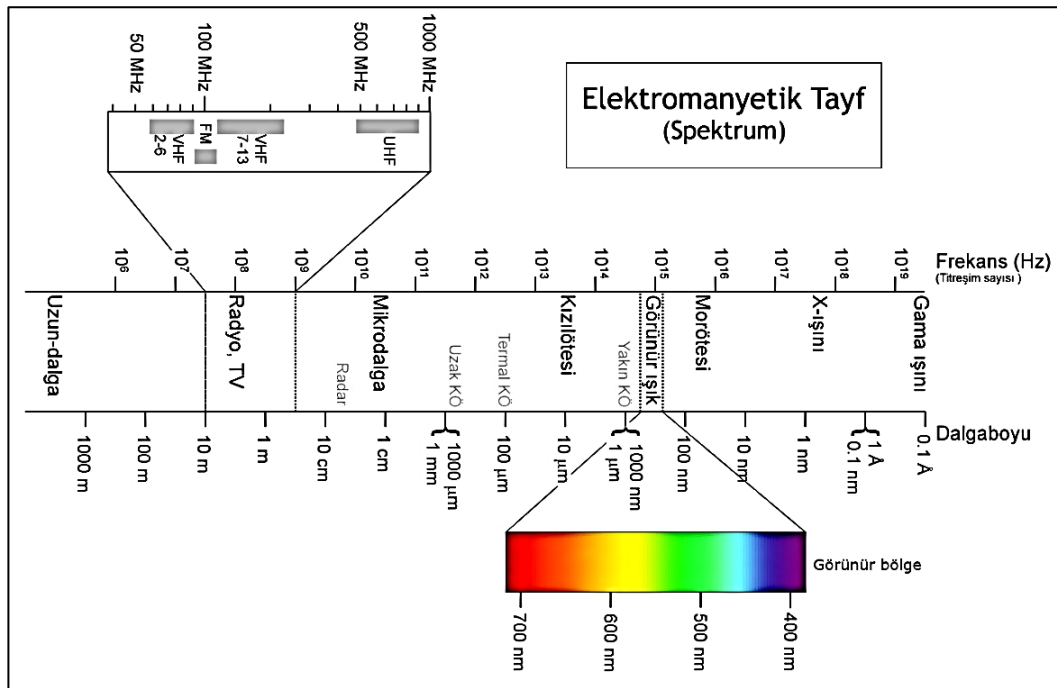
şeklinde yazılabilir. Burada h Planck sabitini göstermektedir.

$$h \approx 6,626069 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \approx 4,13567 \text{ } \mu\text{eV} / \text{GHz}$$



Şekil 2.1 Elektromanyetik Dalga

Elektromanyetik dalganın frekansına ve dalgaboyuna göre sınıflandırılmasıyla elektromanyetik spektrum elde edilir. Bir elektromanyetik spektrumdaki dalgalar en uzun dalgaboyundan en kısa dalgaboyuna göre sıralanırsa; radyo dalgaları, mikrodalga, kırmızı-altı, görünür bölge, mor-üstü, X-ışınları ve gama ışınlarıdır. Elektromanyetik spektrum bölgeleri Şekil 2.2 de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik Spektrum bölgeleri

2.2.1 Gama Işınları

Gama ışınları, elektromanyetik spektrumun en fazla enerjiye ve en kısa dalgaboyuna sahip olduğu kısmına karşılık gelen bölgesidir. Radyoaktif çekirdekler tarafından nükleer tepkimeler sonucunda yayılırlar. 10^{-10} m'den 10^{-14} m'ye kadar dalga boylarına ve 3.10^{18} Hz'den 3.10^{22} Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu ışınlar, çok girici olduklarından canlı dokular tarafından soğurulunca dokuya zarar verirler. Bu ışınlarla çalışanlar kurşun tabaka gibi soğurucularla korunmalıdırlar. Bu dalgalar, radyoaktif atomlar veya nükleer patlamalar sonucu oluşmaktadır. Gama ışınları canlı hücreleri öldürebilir. Bu özelliği tıpta, kanserli hücreleri öldürmek için tedavi amaçlı kullanılmaktadır.

Uyarılmış bir durumdaki çekirdek taban durumuna geçerken gama ışıması yapar. Bu gama ışıması spektrumuna bakılarak bu geçişler hakkında ve dolayısıyla çekirdek hakkında bilgi edinilebilir. Bu geçişlerde çekirdek, çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir.

2.2.2 X Işınları

10^{-9} m'den 6.10^{-12} m'ye kadar dalga boylarına ve 3.10^{17} Hz'den 5.10^{19} Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Dalga boylarından daha ziyade enerjileri ile temsil edilmektedirler. X-ışınlarının parçacıksı (kuantum) karakteri onların dalga karakterinden daha baskındır. Elektromanyetik spektrumun bu bölgesi 1895'de W. Röntgen tarafından, katot ışınları incelenirken keşfedilmiştir.

X-ışınları yaygın olarak X-ışını tüplerinde ve son zamanlarda büyük hızlandırıcılarda üretilmektedirler. Bunlar, özellikle madde içine girme özellikleri bakımından kullanılırlar. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde; kristal yapı incelemelerinde de kullanılırlar. Çünkü X-ışınlarının dalga boyları kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık ($=1 \text{ Å}$) boyutundadır.

Bir X-ışınları demeti saydam olmayan bir cisimden geçerken, yavaş yavaş enerjisini bırakır. Soğurulan enerji geçilen kalınlıkla artar; enerji kaybı, ışınların dalgaboyunun (dalgaboyu kısa ışınlar daha çok nüfuz edebilir) ve geçilen elementin atom numarasının küpü ile (ağır elementler daha çok enerji yutar) doğru orantılıdır.

Eğer söz konusu elementin soğurma spektrumu incelenirse dalgaboyunun bazı değerleri için ani değişimlere uğradığı görülür. Bu özel değerler, atom çekirdeğini çevreleyen farklı elektronların enerji seviyeleri ile ilgilidir. Bu sebeple X-ışınlarının spektrumları incelenerek atomların yapısı kesinlikle tespit edilebilir. Canlı dokulara

zarar verdiğinden X-ışınlarına gereksiz yere hedef olmamak gerekir. Kurşun levhalarca tutulabilirler.

Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları, atom veya moleküllerin iç kabuk orbitallerinde yerleşen elektronların uyarılmasını sağlar. Bu bölgedeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi adını alır.

2.2.3 Mor-üstü (Morötesi, Ultraviyole, UV) Işıklar

$3,8 \cdot 10^{-7}$ m'den $6 \cdot 10^{-10}$ m'ye kadar dalga boylarına ve $8 \cdot 10^{14}$ Hz'den $3 \cdot 10^{17}$ Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu dalgalar, atomların dış kabuklarında yerleşen elektronların uyarılmasıyla ve moleküllerin elektronik geçişlerinde oluşur. Güneş, oldukça güçlü mor-üstü ışın kaynağıdır. Güneşin mor-üstü ışınları atmosferin üst katmanlarındaki atomlarla etkileşir, çok sayıda iyon üretilir. Yaklaşık 80 km'den yukarıdaki iyonize haldeki katmana bu nedenle iyonosfer denir.

Mikroorganizmalar mor-üstü ışınları soğurduklarında parçalanırlar. Bu nedenle, mor-üstü ışınlar tıpta sterilizasyon işleminde kullanılır. Yayılmış oldukları mor-üstü ışınlarının incelenmesiyle yıldızlar ve galaksiler hakkında çeşitli bilgiler edinilir.

Bu bölgede, atom veya moleküle ait olan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi esastır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü elektron spektroskopisi adını alır. Bu spektroskopi dalı, molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasında olan geçişlere dayanır.

2.2.4 Görünür Işık

Gözün retinasının duyarlı olduğu dalga boylarıyla sınırlanan oldukça dar aralıkta bulunurlar. Elektromanyetik dalganın sadece çıplak gözle görülebilen kısmına karşılık gelen bu dalgalar $7,8 \cdot 10^{-7}$ m'den $3,8 \cdot 10^{-7}$ m'ye kadar dalga boylarına ve $4 \cdot 10^{14}$ Hz'den $8 \cdot 10^{14}$ Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Işık; elektronların, atom ve moleküllerin içindeki hareketleri sonucu üretilir. Işığın gözde oluşturduğu renk adı verilen çeşitli duyumlar, elektromanyetik dalganın frekans ve dalgaboyuna bağlıdır.

2.2.5 Kırmızı-altı (Infrared, IR) Işıkları

10^{-3} m'den $7,8 \cdot 10^{-7}$ m'ye kadar dalga boylarına ve $3 \cdot 10^{11}$ Hz'den $4 \cdot 10^{14}$ Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu bölge üçe ayrılır; 10^{-3} m'den $3 \cdot 10^{-5}$ m'e uzak kırmızı-altı, $3 \cdot 10^{-5}$ m'den $3 \cdot 10^{-6}$ m'ye orta kırmızı-altı, $3 \cdot 10^{-6}$ m'den $7,8 \cdot 10^{-7}$ m'ye yakın

kırmızı-altı adı verilir. Bu dalgalar, moleküller ve sıcak cisimler tarafından üretilir. Endüstri, tıp, astronomi vb. alanlarda sıklıkla kullanılırlar.

Uzak kırmızı-altı dalgaları ısısal özelliğe sahiptir. Diğer bir ifadeyle kırmızı-altı ışınımının bu özelliğiyle ısı biçiminde günlük hayatımızda sürekli olarak karşılaşırız. Güneşten, bir ateşten, bir radyatörden veya yaya kaldırımından hissettiğimiz sıcaklık kırmızı-altı ışınımıdır. Çok kısa yakın kırmızı-altı dalgaları ise TV uzaktan kumanda sistemlerinde kullanılmaktadır.

Kırmızı-altı bölgedeki ışınımın temel nedeni ısı ışıması olup, her madde içinde bulunduğu ortamda kırmızı-altı bölgede ışıma yapmaktadır. Bir cisim görünür bölge ışığı yaymak için yeterli sıcaklığa sahip değilse enerjisinin çoğunu kırmızı-altı ışınımı olarak yayacaktır. İnsan ve hayvan vücutlarının kırmızı-altı ışınları yayımlaması yanında, Dünya, Güneş, yıldız ve galaksiler gibi uzak cisimler de kırmızı-altı ışınları yayımlamaktadırlar.

Kırmızı-altı spektroskopisi; uygun frekans aralığında soğurma ile molekül bağlarının ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişmeye neden olan titreşimlerin incelenmesi mantığıyla çalışır. Moleküllerin kırmızı-altı ışığını soğurmasıyla titreşim ve dönme enerjisi seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Kırmızı-altı spektroskopisi, dalgaboyuna, frekansa ve dalgasayılarına göre yakın, orta, uzak kırmızı-altı bölge olmak üzere üç kısma ayrılır.

Bu bölgeler;

Yakın kırmızı-altı bölge (near infrared): 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalgasayısı aralığındadır. Titreşimsel üst ton geçişleri bu bölgede gözlenir.

Orta kırmızı-altı bölge (middle infrared): 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} dalgasayısı aralığındadır. Moleküllerin temel titreşimsel geçişleri bu bölgede gözlenmektedir.

Uzak kırmızı-altı bölge (far infrared): 200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalgasayısı aralığındadır. Moleküllerin dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişler ve örgü titreşimlerine ait uyarılmalar bu bölgede gözlenir.

2.2.6 Mikro Dalga Işınları

Mikrodalga bölgesi UHF (ultra high frequency) adı ile de bilinir. Mikro dalga ışınımın $0,3\text{ m}$ 'den 10^{-3} m 'ye kadar dalga boylarına ve 10^9 Hz 'den 3.10^{11} Hz 'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu dalgalar, atomik ve moleküler yapının ayrıntılarının

çözümlemesinde olduğu kadar, radarlar ve diğer iletişim sistemlerinde de kullanılırlar. Mikro dalgaların kendileri de elektronik aygıtlar tarafından üretilir.

Mikrodalga bölgesi moleküllerin dönme enerji geçişlerinin incelendiği bölgedir. Moleküllerin dönme enerjileri seviyeleri arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. Ayrıca bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler de bu bölgede incelenir (Elektron Paramanyetik Rezonans).

2.2.7 Radyo Dalgaları

Birkaç km'den 0,3 m'ye kadar dalga boylarına ve birkaç Hz'den 109 Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. TV ve radyo yayın sistemlerinde kullanılan bu dalgalar, titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aygıtlar tarafından üretilirler.

Çekirdek spin geçişleri sırasında radyo dalgaları meydana gelir. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans (NQR) olayları bu bölgede gerçekleşir.

2.3 Molekül Enerjisi [12, 16, 17]

Bir molekül, negatif yüklü elektron bulutu ile çevrili pozitif yüklü atom çekirdeklerinin bir bileşimidir. Molekülün kararlılığı, çekirdeklerin ve elektronların çekici ve itici kuvvetleri arasındaki dengeden kaynaklanır. Bir molekül, bu etkileşen kuvvetlerden kaynaklanan toplam enerji ile karakterize edilir. Atomlarda olduğu gibi bir molekülün izin verilen enerji durumları da kesikli başka bir ifadeyle kuantumludur. Moleküler spektrumlar, moleküllerin kuantize bir enerji durumundan diğerine değiştiği için elektromanyetik radyasyonun emiliminden veya yayımlanmasından kaynaklanır. İlgili mekanizmalar atomlar için gözlemlenenlere benzer, ancak daha karmaşıktır. Moleküler spektrumlarda gözlenen bu ekstra farklılıklar, çeşitli çekirdeklerin birbirleriyle etkileşmesinden ayrıca elektronlarla etkileşmesinden ve tek atomlarda olmayan diğer olgularla etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Moleküler spektrumları analiz etmek için moleküllerin farklı hareket ve enerjilerden gelen tüm katkıların etkilerini aynı anda düşünmek gerekir. Bununla birlikte, temel bir anlayış geliştirmek için öncelikle çeşitli faktörleri ayrı ayrı düşünmek en iyisidir.

Bir molekülün toplam enerjisini Hamiltonyen enerji operatörünü kullanarak ifade edebiliriz.

$$H_{molekül} = H_{serbest molekül} + V_{ortam} \quad (2.6)$$

Pratik olarak serbest molekül; bulunduğu ortamla hiç etkileşmeyen ya da çok az düzeyde etkileşimi olandır. O halde $H_{serbest\ molekül}$ de içinde bulunduğu ortamla etkileşmeyen molekül için toplam enerjiyi ifade eden Hamiltonyen enerji operatörüdür. V_{ortam} ise bir molekülün içinde bulunduğu ortamdaki atom grupları veya molekülleriyle olan etkileşimi ifade eder.

T kinetik enerji, V potansiyel enerji olmak üzere enerji operatörü;

$$H=T + V \quad (2.7)$$

(2.7) ifadesinde de görüldüğü gibi bir molekülün toplam enerjisini yazabilmek için sistemdeki bütün parçacıkların toplam kinetik ve potansiyel enerjilerinin ayrıca molekülün ortamda bulunan diğer tüm moleküller ve parçacıklarla oluşturacağı etkileşimlere ait potansiyel enerjileri bilinmelidir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı; Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilkidir. Born-Oppenheimer yaklaşımı, genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirir. Bir protonun (dolayısıyla çekirdeğin) kütlesi, bir elektronun kütlesinden bin kat daha büyük olduğu için bu yaklaşımı yapmak uygundur. Çekirdek, elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu nedenle bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil de çekirdeklerin konumuna bağlıdır. Diğer bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir.

Moleküler sistem için Hamiltonyen aşağıdaki gibidir;

$$H = T_{elek}(\vec{r}) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (2.8)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin verir. Bu nedenle çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltonyen oluşturabiliriz.

$$H_{elek} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elek} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elek} \sum_1^{çek} \left(\frac{Z_1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^{elek} \sum_{j(0)}^{elek} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_1^{çek} \sum_{j(0)}^{çek} \left(\frac{Z_1 Z_j}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_j|} \right) \quad (2.9)$$

(Atomik birimleri kullandığımız için temel fiziksel sabitler yok olmuştur.)

Bu Hamiltonyen daha sonra sabit çekirdek alanı içinde elektronların hareketini gösteren Schrödinger denkleminde kullanılır.

$$H_{elek} \psi_{elek}(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_{elek}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemin çözümü bize etkin elektronik enerji olarak E_e 'yi verir. Nükleer kinetik enerji terimleri ihmal edilse de Born-Oppenheimer yaklaşımı, elektronik enerjiyi belirlerken çekirdeklerin konumlarındaki değişimi hala hesaba katar ve sonuçta ortaya çıkan elektronik dalga fonksiyonu, nükleer konumlara (R 'ye) bağlıdır

E_e ayrıca; nükleer Hamiltonyen için, etkin potansiyel gibi kullanılır.

$$H_{çek} = T_{çek}(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (2.11)$$

Bu Hamiltonyen, nükleer hareket için Schrödinger denkleminde kullanılır ve çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyelerini ifade eder. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisini aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$E = E_{elektron} + E_{çekirdek}. \quad (2.12)$$

Molekülün toplam enerjisi elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılarak gösterilebilir. Molekülün çekirdek enerjisini de öteleme, dönü ve titreşim olarak üçe ayırabileceğimizi daha önce belirtmiştik. Öteleme enerjisi kuantumlu değildir, çünkü molekül herhangi bir hızla hareket edebilir. Bu yüzden ihmal edilebilir. Titreşim enerji seviyeleri aralığı, dönü enerji seviyeleri aralığının 1000 katı olduğu için titreşim-dönü enerjileri etkileşimleri ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdek enerjisini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$E_{çekirdek} = E_{titreşim} + E_{dönü} \quad (2.13)$$

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisini şu şekilde yazabiliriz.

$$E_{Toplam} = E_{Elektronik} + E_{Titreşim} + E_{Dönme} \quad (2.14)$$

2.3.1 İki Atomlu Moleküllerin Enerjisi

2.3.1.1 Harmonik Titreşici Modeli [10,14]

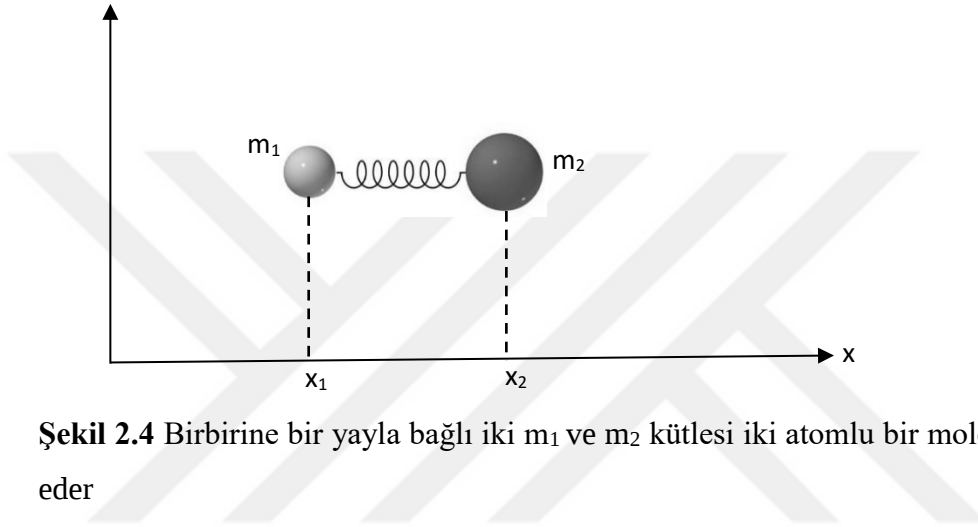
İki atomlu bir molekülün titreşim hareketi klasik mekanik görüş altında harmonik titreşici yaklaşımı ile modellenebilir. İki atom bir araya getirildiğinde her iki atomun pozitif yüklü çekirdekleri arasında ve negatif yüklü elektron bulutları arasında bir itme, diğer yandan da bir atomun çekirdeği ile diğerinin elektronları arasında tam tersi bir çekme söz konusudur. Bu kuvvetlerin dengelendiği ve bütün sistemin toplam enerjisinin minimum olduğu ortalama bir çekirdekler arası uzaklıkta bağ yapıp birleşirler ve molekülü oluştururlar. Minimum enerjide çekirdekler arası denge

uzaklığı $r_{eş}$ ya da daha basit olarak bağın uzaklığı olarak adlandırılır. Bu bağın büzülmesi ya da uzaması Hooke yasasına uyan ideal bir yayın titreşimine benzetilebilir. Bu durumda; Hooke Yasası ve Newton'un İkinci Kanunu ışığında incelenir.

$$F = - kx \quad (2.15)$$

Burada; F: Geri çağırıcı kuvvet, k: Kuvvet sabiti, x: Denge konumundan uzaklıktır.

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2.16)$$



Şekil 2.4 Birbirine bir yayla bağlı iki m_1 ve m_2 kütlesi iki atomlu bir molekülü temsil eder

ℓ_0 miktarı kadar uzayan bir yayda iki atomlu harmonik titreşicinin hareket denklemleri

$$m_1 \frac{d^2x_1}{dt^2} = k(x_2 - x_1 - \ell_0) \quad (2.17)$$

$$m_2 \frac{d^2x_2}{dt^2} = -k(x_2 - x_1 - \ell_0) \quad (2.18)$$

dir. Burada $x_2 - x_1 > \ell_0$ olduğunda yay uzatılmış olduğundan m_1 'e etkiyen kuvvet sağa doğru ve m_2 'ye etkiyen kuvvet ise sola doğrudur. Bu nedenle denklem (2.17) deki kuvvetin işareti pozitif, denklem (2.18) deki ise negatiftir. Denklem (2.17) ve denklem (2.18) i toplarsak

$$\frac{d^2}{dt^2} (m_1x_1 + m_2x_2) = 0 \quad (2.19)$$

elde ederiz. Kütle merkezinin koordinatı

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{M} \quad (2.20)$$

biçiminde yazalım. Burada $M=m_1+m_2$ dir. Bu durumda (2.19) denklemi

$$M \frac{d^2 X}{dt^2} = 0 \quad (2.21)$$

olur. Denklem (2.17)' yi m_1 'e, denklem (2.18)'i m_2 'ye bölüp bu iki denklemi toplarsak

$$\frac{d^2}{dt^2} (x_2 - x_1) = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (x_2 - x_1 - \ell_0) \quad (2.22)$$

elde ederiz. Burada

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} = \frac{1}{\mu} \quad (2.23)$$

dir. Ayrıca $x = x_2 - x_1 - \ell_0$ yazılırsa μ indirgenmiş kütlesinin

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \quad (2.24)$$

denklemini sağladığı görülür. Bu denklem μ dışında bir atomlu harmonik titreşici denkleminin aynısıdır. Bu durumda bir atomlu harmonik titreşici denkleminin çözümleri (2.24) denklemi içinde geçerlidir. Tek fark kütle yerine μ indirgenmiş kütle kullanılır.

Bir atomlu harmonik titreşicinin titreşim kipinin frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.25)$$

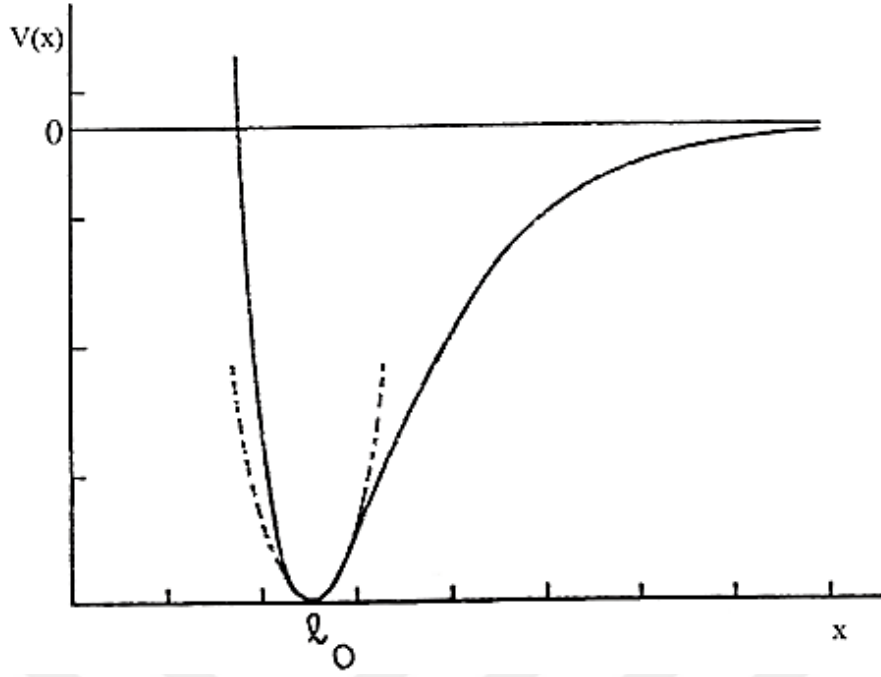
dir. İki atomlu harmonik titreşicinin titreşim kipinin frekansını bulmak için (2.25) denkleminde m yerine indirgenmiş kütle μ yazarız.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.26)$$

Bir atomlu harmonik titreşicinin potansiyel enerjisi ifadesi aşağıdaki gibidir,

$$V = - \int \vec{F} dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.27)$$

İki atomlu bir molekülde çekirdekler arasındaki potansiyel enerji Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Burada potansiyel enerji eğrisinin oldukça asimetric yapıda olduğu ve potansiyelin denge durumu $x=\ell_0$ da sıfır olduğu görülmektedir. Potansiyel enerjinin sıfır olduğu düzey ile minimum olduğu düzey arasındaki enerji farkı bağ enerjisidir.



Şekil 2.5 İki atomlu bir molekülde çekirdekler arası uzaklığa göre potansiyelin değişimi

İki atomlu bir molekül için harmonik titreşici modeli ile verilen ve şekilde kesikli çizgi ile gösterilen potansiyel enerji eğrisine karşılık gelen ifade;

$$V = \frac{1}{2}k(x - \ell_0)^2 \quad (2.28)$$

e karşılık gelmektedir. Bu durumda iki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisinin minimumu dolaylarında, yani denge konumunun yakınlarında, $(x - \ell_0)$ ' ın küçük değerlerinde harmonik titreşici gibi ele alınabilir.

Potansiyel enerji $x = \ell_0$ etrafında Taylor serisine açılırsa ilk birkaç terim

$$V(x) = V(\ell_0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=\ell_0} (x - \ell_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=\ell_0} (x - \ell_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_{x=\ell_0} (x - \ell_0)^3 + \dots \quad (2.29)$$

şeklinde yazılabilir. Burada birinci terim enerjinin sıfır alındığı yere bağlıdır. Ya (ℓ_0) 'ı sıfır alır $V(x)$ 'i bu durumla ilişkilendiririz ya da $V(\ell_0)$ 'ı sol tarafa geçirir. Sadece $\Delta V(x) = V(x) - V(\ell_0)$ 'ı göz önüne alırız. Denklem (2.29) un ikinci terimi $\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=\ell_0}$ dir ve bu terim

V nin minimum değerine karşılık geldiğinden $x=\ell_0$ 'a sıfırdır. Aslında $\frac{dV}{dx}$ iki parçacığa etki eden kuvvet olduğundan $x=\ell_0$ 'da parçacıklar hiçbir kuvvet etki etmediği sonucu çıkar.

Şimdi $\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=l_0}$ 'ı k ile $\left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_{x=l_0}$ 'ı θ ile gösterirsek

$$\Delta V(x) = \frac{1}{2}k(x - l_0)^2 + \frac{1}{6}\theta(x - l_0)^3 + \dots \quad (2.30)$$

elde ederiz. Eğer problemi küçük yer değiştirmelerle sınırlandırırsak o zaman x küçük olacağından denklem (2.30) deki kareli terimden başkalarını ihmal edebiliriz ve $\Delta V(x)$ 'i harmonik titreşici ile temsil edebiliriz.

$$\Delta V(x) = \frac{1}{2}k(x - \ell_0)^2 \quad (2.31)$$

Harmonik titreşicinin Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.32)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right]\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.33)$$

denklemleri düzenlersek

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - \frac{1}{2}kx^2\right]\psi(x) = 0 \quad (2.34)$$

Bu diferansiyel denklemin çözümü yapılrısa dalga fonksiyonu

$$\psi_n(x) = \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} H_n\left(\alpha^{1/2} x\right) e^{-\alpha x^2/2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.35)$$

olarak bulunur. Burada $\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2}$, H_n ise Hermite polinomudur. Denklemin çözümünden elde edilen enerji

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2.36)$$

olarak bulunur. $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ olup bir kuantum sayıdır ve pozitif değerler alır. ν ise titreşim frekansıdır.

