

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

**BAZI DOĞAL VE SENTETİK AMİNO ASİT  
BİLEŞİKLERİNDE GAMA IŞINLARI İLE  
OLUŞTURULAN PARAMANYETİK  
MERKEZİN EPR İLE İNCELENMESİ**

**Sedat YAKAR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**(FİZİK ANABİLİM DALI)**

**DİYARBAKIR  
HAZİRAN-2006**

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Sedat YAKAR tarafından yapılan "Bazı Doğal ve Sentetik Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları İle Oluşturulan Paramanyetik Merkezlerin EPR İle İncelenmesi" konulu bu çalışma , jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı      Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU

Üye : Doç. Dr. Hayrullah YILMAZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatma Şadan ULAK

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 19/06/2006

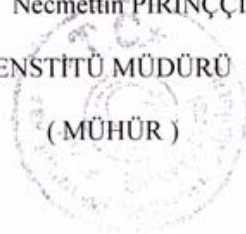
Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

20.07/2006

Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)



## TEŞEKKÜR

Katkılarından dolayı danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Fatma Şadan ULAK'a ayrıca Çalışmalarım süresince beni yönlendiren ve her türlü yardımı sunan Sayın Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU' na, spektrum ölçümleri için EPR laboratuvarındaki yardımlarından dolayı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL ve tezin hazırlanmasında değerli fikirlerinden yararlandığım Dr. M. Halim BAŞKAN ve Dr. Murat AYDIN'a teşekkür ederim.

Bu tez, DÜAPK' nın 02-FF-18 nolu projesinin desteğiyle hazırlanmıştır. Tezin deneysel kısmının hazırlanmasında Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) ve D.Ü. Tıp Fakültesi Onkoloji Anabilim Dalı laboratuvarlarından yararlanılmıştır. Desteklerinden dolayı bu kurumlara da teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
AMAÇ .....	iv
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Paramanyetizma ve Manyetizasyon .....	3
1.1.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Kuramı, Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment .....	4
1.1.2 Bir Dipolün Manyetik Alanda kazandığı Enerji ve EPR Rezonans Koşulu .....	7
1.2 Işınlamanın Madde Üzerine Etkisi .....	10
1.3 Spin Hamiltoniyeni .....	12
1.3.1 Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmesi .....	13
1.3.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi .....	14
1.3.3 İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi .....	16
1.3.5 Pertürbasyon Teorisi .....	18
1.3.6 Birinci Mertebe EPR Spektrumu .....	23
1.3.7. EPR’de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları .....	25
<b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>28</b>
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>33</b>
3.1 EPR Spektrometresi .....	33
3.3 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar .....	37
<b>4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>38</b>
4.1 Gama Işınları ile Işınlanmış L-Alanin Etil Ester toz Kristallerinin EPR İncelenmesi .....	38
4.1.1 Spektrumların Alınması ve Ölçümler .....	38
4.1.2 Sonuç ve Tartışma .....	39
4.2 Gama Işınları ile Işınlanmış L-Arginin Toz Kristallerinin	

EPR İncelenmesi .....	41
4.2.1 Spektrumların Alınması ve Ölçümler .....	41
4.2.2 Sonuç ve Tartışma .....	42
4.3 Gama Işınları ile Işınlanmış Alanil-L-Glutamine Toz Kristallerinin EPR İncelenmesi .....	44
4.3.1 Spektrumları Alınması ve Ölçümler .....	44
4.3.2 Sonuç ve Tartışma .....	45
4.4 Gama Işınları ile Işınlanmış DL- $\alpha$ -Amino-n-Butirik Asit Toz Kristallerinin EPR İncelenmesi .....	48
4.4.1 Spektrumların Alınması ve Ölçümler .....	48
4.4.2 Sonuç ve Tartışma .....	49
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>51</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>52</b>
TABLO LİSTESİ .....	56
ŞEKİL LİSTESİ .....	57
ÖZGEÇMİŞ .....	59

## AMAÇ

Vücutta doğal metabolik yollarla serbest radikaller oluşur. Serbest radikallerin, çeşitli düzensizlik ve hastalıkların oluşmasında önemli bir rolü olduğu bilinmektedir. Bir ortamda serbest radikalın varlığı ve özelliği en iyi EPR tekniği ile belirlenebilmektedir. Bu çalışmada, gama ışınlarının amino asit bileşikleri üzerinde ne tür bir bozukluk meydana getirdiği ve oluşan bozuklukların ortamdaki davranışları hakkında EPR tekniği ile bilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca bu tezde incelenen örnekler daha önceden çalışılmadığı için bu çalışma, ıslama konusundaki çalışmaların sürekliliğine katkıda bulunacaktır.

## ÖZET

Bu çalışma başlıca dört kısımdan oluşmuştur. Birinci kısımda, gama ışınları ile ışınlanmış L-alanin etil ester toz kristallerinin EPR incelemesi yapılmıştır. Işınlama sonucunda  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$  radikalinin oluştuğu gözlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ve metil protonları ile etkileştiği belirlenmiştir. Spektrumun ölçümünden radikalın aşırı ince yapı sabitleri ve  $g$  değerleri belirlendi.

İkinci kısımda, L-arginine toz kristallerinde gama ışını ile ışınlanması sonucu yapıda oluşan paramanyetik merkez  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$  olarak belirlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ve metilen protonu ile etkileştiği belirlenmiştir. Radikalın spin Hamiltoniyen parametreleri hesaplanmıştır.

Üçüncü kısımda, alanil-L-glutamine toz kristallerinde ışınlama sonucu oluşan radikal  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}(\text{COOH})$  olarak belirlendi. Eşlenmemiş elektronun  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$  grubu protonları ve N çekirdeği ile etkileştiği belirlendi.

Dördüncü kısımda, gama ışınları ile ışınlanmış DL- $\alpha$ -amino-n-butirik asit toz kristallerinin EPR spektrumu incelenmiştir. Spektrumların incelenmesi ve McKelvey simülasyon programı yardımıyla ışınlama sonucu oluşan radikalın  $\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$  olduğu görülmüştür. Radikalın spin Hamiltoniyen parametreleri belirlenmiştir.

*ANAHTAR KELİMELEER:* EPR, Gama Işınları, Serbest Radikal, Amino Asitler,

## SUMMARY

This study consist of four parts. In the first part, gamma irradiation of L-Alanine ethyl ester powder crystals were investigated by EPR. The radical obtained by gamma irradiated has been found as  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ . Interacted of unpaired electron with  $\alpha$ -proton and methyl protons was investigated. Hyperfine coupling and g values were determined by the measurement of spectra.

In the second part, the radiation centre of paramagnetic was attribute to the  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$  by gamma irradiation in the L-Arginine powder crystals. It was found that the unpaired electron interacted with  $\alpha$ -proton and methylene protons. The spin Hamiltonian parameters of radical have been calculated.

In the third part, the radical by gamma irradiated on the Alanine-L-glutamine powder crystal were attribute to the  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}(\text{COOH})$ . It has been determined that the unpaired electron interacted with protons of  $\text{CH}_2$ , NH group and N nuclei.

In the fourth part, the EPR spectra of gamma irradiated DL- $\alpha$ -Amino-n-butyric Acid powder crystals has been investigated. By the help of this investigation and McKelvey simulation program the radical occurred by gamma irradiation was found as  $\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ .



## 1. GİRİŞ

Atomik ya da moleküler yörüngelerinden birisinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere paramanyetik maddeler denir. Bu maddelerden geçiş elementleri içermediği halde paramanyetik olanlara ise **radikaller** denir. Modern atom teorisine göre elektron, atom çekirdeği ve kendi ekseni etrafında döner. Elektronun kendi ekseni etrafında dönme hareketine **spin hareketi** denir. Manyetik alanın bulunmadığı ortamda eşlenmemiş elektronların spinleri rasgele yönelirken, bir manyetik alan içinde alana paralel ve anti paralel olarak yönelirler. Bu iki yönelim farklı enerji seviyesine karşılık gelir; alana paralel yönelen elektron spinleri yüksek, alana anti paralel yönelenler ise düşük enerji seviyesinde bulunurlar. Sisteme bu iki enerji seviyesi kadar enerji verilirse, spin durumları arasında geçişler olur (Atherton, 1973; Carington ve ark., 1969). Bu tür geçişleri inceleyen spektroskopi dalına **Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)** veya **Elektron Spin Rezonans (ESR)** denir.

EPR geçişleri mikrodalga enerji seviyesinde ( $10\mu\text{eV}$ - $140\mu\text{eV}$ ) olduğu için sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir.

Sisteme dışardan uygulanan manyetik alan yanında, eşlenmemiş elektronun çevresinde bulunan çekirdek spini sıfırdan farklı çekirdeklerin oluşturduğu yerel manyetik alanlar da spin geçişlerini etkiler. Bu geçişler EPR spektrumlarında gözlenir. EPR spektrumundaki çizgilerin genişliği ve bu çizgilerin yapısından yararlanarak eşlenmemiş elektronun yörüngesi, etkileştiği çevre ve yeri hakkında önemli bilgi edinilir.

Elektron spin rezonans 1945' te Rus fizikçi Evgeni Zavoisky tarafından keşfedildi. EPR ile gaz, sıvı ve katı olan paramanyetik maddeler incelenebilir. İlk yıllarda, yalnızca temel fizikteki bazı problemlerin çözümünde kullanılmıştır. Daha sonraları ise değişik simetri gösteren kristallerdeki paramanyetik iyonların elektronik yapılarını ayrıntılı olarak incelemede kullanılmaya başlanılmıştır.

