

**T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI AMİNO ASİT TÜREVLERİNİN
EPR İNCELENMESİ**

Kerem SÜTÇÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
HAZİRAN 2010**

**T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI AMİNO ASİT TÜREVLERİNİN
EPR İNCELENMESİ**

Kerem SÜTÇÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
HAZİRAN 2010**

ÖZ

Bu çalışmada amino asit bileşiklerinden olan N – (2-Hidroksi-1,1-bis(hidroksimetil) etil) glisin) ve L-Glutamil-L-Valin toz kristalleri gama ile ışınılandı. Işınlama sonucunda örneklerin toz halinde kaydedilen EPR spektrumları incelendi. EPR spektrumları Mc Kelvey simülasyon programı kullanılarak simüle edilip oluşan radikallerin EPR parametreleri belirlendi.

N – (2-Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin)'in EPR spektrum simülasyonunun incelenmesinden elde edilen parametrelerle $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ radikalinin oluştuğu kanısına varılmıştır. N – (2-Hidroksi-1,1-bis(hidroksimetil) etil glisin) spektroskopik g değerleri ile ΔH çizgi genişliği hesaplanmıştır.

Gama ile ışınlanmış L-Glutamil-L-Valin toz kristallerinde oluşan paramanyetik merkez $\text{COHNH}_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CONH}(\text{CH})_2(\text{CH}_2)\text{COOH}$ olarak belirlenmiştir. Oluşan radikalın aşırı ince yapı sabitleri, ΔH çizgi genişliği ve spektroskopik g değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri spektroskopik g değeri literatürde amino alkil radikal değerleri ile uyduğu gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: EPR, Alkil radikalleri, gama ışınlaması, Amino asit türevleri, Serbest radikal.

ABSTRACT

In this study, the powder crystals of N – (2-Hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl) ethyl) glycine) and L-Glutamyl-L-Valine which are amino acid compounds were irradiated by gamma radiation. After irradiation, the EPR spectra of powder samples are investigated at room temperature. EPR spectra are simulated by Mc Kelvey simulation programs and EPR parameters of radicals is determined.

By investigation of EPR spectra and parameters of simulation of N – (2-Hydroxy-1,1-bis (hydroxymethyl) ethyl) glycine) we are of the opinion that radical must be $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$. N – (2-Hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl) ethyl) glycine)'s spectroscopic g values and ΔH linewidth has been calculated.

The paramagnetic center that has been formed by gamma irradiation of L-Glutamyl-L-Valine powder crystals is attributed to $\text{COHNH}_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CONH}(\text{CH})_2(\text{CH}_2)\text{COOH}$. The hyperfine constants, ΔH linewidth and spectroscopic g factors of radical has been calculated. Calculated hyperfine constants and spectroscopic g factor value are similar to those amine alkyl radicals of literature.

KEYWORDS: EPR, Alkyl radicals, gamma irradiation, Amino acid derivatives, Free radical.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince çok değerli bilgi, tecrübe ve deneyimlerinden yararlandığım, her aşamada hoşgörü ve desteğini gördüğüm çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU' na,

Deneysel çalışmalarım için Elektron Spin Rezonans Laboratuvarını kullanmama izin veren ve yardımlarıyla her zaman destek olan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL'a ve Sayın Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ 'a,

Değerli fikir ve önerilerinden yararlanma fırsatı veren Sayın Doç. Dr. Mehmet Doğru, Yrd. Doç. Dr. M. Halim BAŞKAN ve Uzm. Işık Yeşim DİCLE'ye,

Işınlama çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Dicle Üniversitesi Onkoloji Anabilim Dalı çalışanlarından Uzm. Hakan DOĞAN'a,

Her an yanımda olduklarımı hissettiren ve bana güç katan aileme,
İçten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez, DÜAPK'nın 070108 no'lu proje desteği ile hazırlanmıştır. İlgili kuruma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER	vii
ŞEKİLLER	viii
1. GİRİŞ	1
KAYNAKLAR	3
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi	4
2.1.1. Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment	4
2.2. Manyetik Alan İçindeki Dipolün Enerjisi ve EPR rezonans Koşulu	7
2.3. Işınlarmın Madde ile Etkileşmesi	8
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER	11
KAYNAKLAR	13
3. SPİN HAMILTONİYENİ	14
3.1. Elektron Zeeman Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması	15
3.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	16
3.3. Aşırı İnce Yapı Etkileşmelerinin Kaynağı	17
3.4. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	18
3.5. EPR'de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları	21
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER	22
KAYNAKLAR	25

4. YÖNELİMSİZ SİSTEMLERDE ÇİZGİ ŞEKİLLERİ	26
4.1. Eksensel Simetrik Şekillerin Çizgi Şekilleri	26
4.2. $I = \frac{1}{2}$ ve $S = \frac{1}{2}$ 'li ve İzotropik g'li Bir Sistem İçin Aşırı İnce Yapı Çizgi şekilleri	29
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER	32
KAYNAKLAR	36
5. DENEYSEL YÖNTEMLER	37
5.1. EPR Spektrometresi	37
5.1.1. Miknatıs Sistemi	38
5.1.2. Kaynak Sistemi	39
5.1.3. Otomatik Frekans Kontrol Sistemi	40
5.1.4. Kılavuz ve Kavite Sistemi	41
5.1.5. Modülasyon ve Deteksiyon Sistemi	41
5.1.6. Çıkış Birimleri	42
5.1.7. Kazanç, Alan Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Gücü	43
5.1.8. Tarama Zamanı ve Filtre Zaman Sabiti	44
5.2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	44
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER	46
KAYNAKLAR	47
6. DENEYSEL BULGULAR, SONUÇLAR ve TARTIŞMA	48
6.1. Gama ile Işınlanmış N – (2-Hidroksi-1,1-Bis(Hidroksimetil) Etil Glisin)Tozlarının EPR İncelenmesi	48
6.2. Gama ile Işınlanmış L-Glutamil-L-Valin Kristal Tozlarının EPR ile İncelenmesi	50

6.3. Sonuç ve Tartışma	51
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER	57
KAYNAKLAR	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları.....	24
Çizelge 5.1 Farklı band aralıklarında çalışan EPR spektrometreleri.....	46
Çizelge 6.1.1 N – (2-Hidroksi-1,1-bis(hidroksimetil) etil glisin)’in kimyasal yapısı ve bazı kimyasal özellikleri.....	57
Çizelge 6.2.1 L-Glutamil-L-Valin’in kimyasal yapısı ve bazı kimyasal özellikleri...	58
Çizelge 6.2.2 Bazı amino alkil radikallerinin aşırı ince yapı ve g değerleri.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bohr yörüngesinde v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın L açısal momentumu ve μ yörüngesel manyetik momentin gösterimi.....	11
Şekil 2.2 Elektron spin vektörünün $m_s=1/2$ ve $m_s=-1/2$ için manyetik alanda yönelimi.....	11
Şekil 2.3 a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması (zeeman yarılması)	
b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali,	
c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.....	12
Şekil 2.4 Elektromanyetik spektrum.....	13
Şekil 3.1 Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar,	
a) özdeş çekirdekler,	
b) özdeş olmayan üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı.....	22
Şekil 3.2 Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme.....	23
Şekil 4.1 z eksenî yönünde dairesel bir yüzey elemanı.....	32
Şekil 4.2 a) $ P(H) $ 'nin artarak $\theta \rightarrow \pi/2$ de sonsuza gitmesi	
b) Değişik genişlemeler ilave edilirse soğurulma çizgisinin gösterimi	
c) Tetragonal simetrlî, yönelimsiz bir sistemden elde edilen spektrumun birinci türevi.....	33
Şekil 4.3 Absorpsiyon çizgisinin şekli ve onun türevi.....	34
Şekil 4.4 Değişen η değerleri için $P(H)$ nin ΔH ya karşı çizimleri.....	35

Şekil 4.5 Bir CO matrixte (4,2 K.) rastgele yönelmiş FCO radikalının ESR spektrumu.....	35
Şekil 4.6. Bazı basit durumlar için çizgi şekillerinin idealleştirilmiş türevleri.....	36
Şekil 5.1 X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması.....	46
Şekil 6.1.1 Gama ile ışınlanmış N – (2-Hidroksi-1,1-bis(hidroksimetil) etil glisin) kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı.....	57
Şekil 6.2.1 Gama ile ışınlanmış L-Glutamil-L-Valin kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı.....	58
Şekil 6.1.2 N – (2-Hidroksi-1,1-bis(hidroksimetil) etil glisin) toz kristalinin EPR spektrumu.....	60
Şekil 6.1.3 N – (2-Hidroksi-1,1-bis(hidroksimetil) etil glisin) toz kristalinin spektrum simülasyonu.....	61
Şekil 6.1.4 N – (2-Hidroksi-1,1-bis(hidroksimetil) etil glisin) toz kristalinin a) Toz kristal EPR spektrumu b) Spektrumun simülasyonu.....	62
Şekil 6.2.2 L-Glutamil-L-Valin toz kristalinin EPR simülasyonu.....	63
Şekil 6.2.3 L-Glutamil-L-Valin toz kristalinin spektrum simülasyonu.....	64
Şekil 6.2.4 L-Glutamil-L-Valin toz kristalinin EPR spektrumu.....	65
Şekil 6.2.5 γ - Işınları ile ışınlanmış L-Glutamil-L-Valin kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalın çubuk diyagramı.....	66

1.GİRİŞ

Atom ve molekül yapısının incelenmesinde, spektroskopi en çok kullanılan yöntemdir. Spektroskopi maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Maddelerin manyetik özelliklerinin incelenmesinde Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR)'nin önemli bir yeri vardır. Maddenin başka tekniklerle incelenemeyen bazı özelliklerinin incelenmesine imkân vermesi ve maddenin yapısında herhangi bir değişikliğe sebep olmaması; EPR tekniğinin üstün yönlerini oluşturur.

Stern-Gerlach deneyi EPR tekniğinin temelini oluşturur. 1920 yılında ünlü Fizikçiler Stern ve Gerlach madde yapısını incelemek üzere yaptıkları temel deneylerin birinde, manyetik alanda bulunan bir elektronun manyetik momentinin farklı yöneldiğini gözlediler. Daha sonra Uhlenbeck ve Goudsmit, elektronun manyetik momenti ile spin açısal momentum kavramlarını birleştirerek bu alanda önemli bir katkı sağladılar. 1931 yılında manyetik alanda bulunan bir hidrojen atomunun enerji düzeyleri deneysel olarak Breit ve Rabi tarafından gösterildi. Zavoisky tarafından, radyo frekans aralığında CuCl_2 örneğinde bir soğurma piki elde edilmesiyle ilk EPR spektrumu gözlenmiş oldu¹. Bu pikin elde edilmesinden sonra EPR spektroskopisi büyük gelişimler kaydetmiştir. Manyetik rezonansın ilk tarihçesi Ramsey tarafında özetlendi². İlk yıllarda, EPR sadece temel fizikteki bazı sorunları çözmeye kullanılmıştır. Daha sonra değişik simetri gösteren kristallerin paramanyetik iyonların elektronik yapılarını ayrıntılı bir şekilde çözümlenmesinde kullanılmıştır. Bir sonraki aşamada daha çok paramanyetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerinin ortaya çıkarılması için çalışılmıştır, 1980'lerden sonra,

paramanyetik özellik göstermeyen ama ışınlama sonucu bu özelliği gösteren serbest radikallerin yapılarının aydınlatılması çalışmaları yoğunluk kazanmıştır. Bu çalışmalardan sonra büyük moleküller içeren biyolojik sistemler ve canlı organlardan alınan örnekler spin etiketleme tekniği ile incelenmiş ve sonraları da diyamanyetik özellik gösteren tek kristallere geçiş metal iyonları katkıyla yapılan çalışmalar devam etmiştir.

Elektronun ve atom çekirdeğinin kendi eksenleri etrafında dönebilmeleri; modern atom teorisinin temel önermelerindedir. Elektronun ve atom çekirdeğinin kendi eksenleri etrafında dönme hareketine spin hareketi denir. Atom; bir manyetik alanda değilse spin hareketi rastgele yönelir, kuvvetli bir manyetik alanda ise spinin alabileceği yönelme doğrultuları sınırlıdır. Manyetik alanla etkileşen elektron spininin doğrultusu ya alana paraleldir ya da alana zıt yönlüdür. Alana paralel yönelenler yüksek enerjili, zıt yönelenler ise düşük enerji seviyesinde bulunurlar. Oluşan bu iki enerji seviyesine eşit bir enerji verilirse bu iki enerji seviyesi arasında bir spektroskopik geçiş oluşur. Bu tür geçişleri inceleyen spektroskopi dalına Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Elektron Spin Rezonans (ESR) denir.

EPR geçişleri mikrodalga enerji seviyesinde olup, geçiş enerjileri 10-140 μeV arasında değişmektedir. EPR sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir. EPR geçişleri dış manyetik alandan başka, paramanyetik merkezin çevresinde bulunan spini sıfırdan farklı çekirdeklerin oluşturduğu yerel manyetik alandan da etkilenir. Bu etkileşme sonucunda EPR çalışmalarında paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında önemli bilgiler elde edilebilir.

Geçiş elementlerinin paramanyetik özellik gösteren çeşitli iyonları, diyamanyetik özellik gösteren çeşitli kimyasal bileşiklerin bazı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle oluşturulan radikalleri EPR spektroskopisinde incelenebilen maddelerdir. Fiziksel veya kimyasal olarak radikal oluşturmaları için; gama ve X-ışınları ile ışınlama (radyoliz), mor ötesi ışınlama (fotoliz) yüksek enerjili parçacıklara tutma, değişik sıcaklık ve basınç uygulama, spin tuzaklama, ortama geçiş grubu elementi katma, spin etiketleme, gaz fazında elektrik boşalması gibi yöntemler kullanılmaktadır³.

KAYNAKLAR

1. Zavoisky, E., 1945, J.Phys., USSR, 9, 211-245.
2. Weil J. A.; Bolton J.E.; 1994, Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Applications, Mc John Wiley & Sons Inc., New York, 3-4 p
3. Dicle, I. Y.; 2005, Bazı Aminoasit Türevlerinin EPR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS TEORİSİ

2.1.1 Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment

Klasik fizikte, ölçülebilen tüm niceliklerde olduğu gibi açısal momentum sürekli değerlere sahiptir ve dönen bir parçacığın açısal momentum vektörü daima dönme düzlemine diktir. Kuantum mekaniğinde ise, açısal momentum kuantumludur ve sadece kesikli belirli değerler alabilen vektörel bir büyüklüktür. xy-düzleminde göreceli olmayan bir v hızı ile dönen m kütleli parçacığın klasik açısal momentumu,

$$|L_z| = |r \times mv| = mvr \quad (2.1.1)$$

şeklinindedir. Bu ifadede, r parçacığın dönme yarıçapıdır. Eğer bu parçacık bir q elektrik yüküne sahipse, parçacık yörüngede,

$$I = qv/2\pi r \quad (2.1.2)$$

kadar bir akım oluşturur. Bu akım da, dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik alanın oluşmasına sebep olur, bu da manyetik dipol momentine eşdeğerdir, şek. 2.1 parçacığın yörünge düzlemi içinde kalan alanı A ile gösterilirse, parçacığın manyetik dipol momentini,

$$\mu_z = IA \text{ ve } I = \frac{qv}{2\pi r} \quad (2.1.3)$$

olmak üzere,

$$\mu_z = \frac{qv}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{qvr}{2} \quad (2.1.4)$$

olur. Denklem 2.1.4, m ile çarpılıp bölünür ve Denk. 2.1.1e göre düzenlenirse ,

$$\mu_z = \frac{q}{2m} mvr = \frac{q}{2m} L_z \quad (2.1.5)$$

bulunur. $\beta = q\hbar/2m$ tanımından yararlanarak Denk. 2.1.5,

$$\mu_z = \beta (L_z/\hbar) \quad (2.1.6)$$

Büçiminde yazılır. Yörünge açısal momentumun z bileşeni kuantumlu olup, m_l dır. Burada m_l , +1 den -1 ye kadar $(2l+1)$ tane değer alır ve yörüngesel açısal kuantum sayısı olarak bilinir. m_l ifadesi Denk. 2.1.6 da yerine yazılırsa,

$$\mu_z = \beta m_l \quad (2.1.7)$$

olur. Elektronlar, bir atomun çekirdeği etrafında dolanım hareketi sonucu sahip olduğu yörüngesel açısal momentumun yanında, spin açısal momentumuna da sahiptir. Elektronun spin dipol momenti, kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Yörüngesel dipol moment yaklaşımı esas alınır ve spin kuantum sayısı $S=1/2$ deneysel sonucu kullanılırsa, spin açısal momentumunun büyüklüğü,

$$|\mathbf{S}| = (S(S+1))^{1/2} \hbar \quad (2.1.8)$$

olur. Spin açısal momentumunun z bileşeni de,

$$S_z = m_s \hbar \quad (2.1.9)$$

büçiminde tanımlanır. Spin manyetik momenti ile spin açısal momentumu arasındaki ilişki, yörünge durumuna benzer olarak ele alındığında,

$$\mu_s = -g (e\hbar/2m_e) \mathbf{S} = -g\beta\mathbf{S} \quad (2.1.10.a)$$

$$\mu_{s_z} = -g\beta m_s$$

olur. Burada m_s spin kuantum sayısı olup $+S$ den $-S$ ye kadar $(2S+1)$ tane değer alır. Yörüngesel hareket ihtiva etmeyen elektron spin açısai momentum durumunda $g=2$ olup, boyutsuzdur¹. Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açısai momentumdan katkı gelir. Landé g faktörü veya spektroskopik yarılma faktörü olarak isimlendirilen g , bu katkıları ihtiva eder ve elektronun dolandığı elektronik yörünge hakkında bilgi verir. Yukarıdaki ifadelere benzer olarak elektron ve çekirdeğin manyetik momentleri,

$$\mu_e = -g (e\hbar/2m_e)\mathbf{S} = -g\beta\mathbf{S} \quad (2.1.10.b)$$

$$\mu_N = +g_N (e\hbar/2m_p)\mathbf{I} = +g_N\beta_N\mathbf{I} \quad (2.1.11)$$

biçiminde yazılabilir. 2.1.10b ve 2.1.11 eşitliklerinde, \mathbf{S} ve \mathbf{I} sırasıyla elektron ve çekirdeğin spin açısai momentum vektörleri, m_e ve m_p elektron ve protonun kütleleri, β ve β_N ise elektron ve çekirdeğin Bohr manyetonları olup değerleri $\beta = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/G ve $\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/G'tur. Çekirdek ile elektronun yükleri zıt işaretlili olduğundan manyetik momentleri de buna bağlı olarak zıt işaretlidir.