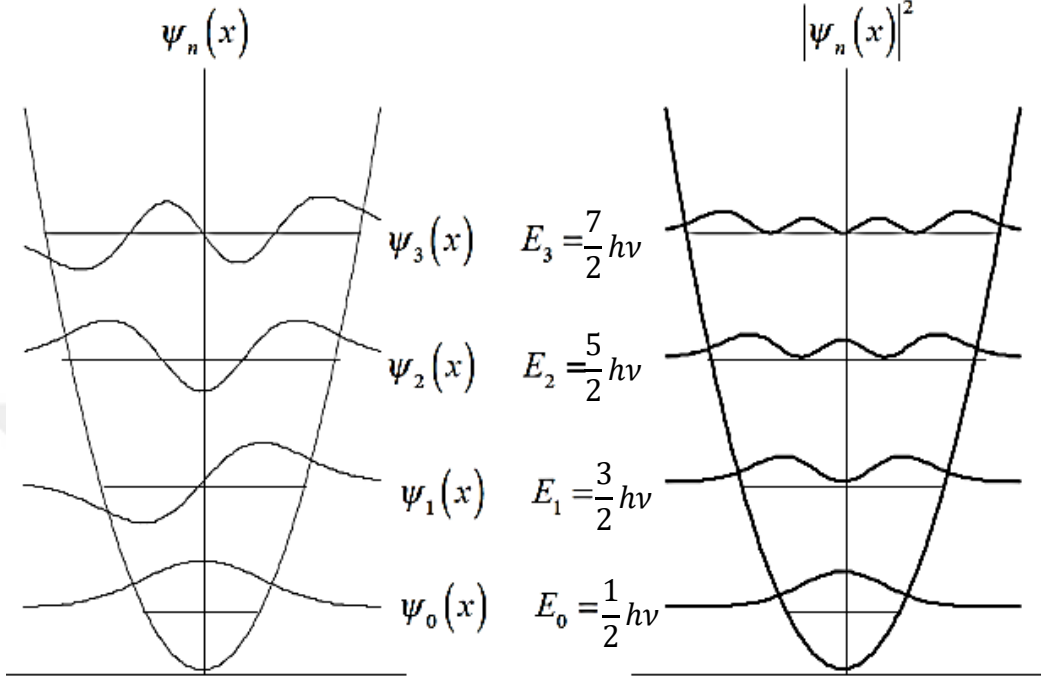
$$n = 0 \text{ ise } E_0 = \frac{1}{2}h\nu$$

$$n = 1 \text{ ise } E_1 = \frac{3}{2}h\nu$$

$$n = 2 \text{ ise } E_2 = \frac{5}{2}h\nu$$

$$n = 3 \text{ ise } E_3 = \frac{7}{2}h\nu$$

$n = 0$ iken $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ olması enerjisi sıfır (en düşük) olsa bile titreşmeye devam ettiğini gösterir. Şekil 2.6’da harmonik titreşicinin ilk birkaç dalga fonksiyonu ve bunlara karşılık gelen olasılık yoğunlukları gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Harmonik titreşicinin ilk birkaç dalga fonksiyonu ve bunlara karşılık gelen olasılık yoğunlukları

Harmonik yaklaşıklıkta enerji seviyeleri aralığı birbirine eşit olup $h\nu$ kadardır. Aslında bu yaklaşıklıkta bir hata bulunur. Kuyu sonsuz (∞) olup moleküllerin buradan çıkmaları mümkün değildir. O halde bu yaklaşıklık molekülün gerçek titreşim enerji seviyelerini göstermez. Ayrıca $\Delta v = \pm 1$ olan geçişler izinlidir.

2.3.1.2 Anharmonik Titreşici Modeli [14,18,19]

Gerçek bir molekül basit harmonik hareket kanunlarına tam olarak uymaz. Elastik olmasına rağmen, gerçek kimyasal bağlar Hooke kanununa uyacak kadar homojen yapıda değildir (atomlar arasındaki bağ çok fazla gerilirse öyle bir noktaya gelir ki bağ kırılabilir ve bu durumda molekül ayrışabilir). Yani küçük sıkışma ve gerilmeler için bağ tam olarak elastik alınabilir.

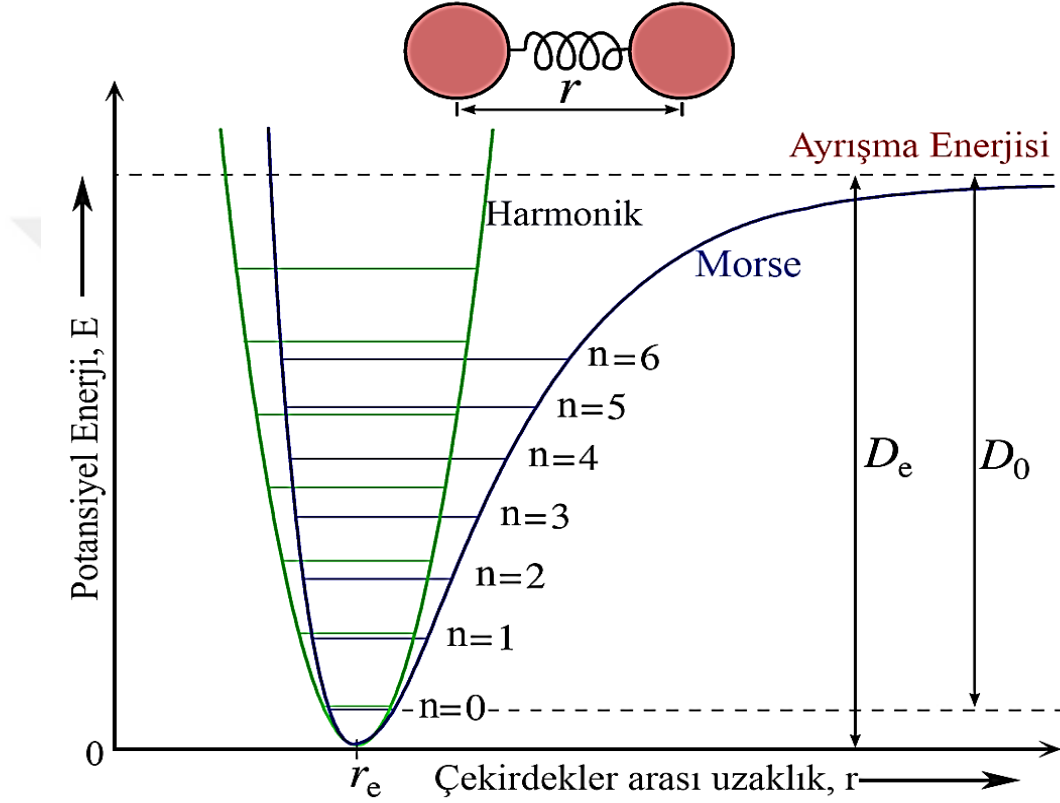
Fakat daha büyük genlikler için ideal basit harmonik parabol (noktalı) ile birlikte enerji eğrisi Şekil 2.7’deki mavi renkli çizgide olduğu gibidir. İyi bir yaklaşımla bu eğriye tam olarak uyan saf formüsel ifade P.M.Morse tarafından bulunmuştur ve Morse fonksiyonu olarak adlandırılmıştır.

$$E = D_e [1 - \exp\{a(r_{es} - r)\}]^2 \quad (2.37)$$

a belirli bir molekül için bir sabit, D_e ise ayrışma enerjisidir. Artık molekülü ayrıştırıp, bağı kırabiliyoruz demektir. Anharmonik yaklaşıklık kullanılarak elde edilen enerji

$$E_{tit} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu\chi_e \quad (2.38)$$

olup, χ_e anharmonik bir sabittir. İfadede görüldüğü gibi enerji ifadesinde harmonik titreşiciye ek olarak her bir düzeye ikinci terim gibi bir fark gelir.



Şekil 2.7 Anharmonik titreşici yaklaşımı ile iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri

Harmonik titreşici yaklaşımından farklı olarak anharmonik titreşici yaklaşımı altında $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ geçişleri de izinlidir. Bu yaklaşım altında molekülün titreşim enerji düzeyleri daha doğru biçimde belirlenebilmektedir. Anharmonik yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gitgide azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir.

2.4 Moleküler Spektroskopi [12,15]

Spektroskopi elektromanyetik dalga paketlerinin (fotonların) gaz, sıvı veya katı fazda bulunan madde ortamındaki atomlar veya moleküller tarafından emilme,

yayımlanma veya saçılma olaylarını temel alan bilim alanıdır. Spektrumun insan gözü ile görülebilen bölgesinde yerleşen elektromanyetik dalgalar (ışınım) ışık olarak adlandırılır. Işık, spektrumun diğer bölgelerinde yerleşenlerle birlikte genel olarak elektromanyetik ışıyım (radyasyon) olarak tanımlanır. Spektroskopi, kuantum mekaniğinin gelişiminde önemli bir rol oynamıştır ve moleküllerin özelliklerini ve spektroskopik deneylerin sonuçlarını anlamak için gereklidir. Böylece bizi kuantum mekaniği ile ilgili kavramlara ve moleküler özelliklerin kuantum mekaniksel ifadelerine ulaştırarak teoriyi daha da somutlaştırıp matematiksel yaparak önemli bir kilometre taşı vazifesi görür.

Moleküler spektroskopi, moleküllerin kuantize enerji düzeyleri (elektronik, titreşim ve dönü düzeyleri) arasındaki geçişlerde soğrulan ya da yayımlanan elektromanyetik ışıyımları inceleyen spektroskopi alanıdır. Moleküler spektrumları analiz etmek için moleküllerin farklı hareket ve enerjilerden gelen tüm katkılarının etkilerini aynı anda hesaba katmak gerekir. Ancak ilk olarak farklı faktörleri ayrı ayrı düşünmek en kullanışlı yöntemdir.

Gözlenen moleküler spektrumlara katkıda bulunan iki ana etkileşim vardır. Birinci etkileşim molekülün çekirdeklerinin konumlarında meydana gelen değişikliklerin etkisiyle birlikte çekirdekler ve elektronlar arasında oluşan itme ve çekme kuvvetlerini içerir. Diğer ise nükleer manyetik dipol moment ve elektriksel dipol momentlerin, elektronlarla ve hepsinin birbirleriyle etkileşimlerini kapsar.

Molekülün enerjisini belirleyen faktörler büyüklük sırasına göre elektronik enerji, titreşim enerjisi ve dönme enerjisidir. Bir moleküldeki elektronlar, öncelikle kendi hareketleri sebebiyle kinetik enerjiye sahiptir. Ayrıca pozitif çekirdeklerle aralarında oluşan elektrostatik çekim kuvveti ve diğer elektronlarla aralarında oluşan elektrostatik itme etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerjileri nedeniyle de kinetik enerjiye sahiptirler. Bu iki enerji, pozitif çekirdeklerin karşılıklı elektrostatik itme kuvvetinden kaynaklanan potansiyel enerji ile birlikte, bir molekülün elektronik enerjisini oluşturur. Moleküller bulundukları konumda sabit durmazlar. Çekirdeklerin molekülün sınırları içindeki hareketi titreşim enerjisi seviyelerine yol açar. Özellikle gaz fazındayken hepsi birbirinden bağımsız olduklarında moleküller serbest dönme hareketi yapabilirler ve bunun sonucunda kuantize miktarlarda dönme enerjisine sahip olabilirler. Teoride moleküllerin uzayda öteleme hareketi enerjisi de kesiklidir (kuantizedir), ancak pratikte kuantum etkileri o kadar küçüktür ki gözlemlenemez ve

hareket sürekli görünür. Bu yüzden molekülün enerji hesabı yapılırken sıfır alınır. Tüm bunların sonucunda molekülün enerjisi daha önce Denklem 2.14 de belirtildiği gibi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre aşağıdaki gibi tanımlanır.

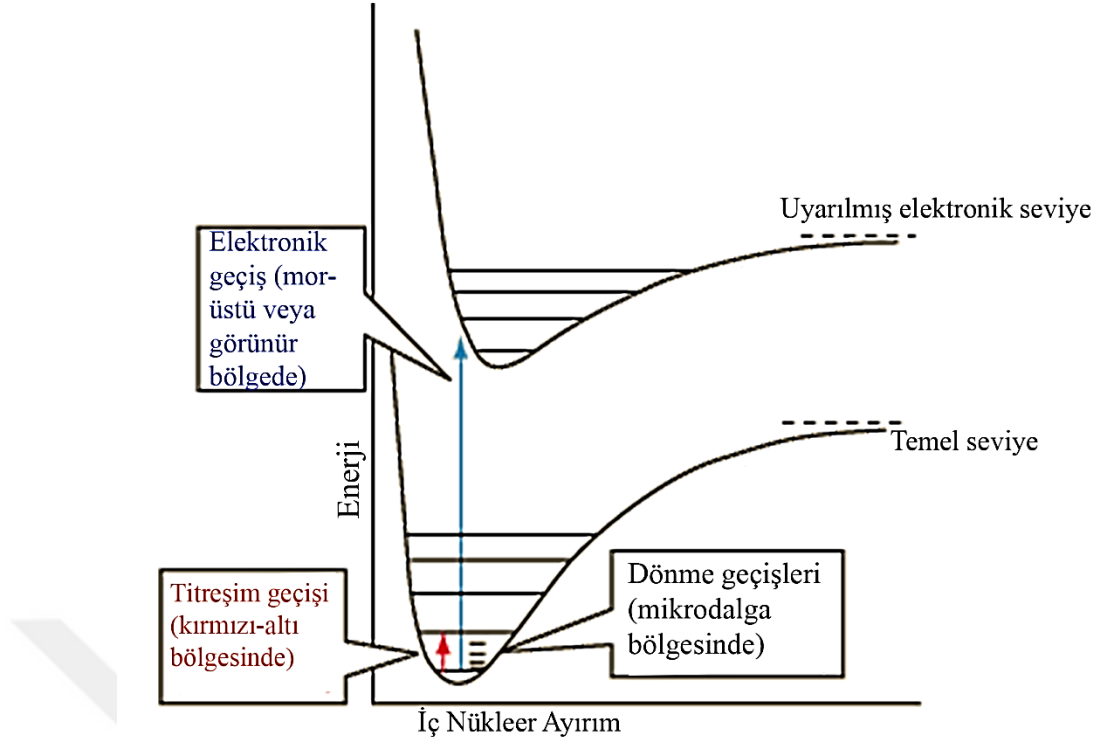
$$E_{\text{Toplam}} = E_{\text{Elektronik}} + E_{\text{Titreşim}} + E_{\text{Dönme}} \quad (2.14)$$

Molekülün elektronik enerjisi elektron hareketlerinin bir sonucudur. Diğer yandan, titreşim enerjisi atom çekirdeklerinin denge konumları civarındaki titreşimlerinin, dönme enerjisi ise molekülün bütün olarak kütle merkezi etrafındaki dönü hareketlerinin bir sonucudur. Molekülün toplam enerjisini üç farklı enerjinin toplamı şeklinde ifade etmenin temeli, elektronik geçişlerin (10^{-16} s) titreşim geçişlerine (10^{-14} s) göre çok daha kısa zamanda olması ve dönme geçişlerinin (10^{-10} s) de titreşim geçişlerine göre daha uzun zamanda olması gerçeğine dayalıdır [15].

Elektromanyetik ışınlamaların emilmesi, yayımlanması veya saçılması sonucunda moleküler enerji düzeyleri arasında gözlenen geçişler, “Elektronik spektroskopi”, “Kırmızı-altı (IR) spektroskopi”, “Görünür ve mor-üstü (UV) spektroskopi”, “Raman spektroskopi” ve “Mikrodalga spektroskopi” yöntemlerinin temelini oluşturur.

Moleküler etkileşimlerin ikinci grubu, nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi ve nükleer quadrupol rezonans (NQR) spektroskopisi için temel oluşturur. Nükleer manyetik rezonans, bir çekirdeğin manyetik momentinin harici bir manyetik alanla etkileşiminden ortaya çıkarken elektron paramanyetik rezonans (EPR) bir elektronun harici bir manyetik alanla etkileşiminden ortaya çıkar. Bu etkileşimin doğası, çekirdeğin veya elektronun bulunduğu moleküler ortama oldukça bağlıdır. Nükleer quadrupol rezonans (NQR) bir nükleer elektrik kuadrupol momentinin çevredeki elektronlar tarafından üretilen elektrik alanı ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

Moleküler spektrumlar, bir molekülün elektromanyetik radyasyonu soğurması veya yayımlaması sonucunda enerjisinde artma veya azalma meydana gelmesi sonucunda gözlenir. Kuantum mekaniği yasalarının göre hangi iki enerji seviyesi arasında geçiş olabileceği konusunda sınırlamalar vardır. Bunun sonucu olarak soğurulacak veya yayımlanacak radyasyonla ilgilide sınırlamalar vardır. Yani belirli koşullarda bu durum gerçekleşebilir



Şekil 2.8 Molekülün enerji seviyeleri

Molekölü daha düşük bir enerji durumundan ($E_{\text{düşük}}$) daha yüksek bir enerji durumuna ($E_{\text{yüksek}}$) geçirecek olan elektromanyetik radyasyonun soğurulabilmesi için ilk koşul, radyasyonun enerjisinin molekülün iki enerji düzeyi arasındaki fark kadar olması gerektiridir.

$$E_{\text{yüksek}} - E_{\text{düşük}} = h\nu \quad (2.39)$$

burada ν radyasyon frekansı ve h Planck sabitidir. Bu durumun tam tersinin oluşması da mümkündür. Halihazırda zaten yüksek enerji düzeyinde ($E_{\text{yüksek}}$) olan bir moleküle, ν frekansındaki elektromanyetik radyasyonunun uygulanmasıyla molekülü daha düşük enerji seviyesine ($E_{\text{düşük}}$) geçirir ve bu esnada gönderilen ν frekansı ile aynı frekansta ekstra bir foton yayımlanır. Bu iki fenomen sırasıyla uyarılmış emilim (absorpsiyon) ve uyarılmış yayımlama (emisyon) olarak adlandırılır. Ayrıca, uyarılmış (yüksek) bir enerji durumundaki bir molekül kendiliğinden elektromanyetik radyasyon yayabilir ve radyasyon indüklemeyen daha düşük bir enerji seviyesine geri dönebilir.

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışıma ölçülür ve yorumlanır. Madde üzerine elektromanyetik dalga paketleri (foton) gönderildiğinde, gönderilen fotonların frekansları molekülün sahip olduğu öz frekanslar ile uyuyorsa $h\nu$

enerjili bu fotonlar molekül tarafından soğrulur ve molekül başka bir enerji seviyesine geçiş yapar. Sonrasında (izinli enerji seviyeleri için 10^{-9} - 10^{-8} saniye sonra) yeniden taban enerji seviyesine dönen molekül bu dönüş sırasında soğurduğu enerjiyi yine hv enerjili dalga paketleri biçiminde (fotonlar) ortama yayımlar. Başka bir ifadeyle molekülün sahip olduğu enerji miktarı, elektromanyetik dalgayı soğurduğunda da, yayımladığında da değişir. Molekülün enerjisinde değişim meydana geliyorsa molekülün hareketinde de değişim meydana geliyor demektir. Sonuç olarak elektromanyetik dalga ile molekülün birbirleriyle karşılıklı olarak etkileşimlerini inceleyerek molekülün yapısını anlamanın mümkün olduğu görülmektedir. Moleküller üzerinde yapılan spektroskopik deneyler ile moleküllerin bağ uzunlukları, molekülün simetrisi, yapısı gibi birçok bilgiye ulaşırız.

Moleküler spektroskopinin içine giren başlıca spektroskopik yöntemler şunlardır.

- Mikrodalga spektroskopisi
- Kırmızı-altı spektroskopisi
- Raman Spektroskopisi
- Görünür ve mor-üstü spektroskopisi
- Flüoresans ve fosforesans
- Fotoelektron spektroskopisi
- Lazer spektroskopisi

Yukarıda bahsedilen spektroskopik yöntemlerden kırmızı-altı spektroskopisi ve Raman spektroskopisi bu çalışmada kullanılan spektroskopik yöntemlerdir. Bu sebeple bu iki spektroskopik yöntem daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.4.1 Kırmızı-altı Spektroskopisi [6,13].

Bu teknik, görünür (800 nanometrenin dalgaboyu) ve kısa dalgaboyu mikrodalga (0.3 milimetre) arasındaki elektromanyetik spektrumun bölgesini kapsar. Bu bölgede gözlemlenen spektrumlar öncelikle moleküllerin iç titreşim hareketi ile ilişkilidir, ancak birkaç hafif molekül bu bölgede bulunan dönme hareketine ait geçişlere sahip olacaktır. Kırmızı-altı bölge için, dalgasayısı ($\bar{\nu}$, dalgaboyunun tersi) enerjiyi ölçmek için yaygın olarak kullanılır. Kırmızı-altı spektroskopi üç bölgeye ayrılmıştır, yakın kırmızı-altı (4.000 - 12.500 cm^{-1}), Orta kırmızı-altı (400 - 4000 cm^{-1}) ve uzak kırmızı-altı (10 - 400 cm^{-1}). Fourier - dönüşümlü spektrometrelerin geliştirilmesiyle bu alan ayrımı bulanıklaşmıştır ve daha sofistike aletler, kaynak, ışın ayırıcı, dedektör ve numune

hücresi değişimi ile incelenebilen dalgasayısı aralığı 10 ila 25.000 cm^{-1} arasında değişebilir.

Bir madde kırmızı-altı ışınını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin kırmızı-altı ışınlarını soğurmaları, klasik teori ve kuantum mekaniksel teori açısından olmak üzere iki ana bölümde incelenir.

2.4.1.1 Klasik Teoriye göre Kırmızı-altı Spektroskopisi [14,15]

Kırmızı-altı spektrumunun klasik açıklamasında, madde ortamına gönderilen elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile madde ortamını oluşturan moleküllerin elektriksel dipol momentleri arasındaki etkileşmenin sonucu olarak elektromanyetik dalganın yayımlandığı veya soğurulduğu kabul edilir. Molekülün kırmızı-altı spektrumunda gözlenen bantlar molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişin bir sonucudur.

Molekülün titreşim hareketi sırasında molekülün yük dağılımı periyodik bir değişime uğradığından genellikle molekülün dipol momentinde de periyodik olarak değişmektedir. Molekülün dipol momentinde değişime yol açan titreşim hareketi sonucunda yayımlanan veya soğurulan dalga, elektromanyetik dalganın kırmızı-altı bölgesine denk düşmektedir. Kırmızı-altı bölgede gözlenen bu titreşim kırmızı-altı aktif olarak tanımlanmaktadır. Molekülün dipol momentinde değişime yol açamayan dolayısıyla kırmızı-altı bölgede gözlenemeyen titreşimler ise kırmızı-altı inaktif olarak tanımlanmaktadır.

Kırmızı-altı (IR) spektroskopisinde, incelenecek madde kırmızı-altı radyasyonuyla ışınlanır. Bunun sonucunda sistemin titreşim frekansına eşit frekanstaki radyasyonu soğurur. Moleküle ait elektriksel dipol moment $\vec{\mu}$ kartezyen koordinatlarda incelendiğinde μ_x , μ_y ve μ_z olmak üzere üç bileşeni olduğu görülür. Molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentinde veya dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansla titreşecektir. Bu titreşim ise spektrumun kırmızı-altı bölgesine düşer.

Molekülün dipol momentinde basit harmonik yaklaşıma göre, Q_k normal titreşim koordinatının bir fonksiyonu olarak denge konumu etrafında Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k^2 + \dots \quad (2.40)$$

şeklinde olduğu görülür. Bu eşitlikte $\vec{\mu}_0$, daimi elektriksel dipol momentini, Q_k denge konumundan uzaklaşmayı, 0, denge konumunu ve k, bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için, Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimler ihmal edilirse,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad (2.41)$$

olur. Klasik kurama göre, bir titreşimin kırmızı-altı aktif olabilmesi için o molekülün elektrik dipol momentindeki ya da bileşenlerden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu duruma, bir dipolün kırmızı-altı soğurması için “klasik seçim kuralı” denir, yani;

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (2.42)$$

i = x, y, z şartını sağlaması gerekir.

2.4.1.2 Kuantum Teorisine göre Kırmızı-altı Spektroskopisi [15,20]

Kuantum mekaniğine göre, n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtildiğinde, $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması durumunda geçiş gerçekleşir,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)'} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.43)$$

burada $d\tau$, hacim elemanıdır. Eşitlik (2.41), (2.43) de yerine konulursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)'} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.44)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ortogonaldır ve yalnızca $m \neq n$ olduğunda sıfırlanır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı;

$$\vec{\mu}_{nm} = \left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)'} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (2.45)$$

ile verilir. Tabandan uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı $|\vec{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması durumunda, titreşim kırmızı-altı spektrumda gözlenir.

Titreşimsel harekette eğer molekülün daimi dipol momenti varsa, μ bağ uzunluğu ile değişir. Yani:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_0 q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial r^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (2.46)$$

Burada μ_0 daimi elektrik dipol moment , $q = r - r_e$: titreşim koordinatı, r_e ise denge halindeki bağ uzunluğudur.

$\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_0$: dipol değişimini belirtir. Bu dipol moment ifadesi (2.43)'da yerine konulursa ve ilk iki terim alınır,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)'} \left[\mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_0 q \right] \psi^{(m)} d\tau = \int \psi^{(n)'} \left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_0 q \psi^{(m)} d\tau \quad (2.47)$$

elde edilir. Burada ilk terim sıfırdır. İkinci terimde $\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_0$ sabit olduğundan integral dışına alınabilir. Eğer molekülün titreşimi sırasında dipol moment değişimi yoksa geçiş olmayacaktır. Kırmızı-altı spektroskopisinde, bir titreşim kipinin gözlenebilmesi için (aktif olabilmesi için), molekülün bu titreşimi sırasında değişen bir dipol momenti olması gereklidir. Eğer geçiş dipol moment integralinde μ 'nün daha yüksek dereceden terimleri ihmal edilmezse, integrale aşağıdaki ilave terimler getirilecektir.

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial r^2}\right)_0 \int \psi^{(n)'} q \psi^{(m)} d\tau \dots \quad (2.48)$$

Bu ise seçim kuralının, $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ olması demektir. Fakat

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial r^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3\mu}{\partial r^3}\right)_0 \quad (2.49)$$

$\frac{\partial\mu}{\partial r}$ terimi temel bantla ilgili geçiştir, bu nedenle temel bant en şiddetli bant olarak gözlenir. μ 'nün anharmonikliği ihmal edilirse ve molekülün titreşime ilave dönü hareketi yaptığı kabul edilirse aşağıdaki seçim kuralları yazılır.

$$\Delta n = \pm 1, \quad \Delta J = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

2.4.2 Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bir örneğin görünür veya mor-üstü ışına yapan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlaması sonucunda saçılan ışımının, belirli bir açıdan ölçümüne dayanır.

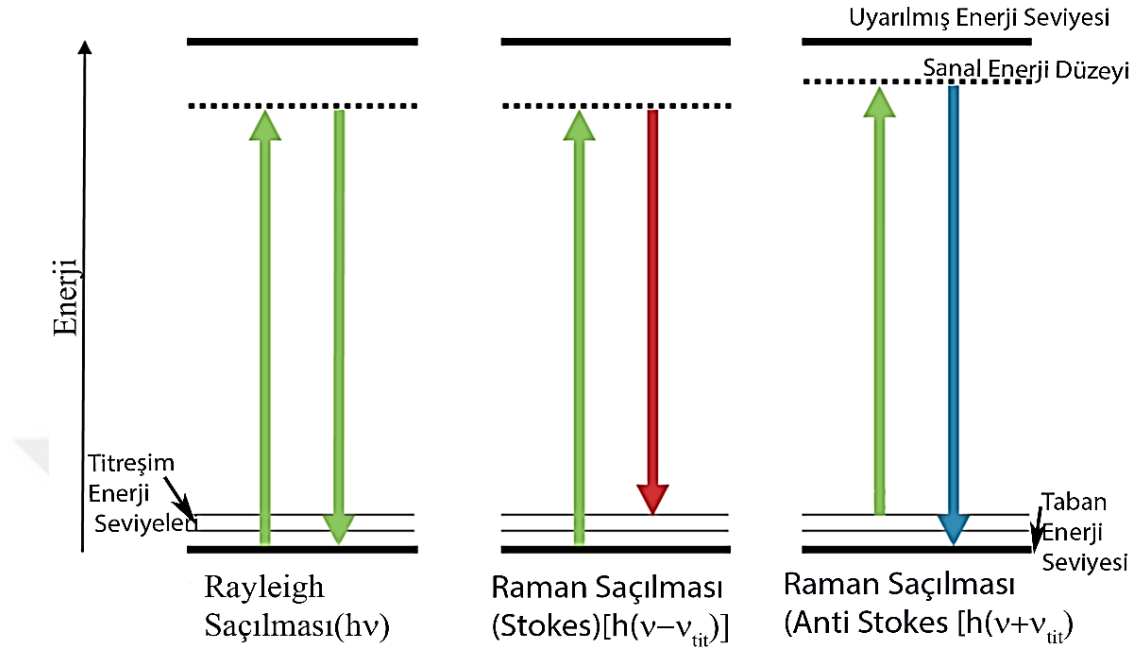
Moleküllerin şiddetli bir ışına ile etkileşmesi sırasında, ışımının soğurulması olayı gerçekleşmiyorsa, saçılma olayı oluşur. Işımanın saçılması sırasında, saçılan ışımının büyük bir kısmının enerjisi, madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür esnek saçılma olayı Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Bu ışına, ilk kez 1871 yılında Lord Rayleigh tarafından gözlenmiştir [21].

Hintli fizikçi C.V. Raman 1928’de belirli moleküller tarafından saçılan ışımının küçük bir bölümünün görünür alandaki dalgaboyunun, gelen ışımının dalgaboyundan farklı olduğunu ve buna ek olarak, dalgaboyundaki bu kaymaların sebebinin saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısından kaynaklandığını buldu. Bu buluşu ile 1931 Nobel Fizik Ödülünü aldı [22].

Esnek saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışımının çok az bir kısmının esnek olmayan saçılmaya uğraması olayı ise Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılmış ışına oluşur. Fakat Rayleigh saçılması, tek bir çizgi verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışımının enerjisiyle, molekül ile etkileşen ışımının enerjisini karşılaştırdığımızda bir fark oluştuğu (fazlalık ya da azlık) gözlenir. Bu fark ışına ile etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışımının dalgaboyuna göre saçılan ışımının dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar, Raman kayması olarak adlandırılır [23].

Eğer örnek moleküller fotonlarla esnek olmayan çarpışma yaparlarsa kuantum şartlarına uygun olarak enerji seviyelerini (titreşim veya dönme) değiştirirler. Taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu$ enerjisini soğurarak üst enerji seviyesine uyarılır. $h(\nu - \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlayarak bu üst enerji seviyesinden birinci uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar. $(\nu - \nu_{tit})$ frekanslı saçılmaya Stokes saçılması denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküllerde $h\nu$ enerjisi olarak daha üst kararsız enerji seviyesine geçerler. $h(\nu + \nu_{tit})$ enerjili foton

yayımlayarak taban enerji düzeyine geçecektir. $(\nu + \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılma ise Anti-stokes saçılması adını alır [20].