Bütün spektroskopi çeşitlerinde moleküllerin, atomların ve çekirdeklerin enerji seviyelerinin belirlenmesine dayanan bir sistem vardır. Bu enerji seviyeleri madde ve ışımaya arasında oluşan etkileşmelerle belirlenir. Etkileşmeler, elektromanyetik spektrumun sınırları içinde oluşabilir. Yani spektroskopiler molekül, atom ve çekirdeklerin dönme, titreşim, elektronik geçiş ve spin hareketleriyle eşleşen frekanslarda soğrulma veya salma şeklinde oluşan etkileşmelerle elektromanyetik

spektrumun bir bölgesinde yer alırlar. Moleküler yapılarla ilgili bilgilerin çoğu soğurulma spektrumunun analizinden elde edilir. Böyle bir spektrumun analizi, elektromanyetik ışın demetinin bir örnek madde içinden geçirilerek meydana gelen zayıflamanın, ışınmanın dalga boyu ya da frekansına karşı ölçülmesiyle yapılır. Spektrumdaki çizgiler veya bantlar molekülün enerji düzeyleri arasındaki geçişleri temsil eder. Bu nedenle her bir çizgi iki enerji seviyesi arasındaki farkın bir ölçüsüdür.

EPR spektroskopisinin inceleme alanına giren maddeler geçiş elementleri içeren bileşik ve kompleksler olabileceği gibi, bazı kimyasal ve fiziksel yöntemlerle oluşturulan radikaller de olabilir. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle radikal oluşturmak için:  $\gamma$  ve X – ışınlarıyla ışınlama (radyoliz), mor ötesi ışınla ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara karşı tutma, sıcaklık ve basınç uygulama gibi yöntemlerle oluşturulabilir.

EPR spektrometreleri, teknik sebeplerden dolayı, sabit mikro dalga frekansı ve değişken manyetik alan ilkesine göre çalışır.

Bu çalışmada, biyolojik olarak büyük bir öneme sahip bazı amino asit bileşiklerinin toz kristalleri gama ışınları ile ışınlandı. Işınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezler, EPR tekniği ile incelendi ve spin Hamiltoniyeni parametreleri belirlendi.

## 1.1 Paramanyetizma ve Manyetizasyon

Manyetizasyon, maddelerin manyetik özelliklerini gösteren bir özelliktir. Bilindiği gibi maddeler genel olarak, **diyamanyetik**, **paramanyetik** ve **ferromanyetik** olmak üzere, üç sınıftan birinde yer alır. Örneğin sürekli manyetik dipol momentine sahip maddeler ferromanyetik maddeler olarak adlandırılır. Bazı maddeler, normal halde sürekli dipol momentini göstermezler, fakat bir manyetik alana konulduklarında manyetik hale gelirler.

İç kabuklarından birisi dolmamış bazı atomlar da manyetik momente sahiptirler. Bu tür atomlar, Tablo 1.1 de verilen periyodik tabloda geçiş elementleri olarak adlandırılmışlardır.

**Tablo 1.1** Periyodik tablo.

I A																				VIII A										
1 1.008 <b>H</b> 1s																				2 4.0 <b>He</b> 1s <sup>2</sup>										
II A												III A	IV A	V A	VIA	VII A														
3 6.94 <b>Li</b> 2s	4 9.01 <b>Be</b> 2s <sup>2</sup>											5 10.81 <b>B</b> 2s <sup>2</sup> 2p	6 12.01 <b>C</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	7 14.01 <b>N</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	8 16.00 <b>O</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	9 19.00 <b>F</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	10 20.18 <b>Ne</b> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>													
II A		Geçiş Elementleri										13 26.98 <b>Al</b> 3s <sup>2</sup> 3p	14 28.09 <b>Si</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	15 30.97 <b>P</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	16 32.06 <b>S</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	17 35.45 <b>Cl</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18 39.95 <b>Ar</b> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>													
11 22.99 <b>Na</b> 2p <sup>6</sup> 3s	12 24.31 <b>Mg</b> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B	19 39.10 <b>K</b> 2p <sup>6</sup> 4s	20 40.08 <b>Ca</b> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	21 44.96 <b>Sc</b> 3d 4s <sup>2</sup>	22 47.90 <b>Ti</b> 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	23 50.94 <b>V</b> 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	24 52.00 <b>Cr</b> 3d <sup>5</sup> 4s	25 54.94 <b>Mn</b> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	26 55.85 <b>Fe</b> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	27 58.93 <b>Co</b> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	28 58.71 <b>Ni</b> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	29 63.54 <b>Cu</b> 3d <sup>10</sup> 4s	30 65.37 <b>Zn</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	31 69.72 <b>Ga</b> 4s <sup>2</sup> 4p	32 72.59 <b>Ge</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	33 74.92 <b>As</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	34 78.96 <b>Se</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	35 79.91 <b>Br</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	36 83.80 <b>Kr</b> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>		
37 85.47 <b>Rb</b> 2p <sup>6</sup> 5s	38 87.62 <b>Sr</b> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup>	39 88.91 <b>Y</b> 4d 5s <sup>2</sup>	40 91.22 <b>Zr</b> 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	41 92.91 <b>Nb</b> 4d <sup>4</sup> 5s	42 95.94 <b>Mo</b> 4d <sup>5</sup> 5s	43 99 <b>Tc</b> 4d <sup>6</sup> 5s	44 101.1 <b>Ru</b> 4d <sup>7</sup> 5s	45 102.91 <b>Rh</b> 4d <sup>8</sup> 5s	46 106.4 <b>Pd</b> 4d <sup>10</sup>	47 107.87 <b>Ag</b> 4d <sup>10</sup> 5s	48 112.40 <b>Cd</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	49 114.82 <b>In</b> 5s <sup>2</sup> 5p	50 118.69 <b>Sn</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	51 121.75 <b>Sb</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	52 127.60 <b>Te</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	53 126.90 <b>I</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	54 131.30 <b>Xe</b> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>													
55 132.91 <b>Cs</b> 2p <sup>6</sup> 6s	56 137.34 <b>Ba</b> 5p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	57 138.91 <b>*La</b> 5p <sup>6</sup> 5d 6s <sup>2</sup>	72 178.49 <b>Hf</b> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	73 180.95 <b>Ta</b> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	74 183.85 <b>W</b> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	75 186.21 <b>Re</b> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	76 190.2 <b>Os</b> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	77 192.22 <b>Ir</b> 5d <sup>9</sup>	78 195.08 <b>Pt</b> 5d <sup>9</sup> 6s	79 196.97 <b>Au</b> 4d <sup>10</sup> 6s	80 200.59 <b>Hg</b> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	81 204.38 <b>Tl</b> 6s <sup>2</sup> 6p	82 207.2 <b>Pb</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	83 208.98 <b>Bi</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	84 (209) <b>Po</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	85 (210) <b>At</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	86 (222) <b>Rn</b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>													
87 (223) <b>Fr</b> 2p <sup>6</sup> 7s	88 226.02 <b>Ra</b> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	89 227.03 <b>+Ac</b> 6d 7s <sup>2</sup>	104 (261) <b>Ru</b>	105 (262) <b>Ha</b>	106 (263) <b>Unh</b>	107 (262) <b>Uns</b>	108 (265) <b>Uno</b>	109 (266) <b>Une</b>																						

*Lantanit serisi:	58 140.12 <b>Ce</b> 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	59 140.91 <b>Pr</b> 4f <sup>2</sup> 6s <sup>6</sup>	60 144.24 <b>Nd</b> 4f <sup>2</sup> 6s <sup>6</sup>	61 (145) <b>Pm</b> 4f <sup>2</sup> 6s <sup>6</sup>	62 150.36 <b>Sm</b> 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	63 151.96 <b>Eu</b> 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	64 157.25 <b>Gd</b> 4f <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup>	65 158.92 <b>Tb</b> 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	66 162.50 <b>Dy</b> 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	67 164.93 <b>Ho</b> 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	68 167.26 <b>Er</b> 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	69 168.93 <b>Tm</b> 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	70 173.04 <b>Yb</b> 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	71 174.97 <b>Lu</b> 4f <sup>15</sup> 6s <sup>2</sup>
+Aktinit serisi:	90 232.04 <b>Th</b> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	91 231.04 <b>Pa</b> 5f <sup>2</sup> 6d7s <sup>2</sup>	92 238.04 <b>U</b> 5f <sup>3</sup> 6d7s <sup>2</sup>	93 237.05 <b>Np</b>	94 (244) <b>Pu</b>	95 (243) <b>Am</b>	96 (247) <b>Cm</b>	97 (247) <b>Bk</b>	98 (251) <b>Cf</b>	99 (252) <b>Es</b>	100 (258) <b>Fm</b>	101 (258) <b>Md</b>	102 (259) <b>No</b>	103 (260) <b>Lr</b>

### 1.1.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Kuramı, Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment

Klasik fizik, ölçülebilen tüm niceliklerde olduğu gibi açısal momentumun da sürekli değerler alabileceğini,  $v$  hızı ile dönen  $m$  kütleli bir parçacığın açısal momentum vektörünün her zaman dönme düzlemine dik olacağını söyler. Kuantum mekaniği ise açısal momentumun kuantumlu ve sadece kesikli belirli değerler alabilen vektörel bir nicelik olduğunu söyler.