2.2 MANYETİK ALAN İÇİNDEKİ DİPOLÜN ENERJİSİ VE EPR REZONANS KOŞULU

Manyetik dipol momenti μ olan bir sistem \mathbf{H} şiddetinde bir manyetik alan içine konulduğunda, sisteme alanın etkisiyle bir tork etki eder. Bunun yaptığı iş, yani manyetik dipol momentiyile alan arasındaki etkileşme enerjisi,

$$E = -\mu \mathbf{H} \quad (2.2.1)$$

şeklinindedir. Buradaki manyetik moment elektronun spininden ileri geliyorsa, Denk. 2.1.10b kullanılarak enerji,

$$E = -(-g\beta\mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} = g\beta\mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (2.2.2)$$

bulunur. Manyetik alan $+z$ yönünde seçilirse yani $\mathbf{H} = H_z \mathbf{k}$ durumunda, elektron spini z doğrultusunda kuantumlanacaktır. Spini $S=1/2$ olan elektron için S_z bileşeni m_s ile gösterilir ve $m_s = -S, -S+1, \dots, S-1, +S = 2S+1$ olduğundan, enerji düzeyi sayısı çokluktan $2 \cdot (1/2) = 2$ bulunur, $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ olmak üzere iki değer alır, şek.

2.2.

Elektron spininin kuantumlanma durumuna göre, enerji, belirli iki değer alır,

$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z m_s \quad (2.2.3)$$

veya

$$E_{+1/2} = g\beta H_z (+1/2) = (+1/2)g\beta H_z \quad (2.2.4a)$$

Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyi süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü \hbar birimlerinde $\pm 1/2$ dir.

$$E_{-1/2} = g\beta H_z(-1/2) = (-1/2)g\beta H_z \quad (2.2.4b)$$

biçiminde elde edilir. Bu düzeyler manyetik alan uygulanmadan önce katmerlidir. Manyetik alan uygulandığında katmerlilik ortadan kalkar ve uygulanan alanla orantılı olarak düzeylerin arası ayrılır. Denklem 2. 2. 4a ve Denk 2. 2. 4b deki iki enerji düzeyi arasındaki fark,

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = (+1/2)g\beta H_z - (-1/2)g\beta H_z = g\beta H_z \quad (2.2.5)$$

olur, Şek.2.3. Elektronu, bu düzeyler arası enerji farkına eşit, $\Delta E = h\nu$ kadar en enerji taşıyan bir elektromanyetik dalga (mikrodalga) gönderilirse,

$$h\nu = g\beta H_z \quad (2.2.6)$$

olur ve elektron üst düzeye uyarılır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyalgözlenir. İşte bu **Elektron Paramanyetik Rezonans**'tır. Teknik nedenlerden dolayı genellikle soğurmanın birinci türev veya ikinci türev eğrisi çizdirilir. EPR geçişleri rezonans koşulunun sağlandığı Hz manyetik alanı ve ν frekansında gözlenir. Serbest elektron için $g = 2.0023$ olup $\nu = 9.5$ GHz frekanslı bir mikrodalga için EPR geçişi, Hz = 3390 Gauss'ta gözlenir.

2.3 IŞINLARIN MADDE İLE ETKİLEŞMESİ

EPR'de radikal çalışmalarında, maddelerin ışınlanması işlemi radikal oluşturmada vazgeçilmez yöntemlerin başında gelir. İncelenecek örneklerin ışınlanmasında γ - ışınları, X- ışınları, UV- ışınları, yüksek enerjili β parçacıkları gibi elektromanyetik spektrumda yer alan ışınlar kullanılır (şekil.2.4). Maddeler ışınlandıktan sonra, yapılarında bir takım bozukluklar yani paramanyetik özellik

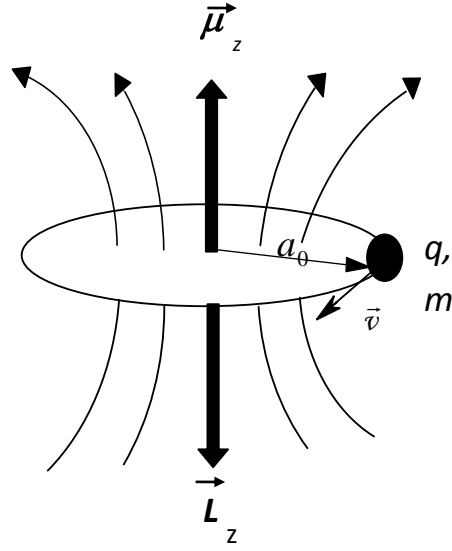
gösteren radikal veya radikaller oluşabilir. Yapıda oluşan bozukluklar, maddenin yapısı, basınç ve sıcaklık gibi çevre şartları, kullanılan ışınların cinsi, ışınlanma süresi, ışınlama dozu gibi faktörlere direkt bağlıdır².

Katı maddelerde ışınlama sonucunda kimyasal bağlar kırılır, bağların kırılması sonucunda kristal örgü içerisinde bir bölgede bazı atom ve atom grupları tuzaklanırlar veya kristal örgü bağları kopmak sureti ile çatlaklar oluşabilir ve bir elektron, atom veya atom grupları bu çatlaklar arasında tuzaklanarak yapı radikal özellik kazanabilir. Tuzaklanan parçacıklar her zaman paramanyetik olmayabilir veya sürüklendikleri bölgelerde yeni bağlar oluşturarak diyamanyetik hale dönerler. Radikallerin yaşama süreleri çok kısa olabildiği gibi yıllarca da sürebilmektedir³.

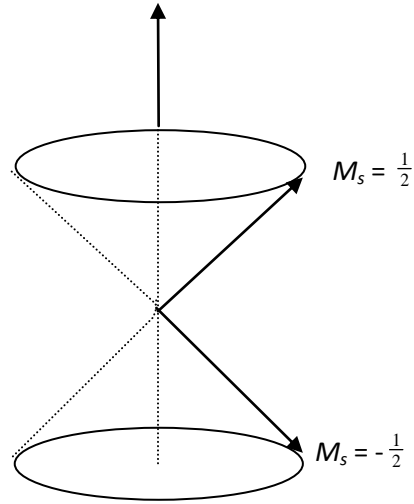
Yüksek enerjili parçacıklarla ışınlamada, madde yüzeyine gelen parçacıklar yüzeye yakın katmanlarda durdurulduklarında bozukluk, maddenin yüzeyinde oluşur. Işınlama işleminde kullanılan parçacıklar da madde içinde ve madde ile etkileşerek yeni yapı ve bozukluklar oluşabilir. Yüksek enerjili fotonlar ise madde içinde; fotoelektrik etkisi, compton etkisi ve elektron-pozitron çifti üretimi sebebiyle madde içinde saçılırlar (yönleri değişir), enerji kaybederler (frekansları azalır) veya şiddetlerini kaybederler (sayıları azalır). Yüksek enerjili fotonlarla ışınlamada oluşan bozukluk sadece yüzeyde değil, maddenin hemen hemen her bölgesinde oluşur. Ayrıca maddenin doğal yapısı genellikle korunur çünkü maddenin içine ilave parçacık eklenmez. Bu sebeplerden dolayı ışınlama bozuklukları çalışmalarında fotonlar, yani γ -ışınları, X-ışınları, UV-ışınları özellikle tercih edilirler. γ -ışını kaynağı olarak en çok ⁶⁰Co kullanılır⁴.

Fotonla ışınlamada radikal oluşumunu ve gözlenmesini etkileyen bazı çarpanlar vardır. γ ve X-ışınlarının enerjileri moleküllerdeki bütün tipik bağ enerjilerinden büyük olmasına rağmen, bazen X-ışınları ile gözlenen bir radikal γ -ışınları ile gözlenemeyebilir veya bunun terside olabilir. Bazı maddelerde de γ ,X ve UV ışınları ile ışınlamanın hepsi aynı radikali verebileceği gibi UV-ışınları ile başka, γ -ışınları ile başka bir radikalde verebilir. Bunun için bir sistematik kural yoktur. Ancak bu ışınlar arasında tek farkın enerjileri olduğu dikkate alınarak bazı açıklamalar getirilmeye çalışılabilir. Örneğin, γ -ışını ile koparılan bir grup UV-ışınları ile koparılan bir gruptan daha uzağa sürüklenip orada tuzaklanabilir veya γ -ışını ile oluşturulan bir bozukluk UV bölgesinde uyarma ve iyonlaşma enerjisine sahip olup UV-ışınlara maruz bırakıldığında, γ -ışınları ile oluşturulan bozukluk diyamanyetik hale dönebilir. γ -ışınları ile ışınlamada radikal gözlenmiyorsa, bunun en önemli nedenlerinden birisi oluşan bozukluğun diyamanyetik veya kararsız olmasındandır.

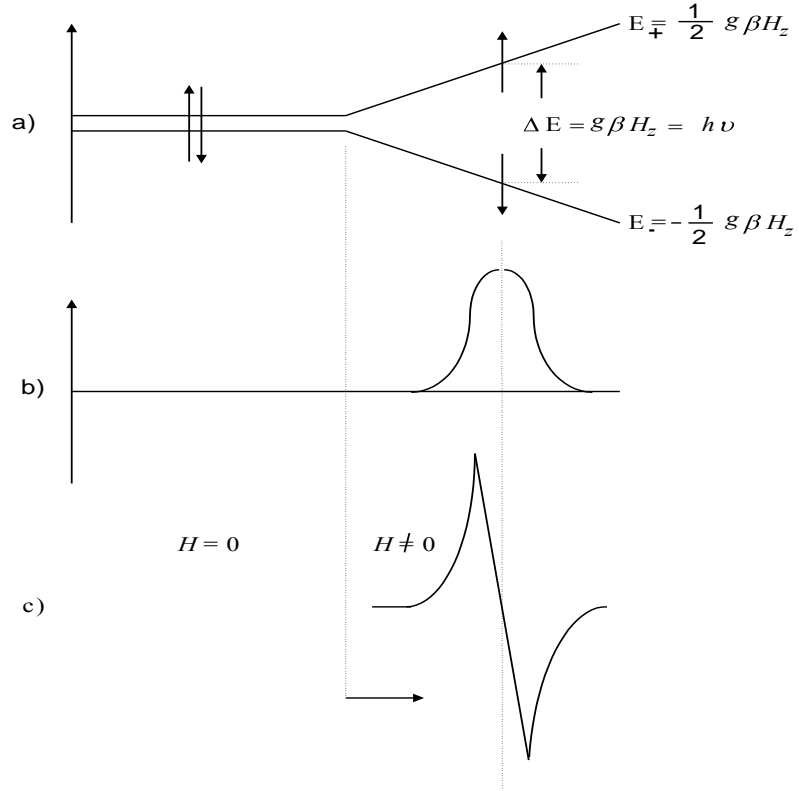
ÇİZELGE ve ŞEKİLLER



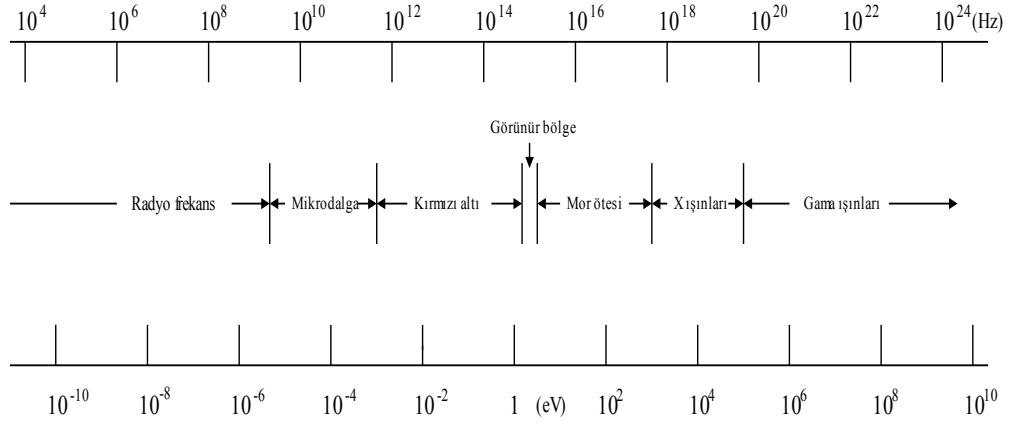
Şekil 2.1 Bohr yörüngesinde v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın L açısal momentumu ve μ yörüngesel manyetik momentin gösterimi



Şekil 2.2 Elektron spin vektörünün $m_s=1/2$ ve $m_s=-1/2$ için manyetik alanda yönelimi.



Şekil 2.3 a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması
(zeeman yarılması)
b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali,
c) Soğurma sinyalinin birinci türevi



Şekil 2.4 Elektromanyetik spektrum

KAYNAKLAR

1. Randsen, B.H.; Joachin, C.J., 1989, Atom ve Molekül Fiziği, Çev: Fevzi Köksal, Hasan Gümüş, Yayın No 43, Ondokuz Mayıs Ün. Yayınları, Samsun,43 p.
2. Başkan, M.H.;2004, γ - Işınları ile Işınlanmış Bazı İzobutirik asit türevlerinin EPR incelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
3. Aydın, M.; 2006, İmino ve Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
4. Yakar, S.; 2006, Bazı Doğal ve Sentetik Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları ile Oluşturulan Paramanyetik Merkezin EPR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

3. SPİN HAMILTONİYENİ

Atomların ve moleküllerin farklı enerji düzeylerine karşılık gelen Hamiltoniyeni birçok terimden oluşur. Bu terimler, dönü geçişi, titreşim geçişi ve elektronik geçişe karşılıktır ve enerjileri $E_{\text{dönü}} < E_{\text{tit.}} < E_{\text{el.}}$ dir. Şekil 2.4 de görüldüğü gibi elektromanyetik spektrum, düşük frekanslı radyo dalgalarından yüksek frekanslı gama ışınlarına kadar uzanan geniş bir spektrum içerir. Biz, elektromanyetik spektrumun (10-140 μeV mikro dalga) bölgesine karşılık gelen Hamiltoniyenlerle ilgileneceğiz. Bu ise dönü enerjisi olup, EPR spektroskopisi bölgesine girer. Bu bölgedeki önemli Hamiltoniyen terimleri

$$H = \beta H. \bar{g} . S - \beta N H. \bar{g}_N . I + S. \bar{A} . I + S. \bar{D} . I + I. \bar{Q} . I + \lambda(r) L.S + \dots \quad (3.1)$$

şeklindedir. Denklem 3.1 deki birinci terim elektron spini ile manyetik alan arasındaki etkileşmeyi temsil eden **elektron zeeman** terimidir. İkinci terim çekirdek spini ile manyetik alan arasındaki etkileşmeyi temsil eden **çekirdek zeeman** terimidir. Üçüncü terim elektron ve çekirdek spinleri arasındaki etkileşmeyi temsil eden **aşırı ince yapı** terimidir. Dördüncü terim iki veya daha fazla elektron spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden **ince yapı** terimidir. Beşinci terim çekirdek spinleri arasındaki **çekirdek dört kutup (kuadropole)** terimidir. Altıncı terim **spin-yörünge** etkileşmesini temsil eder.

Bazı özel durumlarda bu terimlere ek olarak, sıcaklığa bağlı **spin-dönme**, **manyetik alan-yörünge** ve **kristal alan** gibi terimlerde eklenebilir. İlgilenilen

konuya bağlı olarak uygun terimler göz önüne alınır, diğerleri ihmal edilir. Bu seçim tamamen problemin niteliğine bağlıdır.

EPR spektroskopisinden elde edilen bilgiler, yukarıda belirtilen spin Hamiltoniyenindeki çeşitli değişkenler ve bu değişkenlerin özelliklerine bağlı olarak elde edilir. En çok kullanılan ve yararlı bilgiler veren değişkenler;

- a) Çizginin yeri (g çarpanı),
- b) Çizgiler arası uzaklık (aşırı inceyapı etkileşme sabiti),
- c) Çizgi sayısı ve şiddeti,
- d) Çizgi biçimi,

gibi niceliklerdir. Bu değişkenler ve bunlardan türetilen değişkenler yardımı ile radikal ve bulunduğu ortam hakkında önemli bilgiler elde edilir.

3.1 ELEKTRON ZEEMAN ETKİLEŞMESİ VE g ÇARPANININ BULUNMASI

Atomların çoğunda elektronların hareketinden kaynaklanan bir μ manyetik momentleri vardır. Bu durumda bir \mathbf{H} dış manyetik alanı uygulandığında, atomun enerji düzeylerinde $-\mu \cdot \mathbf{H}$ kadar bir değişme meydana gelir. Bir dış manyetik alan içinde bulunan atomların spektrum çizgilerinin yarılması olayına **Zeeman Olayı** denir.