Şekil 2.9 Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre şematik gösterimi

2.4.2.1 Klasik Teoriye göre Raman Spektroskopisi [10,25]

Raman spektroskopisinde örnek üzerine tek renkli bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanı $\vec{E} = E_0 \sin(2\pi \nu t)$ molekülün elektron (negatif yüklü) ve çekirdeklerini (pozitif yüklü) polarize ederek, molekül üzerinde bir kuvvet oluşturur. Molekül içinde yer alan elektron ve çekirdekler elektromanyetik dalganın oluşturduğu elektrik alan etkisinde Coulomb Yasası'na uygun olarak zıt yönlerde hareket ederler bunun sonucu olarak molekülün yük dağılımı ve kutuplanması değişir. Böylece molekülün başlangıçta bir elektrik dipol momenti olmasa da molekülün indüklenmiş bir dipol momenti oluşur. Molekülde elektrik dipol momenti varsa bu dipol momenti değişebilir. Dipol moment matematiksel olarak sinüs biçiminde bir dalga fonksiyonuyla gösterilebilir. Çünkü dipol moment birçok farklı periyodik frekanslara sahip dalganın birleşmesinden oluşur. Bunların her biri aşağıdaki eşitlik ile açıklanabilir [24].

$$\vec{\mu}(t) = \mu_0 \sin(2\pi \nu_s t) \quad (2.50)$$

Bu ifadede ν_s , saçılan dipolün salınım frekansıdır ve μ_0 , μ 'nün verilen frekans bileşeni için maksimum indüklenen elektriksel dipol momentidir. Değişen dipol momentini oluşturan elektrik alanın küçük olması durumunda bu ifade,

$$\vec{\mu}(t) = \alpha \vec{E}(t) \quad (2.51)$$

$\vec{\mu}$ oluşan indüklenmiş dipol moment, α molekülün kutuplanma tensörü (elektromanyetik dalganın ilerleme yönüne bağlı olarak elemanları belirli değerler alan üç boyutlu matris) olup molekül için karakteristik bir özelliktir.

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

Molekül elektronik olarak izotropik değilse indüklenmiş dipol moment, elektrik alan bileşeni boyunca farklı olur. Molekülün titreşim hareketi sırasında denge konumundan uzaklaştığı her bir küçük yer değiştirme için kutuplanma tensörü farklı bir değer alır. Kutuplanma tensörü, molekülün denge konumu civarındaki küçük titreşimleri göz önünde tutularak Taylor serisine açılabilir.

$$\alpha = \alpha_d + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (2.53)$$

α_d denge konumunda molekülün kutuplanma yatkınlığı, q ($r - r_d$) iki atomlu molekül için denge konumundan ayrılma miktarıdır. ν_0 frekansında titreşen bir molekülün q denge konumundan ayrılma miktarı aşağıdaki ifadeyle verilebilir.

$$q = q_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.54)$$

Harmonik yaklaşıklıkta, denklem (2.53)'deki ifadede, ilk iki terim dışında diğer terimleri ihmal edilip denklem (2.54) deki ifade denklem (2.53)'de yerine koyulursa;

$$\alpha = \alpha_d + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.55)$$

kutuplanma yatkınlığı elde edilir.

$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu t)$ ifadesiyle denklem (2.55) deki ifade, denklem (2.51) de yerine konulursa elektrik alan etkisi altında moleküllerin indüklenmiş dipol moment ifadesi elde edilir.

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} E_0 q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \{ \cos[2\pi(\nu - \nu_0)t] - \cos[2\pi(\nu + \nu_0)t] \} \quad (2.56)$$

Titreşen elektriksel dipolün denklem (2.56) daki ifadesinde, ν (Rayleigh saçılması), $(\nu - \nu_0)$ (Stokes saçılması) ve $(\nu + \nu_0)$ (Anti-Stokes saçılması) frekanslarında elektromanyetik dalga yayımladığını gösterir. Stokes ve anti-Stokes saçılmaları Raman saçılmaları olarak adlandırılır.

Raman spektroskopisinde titreşim frekansının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir [13].

Klasik Raman saçılma kuramında, saçılmanın dalgaboyu uzunluğuna bağlı olarak anti-Stokes saçılması, Stokes saçılmasından daha güçlü olmalıdır. Ancak deneysel çalışmalarda, Stokes çizgileri genellikle anti-Stokes çizgilerinden daha büyük gözlenmektedir. Yani, deneysel olarak yapılan çalışmalarda Stokes saçılmasının, anti-Stokes saçılmasından daha güçlü olduğu görülmektedir [21].

Klasik kurama göre, Stokes saçılması (titreşim enerjisinin kazancı) ya da anti-Stokes saçılması (titreşim enerjisinin kaybı) aynı olasılıkla gerçekleşir. Kuantum mekaniğinde ise atomlar en düşük titreşim düzeyinde kararlı olduklarından sistemdeki atomlar uyarılmamışsa Stokes saçılması gözlenir. Anti-Stokes saçılmasının olması için uyarılmış bir üst düzeyden geçişlerin olması gerekir. Alınan spektrumda beklenen çizgiler gözlenemeyebilir ya da normal çizgilerin dışında çizgiler çıkabilir.

2.4.2.2 Kuantum Teorisine göre Raman Spektroskopisi [26,27]

Kuantum teorisine göre radyasyon iki ayrı enerji seviyesi arasında aşağı veya yukarı geçiş yapan bir sistemin sonucu olarak yayımlanır veya emilir. Spektroskopik süreçlerin kuantum teorisi, bu nedenle, radyasyonu ve molekülü tam bir sistem olarak ele alarak etkileşimlerinin bir sonucu olarak radyasyon ve molekül arasında enerjinin nasıl aktarıldığını inceler. Kuantum mekaniksel inceleme, örnek üzerine gönderilen elektromanyetik ışımanın elektrik alanın zamanla değişmesi nedeniyle, zamana bağlı pertürbasyon kuramı kullanılarak yapılır. Çünkü indüklenen elektrik dipol momentin değeri örneğin enerjisine küçük bir katkı yapar.

İlk ve son moleküler durumlarla ilişkili geçiş momenti sıfır olmadığı sürece, moleküler sistemlerin enerji seviyeleri arasında bir geçiş radyasyonun yayımlanması veya emilmesi ile gerçekleşir. Geçiş momenti şu şekilde tanımlanabilir:

$$\mu_{nm} = \langle \psi_n | \mu | \psi_m \rangle \quad (2.57)$$

Burada, ψ_m başlangıç durumunun dalga fonksiyonunu, ψ_n son durumun dalga fonksiyonunu, μ ise dipol moment operatörünü temsil eder.

Klasik teoriye göre denklem (2.51) deki ifade çizgisel indüklenmiş dipol moment şu şekilde ifade edilebilir.

$$\mu = \alpha E \quad (2.58)$$

Bu nedenle kuantum mekaniksel görüşe göre başlangıç durumundan son duruma geçiş, w_0 frekansındaki radyasyonu tarafından indüklenirse geçiş momenti şu şekilde verilir:

$$\mu_{nm} = \langle \psi_n | \alpha | \psi_m \rangle E \quad (2.59)$$

Raman saçılması için $[\alpha_{xy}]_{nm}$ gibi polarizasyon tensörünün tipik bir matris elemanının doğasını daha detaylı olarak belirtelim. Tıpkı klasik teoride olduğu gibi dalga fonksiyonunun rotasyonel kısmını ihmal edip sadece titreşimsel kısmını ele alalım.

$$[\alpha_{xy}]_{nm} = \langle \phi_n | \alpha_{xy} | \phi_m \rangle \quad (2.60)$$

burada ϕ titreşimsel dalga fonksiyonudur.

Klasik teoride α_{xy}

$$\alpha_{xy} = (\alpha_{xy})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{xy}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.61)$$

ile ifade edilir. Kuantum mekaniksel olarak denklem (2.61) in yalnızca ilk terimi alınıp denklem (2.60) ifadesinde yerine konulursa:

$$[\alpha_{xy}]_{nm} = (\alpha_{xy})_0 \langle \phi_n | \phi_m \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \phi_n | Q_k | \phi_m \rangle \quad (2.62)$$

Harmonik titreşici yaklaşımında, toplam titreşim dalga fonksiyonu, normal titreşim kiplerinin her biri için harmonik titreşici dalga fonksiyonlarının ürünüdür. Böylece, ϕ için,

$$\phi_i = \prod_k \phi_{v_k^i}(Q_k) \quad (2.63)$$

burada $\phi_{v_k^i}(Q_k)$, belirli bir durumda titreşim kuantum sayısı v_k^i olan normal Q_K koordinatı ile ilişkili harmonik titreşici dalga fonksiyonudur. Harmonik titreşici dalga fonksiyonları için,

$$\langle \phi_{v_k^n}(Q_k) | \phi_{v_k^m}(Q_k) \rangle = \begin{cases} v_k^n \neq v_k^m \text{ için } 0 \\ v_k^n = v_k^m \text{ için } 1 \end{cases} \quad (2.64)$$

ve

$$\langle \phi_{v_k^n}(Q_k) | q_k | \phi_{v_k^m}(Q_k) \rangle = \begin{cases} v_k^n = v_k^m \text{ için } 0 \\ v_k^n = v_k^m + 1 \text{ için } (v_k^m + 1)^{\frac{1}{2}} b_{v_k} \\ v_k^n = v_k^m - 1 \text{ için } (v_k^m)^{\frac{1}{2}} b_{v_k} \end{cases} \quad (2.65)$$

Burada

$$b_{v_k} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 v_k}} \quad (2.66)$$

Kuantum mekaniksel görüş açısından seçim kuralları için geçiş momentinin sıfırdan farklı olduğu koşulları belirtebiliriz. İlk olarak Rayleigh saçılma kısmını oluşturan sıfır dereceli terim $(\alpha_{xy})_0 \langle \phi_n | \phi_m \rangle$ için denklem (2.64) ü göz önüne alalım. Bu terim sadece $\nu_k^n = \nu_k^m$ ise sıfır değildir; bu, başlangıç durumundan son durum n'ye geçiş sırasında titreşim kuantum sayılarının hiçbirinin değişmediği anlamına gelir. Bu sebeple, Rayleigh saçılması için, kuantum mekanik yaklaşım ve klasik teori aynı sonuçları verir.

Şimdi de Raman saçılma kısmını veren birinci dereceli terim $\sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \phi_n | Q_k | \phi_m \rangle$ için denklem (2.65)'i göz önüne alalım. Bu ifadedeki tüm terimler sıfır değilse ikinci terim sıfırdan farklıdır. Bu, j ve k birbirinden farklı olmak üzere k. mod için $\nu_k^n = \nu_k^m \pm 1$ ve $\nu_j^n = \nu_j^m \pm 1$ olduğu anlamına gelir. Bu tip bir geçiş Stokes ve anti- Stokes çizgileri oluşturur. Tüm bunlara ek olarak $\left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0$ ifadesi sıfırdan farklı olmalıdır. Molekülün geometrisini bilmeden bu terim hakkında genel bir açıklama yapılamaz.

2.5 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşim Hareketleri [15,28,29,30]

Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı o molekülü oluşturan atomların sayısına bağlıdır. N sayıda atom içeren bir molekül 3N sayıda serbestlik derecesine sahiptir. Molekülün toplam hareket serbestliğinin üç tanesi x, y ve z eksenleri boyunca gerçekleşen öteleme hareketleridir. Diğer üç serbestlik derecesi de molekülün dönme hareketini temsil eder. 3N serbestlik derecesinin üç tanesi öteleme hareketleri bir başka üç tanesi de dönme hareketleri tarafından kullanıldığında geriye 3N-6 adet serbestlik derecesi kalır. 3N-6 serbestlik derecesi molekülün titreşim hareketlerinin sayısını verir. Doğrusal olan moleküllerde molekülün ekseni etrafında dönmesi molekülün ötelenmesi açısından bir anlam taşımadığından dolayı sadece diğer iki eksen etrafındaki dönme hareketleri göz önünde bulundurulur. Bu yüzden dönme için iki serbestlik derecesi alınır. Bu sebeple doğrusal bir molekülün titreşim kiplerinin sayısı 3N-5 olarak hesaplanır. Bu durumda doğrusal bir molekül doğrusal olmayan bir molekülden bir fazla iç titreşim kipine sahiptir. Bu titreşim sayılarından N-1 tanesi gerilme titreşim kiplerinin sayısı, 2N-5 tanesi ise açi bükülme titreşim kiplerinin sayısıdır. Doğrusal olmayan moleküller için de açi bükülme titreşim kiplerinin sayısı 2N-4 adettir [28].

Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketini aşağıdaki gibi gruplandırarak inceleyebiliriz.

1. Gerilme titreşimleri

a. Simetrik gerilme

b. Anti-simetrik (asimetrik) gerilme

2. Bükülme titreşimleri

a. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri

i. Sallanma (wagging)

ii. Makaslama (bending)

b. Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri

i. Dalgalanma (rocking)

ii. Kıvrılma (twisting)

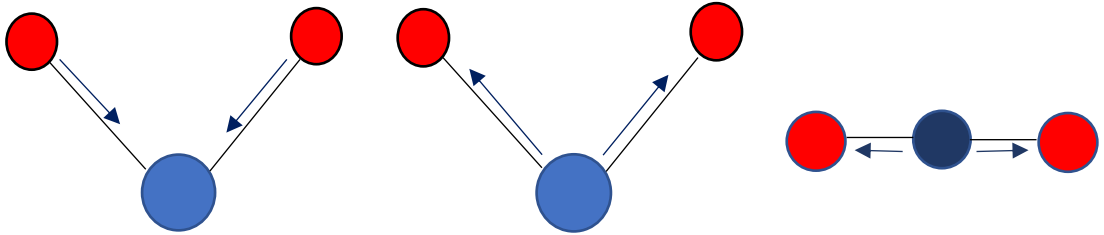
iii. Burulma (torsiyon)

iv. Düzlem dışı açı bükülmesi

2.5.1 Gerilme Titreşimleri (ν)

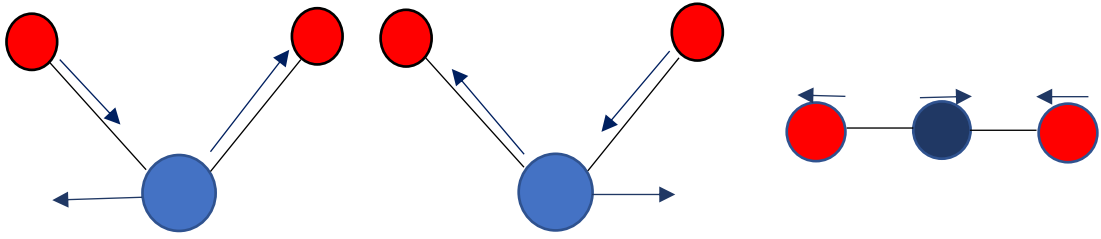
Atomlar arası bağların periyodik olarak uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denir. Gerilme titreşimleri ν harfi ile sembolize edilir. İki çeşit gerilme titreşimi vardır. Simetrik gerilme ve anti simetrik gerilme.

a. *Simetrik Gerilme* (ν_s): Bağ uzunlukları aynı anda uzayıp kısılıyorsa bu titreşim hareketine simetrik gerilme denir.



Şekil 2.10 Simetrik gerilme titreşimleri

b. *Anti Simetrik (Asimetrik) Gerilme* (ν_{as}): Bağlardan biri uzadığında diğeri kısılıyorsa bu titreşim hareketine anti simetrik(asimetrik) gerilme denir. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşim frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür.



Şekil 2.11 Anti simetrik gerilme titreşimleri

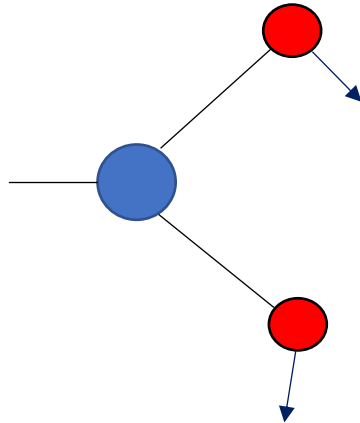
2.5.2 Bükülme Titreşimleri (δ)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanabilir. Düzlem içi ve düzlem dışı açılı bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır.

2.5.2.1 Düzlem İçi Açılı Bükülme Titreşimleri (ρ)

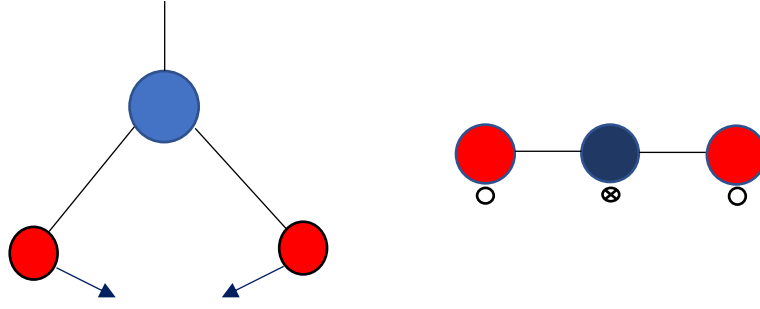
İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup arasındaki açı yer değiştirir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez.

i. *Sallanma* (*wagging*, ρ_T): Açılı bükülmesinin özel bir durumudur. Bir grup atomun aralarındaki açığı bozmadan aynı yönde hareket etmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez.



Şekil 2.12 Sallanma titreşimi

ii. *Makaslama* (*scissoring*, δ_s) : İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.



- ⊗ Okuyucudan sayfa düzlemine doğru olan hareketi temsil eder.
- Sayfa düzleminden okuyucuya doğru olan hareketi temsil eder.

Şekil 2.13 Makaslama titreşimleri

2.5.2.2 Düzlem Dışı Açı Bükülme Titreşimleri

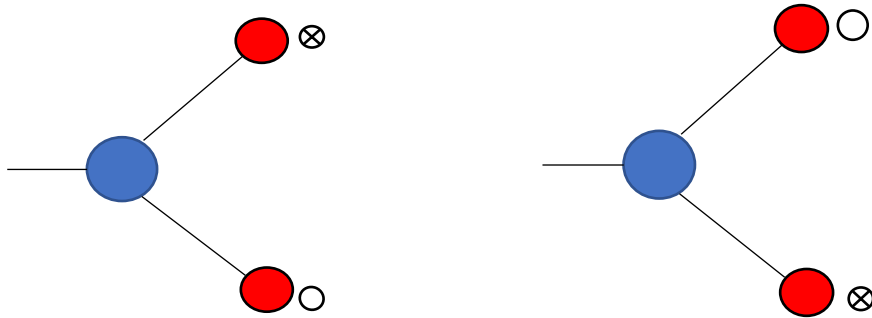
En yüksek simetriye sahip düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir.

- i. *Dalgalanma (rocking, ρ_w)* : Bir bağ ile bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir



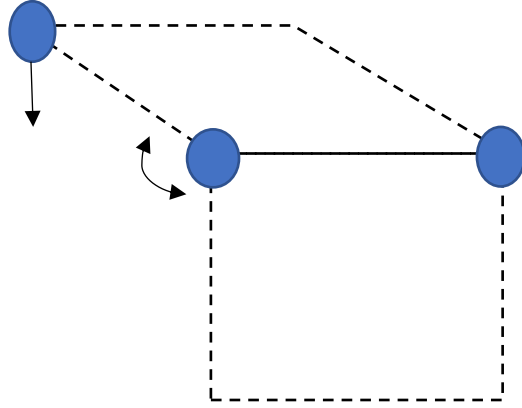
Şekil 2.14 Dalgalanma titreşimleri

- ii. *Kıvrılma (twisting, ρ_t)* : Düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküllerde, bağların atomlar tarafından deforme olmadan bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir.



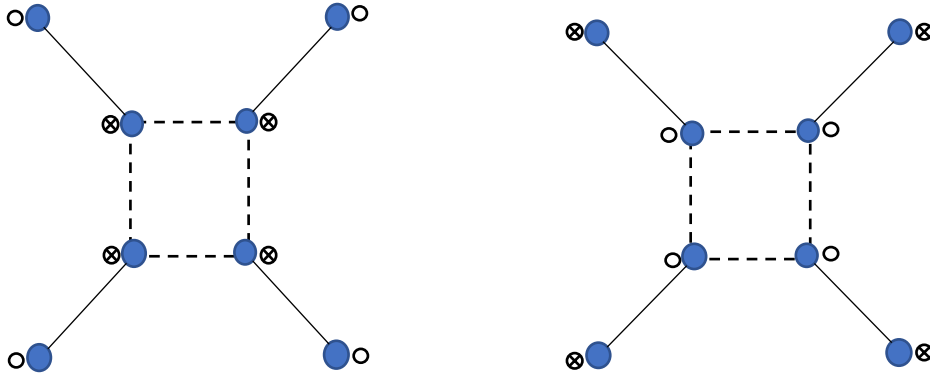
Şekil 2.15 Kıvrılma titreşimleri

iii. *Burulma (torsiyon, τ)* : İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişmesi hareketidir. Bu hareket düzlem dışıdır.



Şekil 2.16 Burulma titreşimi

iv *Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi (γ)*: Atomların hareketi ile bir düzlemin (genelde simetri düzleminin) yok edilmesi hareketidir ve genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görüldüğünden ve hareketin biçimsel özelliğinden dolayı bu titreşime “şemsiye titreşimi” de denmektedir.

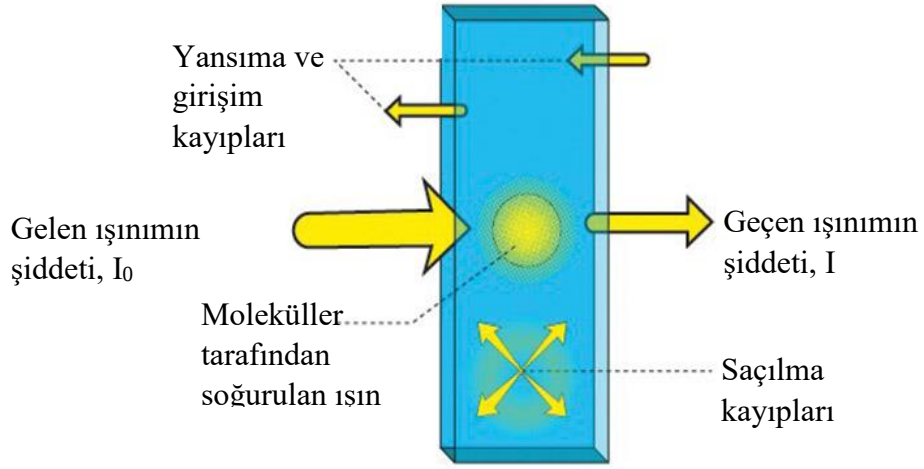


Şekil 2.17 Düzlem dışı açılı bükülme titreşimleri (şemsiye titreşimi)

2.6 Beer - Lambert Yasası [31, 32, 33, 34]

Bir ışınım demeti bir ortamdan geçtiğinde belirli bir miktarı soğurulur, belirli bir miktarı geçer, belirli bir miktarı ise saçılır. Gelen ışınımın ne kadarının soğurulduğu içinden geçtiği ortamın kalınlığına bağlıdır. Bir ortamdan geçen ışık miktarı, ışığın ortam içinde kat ettiği yol ve ortam konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ile doğru orantılıdır. Soğurma yasası ilk olarak 1729 yılından önce Pierre Boguer tarafından bir bildiride belirtilmiş, daha sonra Johann Heinrich Lambert tarafından yeniden keşfedilmiştir. Çok daha sonraları, 1852’de August Beer üssel

soğurma yasasını geliştirip soğurma katsayısına çözeltilerin konsantrasyonunu dahil etmiştir.



Şekil 2.18 Beer – Lambert Yasası

Buna göre örneğe gelen ışının şiddeti ile örnekten çıkan ışının şiddeti arasındaki ilişkiyi veren bağıntı;

$$I = I_0 e^{-abc} \quad (2.67)$$

a: ortamın soğurma katsayısı,

b: ışının madde ortamında aldığı yol,

c : madde ortam yoğunluğu olarak gösterilmektedir.

I_0 : gelen ışının şiddeti,

I : geçen ışının şiddetidir.

Geçen ışın şiddetinin gelen ışın şiddetine oranı geçirgenlik (transmitans) olarak adlandırılır:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-abc} \quad (2.68)$$

Herhangi bir dalgasayısında örneğe ait soğurma (absorbans) (A) madde ortamında ilerleyen ışının soğurulma yüzdesidir ve aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{ya da} \quad A = -\log T \quad (2.69)$$

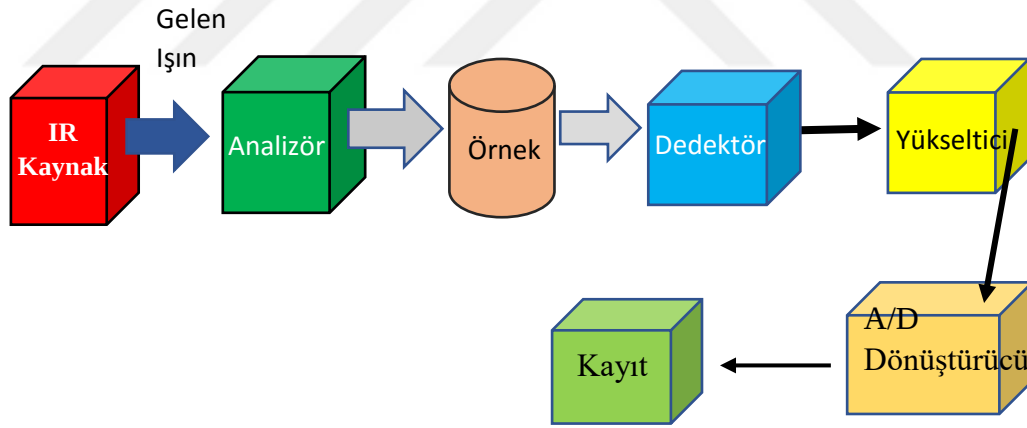
Bu iki durum için soğurma oranı;

$$A = abc \quad (2.70.)$$

bağıntısıyla verilmektedir.

2.7 Kırmızı-altı Spektrometreleri

Kırmızı-altı spektrometreleri soğurma spektrumu verirler ve kullanılan analizör çeşidine göre dispersif kırmızı-altı spektrometresi ve Fourier dönüşümlü kırmızı-altı (FTIR) spektrometresi olmak üzere ikiye ayrılır. Dispersif spektrometreler elektromanyetik ışınımı bileşenlerine ayırmak için prizma ve kırınım ağı gibi ortamlardan yararlanmaktadır. Kaynaktan gelen ışınım prizmada dispersiyona uğradıktan sonra dedektörden geçerek kayıt cihazına gelmektedir. Oluşan spektrum kalitesi kırınım ağının veya prizmanın ayırma gücüne bağlıdır. Giriş yarığının genişliğini azaltmak prizma ve kırınım ağının ayırt edici gücünü arttırmayı sağlamaktadır. Fakat dedektöre ulaşan ışık şiddetinin azalmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı da yüksek ışık şiddetine sahip kaynak kullanılması gerekmektedir. Bu durum dispersif kırmızı-altı spektrometresi için bir dezavantajdır. Diğer dezavantaj ise kırınım ağı ve prizmanın her spektrum bölgesinde aynı hassasiyetle çalışmamasıdır. Bu dezavantajlar Fourier dönüşümlü spektrometrelerin (FTIR) kullanımıyla büyük ölçüde giderilmektedir. Şekil 2.19’da bir kırmızı-altı spektrometresinin temel bileşenleri gösterilmiştir [7, 33, 39,40].



Şekil 2.19 Kırmızı-altı spektrometresinin blok diyagramı

Kırmızı-altı ışın kaynakları;1500 ile 2000 K’e kadar ısıtılabilen, siyah cisme yakın sürekli bir ışıma yayan ve kırmızı-altı bölgedeki tüm frekansları içeren kaynaklardır [35].

Nernst Çubuğu; 20 mm uzunluğa ve 2 mm çapa sahip silindir şeklinde bir çubuktur. Nadir toprak elementlerinin oksitlerinden elde edilir. Negatif elektriksel direnç sıcaklık katsayısına sahiptir [36, 37].

Global Çubuğu: Global, silisyum karbürden elde edilen, genellikle 50 mm uzunluğa ve 5 mm çapına sahip, elektrikle ile ısıtılan ve direnci sıcaklıkla artış gösteren bir çubuktur [36, 38].

Tungsten Flaman Lambası: Yakın kırmızı-altı bölgede ışıma yapar.

Civa Ark Lambası: Uzak kırmızı-altı bölgede ışıma yapar.

Analizör: Kırmızı-altı bölgedeki karmaşık (çok sayıda dalgaboyu bileşeni olarak) ışınlar, analizör yardımıyla kendilerini oluşturan bileşenlere ayrılmaktadır. Kırmızı-altı spektrometreleri analizör çeşidine göre Dispersif spektrometreler ve FTIR (Fourier Transform Infrared) Spektrometreleri olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Dispersif spektrometrelerde monokromatör olarak prizma ya da optik ağ kullanılırken, FTIR spektrometrelerde monokromatör yerine Michelson interferometresi kullanılmaktadır.

Dedektör: Dedektörlerin görevi gelen ışınmı elektrik sinyallerine dönüştürmektir. Çoğunlukla döteryumlanmış triglisin sülfattan (DTGS) yapılan piroelektrik dedektör kullanılmaktadır.

Yükseltici: Kırmızı-altı ışınmı dedektör tarafından elektrik sinyaline dönüştürüldükten sonra ışının şiddetini artırmaktadır.

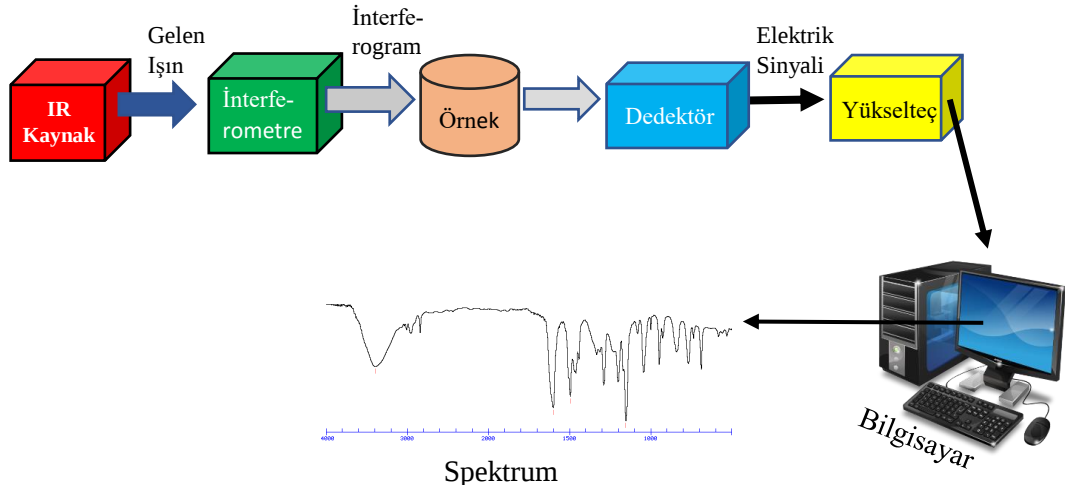
A/D Dönüştürücü: Analog yapıdaki ışıma sinyallerini dijital hale getirmektedir.