Görelî olmayan ve  $xy$ -düzleminde bir  $v$  hızı ile dönen  $m$  kütleli parçacığın klasik açısal momentumu,

$$|\vec{L}_z| = |(\vec{a}_0 \times m\vec{v})| = mva_0 \quad (1.1.1)$$

biçimindedir. Bu denklemde,  $m$  parçacığın kütlesi,  $v$  hızı ve  $a_0$  parçacığın dönme yarıçapıdır. Eğer bu parçacık bir  $q$  elektrik yüküne sahip ise, parçacığın yörüngede hareketinden dolayı meydana gelen akım,

$$I = \frac{q}{T} = qv \quad \text{ve} \quad I = \frac{qv}{2\pi a_0} \quad (1.1.2)$$

olur. Bu akım da, dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik alan meydana getirir, bu da manyetik dipol momentine eşdeğerdir (Şekil 1.1.1). Parçacığın yörünge düzlemi içinde kalan alanı  $S$  ile gösterilirse, parçacığın manyetik dipol momentini,

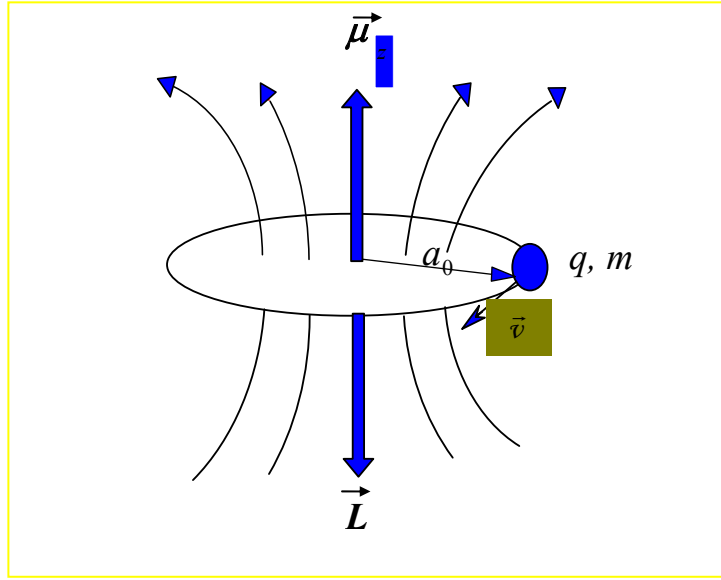
$$\vec{\mu}_z = \vec{I} \times \vec{S} \quad (1.1.3)$$

$$\mu_z = \frac{qv}{2\pi a_0} \pi a_0^2 = \frac{qva_0}{2} \quad (1.1.4)$$

olur. Denk. 1.1.4  $m$  ile çarpılıp bölüldüğünde,

$$\mu_z = \frac{qmv a_0}{2m} \quad (1.1.5)$$

şeklinde olur.



**Şekil 1.1.1**  $a_0$  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.1.1.1 birlikte düzenlenirse,

$$\mu_z = \frac{q}{2m} L_z \quad (1.1.6)$$

şeklinde yazılabilir.  $\beta = \frac{q\hbar}{2m}$  tanımından yararlanarak Denk. 1.1.6,

$$\mu_z = \beta \frac{L_z}{\hbar} \quad (1.1.7)$$

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

$$L_z = M_\ell \hbar \quad (1.1.8)$$

dır. Burada  $M_\ell$ ,  $+\ell$  den  $-\ell$  ye kadar  $(2\ell+1)$  tane değer alır ve yörüngesel manyetik açısal kuantum sayısı olarak bilinir. Denk. 1.1.8, Denk. 1.1.7 de yerine yazılırsa,

$$\mu_z = \beta M_\ell \quad (1.1.9)$$

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 açılal momentumunun büyüklüğü,

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad (1.1.10)$$

olur. Spin açılal momentumunun  $z$  bileşeni de,

$$S_z = M_s \hbar \quad (1.1.11)$$

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

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g\beta\vec{S} \quad (1.1.12)$$

olur. Spin manyetik momentin  $z$  bileşeni ise,

$$\mu_{s_z} = -g\beta M_s \quad (1.1.13)$$

biçiminde olur. Burada  $M_s$  spin kuantum sayısı olup  $+S$  den  $-S$  ye kadar  $(2S+1)$  tane değer alır. Yörüngesel hareket içermeyen elektron spin açılal momentum durumunda  $g = 2$  olup, boyutsuzdur (Bransden ve ark., 1989). Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açılal momentumdan katkı gelir. *Landé*  $g$  faktörü veya spektroskopik yarıma faktörü olarak isimlendirilen  $g$ , bu katkıları içerir ve elektronun dolandığı elektronik yörünge hakkında bilgi verir.

Elektronun ve çekirdeğin manyetik momentleri için Denk.1.1.12, elektronun yükü  $-e$  ve çekirdeğin yükü  $+e$  olmak üzere,

$$\vec{\mu}_e = -g \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{S} = -g\beta\vec{S} \quad (1.1.14a)$$

$$\vec{\mu}_N = +g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \vec{I} = +g_N \beta_N \vec{I} \quad (1.1.14b)$$

biçiminde yazılabilir. Denk. 1.1.14a ve 1.1.14b eşitliklerinde,  $\vec{S}$  ve  $\vec{I}$  sırasıyla elektron ve çekirdeğin spin açılal momentum vektörleri,  $m_e$  ve  $m_p$  elektron ve protonun kütleleri,

$\beta$  ve  $\beta_N$  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.

### 1.1.2 Bir Dipolün Manyetik Alanda Kazandığı Enerji ve EPR Rezonans Koşulu

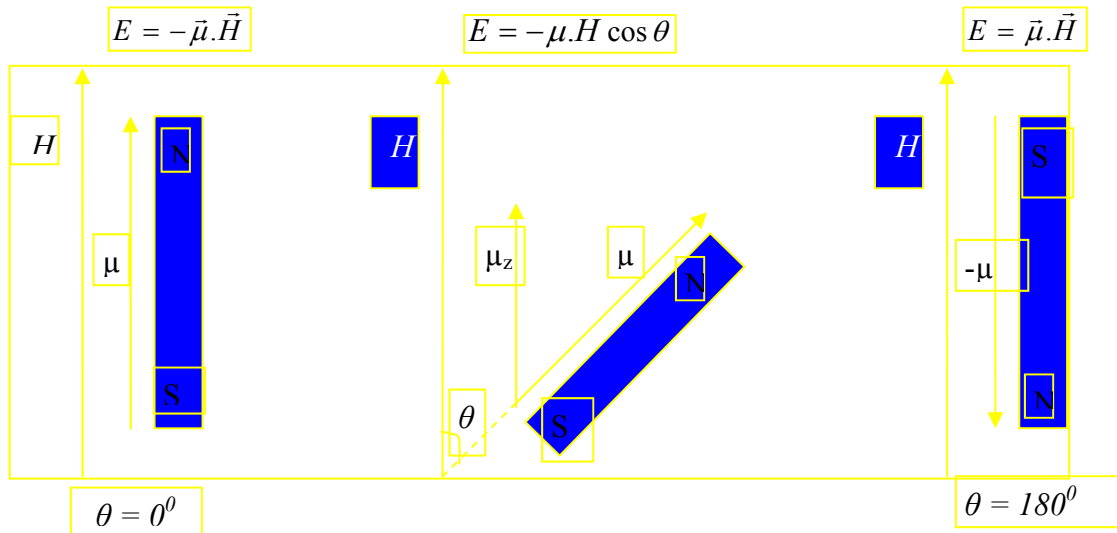
$\vec{H}$  şiddetinde bir manyetik alan içine manyetik dipol moment  $\vec{\mu}$  olan bir sistem konulduğunda, sisteme,

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1.1.15)$$

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

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (1.1.16)$$

şeklinindedir. Burada  $\theta$ , 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 1.1.2) (Wertz ve ark., 1972). Denk. 1.1.16 daki manyetik moment



**Şekil 1.1.2** Manyetik alan ve dipol momentleri arasında  $\theta$  açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik bir dipolün enerjisi.

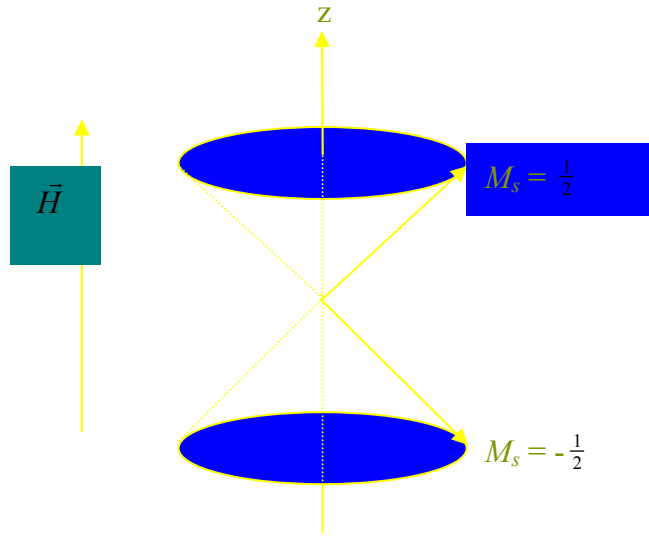
elektronun spininden ileri geliyorsa, Denk. 1.1.14a kullanılarak enerji,

$$E = -(-g\beta\vec{S}) \cdot \vec{H} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (1.1.17)$$

olur. Manyetik alan  $+z$  yönünde seçilirse yani  $\vec{H} = H_z \vec{k}$  durumunda, elektron spinini  $z$  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 1.1.3). Bu durumda Denk. 1.1.17

$$E_{m_s} = g\beta H_z S_z = g\beta H_z M_s \quad (1.1.18)$$

şeklinde yazılır.