Elektron paramanyetik rezonansa g çarpanı, yerel alanla örneğe uygulanan H manyetik alanı arasındaki farkın bir ölçüsüdür. Bir serbest elektron için rezonans koşulu $h\nu = g\beta H$ dır ve $g_e = 2$ 'dir. Bir radikal veya kompleks bir bileşikte olduğu gibi bir ortamda elektron, uygulanan H alanından başka yerel alanlardan da etkilenir.

Uygulanan alan ile yerel alan arasındaki fark g - çarpanı içinde saklıdır ve rezonans koşulunda g_e yerine g yazılır. Böylece, eğer elektron moleküler bir yörüngede değilse, $g = g_e$ ve elektron bir atoma aitse, $g = g_j$ yani Lande g çarpanı olur. Elektronun, manyetik alanda spinden dolayı sahip olacağı Hamiltoniyen,

$$H_{SH} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (3.1.1)$$

şeklinde verilir. Atomik bir yörüngedeki elektronun belirli bir yörüngesi olduğundan g - çarpanı hem spin hem de yörünge katkıları nedeniyle farklı değerler alır. Spin-yörünge çiftleniminin (Russel-Sounders çiftlenimi) göz önüne alınması ile bu çarpan,

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} + \delta g_r \quad (3.1.2)$$

şeklinde verilir. Denk. 3. 1. 2 deki δg_r , göreceli hareketten gelen katkıdır. Serbest elektron için ($L = 0$) $g_e = 2$ olması beklenirken, göreceli hareket etkisiyle $g_e = 2.0023$ olur. Göreceli Dirac denkleminin çözümünden bu değer kuramsal olarak $g_e = 2.002319288$ bulunmuştur¹.

3.2 AŞIRI İNCE YAPI ETKİLEŞMESİ

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektron, sadece dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde, EPR spektrumunda tek bir çizgi gözlenir. Bu durum, spektrumda sadece yapının g değeri hakkında bilgi verir. Eğer spektrumda birden fazla çizgi varsa, bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğunu gösterir. Bu etkileşmelerin varlığını açıklayabilmek için bir tek eşlenmemiş elektron içeren molekülü göz önüne alalım. Böyle bir moleküldeki elektron için ilk etkileşme

yakınındaki çekirdeklerden kaynaklanır. Bu çekirdekler iç açısal momentumuna sahip olduklarından çekirdek kuantum sayıları 0, 1/2, 1, 3/2, değerlerinden biri olacaktır.

Eşlenmemiş elektronun yakınında $I \neq 0$ olan bir çekirdek varsa, çekirdeğin sahip olduğu manyetik momentten dolayı molekül içindeki elektron sadece dışarıdan uygulanan manyetik alanın etkisinde değil, aynı zamanda çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde de kalacaktır. Böylece elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$H_{et} = H + H_{\check{c}} \quad (3.2.1)$$

olur. Burada H , dışarıdan uygulanan, $H_{\check{c}}$ ise çekirdeğin oluşturduğu manyetik alandır. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye **aşırı ince yapı etkileşmesi** denir.

3.3 AŞIRI İNCE YAPI ETKİLEŞMELERİNİN KAYNAĞI

Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı (a. i. y.) etkileşmesi, bir an için iki spin arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olarak düşünülürse; çekirdeğin, elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu yerel manyetik alanın dış manyetik alan doğrultusundaki bileşeni;

$$H_{yz} \propto \mu_{Nz} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \quad (3.3.1)$$

dir. Burada μ_{Nz} , çekirdeğin manyetik momentinin z doğrultusundaki bileşeni, θ , z-ekseni ile çekirdek-elektron doğrultusu arasındaki açı ve r ise çekirdek ile elektron arasındaki uzaklıktır (Şek. 3.2). Şekildeki eğriler manyetik akı çizgileridir. Yerel manyetik alan, Denk. 3.3.1'e göre büyük ölçüde yönelime bağlıdır. Eğer elektron, s atomik yörüngesinde olduğu gibi, eşit yönelmelere sahip ise

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta \, \partial\theta \, \partial\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta \, \partial\theta \, \partial\phi} = 0 \quad (3.3.2)$$

olduğundan yerel manyetik alan sıfırdır. O halde hidrojen atomunda eşlenmemiş elektron 1s yörüngesinde olduğu için protonun oluşturduğu yerel manyetik alan sıfır olacak ve aşırı ince yapı yarılması gözlenmeyecektir. Fakat 500 G'luk bir a. i. y. yarılmasının kaynağının dipol-dipol etkileşmesi olmadığı anlaşılır. Bir eşlenmemiş elektron ile bir proton arasında, yönelimden bağımsız olarak ortaya çıkan etkileşmeye *izotropik spin etkileşmesi* ya da *Fermi etkileşmesi* denir. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesi sonucu oluşan a. i. y. etkileşmesi, yönelime bağlı olduğu için *anizotropik a. i. y.* etkileşmesi adını alır.

3.4 İZOTROPİK AŞIRI İNCE YAPI ETKİLEŞMESİ

Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi, iki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olduğundan, manyetik momentleri μ_1 ve μ_2 olan iki dipol göz önüne alınırsa; klasik elektromanyetik teoriye göre, bu manyetik momentlerden biri diğerinin bulunduğu yerde bir manyetik alan oluşturacaktır. Bu iki dipol arasındaki etkileşme Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r}_1)(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}_2) \quad (3.4.1)$$

şeklinde yazılır. Sistemde N tane dipol olduğunda, bu dipollerin tümünün oluşturduğu yerel alanın toplamı gözönüne alınır. Böyle bir sistemdeki dipol-dipol etkileşmesine karşılık gelen enerji;

$$E_D = - \mathbf{H}_{\text{yerel}} \cdot \boldsymbol{\mu}_z \quad (3.4.2)$$

$$H_{\text{yerel}} = \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{r^3} \mu_{Iz} \quad \text{olduğundan,}$$

$$E_D = \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \mu_{Iz} \mu_z \quad (3.4.3)$$

olacaktır. Elektron üzerine yerel alanın katkısı θ açısına bağlı olarak dış alana ilave veya fark şeklinde olabilir. Denk.3.4.2 'ye göre yerel manyetik alan büyük ölçüde yöneline bağlıdır. Elektron uzayda bir noktada yerleşik olmadığı için elektronun etkisinde kaldığı toplam yerel manyetik alan, onun tüm uzaydaki yönelimleri üzerinden alınması durumunda ortalama değere yakın olacaktır.

Eğer elektron s atomik yörüngesinde olduğu gibi eşit yönelmelere sahip ise ortalama yerel alanın değeri için, bir küre yüzeyi üzerinden $\cos^2\theta$ 'nin ortalaması,

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (3.4.4)$$

olur. Denk.3.4.2 de bu değerler yerine yazılırsa H_{yerel} ortadan kalkar. Buradan da s yörüngesindeki elektron dağılımı küresel simetrik olduğundan a.i.y. yarılmasının kaynağının dipolar etkileşme olmadığı söylenebilir.

Fermi etkileşmesinin oluşabilmesi için elektronun, çekirdeğin yanında bulunabilme olasılığının sıfırdan farklı olması gerekir. Elektronun s atomik yörüngeleri bu koşulu sağlar. Ancak elektronun p, d, f, \dots atomik yörüngelerde bulunması bu koşulu sağlamaz. Çünkü p, d, f, \dots yörüngelerinin hepsi çekirdekte düğümlere sahiptir. Fermi, bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisinin

$$E_{\text{izotropik}} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \cdot \mu_e |\psi_{(0)}|^2 \quad (3.4.5)$$

ile verildiğini göstermiştir. $|\psi_{(0)}|^2$, elektronun çekirdekte bulunma olasılığıdır. Elektron ve çekirdeğin manyetik dipol momentlerinin etkileşme enerjisi, spin vektörleri cinsinden,

$$\boldsymbol{\mu}_N = g_N \beta_N \mathbf{I} \text{ ve } \boldsymbol{\mu} = -g \beta \mathbf{S} \quad (3.4.6)$$

$$\mathcal{H}_{SI}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\psi_{(0)}|^2 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (3.4.7)$$

olur. Sabitler a ile gösterilirse

$$\mathcal{H}_{SI}^F = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (3.4.8)$$

olur. a izotropik a.i.y.etkileşmesidir ve elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı $|\psi_{(0)}|^2$ ile orantılıdır. Bu değer, aşırı ince yapı etkileşmesinin varlığında ardışık geçişler arası farkın bir ölçüsüdür.

Teorik olarak birçok paramanyetik iyonda ve serbest radikallerde izotropik ince yapı etkileşmesinin gözlenmemesi gerekir. Fakat bir manyetik sistemi belirleyen taban düzeyi; elektronlar arasındaki karşılıklı itme kuvveti nedeniyle, sistemin uyarılmış düzeyi ile bir etkileşmeye girerse, bu manyetik sistemde yapısal etkileşme olarak ortaya çıkar. Bu yapısal etkileşme neticesinde uyarılmış düzeyde az da olsa bir elektron dağılımı oluşur. Manyetik sistemin uyarılmış düzeyi s atomik yörüngesine benzemesi durumunda izotropik ince yapı yarılması ortaya çıkar ².

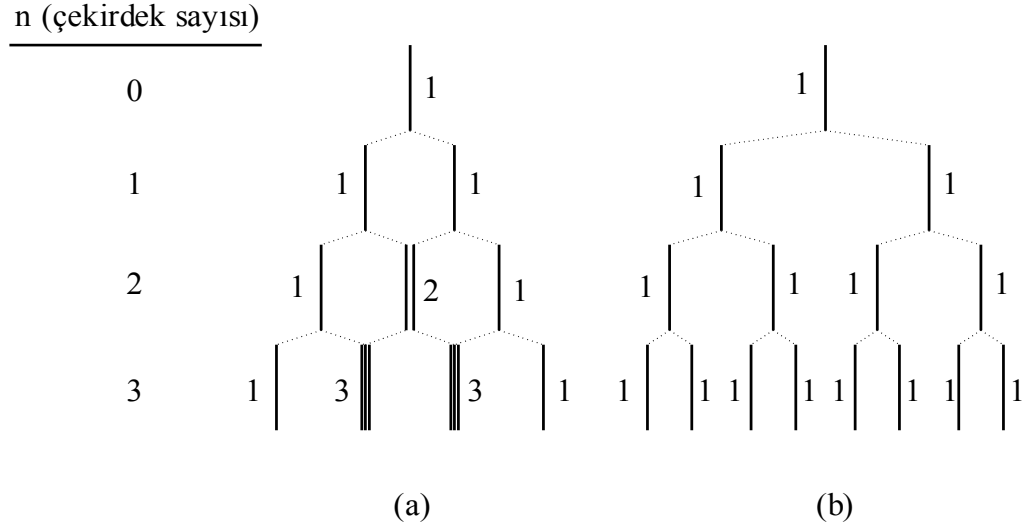
3.5 EPR'DE ÇİZGİ SAYISI VE ŞİDDET DAĞILIMLARI

EPR de izinli geçişler dikkate alındığında, eşlenmemiş elektron çekirdek spini I olan bir çekirdekle etkileştiğinde şiddet dağılımı özdeş $2I+1$ tane çizgi verecektir. Eğer elektronun etkileştiği özdeş n tane çekirdek varsa bu durumda şiddetleri özdeş olmayan, $2nI+1$ tane çizgi ortaya çıkar. Ortamda birinci grupla özdeş olmayan, ikinci bir çekirdek grubunun daha bulunması çizgi sayısını $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)$ şeklinde değiştirecektir. Burada n_1 ve I_1 birinci grubun, n_2 ve I_2 ise ikinci grubun çekirdek sayılarını ve çekirdek spinlerini göstermektedir. Dolayısıyla ortamda elektronun etkileşebileceği birçok çekirdek grubunun bulunması durumunda çizgi sayısı,

$$(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)\dots\dots\dots(2n_NI_N+1) \quad (3.5.1)$$

olur. Çekirdek spinleri $I = \frac{1}{2}$ olan üç çekirdeğe kadar bu çizgilerin ortaya çıkışı özdeş ve özdeş olmayan gruplar için Şekil 1.3.6 da verilmiştir. $I = \frac{1}{2}$ için şiddet dağılımı Binom dağılımına uyar. Farklı çekirdek spin durumları için, farklı sayıda çekirdek gruplarının çizgi şiddet dağılımları Çizelge 3.1 de verilmiştir.

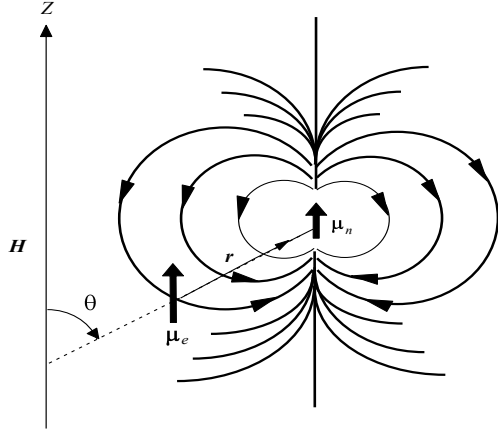
ÇİZELGE ve ŞEKİLLER



Şekil 3.1 Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar,

a) özdeş çekirdekler,

b) özdeş olmayan üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı.



Şekil 3.2 Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme.

Çizelge 3.1 Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları

Çekirdek spini (I)	Çekirdek sayısı (n)	Çizgi şiddet dağılımları	Çizgi sayısı
0	$n=1,2,3,..$	1	1
1/2	1	1	2
"	2	1 1	3
"	3	1 3 1	4
"	4	1 6 3 1	5
"	5	1 10 6 4 1	6
"	6	1 15 10 6 3 1	7
"	7	1 21 15 10 6 3 1	8
"	8	1 28 21 15 10 6 3 1	9
"	9	1 36 28 21 15 10 6 3 1	10
"	10	1 45 36 28 21 15 10 6 3 1	11
"	11	1 55 45 36 28 21 15 10 6 3 1	12
1	1	1 1 1	3
"	2	1 2 3 2 1	5
"	3	1 3 6 7 6 3 1	7
"	4	1 4 10 16 19 16 10 4 1	9
3/2	1	1 1 1 1	4
"	2	1 2 3 4 3 2 1	7
"	3	1 3 6 10 12 12 10 6 3 1	10
"	4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1	14
2	1	1 1 1 1 1	5
"	2	1 2 3 4 5 4 3 2 1	9
"	3	1 3 6 10 15 18 19 18 15 10 6 3 1	13
"	4	1 4 10 20 35 52 68 80 85 80 68 52 35 20 10 4 1	17
5/2	1	1 1 1 1 1 1 1	11
"	2	1 2 3 4 5 6 5 4 3 2 1	6
3	1	1 1 1 1 1 1 1 1	7
"	2	1 2 3 4 5 6 7 6 5 4 3 2 1	13
7/2	1	1 1 1 1 1 1 1 1 1	8
"	2	1 2 3 4 5 6 7 8 7 6 5 4 3 2 1	14

KAYNAKLAR

1. Harriman, J.E.; 1978. The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, J. Phys. Chem., 37
2. Gordy, J.E.; 1981, Theory and Applications, Mc John Wiley and SOns Inc., New York, 35-36 p

4.YÖNELİMSİZ SİSTEMERDE ÇİZGİ ŞEKİLLERİ

Tozlarda (buna benzer bazı katılarda) kısa mesafeli bir düzen vardır, fakat paramagnetik sistemin temel eksenlerinin, magnetik alanın yönüne göre tüm mümkün açılarda yönelebileceği farzedilir. Aşırı ince yapı yarılmasının yokluğunda bile, sistemin temel g bileşenleriyle belirlenen bir ΔH bölgesi içinde ayrık bir ESR spektrumu beklenir. Bununla beraber maalesef, çizgiler ΔH bölgesine düzenli olarak dağılmazlar. Diğer halde eğer ΔH yüzlerce gauss mertebesindeyse, herhangi bir soğurulmanın algılanması zor olacaktır.

4.1 EKSENSEL SİMETRİLİ SİSTEMLERİN ÇİZGİ ŞEKİLLERİ

Göz önüne alınacak ilk model $S=1/2$ ve $I=0$ 'lı bir sistem olacaktır ve böyle bir tetragonal simetriye sahip bir tek kristalin ESR çizgileri şekil 4.1 dekine benzer pozisyonda meydana gelecektir.

İnce top şeklindeki böyle ezilmiş kristallerde, tetragonal eksenin tüm yönelimleri eşdeğer olasılıklı olacaktır. Bu nedenle, H_{\parallel} ve H_{\perp} arasında tüm H_r alanlarından küçük küçük kristaller vardır (g_{\parallel} ve g_{\perp} 'e karşılık gelen). Bu nedenle H_r şu şekilde verilir:

$$\frac{h\nu}{g_{\text{eff}}\beta} = \frac{h\nu}{\beta} [g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta]^{-1/2} \quad (4.1)$$

Burada θ verilen simetri ekseni ile magnetik alan yönü arasındaki açıdır.

