

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

**GAMA İLE İŞINLANMIŞ
TRİETİLEN TETRAMİN HEKZA ASETİK ASİT VE
DL-BETA-AMİNO-N-BUTİRİK ASİT
KRİSTAL TOZLARININ EPR İNCELENMESİ**

Nazenin İPEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
HAZİRAN 2010**

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

**GAMA İLE İŞINLANMIŞ
TRİETİLEN TETRAMİN HEKZA ASETİK ASİT VE
DL-BETA-AMİNO-N-BUTİRİK ASİT
KRİSTAL TOZLARININ EPR İNCELENMESİ**

Nazenin İPEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
HAZİRAN 2010**

ÖZ

Bu tezde, amino asit türevi olan trietilen tetramin hekza asetik asit ve DL-beta-amino-n-butirik asit tozları γ - ışınları ile ışınlandı. Işınlanan toz örneklerin kaydedilen EPR spektrumları simüle edilerek radikallerin EPR parametreleri belirlendi. Belirlenen EPR parametrelerinden sıra ile $\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{CHCH}_2$ ve $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}_2$ radikallerinin oluştuğu kanısına varıldı. Radikallerin oda sıcaklığında hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g-değerleri hesaplandı. Literatürde aynı cins radikal değerleri ile karşılaştırıldı. Radikallerin yarı ömürleri sırası ile 15 gün ve 3 ay olarak tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: EPR, serbest radikal, amino asit türevleri, spektroskopik yarıлма faktörü, aşırı ince yapı etkileşme sabiti

ABSTRACT

In this thesis, the powder of triethylene tetramine hexa acetic acid and DL- β -amino-n-butyric acid which are derivatives of the amino acids were irradiated by γ -radiation. The EPR spectra of the γ -irradiated powder samples were simulated and the EPR parameters radicals were determined. It is concluded from the determined EPR parameters, that the radiation damage center were $\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{CHCH}_2$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}_2$ radicals respectively above order. Hyperfine structure constants and g-values of these radicals were calculated. This radicals compared with congener radicals' values in literature. Half-lives of radicals were found as 15 days and 3 months.

Key Words: EPR, free radical, amino acid derivatives, spectroscopic splitting factor, hyperfine structure constant

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, engin bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan ve destekleyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şemsettin Osmanoğlu'na yüksek lisans tez çalışmamda gösterdiği ilgi ve sabırdan dolayı teşekkür eder, şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardımını esirgemeyen Sayın Uzm. Işık Yeşim Dicle'ye bana gösterdiği yakınlıktan ve güvenden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Üstün bilgilerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Halim Başkan'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tezde kullandığımız örnekler Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (DÜBAP)'ın desteği ile temin edilmiştir. İlgili kuruma teşekkür ederim.

Tez yazımım sırasında yardımlarını esirgemeyen, gelişmiş bilgisayar programlarına sahip olan Platin Bilgisayar'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan babam A. Halim İpek'e ve annem Hanım İpek'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
KAYNAKLAR	3
2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS'IN KAPSAMI	4
2.1. TEMEL TERİM VE TANIMLAR.....	4
2.2. AÇISAL MOMENTUM VE MANYETİK MOMENT	5
2.3. BİR DİPOLÜN MANYETİK ALANDA KAZANDIĞI ENERJİ VE EPR REZONANS KOŞULU	9
2.4. IŞIN VE MADDE ETKİLEŞMESİ	12
2.5. SPİN HAMILTONİYENİ.....	14
2.6. ELEKTRON ZEEMAN ETKİLEŞMESİ VE g ÇARPANI.....	15
2.7. AŞIRI İNCE YAPI ETKİLEŞMESİ	17
2.8. İZOTROPİK AŞIRI İNCE YAPI ETKİLEŞMESİ	20
2.9. EPR'DE ÇİZGİ SAYISI VE ŞİDDET DAĞILIMLARI.....	22
2.10. EPR' NİN UYGULAMALARI	25
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER	26
KAYNAKLAR	27
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	29
3.1. EPR SPEKTROMETRESİ	29
3.2. SPEKTRUMLARIN ALINMASI, ÖLÇÜMLER VE HESAPLAMALAR	35
ŞEKİL VE ÇİZELGE	36
KAYNAKLAR	36

4. YÖNELİMSİZ SİSTEMLERDE ÇİZGİ ŞEKİLLERİ.....	37
4.1. EKSENSEL SİMETRİLİ SİSTEMLERİN ÇİZGİ ŞEKİLLERİ.....	37
4.2. $I=1/2$ VE $S=1/2$ Lİ VE İZOTROPİK g 'Lİ BİR SİSTEM İÇİN AŞIRI İNCE YAPI ÇİZGİ ŞEKİLLERİ	41
ŞEKİLLER	46
KAYNAKLAR.....	47
5. DENEYSEL BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
5.1. γ - IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ TRİETİLEN TETRAMİN HEKZA ASETİK ASİT (TTHA) VE DL-BETA-AMİNO-N-BUTİRİK ASİT (BABA) TOZLARININ EPR İLE İNCELENMESİ.....	48
5.2. γ - IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ TRİETİLEN TETRAMİN HEKZA ASETİK ASİT (TTHA) KRİSTAL TOZLARININ EPR İLE İNCELENMESİ.....	49
5.3. γ - IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ DL-BETA-AMİNO-N-BUTİRİK ASİT'İN (BABA) KRİSTAL TOZLARININ EPR İLE İNCELENMESİ.....	55
5.4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
ÇİZELGELER VE ŞEKİLLER	62
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 2.1. Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları.....	24
Tablo 3.1. Değişik frekans bandlarının frekans ve dalga uzunluğu cinsinden değeri.....	29
Tablo 5.1. Trietilen tetramin hekza asetik asitin kimyasal yapısı.....	49
Tablo 5.2. Trietilen tetramin hekza asetik asitin kristallografik yapısı.....	50
Tablo 5.3. DL-beta-amino-n-butirik asitin kimyasal yapısı.....	56
Tablo 5.4. Bazı amino alkil radikalleri için hesaplanan EPR parametreleri...	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. a_0 yarıçaplı yörüngede \vec{v} çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın \vec{L} açısal momentumu ve $\vec{\mu}$ yörüngesel manyetik momentin gösterimi	6
Şekil 2.2. Manyetik alan ve dipol momenti arasında θ açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik bir dipolün enerjisi	9
Şekil 2.3. Elektron spin vektörünün $M_s = \frac{1}{2}$ ve $M_s = -\frac{1}{2}$ için manyetik alanda yönelimi	10
Şekil 2.4. a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji seviyelerinin yarılması	12
b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali	12
c) Soğurma sinyalinin birinci türevi	12
Şekil 2.5. a) Boşlukta bir ışının dalga olarak temsili	13
b) bir maddeden geçen ışının dalga boyundaki değişme.....	13
Şekil 2.6. Elektromanyetik Spektrum.....	14
Şekil 2.7. Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme	19
Şekil 2.8. Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar, a) Özdeş çekirdekler	23
b) Özdeş olmayan üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı	23
Şekil 3.1. X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması	32
Şekil 4.1. z eksenini yönünde fix edilmiş dairesel bir yüzey elemanı.....	37
Şekil 4.2. a) $ P(H) $ 'nin artarak $\theta \rightarrow \pi/2$ de sonsuza gitmesi	40
b) Değişik genişlemeler ilave edilirse soğurulma çizgisinin gösterimi	40
c) Tetragonal simetrik, yönelimsiz bir sistemden elde edilen spektrumun birinci türevi	40
Şekil 4.3. Absorpsiyon çizgisinin şekli ve onun türevi.....	41
Şekil 4.4. Değişik η değerleri için $P(H)$ nin ΔH ya karşı çizimleri.....	43

Şekil 4.5. Bir CO matrixte (4,2 K.) rasgele yönelmiş FCO radikalinin ESR spektrumu	44
Şekil 4.6. Bazı basit durumlar için çizgi şekillerinin idealleştirilmiş türevleri	45
Şekil 5.1. γ -ışınları ile ışınlanmış trietilen tetramin hekza asetik asit tozunda oluştuğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı	51
Şekil 5.2. Trietilen tetramin hekza asetik asit toz kristalinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	52
Şekil 5.3. Trietilen tetramin hekza asetik asit radikalın simülasyon spektrumu	53
Şekil 5.4. γ -ışınları ile ışınlanmış trietilen tetramin hekza asetik asit radikalının, a) Toz kristal EPR spektrumu	54
b) Simülasyon spektrumu.....	54
Şekil 5.5. γ -ışınları ile ışınlanmış DL-beta-amino-n-butirik asit tozunda oluştuğu düşünülen radikalın yapısı.....	56
Şekil 5.6. DL-beta-amino-n-butirik asit toz kristalinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu.....	58
Şekil 5.7. DL-beta-amino-n-butirik asit toz kristalinin simülasyon spektrumu	59
Şekil 5.8. γ -ışınları ile ışınlanmış DL-beta-amino-n-butirik asit radikalının, a) Toz kristal EPR spektrumu	60
b) Simülasyon spektrumu.....	60

1. GİRİŞ

Bir serbest radikalın bir manyetik alanda elektromanyetik radyasyon etkisine maruz bırakılması, çiftlenmemiş tek elektronun dönmesine ve bir manyetik moment meydana getirmesine yol açar ki bu durumda elektron ya dış manyetik alan doğrultusunda veya buna zıt yönde bir yönelim gösterir. Elektronun spin durumunu, alan doğrultusundaki yönelimden daha az kararlı olan alana zıt doğrultudaki yönelime dönüştürebilmek için, enerji gereklidir. Bu enerji belirli frekanstaki radyasyonun absorplanması ile sağlanır. Böylece husule getirilen absorpsiyon spektrumuna ‘‘Elektron Spin Rezonans (ESR) veya Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektrumu’’ adı verilir.

ESR spektroskopisi çiftlenmemiş elektron içeren ve bu yüzden paramanyetik olan moleküllerle sınırlı bir kullanıma sahiptir. Bu durumlarda ESR oldukça önemli bir yöntem haline gelmektedir. Bu yöntemle bu moleküllerde, moleküllerin yapısı, bağlanması ve dinamiği ile ilgili oldukça fazla miktarda bilgi öğrenilebilmektedir.

Hangi moleküller paramanyetikler? En önemli gruplar şunlardır:

- Yapılarının bir parçasında paramanyetik atom içeren moleküller, özellikle nadir toprak atomları ya da geçiş elementi atomu içeren atomlar durumunda paramanyetiklik iç elektronlardan kaynaklanmaktadır. Buna örnek olarak Fe^{+3} ya da $[Fe(CN_6)]^{3-}$ gösterilebilir. Dış ya da değerlik elektronları bu durumlarda spinleri çiftlenmemiş haldedir ve bu yüzden diyamanyetikler.
- Çiftlenmemiş dış elektronu olan ve radikal olarak adlandırılan moleküller. Bunlar, DPPH (difenil pikril hidrazil) gibi kararlıdır ki genelde iyi bilinen ve net bir şekilde ölçülebilen g çarpanı sebebiyle rezonans alanının kalibrasyonunda bir standart olarak kullanılırlar. Kimyasal reaksiyon ya da

aydınlatma yoluyla bir çözücünün etkisiyle diyamanyetik moleküllerden üretilmiş radikaller de mevcuttur. Bunlar yarılmış molekül parçalarıyla bir araya gelerek kısa bir süre sonra ortadan kaybolurlar.

- İster O_2 , NO ya da NO_2 gibi taban veya naftalin gibi yarı kararlı uyarılmış üçlü halinde olsun, temelde üçlü halde bulunan moleküller. Hayat süreleri 10^{-6} s ya da daha uzun olduğunda bu uyarılmış haller de geçici-hal ESR yöntemi kullanılarak çalışılabilmektedir

EPR çalışmalarında maddenin paramanyetik oluşunun önemli olmasından dolayı eğer madde paramanyetik değilse çeşitli yöntemler kullanılarak paramanyetik hale getirilir. Bu yöntemler arasında X-ışını ve γ -ışını ile ışınlama (radyoliz), morötesi ışın ile ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklar ile ışınlama, gaz fazındaki elektrik boşalması, değişik sıcaklık ve basınç uygulama, hızlı oluşan reaksiyonlarda kullanılan spin tuzaklama yöntemi, geçiş grubu elementi ile katkılandırma ve biyolojik moleküllerin incelenmesinde kullanılan spin prob ve spin etiketleme yöntemleri sayılabilir.

Elektron Spin Rezonans 1945' te Rus bilim adamı Evgeni Zavoisky tarafından keşfedildi. EPR deneyleri için bilimsel ortam çok daha önceden C. J. Gorter ve çalışma arkadaşları tarafından sağlanmıştır. Çok düşük sıcaklıklarda katılardaki spinlerin davranışlarını incelemişler ve çeşitli bulgular elde etmişlerdir. Teknolojik açıdan deneyler ile ilgili net sonuçlara ulaşılması, İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra mikrodalga tekniğinin gelişimi ile mümkün olmuştur¹. Böylece tekniğin hızlı gelişimi başlayarak kimyacılar ve fizikçiler rezonans alanındaki çalışmalarını genişlettiler. Teorik ve deneysel metotlar, M. H. L. Pryce'in ve A. Abragam'ın yönlendirdiği teorik grup ve B. Bleaney'in yönlendirdiği deneysel grup tarafından

geliştirilmiştir². Organik serbest radikaller üzerine bazı çalışmalar ise 1952'de gerçekleştirilmiş ve EPR için kaynak teşkil edecek sonuçlar alınmıştır¹.

KAYNAKLAR

1. Atherton, N.M., *Electron Spin Resonance Theory and Application*, John Wiley and Sons Inc., New-York, 1973.
2. Gordy, J. E., *The Theory of Electron Spin Resonance*. John Wiley and Sons Inc., London, 1981.
3. Haken, H., Wolf H.C., *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*; Okur, İ. (Çev), Değişim Yayınları, 2008.
4. Kemp, *Organic Spectroscopy*, 1975.
5. Morrison and Boyd, *Organic Chemistry*, 1973.
6. March, *Advanced Organic Chemistry*, 1968.
7. Hendrickson, Cram and Hammond, *Organic Chemistry*, 1970.
8. İkizler, *Organik Kimyaya Giriş*, 1985.
9. Albert, *Heterocyclic Chemistry*, 1968.
10. Anıl, *Organik Spektroskopi*, 1980.

2. ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS'IN KAPSAMI

2.1. TEMEL TERİM VE TANIMLAR

Paramanyetik maddeler: Atomik ya da moleküler yörüngelerinden birisinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere paramanyetik maddeler denir.

Spin hareketi: Modern atom teorisinin temel postülatlarından biri, elektronun ve atom çekirdeklerinin, kendi eksenleri etrafında döndükleri varsayımdır. Bu harekete spin hareketi denir. Spin eksenini, atom bir manyetik alan etkisinde değilse, rasgele yönelir. Fakat kuvvetli bir manyetik alan etkisinde, spin ekseninin alabileceği yönelme doğrultuları sınırlıdır. Çünkü spin hareketi yapan tanecik, küçük bir mıknatıs gibi davranır ve kuvvetli manyetik alandan etkilenir.