**Şekil 1.1.3** 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;

$$E_{+1/2} = g\beta H_z (+\frac{1}{2}) = (+\frac{1}{2})g\beta H_z \quad (1.1.19a)$$

veya

$$E_{-1/2} = g\beta H_z (-\frac{1}{2}) = (-\frac{1}{2})g\beta H_z \quad (1.1.19b)$$

biçiminde elde edilir. Bu enerji seviyeleri manyetik alan uygulanmadan önce katmerlidir. Manyetik alan uygulandığında katmerlilik ortadan kalkar ve uygulanan



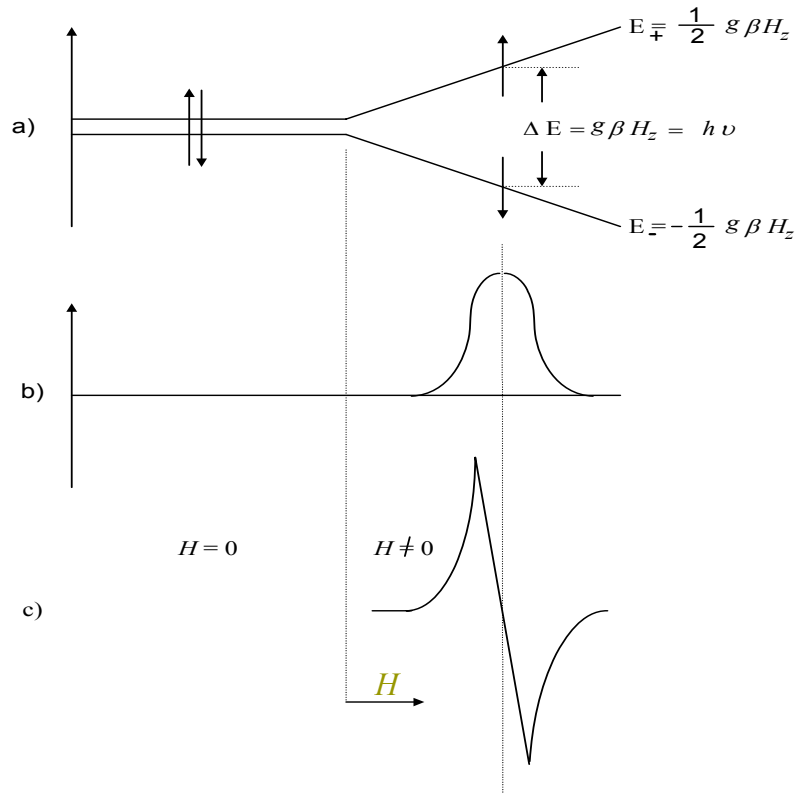
alanla orantılı olarak enerji seviyelerinin arası ayrılır. Denk. 1.1.19a ve 1.1.19b deki iki enerji seviyesi arasındaki fark,

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = \left(+\frac{1}{2}\right)g\beta H_z - \left(-\frac{1}{2}\right)g\beta H_z = g\beta H_z \quad (1.1.20)$$

olur (Atherton, 1973). Elektronu, bu seviyeler arası enerji farkına eşit,  $\Delta E = h\nu$  kadar enerji taşıyan bir elektromanyetik dalga (mikro dalga) gönderilirse,

$$h\nu = g\beta H_z \quad (1.1.21)$$

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 1.1.4) (Başkan, 2002). EPR geçişleri rezonans koşulunun sağlandığı  $H_z$  manyetik alanı ve  $\nu$  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 1.1.4** a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji seviyelerinin yarılması.

b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali,

c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.

## 1.2 Işınlamanın Madde Üzerine Etkisi

Paramanyetik özelliğe sahip olamayan (diamanyetik) maddeler, bir süre ışınlamaya tutulduktan sonra, yapılarında bir takım bozukluklar yani paramanyetik özellik gösteren radikal veya radikaller oluşabilir. Serbest radikaller, atomik ya da moleküler yörüngelerinden birisinde eşlenmemiş bir elektron içeren yüksek oranda reaktif (kararsız) kimyasal ürünlerdir (Southam ve ark., 1993). Aşırı reaktif olan bu maddeler diğer atom ve moleküllerle elektron alışverişine girerek, onların kimyasal yapılarını değiştirip kararsız bir atom haline getirme eğilimindedirler. Bu nedenle radikaller, başka moleküllerle birkaç mekanizma ile reaksiyona girerek onları da kararsız biçimde yapılar haline getirirler (Thomas, 1995). Karbon merkezli radikallerin DNA ile etkileşen reaktif türler olduğu bilinmektedir ( Augusto, 1993).

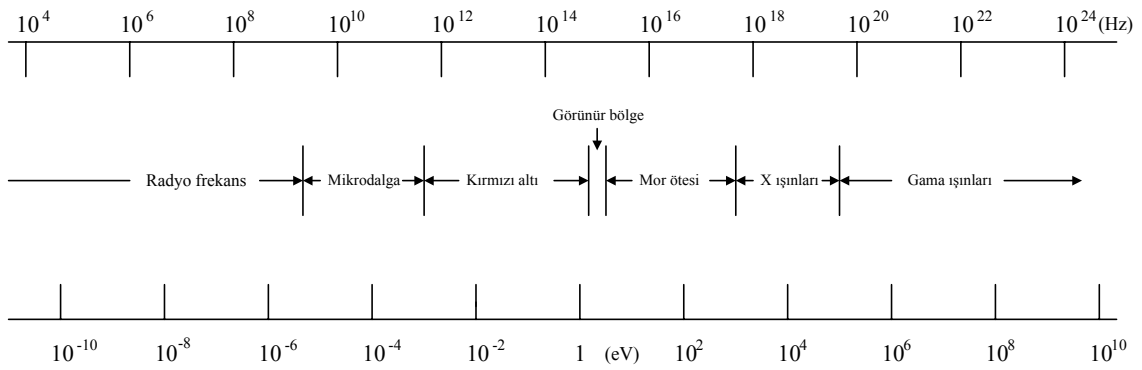
Vücutta doğal metabolik yollarla serbest radikaller oluşabilir. Organizmada serbest radikal oluşturan doğal olayların başlıcaları, mitokondrial elektron transferi, heksoz monofosfat yolu, ksenobiotiklerin metabolizması, biosentetik ve biokimyasal yıkım olaylarıdır (Fridowich, 1978; Öztürk ve ark., 2001). Ancak, karbon merkezli radikaller normal metabolizmada yüksek konsantrasyonlarda oluşmazlar (Augusto ve ark., 1992). Oksidatif stres ve karbonhidrat ya da amino asit metabolizmasını etkileyen genetik düzensizlikler gibi patolojik durumlarda oluşurlar (Çeken, 2005).

Serbest radikaller yaşam için gereklidir. Elektron transferi, enerji üretimi ve pek çok diğer metabolik işlevde temel oluşturur (Şentürk, 2004). Eğer serbest radikaller nötralize edilemezlerse vücutta ciddi hasarlara neden olabilirler. Radikallerin ömrü kısalttığı, kronik hastalıkların gelişmesine yol açtığı ve yaşlanma sürecinde çok büyük bir öneme sahip olduğu bilinmektedir (Aydın, 2006).

EPR de radikal çalışmalarında, radikal oluşumu için maddelerin ışınlanması işlemi vazgeçilmez yöntemlerin başında gelir. Çünkü ışınlamanın dışında radikal oluşumu nadirdir. İncelenecek örneklerin ışınlanmasında  $\gamma$ -ışınları, X-ışınları, UV-ışınları, yüksek enerjili  $\beta$  parçacıkları gibi elektromanyetik spektrumda yer alan ışınlar kullanılır (Şekil 1.2.1). Yapıda oluşan bozukluklar, kullanılan ışınların cinsi, ışınlama süresi, ışınlama dozu gibi faktörlere direkt bağlıdır.

Katı maddelerde ışınlama sonucu kimyasal bağlar kırılır. Bağların kırılması sonucu bazı atom veya atom grupları kristal örgü içinde bir bölgede tuzaklanabilir. Ayrıca ışınlama sonucu moleküller uyarılır veya iyonize olurlar. Tuzaklanan parçacıklar her zaman paramanyetik olmayabilir, sürüklendikleri bölgelerde yeni bağlar oluşturarak

paramanyetik özelliklerini kaybedebilirler. Bunların yanında ışınlama, kristal örgü bağlarını kopararak çatlaklar oluşturur ve bu çatlaklar arasında bir elektron, atom veya atom grubu tuzaklanabilir. Katı örgüler içinde tuzaklanan paramanyetik merkezler, sıcaklık ve basınç gibi çevre etkilerine bağlı olarak ya geri birleşerek yada başka bağlar oluşturmak suretiyle diyamanyetik hale dönerler (Tapramaz, 1991). Radikallerin yaşama süreleri çok kısa olabildiği gibi yıllarca da sürebilmektedir. Kısa ömürlü radikallerin EPR' de gözlenebilmesi için yerinde ışınlama işlemi (insitu, ışınlama esnasında spektrum kaydetme) yapılır.



**Şekil 1.2.1** Elektromanyetik spektrum.

Parçacıklarla ışınlamada, parçacıklar maddenin yüzeyine yakın katmanlarda durdurulduklarında bozukluklar maddenin yüzeyinde oluşur. Işınlama işleminde kullanılan parçacıklar da madde içinde ve madde ile etkileşerek yeni yapı ve bozukluklar oluşturabilirler. Yüksek enerjili fotonlarla ışınlamada ise, fotoelektrik etki, Compton etkisi ve elektron-pozitron çifti üretimi nedeniyle madde içinde saçılırlar (yönleri değişir), enerji kaybederler (frekansları azalır) veya şiddetlerini kaybederler (sayıları azalır). Yüksek enerjili fotonlarla ışınlamada bozukluk sadece yüzeyde değil, maddenin hemen hemen her bölgesinde oluşur. Ayrıca maddenin içine ilave parçacık sokulmadığından, maddenin doğal yapısı genellikle korunur. Bu nedenlerden dolayı fotonlar, yani  $\gamma$ -ışınları, X-ışınları, UV-ışınları ışınlama bozuklukları çalışmalarında özellikle tercih edilirler.

### 1.3 Spin Hamiltoniyeni

Spin Hamiltoniyeni, ilk olarak 1951 yılında Abraham ve Pryce tarafından kullanılmıştır (Birey, 1989). Denk. 1.1.21' 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,

$$\mathcal{H} = \beta\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I} + \lambda(r)\vec{L} \cdot \vec{S} + \dots \quad (1.3.1)$$

şeklindedir. Denk. 1.3.1 deki terimleri kısaca açıklayalım:

$H_1 = \beta\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$  : Dış manyetik alan ile elektron spini arasındaki **elektron Zeeman** etkileşme enerjisi,

$H_2 = -\beta_N \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{I}$  : Dış manyetik alan ile çekirdek spini arasındaki **çekirdek Zeeman** etkileşme enerjisi,

$H_3 = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$  : Elektron spini ile çekirdek spini arasındaki *aşırı ince yapı* etkileşme enerjisi,

$H_4 = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$  : İki veya daha fazla elektron spinleri arasındaki *ince yapı* etkileşme enerjisi,

$H_5 = \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I}$  : Çekirdek spinleri arasındaki **çekirdek kuadrupol** etkileşme enerjisi,

$H_6 = \lambda(r)\vec{L} \cdot \vec{S}$  : **Spin-yörünge** etkileşme enerjisini temsil ederler.