Kayıt: Yükselticide şiddeti artırılan, A/D dönüştürücüde dijital hale getirilen sinyallerin spektruma dönüştürülmesini sağlamaktadır [7,33,41,42,43,44].

2.7.1 Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektrometrelerinde, sabit ve hareketli ayna sisteminden oluşan Michelson interferometresi kullanılır. FTIR spektrometresinin tercih edilmesinin sebeplerinden bir tanesi bir saniyeden daha kısa bir süre içerisinde interferogramın elde edilebilmesidir. Bu sistemde kaynaktan gelen ışık kolimatör ile paralel hale getirilir ve ardından hareketli bir ayna, sabit bir ayna ve ışın bölücü sisteminden meydana gelen Michelson interferometresine gelir. Buradan geçen ışınlar önce örnek üzerine daha sonrasında dedektör üzerine düşerler. Dedektör ile elektrik sinyaline dönüştürülen ışın yükselteçte yükseltilir. Son olarak Fourier dönüşümü yapılmak ve spektrum elde edilmek üzere bilgisayara gönderilir. FTIR spektrometrelerinde; ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanıp, frekansların zamanla değişimi izlenmektedir. Spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Alette bulunan bir bilgisayar yardımıyla ters Fourier dönüşüm işlemi uygulanarak

zaman ölçeğindeki bilgiler, frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülmektedir [44,40,43]. Şekil 2.20 de bir FTIR spektrometresinin blok diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.20 FTIR spektrometresinin blok diyagramı

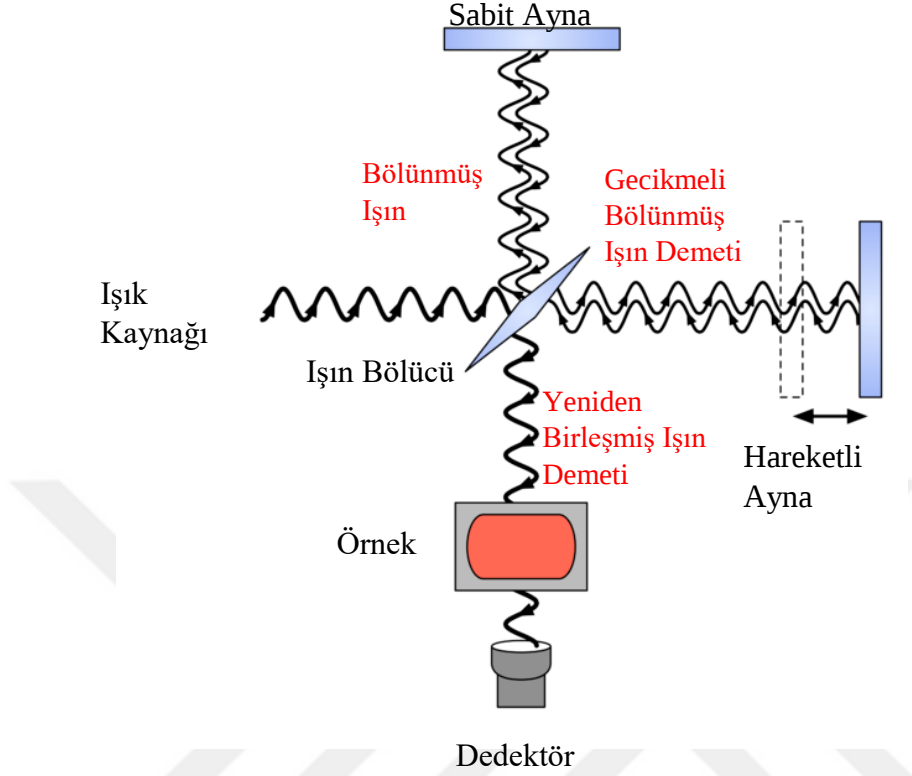
2.7.1.1 Michelson İnterferometresi [33,39,44,47]

Michelson İnterferometresi, Albert Abraham Michelson tarafından 19. yüzyılda geliştirilmiştir. Bu alet, ışık demetini bir bölücü yardımıyla iki kısma ayırır ve bu kısımlar madde ile etkileşerek tekrar birleşip girişim desenini oluşturmaktadır. Fourier dönüşüm sistemi, üç temel spektrometre bileşeninden oluşur. Bunlar; ışınım kaynağı, interferometre ve dedektördür.

İnterferometre; gelen ışını ayıran, ışınlar arasında optik yol farkı oluşturan, sonrasında dedektör yardımıyla optik yol farkının bir fonksiyonu olarak ölçülen tekrarlı girişim sinyalini üretmek amacıyla kullanılan düzenektir. İnterferometre, örnekten geçtikten sonra üretilen kırmızı-altı spektral bilgisini içeren girişim sinyallerini üretir.

Michelson interferometresi, en yaygın olarak kullanılan interferometre türüdür. Bir hareketli ayna, bir sabit ayna ve bir ışın bölücü olarak üç kısımdan oluşmaktadır. İki ayna birbirine diktir. Işın bölücü, yarı yansıtıcı bir alettir ve KBr yüzeyi üzerine ince film şeklinde germanyumun kaplanmasıyla oluşturulmaktadır. Geniş bantlı IR kaynaktan gelen ışın, paralel hale getirilip interferometreye yönlendirilir ve ışın bölücüye çarpar. Işın bölücüde kırmızı-altı ışının yarısı sabit aynaya geçirilirken, geri kalan yarısı hareketli aynaya yansıtılmaktadır. Ayrılan ışınlar iki aynayla yansıtıldıktan sonra ışın bölücüde tekrar birleştirilmektedirler. Hareketli aynanın sabit aynaya göre bağlı hareketinden dolayı bir girişim modeli oluşur. Sonuçta ışın örnekten

geçip dedektöre odaklanır. İki ışın arasındaki optik yol farkı, hareketli aynanın sabit aynaya göre bağıl konumu değiştirilerek oluşturulmaktadır.



Şekil 2.21 Michelson interferometresi [45].

Hareketli ayna interferometrenin kolları arasında optik yol farkı yaratır. Hareketli aynanın ileri ve geri hareketi sonucunda iki ışın arası yol farkının $(n+1/2) \lambda$ olması durumunda demet yıkıcı, $n\lambda$ olması durumunda yapıcı girişim yapar. Burada n bir tamsayıdır.

İnterferogram dedektöre düşen iki demet arasındaki yol farkı değişiminin bir fonksiyonu olan sinyaldir. Elde edilen interferogram Fourier dönüşüm yöntemi ile spektruma dönüştürülmektedir. Aşağıda interferogramı spektruma dönüştürmekte kullanılan Fourier Dönüşüm çifti olarak bilinen ifadeler verilmektedir. Burada;

$I(\delta)$: Yol farkının fonksiyonu olarak dedektöre düşen ışın şiddeti

$B(\bar{\nu})$: Spektral güç yoğunluğu

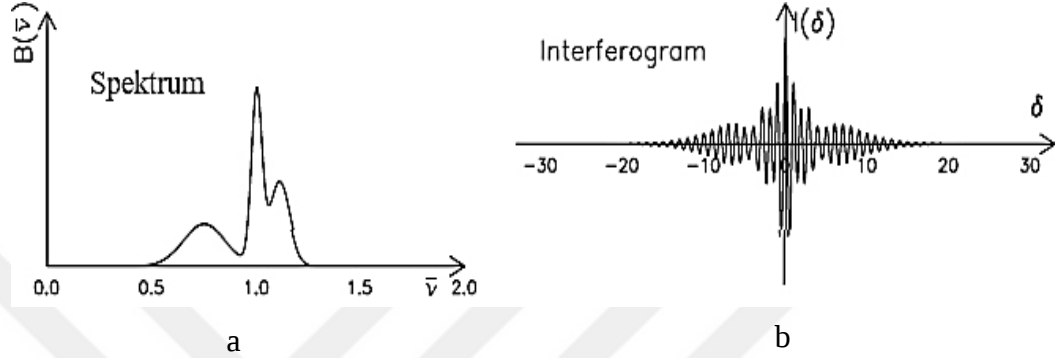
olarak ifade edilmektedir.

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi \bar{\nu} \delta) d\bar{\nu} \quad (2.71)$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi \bar{\nu} \delta) d\delta \quad (2.72)$$

2.71 ifadesi güç yoğunluğundaki değişimi, yol farkının fonksiyonu olarak gösteren interferogramı, 2.72 ifadesi ise şiddetteki değişimi dalgasayısının bir fonksiyonu

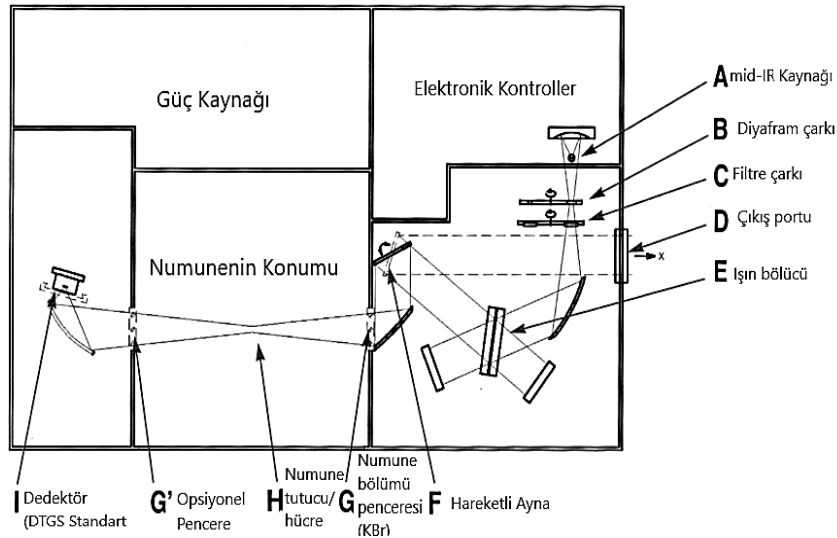
olarak ifade eden spektrumu göstermektedir. Bu iki eşitlik, kendi aralarında Fourier dönüşümü denilen matematiksel yöntemle birbirine dönüştürülebilen Fourier dönüşüm çifti olarak bilinmektedir. Yukardaki ifadelerle verilen dönüşümler yapıldığında Şekil 2.22b’de verilen interferogram, yatay eksen dalgasayısı düşey eksen bileşenlerin şiddetini veren Şekil 2.22a’da verilen spektruma dönüştürülmektedir.



Şekil 2.22 Polikromatik bir ışık kaynağının oluşturduğu interferogram ve bu interferogramdan elde edilen spektrum [46].

2.7.1.2 Bruker Tensor 27 FTIR Spektrometresi

Çalışmada Bruker Tensor 27 FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Spektrometrenin optik yolu ve ana bileşenleri Şekil 2.23’de gösterilmiştir. Analizler $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada spektrometrenin tarama aralığı bölgesinde geçirgen olduğu için çalışılacak örneklerin hazırlanmasında KBr kullanılmıştır.



Şekil 2.23 Bruker Tensor 27 FTIR spektrometresinin optik yolu ve ana bileşenleri

2.7.1.3 Spektrum Çekilmesi için Örneklerin Hazırlanma Yöntemleri [15,48]

Kırmızı-altı spektroskopisi ile katı, sıvı, gaz ve çözelti halinde örnekler incelenebilir. Bütün maddeler kırmızı-altı ışığını soğurma eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemenin ilgilenilen bölgede kırmızı-altı ışınlarını geçirmesi istenir. Öncelikle kırmızı-altı spektrumu alınacak madde hiç su içermemelidir. Çünkü su molekülleri, 3700 ve 1596 cm^{-1} de kırmızı-altı ışığını soğurur (başka bir deyişle bu frekanslarda, bant verir). Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve kırmızı-altı bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürlerin (NaCl, KBr) nem çekici maddeler olduğu bilinmeli ve bunlar kuru bir ortamda kullanılmalıdır.

Katı maddelerin kırmızı-altı spektrumlarını almak için değişik yöntemler vardır. Bunlar:

- *Disk yöntemi (KBr ya da NaBr içinde spektrum alınması):* 50 veya 100 mg kadar Potasyum Bromür (KBr) ya da Sodyum Bromür (NaBr), 1 mg kadar numune ile agat havanda karıştırılır (Numune / KBr veya NaBr oranı genellikle 1 / 100 olarak ayarlanır) ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0.5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında ince bir pellet (disk) haline getirilir. Bu pellet özel taşıyıcısına konulup alete yerleştirilir ve spektrumu alınır.

- *Çözücü içinde spektrum alınması:* %1.5 a/h konsantrasyonda çözelti hazırlanıp bir enjektör yardımıyla aletin sıvı numune ile çalışmak için hazırlanmış özel kuvvetlerine aktarılır ve spektrumu alınır. Bu amaçla kloroform, karbon tetraklorür ve karbon disülfür gibi organik çözücüler kullanılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, çözücü ile çözündürülecek maddenin reaksiyona girmemesidir. Örneğin, karbon sülfür primer veya sekonder aminlerle reaksiyon verdiği için, bunlar için çözücü olarak kullanılamaz.

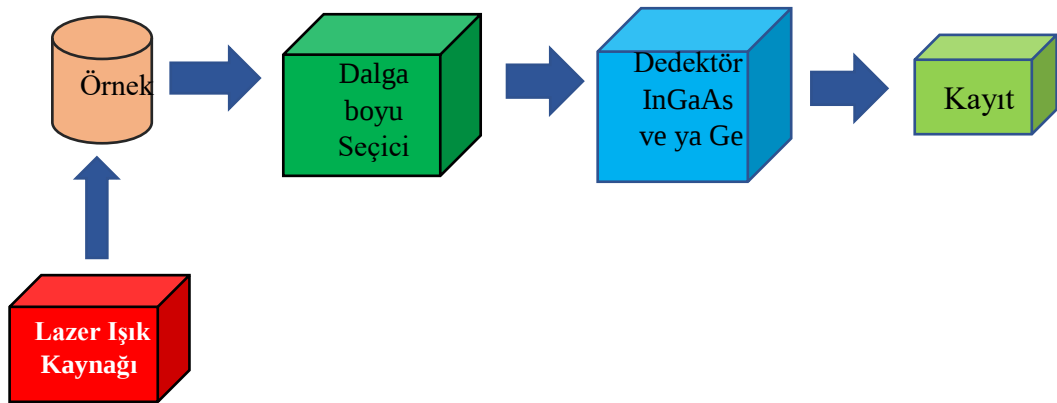
- *Nüjol içinde spektrum alınması:* Bazı katı maddelerin disk hazırlamadan spektrumları alınabilir. Bu amaçla 5 mg kadar ince toz haline getirilmiş madde, 1 damla nüjol (yüksek molekül ağırlıklı alkanlar karışımı olan ve akışkanlığı çok az yağimsı sıvı) ile karıştırılır. Hazırlanan karışım alkali halojenürlerden yapılmış bir plağın üzerine yayılır. Üzeri ikinci bir plakla kapatılır ve taşıyıcıya yerleştirilerek spektrumu alınır.

Sıvı maddelerin kırmızı-altı spektrumları genellikle ya alkali halojenür plağı arasında ya da bir çözücü içinde katı maddeler için yapılan uygulamalara benzer biçimde alınır. Sıvı örneklerin spektrumu almanın en basit yolu bir tuz diski üzerine bir iki damla sıvı damlatmak, diğer bir diski bunun üzerine bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölgesine yerleştirmektir. Kırmızı-altı bölgesinde ışığı soğurmayan çözücü olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir. Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen Karbon disülfür (CS_2), Karbon tetraklorür (CCl_4) gibi çözücülerdir. CS_2 1350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında CCl_4 ise 4000 cm^{-1} ile 1335 cm^{-1} arasında geçirgendir. Bu yüzden tüm kırmızı-altı bölgesinde spektral bilgilerin elde edilmesi için her iki çözücüde hazırlanmış çözeltiler ile ölçüm yapılır. CCl_4 ve CS_2 de çözünmeyen maddeler için başka çözücüler kullanılırken çözücünün kendisinin ışığı soğurduğu bölgelerde ölçüm yapılamaz. Su kırmızı-altı spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

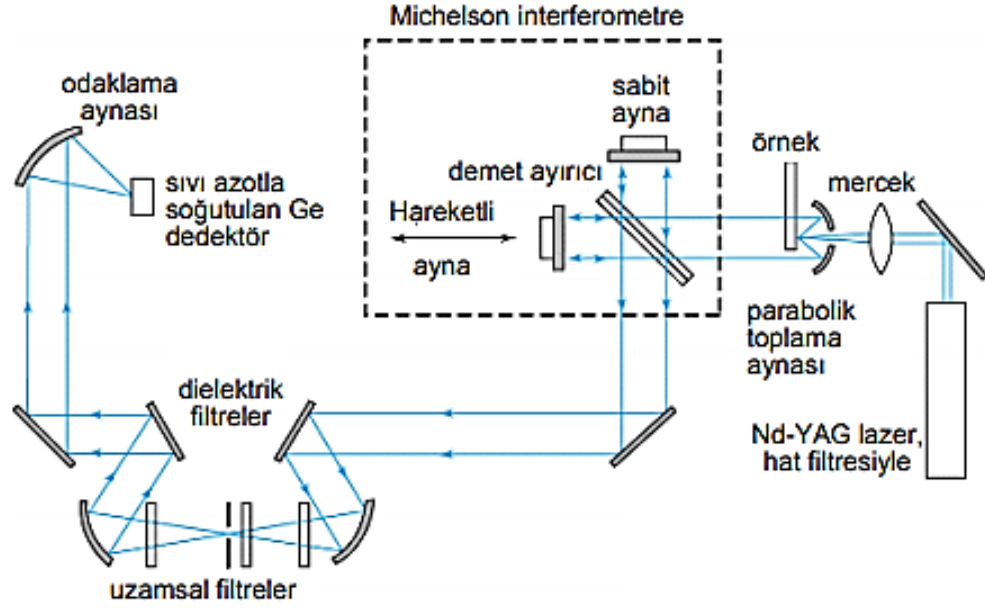
Gaz halindeki maddelerin kırmızı-altı spektrum ölçümü için düşük kaynama noktalı sıvılar veya gazların spektrumları, numunenin uygun pencereleri bulunan havası boşaltılmış bir silindirik hücre içine genleşmesi sağlanarak elde edilebilir.

2.8 Raman Spektrometreleri [7,33,48,49,50, 51]

Örnekten saçılan ışının bileşenlerine ayırma işlemini analizör kullanarak yapan Raman spektrometreleri, dispersif Raman spektrometreleri olarak; Michelson interferometre kullanarak yapanlar ise FT-Raman spektrometreleri olarak isimlendirilir. Şekil 2.24’de dispersif Raman spektrometresinin blok diyagramı ve Şekil 2. 25’de FT- Raman spektrometresinin şematik gösterimi gösterilmektedir.



Şekil 2.24 Dispersif Raman spektrometresinin blok diyagramı



Şekil 2.25 FT-Raman spektrometresinin şematik gösterimi

Raman spektrometrelerinde ışık kaynağı olarak lazer ışık kullanılır. Uyarıcı olarak lazer ışık kullanılmasının sebebi; şiddetli, monokromatik, koherent ve polarize bir ışık kaynağı olmasıdır. FT-Raman spektrometrelerinde genel olarak 1064 nm dalgaboyuna sahip Nd:YAG lazer kullanılırken dispersif Raman spektrometrelerinde 532 nm dalgaboyuna sahip Nd:YAG lazer ve 735 nm dalgaboyuna sahip kırmızı diyet lazer kullanılır

Raman spektrometrelerinde çeşitli dedektörler kullanılmaktadır. Dispersif Raman spektrometrelerinde tek kanallı dedektörler, çok kanallı dedektörler, CCD dedektörler kullanılırken FT-Raman spektrometrelerinde yarı iletken dedektörler kullanılmaktadır. Çoğunlukla InGaAs veya N_2 soğurmalı Ge dedektörleri kullanılmaktadır.

Raman ölçümlerinde kırmızı-altı ölçümlerinde olduğu gibi örnek hazırlama teknikleri kullanılmaktadır. FT-Raman spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışın örnek üzerine odaklanmaktadır. Örnekten saçılan ışınlar Michelson interferometresine gönderilip filtreden geçirilir ve filtre sayesinde Rayleigh saçılması içeren kısım ortadan kaldırılıp dedektöre yönlendirilir. FT-Raman spektrometrelerine kıyasla Raman spektrometrelerindeki örnek hazırlama süreci daha kolaydır. Çalışılacak örnek katı halde ise örnek toz haline getirilerek lam veya lamel üzerine yerleştirilir ve üzerine ışın düşürülür.

Bu çalışmada analizi yapılan örneklerin mikro-Raman spektrumu Jasco 3100 mikro-Raman spektrometresi ile alınmıştır.

2.9 Seramikler [52, 53,54, 55]

Seramik yapısında bulunan kil sayesinde kazandığı plastiklik özelliği ile şekil alabilen, kurduğunda verilen şekli koruyabilen ve pişirildiğinde de sertleşen bir malzeme olarak tanımlanabilir. Seramik ürünler, dış etkilere maruz kalarak ufalanan ve parçalanan kayaçların ortaya çıkardığı kil, kaolin, kuvars, feldspat, karbonatlar (kalsit, dolomit vb.) gibi hammaddelerin bir araya gelmesi ile oluşan çamurdan üretilmektedir. Bu tanım daha çok geleneksel seramikler için geçerlidir. İleri teknoloji seramiklerinde ise daha çok toz hazırlama veya diğer farklı teknolojik yöntemler ile malzeme üretimi yapılmaktadır. Bu yönleri ile seramikler genel anlamda geleneksel ve teknolojik olarak iki ana başlıkta değerlendirilebilmektedir.

Geleneksel seramik ürünlerin üretiminde kullanılan hammaddeler genel olarak kil, kuvars ve feldspat üçlüsüdür. Ayrıca bunlara ek olarak diğer hammaddeler de reçeteye ilave edilebilmektedir. Bunların dışında seramiklerde mukavemet ve sağlamlığı arttırmak, kurutma ve pişirim esnasında yapısındaki küçülmeye bağlı olarak meydana gelebilecek çatlak veya hata oluşumunu engellemek amacıyla temper malzemeler de ilave edilebilmektedir. Bu temper malzemeler organik (genellikle bitkisel kalıntılar) ve inorganik katkılar (kuvars, kalsit vb.) olabilmektedir. İlave edilen bu katkılar seramiklerin yapısal olarak daha dayanıklı olmasına yardımcı olmaktadır.

Seramik hammaddeleri arasında öne çıkan kil, kuvars ve feldspat ile ilgili olarak bazı temel bilgiler aşağıda verilmiştir;

Kil; seramiğin kalıcı şekil alması için gerekli plastikliği sağlayan yumuşak ve çok ince taneli toprak olarak tanımlanabilir. Genel içerik olarak sulu alümina silikat ($mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$) içeren kil mineralleri, yapısında (kilin türüne göre) magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), sodyum (Na), potasyum (K) ve demir (Fe) gibi diğer elementleri içeren bileşikler de bulundurabilir. Ayrıca ihtiva ettiği materyale göre dayanıklılık ve şekil kazandırmak üzere bir dolgu malzemesi olarak da birçok üründe (plastik, kauçuk, kâğıt, boya vb.) kullanılır

Kuvars (SiO_2); plastikliği olmayan bir hammadde olup seramik çamuru yapısında plastiklik ayarlamasını sağlamaktadır. Pişmiş çamurda ürünün ayakta durmasını sağlayan iskelet görevini üstlenmektedir.

Kuvars katkısı çamurlarda şu etkileri gösterir:

- Kuvars miktarı arttıķa çamurda bağlayıcılık özelliği azalmaktadır ve kuru direnç katkı oranı arttıķa azalmaktadır.
- Kuvars miktarına bağlı olarak pişen çamurda gözeneklilik ve su emme artmaktadır.
- Seramik rnlerin kuru ve pişme küçülmesi değerleri kuvars içeriğine bağlı olarak düşmektedir. Fakat kuvars aşırı miktarda kullanıldığında üründe bu defa büyüme görülmektedir.

Feldspat; zsz bir hammadde olarak çamur bünyesinde yer almakta ve pişirme esnasında belli bir sıcaklıktan itibaren eritici özelliği ile seramik matris içerisinde cam fazın oluşmasına katkı sağlamaktadır. Bu özelliği ile feldspatlar sır reçetelerinde de kullanılmaktadır. En çok bilinen feldspat türleri albit (Sodyum Feldspar: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), mikroklin (Potasyum Feldspar; KAlSi_3O_8), anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve ortoklazdır (KAlSi_3O_8).

Yapılan araştırmalar sonucunda M 10 000 ve 9000 li yıllarda ilk seramik üretiminin yapıldığı bilinmektedir. Türkistan'ın Aşkava bölgesinde (M 8000), Filistin'in Jericho bölgesinde (M 7000), Anadolu'nun birçok höyüğünde (M 6000) ve Mezopotamya'da seramiğin ilk örneklerine rastlanmıştır. Seramik retimi genel olarak hamurun hazırlanması, şekillendirilmesi, kurutulması ve pişirilmesi şeklinde gerçekleşen dört aşamalı bir süreçtir. Seramik amurunun hazırlanmasında, yoğurma, çiğneme ve dövme gibi teknikler kullanılan ilk yöntemlerdir. Hazırlanan amur ile seramikler öncelikle el ile şekillendirilmeye başlanmıştır. Zamanla el ile çevrilen tornalar devreye girmiş ve gelişerek yerini ayak ile çevrilen tornalar almıştır. şekil alan seramik ürünleri açık bir alanda kurutulmakta ve düz bir yüzey veya açık bir alanda pişirilmekteydi. Fırınların ortaya çıkmasıyla seramikler kapalı (ısıyı muhafaza ve aynı zamanda kontrol edebilen) alanlarda pişirilmeye başlanmıştır. Erken dönemlerde uygulanan bu basit yöntemler, sahip oldukları doğal üretim süreçleri sayesinde günümüzde de geleneksel seramik üretiminde uygulanmaktadır. Pişmiş toprak ürün grubuna giren seramikler (zellikle astar ve/veya sır tabakalılar), yüksek

aşınma ve korozyon direncine sahip olmaları sayesinde toprak altında ve kullanıldıkları alanlarda yüzyıllarca dayanabilmektedir. Bu özellikleri sebebiyle arkeolojik çalışmalarda sürekli karşılaşılan buluntular olmuşlardır. Bu buluntular, yapıldığı dönem, coğrafya ve medeniyetler hakkında bilgiler vermektedir. Ancak toplumların teknolojik ve sosyokültürel yapısı hakkında detaylı bilgilere ulaşılması, pişmiş toprak parçasının formu, süslemeleri ve sanatsal özelliklerinin yanı sıra daha detaylı incelemelere de (arkeometrik inceleme) ihtiyaç duymaktadır.

2.10 Enez (Ainos) Arkeolojik Kazısı

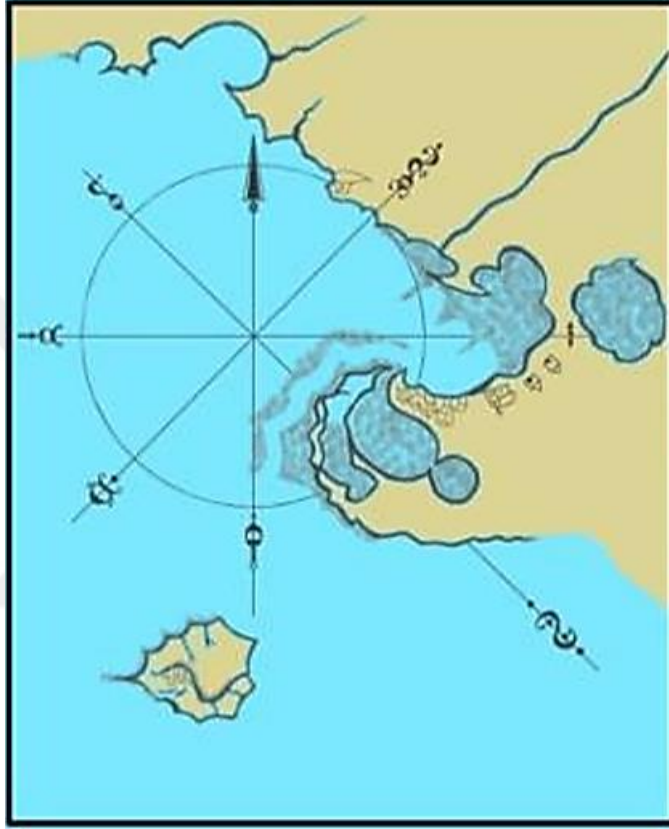
Enez (Ainos)'deki ilk kazı çalışmaları, İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Eskiçağ Tarihi Kürsüsü ve Güneydoğu Avrupa Araştırmaları Merkezi adına Prof. Dr. Afif Erzen başkanlığında 1971 yılında yapılan sondajlarla başlamıştır [56]. 1978 yılında Prof. Dr. Sait BAŞARAN'ın ekibe katılmasıyla sistemli bir şekilde sürdürülen çalışmalar, 1994 yılından itibaren ise bizzat Prof. Dr. Sait BAŞARAN başkanlığında gerçekleştirilmiştir [57,58].