Mıknatıs: Spin hareketi sebebiyle elektronun ve çekirdeklerinin (bazılarının) mıknatıs gibi davranması, genel bir fizik kuralından kaynaklanmaktadır. Bu kurala göre, 'elektrik yüklerinin hareketi mıknatıslanmaya yol açar; mıknatıslık alanlarının (manyetik alanın) hareketi veya değişimi de elektrik yüklerinin hareketine yol açar'. Spin hareketi, elektrik yüklü bir cismin (elektron veya çekirdek) dönmesi demek olduğuna göre, bu hareket, küçük bir manyetik alan doğuracaktır. Manyetik alana yol açan her şeye de 'mıknatıs' denir.

Elektromanyetik radyasyon (ışın): Elektrik ve manyetik alanları bulunan, madde ya da boşluk içinde ilerleyen enerji şekline elektromanyetik radyasyon denir.

Spektrum: Işığın renklerinin dalga boylarına göre dizilişi anlamında kullanılmış 'spektrum' kelimesi, 1686 yılında, Newton'un bir prizmadan geçen güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemesi ile bilim diline girmiştir.

Spektroskopi: Yüklü veya yüksüz bir temel taneciğin madde ile etkileşmesini ve bu etkileşme sonucundaki olayları inceleyen bilim dalıdır.

Rezonans Kavramı: Kuantum mekaniğinde rezonansa örnek olarak ışık ile maddenin etkileşmesi verilebilir. Bu durumda atom ile elektromanyetik alan birbiri ile kenetlenen iki periyodik sistem olarak düşünülür. Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir. Gelen ışığın frekansı ise ayarlanabilir özelliktedir. O halde elektromanyetik alanın frekansı atomun doğal frekansına ayarlandığında kuantum mekaniksel sistem için rezonans koşulu sağlanmış olur. Yani ya elektromanyetik alandan atoma enerji aktarılır ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarımı söz konusu olur. Bunlardan ilkinde ‘soğurma’ sonrakine ise ‘emisyon’ adı verilir¹.

2.2. AÇISAL MOMENTUM VE MANYETİK MOMENT

Manyetik momentler ve açısal momentumlar hem klasik mekanikte hem de kuantum mekanikte birbirleri ile orantılıdır. Klasik olarak ele alındığında v hızı ile a_0 yarıçaplı yörüngeyi xy -düzleminde dönen ve kütlesi m olan parçacığın klasik açısal momentumu,

$$|\vec{L}_z| = |(\vec{a}_0 \times m\vec{v})| = mva_0 \quad (2.1)$$

biçimindedir. Eğer bu parçacık bir q elektrik yüküne sahip ise, parçacığın yörüngede hareketinden dolayı meydana gelen akım,

$$I = \frac{q}{T} = qv \quad \text{ve} \quad I = \frac{qv}{2\pi a_0} \quad (2.2)$$

olur. Bu akım da, dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik alan meydana getirir, bu da manyetik dipol momentine eşdeğerdir (Şekil 2.1). Parçacığın yörünge düzlemi içinde kalan alanı S ile gösterilirse, parçacığın manyetik dipol momentini,

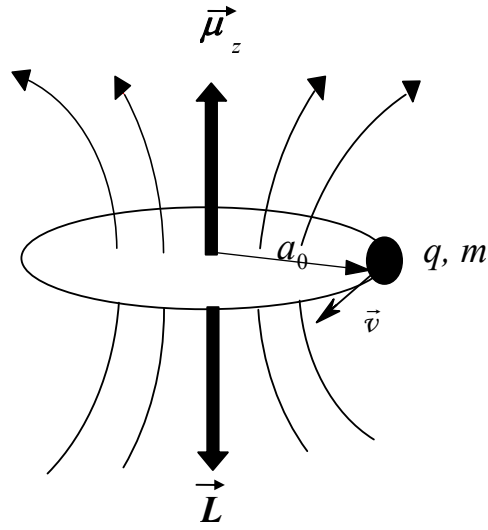
$$\vec{\mu}_z = \vec{I} \times \vec{S} \quad (2.3)$$

$$\mu_z = \frac{qv}{2\pi a_0} \pi a_0^2 = \frac{qv a_0}{2} \quad (2.4)$$

olur. Denk. 2.4 m ile çarpılıp bölüdüğünde,

$$\mu_z = \frac{qmv a_0}{2m} \quad (2.5)$$

olur.



Şekil 2.1. a_0 yarıçaplı yörüngede \vec{v} çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın \vec{L} açısal momentumu ve $\vec{\mu}$ yörüngesel manyetik momentin gösterimi.

Bu denklem ile Denk.2.1 birlikte düzenlenirse,

$$\mu_z = \frac{q}{2m} L_z \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. $\beta = \frac{q\hbar}{2m}$ tanımından yararlanarak Denk. 2.6,

$$\mu_z = \beta \frac{L_z}{\hbar} \quad (2.7)$$

biçiminde yazılır. Yörünge açısal momentumun z bileşeni kuantumlu olup, L_z bileşeninin büyüklüğü,

$$L_z = M_\ell \hbar \quad (2.8)$$

dır. Burada M_ℓ , $+\ell$ den $-\ell$ ye kadar $(2\ell+1)$ tane değer alır ve yörüngesel manyetik açısal kuantum sayısı olarak bilinir. Denk. 2.8, Denk. 2.7 de yerine yazılırsa,

$$\mu_z = \beta M_\ell \quad (2.9)$$

olur.

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,

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad (2.10)$$

olur. Spin açısal momentumunun z bileşeni de,

$$S_z = M_s \hbar \quad (2.11)$$

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

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g\beta\vec{S} \quad (2.12)$$

olur. Spin manyetik momentin z bileşeni ise,

$$\mu_{s_z} = -g\beta M_s \quad (2.13)$$

biçiminde olur. Burada M_s spin kuantum sayısı olup $+S$ den $-S$ ye kadar $(2S+1)$ tane değer alır. Yörüngesel hareket içermeyen elektron spin açısall momentum durumunda $g = 2$ olup, boyutsuzdur². Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açısall momentumdan katkı gelir. *Landé* g faktörü veya spektroskopik yarıllma faktörü olarak isimlendirilen g, bu katkıları içerir ve elektronun dolandığı elektronik yörünge hakkında bilgi verir.

Elektronun ve çekirdeğin manyetik momentleri için Denk.2.12, elektronun yükü $-e$ ve çekirdeğin yükü $+e$ olmak üzere,

$$\vec{\mu}_e = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g\beta\vec{S} \quad (2.14a)$$

$$\vec{\mu}_N = +g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \vec{I} = +g_N\beta_N \vec{I} \quad (2.14b)$$

biçiminde yazılabilir. Denk. 2.14a ve 2.14b eşitliklerinde \vec{S} ve \vec{I} sırasıyla elektron ve çekirdeğin spin açısall 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 işaretli olduğundan manyetik momentleri de buna bağlı olarak zıt işaretlidir.

2.3. BİR DİPOLÜN MANYETİK ALANDA KAZANDIĞI ENERJİ VE EPR REZONANS KOŞULU

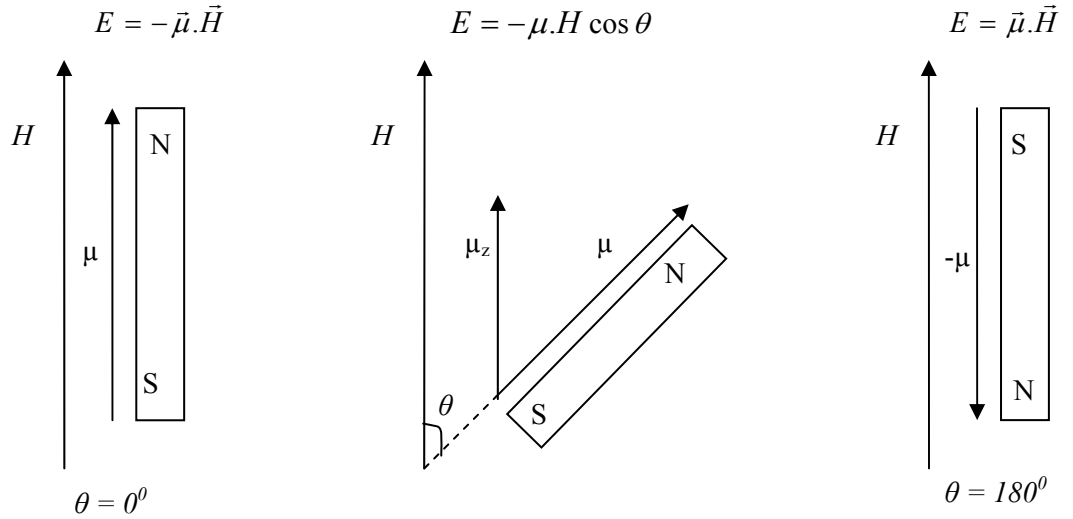
\vec{H} şiddetinde bir manyetik alan içine manyetik dipol momenti $\vec{\mu}$ olan bir sistem konulduğunda, sisteme,

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.15)$$

biçiminde bir tork etki eder. Bunun yaptığı iş, yani manyetik dipol momentiyile alan arasındaki etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.16)$$

şeklindedir. Burada θ , manyetik alan vektörü \vec{H} ile manyetik moment vektörü $\vec{\mu}$ arasındaki açıdır. EPR'nin ilk tanımlarının çoğunda serbest elektron, bir \vec{H} manyetik alanına konulan ve $\vec{\mu}$ manyetik momentine sahip küçük bir mıknatıs çubuğuna benzetilir (Şekil 2.2.)³. Denk. 2.16 daki manyetik moment



Şekil 2.2. Manyetik alan ve dipol momentinin θ açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik bir dipolün enerjisi.

elektronun spininden ileri geliyorsa, Denk. 2.14a kullanılarak enerji,

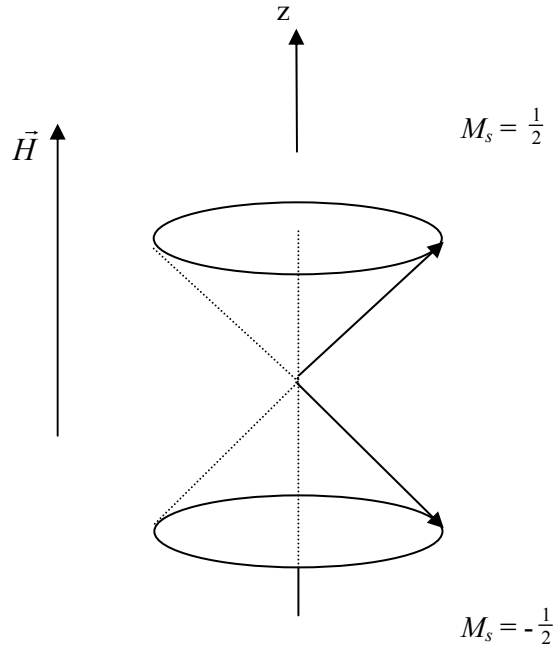
$$E = -(-g\beta\vec{S}) \cdot \vec{H} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.17)$$

olur. Manyetik alan $+z$ yönünde seçilirse yani $\vec{H} = H_z \vec{k}$ 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 seviyesi sayısı çokluktan $2(1/2)+1=2$ bulunur, $M_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ olmak üzere iki değer alır (Şekil 2.3.).

Bu durumda Denk.2.17

$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z M_s \quad (2.18)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.3. Elektron spin vektörünün $M_s = \frac{1}{2}$ ve $M_s = -\frac{1}{2}$ için manyetik alanda yönelimi.

Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyi süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü, $S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ dır. Elektron spininin kuantumlanma durumuna göre, enerji, belirli iki değer alır;

$$E_{+1/2} = g\beta H_z(+\frac{1}{2}) = (+\frac{1}{2})g\beta H_z \quad (2.19a)$$

veya

$$E_{-1/2} = g\beta H_z(-\frac{1}{2}) = (-\frac{1}{2})g\beta H_z \quad (2.19b)$$

biçiminde elde edilir.

Bu enerji seviyeleri manyetik alan uygulanmadan önce katmerlidir. Manyetik alan uygulandığında katmerlilik ortadan kalkar ve uygulanan alanla orantılı olarak enerji seviyelerinin arası ayrılır. Denk. 2.19a ve 2.19b deki iki enerji seviyesi arasındaki fark,

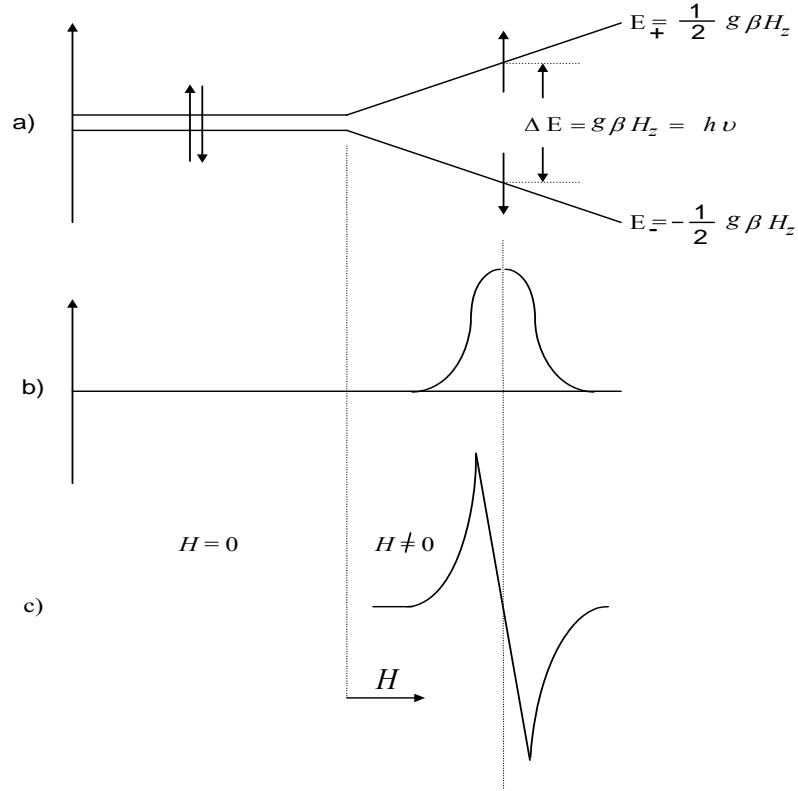
$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = (+\frac{1}{2})g\beta H_z - (-\frac{1}{2})g\beta H_z = g\beta H_z \quad (2.20)$$

olur¹. Elektronu, bu seviyeler arası enerji farkına eşit, $\Delta E = h\nu$ kadar enerji taşıyan bir elektromanyetik dalga (mikro dalga) gönderilirse,

$$h\nu = g\beta H_z \quad (2.21)$$

olur ve elektron üst enerji seviyesine uyarılır. Yani iki Zeeman enerji seviyesindeki spinlerin Boltzman dağılımına mikrodalga alanları geçişler yaptırır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyal gözlenir. İşte bu *Elektron Paramanyetik Rezonans*'ın gerekli ve yeterli şartıdır. Teknik nedenlerden dolayı genellikle soğurmanın birinci türev veya ikinci türev eğrisi çizdirilir (Şekil 2.4)⁴.