Tüm yönelimler eşdeğer olasılıklı olduklarından, istenilen bunu yansıtan yönelimin bir ölçümü olmasıdır. Bu durumun, bir r yarıçaplı kürenin yüzeyindeki bir

A alanına bağılı olarak bir katı açığı bağlanması uygundur. Ω ile verilen katı açığı, kürenin tüm yüzeyine, A alanının oranı olarak tanımlanır.

$$\Omega = \frac{A}{4\pi r^2} \quad (4.2)$$

Bir kürenin merkezindeki az ölçüde bir toz örnek için, tetragonal eksenlerin tüm yönelimleri eşit aralıkları yer alır. Eğer küre bir magnetik alanda sabit olarak yerleştirilirse, eksenlerin yönelimi, H_r alanına göre bir θ açısıyla ölçülebilecektir. z eksenini yönünde fix edilmiş dairesel bir yüzey elemanı göz önüne alalım (şekil 4.1). Yüzey elemanı $2\pi(r\sin\theta) r d\theta$. Sonuç olarak katı açığı $d\Omega$ şöyle verilir:

$$d\Omega = \frac{2\pi r^2 \sin\theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta \quad (4.3)$$

θ ile $d\theta$ arasında yer alan simetri eksenli kristalitlerle birleştirilen katı açığı H_r ve $H_r + dH_r$ arasında rezonant alanının olma olasılığını ölçer bu da $P(H)dH$ dir.

$$P(H)dH \propto \sin\theta d\theta \quad (4.4)$$

veya

$$P(H) \propto \frac{\sin\theta}{dH/d\theta} \quad (4.5)$$

4.5. denkleminde pay ve paydanın önemini anlamak dikkate değerdir. $P(H)$ olasılığı $\sin\theta$ ile yansıtılır (ve bu yüzden çizgi şiddetleri de bu ifadeyle yansıtılır.) eksenli sistemlerin çoğunluğu hemen hemen alan yönüne diktir. Bunun aksine eksenli sistemlerin pek azı alan yönüne yakın dizilmiş olarak yer alır. Eğer $dH/d\theta$ küçükse $P(H)$ ' ın değeri büyüktür. Bu şunu ima eder, dönme noktalarına yakın alan

değerlerinde bir çizginin görünmesi beklenir: H_{\parallel} ve H_{\perp} dış alanları temsil ederler ve bu yüzden dönme noktalarıdır. Denklem 4.1 ve 4.5 den $\frac{dH}{d\theta}$ in türevini alarak, $(g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)$

$$P(H) \propto \left(\frac{\beta}{h\nu}\right) \frac{(g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta} \quad (4.6)$$

Bunu basitleştirmek için 4.1 eşitliği kullanılabilir,

$$P(H) \propto \left(\frac{h\nu}{\beta}\right)^2 \frac{1}{H_r^3 (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta} \quad (4.7)$$

$\theta = 0$ için $P(H)$ sonludur. $\frac{h\nu}{\beta} = g_{\parallel} H_{\parallel}$ olduğundan.

$$P(H) \propto \frac{1}{H_{\parallel}} = \text{sabittir.} \quad (4.8)$$

4.7 denkleminin paydasındaki $\cos \theta$ teriminden dolayı, $|P(H)|$ monoton şekilde artarak $\theta \rightarrow \pi/2$ de sonsuza gider. Bu davranış şekil 4.2a'da da görülmektedir. Değişik çizgilerle gösterildiği gibi değişik genişlemeler ilave edilirse soğurulma çizgisi denklem 4.2b deki gibi olacaktır. Tetragonal simetriden, yönelimsiz bir sistemden elde edilen spektrumun birinci türevi şekil 4.2c de görülmektedir¹.

Toz şeklinde bir ortorombik sistem durumunda üç dönüm noktası vardır. Absorpsiyon çizgisinin şekli ve onun türevi şekil 4.3'de verildiği gibidir. Ortorombik simetriden sistemler için, z ekseninin sahip olduğu g bileşeni diğer ikisinden g_{yy} ve g_{xx} den oldukça uzaktadır ve geniş ölçüde ayrılmıştır.

4.2 I = 1/2 VE S = 1/2 'Lİ VE İZOTROPİK g'Lİ BİR SİSTEM İÇİN AŞIRI İNCE YAPI ÇİZGİ ŞEKİLLERİ

Bir tozdaki aşırı ince yapı yarılması için beklenen çizginin hesaplanması izotropik bir g faktörü durumu için (S=1/2 ve I=1/2 sistemi için) göz önüne alınacaktır. Burada, şekil 2.7'deki bir protonla çiftlenmemiş elektronun dipolar etkileşimi elektron-çekirdek \mathbf{r} vektörünün mümkün tüm yönelimleri için gözönüne alınacaktır. Bu vektörle alan arasındaki açı $0 \rightarrow \pi$ ye kadar değişir. İzinli aşırı ince yapı çizgi pozisyonları,

$$H_r = H^1 \pm \frac{a}{2} \quad ; \quad a = \frac{\hbar}{g\beta} [(A_0 - B)^2 + 3B(2A_0 + B)\cos^2\theta]^{1/2} \quad \text{ile verilirse şu}$$

formda yazılır:

Bu şu şekilde yazılabilir;

$$\cos\theta = \pm \left[\frac{4g^2\beta^2(\Delta H)^2 - \hbar^2(A_0 - B)^2}{\hbar^2 3B(2A_0 + B)} \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

$\Delta H = H_r - H^1$; türevi alınarak ;

$$\frac{\sin\theta}{\frac{d(\Delta H)}{d\theta}} = \pm \frac{4g^2\beta^2\Delta H}{\hbar^2 3B(2A_0 + B)\cos\theta} \quad (4.10)$$

$$= \pm \frac{2gB}{3\hbar B(2A_0 + B)\cos\theta} [(A - B)^2 + 3B(2A_0 + B)\cos^2\theta]^{\frac{1}{2}} \propto P(H) \quad (4.11)$$

$M_i = \pm \frac{1}{2}$ olduğundan $P(H)$ için iki ayrı zarf olacaktır.

Denk. 4.1.1 in $\eta = \frac{B}{A_0}$ oranı cinsinden yeniden düzenlenmesi öğreticidir²;

$$P(H) \propto \frac{[(1-\eta)^2 + 3\eta(2+\eta)\cos^2\theta]^{1/2}}{\eta(2+\eta)\cos\theta} \quad (4.12)$$

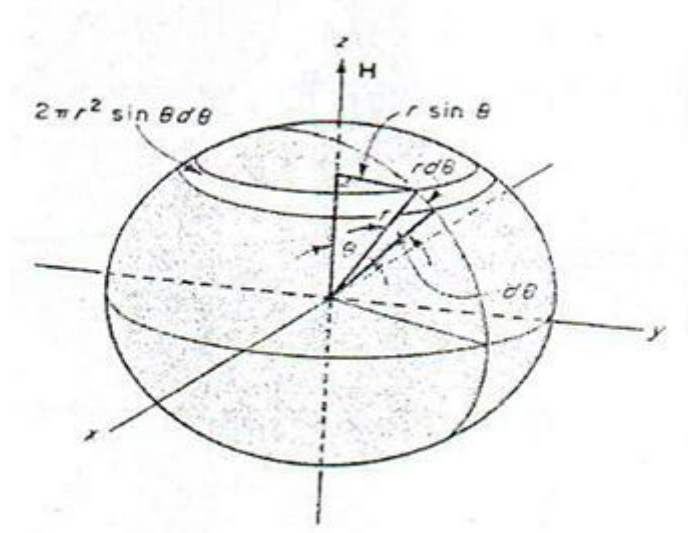
Şekil 4.4 değişik η değerleri için $P(H)$ nin ΔH ya karşı çizimini göstermektedir. $P(H)$ zarfının şekli η nin değerine oldukça duyarlıdır. $\eta=-2$ özel halinde aşırı ince yapı yarılmaması yönelimden bağımsız olarak bulunacaktır! Böyle bir durum, saf izotropik aşırı ince yapı etkileşimi için yanlı olacaktır. Yalnızca düşük viskoziteli bir sıvı sistemde çalışmak için söylenebilir, burada doğru izotropik aşırı ince yapı yarılmaması elde edilecektir. $\eta=+1$ durumunda da, $\Delta H=0$ hariç $P(H)$ ΔH tan bağımsızdır, burada bir tuhaflik mevcuttur. Unutmayalım ki bu durum (yani $\eta=+1$) bir tek deneysel aşırı ince yapı yarılmamasının sifira yaklaşıma durumu içindir.

Tüm durumlarda ($\eta=+1$ durumu hariç) , $P(H)$, $\theta=0^\circ$ de sonlu bir değere sahiptir ve $\theta=90^\circ$ de monoton olarak $P(H)$ artar. Şekil 4.4 deki eğriler çizgi şekli bir delta fonksiyonu farz edilerek çizilmiştir. Sonlu bir çizgi genişliği için genişleme şekil 4.3b de verilene benzer olarak bulunur. Çizgi şeklinin türevi, her bir aşırı ince yapı bileşeni için bir tekrarın yer alması hariç şekil 4.3c ye oldukça benzerdir. Şekil 4.5 bir CO matrixte (4,2 K.) rastgele yönelmiş FCO radikalinin ESR spektrumunu göstermektedir. Tam eksensel bir simetri olmamasına rağmen eksensel olarak farz edilebilir. Diğer en dış çizgi aralığı $\frac{h}{g\beta} |A_0 + B| \cong 514 G$ olarak verilir, bununla beraber iç çizgilerin aralığı $\frac{h}{g\beta} |A_0 - B| \cong 246 G$ dur. Burdan $A_0 \cong \pm 940 MHz$ ve $B = \pm 250 MHz$ olduğuna karar verilir veya $A_0 \cong \pm 20 MHz$, $B \cong \pm 710 MHz$ dir. Belirleme doğrudur fakat şüpheleri kaldırmak için ilave bilgiler gereklidir (benzer radikallerin sonuçları gibi)³.

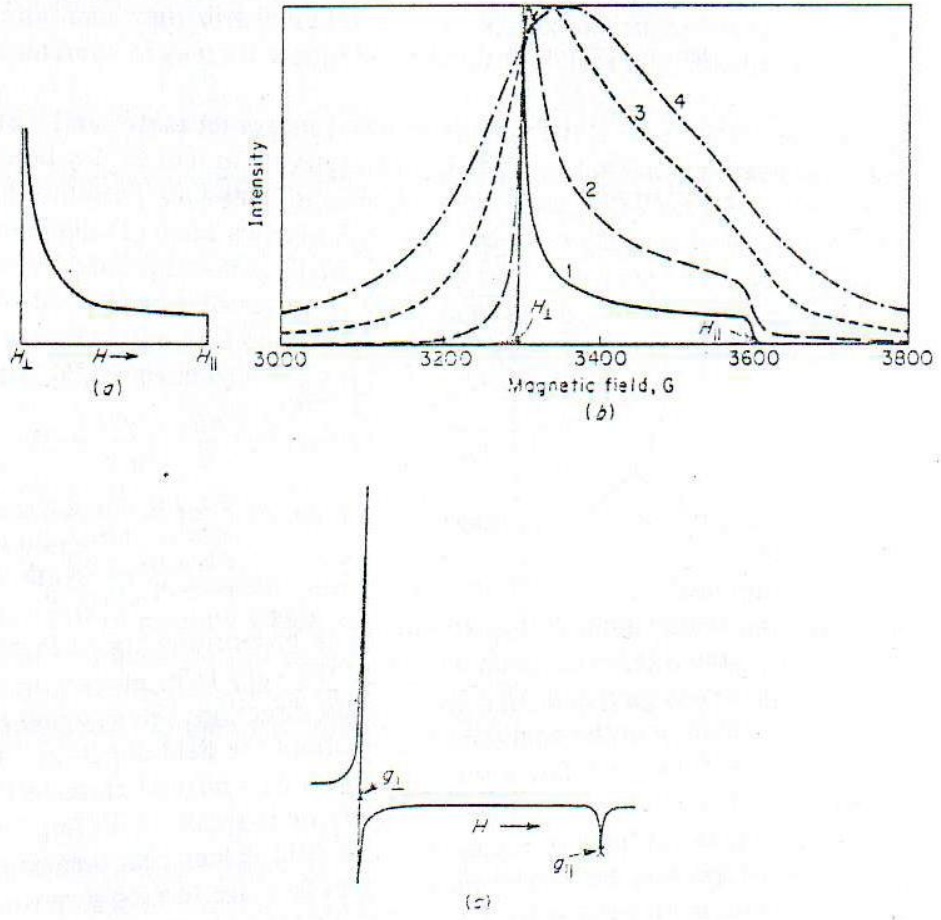
Eğer simetri eksensel simetriden daha düşükse, eğer birden fazla çekirdekle etkileşim varsa veya eğer g 'nin anizotropluğu önemliyse diğer ilişkilerin kullanılması gerekir⁴.

g ve A 'nın bileşenlerinin tamamını veya bir kısmını belirlemek basit durumlarda mümkün olabilir. Bununla beraber okuyucunun hatalar yapacağı kuvvetle muhtemeldir. Şekil 4.6 bazı basit durumlar için çizgi şekillerinin idealleştirilmiş türevlerini gösteriyor⁵.

ÇİZELGE ve ŞEKİLLER



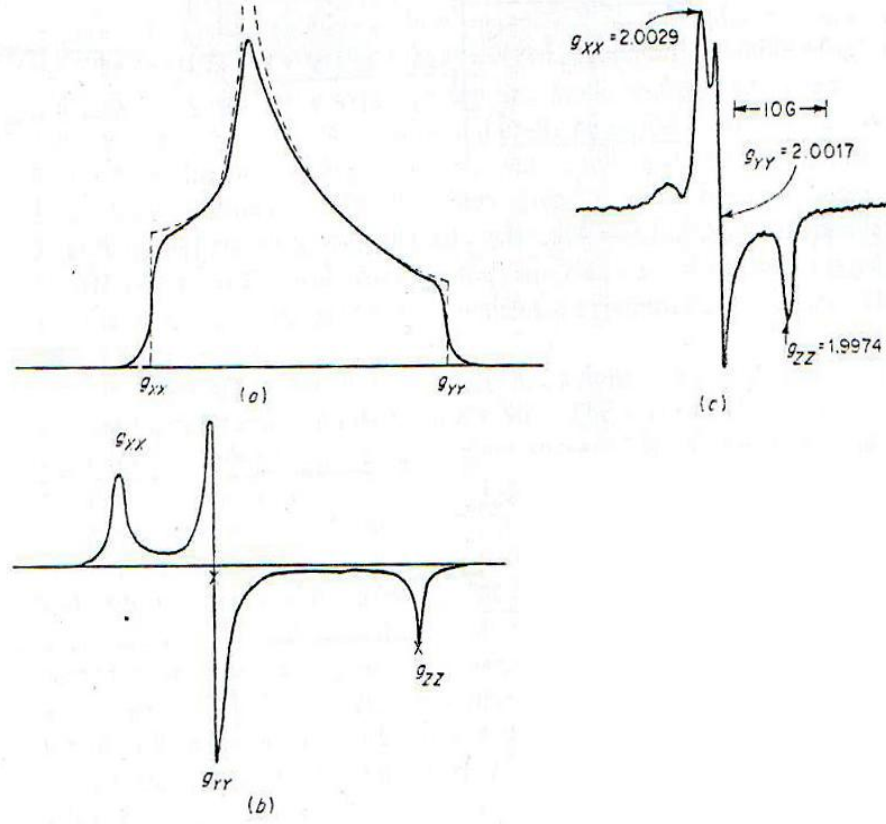
Şekil 4.1 z eksenine yönünde fix edilmiş dairesel bir yüzey alanı



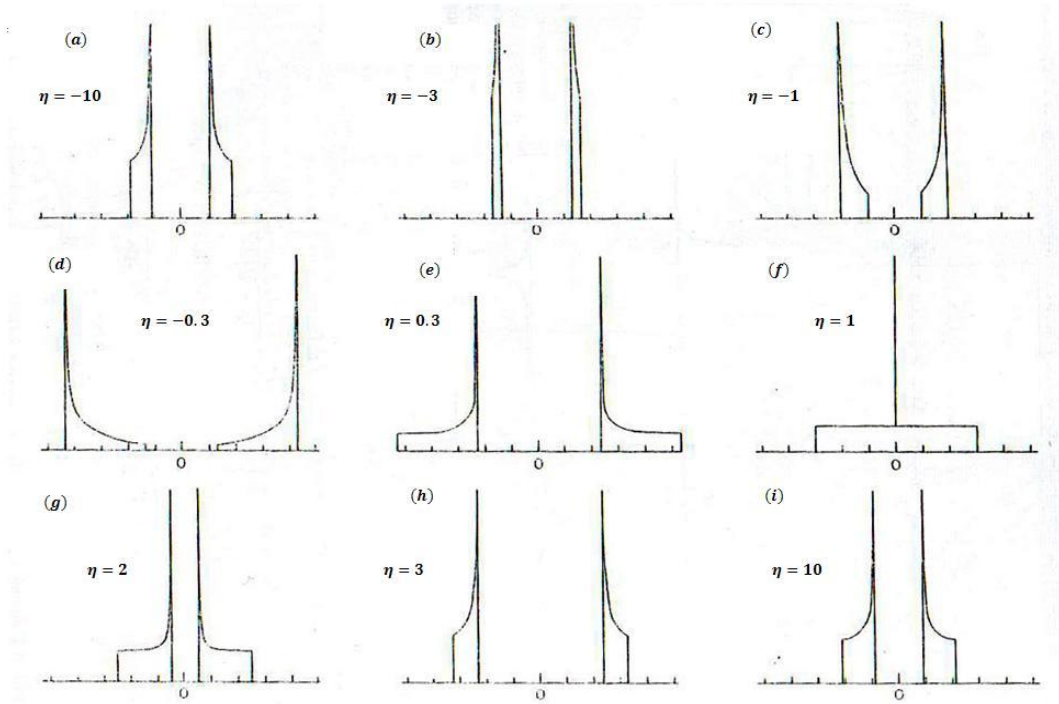
Şekil 4.2 a) $|P(H)|$ 'nin artarak $\theta \rightarrow \pi/2$ de sonsuza gitmesi

b) Değişik genişlemeler ilave edilirse soğurulma çizgisinin gösterimi

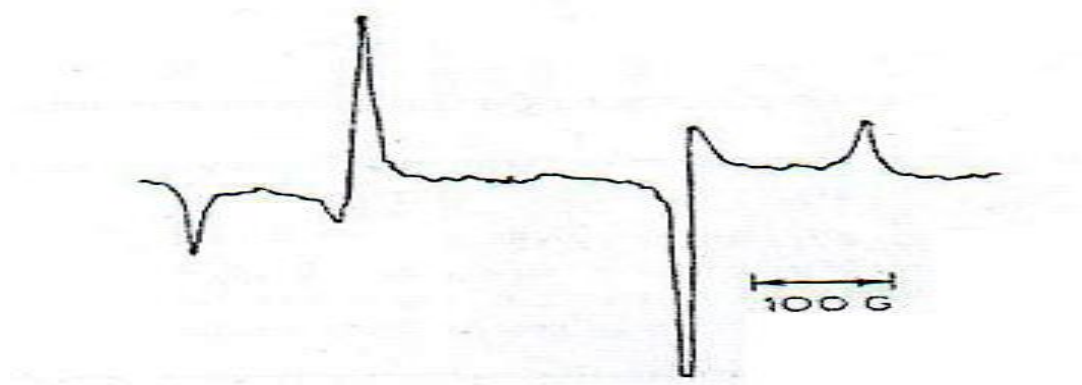
c) Tetragonal simetrlili, yönelimsiz bir sistemden elde edilen spektrumun birinci türevi