2.10.1 Enez (Ainos) Arkeolojik Kazı Alanının Yeri ve Özellikleri

Enez (Ainos), 40°43'29 kuzey enlemi ile 26°4'57 doğu paralelleri arasında yer alır. Bu coğrafi koordinatlarla ülkemizin Marmara Bölgesinin Trakya kısmındadır. Meriç (Hebros) Nehri'nin Türkiye-Yunanistan sınırını oluşturarak denize döküldüğü yerde, Saros Körfezi'nin kuzeyinde bulunur. Doğuda Keşan, kuzeyde İpsala ve Yunanistan, güneyde ise Ege Denizi ile sınırlıdır ve Eski Çağ yazarları tarafından iki limanlı kent olarak anılmıştır [59]. Ainos, MÖ 7. yy.'da, Kyme ile Mytilene'de yerleşmiş olan Aioller tarafından koloni olarak kurulmuş; Balkanları, Anadolu ve Ege'ye bağlayan kara, deniz ve nehir yollarının kesiştikleri zorunlu geçiş yolu üzerinde yer almasından dolayı İlk Çağ'dan itibaren önemli bir ticaret merkezi olmuştur [60]. Enez'de bugüne kadar tespit edilebilmiş olan en eski yerleşim, Neolitik Döneme (MÖ 6500) tarihlenen ve Enez'e 3 km uzaklıkta bulunan Hoca Çeşme Höyüğü'dür. Yapılan çalışmalar sonucunda Hoca Çeşme Höyüğü'nde IV kültür tabakası saptanmıştır [61].

Deniz seviyesinden 25 metre yükseklikte olan kentin bugünkü topografyası ve Antik Çağdaki topografyası arasında farklılıklar olduğu saptanmıştır. Meriç Nehri'nin yüzyıllar boyu taşıdığı alüvyonların denize döküldüğü alanda geniş bir delta oluşmuştur. Bu sebeple Antik Çağda deniz kıyısında bir liman kenti olan Enez (Ainos), bugün denizden yaklaşık 4,5 km kadar uzaklaşmıştır.

Piri Reis'in Kitab-ı Bahriyesi'ndeki haritada Ainos antik kentinin batısından kuzeye doğru uzanan bir körfezin bulunduğu ve Meriç'in kuzey-batıdan bu körfeze döküldüğü görülmektedir. Şekil 2.26'da Piri Reis'in Kitab-ı Bahriyesi'ndeki harita gösterilmiştir. Meriç ırmağının taşıdığı alüvyonlarla denizden kopan bu limanların kalıntısı olarak günümüze Dalyan Gölü ve Taşaltı Gölü kalmıştır. Ainos antik kenti, Ege denizini Doğu Trakya'nın iç kısmına ve buradan da orta Meriç yatağı aracılığıyla Balkan yarımadasının batı kısmına bağlayan bir limandır [62].



Şekil 2.26 Piri Reis'in Enez'i Gösteren Haritası [63].

Karadeniz'deki Odessos (Burgaz) şehrinden güneye giden ticaret yolu, yukarı Meriç vadisinden karayolu ya da Meriç nehri üzerinden denize ulaşmaktaydı. Bu yol, Karadeniz, İstanbul Boğazı, Marmara ve Çanakkale'den geçen deniz yolundan çok daha kısa ve daha tehlikesiz bir bağlantı yolu sağlıyordu [62]. 19. yüzyılın sonlarında yayınlanan Şemseddin Sami'nin Kamûs'ül Âlâm adlı eserinde Enez (Ainos)'den güvenli ve elverişli bir liman olarak bahsedilmekte ve bu yüzyılın sonlarında 7.000 nüfuslu bir ticaret kasabası olduğu yazılmaktadır [64].

Yazılı kaynaklarda kentin adı ilk kez Homeros'un İlyada destanında görülmektedir [65]. Bazı kaynaklarda şehrin kurucusu Aeneas olarak gösterilmiştir.

Ainos'un kuruluş efsanesinde önemli bir kahraman olan Troya'lı Aeneas, Akhalar'a karşı yiğitçe savaşır ve Troyalılar'ın yenilmesi üzerine babası Ankhises ve oğlu Askanios ile birlikte kaçar ve İda dağına yerleşirler. Burada gerekli donanmayı kurarlar. Daha sonra kendilerine yurt edinmek için denize açılan Aeneas ve beraberindekiler, Thrakia topraklarında yay biçimindeki körfeze ulaşırlar. Burada Hebros (Meriç) Nehri'nin ağzında övgü ya da öykü anlamına gelen Aeneadea (Ainos) kentini kurarlar [66].

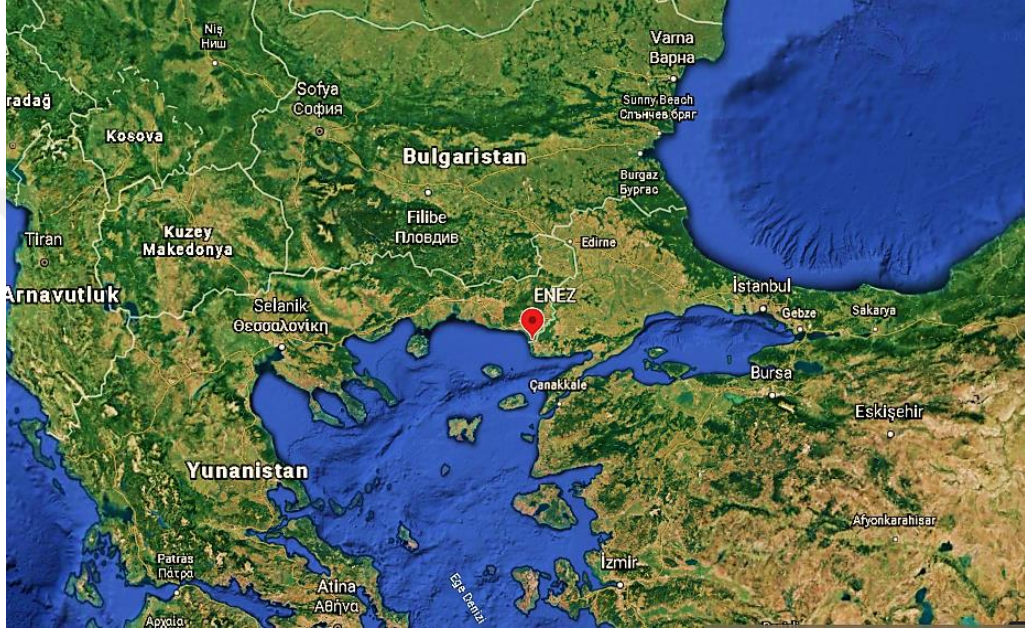
Diğer kaynaklarda ise şehrin adı "Poltyobria" olarak yazılmıştır. Strabon da bu öneriyi destekleyerek Thrak dilinde "bria" sözcüğünün polis (kent) anlamı taşıdığını ve buranın Thrak kralı Poltys'in kenti olması nedeniyle "Poltyobria" olarak adlandırıldığını söylemektedir [67]. Herodotos ise Ainos'tan bahsederken bir Aioli kenti olduğunu vurgulamaktadır [68].

MÖ 513 tarihinde Trakya kısa bir süre için Pers İmparatorluğu'nun hakimiyeti altına girmiştir. Bu tarihten sonra Batı Anadolu ve Trakya'daki şehirler Persler'e karşı ayaklanarak egemenliklerini tekrar elde etmiştir. MÖ 492 yılında Trakya'ya geçen Persler, başta Ainos olmak üzere Thasos Adası ve diğer Thrak kabilesi yerleşimlerini egemenlikleri altına almıştır. Ainos, MÖ 480-479 yıllarında Hellenler'in Persler'e karşı kazandığı Salamis Deniz Savaşı, Plataia ve Mykale savaşlarından sonra kurulan I. Attik Delos Deniz Birliği'ne katılarak, başta Attika olmak üzere Ege Adaları, Batı Anadolu ve Batı Karadeniz kıyısındaki kentlerle daha sıkı ticari ve kültürel ilişkilere girmiştir. Ainos, MÖ 386'da yapılan Pers Kral Barışı ile bağımsızlığını kazanır. Fakat Makedonyalı II. Philippos'un MÖ 356'da Persleri yenmesiyle aralarında Ainos'un da bulunduğu Trakya'daki şehirler bağımsızlıklarını kaybetmişlerdir. Büyük İskender'in ölümünden sonra, MÖ 301'de, Trakya'ya Lysimakhos egemen olur. MÖ 280'de Trakya, Galatlar'ın yıkıcı istilasına uğrar. Ancak Galatlar'ın egemenliği uzun sürmez ve Mısır Kralı III. Ptolemaios Euergetes, Trakya'daki kıyı kentlerini ele geçirir. Trakya, Mısır Kralı IV. Ptolemaios Philopator'un MÖ 205'te ölümünden sonra tekrar Makedonyalılar'ın egemenliği altına girer.

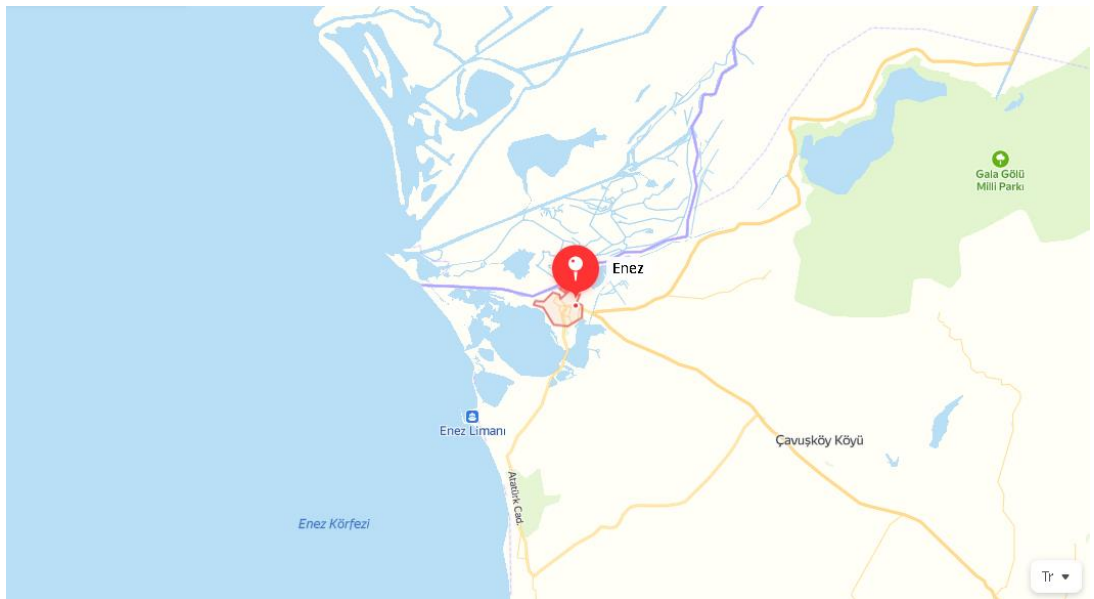
Ainos, MÖ 190 yılında Roma İmparatorluğu'nun Trakya'yı ele geçirmesiyle tekrar özgürlüğüne kavuşmuş, ancak kısa bir süre sonra Roma İmparatorluğu'na bağlanmıştır. Roma İmparatorluk Çağı'nda Ainos, hızlı bir Romalılaşıma dönemi yaşamıştır. Roma merkezi otoritesinin zayıflamasından sonra imparatorluğun ikiye ayrılması sonucunda Trakya ve dolayısıyla Ainos, Doğu Roma İmparatorluğu'na bağlı olarak ekonomik bakımdan büyümeye ve gelişmeye devam etmiştir [69].

Ainos, Ortaçağ'da Samothrake ve Imbros adalarını da içine alan bir prensliğin merkezi haline gelmiştir. Doğu Roma İmparatorluğu'nun son devrinde Ainos'a Genovalı Gattelus ve Doria aileleri hakim olmuşlardır. Ainos, 1456 yılında Fatih Sultan Mehmet'in kumandanlarından Has Yunus Bey tarafından denizden ve karadan kuşatılarak Osmanlı İmparatorluğu'na katılmıştır [70].

Bugün Ainos (Enez), 30 km'lik deniz sınırına sahip, toplam yüzölçümü 473 km² ve nüfusu yaklaşık 10.500 kişi olan bir ilçedir. Enez'in harita üzerindeki konumu Şekil 2.27 de, bugünkü haritası ise Şekil 2.28'de gösterilmektedir.



Şekil 2.27 Enez'in harita üzerindeki konumu (Google Earth)



Şekil 2.28 Enez'in bugünkü haritası (Yandex Haritalar)

Ayrıca bu tabakada, Taşaltı Nekropolü'nden de bilinen çatı kiremitlerden oluşturulmuş mezar örnekleri de görülmektedir [71].



Şekil 2.30 Su Terazisi Nekropolü'nün bulunduğu tarla

İkinci tabakadaki mezarların genelinde Hellenistik ve Klasik döneme tarihlenen gömüler mevcuttur. Bu tabakada iyi pişirilmiş toprak lahitler ile kalker taşından yapılmış lahitler, küp mezarlar, basit toprak mezarlar ve urneler bulunmuştur. Bu zamana kadar açılan bölümlerde genel olarak toprak yüzeyinin 1 ila 1,5 m. derinlikleri arasında Hellenistik, bu seviyeden sonra 1,5 ila 3 m. arasında ise karışık durumda Klasik ve az sayıda Arkaik mezar ve tabakalanma ile karşılaşılmıştır. Mezarlar içerisinden çıkarılan buluntular arasında en fazla siyah ve kırmızı figür tekniğinde mitolojik sahnelerle ve geometrik motiflerle süslenmiş lekythoslar ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte kandiller, aryballoslar ve çocuk oyuncakları da diğer önemli buluntu grupları arasında yer alırken, takı ve ziynet eşyalarının ise az sayıda olduğu görülmüştür [72].

Arkaik döneme tarihlenen son tabakadaki mezarlardan ele geçen hediyeler Ainos'un kuruluşundan itibaren Anadolu, Ege Adaları, Korinth ve Atina ile yoğun olarak ticari ilişkilerde bulunduğunu ve zengin mezar buluntuları bakımından komşuları ile rekabet edebilecek düzeyde olduğunu bizlere kanıtlamaktadır. Klasik ve

Hellenistik dönemlerde devam eden pişmiş toprak lahit mezar geleneğinin Ainos'ta Arkaik dönemden itibaren kullanıldığı görülmektedir. Bu mezarlardan gömü hediyesi olarak ele geçen metalden yapılmış objelerin yanı sıra, seramik buluntularının çokluğu ve kalitesi dikkat çekici boyuttadır [60]. Buluntular arasında hangi mezara ait olduğu belli olmayan dağınık durumda korinth ve oryantalizan üslupta üretilmiş değişik formlarda kaplar, açmanın taban suyunun ve çamurun içinde dağınık durumda yer almaktadır. Yine bu tabakada yazıtlı ya da yazıtsız olarak bulunmuş steller önemli buluntu grupları arasında yer almaktadır [73]. Su Terazisi Nekropolü'nde 2019 yılına kadar kesintisiz devam eden çalışmalarda, yaklaşık 2613 m² lik alanda 6225,5 m³ toprak araştırılmıştır [74].

2.10.2 Enez (Ainos) Arkeolojik Kazısından Elde Edilen Seramikler

Çalışma kapsamında öncelikli olarak temsili seramik örnekler belirlenmiştir. Bu adımda Enez (Ainos) Su Terazisi Nekropolü kazısından 2011 ve 2012 sezonunda çıkarılmış olan 12 adet seramik örnek kazının bilimsel danışmanlığını yürüten Prof. Dr. Sait BAŞARAN danışmanlığında belirlenmiştir. Seramik örnekler ölçekli olarak fotoğraflanarak boyutları belirginleştirilmiş ve kayıt altına alınmıştır. (Şekil 2.31)

Seramik örneklerin adlandırılıp kodlaması yapılırken şu aşamalar takip edilmiştir. Kodlarda yer alan E harfi Enez'i, E harfinin yanındaki rakamlar kazının yapıldığı yılı, ilk tire işaretinden sonraki ST harfleri Su Terazisi'ni, ST harfini takip eden sayılar açma numarasını, ikinci tire işaretinden sonra yer alan M harfi Mezar'ı, M harfini takip eden sayılar mezar numarasını belirtmektedir. Açma numaraları bulundukları konuma göre değil araştırılma sıralarına göre birbirini kesintisiz takip edecek şekilde kronolojik olarak verilmiştir. Mezar ve buluntu numaraları ise her bir açmada yeniden başlatılmıştır.



Şekil 2.31 Enez (Ainos) Su Terazisi Nekropolü kazısından çıkarılmış olan seramikler

2.11 Spektrumların Çekilmesi için Örneklerin Hazırlanması

2.11.1 Kırmızı-altı Spektroskopisi için Örneklerin Hazırlanması

Spektrumu çekilecek olan seramik örneklerinin daha önceden belirlenmiş olan bölgelerinden bistüri ile kazıma yapılmış ve kazınan parçalar agat havanda iyice dövülerek toz haline getirilmiştir. 1 mg ağırlığındaki örnekler 100 mg potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak iyice öğütülmüş ve örnek kabı içine konarak 10 tonluk bir hidrolik pres yardımı ile 13 mm çapındaki pelletler elde edilmiştir. Katık maddesi olarak KBr tercih edilmesinin nedeni bu molekülün spektrumun kaydedildiği 4000-400 cm^{-1} aralığında bir kırmızı-altı bandı vermemesi yani şeffaf olmasıdır.

2.11.2 Raman Spektroskopisi için Örneklerin Hazırlanması

Mikro-Raman spektroskopisinde örnek hazırlamaya gerek yoktur. Bütün seramikler lazerin altına konabilecek kadar küçük olduğundan dolayı, hareket ettirmeye gerek kalmaksızın ölçüm alınabilir. Çevreden bir müdahale olmadan seramiğin yüzeyinin karakterizasyonu yapılabilir. Bu çalışmada analizi yapılan örneklerin Mikro-Raman spektrumu Jasco 3100 Micro-Raman spektrometresi ile alınmıştır.



3 BULGULAR

3.1 Analizi Yapılan Numuneler

3.1.1 E11-ST16 Kodlu Seramik Parçası

E11-ST16 kodlu seramik parçası, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının 2011 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin ST16 kodlu açmasında döküntü toprakta bulunmuştur. Şekil 3.1'de incelenen seramik parçası, Şekil 3.2'de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Analizi yapılan E11-ST16 kodlu seramik parçası



Şekil 3.2 Analizi yapılmak üzere E11-ST16 kodlu seramikten alınan örneğin konumu ve örnek

3.1.2 E12-ST25-10 Kodlu Çift Kulplu Kap

E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kap, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının 2012 sezonunda, 17.07.2012 tarihinde Su Terazisi Nekropolisi'nin ST25 kodlu açmasında 135 cm derinlikte mezar dışında bulunmuştur. Şekil 3.3 de incelenen Çift Kulplu Kap, Şekil 3.4 de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Analizi yapılan E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kap



Şekil 3.4 Analizi yapılmak üzere E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kaptan alınan örneğin konumu ve örnek

3.1.3 E12-ST25-Kylik Kodlu Kylik Parçaları

E12-ST25-Kylik kodlu kylik parçaları, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin ST25 kodlu açmasında döküntü toprakta bulunmuştur. Şekil 3.5 de incelenen seramik parçası, Şekil 3.6 da spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Analizi yapılan E12-ST25- Kylik kodlu kylik parçaları



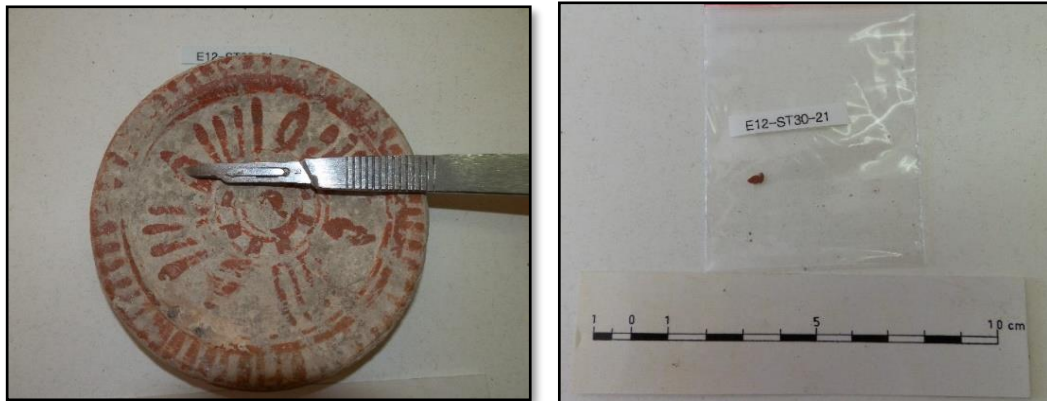
Şekil 3.6 Analizi yapılmak üzere E12-ST25- Kylik kodlu kylik parçasından alınan örneğin konumu ve örnek

3.1.4 E12-ST30-21 Kodlu Pişmiş Toprak Tabak

E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçası, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin E12-ST30-M10 kodlu basit gömüsünde, 10.08.2012 tarihinde, 169 cm derinlikte bulunmuştur. Şekil 3.7 de incelenen pişmiş toprak tabak parçası, Şekil 3.8 de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Analizi yapılan E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçası



Şekil 3.8 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-21 kodlu tabaktan alınan örneğin konumu ve örnek

3.1.5 E12-ST30-22 Kodlu Pişmiş Toprak Tabak

E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin ST30 kodlu açmasında, E12-ST30-M10 kodlu basit gömüde, 10.08.2012 tarihinde, 169 cm derinlikte bulunmuştur. Şekil 3.9 da incelenen pişmiş toprak tabak parçası, Şekil 3.10 da spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.9 Analizi yapılan E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak parçası



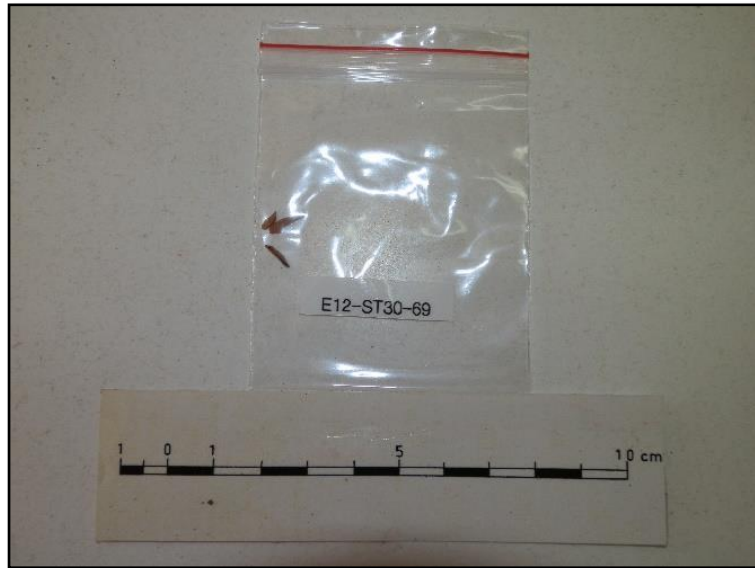
Şekil 3.10 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-22 kodlu tabaktan alınan örneğin konumu ve örnek

3.1.6 E12-ST30-69 Kodlu Kyliks Parçaları

E12-ST30-69 kodlu Kyliks parçaları, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin, ST30 kodlu açmasında, E12-ST30-M29 kodlu taş kaplı sandık mezarda, 06.09.2012 tarihinde bulunmuştur. Şekil 3.11 de incelenen Kyliks parçaları, Şekil 3.12 de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.11 Analizi yapılan E12-ST30-69 kodlu kyliks parçaları



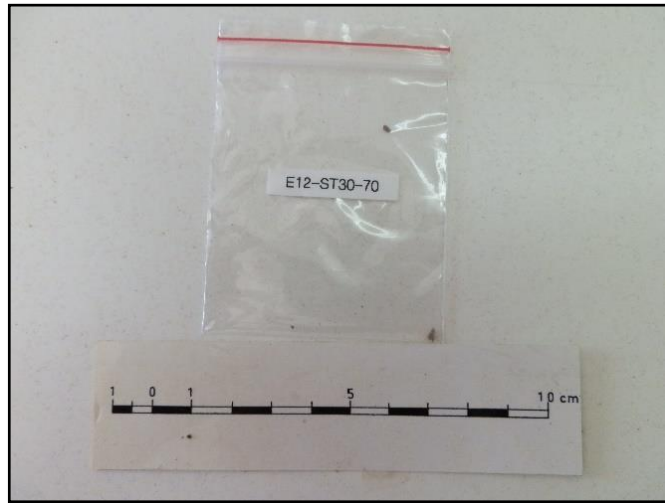
Şekil 3.12 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-69 kodlu kyliksten alınan örnek

3.1.7 E12-ST30-70 Kodlu Kyliks Parçası

E12-ST30-70 kodlu Kyliks seramik parçası, Enez (Ainos) arkeolojik kazısı 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin ST30 kodlu açmasında, E12-ST30-M29 kodlu taş kaplı sandık mezarda, 06.09.2012 tarihinde bulunmuştur. Şekil 3.13 de incelenen kyliks parçası, Şekil 3.14 de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.13 Analizi yapılan E12-ST30-70 kodlu kyliks parçası



Şekil 3.14 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-70 kodlu kyliksten alınan örnek

3.1.8 E12-ST30-73 Kodlu Kyliks Parçaları

E12-ST30-73 kodlu kyliks parçası, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin, ST30 kodlu açmasında E12-ST30-M29 kodlu taş kaplı sandık mezarda, 06.09.2012 tarihinde bulunmuştur. Şekil 3.15 de incelenen Kyliks parçaları, Şekil 3.16 da spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.15 Analizi yapılan E12-ST30-73 kodlu kyliks parçaları



Şekil 3.16 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-73 kodlu kyliksten alınan örneğin konumu ve örnek

3.1.9 E12-ST30-74 Kodlu Karkhesion Parçaları

E12-ST30-74 kodlu karkhesion seramik parçaları, Enez (Ainos) arkeolojik kazısının 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin ST30 kodlu açmasında, E12-ST30-M29 kodlu taş kaplı sandık mezarda, 07.09.2012 tarihinde bulunmuştur. şekil 3.17 de incelenen karkhesion parçaları, şekil 3.18 de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



şekil 3.17 Analizi yapılan E12-ST30-74 kodlu karkhesion parçaları



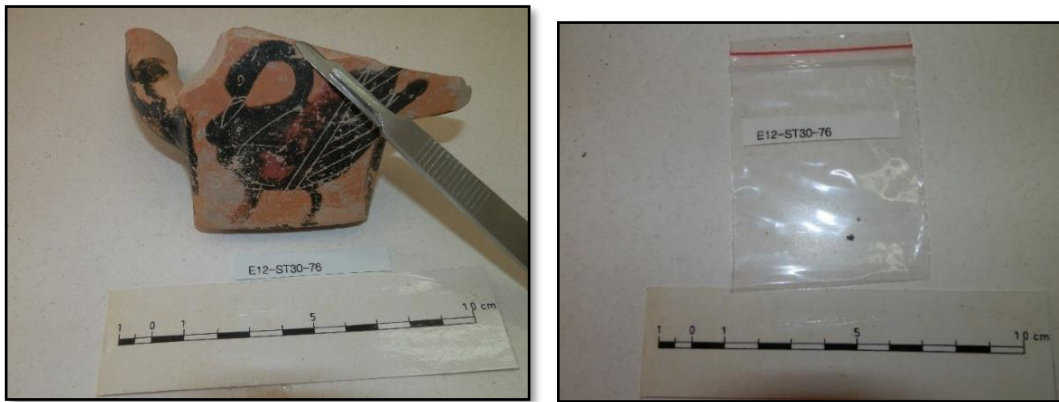
şekil 3.18 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-74 kodlu karkhesion parçasından alınan örneğin konumu ve rnek

3.1.10 E12-ST30-76 Kodlu Siyah Figürlü Krater Parçası

E12-ST30-76 kodlu siyah figürlü krater parçası, Enez (Ainos) arkeolojik kazısı 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin ST30 kodlu açmasında, 07.09.2012 tarihinde döküntü toprakta bulunmuştur. Şekil 3.19 de incelenen siyah figürlü krater parçası, Şekil 3.20 de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



Şekil 3.19 Analizi yapılan E12-ST30-76 kodlu siyah figürlü krater parçası



Şekil 3.20 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-76 kodlu siyah figürlü krater parçasından alınan örneğin konumu ve örnek

3.1.11 E12-ST30-Lekythos Kodlu Gözlü Vazo Parçası

E12-ST30-Lekythos kodlu gözlü vazo parçası, Enez (Ainos) arkeolojik kazısı 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin ST30 kodlu açmasında bulunmuştur. Şekil 3.21 de incelenen gözlü vazo parçası, Şekil 3.22 de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



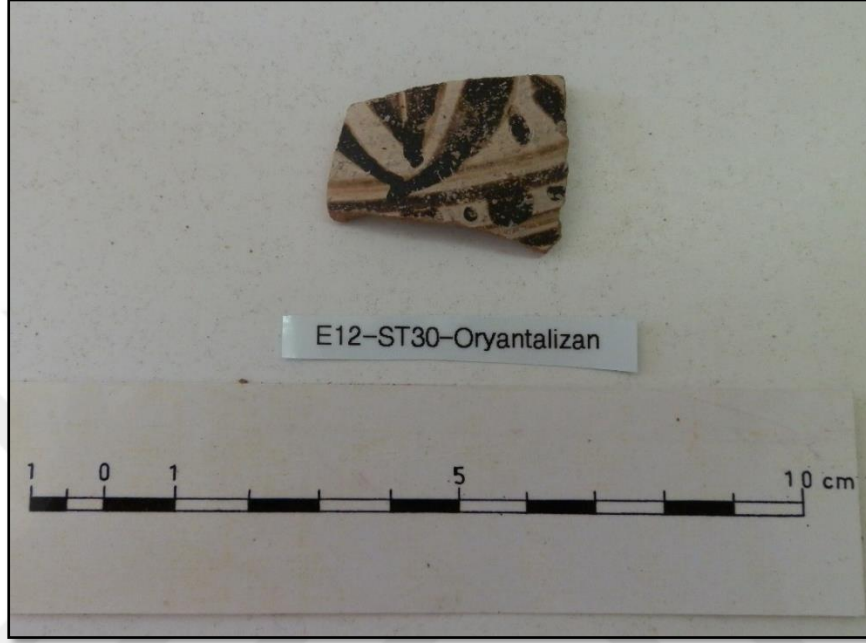
Şekil 3.21 Analizi yapılan E12-ST30-Lekythos kodlu gözlü vazo parçası



Şekil 3.22 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-Lekythos kodlu gözlü vazo parçasından alınan örneğin konumu ve örnek

3.1.12 E12-ST30-Oryantalizan Kodlu Seramik Parçası

E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçası, Ainos Arkeolojik Kazısı 2012 sezonunda, Su Terazisi Nekropolisi'nin ST30 kodlu açmasında bulunmuştur. Şekil 3.23 de incelenen seramik parçası, Şekil 3.24 de spektrumun çekilmesi için alınan örnek parçasının konumu ve incelenen örnekler gösterilmektedir.