EPR geçişleri rezonans koşulunun sağlandığı H_z manyetik alanı ve ν frekansında gözlenir. Serbest elektron için $g = 2.0023$ olup $\nu = 9.5$ GHz frekanslı bir mikrodalga için EPR geçişi, $H_z = 3390$ Gauss'ta gözlenir.

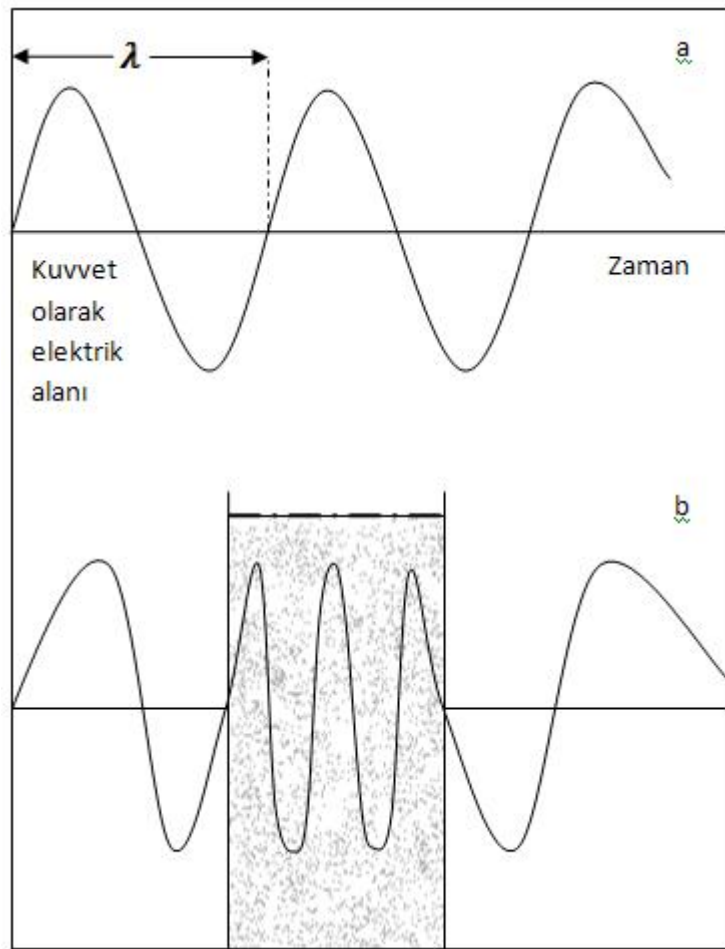


Şekil 2.4. a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji seviyelerinin yarılması.
 b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali,
 c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.

2.4. IŞIN VE MADDE ETKİLEŞMESİ

Işın hızının boşlukta ölçülmesinden dolayı diğer bütün madde ortamlarındaki ışık hızı $2,9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ den küçüktür. Bu küçülme oranı maddenin konsantrasyonu ve tabiatı ile ışının frekansına bağlıdır. Radyasyon madde tarafından yavaşlatılırsa, yani ışın hızı düşerse, ışının frekansı veya dalga boyunun değişmesi lazımdır. Çünkü bunların çarpımları hıza eşittir. Frekansın değişmediği bilinmektedir. Yani frekans sabittir. Öyleyse dalga boyunun değişmesi zorunludur,

şekil 2.5 Işıklar elektrik alan bileşeni ve manyetik alan bileşeni olmak üzere iki unsurdan meydana gelmiştir. Özellikle görölür bölgede ışık ve madde arasındaki ilişki ışığın elektrik alan bileşeni ve madde içindeki elektrik alanları arasında gerçekleşmektedir. Monokromatik bir ışığın kuvvet olarak elektrik alanı zamanla periyodik olarak, yani bir sinüzoidal hareket çerçevesinde, değişir.

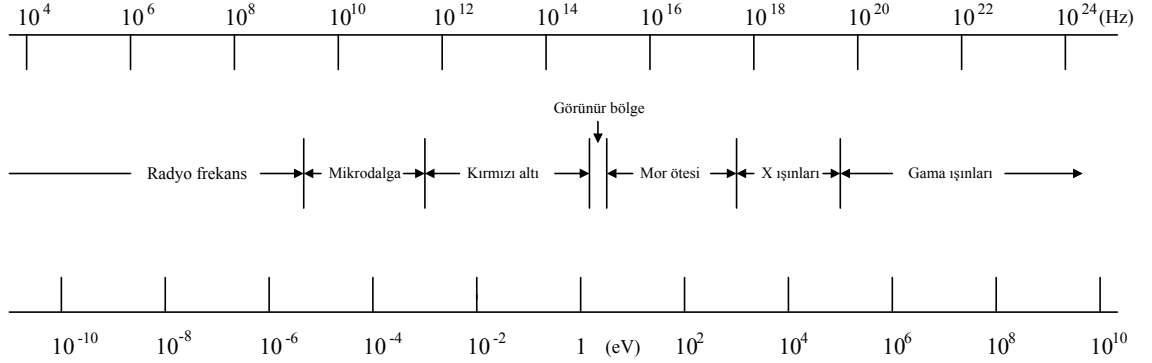


Şekil 2.5. a) Boşlukta bir ışığın dalgası olarak temsili

b) Bir maddeden geçen ışığın dalga boyundaki değişimi

Bu şekilden anlaşıldığı gibi madde ortamı değiştikçe dalga boyu da değişmektedir. Frekans ise her halde sabit kalmaktadır. Bu yüzden özel bir radyasyonun karakteristiği onun frekansıdır. Bir radyasyonun demetini ayrı ayrı

parçacıkların, yani enerji birimlerinin oluşturduğunu düşünebiliriz. Bu birimlere foton adı verilir. Bir foton $E = h\nu = hc/\lambda$ ile verilir. Burada E enerji, ν frekans, c ışık hızı, λ dalga boyudur. h ise Planck sabiti olup değeri $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{joul.saniye (js)}$ dir.



Şekil 2.6. Elektromanyetik spektrum.

2.5. SPİN HAMILTONİYENİ

Spin Hamiltoniyeni, ilk olarak 1951 yılında Abraham ve Pryce tarafından kullanılmıştır⁵. Denk. 2.21' de bulunan sonuç, sadece elektron-Zeeman etkileşmesi dikkate alınarak bulunmuştur. Ancak, kristal içindeki paramanyetik merkezin veya iyonun manyetik alan içindeki enerjisini ifade eden Hamiltoniyen, çeşitli terimlerden meydana gelmiştir. EPR için önemli olan Hamiltoniyen terimleri,

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I} + \lambda(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + \dots \quad (2.22)$$

şeklindedir. Denk. 2.22 deki birinci terim dış manyetik alan ile elektron spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *elektron Zeeman* terimidir. İkinci terim dış manyetik alan ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *çekirdek Zeeman* terimidir. Üçüncü terim elektron spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *aşırı ince yapı* terimidir. Dördüncü terim iki veya daha fazla elektron

spinleri arasındaki etkileşmeyi temsil eden *ince yapı* terimidir. Beşinci terim çekirdek spinleri arasındaki *çekirdek dört kutup (kuadrupole)* terimidir. Altıncı terim *spin-yörünge* etkileşmesini temsil eder.

Bazı özel durumlarda bu terimlere ek olarak, sıcaklığa bağlı *spin-dönme*, *manyetik alan-yörünge* ve *kristal alanı* gibi terimler de 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 ince yapı etkileşme sabiti*),
- c) Çizgi sayısı (*aşırı ince yapı veren çekirdek sayısı*),
- d) Çizgi şiddeti (*rezonans çizgisi altında kalan alan*)

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

2.6. ELEKTRON ZEEMAN ETKİLEŞMESİ VE g ÇARPANI

Bir ESR ölçümünden elde edebilecek en basit nicelik: $h\nu = \Delta E = g\mu_B B_0$ eşitliğinde gördüğümüz gibi paramanyetik elektronun g çarpanıdır. Moleküllerde g çarpanı genelde homojen değildir; bununla birlikte bunun homojensizliği (anizotropikliği) sıklıkla çözeltildeki moleküllerin hareketleri ya da katı taşıyıcı ortamdaki düzensiz moleküler yapılanma sebebiyle fark edilemeyebilir. İlginç bir şekilde hemen hemen bütün radikallerde, organik moleküllerin üçlü halleri ve hatta

birçok iyonik kristalin paramanyetik elektronik hallerinde g çarpanı serbest elektronunkinden çok az miktarda fark etmektedir (yüzde onlar mertebesinde). Bu, $l = 0$ olan, yani yörünge açısal momentumunun olmadığı elektronlarla çalışıldığı anlamına gelmektedir. Bu, moleküldeki bir atomun konumunda yerel hale gelmemiş yörüngelerle karşı karşıya kalındığı düşüncesini doğrulamaktadır.

İç kabuklarında paramanyetik elektron ve bazı iyonik kristalleri içeren moleküller, spinle yörünge kuantum sayılarının kombinasyonundan açığa çıkan ve 2'den büyük olabilen g çarpanlarına sahip olabilmektedirler. Bu durumda paramanyetik elektronlar bir atomda yerleşirler ve bunların spinleriyle yörünge momentlerinin çiftlenimi hesaba katılmak durumundadır. Bununla birlikte böyle moleküller $g=2$ olan elektronik hallere de, yani pratik olarak saf spin manyetikliğin söz konusu olduğu hallere sahip olabilmektedirler. Bu, esasında atom ya da iyonun, 5 tane çiftlenmemiş d elektronu ile $S=5/2$ ve $L=0$ değerlerinden hareketle ${}^6S_{5/2}$ terimine sahip Fe^{3+} durumunda olduğu gibi, $L=0$ olan bir elektronik şekillenime sahip olması durumunda mümkündür. Bir başka olasılık Russel-Saunders çiftleniminin kristal molekülündeki kimyasal bağlarının şiddetli bir iç elektrik alanla kırılması ve böylece artık L kuantum sayısının geçerliliğini yitirmesi durumunda da söz konusudur.

$h\nu = \Delta E = g\mu_B B_0$ eşitliğinde tanımlanan g çarpanı manyetik momentin konumunda, uygulanmış bir alan etkisiyle açığa çıkan yerel akımlardan kaynaklanan 'kimyasal kayma' da içermektedir.

Atomların çoğunda, elektronların yörünge hareketinden dolayı bir $\bar{\mu}$ manyetik momentleri vardır. Bu durumdaki bir atoma bir \vec{H} dış manyetik alanı uygulanırsa,

atomun enerji seviyelerinde $-\bar{\mu}\cdot\vec{H}$ kadar bir değişme olur. Dış manyetik alan yardımı ile atomların spektrumlarının yarıılması olayına *Zeeman Olayı* denir.

Elektron Zeeman veya manyetik alan elektron spini etkileşim Hamiltoniyeni,

$$H_{SH} = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} \quad (2.23)$$

şeklinde olur. Burada, saf spin hareketi için g faktörü $g = 2$ değerini alır. Serbest bir elektronunu yörüngesi olmadığından $g_e = 2$ olması gerekirken, göreceli hareketin etkisi nedeniyle $g_e = 2.0023$ olur. Göreceli Dirac denklemlerinin çözümü sonucu bu değerler teorik olarak $g_e = 2.002319288$ olarak bulunmuştur⁶.

Bir paramanyetik merkezdeki eşlenmemiş elektronun belirli bir yörüngesi olduğundan dolayı, g -çarpanı hem spin, hem de yörünge katkıları nedeniyle farklı değerler alır. Spin-yörünge etkileşmesinin g -çarpanına katkısı, spin-yörünge yada Russel-Sounders çiftlenimi ele alınarak,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + \delta g_r \quad (2.24)$$

şeklinde verilir.

2.7. AŞIRI İNCE YAPI ETKİLEŞMESİ

Bir paramanyetik merkez ya da radikalde 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 molekül göz önüne alınır. Böyle bir moleküldeki

elektron için ilk etkileşme yakınındaki çekirdeklerden kaynaklanır. Bu çekirdekler açısal momentumuna sahip olduklarından çekirdek spin kuantum sayıları 0, 1/2, 1, 3/2 değerlerinden biri olacaktır.

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

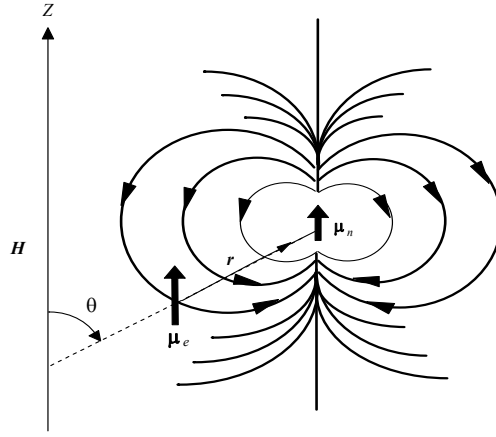
$$H_{et} = H + H_{\zeta} \quad (2.25)$$

olur. Burada H , dışardan uygulanan, H_{ζ} ise çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alandır. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye *aşırı ince yapı etkileşmesi* denir.

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;

$$H_{yz} \propto \mu_{Nz} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (2.26)$$

olacaktır. 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 (Şekil 2.7). Şekildeki eğriler manyetik akı çizgileridir.



Şekil 2.7. Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme.

Yerel manyetik alan, Denk. 2.26'ya göre büyük ölçüde yönelime bağlıdır. Eğer elektron, s atomik yörüngesinde olduğu gibi, eşit yönelmelere sahip ise

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \, d\phi} = 0 \quad (2.27)$$

olduğundan yerel manyetik alan sıfırdır. O halde hidrojen atomunda eşlenmemiş elektron $1s$ yörüngesinde olduğu için protonun oluşturduğu ortalama yerel manyetik alan sıfır olacak ve aşırı ince yapı yarılmaması gözlenmeyecektir. Fakat, aşırı ince yapı yarılmamasının yönelimden bağımsız sıfırdan farklı bir sabit bileşeni vardır. Bu yarılmamanın kaynağı dipolar etkileşme olamaz. Bir eşlenmemiş elektron ile bir proton arasında, yönelimden bağımsız olarak ortaya çıkan etkileşmeye *izotropik spin-spin etkileşmesi* ya da *Fermi etkileşmesi* denir.

Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik olabileceği gibi, anizotropik (eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesinin yönelime bağlı olduğu durum) de olabilir. Çekirdeğin M_I manyetik kuantum sayısı toplam $(2I + 1)$ tane

değer alacağı için çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alanda $(2I + 1)$ tane değer olacaktır. Bunun sonucu olarak da elde edilen EPR rezonans çizgileri $(2I + 1)$ tane çizgiye yarılacaktır.

2.8. 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 gözönüne alınır; klasik elektromanyetik teoriye göre, bu manyetik momentlerden biri diğerinin bulunduğu yerde bir manyetik alan oluşturacaktır. Bu iki dipol arasındaki etkileşme Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_1) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_2) \quad (2.28)$$

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;

$$E_D = -\vec{H}_{yerel} \cdot \vec{\mu}_z \quad (2.29)$$

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

$$E_D = \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \mu_{1z}\mu_z \quad (2.30)$$

olacaktır. Elektron üzerine yerel alanın katkısı θ açısına bağlı olarak dış alana ilave veya fark şeklinde olabilir. Denk.2.29 'a göre yerel manyetik alan büyük ölçüde

yönelime 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,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (2.31)$$

olur. Denk. 2.29 da 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

$$E_{\text{izotropik}} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \cdot \mu_e |\psi_{(0)}|^2 \quad (2.32)$$

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

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} \quad \text{ve} \quad \vec{\mu} = -g\beta \vec{S} \quad (2.33)$$

$$\mathcal{H}_{SI}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\Psi_{(0)}|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.34)$$

olur. Sabitler a ile gösterilirse

$$\mathcal{H}_{SI}^F = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.35)$$

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 yarılmaları ortaya çıkar⁷.