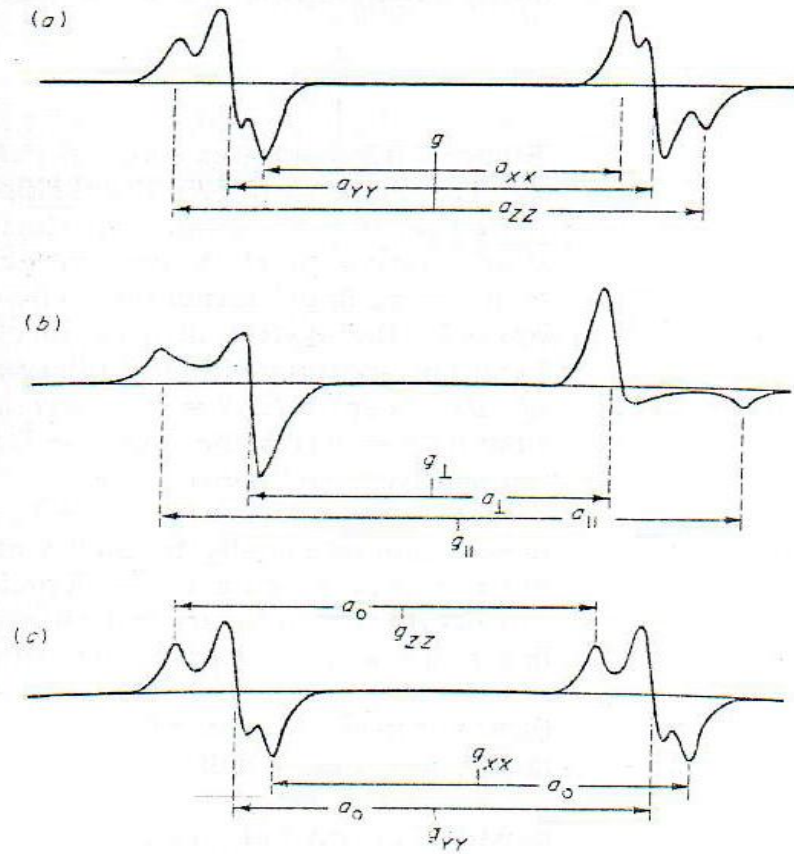
Şekil 4.3 Absorpsiyon çizgisinin şekli ve onun türevi



Şekil 4.4 Değişen η değerleri için $P(H)$ nin ΔH ya karşı çizimleri



Şekil 4.5 Bir CO matrixte (4,2 K.) rastgele yönelmiş FCO radikalının ESR spektrumu



Şekil 4.6. Bazı basit durumlar için çizgi şekillerinin idealleştirilmiş türevleri

KAYNAKLAR

1. Kneubühlk F. K.; J. Chem. Phys., 33:1074, 1960; Weil, J.A. and HECHT, H. G., J. Chem. Phys., 38:281,1963.
2. Blinder, S. M.; J.Chem. Phys., 33:748,1960.
3. Adrian F:J.; Cochran E.L. and Bowersy V. A., J.Chem. Phys., 43:462, 1965; 34:1161,1961.
4. Neiman R. and Kivelson D.; J. Chem. Phys., 35:156,1961.
5. Lefebvre R.and Maruani J.; J.Chem. Phys., 42:1480,1965.
6. Wertz, J.E. and Bolton,J.R.; Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications, Mc Graw Hill, New York, 1972.

5. DENEYSEL YÖNTEMLER

5.1 EPR SPEKTROMETRESİ

Bir EPR spektrometresinin yapımı tasarlanırken spin geçişlerinin gözlemlendiği $h\nu = g\beta H$ rezonans şartı sağlanacak biçimde yapılmalıdır. Rezonans şartı ifadesinden de görüldüğü gibi değişkenler mikrodalga frekansı ve yerel manyetik alandır. Bu değişkenlerin birbirine uyumlu olması temel esastır. Deneysel çalışmayı en az hata ile yapabilmek için değişkenlerin hassas bir biçimde değiştirilmesi gerekir. Değişkenlerden manyetik alanın, hassas ve düzgün bir şekilde değiştirilmesi mümkün iken, mikrodalga frekansı teknik nedenlerden dolayı düzgün olarak sürekli bir biçimde değiştirmek zordur. Bu sebepten dolayı istenilen bir frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir klaystron ve hassas bir şekilde ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağı EPR spektrometresinde bulunmalıdır. Diğer değişkenler ise bu iki elemana göre oluşturulmalıdır. Bir EPR spektrometresi, geniş bir mikrodalga aralığına hitap edecek biçimde değil de, belirli bir band aralığında yapılması uygundur. Bu bantlar çizelge 5.1’de verilmiştir. Bunlar arasında S, X, ve Q bantlarında çalışan sürekli dalga EPR spektrometreleri en çok bilinen ve kullanılan cihazlardır. Q bandı üzerindeki frekanslarda değişken ve kararlı manyetik alan elde etmek mümkün olmadığından sürekli dalga spektrometreleri bu bantlarda üretilmemiştir. Fakat elektronik teknolojisindeki gelişmeler ve süper iletken mıknatısların yaygınlaşması ile üretilmeye başlanan puls spektrometreleri yüksek frekanslar da sağlayabilmektedir. W band spektrometreleri ticari olarak üretilirken yüksek alan spektrometreleri de laboratuarlarda yapılmakta ve kullanılmaktadır¹.

Yüksek frekansta çalışan puls EPR cihazları iyi bir çözünürlük sağlamak

yanında, puls ve Fourier dönüşüm tekniğinin sunduğu tüm imkanlardan yararlanma fırsatını da vermiştir. Bu teknikle NMR’da kullanılan ve geliştirilen tüm 2 boyutlu (2D) ve 3 boyutlu (3D) spektroskopi tekniklerini EPR spektroskopisi ile de çalışmak mümkün olmuştur. Tıp alanında, MRI ve benzeri EPR görüntüleme spektrometreleri ile küçük boyutlu canlıların bazı özellikleri görüntülenebilmektedir².

Deneyisel çalışmalarda kullandığımız, OMÜ Fen Edebiyat Fakültesi EPR laboratuvarında bulunan **Varian Line Century Series E109** bir X bandı EPR spektrometresi olup blok diyagramı Şekil 5.1 ‘de verilmiştir. **Spektrometre:** Mikrodalga ışınım frekansını ve şiddetini ölçen, kontrol eden ve sabit frekansta mikrodalga üreten **kaynak sistemi**, numuneyi tutan ve numuneye gelen, geri dönen mikrodalga demeti kontrol eden **kılavuz ve kavite sistemi**, sinyali algılayan ve kaydeden **modülasyon ve detektasyon sistemi**, hassas ve homojen bir şekilde değişen **mıknatıs sistemi** ve **çıkış birimlerinden** meydana gelmektedir. Bunları kısaca açıklamak istersek:

5.1.1 Mıknatıs Sistemi

Kutupları arasında homojen, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan meydana getiren ve ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmıştır. Yüksek bir akım kaynağı ile bu bobinlere değiştirilebilen akım sağlanır. Bobinler bir güç kaynağı ile beslenmekte ve Hall probu ile alan ölçülmektedir. Sinyal kaydedici olarak kullanılan potansiyometrik cihaz x- eksenini boyunca hareket ederken bir motora bağlanır ve bu motor aynı anda bir potansiyometreyi çevirerek alanın düzgün ve çizgisel olarak değişmesini sağlar.

5.1.2 Kaynak Sistemi

EPR spektrometresinde mikrodalga kaynağı olarak **klaystron** kullanılır. Klaystron dar bir frekans aralığında merkezlenmiş, düşük güçte mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Temel ilke, serbest elektronların bir potansiyel altında hızlandırılmasıyla mikrodalga bölgesinde bir hız modülasyonuna maruz kalmasıdır. Klaystronun frekansı çalışma modu aralığına ayarlanırsa, osiloskopta klaystronun çalışma modunda bir tepe gözlenir. Ayrıca kavite tarafından rezonans soğurmasından dolayı kavite rezonans frekansına karşılık gelen modun o bölgesinde keskin bir çukur oluşturulmalıdır. Kavitenin etkin hacminin mekanik olarak değiştirilmesi ile küçük bir frekans değiştirilebilir. Bu işlemde rezonans kavitesi, içine konulan örneğe göre az da olsa değişebilen rezonans frekansı ile uyum içinde olması gerekir.

Mikrodalga frekansı çok yüksek olduğundan, yüzey etkisinden (skin effect) dolayı normal iletkenlerde soğurma nedeniyle kayıp oldukça fazladır. Bu yüzden mikrodalga iletim elemanı olarak **dalga kılavuzu** kullanılmaktadır. Dalga kılavuzları amaca uygun olarak değişik geometrik şekillerde yapılmaktadır.

Klaystrondan gelen mikrodalğanın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra ayrı yoldan geri gelen mikrodalğanın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlayan eleman olarak **Sihirli T** (Dalga döndürücü) kullanılır.

Klaystron tarafından beslenen sistemden mikrodalga geriye yansımaya uğruyorsa, klaystronun frekansında düzensizlikler oluşur. Bunu ortadan kaldırmak için spektrometrede ilerleme yönünde mikrodalgayı kolayca geçirebilen ve yansımayı engelleyen tek yönlü mikrodalga elemanı olarak **ferrit yalıtıcı** kullanılır.

Bu elemanın yardımı ile klaystron, Sihirli T arasındaki bölgede geri yansımalarından kaynaklanan klaystron frekansındaki düzensizlikleri minimuma indirir.

EPR incelemeleri için değişik mikrodalga gücü gerektiğinden, bunu sağlamak için kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga soğutucu madde, istenilen derinlikte kılavuz sistemine daldırılarak mikrodalğanın gücü zayıflatılabilir. Güç zayıflatması dB biriminde ölçülür. Klaystronun ürettiği mikrodalga gücünü P_k ve örnek üzerine gönderilen gücü P_δ ile gösterirsek, dB biriminde örneğe uygulanan güç, $dB = 10 \log \frac{P_k}{P_\delta}$ ile verilir.

5.1.3 Otomatik Frekans Kontrol Sistemi

Otomatik frekans kontrol sistemi, rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğunun gelen mikrodalğanın frekansına çok duyarlı olmasından dolayı klaystronun sabit, kararlı ve belirli frekansta mikrodalga üretmesini sağlayan bir sistemdir. Klaystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygular ve mikrodalğanın bu frekansta modüleli olmasına yol açar. Kristal dedektör çıkış akımından bir band geçiren süzgeç yardımı ile ayrılan bu sinyal, faz duyarlı dedektör (FDD) girişlerinden birine uygulanır. Sistem, girişte uygulanan esas otomatik frekans kontrol (OFK) sinyali ile dedektör çıkış sinyali arasındaki faz kaymasına orantılı bir de çıkış voltajı verir. Bu voltaj, klaystronun hızlandırma plakalarına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymaları öner. OFK sisteminin görevi, klaystronun frekansını numunenin kavite rezonans frekansına kilitlemek ve rezonans frekansının değişimini engellemektir.

5.1.4 Kılavuz ve Kavite Sistemi

Spektrometrenin en önemli bölümü, örneğin konulduğu dikdörtgen prizması şeklindeki rezonans kavitesidir. Değişik amaçlar için kavitenin boyutları, şekli ve modları farklı seçilebilir. Kavite sistemi, durgun manyetik alana dik alternatif alan bulunduracak ve elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin minimum olduğu yere numunenin yerleştirilmesine izin verebilecek kavite moduna sahip olmalıdır. Ayrıca kavitede, örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve bunlarla birlikte ışınlama da yapılabilmelidir. Bu nedenle kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genleşme katsayısı küçük olmalıdır.

Dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan bir eleman olarak **iris** kullanılır. İris, manyetik alanın maksimum, elektrik alanın minimum olduğu yere yerleştirilen numune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılan iletken bir vidadır. Kılavuz olarak da adlandırılan bu vida, kılavuz-kavite arasındaki boşluğa gerektiği kadar daldırılarak empedans uyumu sağlanır ve böylece mikrodalganın enerjisi ayarlanır.

5.1.5 Modülasyon ve Deteksiyon Sistemi

Homojen durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan küçük genlikli alternatif manyetik alanı, kavitenin iki yanındaki küçük bobinlerle sağlanan 100 kHz'lik osilatörle beslenip manyetik alanı modüle eden bobinlerden oluşan sistem modülasyon sistemi olarak adlandırılır. Burada amaç, elektronik işlemler için gerekli olan alternatif bir sinyal elde etmek ve kavitede örnekle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansına modüleli olmasını sağlamaktır.

Kristal Dedektör; Üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren ve katkılандırılmış yarıiletkenlerden yapılan bir elemandır. Rezonans kavitesinden gelen mikrodalğanın bir kısmı soğrulduktan sonra geriye kalan kısmı mikrodalga düzenleyicisi olarak kristal dedektör üzerine düşer. Dedektöre gelen mikrodalğanın şiddeti Sihirli T'den kaviteye gelen mikrodalğanın şiddetinden küçüktür. Eğer dedektör üzerine zamanla sabit sayıda foton düşüyorsa kristal dedektörde oluşan akım doğru akım, zamanla değişen sayıda foton düşüyor ise alternatif akım şeklinde olacaktır. Bununla birlikte mikrodalga alan modülasyonu ve OFK sinyali frekanslarda modüleli olduğundan çıkış akımı bu frekanslarda alternatif akım olur.

5.1.6 Çıkış Birimleri

Spektrumun çizildiği veya gözleendiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Kristal dedektörden çıkan 100 kHz'lik modüle edilmiş sinyal, ön yükselticiye girer ve sinyal yükseltilir. Ayrıca 100 kHz'lik FDD'ün bir ucuna buradan giriş verilir. Diğer ucuna da 100 kHz'lik osilatörün çıkışı verilir. FDD için seçilen uygun bir RC devresinde, kristal dedektörden yükseltilerek gelen sinyal ile 100 kHz'lik osilatörün sinyali karşılaştırılıp doğrultulur ve süzülür. Bu aşamadan sonra kaydediciye çıkış sinyali çizdirilir.

Rezonans kavitesinde numune, rezonans alan değeri etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılımına uygun değişir, fakat FDD'nin diğer giriş sinyalinin genliği sürekli sabittir. Bununla birlikte soğurma eğrisinin yükselen kenarında iki sinyal arasındaki faz farkı 0^0 iken alçalan kenarında faz farkı 10^0 olur. Sonuçta FDD çıkış dc voltajı soğurma eğrisinin aynısı olacaktır.

FDD'nin çalışması basit bir matematik modellemeyle gösterilebilir. Örnek

üzerindeki toplam manyetik alan,

$$H = H_0 + H_m (t) = H_0 + H_m \sin \omega t \quad (5.1)$$

biçiminde, durgun ve modülasyon alanının toplamıdır. Çizgi şekli fonksiyonu $Y(H)$ sıfır modülasyon alanı etrafında seriye açılırsa

$$Y(H) = Y(H_0) + \frac{dY(H)}{dH} \Big|_{H = H_0} \sin \omega t + \frac{H_m^2}{4} \frac{d^2Y(H)}{dH^2} \Big|_{H = H_0} (1 - \cos 2\omega t)$$

terimleri elde edilir. Gerçekte FDD çıkışı bu şekilde bir çok terimin toplamıdır. Eğer bir alçak frekans geçiren süzgeç ile sadece zamandan bağımsız olan birinci terim ayrılarak çıkış biriminde verilirse elde edilen spektrum $Y(H_0)$ fonksiyonunun kendisi yani soğurma eğrisi olacaktır. Eğer bir bant geçiren bir süzgeçle sadece ω 'ya bağlı ikinci terim ayrılıp çıkış birimine verilirse spektrum, birinci türev eğrisi olur. Eğer 2ω frekanslı üçüncü terim ayrılıp çıkış birimine verilirse spektrum, ikinci türev eğrisi olarak elde edilir.