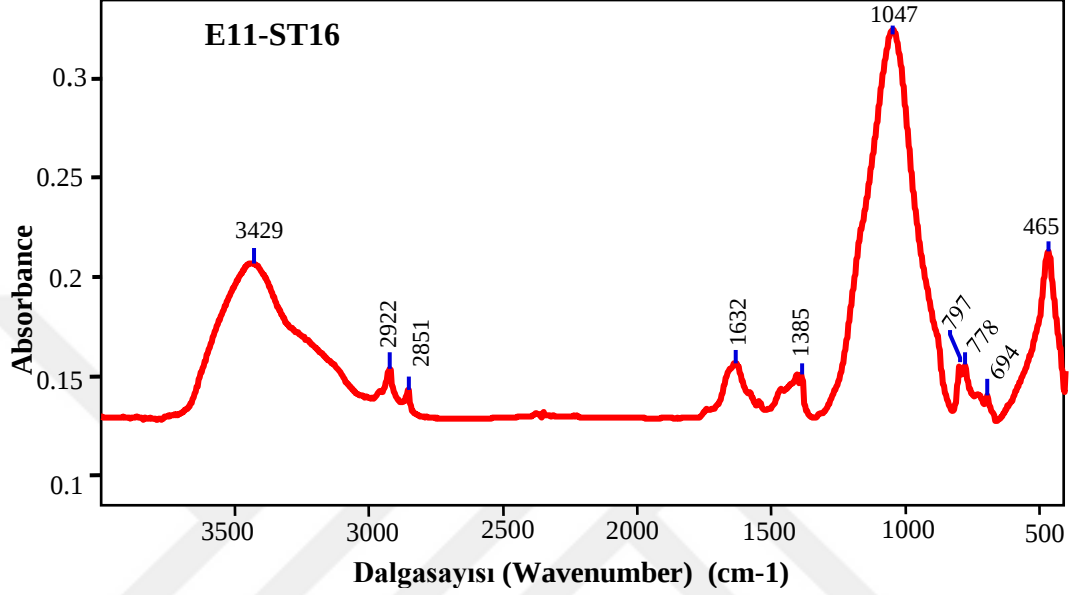
Şekil 3.23 Analizi yapılan E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçası



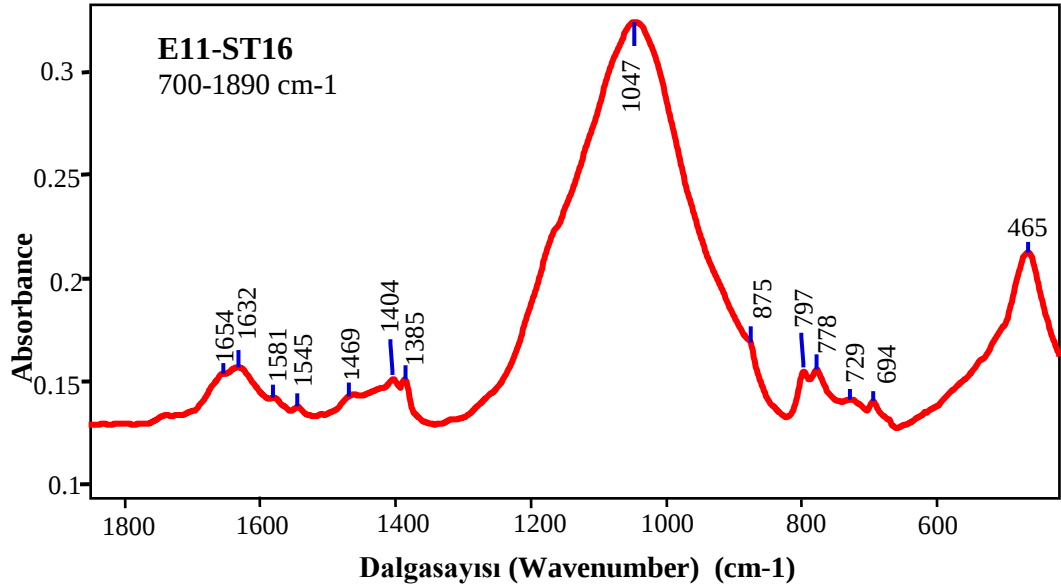
Şekil 3.24 Analizi yapılmak üzere E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramikten alınan örneklerin konumu

3.2 Seramiklerin Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı Spektroskopisi (FTIR) Spektrumları ile Raman Spektroskopisi Spektrumları ve Analiz Bulguları

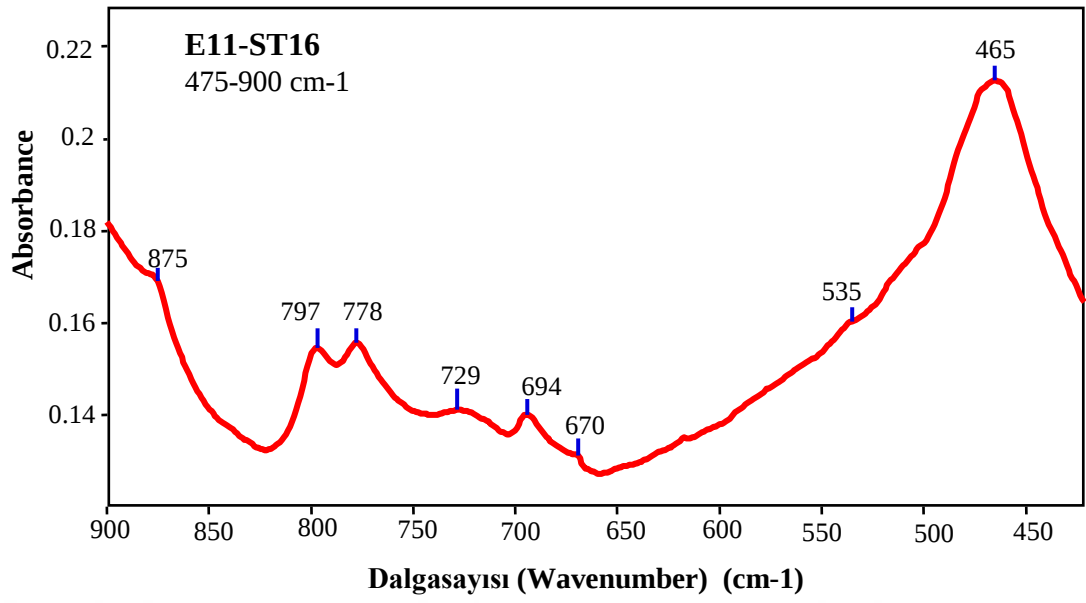
Örnek seramiklerden alınan tüm numunelerin FTIR spektrumları ve sadece E12-ST25-10 ve E12-ST30-21 kodlu seramiklere ait mikro-Raman spektrumları sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.



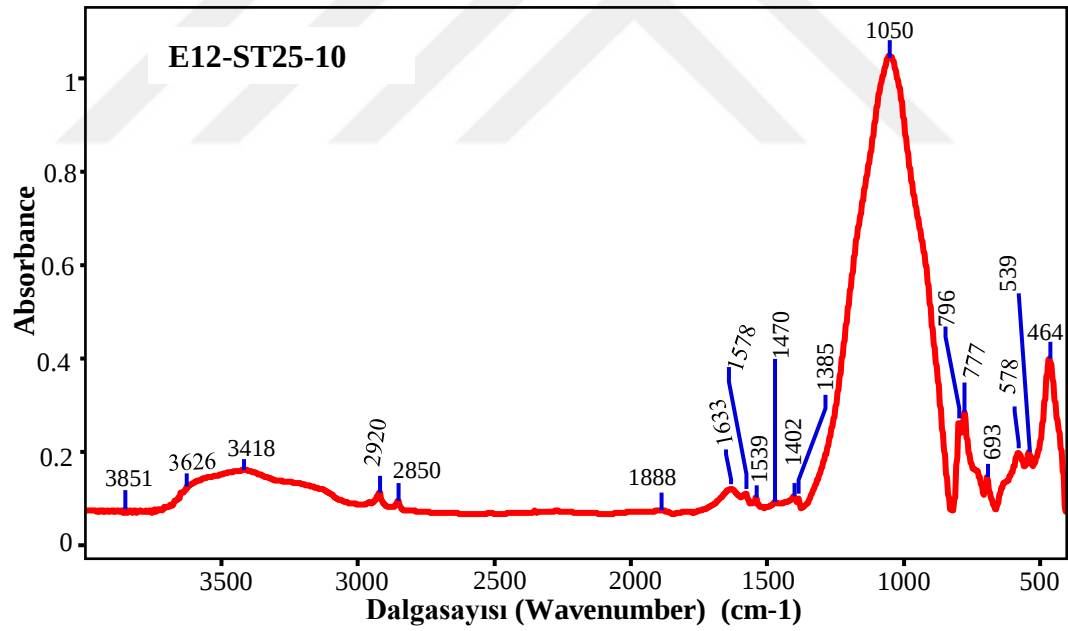
Şekil 3.25 : E11-ST16 kodlu seramik parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



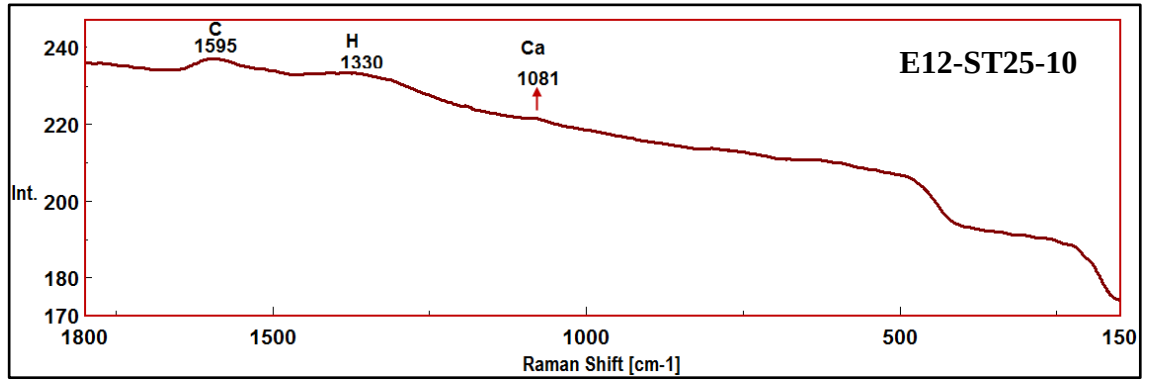
Şekil 3.26: E11-ST16 kodlu seramik parçasının çekilen FTIR spektrumun 700-1890 cm⁻¹ bölgesindeki kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



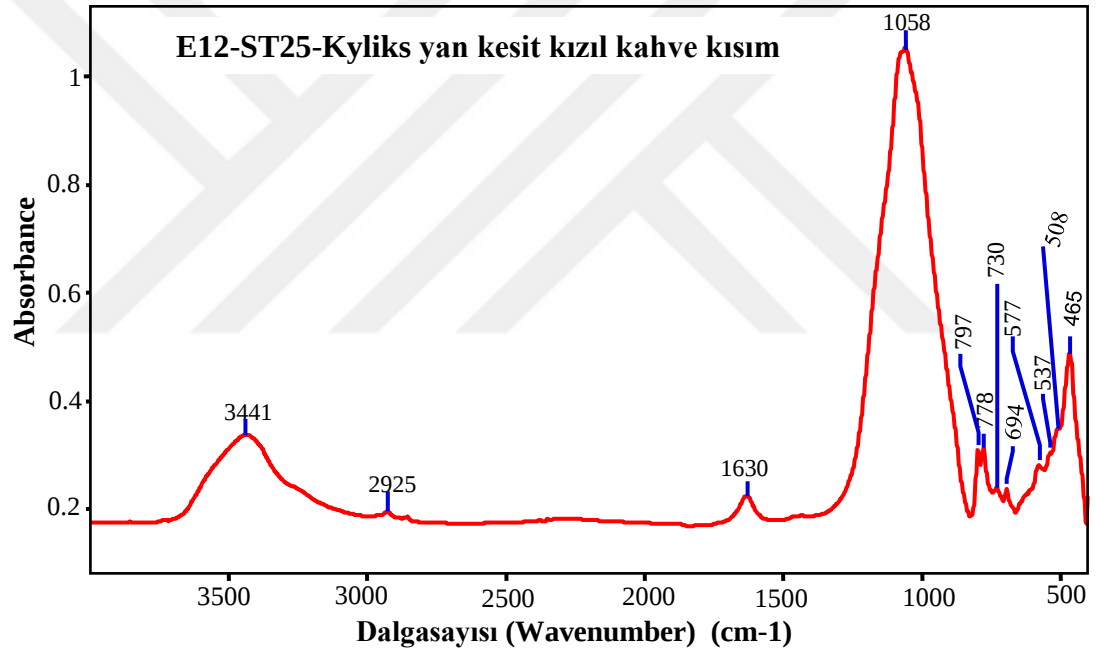
Şekil 3.27: E11-ST16 kodlu seramik parçasının çekilen FTIR spektrumun 475-900 cm⁻¹ bölgesindeki kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



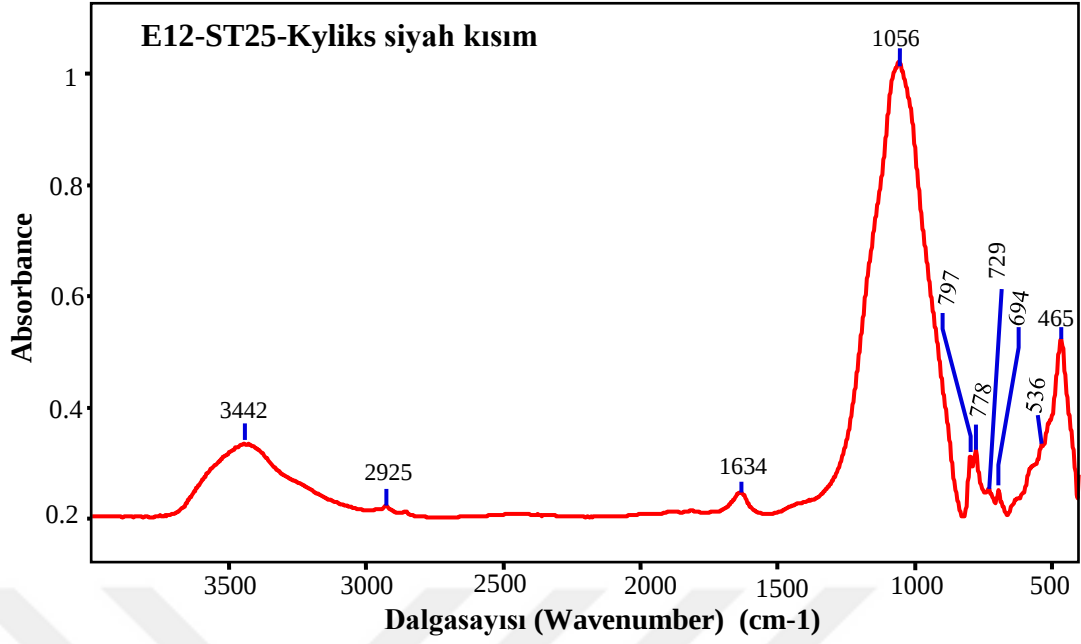
Şekil 3.28: E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kaba ait seramik parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



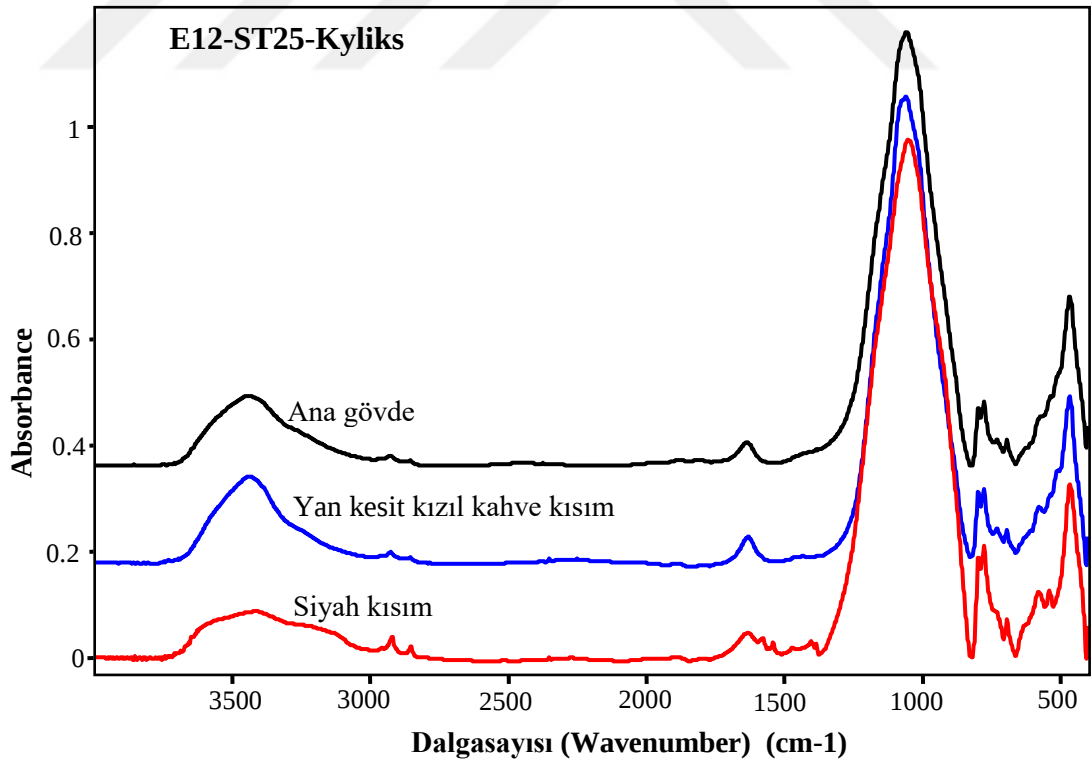
Şekil 3.29: E12-ST25-10 kodlu çift kulplu kaba ait seramik parçasının çekilen mikro-Raman spektrumu



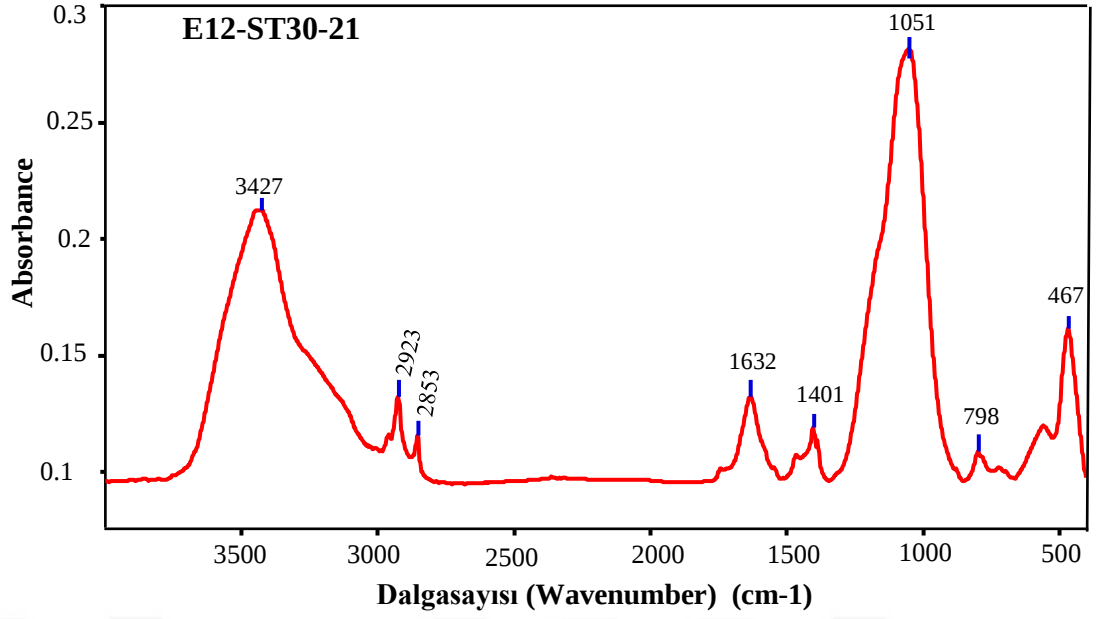
Şekil 3.30: E12-ST25-Kylik's kodlu kylik's parçasının yan kesit kızıl kahve kısmının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



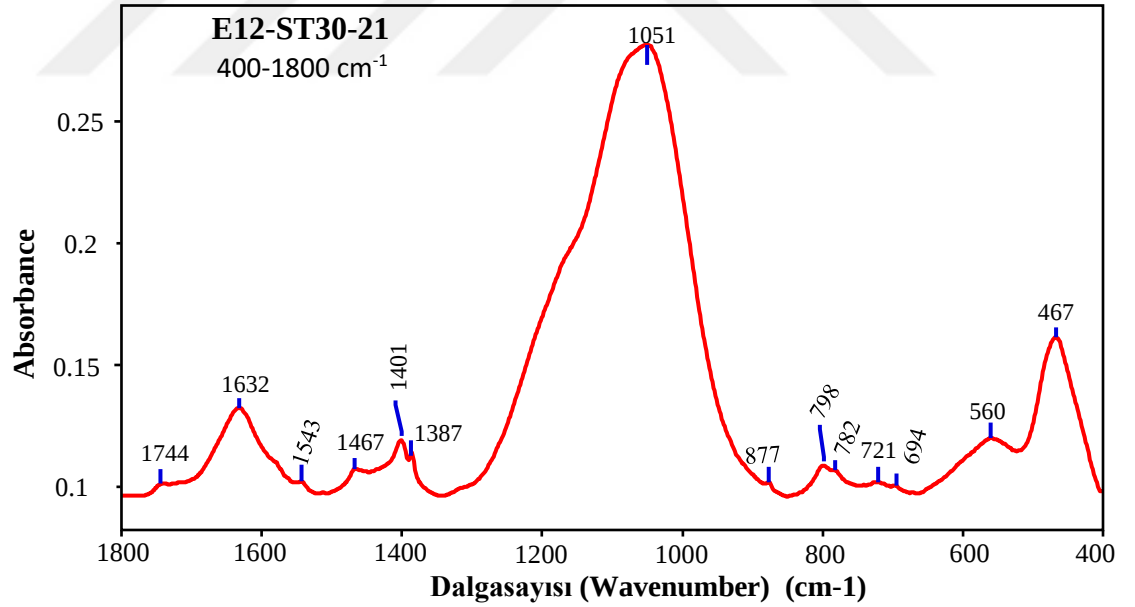
Şekil 3.31: E12-ST25-Kylik kodlu kylik parçasının siyah kısmının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



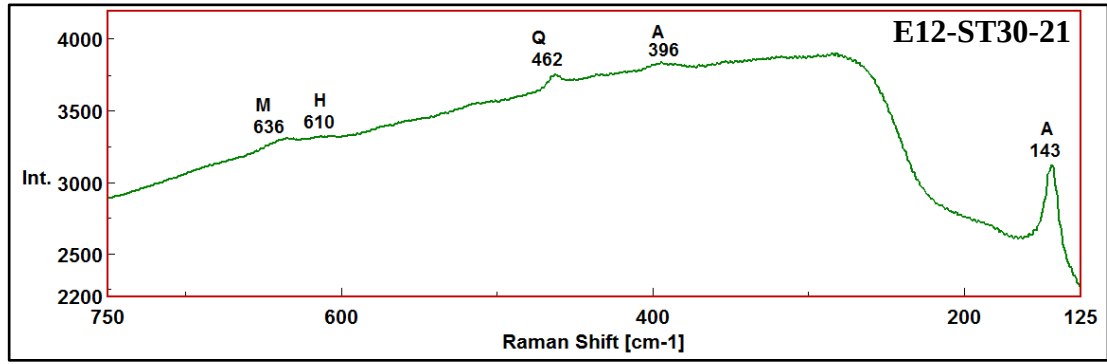
Şekil 3.32: E12-ST25-Kylik kodlu seramik parçasının ana gövde, kızıl kahve kısım ve siyah kısmının çekilen ve üst üste bindirilen FTIR spektrumları



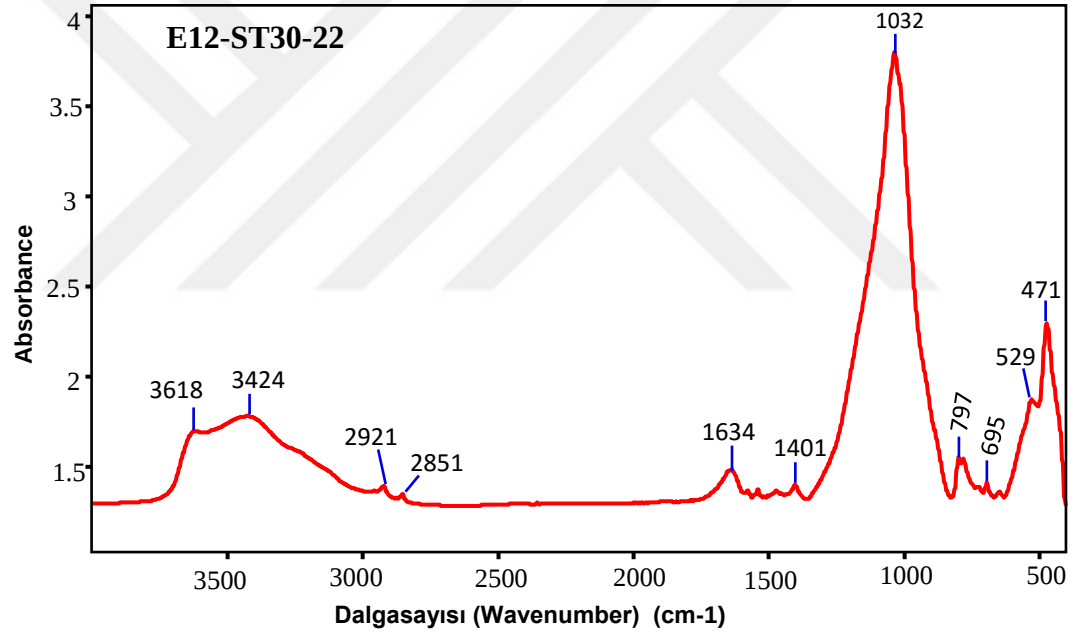
Şekil 3.33: E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



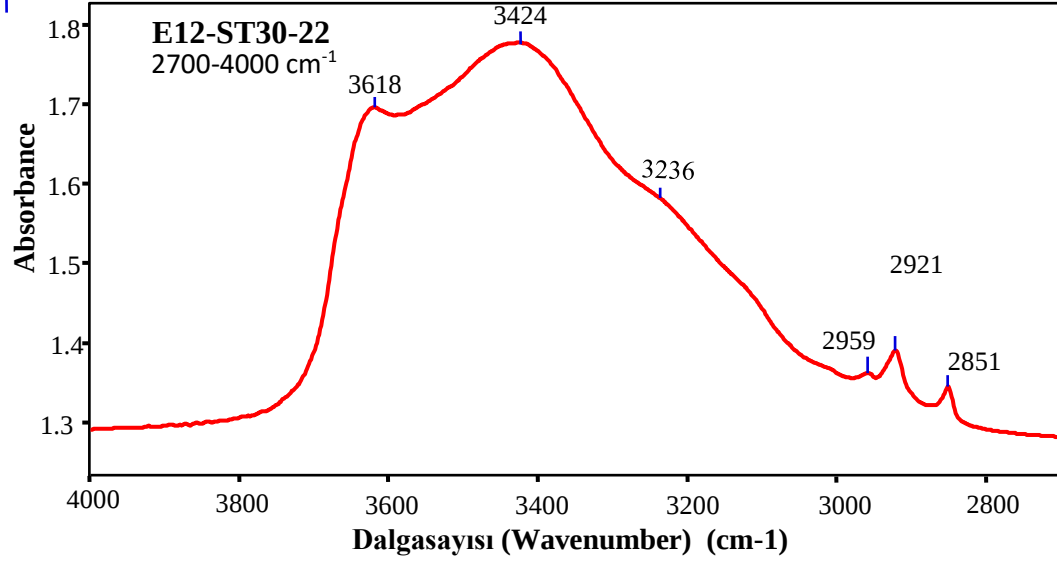
Şekil 3.34: E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumunun 400 – 1800 cm⁻¹ bölgesi ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



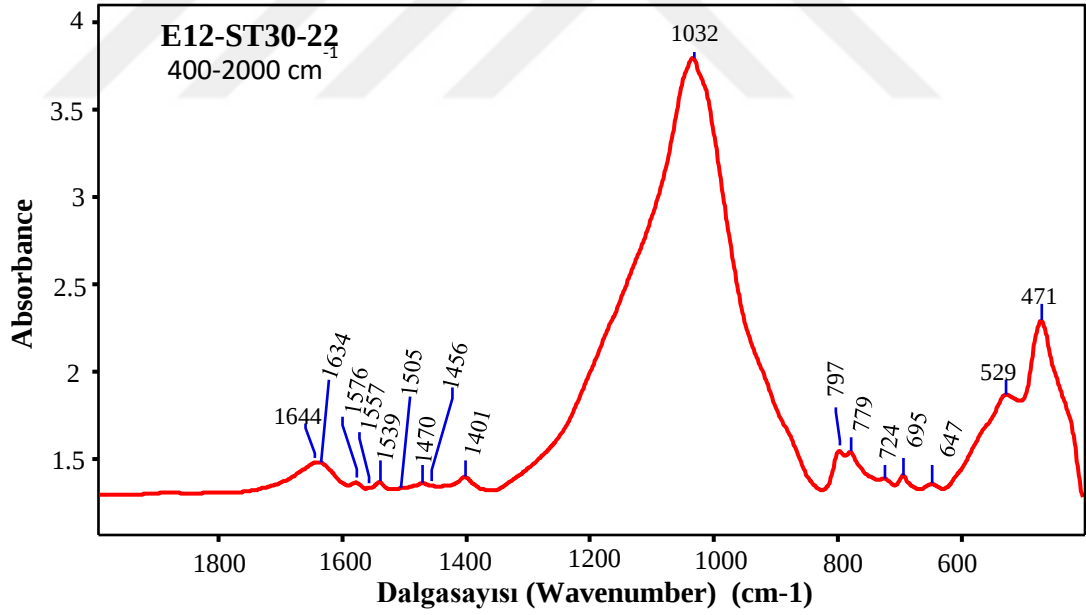
Şekil 3.35: E12-ST30-21 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen mikro – Raman spektrumu