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 gözönüne alınır, diğerleri ihmal edilir. Bu seçim tamamen problemin niteliğine bağlıdır.

EPR spektroskopisinden elde edilen bilgiler, yukarıda belirtilen spin hamiltonienin de ki 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 (aşırı ince yapı veren çekirdek sayısı),
- d) çizgi şiddeti (rezonans çizgisi altında kalan alan)

gibi niceliklerdir.

### 1.3.1 Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmesi

Atomların çoğunda, elektronların yörünge hareketinden dolayı bir  $\vec{\mu}$  manyetik momentleri vardır. Bu durumdaki bir atoma bir  $\vec{H}$  dış manyetik alanı uygulanırsa, atomun enerji seviyelerinde  $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$  kadar bir değişme olur. Dış manyetik alan yardımı ile atomların spektrumlarının yarılması olayına **Zeeman Olayı** denir.

Elektron paramanyetik rezonansta  $g$  çarpanı, yerel alanla örneğe uygulanan  $H$  manyetik alanı arasındaki farkın bir ölçüsüdür. Bu nedenle paramanyetik moleküllerdeki çiftlenmemiş elektronun  $g$  çarpanı farklı olur. Bir serbest elektron için rezonans koşulu  $h\nu = g_e\beta H$  dır ve  $g_e=2$ 'dir. Bir radikal veya komplekste olduğu gibi bir ortamda elektron, uygulanan  $H$  alanından başka yerel alanlardan da etkilenmesi nedeniyle  $g$ -çarpanı spektroskopik yarıma çarpanı olur. 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 ait ise,  $g = g_j$  yani *Lande g çarpanı* olur.

Elektron Zeeman veya manyetik alan elektron spini etkileşim Hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H}_{SH} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} \quad (1.3.2)$$

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 bulunmuştur (Harriman, 1978).

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,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + \delta g_r \quad (1.3.3)$$

şeklinde verilir. Bu ifadeye  $S(S+1)=\vec{S}^2$  spin açısal momentum,  $L(L+1)=\vec{L}^2$  yörünge açısal momentum ve  $J(J+1)=\vec{J}^2$  toplam açısal momentum vektörlerinin  $\hbar^2$  biriminde karesidir (Mezbacher, 1970; Atherton, 1973).  $\delta g_r$  ise göreceli hareketten gelen düzeltme terimidir.

Denk. 1.3.2 deki spin Hamiltoniyenine yalnızca elektron-Zeeman teriminden değil, aynı zamanda spin-yörünge ve manyetik alan-yörünge etkileşmesinden katkı gelecek biçimde yeniden ele alınır,

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} \quad (1.3.4)$$

şeklinde yazılır. Burada  $g_e$  serbest elektronun *Lande-g faktörü* ve  $\lambda$  spin-yörünge etkileşme sabitidir. Üçüncü terim, manyetik alan-yörünge etkileşme terimidir ve geçiş elementleri dışında Hamiltoniyene dikkate değer bir katkı getirmez (Aydın, 2006).

### 1.3.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

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,

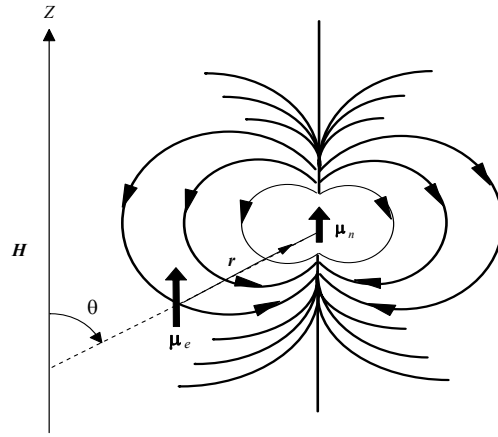
$$H_{et} = H + H_\zeta \quad (1.3.5)$$

olur. Burada  $H$ , dışardan uygulanan,  $H_\zeta$  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;

$$H_{yz} \propto \mu_{Nz} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (1.3.6)$$

olacaktır. Burada  $\mu_{Nz}$ , çekirdeğin manyetik momentinin  $z$  doğrultusundaki bileşeni,  $\theta$ ,  $z$ -ekseni ile çekirdek-elektron doğrultusu arasındaki açı ve  $r$  ise çekirdek ile elektron arasındaki uzaklıktır (Şekil 1.3.2). Şekildeki eğriler manyetik akı çizgileridir.



**Şekil 1.3.2** Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme.

Yerel manyetik alan, Denk.1.3.6'ya göre büyük ölçüde yönelime bağlıdır. Eğer elektron,  $s$  atomik yörüngesinde olduğu gibi, eşit yönelmelere sahip ise

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\phi} = 0 \quad (1.3.7)$$

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 alacaktır. Bunun sonucu olarak da elde edilen EPR rezonans çizgileri  $(2I + 1)$  tane çizgiye yarılacaktır.

### 1.3.3 İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi, iki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olduğundan, manyetik momentleri  $\mu_1$  ve  $\mu_2$  olan iki dipol gözönüne alınırsa; klasik elektromanyetik teoriye göre, bu manyetik momentlerden biri diğerinin bulunduğu yerde bir manyetik alan oluşturacaktır. Bu iki dipol arasındaki etkileşme Hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_1)(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_2) \quad (1.3.8)$$

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;

$$E_D = -\vec{H}_{\text{yerel}} \cdot \vec{\mu}_z \quad (1.3.9)$$

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

$$E_D = \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \mu_z \mu_z \quad (1.3.10)$$

olacaktır. Elektron üzerine yerel alanın katkısı  $\theta$  açısına bağlı olarak dış alana ilave veya fark şeklinde olabilir. Denk.1.3.9 '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  $\cos^2\theta$ 'nın ortalaması,



$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (1.3.11)$$

olur. Denk. 1.3.29 da bu değerler yerine yazılırsa  $H_{\text{yere}}l$  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

$$E_{\text{izotropik}} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \cdot \mu_e |\Psi_{(0)}|^2 \quad (1.3.12)$$

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

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} \quad \text{ve} \quad \vec{\mu} = -g\beta \vec{S} \quad (1.3.13)$$

$$\mathcal{H}_{si}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\Psi_{(0)}|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1.3.14)$$

olur. Sabitler  $a$  ile gösterilirse

$$\mathcal{H}_{si}^F = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1.3.15)$$

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 (Gordy, 1981).

### 1.3.5 Pertürbasyon Teorisi

Önceki kısımda incelediğimiz ince yapı etkileşmesini, temel Hamiltoniyen üzerine pertürbasyon terimi olarak dikkate alalım ve EPR spektrumlarına katkısını inceleyelim. Basitlik olması açısından hidrojen atomunu dikkate alalım. Hidrojen atomunda  $s$  yörüngesinde bulunduğundan  $g$  ve  $A$  izotropiktir (Aydın, 2006). Çekirdek ve elektron manyetik alan ile ayrı ayrı etkileşerek,

$$\mathcal{H}^o = g\beta HS_z - g_N \beta_N HI_z \quad (1.3.16)$$

Hamiltoniyenini oluştururlar. Elektron için  $M_s = 1/2$  durumunu  $|\alpha_e\rangle$ ,  $M_s = -1/2$  durumunu  $|\beta_e\rangle$  ve çekirdek için de  $M_I = 1/2$  durumunu  $|\alpha_N\rangle$ ,  $M_I = -1/2$  durumunu da  $|\beta_N\rangle$  ile gösterirse,  $\hbar$  cinsinden

$$\begin{aligned} S_z |\alpha_e\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_e\rangle & S_z |\beta_e\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_e\rangle \\ I_z |\alpha_N\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_N\rangle & I_z |\beta_N\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_N\rangle \end{aligned} \quad (1.3.17)$$

olur. Bu dalga fonksiyonları kullanılarak  $\mathcal{H}^o$  in öz fonksiyonları,  $\langle M_s, M_I \rangle$  bazında

$$\phi_1 = |\alpha_e \alpha_N\rangle, \quad \phi_2 = |\alpha_e \beta_N\rangle, \quad \phi_3 = |\beta_e \alpha_N\rangle, \quad \phi_4 = |\beta_e \beta_N\rangle \quad (1.3.18)$$

şeklinde oluşturulabilir. Başlangıçta (manyetik alan yok iken) bu dört durum katmerlidir. Uygulanan manyetik alının etkisiyle,  $\mathcal{H}^o$  Hamiltoniyeni ile temsil edilen enerji düzeyleri birbirinden ayrılacaktır, yani katmerli durum ortadan kalkacaktır. Denk.1.3.18 deki dalga fonksiyonlarının hepsi  $\mathcal{H}^o$  in öz fonksiyonlarıdır ve  $\mathcal{H}^o$  matrisi köşegendir. Örneğin,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^o |\alpha_e \beta_N\rangle &= (g\beta HS_z - g_N \beta_N HI_z) |\alpha_e \beta_N\rangle \\ &= g\beta HS_z |\alpha_e\rangle |\beta_N\rangle - g_N \beta_N H |\alpha_e\rangle I_z |\beta_N\rangle \\ &= \frac{1}{2} g\beta H |\alpha_e\rangle |\beta_N\rangle + \frac{1}{2} g_N \beta_N H |\alpha_e\rangle |\beta_N\rangle \\ &= \left( \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H \right) |\alpha_e \beta_N\rangle \end{aligned} \quad (1.3.19)$$

olur. Dört durumun enerji değerleri aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H & \phi_1 &= |\alpha_e\alpha_N\rangle \\
\varepsilon_2 &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H & \phi_2 &= |\alpha_e\beta_N\rangle \\
\varepsilon_3 &= -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H & \phi_3 &= |\beta_e\alpha_N\rangle \\
\varepsilon_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H & \phi_4 &= |\beta_e\beta_N\rangle
\end{aligned} \tag{1.3.20}$$