2.9. 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 gruba 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

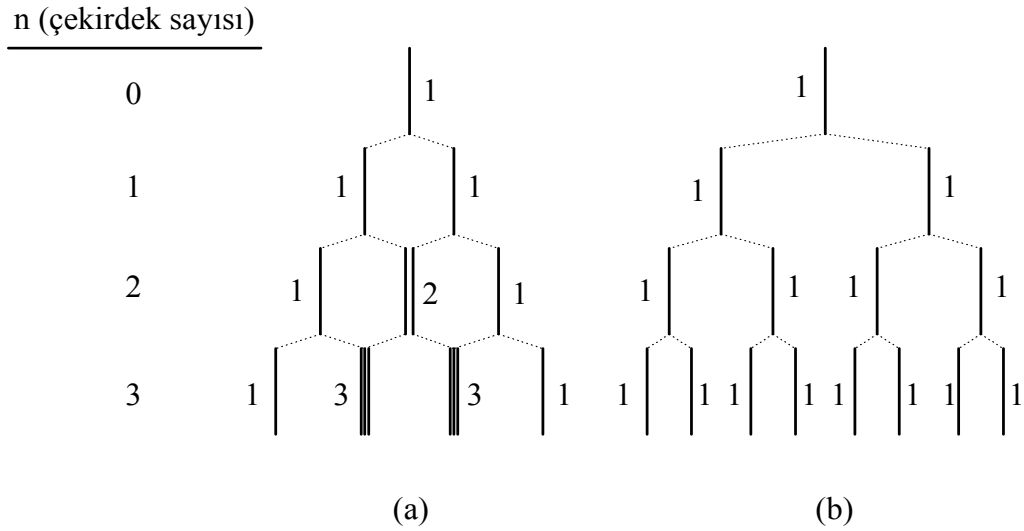
elektronun etkileşebileceği birçok çekirdek grubunun bulunması durumunda çizgi sayısı,

$$(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)\dots\dots\dots(2n_NI_N+1) \quad (2.36)$$

olur. Çekirdek spinleri $I = \frac{1}{2}$ olan üç çekirdeğe kadar bu çizgilerin ortaya çıkışı

özdeş ve özdeş olmayan gruplar için Şekil 2.8. de verilmiştir. $I = \frac{1}{2}$ için şiddet

dağılımı Binom dağılımına uyar. Farklı çekirdek spin durumları için, farklı sayıda çekirdek gruplarının çizgi şiddet dağılımları Tablo 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.8. 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.

Tablo 2.1. 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 3 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 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 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	11
"	2	1 2 3 4 5 6 5 4 3 2 1	6
3	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	8
"	2	1 2 3 4 5 6 7 8 7 6 5 4 3 2 1	14

2.10. EPR' NİN UYGULAMALARI

Özetle ifade etmek gerekirse, elektron spin rezonansının paramanyetik moleküllerin, daha genel olarak paramanyetik hallerin elektronik ve geometrik yapılarının önemli yöntem ve böylece molekül fiziğinde önemli bir teknik haline geldiğini söyleyebiliriz. Bu yapısal tespitler özellikle aşırı ince yapı ve ince yapının gözlenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Çizgi genişlikleri ve durulma zamanlarından spinlerin hareketleri, molekül grupları ve bütün moleküllerle birlikte molekül reaksiyonları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Son olarak bu yöntemin çiftlenmemiş spinlerin yoğunluklarının tam tespitinde ve spin alınganlıklarının ölçümünde özellikle uygun düştüğünü ifade etmek gerekir. Yeterince düşük sıcaklıklarda yoğun fazda manyetik düzenlenmenin oluşumu da gözlenebilmektedir. Birçok organik radikalde çiftlenmemiş spinler düşük sıcaklık ve yeterince küçük aralık durumunda antiferromanyetik çiftlenim sergileme meylindedirler⁸.

ÇİZELGE VE ŞEKİLLER

Şekil 2.1. a_0 yarıçaplı yörüngede \vec{v} çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın \vec{L} açısal momentumu ve $\vec{\mu}$ yörüngesel manyetik momentin gösterimi	6
Şekil 2.2. Manyetik alan ve dipol momenti arasında θ açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik bir dipolün enerjisi	9
Şekil 2.3. Elektron spin vektörünün $M_s = \frac{1}{2}$ ve $M_s = -\frac{1}{2}$ için manyetik alanda yönelimi	10
Şekil 2.4. a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji seviyelerinin yarılması	12
b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali	12
c) Soğurma sinyalinin birinci türevi	12
Şekil 2.5. a) Boşlukta bir ışının dalga olarak temsili	13
b) bir maddeden geçen ışının dalga boyundaki değişme	13
Şekil 2.6. Elektromanyetik Spektrum	14
Şekil 2.7. Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme	19
Şekil 2.8. Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar, a) Özdeş çekirdekler	23
b) Özdeş olmayan üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı	23
Tablo 2.1. Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları	24

KAYNAKLAR

1. Apaydın, F., *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniv. Müh. Fak., Ders Kitapları, 1991.
2. Bransden B. H., Joachain C. J., *Atom ve Molekül Fiziği*, Çev: Fevzi Köksal, Hasan Gümüş, Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Yayın no 43, Samsun, 1989.
3. Wertz, J.E. and Bolton J.R., *Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Pratical Applications*, Mc Graw Hill, New York, 1972.
4. Başkan, M.H., *γ -Işınları ile Işınlanmış Bazı İzobutirik Asit Türevlerinin EPR İncelenmesi*, D.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Diyarbakır, 2004.
5. Birey, M., *Organik ve İnorganik Maddelerde γ -İrradyasyonu ve UV Fotolizi Yoluyla Oluşturulan Serbest Radikallerin Elektron Spin Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi*, G.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Ankara, 1989.
6. Harriman, J.E., *The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, J. Phys. Chem., 37, 1978.
7. Gordy, J. E., *The Theory of Electron Spin Resonance*. John Wiley and Sons Inc., London, 1981.
8. Haken, H., Wolf H.C., *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*; Okur, İ. (Çev), Değişim Yayınları, 2008.
9. Bettridge D. and Hallam, H.E., *Modern Analytical Methods*, The Chemical Society Publ. London, 1972.
10. Gündüz, T., *Enstrümental Analiz Ders Notları*, Ankara, 1975.
11. Silverstein, R. M.; Bassler C. G. and Morrill, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wilwy and sons, Inc. New York, 1974.

12. Williams D. H. and Ian Fleming, *Spectroscopic Methods In Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1980.
13. Holme D. J. and Peck, H., *Analytical Biochemistry*, Longman, London, 1983.
14. Pecsoc R. L.; Shields L. D.; Cairns, T. and Ian G. Mc William, *Modern Methods Of Chemical Analysis*, New York, 1976.
15. Carrington, A. and McLachlan, A. D., *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, 1967.
16. Köksal, F. and Çelik, F., J. Chem. Soc, *Faraday Trans. 2*, 1988 baskıda.
17. Köksal, F.; Çelik, F. and Çakır, O., *Radiat. Phys. Chem*, 1988 baskıda.
18. Williard, H. H.; Merrit, L. L.; Dean, J.A. and Settle, F. A., *Instrumental Methods of Analysis*, New York, 1981.
19. Aydın, M., *İmino ve Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR ile İncelenmesi*, D.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Diyarbakır, 2006.
20. Dicle, I. Y., *Bazı Amino Asit Türevlerinin EPR ile İncelenmesi*, D.Ü. Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 2005.
21. . Douglas A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders Collage Puble
22. Atherton, N.M., *Electron Spin Resonance Theory and Application*, John Wiley and Sons Inc., New-York, 1973.
23. Aygün, E. ve Zengin, D. M., *Atom ve Molekül Fiziği*, Ankara, 1998.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. EPR SPEKTROMETRESİ

Bir EPR spektrometresi $h\nu = g\beta H$ koşulunu sağlayacak şekilde tasarlanmış olmalıdır. EPR geçişleri 3-40 GHz arası mikrodalga frekanslarında olduğundan manyetik alanın da buna uygun olması gerekir. Rezonans koşulunda değişkenler mikrodalga frekansı ve manyetik alandır. Teknik nedenlerden dolayı sürekli dalga EPR spektrometrelerinde frekans sabit tutulur ve manyetik alan değiştirilerek geçişler gözlenir. Çünkü manyetik alanı oldukça yüksek hassasiyetle değiştirmek kolayken, mikrodalga frekansını sürekli değiştirebilmek oldukça zordur. EPR spektrometreleri belirli bir frekans aralığında sabit frekansta mikrodalga yayımlayabilen bir mikrodalga kaynağı ve değişken bir manyetik alan kaynağı bulundurlar. EPR spektrometreleri çeşitli frekans bandlarında yapılırlar Tablo 3.1.

Tablo 3.1. Değişik frekans bandlarının frekans ve dalga uzunluğu cinsinden değerleri.

Band	S	X	K	Q	E
Uygun Frekans (GHz)	3	9	24	35	70
Uygun Dalga Uzunluğu (mm)	90	30	12	8	4
$g = 2$ için Uygun Alan (KG)	1.1	3.3	8.5	12.5	25

Şekil 3.1. de bir sürekli dalga EPR spektrometresinin şeması verilmiştir. Şemada gösterilen elemanların çalışma prensipleri ve görevleri kısaca şunlardır:

Elektromıknatis: Kutupları arasında düzgün, çizgisel ve kararlı manyetik alan üreten ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden oluşur. Bir yüksek akım kaynağı bu bobinlere değiştirilebilen akım sağlar.

Klystron: Düşük güçte ve dar band aralığında kararlı mikrodalga üreten bir elektron tüpüdür. Çalışma ilkesi, bir potansiyel farkı altında hızlandırılan elektronların hızlarının mikrodalga bölgesindeki bir frekansta modülasyonuna dayanır. Hızları artıp azalan elektronlar, bu frekansta bir elektromanyetik dalga yayarlar. Frekans, klystronun kavite boyutları değiştirilerek belirlenir. Bu kavitenin etkin hacminin mekanik olarak değiştirilmesiyle küçük bir frekans aralığında frekans değiştirilebilir. Bu işlem rezonans kavitesinin içine konulan örneğe göre az da olsa değişebilen rezonans frekansı ile uyuşumu için gereklidir.

Dalga kılavuzu: Mikrodalga iletim elemanıdır. Amaca göre değişik geometrik kesitlerde, iyi iletken metal veya alaşımlardan yapılırlar. En çok kullanılan ve verimli dalga kılavuzları dikdörtgen kesitli olanlarıdır.

Ferrit yalıtıcı: Klystronu dalga kılavuzuna bağlayan tek yönlü bir mikrodalga elemanıdır ve kılavuz- kavite sisteminden yansıyan gürültünün klystrona geri gitmesini engeller.

Değişken zayıflatıcı: Kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga yutucudan oluşur. Kılavuz sisteminin içine daldırılarak rezonans kavitesine giden

mikrodalğanın gücünü zayıflatır. Güç zayıflatması dB biriminde ölçülür. Klystronun ürettiği mikrodalga gücü P_K ise ve örnek üzerine P_δ gücü gönderilmek isteniyorsa,

$$dB = 10 \log_{10} \frac{P_K}{P_\delta} \quad (3.1)$$

olur.

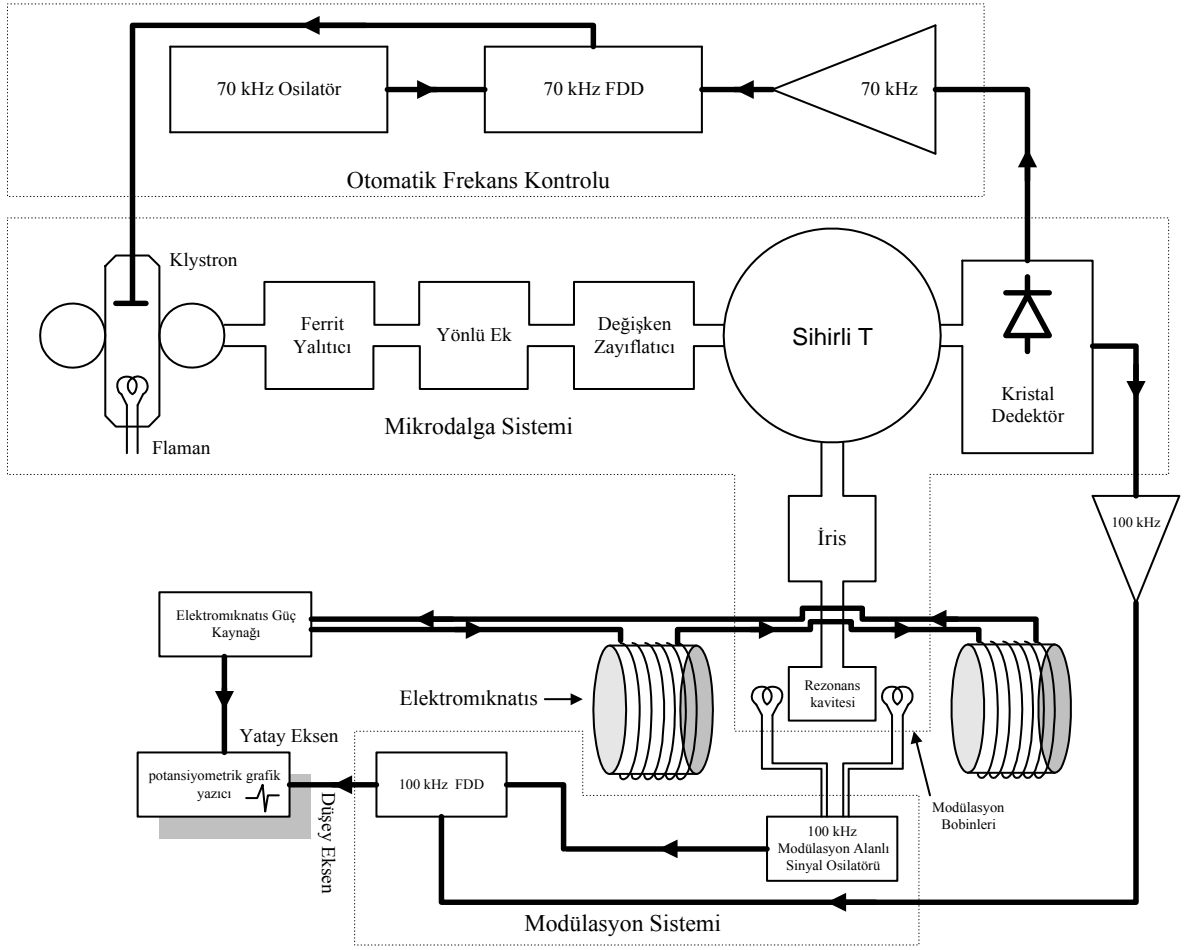
Sihirli T veya dalga döndürücü: Klystrondan gelen mikrodalğanın kaviteye yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra geri dönen dalğanın da algılayıcıya doğru yönelmesini sağlar.