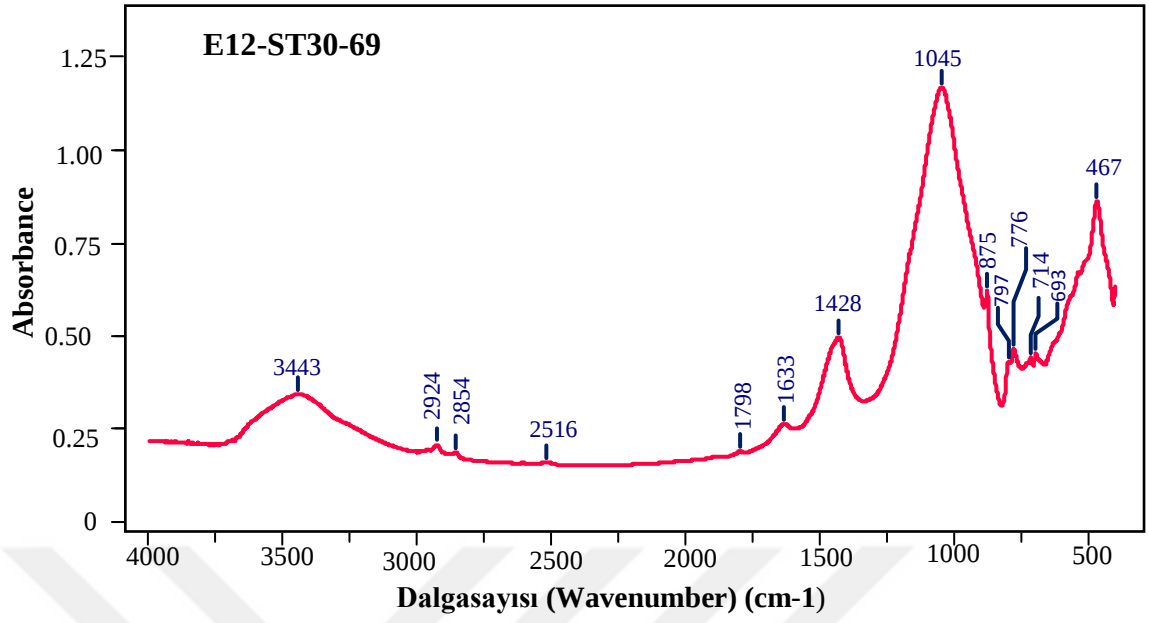
Şekil 3.36: E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



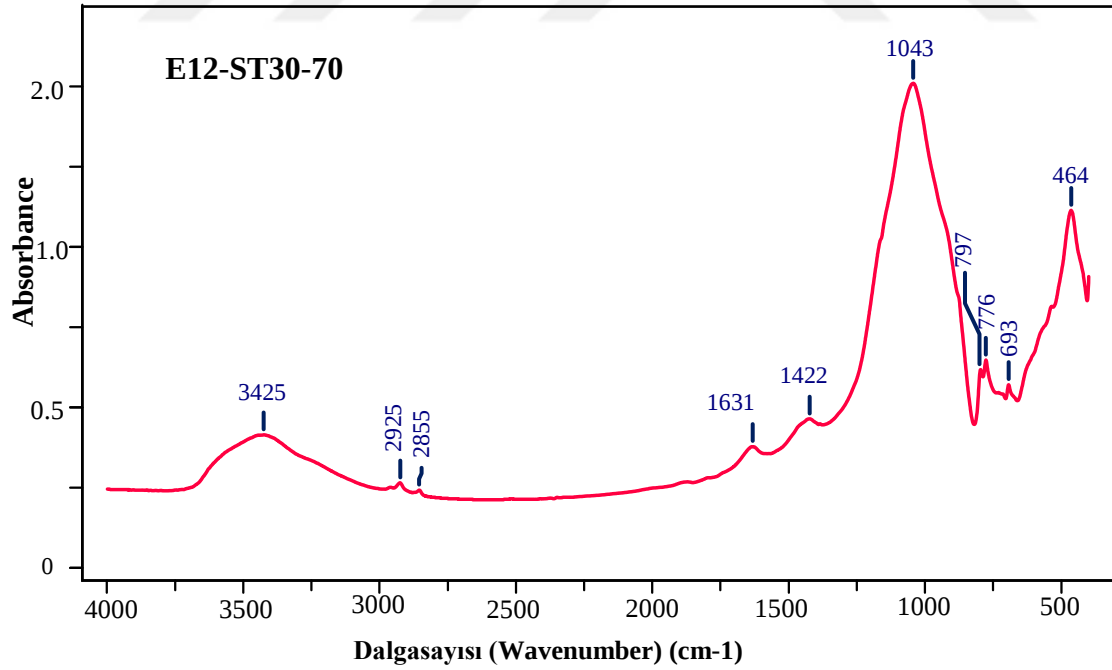
Şekil 3.37: E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumunun 2700 – 4000 cm⁻¹ bölgesi ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



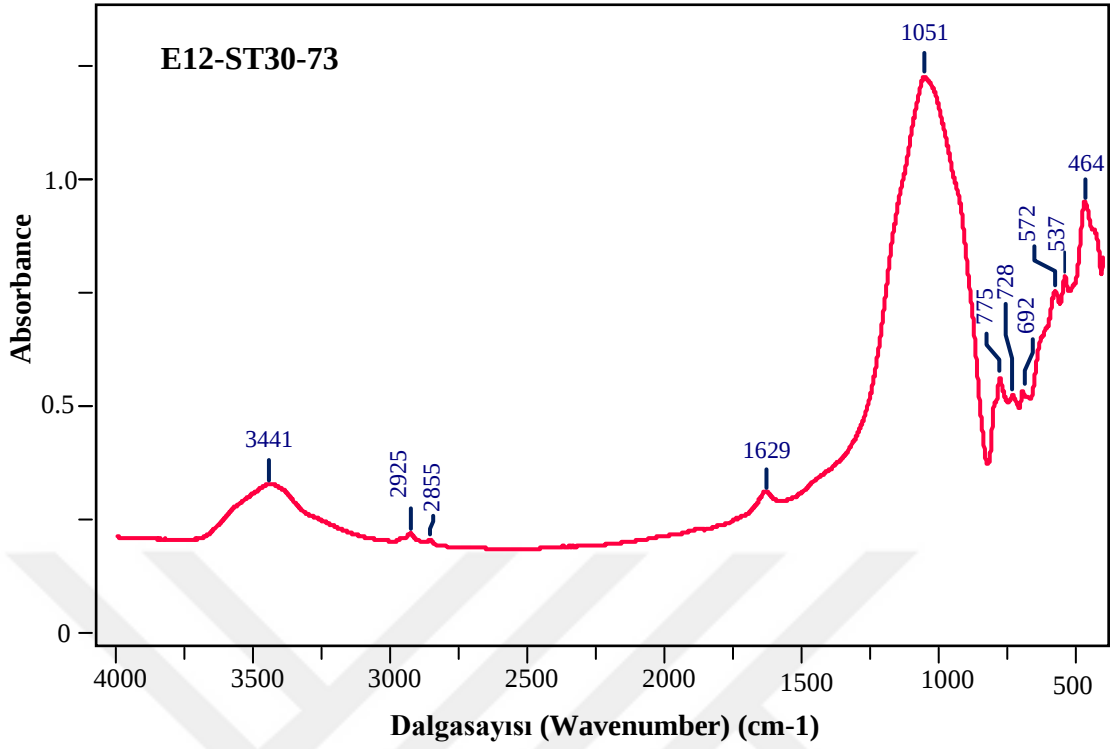
Şekil 3.38: E12-ST30-22 kodlu pişmiş toprak tabak parçasının çekilen FTIR spektrumunun 400 – 2000 cm⁻¹ bölgesi ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



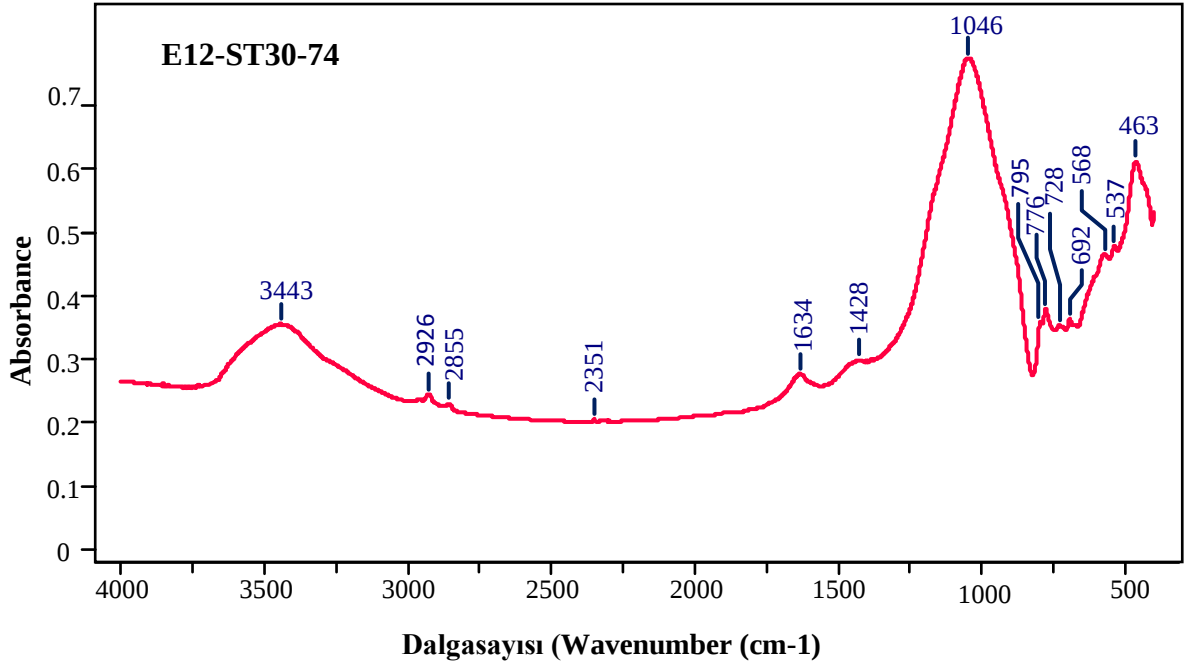
Şekil 3.39: E12-ST30-69 kodlu kyliks parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



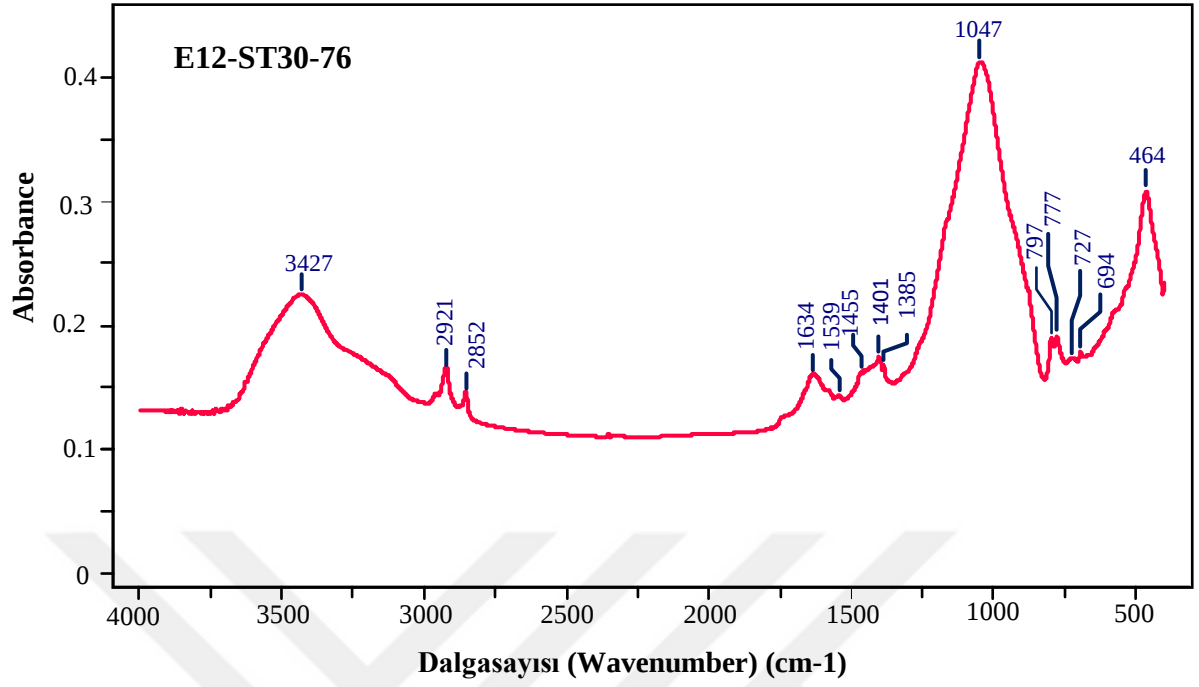
Şekil 3.40: E12-ST30-70 kodlu kyliks parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



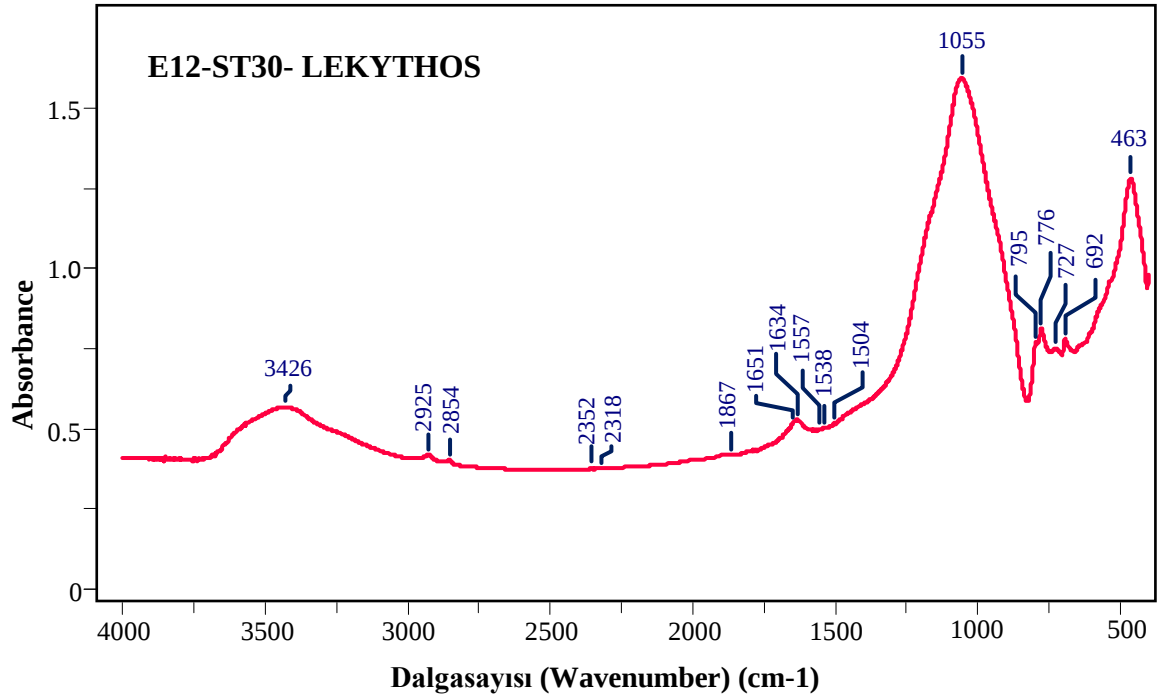
Şekil 3.41: E12-ST30-73 kodlu kyliks parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



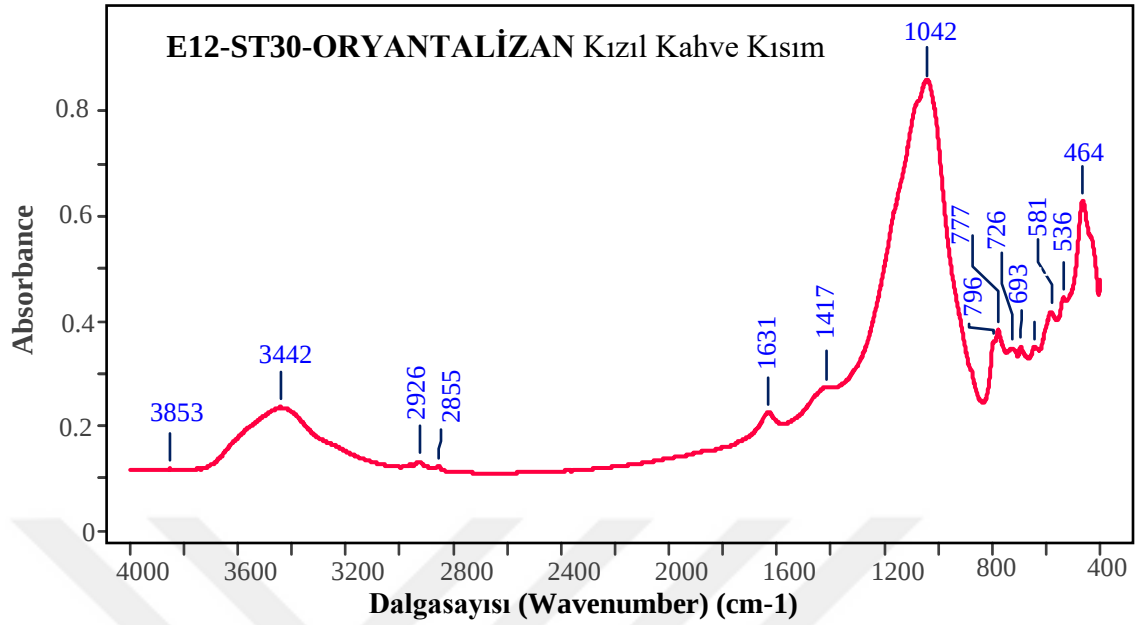
Şekil 3.42: E12-ST30-74 kodlu karkhesion parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



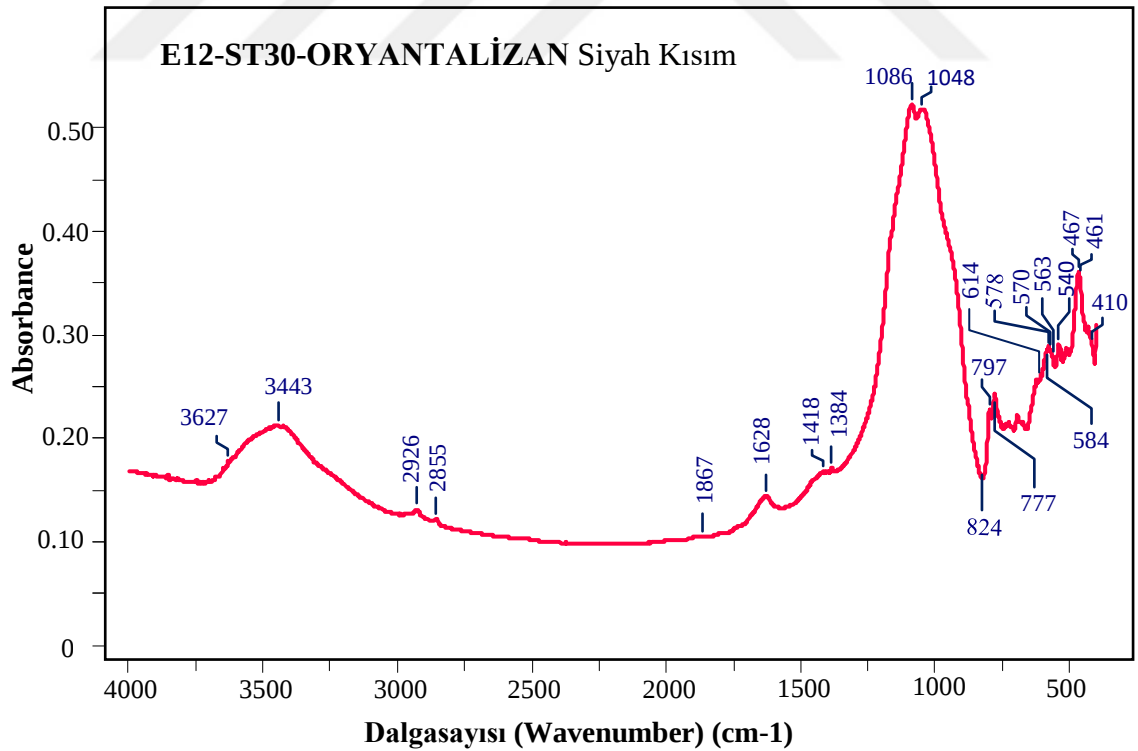
Şekil 3.43: E12-ST30-76 kodlu siyah figürlü krater parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



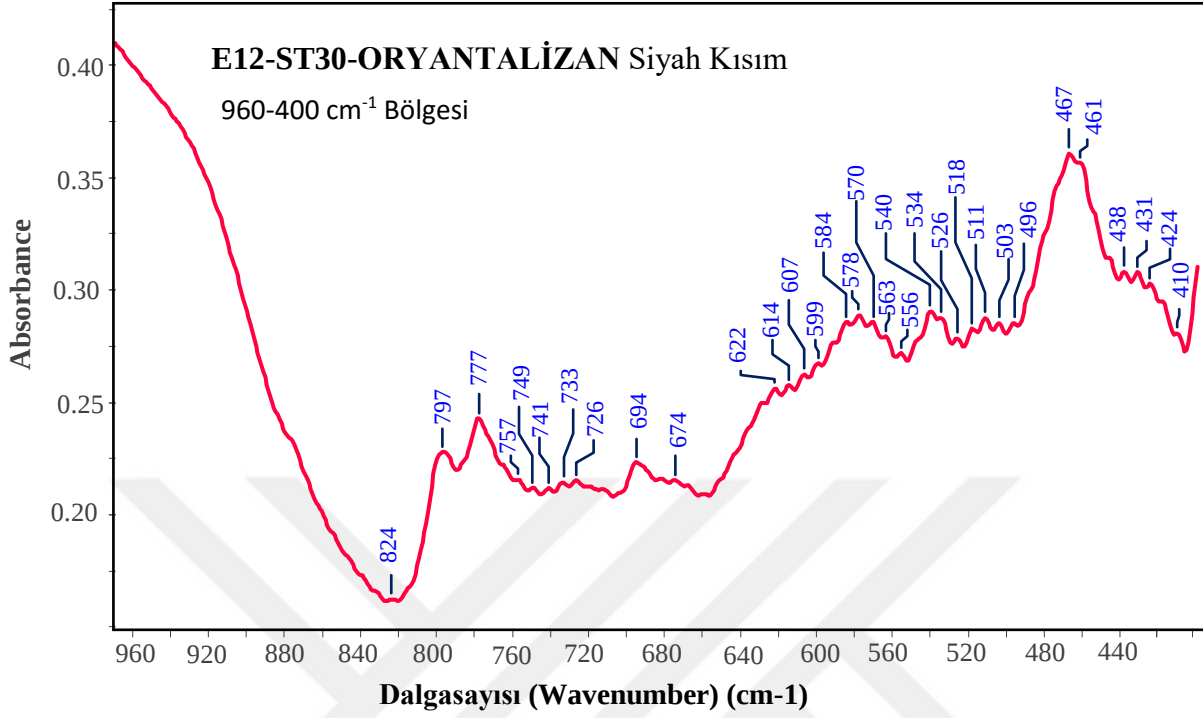
Şekil 3.44: E12-ST30-Lekythos kodlu gözlü vazo parçasının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



Şekil 3.45: E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçasının kıızıl kahve kısmının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar

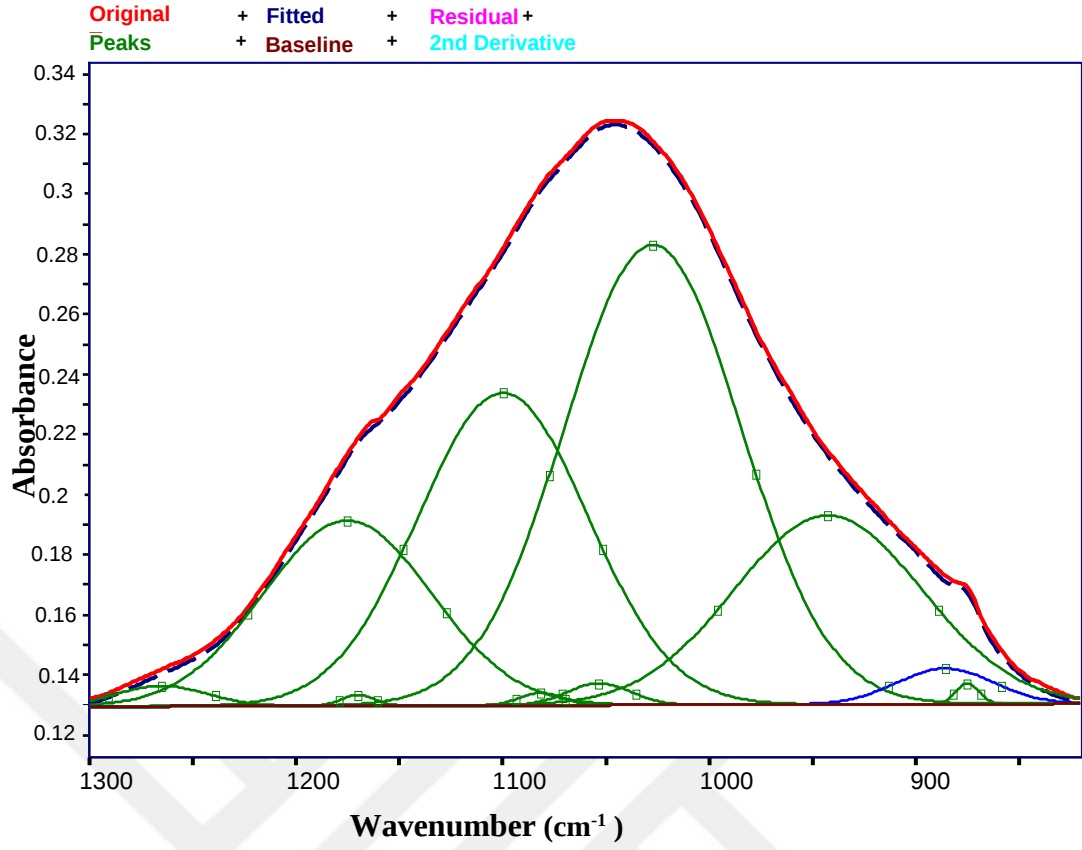


Şekil 3.46: E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçasının siyah kısmının çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar



Şekil 3.47: E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçasının siyah kısmının 960 – 400 cm^{-1} bölgesinin çekilen FTIR spektrumu ve kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar

E11-ST16 kodlu seramik parçasının 1300-820 cm^{-1} bölgesi için üst üste binen piklerin bant bileşen analizi Şekil 3.48 de gösterilmiştir. Temel bileşen analizi, bileşke bant Gauss tipi bileşenlerine ayrılarak yapılmıştır. Tablo 3.1 de bileşke bandın bileşenlerine ayrılması sonucunda hesaplanan dalgasayıları, yükseklik, genişlik ve alan değerleri ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

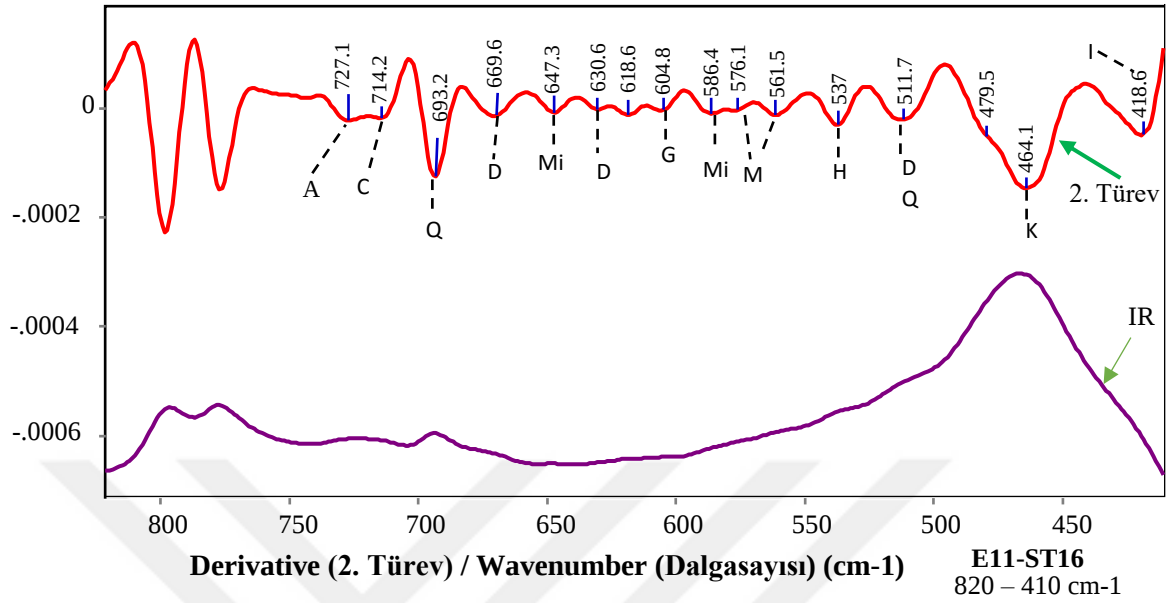


Şekil 3.48: E11-ST16 kodlu seramik parçasının 1300-820 cm⁻¹ bölgesi için üst üste binen bantların temel bileşen analizi

Tablo 3. 1 : E11-ST16 kodlu seramik parçasının 1300-820 cm⁻¹ bölgesi için bileşke bandın bileşenlerine ayrılmasıyla hesaplanan veriler.