$\mathcal{H}^1$  pertürbasyon Hamiltoniyeni

$$\mathcal{H}^1 = a\vec{S}\cdot\vec{I} = a[S_z I_z + S_x I_x + S_y I_y] \tag{1.3.21}$$

olmak üzere toplam Hamiltoniyeni  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^o + \mathcal{H}^1$  olmak üzere temel durumlara birinci mertebe pertürbasyon katkısı hesaplanabilir. Denk. 1.3.18 deki dalga fonksiyonları için  $\mathcal{H}^1$  petürbe teriminin matrisi köşegendir ve Hamiltoniyende etkin olan terim,

$$\mathcal{H}^1 = aS_z I_z \tag{1.3.22}$$

dir. Diğer iki terimin elemanlarına katkısı sıfırdır. Bu dört durum için birinci mertebe pertürbasyonun katkısı

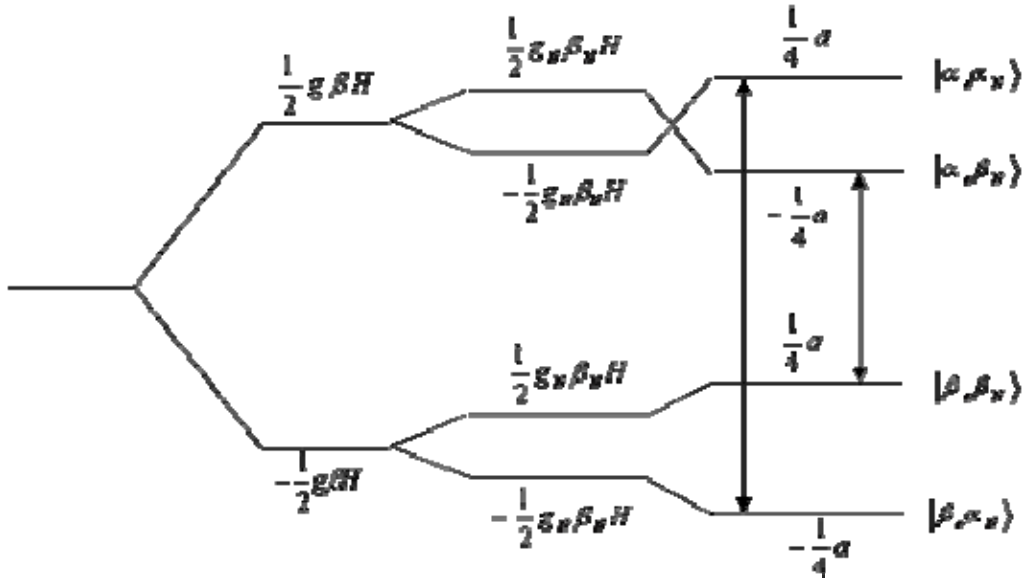
$$\begin{aligned}
\langle \alpha_e\alpha_N | aS_z I_z | \alpha_e\alpha_N \rangle &= \frac{1}{4}a, & \langle \alpha_e\beta_N | aS_z I_z | \alpha_e\beta_N \rangle &= -\frac{1}{4}a \\
\langle \beta_e\alpha_N | aS_z I_z | \beta_e\alpha_N \rangle &= -\frac{1}{4}a, & \langle \beta_e\beta_N | aS_z I_z | \beta_e\beta_N \rangle &= \frac{1}{4}a
\end{aligned} \tag{1.3.23}$$

olur. Bu durumda Denk.1.3.20 deki enerji düzeyleri,

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4} & \phi_1 &= |\alpha_e\alpha_N\rangle \\
\varepsilon_2 &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4} & \phi_2 &= |\alpha_e\beta_N\rangle \\
\varepsilon_3 &= -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4} & \phi_3 &= |\beta_e\alpha_N\rangle \\
\varepsilon_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4} & \phi_4 &= |\beta_e\beta_N\rangle
\end{aligned} \tag{1.3.24}$$

şeklinde olur. Bu sonuçların enerji diyagramı Şekil 1.3.3 te gösterilmiştir.

Sıfır Alan + Elektron Zeeman + Çekirdek Zeeman + Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi



Şekil 1.3.3 Hidrojen atomunun birinci merteye spin enerji düzeyleri ve izinli EPR geçişleri.

EPR de izinli geçişler için  $\Delta M_s = \pm 1$ ,  $\Delta M_l = 0$  olup alan taramalı bir spektrometrede gözlenen geçişler için,  $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$  olmak üzere

$$H_1 = H_0 + \frac{1}{2}a, \quad H_1 = H_0 - \frac{1}{2}a \quad (1.3.25)$$

alanlarında eşit şiddetli iki çizgi gözlenir.

Birinci merteye pertürbasyon teorisine göre dalga fonksiyonları ve ikinci merteye pertürbasyon teorisine göre enerjiler

$$\psi_n = \phi_n + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \mathcal{H}^1 | n \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n} \phi_m \quad (1.3.26)$$

$$E_n = \epsilon_n + \langle n | \mathcal{H}^1 | n \rangle - \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \mathcal{H}^1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}^1 | m \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n} \quad (1.3.27)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemlere göre Denk.1.3.21 deki terimlerden hepsi sıfırdan farklı olur. Bu nedenle Denk.1.3.21 deki ikinci ve üçüncü terimler de hesaplanmalıdır.

Elektron ve çekirdek için spin azaltma ve artırma işlemcileri,

$$S^- = S_x - iS_y, \quad S^+ = S_x + S_y \quad (1.3.28)$$

$$I^- = I_x - iI_y, \quad I^+ = I_x + iI_y$$

kullanıldığında,

$$a(S_x I_x + S_y I_y) = \frac{1}{2} a(S^+ I^- + S^- I^+) \quad (1.3.29)$$

olur. Denk. 1.3.18 kullanılırsa,

$$a\vec{S}\cdot\vec{I} = \frac{1}{4} a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_e \alpha_N \\ \alpha_e \beta_N \\ \beta_e \alpha_N \\ \beta_e \beta_N \end{bmatrix} \quad (1.3.30)$$

bulunur. Denk. 1.3.26 ve 1.3.27 kullanılarak birinci mertebeli dalga fonksiyonları,

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \phi_1 \\ \psi_2 &= \phi_2 + \frac{a}{2(g\beta H + g_N \beta_N H)} \phi_3 \\ \psi_3 &= \phi_3 + \frac{a}{2(g\beta H + g_N \beta_N H)} \phi_2 \\ \psi_4 &= \phi_4 \end{aligned} \quad (1.3.31)$$

ikinci mertebeli enerjileri,

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H \\ E_2 &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a + \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N \beta_N H)} \\ E_3 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a - \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N \beta_N H)} \\ E_4 &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H \end{aligned} \quad (1.3.32)$$

şeklinde bulunur. Bu sonuçlar enerji diyagramı biçiminde Şekil 1.3.4 te görülmektedir (Carington ve ark., 1969).  $\Delta_1 = g\beta H + g_N \beta_N H$  ve  $\Delta_{21} = g\beta H - g_N \beta_N H$  alınarak Denk.1.3.30 matrisine benzer şekilde,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1 = g\beta H S_z - g_N \beta_N H I_z + a\vec{S}\cdot\vec{I} \quad (1.3.33)$$

Hamiltoniyenine ait seküler determinanı,

$$\begin{array}{c}
\langle \alpha\alpha | \\
\langle \alpha\beta | \\
\langle \beta\alpha | \\
\langle \beta\beta |
\end{array}
\begin{array}{cccc}
|\alpha\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle
\end{array}
\begin{array}{c}
\left| \begin{array}{cccc}
\frac{1}{2}\Delta_2 + \frac{1}{4}a - E & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{4}a - E & \frac{1}{2}a & 0 \\
0 & \frac{1}{2}a & -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{4}a - E & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\Delta_2 + \frac{1}{4}a - E
\end{array} \right|
\end{array}
\quad (1.3.34)$$

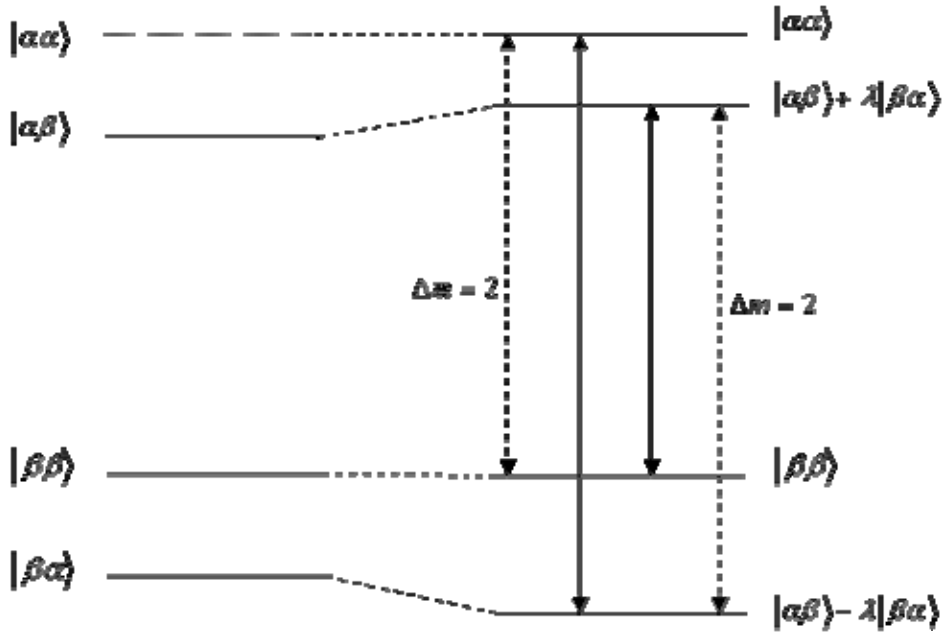
biçiminde elde edilir. Bu seküler determinantın çözümünden enerji özdeğerleri

$$\begin{aligned}
E_1 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a \\
E_{2,3} &= -\frac{1}{4}a \mp \frac{1}{2}(g\beta H + g_N\beta_N H) + \sqrt{1 - \frac{a^2}{(g\beta H + g_N\beta_N H)^2}} \\
E_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a
\end{aligned}
\quad (1.3.35)$$

bulunur. Bu denklemlerde  $a \ll (g\beta H + g_N\beta_N H)$  olduğu kabul edilir ve karekök içindeki ifade seriye açılırsa,  $E_{2,3}$  enerjileri için seri açılımından elde edilecek ilk terim Denk.1.3.24 e (birinci mertebe pertürbasyona) götürür. Şekil 1.3.4 deki düşey sürekli çizgiler birinci mertebe izinli geçişler, kesikli çizgiler ise birinci mertebeye göre yasak geçişlerdir. Yasak geçişler için seçim kuralı  $\Delta M_s = \pm 1$  ve  $\Delta M_I = \pm 1$  olup, çizgilerin şiddet dağılımları  $\lambda = a / (g\beta H + g_N\beta_N H)$  teriminin büyüklüğüne bağlı olarak ortaya çıkar. Pertürbasyon teorisi spini  $I > 1/2$  olan çekirdeklere de uygulanabilir. Teori genel durumlara uygulandığında izinli EPR geçişleri, birinci mertebe dikkate alındığında, manyetik alana göre,

$$H = H_0 - M_I a, \quad M_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I \quad (1.3.36)$$