Vidalı akordlayıcı veya iris: Dalga kılavuzu sistemi ile kavite arasındaki empedans uyuşumunu sağlayan bir elemandır. İletken bir vida, kılavuz- kavite arasındaki açıklığa istenildiği kadar daldırılarak empedans uyuşumu sağlanır.

Rezonans kavitesi: Örneğin içine konduğu dikdörtgen prizma biçimli bir elemandır (başka geometrilerde de olabilir). Kılavuz sisteminden gelen polarize mikrodalga kavitenin duvarlarından yansıyarak T_{102} modunda duran dalga oluşturur. Duran dalğanın manyetik alan bileşeni dış manyetik alana dik doğrultudadır. Kavite boyutları ses dalgası boyutlarında olduğundan, mikrodalga yanında ses dalgaları da kavitede rezonansa gelerek kavite duvarlarının titreşmesine ve mikrofonik gürültülere neden olur. Bu nedenle kavite duvarları ince ve esnek olmalıdır. Kavite, örneğin soğutulup ısıtılmasına ve örneğin kavite içinde ışınlanmasına uygun, yapıldığı maddenin sıcaklık genişim katsayısı çok küçük fakat iyi iletken yapılmalıdır. Kavitenin verimini gösteren kalite çarpanı Q ,

$$Q = \frac{2\pi(\text{Kavite içinde maksimum mikrodalga gücü})}{(\text{Dönü başaşı kayıta enerji})} \quad (3.2)$$

olması gerekli ve bu değer yeterince yüksek olmalıdır¹.



Şekil 3.1. X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması.

Manyetik alan modülasyonu: Durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan alternatif manyetik alandır ve kavitenin iki yanındaki küçük bobinlerle sağlanır. Küçük genlikli (1 mG - 50 G arası) ve düşük frekanslı (25 kHz - 100 kHz) bu alan, durgun manyetik alan içinde spinlerin doyuma gitmesini önlemek için gereklidir. Alan modülasyonu, kavitede örnek ile etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansında modüleli olmasına neden olur.

Kristal algılayıcı: Katkılandırılmış yarı-iletken kristalden yapılmış olup, üzerine düşen mikrodalgayı akıma çevirir. Üzerine düşen mikrodalga alan modülasyonu ve AFC sinyali frekanslarında modüleli olduğundan çıkış akımı da bu frekanslarda alternatif akımdır.

Otomatik frekans kontrolü (AFC): Klystronun sabit frekansta mikrodalga üretmesini sağlar. Klystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygulanır ve mikrodalganın bu frekansta modüle olmasına neden olur. Kristal detektör çıkış akımından bir band geçiren süzgeç yardımıyla ayrılan bu sinyal FDD girişlerinden birine uygulanır. FDD, diğer girişine uygulanan esas AFC sinyali ile algılayıcı çıkış sinyali arasındaki faz kaymasına orantılı bir DC voltajı verir ve bu voltaj klystronun hızlandırma plakasına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymalar önlenir.

Faz duyarlı algılayıcı (FDD): İki girişli ve tek çıkışlı elektronik devredir. Frekansları aynı olan giriş sinyallerinin arasındaki faz farkına orantılı bir DC çıkış voltajı verir. EPR spektrometrelerinde biri AFC sisteminde, diğeri de alan modülasyon sisteminde olmak üzere iki tane vardır. Alan modülasyon sistemine bağlı olan FDD çıkışı spektrometrenin çıkış birimine bağlıdır.

Çıkış birimleri: Spektrumların gözlemlendiği bir osiloskop, potansiyometrik bir grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Çıkış sinyalini veren FDD nin girişlerinden birisi modülasyon alanı sinyal üreticisine, diğeri de kristal algılayıcıdan bir band geçiren süzgeç yardımıyla ayrılan modülasyon frekansındaki sinyale bağlıdır.

Rezonans kavitesinde örnek rezonans alan değeri etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılımına uyan mikrodalga soğurulur. Bu yüzden kristal algılayıcı çıkış sinyalinin genliği de rezonans alanı etrafında Gaussian veya Lorentzian dağılımına uygun değişir. Fakat FDD nin diğeri giriş sinyalinin genliği sürekli sabittir. Bununla birlikte soğurulma eğrisinin yükselen kenarında iki sinyal arasındaki faz farkı 0^0 iken, alçalan kenarda faz farkı 180^0 olur. Sonuçta FDD çıkış DC voltajı soğurma eğrisinin aynısı olacaktır.

3.2. SPEKTRUMLARIN ALINMASI,ÖLÇÜMLER VE HESAPLAMALAR

Işınlandırılmış toz kristaller kuartz tüp içine konularak spektrumlar alınmış ve ölçümler üç aylık periyotta belirli aralıklarda tekrarlanmıştır. Bütün örnekler için mikrodalga aralığında güç taraması yapıldı. Uygun modülasyon genliği, uygun tarama alan ve hızı seçilerek optimum şartlarda spektrum kaydedildi. Toz numunelerin bütün yönelimlerde merkezleri olması nedeniyle spektrum, bu yönelimlerin üst üste gelmesi şeklinde olur. EPR toz kristal spektrumunu çözümlyerek g ve A 'nın esas eksen değerleri elde edilir. 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 simetrisine göre çizgilerin şiddet dağılımları ve çizgi şekilleri farklı şekillerde olabilir.

ŞEKİL VE ÇİZELGE

Tablo 3.1. Değişik frekans bandlarının frekans ve dalga uzunluğu cinsinden değeri	29
Şekil 3.1. X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması.....	32

KAYNAKLAR

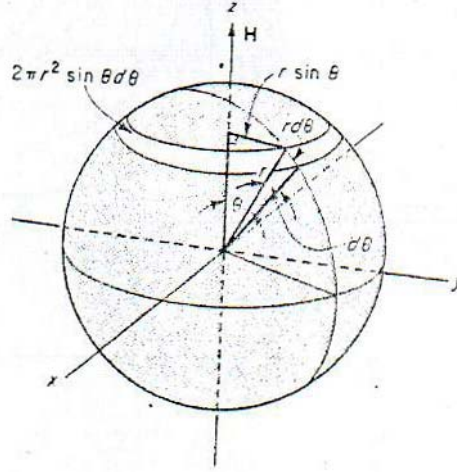
1. Weil, J.A., Bolton, J.R.,Wertz, J.E., *Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Pratical Applications*, Mc John Wiley and Sons Inc., New-York, 1994.
2. Aydın, M., *İmino ve Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR ile İncelenmesi*, D.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Diyarbakır, 2006.

4. YÖNELİMSİZ SİSTEMLERDE ÇİZGİ ŞEKİLLERİ

Tozlarda (buna benzer bazı katılarda) kısa mesafeli bir düzen vardır, fakat paramanyetik sistemin temel eksenlerinin, manyetik 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.



Şekil 4.1. z eksenini yönünde fix edilmiş dairesel bir yüzey elemanı

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

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

Burada θ verilen simetri eksenini ile manyetik 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 bağlı olarak bir katı açığa bağlanması uygundur. Ω ile verilen katı açı, 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 örneği için, tetragonal eksenlerin tüm yönelimleri eşit aralıkları yer alır. Eğer küre bir manyetik 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 açı $d\Omega$ 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 kristalitle birleştirilen katı açı H_r ve $H_r + dH_r$ arasında rezonans 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: $H_{||}$ ve H_{\perp} dış alanları temsil ederler ve bu yüzden dönme noktalarıdır. Denklem 4.1 ve 4.5 den $dH/d\theta$ in türevini alarak, $(g_{||}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)$

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

Bunu basitleştirmek için 4.1 eşitliği kullanılabilir,

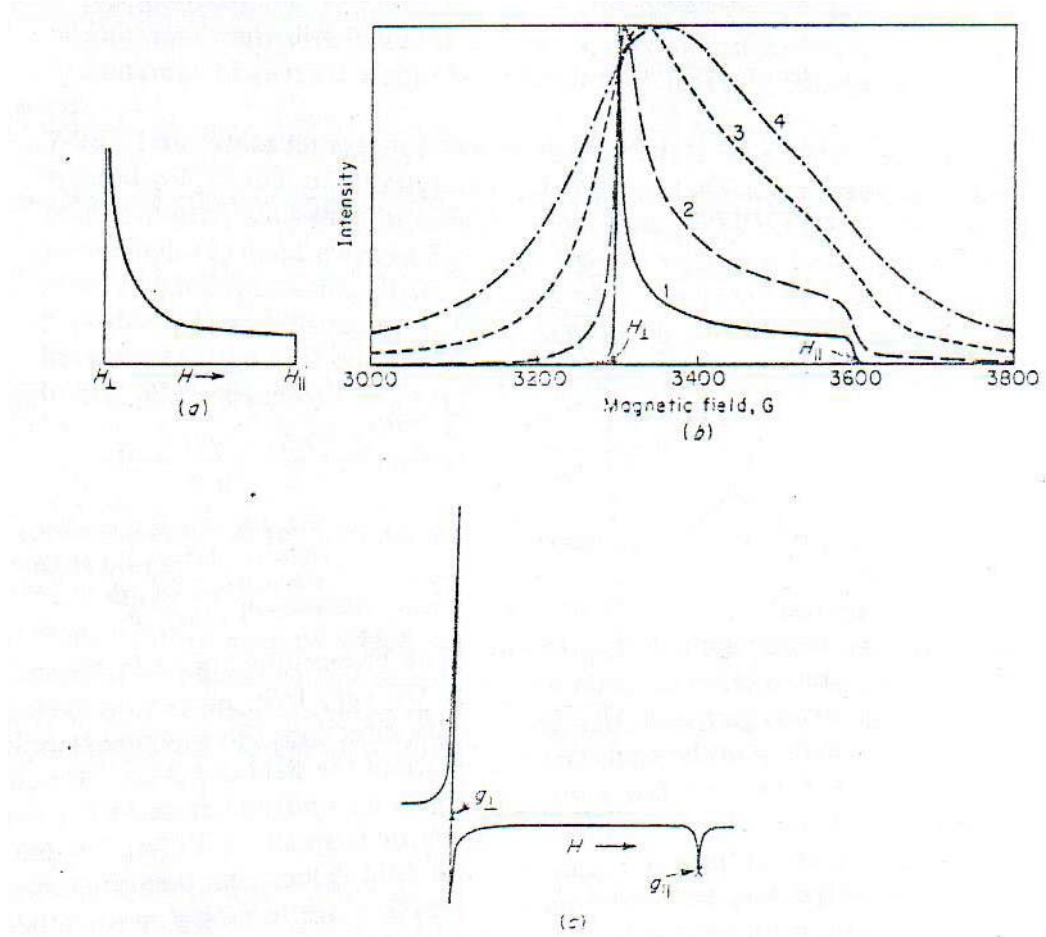
$$P(H) \propto \left(\frac{h\nu}{\beta}\right)^2 \frac{1}{H r^3 (g_{||}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta} \quad (4.7)$$

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

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

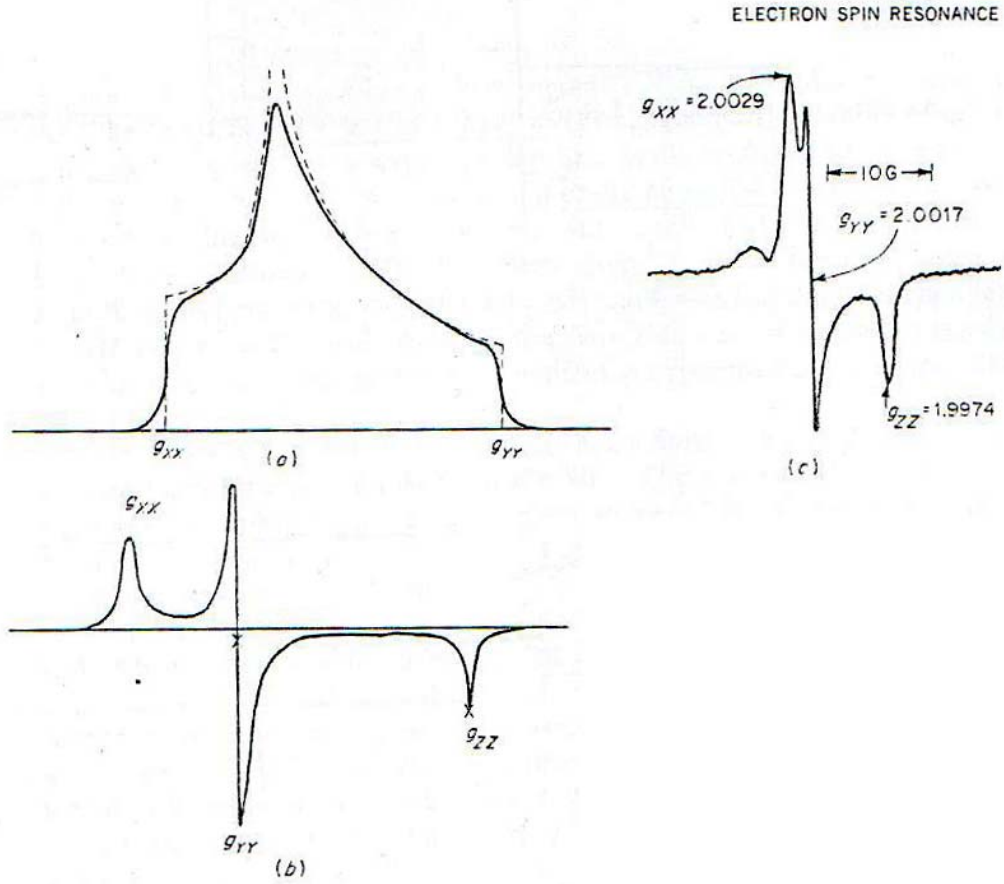
4.7 denkleminin paydasındaki $\cos \theta$ teriminden dolayı, $|P(H)|$ monoton şekilde artarak $\theta \rightarrow \pi/2$ de sonsuza gider. Bu davranış şekil 4.2a'da da görülmektedir. Değişik çizgilerle gösterildiği gibi değişik genişlemeler ilave edilirse soğurulma

çizgisi şekil 4.2b deki gibi olacaktır. Tetragonal simetridir, yönelimsiz bir sistemden elde edilen spektrumun birinci türevi şekil 4.2c de görülmektedir¹.