Pik Tipi	Merkez (Dalgasayısı)	Yükseklik	Genişlik	Alan	Madde
Gaussian	1265.0428	.0068714542	51.578462	.3563943	Kuvars
Gaussian	1175.3021	.061673211	95.976423	6.2937723	Kuvars
Gaussian	1170.1027	.003630562	18.595287	.071863596	Kuvars
Gaussian	1099.9436	.10412021	96.462728	10.691203	Kuvars
Gaussian	1081.5641	.004118372	23.929635	.10490443	Kuvars
Gaussian	1053.5097	.0072989007	35.880501	.27877136	Mikroclin
Gaussian	1027.5002	.15311474	100.15968	16.324578	İllit, Mikroclin
Gaussian	942.70524	.062917624	107.19347	7.1559474	İllit
Gaussian	885.93022	.011864374	54.950713	.6926081	Smektit killerin Mg-OH bandı
Gaussian	875.19701	.0068098869	13.142346	.095267552	Kalsit

E11-ST16 kodlu seramik parçasının 410-820 cm^{-1} bölgesi için çekilen FTIR spektrumu ve 2. Türev spektrumu karşılaştırmalı olarak Şekil 3.49 da gösterilmiştir.



Şekil 3.49: E11-ST16 kodlu seramik parçasının 410-820 cm^{-1} bölgesi için çekilen FTIR spektrumu ve 2. Türev spektrumunda kırmızı altı soğurma piklerinin bulunduğu koordinatlar (A albit, C kalsit, Q kuvars, D diyopsit, Mi mikroklin, G jips (gypsum), M manyetit, H hematit, K kil, I İllit)

Enez (Ainos) arkeoloji kazısının Su Terazisi Nekropolü'nden çıkarılan pişmiş toprak seramik parçalarının çekilen Kırmızı – altı spektrumlarının ayrıntılı olarak analiz edilmesiyle belirlenen soğurma piklerinin dalgasayıları Tablo 3.2 de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Su Terazisi Nekropolü’nden çıkarılan seramiklerin çekilen Kırmızı – altı spektrumlarında belirlenen soğurma piklerinin dalgasayıları (Gözlenen bantların şiddet değerlerinin sınıflandırılmasında kullanılan kısaltmalar şu şekildedir; **m**: orta, **w**: zayıf, **s**: güçlü, **vs**: çok güçlü, **br**: geniş)

Dalgasayısı (cm ⁻¹)	Deneysel titreşimsel atamalar	Mineral veya Pik sebebi
3418 - 3443 m, br	OH bağ gerilmesi	Su (H ₂ O)
1628 -1634 } w Doublet	HOH bükülme titreşimi	
1654 w		
2920 – 2926 } w Doublet	CH ₂ bağ gerilmesi (Alifatik)	Kazıda organik kontaminasyondan ileri gelebilir
2850 - 2855 } w Doublet	COO ⁻ asimetrik bağ gerilmesi	
1576 - 1578 } w Doublet		
1543 - 1545 } w Doublet		
1744 w	C=O gerilme	
1032 - 1058 vs, br	Si-O asimetrik gerilme	Kil
463 - 467 s	O-Si-O bükülme	
1385 – 1387 w	NO ₃ ⁻ asimetrik gerilme	Nitrat bandı (gömülü seramikte kontaminasyon)
1467 - 1470 } w Doublet	CO ₃ gerilme titreşimi	Kalsit (CaCO ₃)
1401 - 1404 } w Doublet		
877 - 875 m	CO ₃ asimetrik deformasyon	
714 m	CO ₃ bükülme titreşimi	
1455 – 1456 w	CO ₃ ²⁻ asimetrik gerilme	
1422 – 1428 m	CO asimetrik gerilme	
795 - 798 } m Doublet	Si-O simetrik gerilme	Kuvars (SiO ₂)
775 - 782 } m Doublet		
692 - 695 m	O-Si-O bükülme	
511 m	Si-O simetrik gerilme	
536 - 539 m	Fe – O gerilme	Hematit (Fe ₂ O ₃)
508 m , 556 s , 572 s		
577 - 581 s	Fe – O gerilme	Manyetit (Fe ₃ O ₄)
560 - 563 s , 614 s		
726 - 729 m	Si – Si gerilme	Mikroklin (KAlSi ₃ O ₈)
1048 vs	Si(Al)-O	
647 w	O-Si(Al)-O bükülme	
584 s	O-Si(Al)-O bükülme	
535 m	O-Si-O bükülme ve K-O gerilme	
431 s	Si – O deformasyon	Kaolinit (Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ . 2H ₂ O)
471 s	Si – O – Si deformasyon	
540 s	Al – Si – O deformasyon	

Enez (Ainos) arkeoloji kazısının Su Terazisi Nekropolü'nden çıkarılan pişmiş toprak seramik parçalarından E12-ST25-10 ve E12 ST30-21 kodlu seramik parçalarının çekilen mikro-Raman spektrumlarında belirlenen Raman kayma dalgasayıları Tablo 3.3 de gösterilmiştir.

Tablo 3.3 E12-ST25-10 ve E12 ST30-21 kodlu seramik parçalarının çekilen mikro-Raman spektrumlarında belirlenen Raman Kaymasına ait dalgasayıları ve atfedilen mineraller.

Dalgasayısı (cm ⁻¹)	Mineral	Kaynak
1595	Amorf Karbon (C)	[83]
1330	Hematit (Fe ₂ O ₃)	[79]
610	Hematit (Fe ₂ O ₃)	[78,79]
1081	Kalsit (CaCO ₃)	[80]
636	Manyetit (Fe ₃ O ₄)	[82, 83]
462	Kuvars (SiO ₂)	[81]
396	Anataz (TiO ₂)	[80]
143	Anataz (TiO ₂)	[80]

4 SONUÇ

Pişmiş toprak seramiklerin yapısal karakteri, üretim teknikleri, pişirilme sıcaklığı, pişirme süresi ve pişirme atmosferinin belirlenmesi için kırmızı altı spektroskopisi yöntemi bize önemli bilgiler verir. Antik bir seramikte bulunan mineraller, seramiğin pişmemiş ham maddesinde bulunan ve geniş bir sıcaklık aralığında reaksiyona girmeyen mineraller ile fırınlama esnasında oluşan fırınlama mineralleri olarak birincil mineraller şeklinde sınıflandırılmıştır[74]. İkincil mineraller ise pişmiş toprak kapların üretiminden sonra oluşan minerallerdir. Bunlar seramiklerin kullanımları sırasında ve özellikle bir mezarda gömülü kalmalarıyla birlikte oluşan minerallerdir[75, 76]. Bunlar yarı kararlı fırınlama minerallerinin dönüşümüyle veya herhangi bir sıvının seramik gövdesine sızmasıyla oluşur. Pişmemiş ham seramikte bulunan ana bileşenler kuvarsla karıştırılmış kil mineralleri olan feldspatlar ve karbonatlardır. Ayrıca fırınlama sonucunda oluşmuş ürünlere örnek olarak hematit ham seramiğin pişirme işlemi oksitleyici koşullarda olursa oluşur[77].

Bu çalışmada özellikle Enez (Ainos) Su Terazisi Nekropolü'nden çıkarılan seramiklerin pişirme sıcaklıklarının belirlenmesi amaçlandığından ilk olarak bu konu tartışılacaktır. Seramik örneklerinden elde edilen kırmızı altı spektrumlarında oluşan 1032 cm^{-1} ile 1058 cm^{-1} dalgasayıları arasında oluşan geniş bantlı ve en yüksek genlikli pik, kilin Si-O bağına ait asimetrik gerilme titreşimi, 463 cm^{-1} ile 467 cm^{-1} dalgasayıları arasında oluşan pik ise O-Si-O bağına ait bükülme titreşimidir. Bu iki pike ait dalgasayıları ısıtma nedeniyle değişmektedir. Isıtma nedeniyle yapıda hidroksit (OH) kaybı (dehidralizasyon) olduğunda kil yapısında çökme oluyor ve faz değişimi gerçekleşiyor.

Spektrumu alınan seramiklerden E11 – ST16 kodlu seramik parçasının $1300\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ bölgesi için üst üste binen bantların Şekil 3. 48 de gösterilen bant bileşen analizi yapılmış ve Tablo 3.1 de bileşke bandın bileşenlerinin hesaplanan dalgasayıları listelenmiştir. Bunun sonucunda kuvars, illit, mikroklin (K feldspar), kalsit ve smektit killerin Mg-OH bantlarının varlığı belirlenmiştir. Bu tabloda hesaplanmış olan 885.93 cm^{-1} dalgasayısındaki Mg-OH bandının varlığı tamamen hidroksit (OH) kaybı (dehidralizasyon) olmadığını bunun sonucu olarak pişirme sıcaklığının $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' nin altında olduğunu gösterir.

Mikroklin (K-feldspar; $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$) deneysel koşullara göre 500 ile 750°C arasında değişen bir sıcaklığa kadar stabildir[74]. Seramikteki mikroklinin varlığı

düşük sıcaklıkta fırınlamanın kanıtıdır. Ayrıca seramik gövdede herhangi bir fırınlama mineralinin bulunmaması da düşük fırınlama sıcaklığının açık bir göstergesidir.

E11-ST16 kodlu seramik parçasının 410-820 cm^{-1} bölgesi için çekilen FTIR spektrumunun 2. türevinde varlığı belirlenen hematite ait Fe – O titreşim piki pişirme esnasında oksitleyici bir atmosfer ortamının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca manyetit bandının varlığı, manyetitten hematite eksik bir faz dönüşümünün göstergesi olabilir[79].

Seramik gövdenin ana bileşenleri kuvarstır. Tüm spektrumlarda gözlenen 795 - 798 cm^{-1} ile 775-782 cm^{-1} civarındaki bantlar karakteristik kuvars Si-O simetrik gerilme titreşimine ait dublet bantlarıdır. 692 -695 cm^{-1} civarındaki bant ise kuvarsın O-Si-O bükülme titreşimine atfedilmiştir. Ayrıca E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçasının siyah kısmına ait spektrum ile E11 – ST16 kodlu seramik parçasının 2. Türev spektrumunda 511 cm^{-1} de kuvarsa atfedilen Si-O simetrik gerilme titreşimine ait bir bant tespit edilmiştir. Son olarak E11 – ST16 kodlu seramik parçasının 1300- 820 cm^{-1} bölgesi için üst üste binen bantların oluşturduğu bileşke bandın hesaplanan bileşenlerinden 1265, 1175, 1170, 1099, 1081 cm^{-1} deki dalgasayıları da kuvarsa atfedilmiştir.

Spektrumlarda mikroklinin varlığına işaret eden bantlar 726- 729 cm^{-1} de oluşan titreşim bandı, E12-ST30-Oryantalizan kodlu seramik parçasının siyah kısmına ait spektrumunda gözlenen 1048, 647, 584, 534 cm^{-1} titreşim bantları ve E11 – ST16 kodlu seramik parçasının 2. Türev spektrumunda gözlenen 647 ve 586 cm^{-1} deki titreşim bantlarıdır.

Spektrumlarda 1467- 1470 cm^{-1} ve 1401- 1404 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar kalsit mineralindeki CO_3 gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1422 cm^{-1} , 877- 875 cm^{-1} ve 714 cm^{-1} de oluşan titreşim bantları da kalsit mineraline atfedilmiştir.

Spektrumlarda 721- 724 cm^{-1} , 525 – 529 cm^{-1} ve 424 cm^{-1} de gözlenen titreşim bantları albit mineraline atfedilmiştir. 431 cm^{-1} , 471 cm^{-1} ve 540 cm^{-1} de gözlenen titreşim bantları ise kaolinit mineraline atfedilmiştir.

Manyetit mineralinin Fe – O titreşim bandına atfedilen bantlar 577 – 581 cm^{-1} deki titreşim bandı ile E11 – ST16 kodlu seramik parçasının 2. Türev spektrumundaki 576, 562 cm^{-1} deki titreşim bandıdır.

3418 – 3443 cm^{-1} de meydana gelen geniş titreşim bandı suyun OH bağ gerilme titreşim bandı olarak belirlenmiştir. Ayrıca 1628 -1634 cm^{-1} ve 1654 cm^{-1} de meydana gelen dublet titreşim bantları suyun HOH bükülme titreşimine atfedilmiştir.

Ayrıca 2920 – 2926 cm^{-1} ve 2850 - 2855 cm^{-1} de meydana gelen dublet titreşim bantları da CH_2 bağ gerilmesine atfedilmiştir. Ayrıca 1744 cm^{-1} de gözlenen bant C=O gerilmesine atfedilmiştir. Bu titreşim bantları kazı esnasında meydana gelen organik kontaminasyondan ileri gelebilir.

1385 - 1387 cm^{-1} de meydana gelen titreşim bandı ise gömülü seramikte meydana gelen kontaminasyon olarak Nitrat NO_3^- asimetrik gerilme titreşim bandına karşılık gelmektedir.

Su Terazisi Nekropolü'nden çıkarılan pişmiş toprak seramik parçalarının çekilen mikro-Raman spektrumlarında seramiklerde meydana gelen flüoresans olayı nedeniyle alt kısmında geniş bir background olduğu için Raman bantları gözlenememiştir.

Bununla birlikte, E12-ST25-10 ve E12 ST30-21 kodlu seramik parçalarının çekilen mikro-Raman spektrumlarında, esas olarak amorf karbon, hematit, manyetit, kalsit, kuvars ve anataz varlığı tespit edilmiştir.

462 cm^{-1} de bulunan bant, kuvars için bildirilen bant dalgasayıları ile iyi uyum içindedir [78]. 1330 cm^{-1} bandı, hematit iki magnon saçılımından birine atanmıştır [79] diğer bant flüoresans nedeniyle gözlenememiş olabilir. 610 cm^{-1} deki bant da hematit varlığına işaret etmektedir. Hematit varlığı, çanak çömleklerin pişirilmesinin oksitleyici bir atmosferde gerçekleştirildiğini gösterir [78]. Buna ek olarak 636 cm^{-1} deki bant manyetit mineralinin varlığına işaret etmektedir. Manyetit bandının varlığı, manyetitten hematite eksik bir faz dönüşümünün göstergesi olabilir[79].

143 cm^{-1} civarındaki bant ile 396 cm^{-1} deki bant TiO_2 'nin anataz formuna atfedilir [78]. Anataz, TiO_2 molekülünün düşük sıcaklık polimorfu (polymorphs) olarak bilinir 700-800°C sıcaklığında TiO_2 molekülünün rutil yapısına dönüşür. TiO_2 'nin yüksek sıcaklık polimorfu olan rutil bantları Raman spektrumlarında tespit edilmemiştir, bu da anataz bakımından zengin kilin düşük sıcaklıkta fırınlanmış olduğunu gösteren bir başka kanıttır.

1081 cm^{-1} civarında bulunan ve kalsit mineraline atfedilen bant ile ilgili olarak kalsitin (CaCO_3) varlığı iki temel nedene dayanır. Düşük sıcaklıkta fırınlanma ($\sim 800^\circ\text{C}$) ya da seramiğin bulunduğu yerin durumudur.

Seramik örneklerinin FTIR spektrumlarında en şiddetli bant olan Si – O asimetrik gerilme bandının ayrıntılı analizi sonucunda pişirme sıcaklığının 800 ila 850°C arasında olduğu saptanmıştır. Tüm spektroskopik sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda çömlüklerin oksitleyici atmosferde 800 ila 850°C arasında bir sıcaklıkta fırınlandığını göstermiştir. Seramiklerde gözlenen kıızıl kahve rengin hematitten, siyah rengin amorf karbon ve manyetitten ileri geldiği saptanmıştır.



5. KAYNAKÇA

- [1] Yalçın, Ünsal. *Neden Arkeometri? Türkiye’de Arkeometrinin Ulu Çınarları Prof. Dr. Ay Melek Özer ve Prof. Dr. Şahinde Demirci’ye Armağan*. İstanbul: Homer Kitabevi ve Yayıncılık, 2012.
- [2] Glascock, Michael D. “Archaeometry.” *Encyclopedia of Archaeology*. 1 vol. Ed. Deborah M. Pearsall. New York: Academic Press, 2008.
- [3] Ökse, Ayşe T. *Önasya Arkeolojinde Çanak Çömlek - Teknik özellikler, Biçimler*. İstanbul: Arkeoloji ve Sanat Yayınları, 2012.
- [4] Akyol, Ali Akın, Murat Bayazit, Hazal Ö. Ersan Eruş ve Gürbüz Taşkiran, “Seramik Arkeometrisinde Spektroskopik Yöntemler (FTIR, RAMAN).” 10. *Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu, Bildiriler: Eskişehir*, 2016.
- [5] Edwards, Howell G. M. “Raman Spectroscopy in the Characterization of Archaeological Materials”, *Handbook of Raman Spectroscopy* Ed. Ian R. Lewis and Howell G. M. Edwards. New York: Marcell Dekker Inc., 2001.
- [6] Hollas, J. Michael. *Modern Spectroscopy*. West Sussex: John Wiley&Sons Ltd., 2004.
- [7] Skoog, Douglas Arvid, F. James Holler and Stanley Crouch. *Principles of Instrumental Analysis*. Australia: Thomson Brooks/Cole, 2007.
- [8] Mariani, Zen., et.al., *Infrared measurements in the Arctic using two Atmospheric Emitted Radiance Interferometers*. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012. 5 (2): p. 329–344.
- [9] Kirchhoff, Gustav and Robert Bunsen. *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*. *Annalen der Physik*, 1866. 180 (6): p. 161–189.
- [10] Gören, Yeliz. *Fenazopridin molekülünün konformasyon analizi ve ab initio dft yöntemleri ile titreşim frekans ve kiplerinin incelenmesi*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [11] Çağlayan, Çağlar., *5-fluorourasil molekülünün su komplekslerinin titreşim frekanslarının ab-initio dft yöntemi ile hesaplanması*. İstanbul: İstanbul Kültür Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [12] Graybeal, Jack D. *Molecular Spectroscopy*. *Encyclopaedia Britannica*. Erişim 29 Ekim 2020. <https://www.britannica.com/science/spectroscopy/Molecular-spectroscopy>

- [13] Banwell, Colin N. and Elaine M. McCash. *Fundamental Of Molecular Spectroscopy*. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 1996.
- [14] Köksal, Fevzi. Fenciler için *Kuantum Kimyası*. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 1992, ISBN: 975-7636-10-X
- [15] Pir, Hacer. *Flurbiprofen Molekülü ve Metal Komplekslerinin Deneyel ve Teorik İncelenmesi*. Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [16] Akyüz, Sevim. Atom ve Molekül Fiziği Ders Notları.
- [17] Keçel, Serda, *Kinaldin (Qinaldine) Molekülünün Titreşimsel Spektrumunun, Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleri ile Yorumlanması*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [18] Demtroder, Wolfgang. *Lazer Spectroscopy, Basic Concepts and Instruments*. Berlin: Springer-Verlag, 1998. ISBN: 354057171X
- [19] Levine, Ira N. *Quantum Chemistry, 5th Edition*. New York: Prentice Hall, 1999, ISBN: 0-13685512-1
- [20] Yurdakul, Şenay. *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri*. Ankara: Gazi Kitabevi, 2010.
- [21] Güç, Elif. *III-V Grubu Yarıiletken Bileşiklerin Raman Özellikleri*, Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [22] Ferraro, John R. and Kazuo Nakamoto. *Introductory Raman Spectroscopy*, London: Academic Press, 2012.
- [23] Kahraman, Mehmet. *Bakterilerin Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektrumlarını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [24] Hayes, William and Rodney Loudon. *Scattering Of Light By Crystals*. New York: Dover Publications, 2004.
- [25] Toprak, Gamze. *Pisidia Antik Kentinden Çıkarılan Çömlek ve Seramiklerin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi*. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [26] *Raman: Theory*. Erişim 16 Ağustos 2020.
<https://chem.libretexts.org/@go/page/1850>
- [27] Krawczyk, Coleman. *The Raman Effect*. Erişim 15 Haziran 2020.
http://www.physics.drexel.edu/~bob/Term_Reports/Krawczyk_hw3.pdf

- [28] Wilson, Edgar Bright, John Courtney Decius and Paul C. Cross. *Molecular Vibrations*. New York: Dover Publications, 1995. ISBN:0-486-63941-X
- [29] Gans, Peter. *Vibrating Molecules*. 2nd Edition. London: Chapman and Hall, 1971.
- [30] Öztürk, Aysel Didem. *Bazı Tarihi Eserlerin Kırmızı Altı ve Mikro Raman Spektroskopileri ile İncelenmesi*, Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [31] Chang, Raymond. *Basic Principles of Spectroscopy*. US: McGraw-Hill Book Company Inc., 1971. ISBN:978-0070105171.
- [32] George, William O. and Peter S. McIntyre., *Infrared Spectroscopy*. London: John Wiley and Sons, 1990. ISBN: 0471913820.
- [33] Kalıncı, Münevver, *Ethionaide Molekülünün Kuantum Mekaniksel Hesaplama Yöntemleri ve Kırmızı altı ve Raman Spektroskopisi ile Titreşimsel Analizi*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2020.
- [34] Aryal, Sagal. *Beer-Lambert Law*. Erişim 29 Haziran 2020. <https://microbenotes.com/beer-lambert-law/>
- [35] Bernath, Peter F. *Spectra of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press Inc., 1995. ISBN: 0-19-507598-6
- [36] Karacan, Mehmet Sayım. *IR(Kızılötesi) Spektroskopisi*. Erişim 31 Ekim 2020. <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental.pdf>
- [37] Jasco Corp. Model FT/IR-300 E Fourier Transform Infrared Spectrometer. *Hardware Manual*. Tokyo: 1994.
- [38] Fogarasi, Gaze and P. Pulay, , in ed. J. R. Durig. “Ab Initio Calculation of Force Fields and Vibrational Spectra.” *Vibrational Spectra and Structure* Vol.14(1985):125-219.
- [39] Stuart, Barbara, Bill George and Peter McIntyre. *Modern Infrared Spectroscopy*,. New York:John Wiley & Sons, 1996. ISBN: 0471959170.
- [40] George, William O., Peter S. McIntyre and David J. .Mowthorpe. *Infrared Spectroscopy (Analytical Chemistry by Open Learning)*. London: John Wiley and Sons, 1987. ISBN: 0-47191382-0
- [41] Sharma, B. K. *Spectroscopy*. 20.Edition. Meerut: Goel Publishing, 2007. ISBN: 81-8283-018-4.
- [42] Chalmers, John M. and Peter R. Griffiths. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2001. ISBN: 978-0-471-98847-2.

- [43] Gündüz, Turgut. *İnstrümental Analiz*. Ankara: Gazi Kitabevi, 2007. ISBN:9789757313434.
- [44] Kalıncı, Ünzile. *Milrinone Molekülünün Deneysel ve Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleriyle Titreşim Kip ve Dalgasayılarının Analizi*, İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [45] Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Erişim 3 Kasım 2020. https://www.wikiwand.com/en/Fourier-transform_infrared_spectroscopy
- [46] Canada France Hawaii Telescope. “Imaging Fourier Transform Spectroscopy.” Erişim 3 Kasım 2020. http://cfht.hawaii.edu/Instruments/Sitelle/SITELLE_ifits.php
- [47] Yakar, Aslı Ezgi. *Sepiyolit ve Bentonitik Killerin Bazı Molekülleri Yüzeysel Soğurmasının Kırmızı Altı Spektroskopisi ile İncelenmesi*, İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1999.
- [48] Ankara Üniversitesi. Ankara Üniversitesi Açık Ders Malzemeleri. “Infrared Spektroskopisi.” Erişim 3 Kasım 2020. https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod_resource/content/0/IR%20spektroskopisi.pdf
- [49] Vandenberg, Peter. *Practical Raman Spectroscopy: An Introduction*, United Kingdom: John Wiley & Sons, 2013. ISBN:978-0-470-68319-4.
- [50] Atkins Peter William and Ronald Samuel Friedman. *Molecular Quantum Mechanics, 3rd Edition*, New York: Oxford University Press Inc., 1997. ISBN: 0-19-855948-8.
- [51] Davies, Mancel. *Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1963.
- [52] Arcasoy, Ateş. *Seramik Teknolojisi*, İstanbul: Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, 1983.
- [53] Rice, Prudence M. *Pottery analysis: A sourcebook*. Chicago: University of Chicago Press, 1987.
- [54] Loftfield, Thomas Coriell. *A Brief and True Report: an Archaeological Interpretation of The Southern North Carolina Coast*. Chapel Hill: University of North Carolina, Department of Anthropology, Unpublished Ph.D. Dissertation, 1976.
- [55] Bayazit, Murat, İskender Işık, Ali İssi, Gürbüz Taşkiran ve Hazal Özlem Eran, “Seramik Arkeometrisinde TG-DTA Termal Analiz Uygulamaları.” 8. *Uluslararası Eskişehir Pişmiş Toprak Sempozyumu*, Bildiriler: Eskişehir, 2014.

- [56] Erzen, Afif. “Enez (Ainos) Araştırmaları.” *Güney-Doğu Avrupa Araştırmaları Dergisi*, 1972. I: s. 235-248.
- [57] Yücel, Erdem. “Ord. Prof. Dr. A. Müfid Mansel'in Başlattığı Trakya Kazılarının Dünü ve Bugünü.” *Anadolu Araştırmaları*, 2002. 16: s.605-615.
- [58] Başaran, Sait. “Ainos Kazıları 1971-1994.” *Anadolu Araştırmaları*, 1996. 14: s.105-141.
- [59] Başaran, Sait. ‘Enez-Ainos’, *Enez Doğal, Kültürel ve Turistik Güzellikleri*. İstanbul: Anadolu Ofset, 2013.
- [60] Başaran, Sait. “Enez (Ainos) 2001 Yılı Kazı ve Onarım Çalışmaları.” *Anadolu Araştırmaları*, 2002. 16: s.59-86.
- [61] Özdoğan, Mehmet. “Tarihöncesi Dönemde Trakya”. *Anadolu Araştırmaları*, 2011. 14:s. 329-360.
- [62] Casson, Stanley. *Macedonia, Thrace, Illyria*. Oxford: Oxford University Press, 1926.
- [63] Piri Reis. *Kitab-ı Bahriye*. İstanbul: Türk Tarihi Araştırma Kurumu Yayınları, 1935.
- [64] Sami, Şemsettin. *Kamûs ’ül Âlâm*. İstanbul: Cilt II, 1900.
- [65] Homeros. *İlias*. Çev. Azra Erhat - A. Kadir. İstanbul: Türkiye İş Bankası Yayınları, 1958 .
- [66] Vergilius. *Aeneas*. Çev. İsmet Zeki Eyüpoğlu. Ankara: Payel Yayınevi, 1995
- [67] Strabon. *Geographika*. Çev. Adnan Pekman. İstanbul: Arkeoloji ve Sanat Yayınları, 1987.
- [68] Herodotos. *Herodotos Tarih*. Çev. Müntekim Ökmen. İstanbul: Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları, 2012.
- [69] Başaran, Sait. *Medeniyetler Durağında Enez*. Edirne: Ceren Yayıncılık, 2010.
- [70] Başaran, Sait. “Balkanları Anadolu ve Ege’ye Bağlayan Kent.” *Toplumsal Tarih*, 2004. 125: s.84-87.

- [71] Başaran, Sait. et.al. “Enez (Ainos) 2008 Yılı Kazı, Onarım-Koruma Çalışmaları.”, 31. *Kazı Sonuçları Toplantısı (25-29 Mayıs 2009, Denizli)*, 2010. 2. cilt: s. 117-144.
- [72] Başaran, Sait. “Enez – Ainos” *Arkeoloji ve Sanat Doğu Trakya Kazıları Özel Sayısı*, 2016. Sayı 152.
- [73] Kurap, Gülnur. *Ainos (Enez) Siyah Figürlü Kyliksleri*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, 2020.
- [74] Benedetto, Giuseppe.E. De. Rocco Laviano, Luigia Sabbatini and Pier Giorgio Zambonin. *Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery*, Journal of Cultural Heritage. 2002 .3(3): p.177-186.
- [75] Maggetti, Marino. *Composition of Roman pottery from Lousonna (Switzerland)*. British Museum Occasional Paper. 1981. 19: p. 33–49.
- [76] Ciancio, Angella. Antonella Dell’Anna and Rocco Laviano. *Indagini chimicomineralogiche su ceramica a pasta grigia proveniente dalla Puglia centrale*, Ceramica Romana e Archeometria: Lo Stato Degli Studi, Edizioni all’insegna del Giglio, Firenze. 1994. p: 261–276.
- [77] Heimann, Robert Bertram. Marino Maggetti *Experiments on simulated burial of calcareous terra sigillata (mineralogical change), Preliminary results*. British Museum Occasional Paper. 1981. 19: p. 163–177.
- [78] Akyüz, Sevim. Tanıl Akyüz, Sait Basaran, Çetin Bolcal and Ahmet Güleç. *Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry*. Vibrational Spectroscopy. 2008. 48 : p. 276–280.
- [79] Bouchard, Michael. David Canfield Smith. *Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2003. 59(10): p. 2247-2266.
- [80] Sendova, Mariana. V. Zhelyaskov, M. Scalera and M. Ramsey . *Micro- Raman spectroscopic study of pottery fragments from the Lapatsa tomb, Cyprus, ca 2500 BC*, Journal of Raman Spectroscopy. 2005. 36: p. 829-833.

[81] RRUFF, RRUFF Project website. An Integrated Database of Raman Spectra, X-Ray Diffraction and Chemistry Data For Minerals. “Aranan: Quartz” , Erişim 19 Aralık 2020. <http://rruff.info/>.

[82] De Faria, Dalva L.A. Sergio Venancia Silva and M. T. de Oliveira. *Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides*, Journal of Raman Spectroscopy. 1997. 28: p. 873-878.

[83] Colomban, Philippe. Gérard Sagon, and Xavier Faurel. *Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings*. Journal of Raman Spectroscopy. 2001. 32: p. 351-360.