Şeklinde eşit aralıklı  $2I + 1$  tane çizgi verir. İkinci mertebe pertürbasyon durumunda da izinli geçişlerin sayısı aynı olmakla birlikte çizgiler arası uzaklık,  $M_I$  nın pozitif değerlerinden, negatif değerlerine gittikçe azalır. Bundan dolayı ikinci mertebe düzeltmenin gerekli olup olmadığı kolayca anlaşılabilir.



Şekil 1.3.4 Hidrojen atomunun ikinci mertebe aşırı ince yapı enerji düzeyleri. Sürekli düşey oklar izinli, kesikli oklar yasak EPR geçişlerini gösterir.

### 1.3.6 Birinci Mertebe EPR Spektrumu

Bir atom üstüne (örneğin hidrojen atomu)  $2H_i = \cos \omega t$  şiddetinde titreşen bir manyetik alan etki ettiği kabul edilir ve açısal frekans  $\omega$ , rezonansı sağlarsa birkaç çeşit spin geçişi oluşturabilir. Sadece elektron spinlerinin değiştiği,  $\alpha_e \alpha_N \rightarrow \beta_e \alpha_N$ , geçişler EPR geçişleri olarak isimlendirilir. Tek başına çekirdek spinin değişimini kapsayan  $\alpha_e \alpha_N \rightarrow \alpha_e \beta_N$  geçişi ise NMR geçişleridir. Son olarak her iki spinin de değiştiği üçüncü  $\alpha_e \beta_N \rightarrow \beta_e \alpha_N$  geçişi ise çok düşük olasılığa sahiptir ve “yasak geçiş” olarak bilinir.

$z$ -doğrultusu boyunca titreşen bir  $H_1$  alanı sadece spin sisteminin enerji düzeylerini değiştirir ve enerji soğrulmasına sebep olmaz. Bu yüzden, bu alan  $H$  sabit alanındaki atoma  $x$ -yönünde uygulanmalıdır. Netice olarak bir atom üstüne uygulanan zamana bağlı pertürbasyon

$$\begin{aligned} V(t) &= 2(g\beta H_1 S_x - g_N \beta_N H_1 I_x) \cos \omega t \\ &= 2V \cos \omega t \end{aligned} \quad (1.3.37)$$

dir ve  $n$  durumundan  $m$  durumuna geçiş olasılığı,

$$P_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | V | m \rangle|^2 \delta(\omega_m - \omega) \quad (1.3.38)$$

biçiminde olur. Böylece problem, her bir durum çiftinin arasında  $V$  matris elemanın olup olmadığına indirgenir.

Elektron spin rezonans geçişleri,  $H_1$ 'in elektron spinleri üstüne etkisiyle oluşturulduğundan Denk. 1.3.37 deki çekirdek spin işlemcisi hesaba katılmayabilir ve Denk.1.3.38 yeniden yazılırsa

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} g^2 \beta^2 H_1^2 |\langle n | S_x | m \rangle|^2 \delta(\omega_m - \omega) \quad (1.3.39)$$

elde edilir. Artırma eksiltme işlemcileri cinsinden  $S_x = \frac{1}{2}(S^+ + S^-)$  işlemcisi kullanılarak tipik bir matris elemanı

$$\begin{aligned} \langle \alpha_e \alpha_N | S_x | \beta_e \alpha_N \rangle &= \langle \alpha_e | \frac{1}{2}(S^+ + S^-) | \beta_e \rangle \langle \alpha_N | \alpha_N \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \alpha_e | S^+ | \beta_e \rangle \\ &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.3.40)$$

şeklinde hesaplanabilir. Öylece olasılığı aşağıdaki ifadeye eşit olur.

$$P = \frac{\pi}{2\hbar} g^2 \beta^2 H_1^2 \delta(\omega_m - \omega) \quad (1.3.41)$$

Burada  $S_x$  işlemcisinin sadece elektron spinini etkilemesinden dolayı Denk.1.3.39 daki çekirdek spini kısmı atılabilir. Ortogonalite bağıntıları  $\langle \alpha_N | \alpha_N \rangle = \langle \beta_N | \beta_N \rangle = 1$  ve  $\langle \alpha_N | \beta_N \rangle = \langle \beta_N | \alpha_N \rangle = 0$  olması, çekirdek spininin  $S_x$  tarafından değiştirilemez olduğunu gösterir. Bu safhada  $g\beta/\hbar$  yerine jromanyetik oran  $\gamma$  yı yerleştirmek Denk.1.3.41 i basitleştireceği için daha yararlıdır. Aynı şekilde  $\delta$  fonksiyonu yerine de genel çizgi şekli fonksiyonu  $g(\omega)$  yazılırsa, olasılık böylelikle

$$P = \frac{\pi}{2\hbar} \gamma^2 H_1^2 g(\omega), \quad (\phi_1 \rightarrow \phi_3) \quad (1.3.42)$$

olur. Diğer EPR geçişi ise  $(\phi_2 \rightarrow \phi_4)$  olacaktır.  $S_x$  in gerekli matris elemanı Denk.1.3.40 ile aynı değerdedir.  $S_x$  in diğer matris elemanları sıfırdır ve bunlara karşılık gelen geçişler EPR de yasak geçiş olarak bilini. İzinli EPR geçişlerinin kuantum sayıları  $\Delta M_s = \pm 1$  ve  $\Delta M_l = 0$  seçim kurallarına uyar.

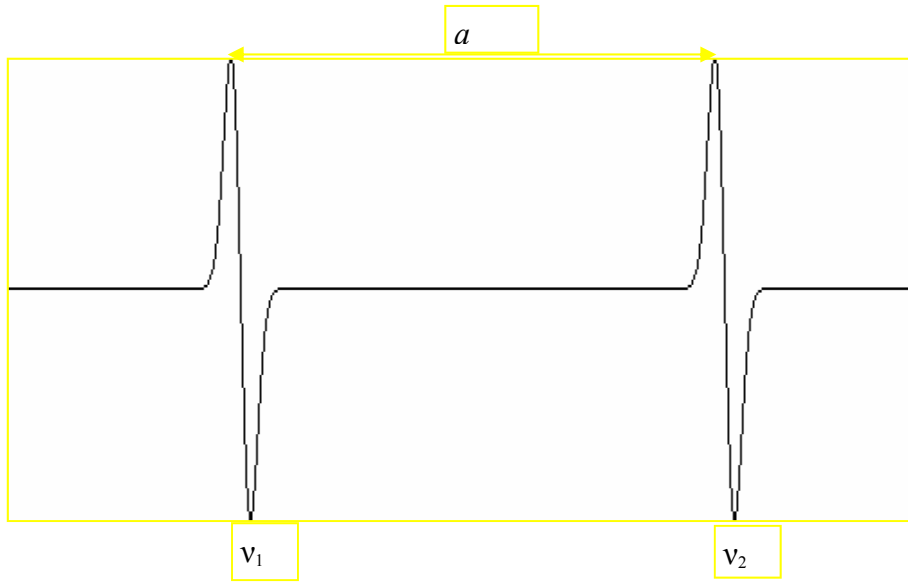
$(\phi_1 \rightarrow \phi_3)$  ve  $(\phi_2 \rightarrow \phi_4)$  geçişleri eşit olasılığa sahiptir ve bu nedenle şiddetleri de eşit olur (termal nüfus farklarından gelen küçük katkılar ihmal edilir). Geçişlere karşılık gelen frekanslar



$$\begin{aligned}
h\nu_1 &= \left(\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a\right) \\
&= g\beta H + \frac{1}{2}a
\end{aligned} \tag{1.3.43}$$

$$\begin{aligned}
h\nu_2 &= \left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a\right) \\
&= g\beta H - \frac{1}{2}a
\end{aligned} \tag{1.3.44}$$

dir. Bu geçişler Şekil 1.3.5 te gösterilmiştir (Aydın, 2006). Böylece birinci merteye EPR spektrumunun  $a$  ile birbirinden ayrılmış iki tane eş şiddetli çizgiden oluştuğu görülür.