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 simetridir, yönelimsiz bir sistemden elde edilen spektrumun birinci türevi

Toz şeklinde bir ortorombik sistem durumunda üç dönüm noktası vardır. Absorpsiyon çizgisinin şekli ve onun türevi şekil 4.3'de verildiği gibidir:



Şekil 4.3. Absorpsiyon çizgisinin şekli ve onun türevi

Ortorombik simetrlili 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 yarılmaları 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,

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

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

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

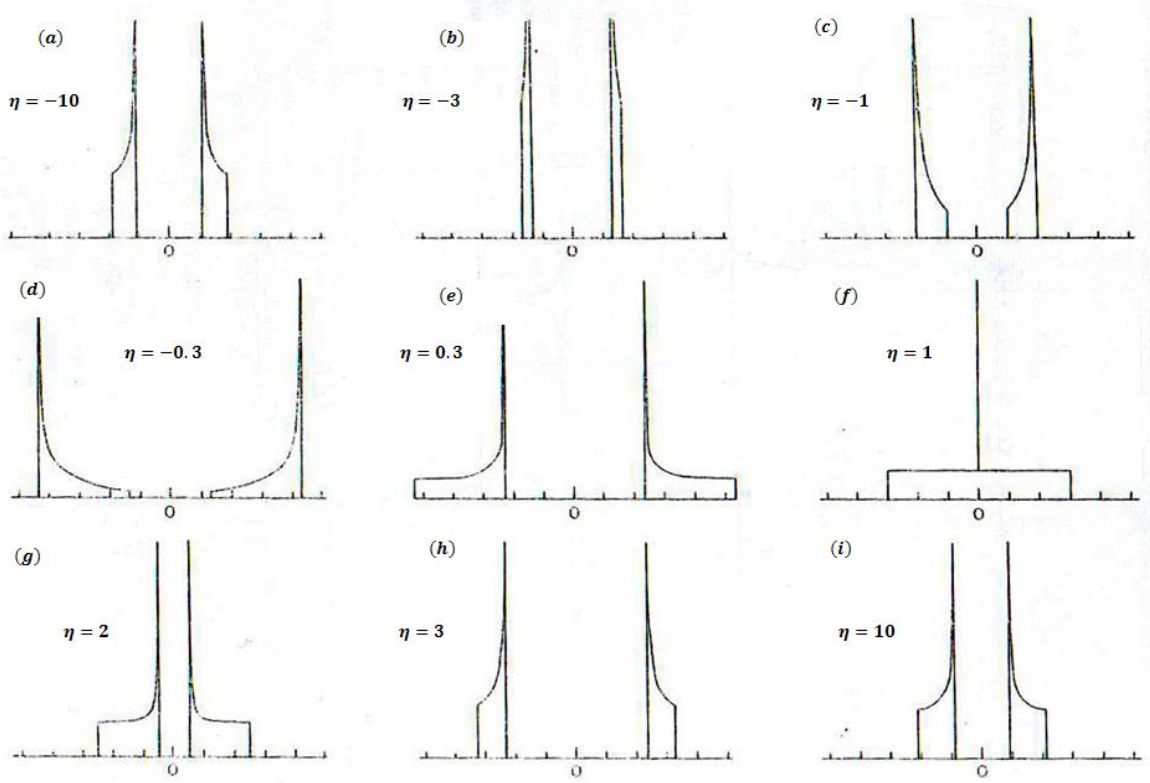
$$\frac{\sin\theta}{\frac{d(\Delta H)}{d\theta}} = \pm \frac{4g^2\beta^2\Delta H}{h^3 3B(2A_0 + B)\cos\theta} \quad (4.10)$$

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

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

Denk. 4.11 in $\eta = \frac{B}{A_0}$ oranı cinsinden yeniden düzenlenmesi öğreticidir²;

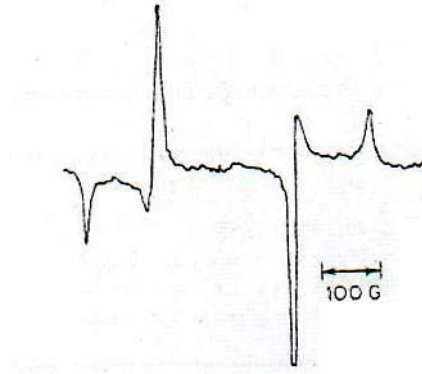
$$P(H) \propto \frac{[(1-\eta)^2 + 3\eta(2+\eta)\cos^2\theta]^{1/2}}{\eta(2+\eta)\cos\theta} \quad (4.12)$$



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

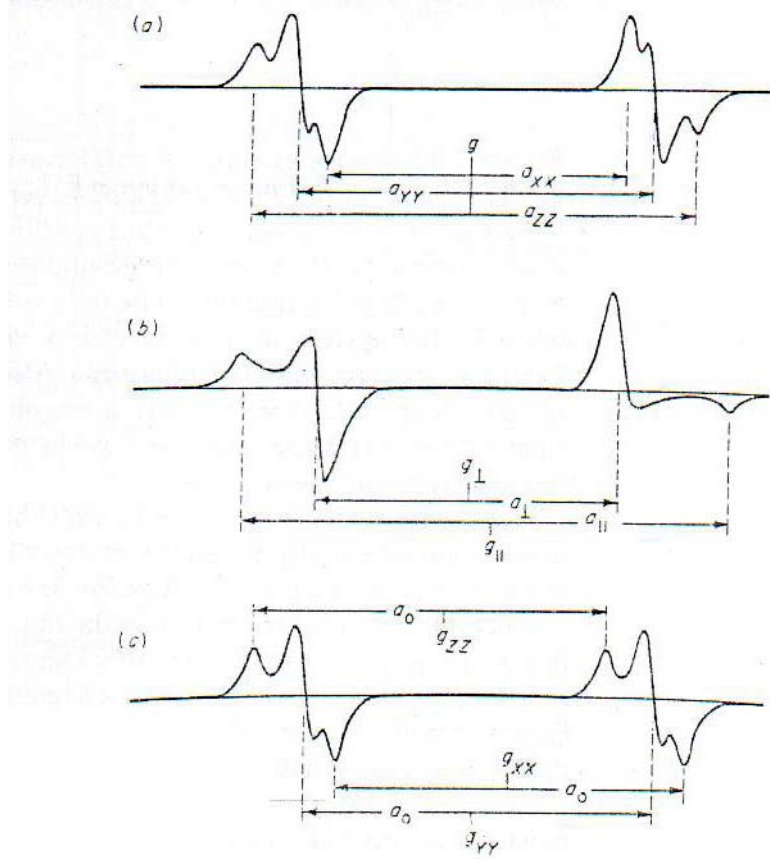
Şekil 4.4. değişik η değerleri için $P(H)$ nin ΔH ya karşı çizimini göstermektedir. $P(H)$ zarfının şekli η nin değerine oldukça duyarlıdır. $\eta = -2$ özel halinde aşırı ince yapı yarılmaları yönelimden bağımsız olarak bulunacaktır! Böyle bir durum, saf izotropik aşırı ince yapı etkileşimi için yanlış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



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

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



Şekil 4.6. Bazı basit durumlar için çizgi şekillerinin idealleştirilmiş türevleri

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.

ŞEKİLLER

Şekil 4.1. z eksenini yönünde fix edilmiş dairesel bir yüzey elemanı.....	37
Şekil 4.2. a) $ P(H) $ 'nin artarak $\theta \rightarrow \pi/2$ de sonsuza gitmesi	40
b) Değişik genişlemeler ilave edilirse soğurulma çizgisinin gösterimi	40
c) Tetragonal simetrik, yönelimsiz bir sistemden elde edilen spektrumun birinci türevi	40
Şekil 4.3. Absorpsiyon çizgisinin şekli ve onun türevi.....	41
Şekil 4.4. Değişik η değerleri için $P(H)$ nin ΔH ya karşı çizimleri.....	43
Şekil 4.5. Bir CO matrixte (4,2 K.) rasgele yönelmiş FCO radikalının ESR spektrumu	44
Şekil 4.6. Bazı basit durumlar için çizgi şekillerinin idealleştirilmiş türevleri	45

KAYNAKLAR

1. Kneubühl 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 Bowers 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 BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. γ - IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ TRIETİLEN TETRAMİN HEKZA ASETİK ASİT (TTHA) VE DL-BETA-AMİNO-N-BUTİRİK ASİT (BABA) TOZLARININ EPR İLE İNCELENMESİ

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar iki kısımda incelenmiştir. Birinci bölümde γ ışınları ile ışınlanmış trietilen tetramin hekza asetik asit (TTHA) tozlarının EPR ile incelenmesi, ikinci bölümde ise DL- β -amino-n-butirik asit (BABA) tozlarının EPR ile incelenmesi yapılmıştır.

Bu kısımda Sigma ürünleri olan, trietilen tetramin hekza asetik asit (TTHA) ve DL-beta-n-butirik asit (BABA) kristal tozları Dicle Üniversitesi Radyasyon Onkoloji Anabilim Dalı'nda 2 Mrad/s lik ^{60}Co - γ kaynağı ile 10 saat ışınılandıktan sonra oluşan bozukluklar Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'nda (TAEK) bulunan Elektron Paramanyetik Rezonans Spektrometresi ile incelendi.

Yönelimsiz örneklerin teorisi kullanılarak manyetik alan içindeki etkileşme Hamiltoniyeni örneklerin verdiği spektrumdan tespit edilerek elde edildi ve Mc. Kelvey simülasyon tekniği ile elde edilen spektrum test edildi. Örneklerin spektrumlarında hesaplanan aşırı ince yapı etkileşme sabitleri ve spektroskopik yarıalma faktörlerinin değerleri simülasyon spektrumları ile test edildi. Literatürde aynı cins radikal değerleri ile karşılaştırıldı. Radikalin geometrik yapısı ve radikalin yarı ömrü tespit edildi.

5.2. γ - IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ TRIETİLEN TETRAMİN HEKZA ASETİK ASİT (TTHA) KRİSTAL TOZLARININ EPR İLE İNCELENMESİ

Trietilen tetramin hekza asetik asit olan amino asit kristal tozunun kimyasal yapısı tablo 5.1’de gösterilmiştir. Ayrıca toz örneğin, oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu şekil 5.1’ de verilmiştir. Elde edilen spin Hamiltoniyen parametrelerine ait simüle spektrum ile EPR spektrumunun oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

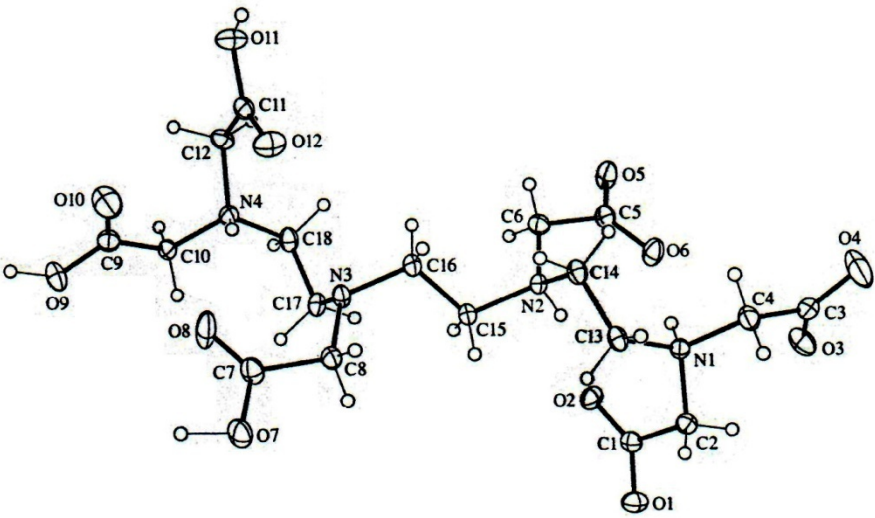
Tablo 5.1. TTHA’nın Kimyasal Yapısı

Kapalı Formülü	$C_{18}H_{30}N_4O_{12}$
Molekül Ağırlığı	494,5
Kimyasal Adı	Trietilen Tetramin Hekza Asetik Asit

Simüle spektrumundan, merkezi karbon atomuna bağlı protonun aşırı ince yapı (a.i.y.) sabiti $a_{\alpha} = 16$ G , birinci metilen grubuna ait (CH_2) özdeş protonların a.i.y. sabitleri $a_{\beta_1} = 11$ G, ikinci metilen grubuna ait (CH_2) özdeş protonların a.i.y. sabitleri $a_{\beta_2} = 6.5$ G ve azota ait a.i.y. sabiti $a_N = 2.5$ G olarak bulunmuştur. Ayrıca toz örneğe ait EPR spektrumundan, $g = 2.0015$ olarak hesaplanmış ve bulunan literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir^{1,2}. Ayrıca TTHA örneğine ait çizgi genişliği $\Delta H = 4$ G olarak ölçülmüştür.

TTHA'nın kristallografik yapısı incelenmiş. Ancak EPR için tek kristaller yeterince büyütülemediğinden toz kristalinin EPR incelenmesi uygun görülmüştür.

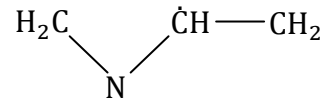
Tablo 5.2. Trietilen tetramin hekza asetik asitin kristallografik yapısı³

	
Sistem	Triklinik
Birim Hücre Boyutları	$a = 8.528(2)\text{Å}$, $b = 11.565(2)\text{Å}$, $c = 11.993(3)\text{Å}$
Açılar	$\alpha = 71.34(2)^\circ$ $\beta = 74.77(2)^\circ$ $\gamma = 79.26(2)^\circ$

Aşırı ince yapı etkileşme sabitleri (a.i.y.) birbirine yakın değerde olduklarından çizgi sayıları ve şiddetleri net olarak ayırt edilemiyor. Bu nedenle kristal spektrumuna bakmak gerekiyor. Azotun a.i.y. değeri küçük olduğundan gözlenmiyor. Aslında spektrumun 18 çizgiden ibaret olması gerekirdi. Ancak a.i.y.

değerleri birbirine yakın büyüklükte olduklarından genişçe tek bir spektrum gözleyebiliyoruz.

TTHA'nın EPR spektrumu ile g ve a parametrelerinin değerlendirilmeleri sonucu molekülde, oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez, şekil 5.1. de verilen $\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{CHCH}_2$ radikaline atfedilmiştir. Radikalın hesaplanan yarı ömrü 15 gündür.