5.1.7 Kazanç, Alan Modülasyon Genliği ve Mikrodalga Gücü

Kazanç, modülasyon genliği ve mikrodalga gücü kontrollerinin birlikte gruplandırılmasının sebebi, üçününde sinyal genliğini etkilemesidir. Bu kontrollerin üçü ya da herhangi biri sıfırlanırsa sinyal gözlenemez. Bunların her biri artırıldığında sinyal genliği de artar. Kazanç istenilen değerlere ayarlanabilir. Fakat, modülasyon genliğinin ayarı daha titizlikle yapılmalıdır. Modülasyon genliği arttığında EPR çizgileri önce yükseklikçe artar. Belli bir değerden sonra genişler ve spektrum bozulabilir. Modülasyon genliğini EPR çizgi genişliğinden küçük tutmak bu sorunu giderir. Herhangi bir sistemde durulma olayı mikrodalga enerjisinin soğurulmasının akabinde spinlerin tekrar eski haline veya taban durumuna dönmesi demektir. Eğer

mikrodalga gücü çok büyük olursa, durulma spin sistemini tekrar eski durumuna döndüremeyecek ve doyunluğa ulaşmak için gerekli güç spin örgü durulma zamanı ile ilgilidir.

5.1.8 Tarama Zamanı ve Filtre Zaman Sabiti

Bu iki deneysel büyüklükteki uygun olmayan ayarlamalar, çizgi şeklinde benzer bozulmalar meydana getirir.

Tarama zamanı, DA manyetik alanını belirli bir tarama aralığında yavaşça değiştirmek için gerekli zamandır. 4 dakika ve 8 dakikalık taramalar hemen hemen aynı olur. Buna karşılık 0.5 dakikalık tarama, spektrumu önemli ölçüde bozar. Tarama zamanının kısalmasıyla meydana gelen bozulma, tarama zamanını sabit tutup, tarama aralığının artırılmasıyla da meydana gelebilir.

Filtreleme zaman sabiti arttırıldıkça spektrum, soğurma eğrisine yanaşır. Filtreleme zaman sabiti ayarlama da tercih edilen bir yol, zaman sabitini bir EPR çizgisini taramak için gerekli zamandan çok daha kısa tutmaktır.

5.2 SPEKTRUMLARIN ALINMASI, ÖLÇÜMLER VE HESAPLAMALAR

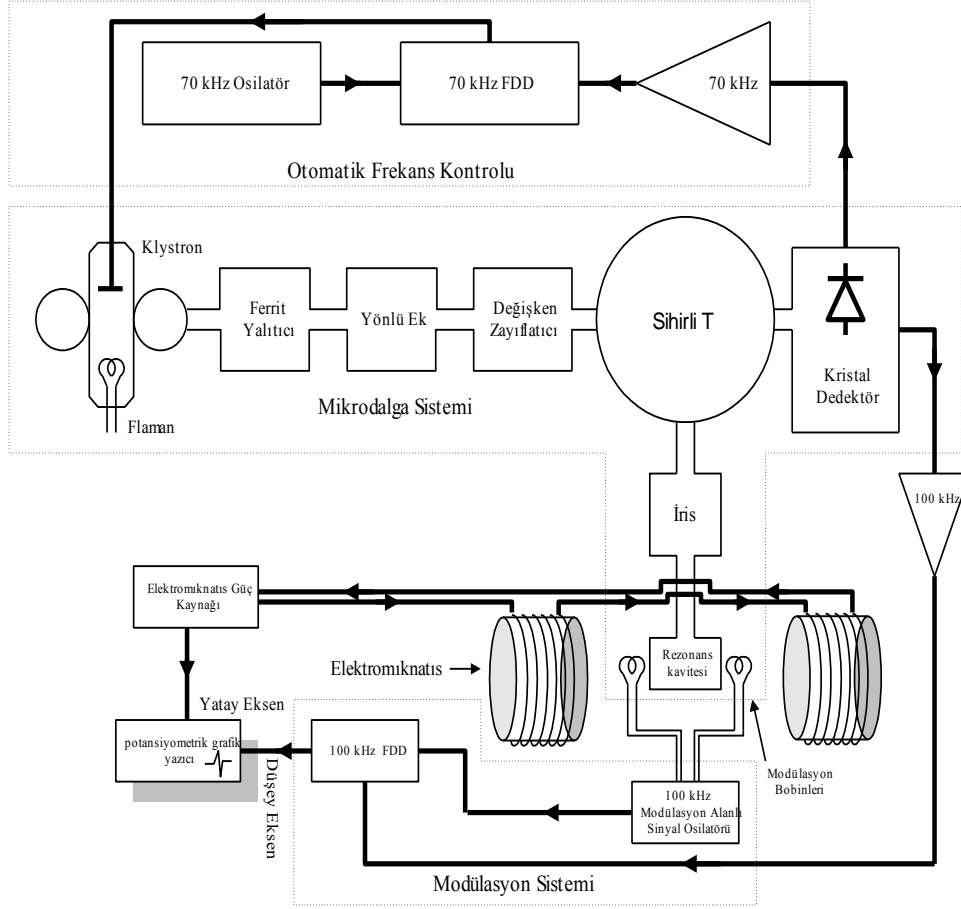
EPR spektrometresi ile deney yapılırken, örneğin toz ya da tek kristal olmasına bakılır. Toz örnekler 4-5 mm çaplı kuartz tüp içerisine konularak spektrumları alınır¹.

Bu çalışmada kullanılan bütün örnekler için mikrodalğanın aralığında 2 ile 200 mW aralığında güç taraması yapıldı. Uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alan ve hızı seçilerek optimum şartlarda spektrumlar kaydedildi.

Spektrometrenin mikrodalga frekansındaki, kaymaların düzeltmeleri DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) radikalinin g değeri ($g = 2.0036$) referans alınarak düzeltildi.

Toz örneklerin bütün yönelimlerde merkezleri olması nedeniyle spektrum, bu yönelimlerin üst-üste gelmesi şeklinde olur. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve çizgi şekillerinden toz kristal spektrumlarının çözümü oluşturulur. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisi, durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri toz spektrumlarında çizgi şekilleri farklı şekillerde olabilir.

ÇİZELGE ve ŞEKİLLER



Şekil 5.1 X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması.

Çizelge 5.1 Farklı band aralıklarında çalışan EPR spektrometreleri

Band	S	X	K	Q	E	W	Birim
Frekans	3	9.5	24	35	70	95	GHz
Dalgaboyu	9	3	1.2	0.8	0.4	0.3	cm

KAYNAKLAR

1. Bozkurt, E.; 2008, Bazı Tetrametil Amonyum Tuzlarının EPR Tekniği ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
2. Salikhov, T.; Walczak, T.; Lesniewski, P., Kham, N.; Iwasaki, A.; COMI, R., Buckey, J.; and Swartz, H.M., 2005, EPR Spectrometer for Clinical Applications,, Magnetic Resonance Med., 2005. Wiley-Liss, Inc.

6. DENEYSEL BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar iki kısımda incelenmiştir. Birinci bölümde gama ile ışınlanmış N - (2- Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin) tozlarının EPR incelenmesi, ikinci bölümde L-Glutamil-L-Valin tozlarının EPR incelenmesi yapılmıştır.

Bu kısımda Sigma ürünleri N-(2- Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin) ve L-Glutamil-L-Valin tozları Dicle Üniversitesi Tıp Fakültesi Onkoloji Anabilim Dalında ⁶⁰Co gama kaynağı ile 20 kGy ışılandıktan sonra oluşan bozukluklar EPR ile incelendi.

6.1 Gama ile Işınlanmış N-(2-Hidroksi-1,1-Bis (Hidroksimetil) Etil) Glisin) Tozlarının EPR İncelenmesi

Trisin tampon çözeltilerde kullanılan organik bir bileşiktir. Trisin ismi elde edildiği tris ve glisin'den gelir¹. PH'ı 7.4-8.8 arasında tamponlayan bir zwiter iyonik amino asittir. Suda orta derecede çözünen beyaz kristal tozdur. Trisin, bir indüklenmiş-radyasyon hücre zarı hasarı çalışmasında en etkili hidroksil radikali temizleyicisi olduğuda görülmüştür².

Kimyasal adı N-(2-Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin), kapalı formülü C₆H₁₃NO₅ ve molekül ağırlığı 179,079373 olan amino asit kristal tozunun kimyasal yapısı Çizelge 6.1.1' de verilmiştir.

Toz örneğin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu ile simülasyon spektrumu Şek.6.1.4'te verilmiştir. Elde edilen spin Hamiltoniyen parametrelerine ait

simüle spektrum ile EPR spektrumunun uyumlu olduğu görülmektedir. Simülasyon spektrumunda bulunan radikal Şekil 6.1.1'de gösterilmiştir.

Çiftlenmemiş elektronla etkileşen protonların özdeş olmadığı simüle spektrumundan anlaşılmaktadır. Merkezi karbon atomuna bağlı protonla etkileşme sabiti $a_\alpha = 20$ G, azota bağlı protonun çiftlenmemiş elektronla etkileşmesinden gelen katkı $a_{N_H} = 8$ G ve β karbon atomuna bağlı metilen protonlarından birinin serbest elektronla etkileşmesi $a_{CH_2} = 7$ G, ayrıca $a_{OH} = 5$ G olarak hesaplanmıştır. Çiftlenmemiş elektronla etkileşen protonların aşırı ince yapı değerleri bu etkileşmenin anizotropik olduğunu göstermektedir. Ayrıca çiftlenmemiş elektronun azotla etkileşme sabiti $a_N = 7$ G olarak hesaplanmıştır. N-(2-Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin) örneğine ait EPR spektrumundan ölçülen aşırı ince yapı sabiti $a_\alpha = 20$ G ve spektroskopik g faktörü $g = 2.0071$ değerleri literatürde alkil radikal değerleri ile iyi bir uyum göstermektedir. Ayrıca Trisin örneğine ait ΔH çizgi genişliği $\Delta H = 3.8$ G olarak bulunmuştur.

Önceki çalışmalarda $(CH_2OH)_3CNH\dot{C}HCOOH$ radikalinin spektroskopik yarılma faktörü $g = 2.0071$ değerine yakın değerler gözlenmiştir.

Bir çalışmada, $(CH_3)_3NHCIO_4$ ve $CH_3NH_3CIO_4$ ün tek kristallerini gama ışınları ile ışınlamışlar ve oda sıcaklığında EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir³. Spektrumların analizinden ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkez sırasıyla $(CH_3)_3N^+$ ve NH_3^+ radikallerine atfedilmiştir. $(CH_3)_3N^+$ radikalinde eşlenmemiş elektronun metil grubu protonları ile izotropik, N çekirdeği ile anizotropik olarak etkileştiğini belirlemişler, izotropik a.i.y. sabitleri $a_{CH_3} = 27.7$ G

$a_N = 19.1$ G, ve $g = 2.0038$ olarak hesaplanmıştır. NH_3^+ radikalinde izotropik a.i.y. sabitleri $a_{\text{NH}_3} = 25.0$ G, $a_N = 19.3$ G ve $g = 2.0080$ olarak hesaplanmıştır³.

Başkan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, N_α -monoklorasetil- α -aminoizobütirik asit tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezi EPR tekniği ile incelemişlerdir⁴. Spektrumların incelenmesinden ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen radikalın kimliğini $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOH}$ olarak belirlemişlerdir. Eşlenmemiş elektronun $(\text{CH}_3)_2$ grubu protonlarından özdeş dört proton ile anizotropik, bir proton ile izotropik olarak etkileştiğini tespit etmişler ve izotropik aşırı ince yapı sabitlerini $a_{\text{CH}_3\text{CH}} = 16.6$ G, $a_{\text{CH}} = 6.5$ G olarak hesaplamışlardır. Radikalın g değerinde anizotropik özellik sergilediğini ve ortalama değerini $g = 2.0085$ olarak belirlemişlerdir⁴.

Şekil 6.1.3'te verilen spektrumun spin hamiltoniyeni ;

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0 + \mathbf{S} \cdot (a_1\mathbf{I}_1 + a_2\mathbf{I}_2 + \dots + a_6\mathbf{I}_6) + a_N\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_N$$

ile açıklayabiliriz. Burada β Bohr manyetonu ve \mathbf{H}_0 uygulanan manyetik alan, birinci terim eşlenmemiş elektronun manyetik alanla etkileşmesini, ikinci ve üçüncü terim çekirdekle eşlenmemiş elektronların aşırı ince yapı etkileşmelerini göstermektedir.

6.2 Gama ile Işınlanmış L-Glutamil-L-Valin Kristal Tozlarının EPR ile İncelenmesi

L-Glutamil-L-Valin, fleshfly'nin (sinek türü) şeker resptörü için en iyi uyarıcı dipeptidlerdendir. Diğer taraftan Glutaril-L-Valin (Glt-Val) hemen hemen etkili değildir. Glu-Val'deki glutamil parçasının α - amino grubunun N-asetileni hemen hemen yanıtları ortadan kaldırırken, N- formyl grubu karşılığı hissedilebilir bir

şekilde azaltır, fakat etkisizliğini açıkça sürdürür. L- γ -O-Metil-Glutamil-L-Valin[Glu(γ -O Me)-Val] ve L-Glutaminil-L-Valin (Gln-Val), L-Glutamil-L-Valin metilester çok az etki göstererek orta uyarıcı görülür. Glu kısmının α -amino ya da γ -karboksil grubu olmayan Valeril-L-Valin şeker reseptörünü çekmede doğal olarak etkili değildir. Bu sonuçlar, şeker reseptöründe alifatik karbonlaştırmacı tarafına yakın yerleşmiş Glu-Val'de Glu kısmı için özel bir donatının varlığını önermektedir⁵.

Kimyasal adı L-Glutamil-L-Valin, kapalı formülü $C_{10}H_{18}O_5$ ve molekül ağırlığı 246.260 amino asit kristal tozunun kimyasal yapısı Çizelge 6.2.1'de gösterilmiştir.

L-Glutamil-L-Valin toz kristalleri kuartz tüp içerisine konulduktan sonra oda sıcaklığına EPR spektrumu kaydedildi. Glu-Val toz kristallerinin EPR spektrumları ve Mc Kelvey⁶ programı kullanılarak elde edilen simülasyon spektrumu şekil 6.2.3'te görülmektedir. EPR spektrumunun ölçümlerinden ve simülasyon spektrum yardımıyla ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramagnetik merkez şekil 6.2.1'e atfedilmiştir.

Merkezi karbon atomuna bağlı çiftlenmemiş elektronun α protonuyla etkileşmesinden $a_\alpha=29$ G'luk aşırı ince yapı değeri hesaplanmıştır. Ayrıca çiftlenmemiş elektronun H_β protonu ve NH protonuyla olan aşırı ince yapı etkileşmesinden sırasıyla; 16 G, 4.3 G değerleri elde edilmiştir. C_α , karbon atomuna bağlı metilen grubu protonlarından biriyle olan etkileşmesinden 10 G'luk bir aşırı ince yapı sabiti bulunmuştur.

Önceki çalışmalarda $COHNH_2CH\dot{C}HCH_2CONH(CH_2)_2(CH_2)COOH$ radikalinin spektroskopik yarıma faktörü $g = 2.0042$ değerine yakın değerler

gözlenmiştir. Ayrıca Glu-Val örneğine ait ΔH çizgi genişliği $\Delta H = 4$ G olarak bulunmuştur. Hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g değeri Çizelge 6.2.2’de verildiği gibi literatürde amino alkil radikal değerleri ile uyuşmaktadır⁷.

Bir çalışmada N-asetil-L-glutamik asit, L-glutamik asit ve DL- glutamik asit hidrojen klorürün tek kristalleri gama ile ışınlanmış ve EPR spektrumları 100 ve 300 K de kaydedilmiştir⁸. Spektrumların analizinden, N-asetil-L-glutamik asit tek kristalinde ışınlama sonucu oluşan radikal, $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{N}}\text{H}$ (I) ve $\dot{\text{C}}_3\text{H}_5$ (II) radikalleri olarak belirlenmiştir. (I) Radikalinde hidrojen protonunun ve azot çekirdeğinin a.i.y. sabitlerinin anizotropik olarak değiştiği tespit edilmiş ve izotropik değerleri $a_N = 6.0$ G, $a_H = 8.9$ G ve g değeri $g = 2.0043$ olarak ölçülmüştür. (II) Radikalinde izotropik a.i.y. sabitleri $a_\alpha = 34.0$ G, $a_\beta = 6.0$ G ve g değeri $g = 2.0041$ olarak ölçülmüştür. L- glutamik asit ve DL-glutamik asit hidrojen klorür kristallerinde ışınlama sonucu oluşan radikal, $\dot{\text{C}}\text{H}$ (I) ve $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ (II) radikallerine atfedilmiştir. (I) Radikalinde izotropik a.i.y. sabiti $a_\alpha = 83.0$ G ve $g = 2.0042$ olarak ölçülmüştür. (II) Radikalinde izotropik a.i.y. sabitleri $a_N = 19.5$ G, $a_H = 10.0$ G ve $g = 2.0042$ olarak ölçülmüştür.