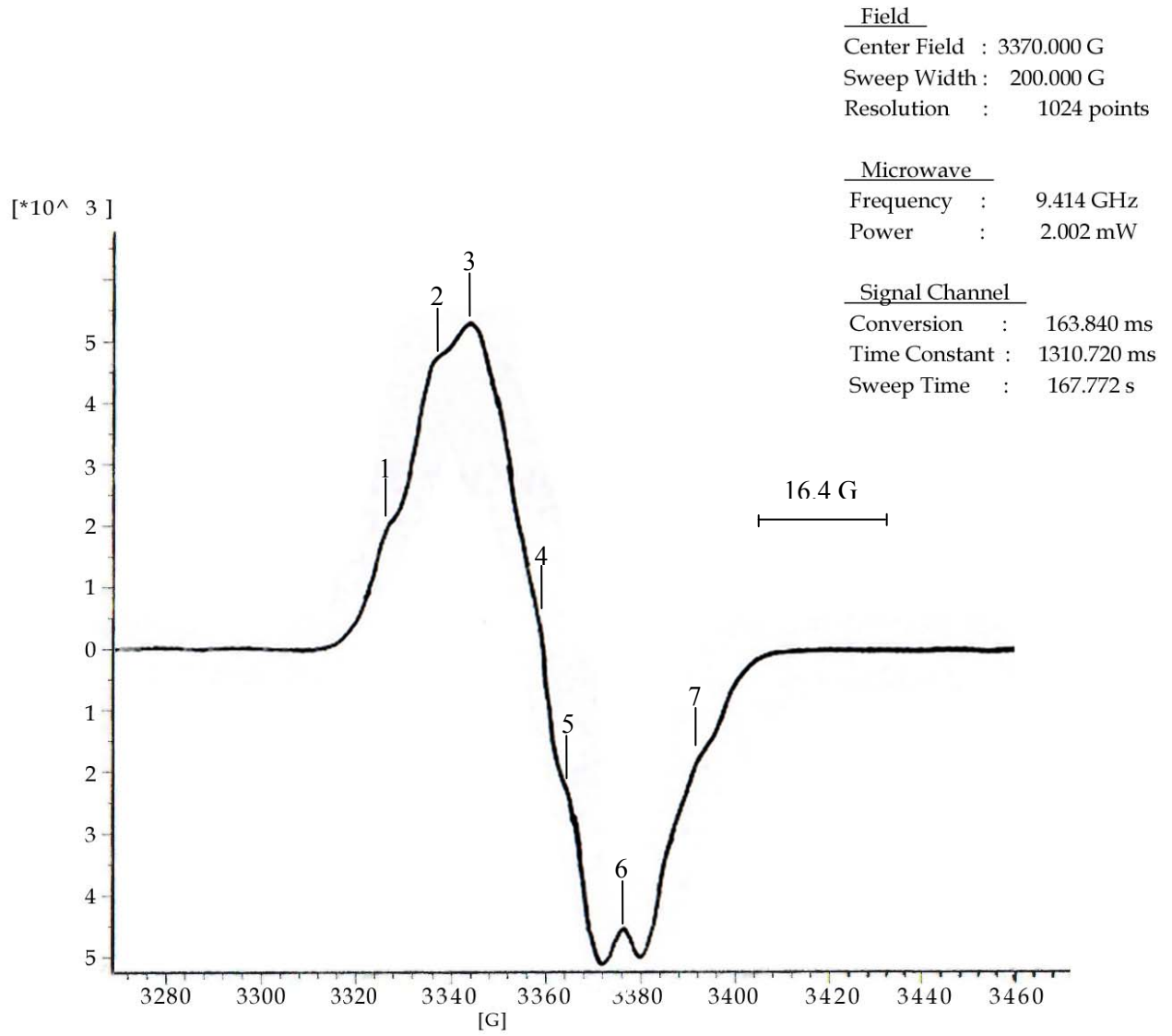


Şekil 5.1. γ - ile ışınlanmış TTHA tozunda oluştuğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı

Bu radikal için hesapladığımız aşırı ince yapı değerleri, amino alkil radikalleri için verilen aşırı ince yapı değerleri ile benzerlik göstermektedir⁴. Elde edilen spektrumun spin Hamiltoniyeni

$$\mathcal{H} = gSH_0 + S(a_1I_1 + a_2I_2 + a_3I_3 + a_4I_4 + a_5I_5) + a_NSI_N \quad (5.1.)$$

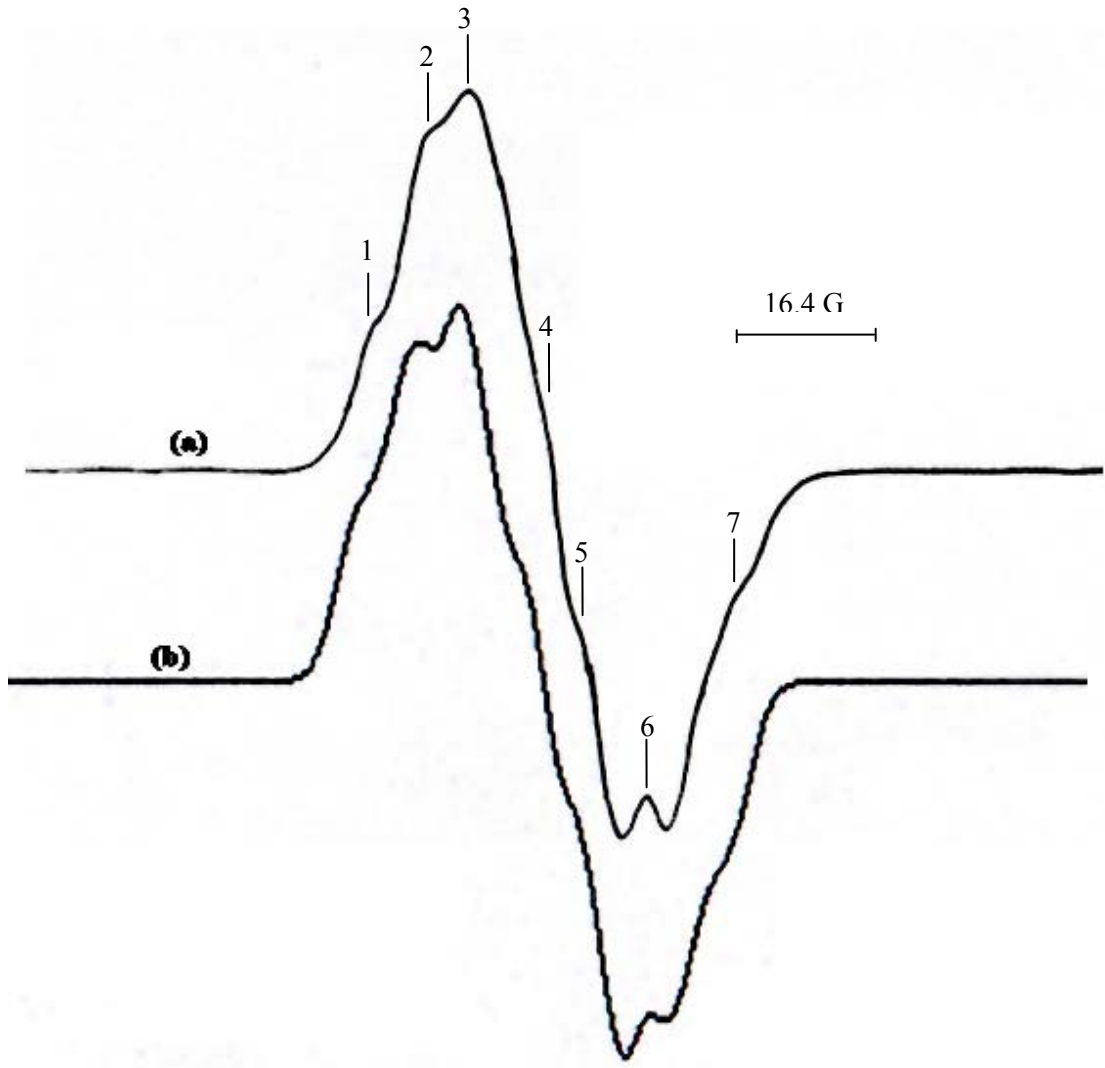
Burada; β Bohr Manyetonu ve H_0 uygulanan manyetik alan, birinci terim eşlenmemiş elektronun manyetik alanla etkileşmesi, ikinci ve üçüncü terim çekirdekle eşlenmemiş elektronun aşırı ince yapı etkileşmesini göstermektedir.



Şekil 5.2. Trietilen tetramin hekza asetik asit toz kristalinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu



Şekil 5.3. Trietilen tetramin hekza asetik asit radikalinin simülasyon spektrumu



Şekil 5.4. γ - ile ışınlanmış trietilen tetramin hekza asetik asit radikalının
(a) Toz kristal EPR spektrumu
(b) Simülasyon spektrumu

5.3. γ - İLE İŞINLANMIŞ DL-BETA-AMİNO-N-BUTİRİK ASİT'İN (BABA) KRİSTAL TOZLARININ EPR İLE İNCELENMESİ

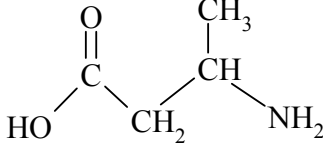
Birçok bitkide dayanıklılığı teşvik edici özelliği olan BABA, bitkilerdeki hastalık şiddeti seviyelerini önemli ölçüde azaltmıştır. Yapılan bir çalışmada BABA'nın 1000 $\mu\text{g/ml}$ dozda ilk dallanma aşamasındaki biber bitkilerine püskürtülmesiyle, bitkilerin *Phytophthora capsici* infeksiyonlarına karşı %75 düzeyinde korunduğu bildirilmiştir⁵.

Basit kimyasal yapılara sahip olan amino butirik asit izomerleri, dayanıklılığı teşvik edici olarak önemlidir. DL-3-amino-n-butirik asit (BABA), DL-2-amino-n-butirik asit (AABA) ve 4-amino-n-butirik asit (GABA) izomerleri arasında, özellikle BABA bitkilerde fungal patojenlere karşı dayanıklılığı teşvik etmede özel bir yere sahiptir⁶.

Bir çeşit amino asit olan BABA'nın kristal tozunun kimyasal yapısı Tablo 5.3.'te verilmiştir. Ayrıca toz örneğın, oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu ile simülasyon spektrumu Şek. 5.8. da verilmiştir. Elde edilen Spin Hamiltoniyen parametrelerine ait simüle spektrum ile EPR spektrumunun oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Molekül, manyetik alan içinde dönerken Amonyum (NH_2) grubunun ve metilen (CH_2) grubunun birer protonu molekül düzlemi içinde kalmaktadır. Böylece özdeş olmayan bu protonlardan spektruma katkı gelmekte, molekül düzlemi içinde kalmayan diğer iki protondan spektruma herhangi bir katkı gelmemektedir. Bu protonların aşırı ince yapı sabitleri sırası ile $a_{\beta_1} = 8 \text{ G}$ ve $a_{\beta_2} = 10.5 \text{ G}$ olarak hesaplanmıştır. Simüle spektrumundan, metilen karbon atomunun özdeş üç protonunun a.i.y. sabitleri $a_{\beta} = 15 \text{ G}$ ve azota ait a.i.y. sabiti ise $a_N = 3.8 \text{ G}$ olarak bulunmuştur.

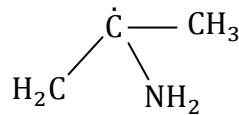
Ayrıca toz örneğe ait EPR spektrumundan, $g = 2.0030$ olarak hesaplanmış ve elde edilen değerlerin literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir^{7,8,9,10,11}. Ayrıca BABA örneğine ait çizgi genişliği $\Delta H = 4 \text{ G}$ olarak ölçülmüştür.

Tablo 5.3. BABA'nın Kimyasal Yapısı

	
Kapalı formülü	$C_4H_9NO_2$
molekül ağırlığı	103.1
kimyasal adı	DL- β - amino-n- butirik asit

Şekil 5.8.'deki spektrumun 16 çizgiden ibaret olması gerekirdi. Ancak aşırı ince yapı değerleri birbirine yakın büyüklükte olduklarından ayırt edilemeyen 9 çizgiyi görebiliyoruz.

BABA'nın EPR spektrumu ile g ve a parametrelerinin değerlendirilmeleri sonucu molekülde, oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez, şekil 5.5. de verilen $CH_3CH_2\dot{C}NH_2$ radikaline atfedilmiştir. Radikalın ölçülen yarı ömrü 3 aydır.

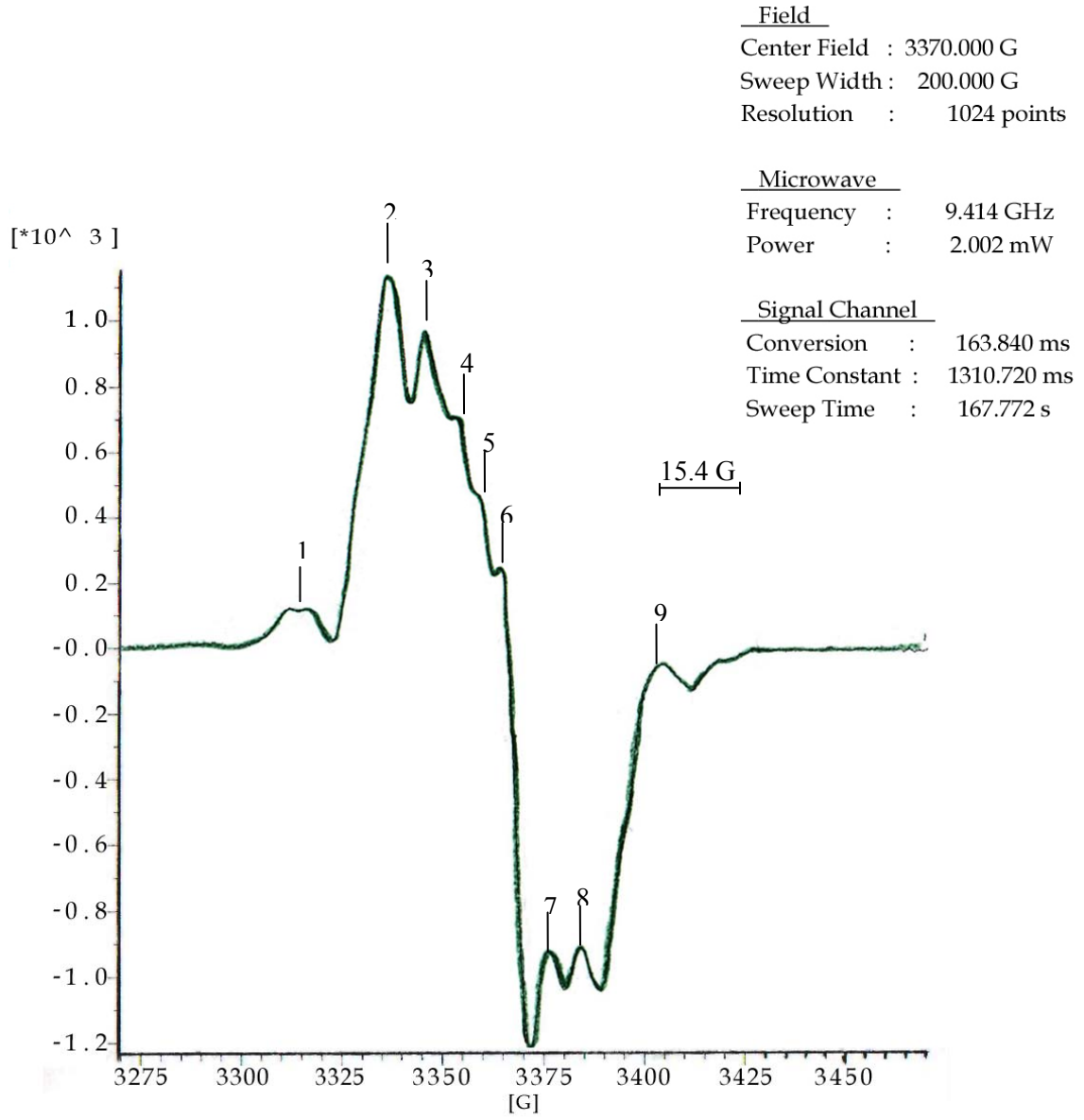


Şekil 5.5. γ - ile ışınlanmış BABA tozunda oluştuğu düşünülen radikalın yapısı

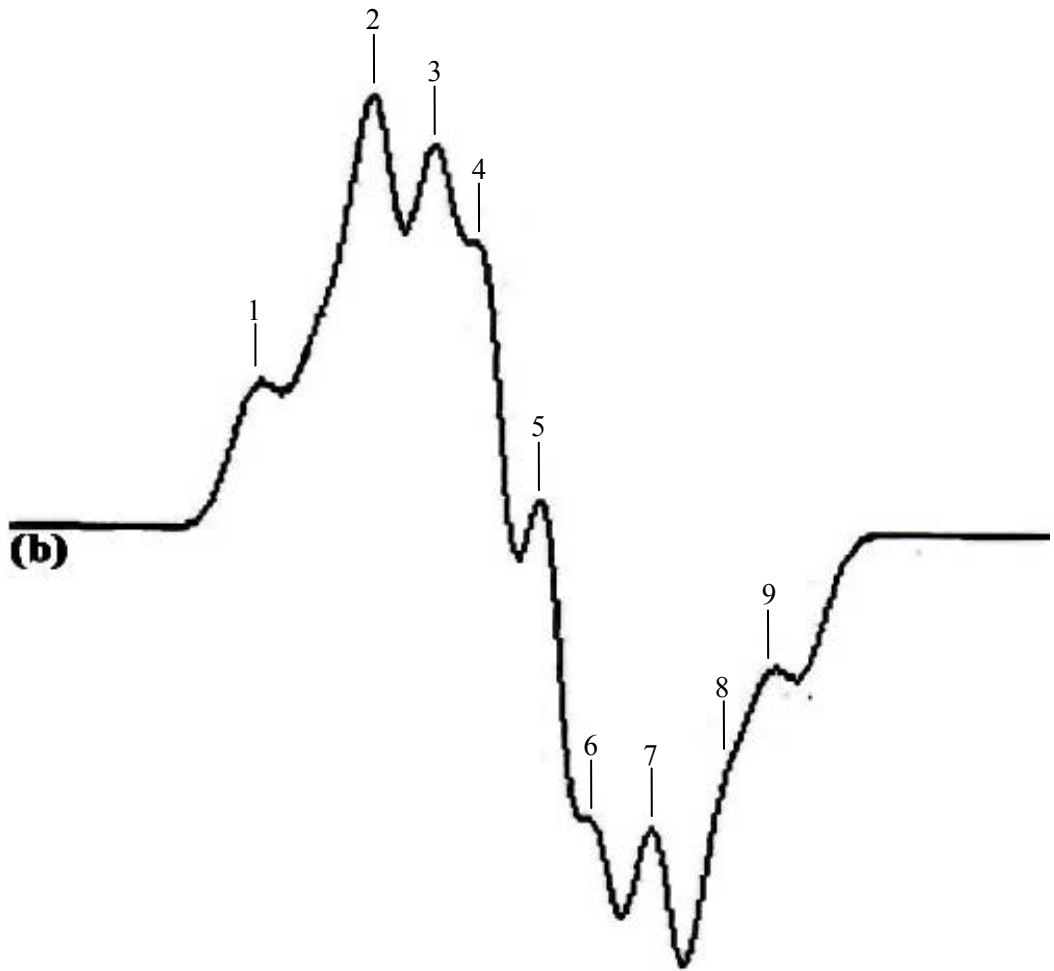
Spektrumdan ölçülen a.i.y. değerleri ve spektroskopik g faktörünün literatürde görülen değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu görüldü. Bu değerler Tablo 5.4. de verilmektedir¹². Ayrıca verilen spektrumun Spin Hamiltoniyeni denk. (5.1.)'de gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Bazı amino alkil radikalleri için hesaplanan EPR parametreleri

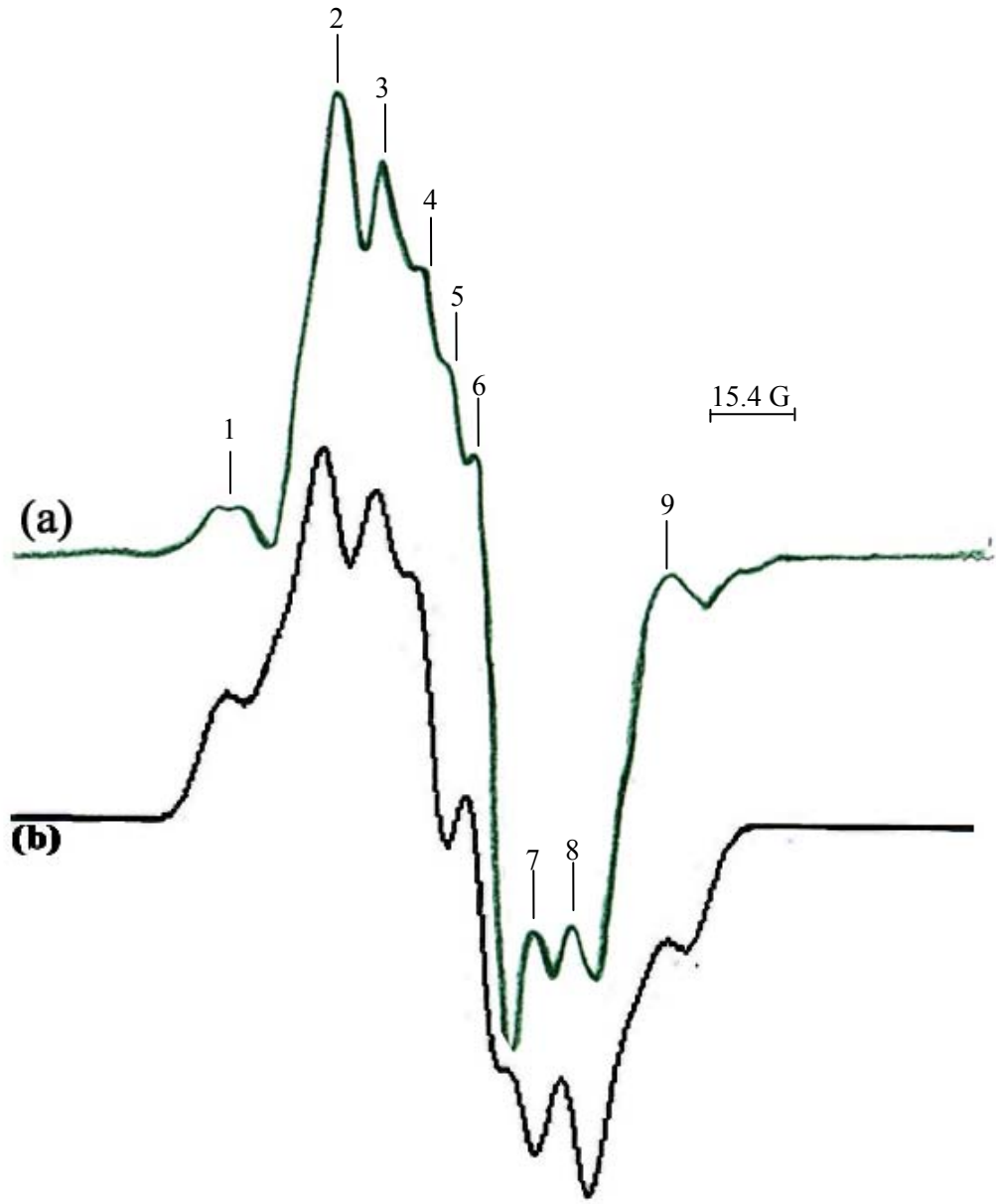
AMİNO ALKİL	RADİKAL	a_{α}^H (G)	a_{β}^H (G)	a^N (G)	$a_{NH_2}^H$ (G)	g
Etilamin	$CH_3\dot{C}H NH_2$	15.3	20.2	04.9	04.9	2.0027
n-propilamin	$CH_3CH_2\dot{C}H NH_2$	14.55	16.43	04.75	04.75	2.0026
İsobutilamin	$(CH_3)_2CH\dot{C}H NH_2$	14.10	18.75	04.65	04.65	2.0029
Dietilamin	$CH_3CH_2NH\dot{C}HCH_3$	14.6	20.0	04.8	0.9	2.0027
Trietilamin	$(C_2H_5)_2N\dot{C}HCH_3$	13.65	19.58	05.1	-	2.0031
Trimetilamin	$(CH_3)_2N\dot{C}H_2$	13.35	-	03.7	-	2.0028
Etil-n-propilamin	$C_2H_5CH_2NH\dot{C}HCH_3$	14.7	20.1	05.2	~0	2.0027
BABA Bu çalışmada	$CH_3CH_2\dot{C}NH_2$	15	10.5	3.8	8	2.0030



Şekil 5.6. DL-Beta- amino-n-butirik asit toz kristalinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu



Şekil 5.7. DL-Beta- amino-n-butirik asit toz kristalinin simülasyon spektrumu



Şekil 5.8. γ - ile ışınlanmış DL-beta-amino-n-butirik asitin
(a) Toz kristal EPR spektrumu
(b) Simülasyonu spektrumu

5.4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, trietilen tetramin hekza asetik asit (TTHA) ve dl-beta-amino-n-butirik asit (BABA) tozlarının oda sıcaklığında EPR ile incelenmesi yapılmıştır.

TTHA toz kristalleri, γ - ile ışınlanmış ve EPR incelemesi sonucunda $\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{CHCH}_2$ radikalinin oluştuğu gözlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun α protonu, metilen protonları ve azota ait proton ile etkileştiği belirlenmiştir. TTHA spektrumunun 18 çizgiden ibaret olması gerekirken genişçe tek bir spektrum gözlenebilmiştir. Bunun nedeni, aşırı ince yapı değerlerinin yakın büyüklükte olmasıdır. Bu radikal için hesapladığımız aşırı ince yapı değerleri ve g değeri, amino alkil radikallerine ait verilen aşırı ince yapı değerleri ile benzerlik göstermiştir^{1,2,4}.

BABA toz kristallerinde γ - ile ışınlama sonucu yapıda oluşan paramanyetik merkez $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}_2$ olarak belirlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun amonyum protonu, metilen protonu, metil protonları ve azota ait proton ile etkileştiği görülmüştür. BABA spektrumunun 16 çizgiden ibaret olması gerekirken, spektrumda ayırt edilemeyen 9 çizgi gözlenebilmiştir. Bunun nedeni a.i.y. değerlerinin yakın büyüklükte olmasıdır. Spektrumda ölçülen a.i.y. değerleri ve g değerinin, literatürde görülen değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür (Tablo 5.4.)

Sonuç olarak, incelediğimiz TTHA ve BABA toz örnekleri için şekil 5.4. ve 5.8. deki spektrumlarda görüldüğü gibi, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları ile simüle spektrumlarının uyum içerisinde oluşu toz örneklere ait bildirdiğimiz Spin Hamiltoniyen parametrelerinin ve yapılarda oluştuğu düşünülen paramanyetik merkezin doğru radikallere atfedildiğini göstermiştir.

ÇİZELGELER VE ŞEKİLLER

Şekil 5.1. γ - ile ışınlanmış trietilen tetramin hekza asetik asit tozunda oluştugu düşünölen radikalın kimyasal yapısı	51
Şekil 5.2. Trietilen tetramin hekza asetik asit toz kristalının oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu	52
Şekil 5.3. Trietilen tetramin hekza asetik asit radikalın simölasyon spektrumu	53
Şekil 5.4. γ - ile ışınlanmış trietilen tetramin hekza asetik asit radikalının, a) Toz kristal EPR spektrumu	54
b) Simölasyon spektrumu.....	54
Şekil 5.5. γ - ile ışınlanmış DL-beta-amino-n-butirik asit tozunda oluştugu düşünölen radikalın yapısı.....	56
Şekil 5.6. DL-beta-amino-n-butirik asit toz kristalının oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu.....	58
Şekil 5.7. DL-beta-amino-n-butirik asit toz kristalının simölasyon spektrumu	59
Şekil 5.8. γ - ile ışınlanmış DL-beta-amino-n-butirik asit radikalının, a) Toz kristal EPR spektrumu	60
b) Simölasyon spektrumu.....	60

KAYNAKLAR

1. Köksal, F., and Osmanoğlu, Ş., *Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiation Damage Centers in Ethylenediaminetetraacetic and Diethylenediaminepentaacetic Acids*, J. Chem. Research(s), 84-85, **1993**.
2. Köksal, F., Osmanoğlu, Ş., Kartal, İ. and Uçun, F., *EPR of Gamma-Irradiated N_{α} -Acetyl-L-Glutamic Acid and N_{α} -Acetyl-L-Glutamine*, Radiat. Phys. Chem., 49, 537-539, **1997**.
3. Finnen, D. C. and Pinkerton, A. A. *The Chelating Agent N,N,N',N'',N''',N'''' -Triethylenetetraminehexacetic Acid (TTHA)*, Acta Cryst., C53, 1455-1457, **1997**.
4. Aydın, M., *İmino ve Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları ile Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR ile İncelenmesi*, D.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Diyarbakır, 2006.
5. Hwang, B. K.; Sunwoo J. Y.; Kim Y. J. and Kim B. S., *Accumulation of β -1, 3-Glucanase and Chitinase Isoforms and Salicylic Acid in the DL- β -Amino-N-Butyric Acid- Induced Resistance Response of Pepper Systems to *Phytophthora capsici** *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 51:305-322, **1997**.
6. Jacob, G.; Cottier V.; Toquin, V.; Rigoli G.; Zimmerly L.; Mettraux J.P. and Mauch-Mani, B. *β -Aminobutyric Acid- Induced Resistance in Plants*, European Journal of Plant Pathology, 107:29-37, **2001**.
7. Shields, H.W., Hamrick, P. and Delaigle, D., *Electron Spin Resonance of X-Irradiated Valines*, J. Chem. Phys., 46, 3649-3652, **1967**.

8. Laslo, N. V., Himdan, T.A. and Bilinski, H., *Paramagnetic Molecular Centers in Gamma-Irradiated Novel Compound of Aluminium and Leucine, $Al_6O_4(OH)_{10}(Leucine)_2.5H_2O$* , Radiat. Phys. Chem., 37, 169-174, **1991**
9. McConnel, H.M. and Chesnuti, D.B., *Theory of Isotropic Hyperfine in π -Electron Radicals*, J. Chem. Phys., 28, 107-117, **1958**.
10. Morton, J.R. and Horsfield, A., *Electron Spin Resonance of γ -Irradiated Adipic Acid*, Mol. Phys., 4, 219-223, **1961-b**.
11. Horsfield, A., Morton, J.R and Whiffen, D.H., *Electron Spin Resonance Spectra of the Free Radical $(CH_3)\dot{C}COOH$* , Trans Faraday Soc., 57, 1657-1661, **1961-b**.
12. Zincircioğlu, S. B.; Canoruç N.; Osmanoğlu Ő.; Başkan H.; Dicle I. Y. and Aydın M., *Electron Paramagnetic Resonance Of Some γ -Irradiated Amino Acid Derivatives*, Z. Naturforsch. 61a, 577-582, **2006**
13. Dicle, I. Y., *Bazı Amino Asit Türevlerinin EPR ile İncelenmesi*, D.Ü. Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 2005.
14. Güven, B., *Yer Fıstığı ve Biberde Gövde Çürüklüğü Hastalığına Karşı Bazı Bitki Materyalleri ve Abiyotik Uyarıcıların Etkilerinin Araştırılması*, Ç. Ü. Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2007.
15. Yakar, S., *Bazı Doğal ve Sentetik Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları ile Oluşturulan Paramanyetik Merkezin EPR ile İncelenmesi*, D.Ü. Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Nazenin İpek

Doğum Yeri: Diyarbakır

Doğum Tarihi: 08.01.1984

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: Diyarbakır Anadolu Lisesi, 2002

Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, 2007