Bir başka çalışmada N_α -asetil -L- histidin monohidrat tek kristalleri gama ile ışınlanmış ve yapıda meydana gelen bozukluklar EPR tekniği ile incelenmiştir⁹. Spektrumların analizinden yapıda oluşan bozukluk $\text{R}_1\text{-}\dot{\text{N}}\text{H}$ (I), $\text{R}_2\text{-}\text{N}\dot{\text{C}}\text{H}$ (II) ve $\text{C}_2\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (III) radikallerine atfedilmiştir. Üç radikalinde a.i.y. sabitleri ve g değerleri hemen hemen izotropik bulunmuş ve (I) radikali için $a_H = 13.00$ G, $a_N = 10.0$ G ve $g = 2.0045$; (II) radikali için $a_H = 9.0$ G, $a_N = 10.0$ G, ve $g = 2.0042$; (III) radikali için için $a_H = 30.0$ G, $a_\beta = 10.0$ G, ve $g = 2.0047$ olarak hesaplanmıştır.

Osmanoğlu ve arkadaşları asetil ve karbamil- β -metil kolin klorürün toz kristallerini gama ile ışınlamışlar ve oda sıcaklığında EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir⁸. Işınlama sonucu her iki maddede benzer radikalin, $[\text{Me}_3\dot{\text{N}}\text{CMeCH}_2\text{OCOMe}]\text{Cl}$ olduğu belirlenmiş. Aşırı ince yapı sabitleri $a_{\text{CH}_3} = 23.0 \text{ G}$, $a_{\text{CH}} = 21.0 \text{ G}$, $a_{\text{N}} = 9.6 \text{ G}$ ve $g = 2.0048$ olarak ölçülmüştür¹⁰.

Radikaller birçok eşit atom gruplarına sahipmiş gibi belirlenirler. Örneğin, I değeri $\frac{1}{2}$ olan üç atomlu bir grup, I değeri $\frac{1}{2}$ olan iki atomlu bir grup ve I değeri 1 olan bir atom ($-\text{CH}_3$, grubundaki üç proton, $-\text{CH}_2$ grubundaki iki proton ve $\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{CH}_2$ radikalindeki azot atomu gibi) olduğunu düşünelim. Elektronun birinci gruptaki protonla aşırı ince yapı etkileşme sabitini a_1 , ikinci gruptakini a_2 ve üçüncü gruptakini a_3 ile gösterelim. Eğer, $a_2 = k a_1$, $k = 2, 3, \dots$, $2I_\Sigma + 1$ (I_Σ bu gruptaki toplam çekirdek spinlerinin en küçük olanıdır.) ise birinci ve ikinci grup katlı etkileşimli gruplar olarak adlandırılır.

Eğer $2a_1 = a_2$ ise; bu grubun protonları, katlı aşırı ince yapı etkileşimli iki grup oluşturur. Azot atomu, çiftlenmiş aşırı ince yapı sabiti a_3 olan ve $a_1 < a_3 < a_2$ aralığında olan bir grup oluşturur. $a_3 = 2a_1$ durumunda ise; azot atomu ve CH_3 grubunun protonları katlı etkileşimli bir grup oluşturur ve CH_2 grubundaki protonlar aşırı ince yapı sabiti a_2 olan ve $a_1 < a_2 < a_3$ aralığında olan katsız etkileşimli bir grup oluşturur¹¹. Glu-Val radikalinin manyetik alan içinde alınan spektrumundan ve yapılan simülasyon spektrumundan elde edilen çizgi yoğunluğunun;

$$\begin{array}{r} 1 \ 2 \ 1 \\ + \quad 1 \ 2 \ 1 \\ \hline 1 \ 2 \ 2 \ 2 \ 1 \end{array}$$

şiddetinde olduğu görülmektedir. Bu şiddet dağılımına ait çubuk diyagramı şekil 6.2.5'te gösterilmiştir.

6.3 Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada amino asit bileşiklerinden olan iki maddenin oda sıcaklığında EPR incelenmesi yapılmıştır.

İlk olarak Trisin toz kristalleri gama ile ışınlanmış ve EPR incelenmesi sonucunda $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ radikalinin olduğu gözlenmiştir. $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ radikalinde merkezi karbon atomuna bağlı protonla etkileşme sabiti 20 G, azota bağlı protonun çiftlenmemiş elektronla etkileşmesinden gelen katkı 8 G ve β karbon atomuna bağlı metilen protonlarından gelen katkının sırasıyla 7 G ve 5 G olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca çiftlenmemiş elektronun azotla etkileşme sabiti 7 G olarak hesaplanmıştır. Trisin örneğinde çiftlenmemiş elektronla etkileşen protonların a.i.y değerleri bu etkileşmenin anizotropik olduğunu göstermektedir.

Gama ile ışınlanmış Trisin toz kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumunu ile Mc Kelvey simülasyon programı yardımıyla elde edilen simüle spektrumunun oldukça uyumlu olduğu şekil 6.1.4'te görülmektedir.

Ayrıca gama ile ışınlanmış Trisin toz kristaline ait spektroskopik yarıma faktörü $g = 2.0071$ olarak hesaplanmış, hesaplanan bu değer literatürdeki alkil radikal değerleri ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Trisin örneğine ait ΔH çizgi genişliği 3.8 G olarak bulunmuştur.

Gama ile ışınlanmış Trisin amino asit toz kristallerine ait EPR spektrumunun spin hamiltoniyeni

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0 + \mathbf{S} \cdot (a_1\mathbf{I}_1 + a_2\mathbf{I}_2 + \dots + a_6\mathbf{I}_6) + a_N\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_N$$

denklemleri yardımıyla hesaplanmıştır.

İncelediğimiz ikinci örnek olan L-Glutamil-L-Valin amino asit kristal tozu gama ile ışılandıktan sonra oda sıcaklığında EPR spektrumu kaydedilmiştir. L-Glutamil-L-Valin toz kristallerinde gama ile ışılanması sonucu yapıda oluşan paramanyetik merkez;

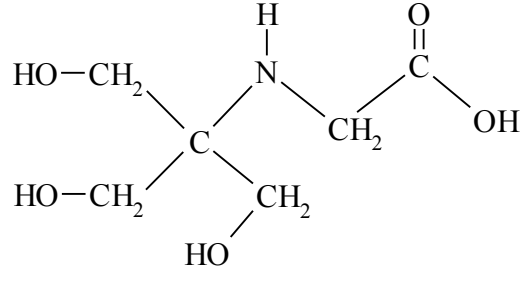
$\text{COHNH}_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CONH}(\text{CH})_2(\text{CH}_2)\text{COOH}$ radikaline atfedilmiştir. Bu radikal için merkezi karbon atomuna bağlı çiftlenmemiş elektronun protonu ile etkileşmesinden 29 G'luk a.i.y değeri hesaplanmıştır. Ayrıca çiftlenmemiş elektronun H_β protonu ve NH protonuyla olan a.i.y etkileşmesinden sırasıyla; 16 G, 4.3 G değerleri elde edilmiştir. C_α karbon atomuna bağlı metilen grubu protonlarından biriyle olan etkileşmesinden 10 G'luk bir a.i.y sabiti bulunmuştur. Glu Val amino asit toz kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu ve Mc Kelvey simülasyon programı kullanılarak bulunan simülasyon spektrumunun birlikte değerlendirilmeleri sonucu yapıda olduğu düşünülen radikale ait spektroskopik yarıma faktörü, $g = 2.0042$ ve ΔH çizgi genişliği, $\Delta H = 4$ G bulunmuştur. Gama ışınlarıyla ışınlanmış Glu-Val amino asit kristal tozuna ait hesaplanan spektroskopik yarıma faktörü g 'nin literatürde hesaplanan g değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

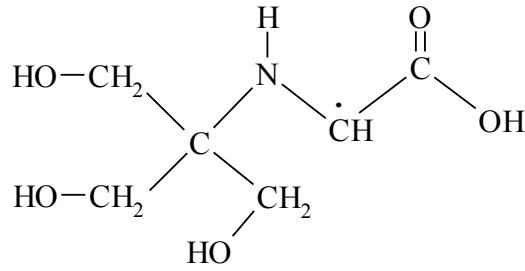
Sonuç olarak, bu incelenen moleküllerin amino asit bileşikleri olmasından dolayı ışınlamanın canlılar üzerinde ne tür bozukluklar oluşturacağına dair ipuçları vermesi bakımından önemlidir. Ayrıca, vücutta çeşitli metabolik faaliyetlerden ötürü serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan bu radikalleri söndürücü (antioksidant) ilaçların geliştirilmesinde yararlı olabilir.

Bu çalışmada, gama ile oluşturulan radikallerin, spin Hamiltoniyen parametre değerleri sıcaklığına bağlı değerimi ayrı bir inceleme konusu olacaktır.

ÇİZELGE ve ŞEKİLLER

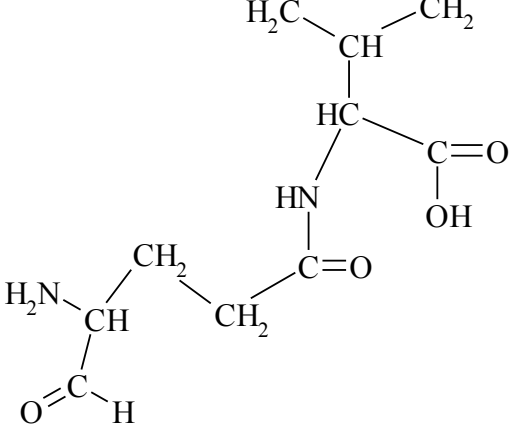
Çizelge 6.1.1 N-(2-Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin'in kimyasal yapısı ve bazı kimyasal özellikleri

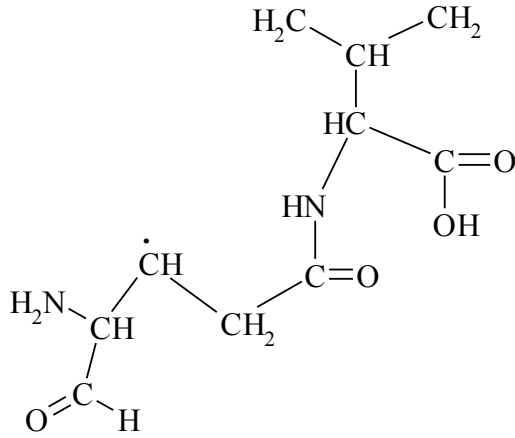
	
Molekül formülü	C ₆ H ₁₃ NO ₅
Molar kütlesi	179,17 g/mol
Gerçek kütlesi	179,079373
Erime sıcaklığı	182-184 °C



Şekil 6.1.1 Gama ile ışınlanmış N - (2-Hidroksi-1,1-bis(hidroksimetil) etil) glisin) kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı

Çizelge 6.2.1 L-Glutamil-L-Valin'in kimyasal yapısı ve bazı kimyasal özellikleri

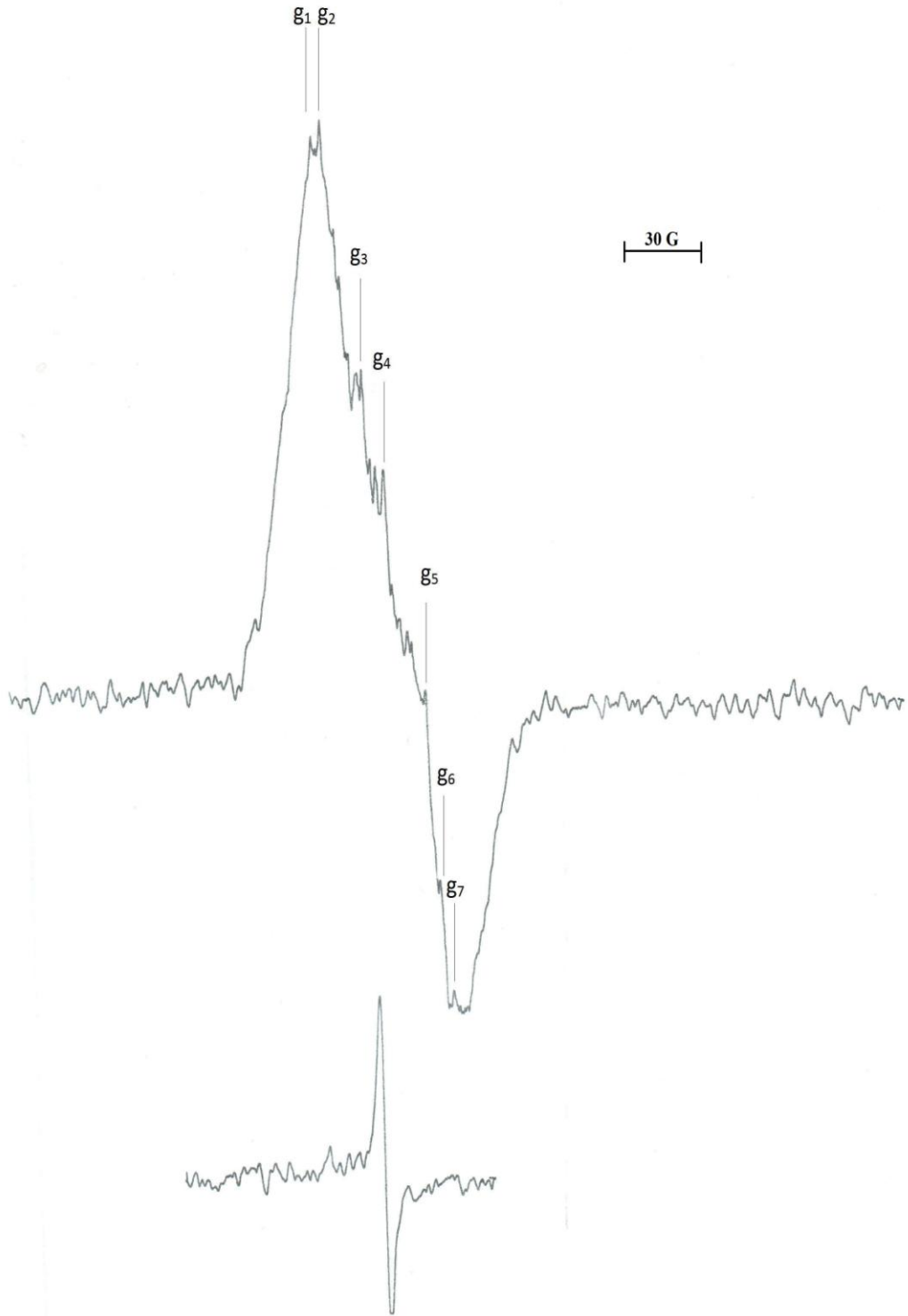
	
Molekül formülü	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₅
Gerçek kütlesi	246.260
Sudaki Çözünürlük	9.02 mg/mL



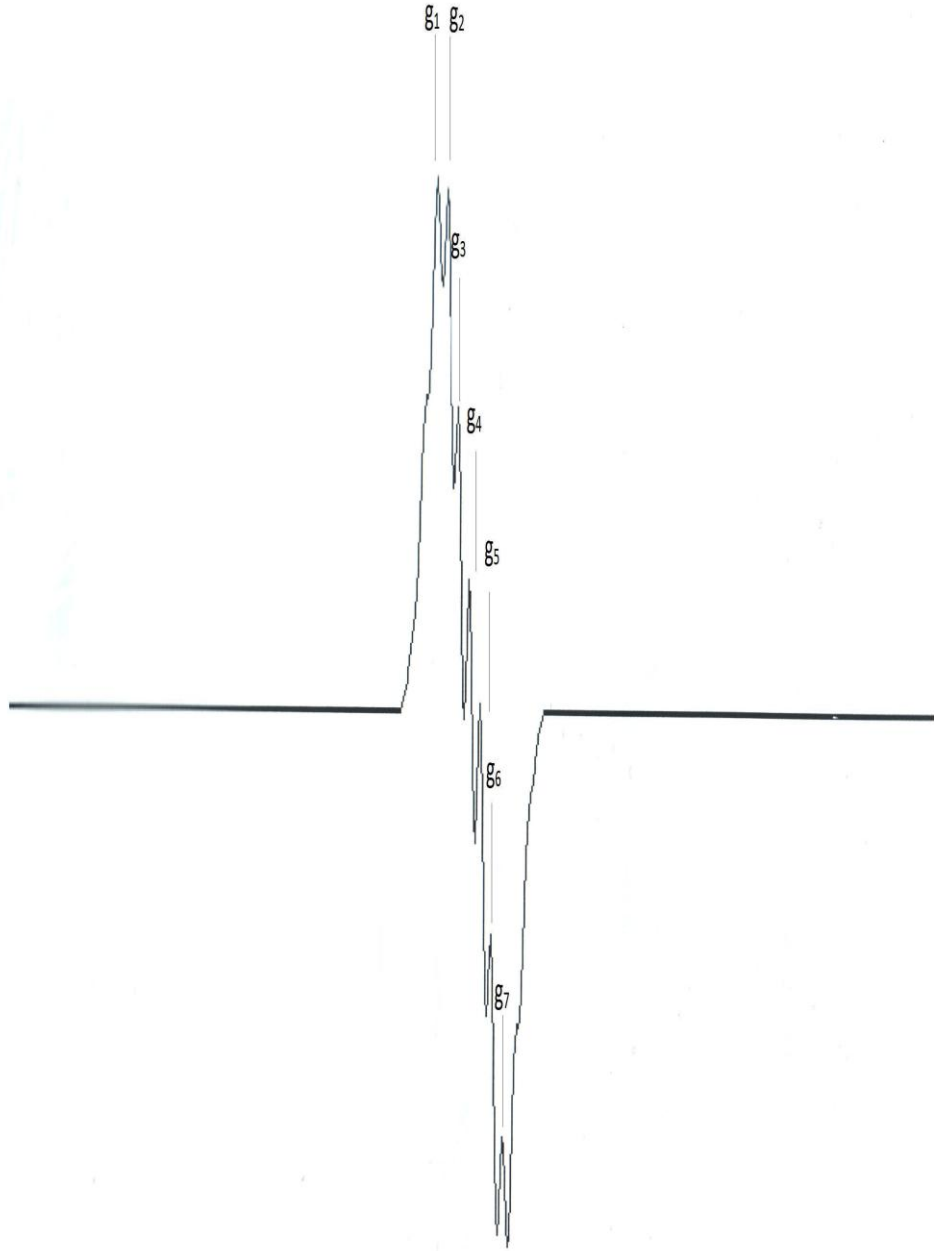
Şekil 6.2.1 Gama ile ışınlanmış L-Glutamil-L-Valin kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı

Çizelge 6.2.2 Bazı amino alkil radikallerinin aşırı ince yapı ve g değerleri

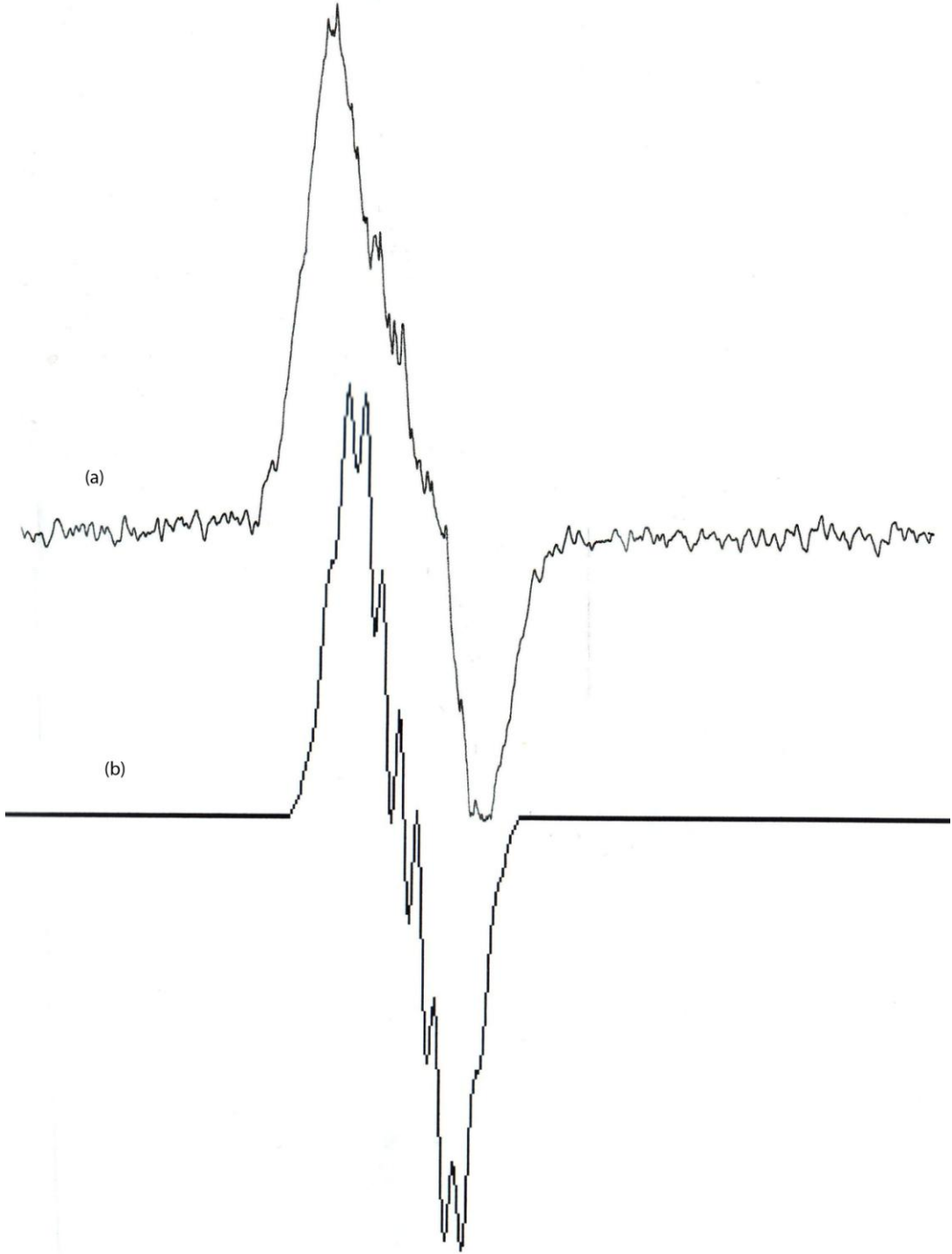
Amin	Radikal	Aşırı İnce Yapı Sabitleri (G)				
		a_{α}^H	a_{β}^H	a^N	$a_{NH_2}^H$	g Değerleri
Etilamin	$CH_3\dot{C}H_2NH_2$	15.3	20.2	4.9	4.9	2.0027
n- Propilamin	$CH_3CH_2\dot{C}H_2NH_2$	14.55	16.43	4.75	4.75	2.0026
Isobütüilamin	$(CH_3)_2CH\dot{C}H_2NH_2$	14.10	18.75	4.65	4.65	2.0029
Dietilamin	$CH_3CH_2NH\dot{C}HCH_3$	14.6	20.0	4.8	0.9	2.0027
Trietilamin	$(C_2H_5)_2N\dot{C}HCH_3$	13.65	19.58	5.1	-	2.0031
Trimetilamin	$(CH_3)_3N\dot{C}H_2$	13.35	-	3.7	-	2.0028
Etil-n-propilamin	$C_2H_5CH_2NH\dot{C}HCH_3$	14.7	20.1	5.2	~0	2.0027



Şekil 6.1.2 N-(2-Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin) toz kristalinin EPR spektrumu



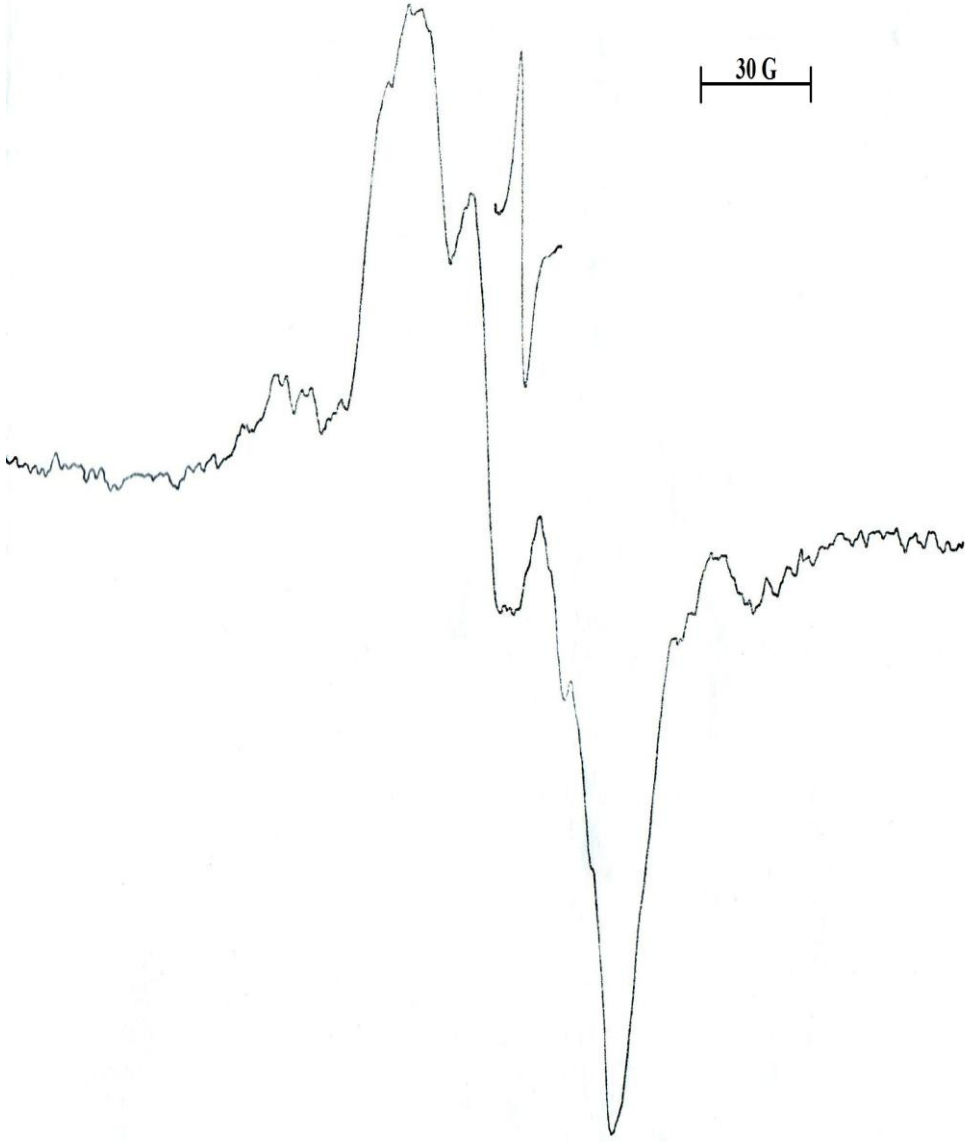
Şekil 6.1.3 N-(2-Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin) toz kristalinin spektrum simülasyonu



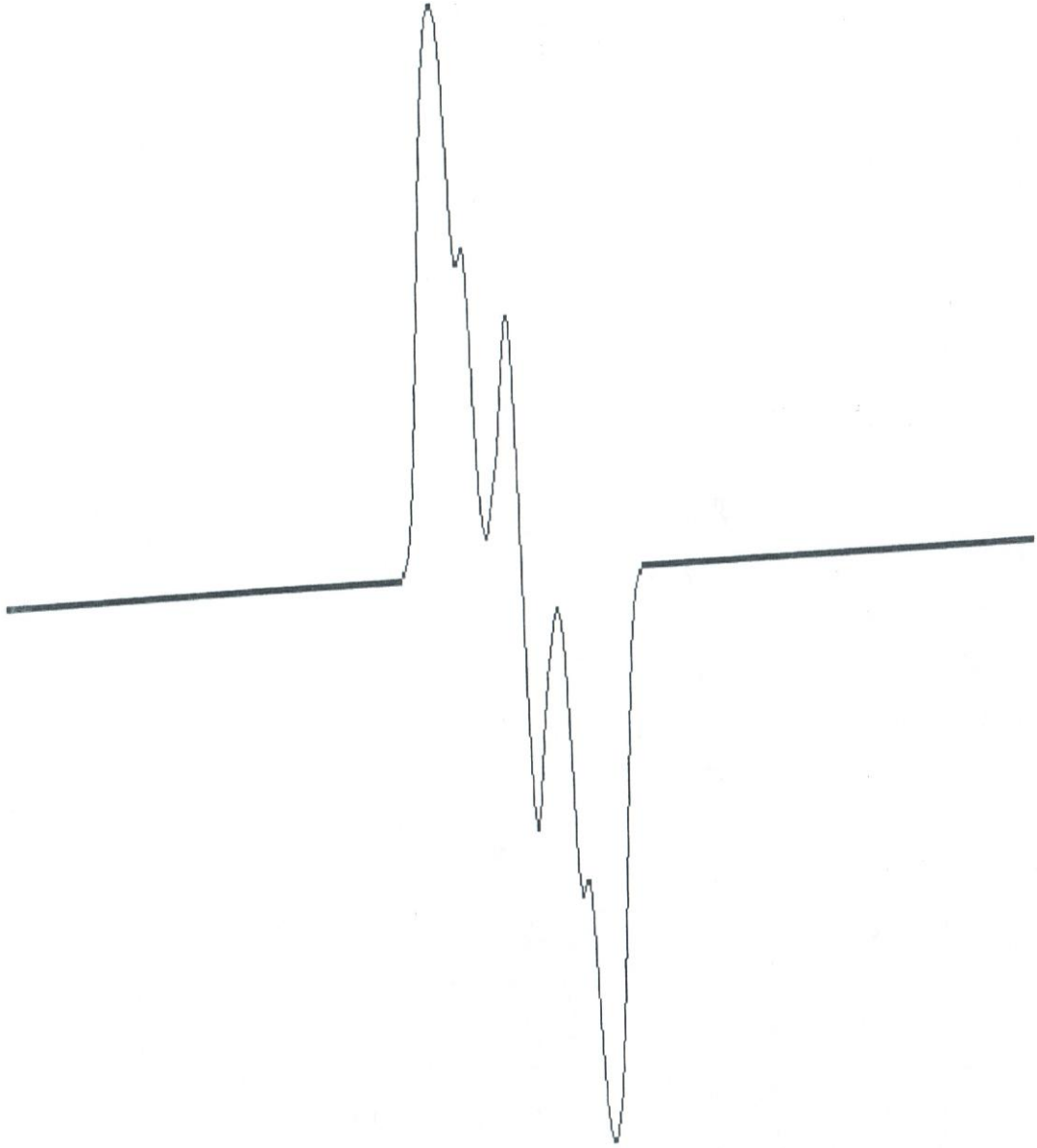
Şekil 6.1.4 N-(2-Hidroksi-1,1-bis (hidroksimetil) etil) glisin) toz kristalinin

a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Spektrumun simülasyonu



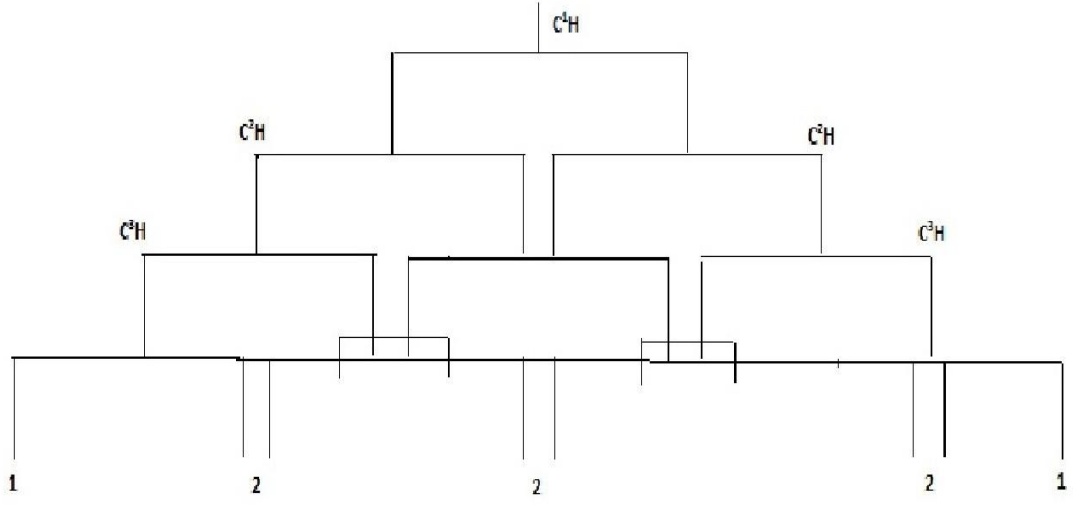
Şekil 6.2.2 L-Glutamil-L-Valin toz kristalinin EPR simülasyonu



Şekil 6.2.3 L-Glutamil-L-Valin toz kristalinin spektrum simülasyonu



Şekil 6.2.4 L-Glutamil-L-Valin toz kristalinin EPR spektrumu



Şekil 6.2.5 Gama ile ışınlanmış L-Glutamil-L-Valin kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalın çubuk diyagramı

KAYNAKLAR

1. Good, N.E., et al., Biochemistry, v. 5, 467 (1966)
2. Hicks, M.; and Gebicki, J. M.; Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Tris, Tricine, and Hepes Buffers. FEBS Lett.199(1):92-94
3. Yavuz, M. and Köksal, F., 1999. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiated $(\text{CH}_3)_3\text{NHCIO}_4$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CIO}_4$ Single Crystals, Radiat. Phys, Chem., 54, 143-149.
4. Başkan, M.H and Osmanoğlu, Ş., 2004. EPR of Gamma Irradiated N_α -Monochloroacetyl- α -Aminoisobutyric Acid, Z. Naturforsch., 59a, 665-668.
5. Journal of Insect Physiology Volume 29, Issue 3, 1983, Pages 255-258
6. Mc Kelvey, G.D.; 1987, ESR, ESR Simulation Program, J.Chem.Educ., 64, 497.
7. CH. I. Introduction to the Theory of EPR Spectra. Page 60.
8. Zengin, D.M., Birey, M.; Aktaş, H.; Hançer, A. and Murathan, A.M., 1996. ESR of Gamma Irradiation Damage Centers in Single Crystals of Some Glutamic Acid Derivatives, Z. Naturforsch., 51a, 895-897.
9. Kent, S.; Özmen, A. and Birey, M.; 2003 ESR study of γ -Irradiated N_α -Acetyl-L-Histidine Monohydrate, Radiation Effects & Defects Solids, 58, 599-602.
10. Osmanoğlu, Ş. and Başkan, M.H., 2003. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiation Damage Centers in Acetyl and Carbamyl- β -Methyl Choline Chloride, J. Chem.Research.(s), 26-27.
11. Osmanoğlu, Ş. and Başkan, M.H., 2003. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiation Damage Centers in Acetyl and Carbamyl- β -Methyl Choline Chloride, J. Chem.Research.(s), 26-27.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kerem SÜTÇÜ

Doğum Yeri : Diyarbakır

Doğum Tarihi : 06.04.1984

Medeni Hali : Bekar

Eğitim Durumu :

Lise : Nevzat Ayaz Anadolu Lisesi (1995-2002)

Lisans : Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği (2002-2007)

Yüksek Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı (2008-)

Çalıştığı Kurum ve Yıl : Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi, (2010)