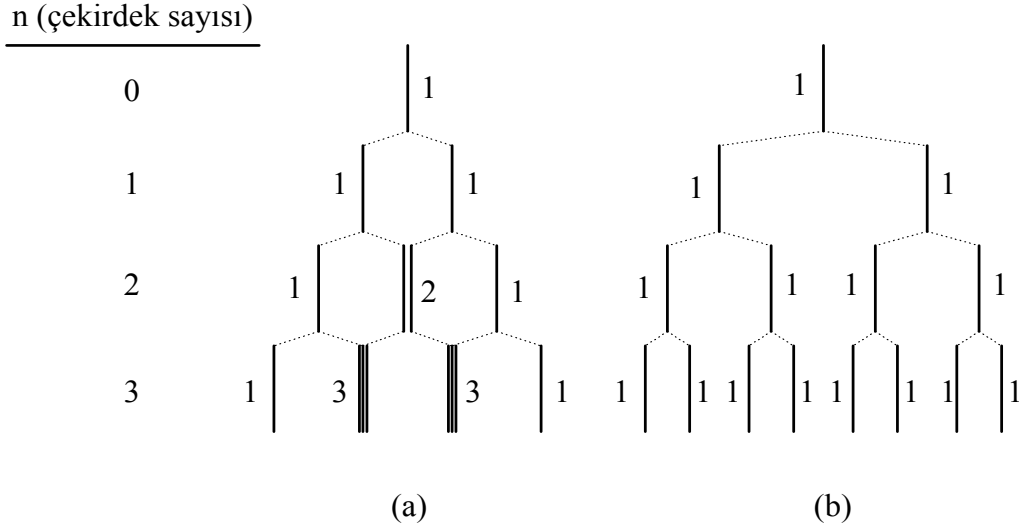
**Şekil 1.3.5**  $S=1/2$  ve  $I=1/2$  olan bir sistemin birinci merteye EPR spektrumu. Çizgiler soğurma eğrisinin birinci türevidir.

### 1.3.7. EPR’de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları

EPR de izinli geçişler dikkate alındığında, eşlenmemiş elektron çekirdek spinini  $I$  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,

$$(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)\dots\dots\dots(2n_NI_N+1) \tag{1.3.45}$$

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 Tablo 1.3.1 de verilmiştir.



**Şekil 1.3.6** 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 1.3.1** 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 10 6 3 1	10
"	4	1 4 10 20 31 40 44 40 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	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 1	8
"	2	1 2 3 4 5 6 7 8 7 6 5 4 3 2 1	14

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Amino asitleri yüksek enerjili ışınlamaya maruz bırakarak oluşan radikaller üzerine yapılan ilk çalışmada, Ghosh ve arkadaşları glisin tek kristallerini gama ışınları ile ışınlamışlar ve EPR spektrumlarını oda sıcaklığında kaydetmişlerdir (Ghosh ve ark., 1959). Spektrumların analizinden, ışınlama sonucu yapıda oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez  $\text{NH}_3^+ \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{COO}^-$  radikaline atfedilmiş ve eşlenmemiş elektronun azot çekirdeği ve azota bağlı özdeş üç proton ile izotropik olarak,  $\alpha$  protonu ile anizotropik olarak etkileştiğini tespit etmişlerdir. İzotropik aşırı ince yapı (a.i.y.) sabitlerini,  $a_N = 3.5 \text{ G}$ ,  $a_{\text{NH}} = 18.9 \text{ G}$ ,  $a_\alpha = 26.8 \text{ G}$  olarak hesaplamışlardır.

Bir başka çalışmada, McConnell ve arkadaşları, malonik asit tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan bozukluğu EPR tekniği ile incelemişlerdir (McConnell ve ark., 1960). EPR spektrumlarının ölçümü yardımıyla, ışınlama sonucu yapıda oluşan radikalin kimliğini  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$  şeklinde ifade etmişlerdir. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ile etkileşiminin anizotropik olduğunu ve izotropik aşırı ince yapı sabitini  $a = 22.5 \text{ G}$  olarak ölçmüşlerdir. Radikalin  $g$  değerinin çok az anizotropik olduğu görülmüş ve  $g_{or} = 2.0031$  olarak bulunmuştur. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  karbon atomu üzerindeki spin yoğunluğu,  $a_\alpha = Q\rho_\alpha$  denkleminde  $Q = 22.5 \text{ G}$  ve buradan spin yoğunluğunu  $\rho_\alpha \approx 1$  olarak bulmuşlardır.

Heller ve arkadaşları, yaptıkları araştırmada,  $\beta$ -süksinik asidin tek kristallerini X-ışınlarıyla ışınlamışlar ve ışınlama sonucu yapıda oluştuğu düşünülen radikali  $\text{HOOCCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  olarak tespit etmişlerdir (Heller ve ark., 1960). Radikaldeki metilen protonlarının özdeş olmadığını, bunların a.i.y sabitinin yaklaşık izotropik olduğunu ve 28.6-35.7 G arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Eşlenmemiş elektron ile  $\alpha$  protonunun anizotropik olarak etkileştiğini ve izotropik aşırı ince yapı sabitini  $a_\alpha = 25.7 \text{ G}$  olarak hesaplamışlardır.

Bir başka çalışmada (Morton ve ark., 1961), gama ışınları ile ışınlanmış L-alaninin tek kristalleri EPR tekniğiyle incelenmiştir. Spektrumların incelenmesinden yapıda oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCCOOH}$  radikaline atfedilmiş. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ile anizotropik, metil protonları ile yaklaşık izotropik etkileştiği ve izotropik a.i.y sabitleri,  $a_\alpha = 19.6 \text{ G}$  ve  $a_{\text{CH}_3} = 25.1 \text{ G}$  olarak hesaplanmıştır.

Horsfield ve arkadaşları L- $\alpha$ -alanin tek kristallerini gama ışınlarıyla ışınlamaya 77 K de EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir (Horsfield ve ark., 1961-a). Spektrumların 1:1:2:2:1:1:1:1:2:2:1:1 şiddet dağılımına sahip on iki çizgiden oluştuğunu görmüşler ve ışınlama sonucu oluştuğu düşünülen radikalın  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  olduğunu düşünmüşlerdir. Metil protonlarının manyetik olarak özdeş olmadığını belirlemişler ve izotropik a.i.y. sabitlerini  $a_\beta^{(1)} = 42.8$  G,  $a_\beta^{(2)} = 27.1$  G,  $a_\beta^{(3)} = 5$  G ve  $\alpha$  protonunun izotropik a.i.y. sabitini  $a_\alpha = 22.1$  G olarak ölçmüşlerdir. 100 K ve 200 K de yapılan çalışmada L- $\alpha$ -alanin tek kristallerinde benzer radikal gözlenmiştir (Horsfield ve ark., 1962).

Bir başka çalışmada,  $\alpha$ -amino izobutrik asitin tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan bozukluklar EPR tekniği ile incelenmiştir (Horsfield ve ark., 1961-b). Işınlama sonucu yapıda oluşan bozukluk  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOH}$  radikaline atfedilmiştir. Eşlenmemiş elektronun metil grubundaki altı özdeş proton ile yaklaşık izotropik olarak etkileştiği ve a.i.y. sabiti  $a_{\text{CH}_3} = 23.4$  G olarak bulunmuştur. Ayrıca, radikalın  $g$  değerinin çok az anizotropiklik gösterdiği belirlenmiş ve  $g_{\text{ort}} = 2.0029$  olarak hesaplanmıştır.

Başka bir çalışmada, X- ışınları ile ışınlanan DL- valine, D-valine ve L-valine tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezler EPR tekniğiyle incelenmiştir (Shields ve ark., 1967). Işınlama sonucu yapıda oluşan radikalın kimliği  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}^+(\text{NH}_3)\text{COO}^-$  olarak belirlenmiştir. Metil grubunun a.i.y. sabitinin yaklaşık izotropik olduğunu ve değerinin 22.4-24.4 G arasında değiştiğini ölçmüşlerdir. Azot çekirdeğinin a.i.y. sabitinin ve  $g$  değerinin oldukça az anizotropik özellik gösterdiğini ve izotropik değerlerini  $a_N = 7.7$  G,  $g_{\text{or}} = 2.0032$  olarak hesaplamışlardır.

Sinclair ve arkadaşlarının yapmış olduğu araştırmada, L-alanin tek kristalleri X- ışınlarıyla ışınlanmış ve yapıda oluşan paramanyetik merkez düşük sıcaklıkta ve oda sıcaklığında EPR spektrometresiyle incelenmiştir (Sinclair ve ark., 1967). Spektrumların analizinden ışınlama sonucu yapıda oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez,  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  radikaline atfedilmiştir. Düşük sıcaklıkta eşlenmemiş elektronun bir  $\alpha$  protonu ile anizotropik, bir metil protonu ile izotropik etkileştiğini belirlemişler ve izotropik a.i.y. sabitlerini  $a_\alpha = 15.1$  G ve  $a_\beta^{(1)} = 18.8$  G olarak ölçmüşlerdir. Oda sıcaklığında ise  $\alpha$  protonun a.i.y. sabitinin anizotropik özellik gösterdiği, metil protonlarının a.i.y. sabitinin izotropik olduğu görülmüş ve izotropik değerleri  $a_\alpha = 19.0$  G,  $a_\beta = 25.8$  G olarak hesaplamışlardır.

Ogawa ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada, glutamik asit ve glutamik asit hidrojen klorürün tek kristallerini gama ışınları ile ışınlamışlar ve 77-300 K arasında değişen sıcaklıklarda EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir (Ogawa ve ark., 1980). 77 K de alınan spektrumların ölçümlerinden ışınlama sonucu oluşan radikalın  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\dot{\text{C}}\bar{\text{O}}\text{OH}$  olduğu düşünülmüş ve izotropik a.i.y. sabiti  $a_\beta = 8.5$  G olarak ölçülmüştür. 140 ve 170 K de alınan spektrumların incelenmesi sonucunda ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkez  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  veya  $\text{HOOC}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$  radikalleri olarak düşünülmüştür. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ile anizotropik,  $\beta^{(1)}$  ve  $\beta^{(2)}$  protonları ile izotropik etkileştiğini belirlemişler ve izotropik a.i.y. sabitlerini  $a_\alpha = 23.3$  G,  $a_\beta^{(1)} = 45.8$  G,  $a_\beta^{(2)} = 23.9$  G olarak ölçülmüştür. 200 K de alınan spektrumların ölçümlerinden ışınlama sonucu oluşan radikalın  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$  olduğu belirlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\beta^{(1)}$  ve  $\beta^{(2)}$  protonları ile anizotropik etkileştiğini belirlenmiş ve izotropik a.i.y. sabitlerini  $a_\beta^{(1)} = 28.1$  G,  $a_\beta^{(2)} = 20.2$  G olarak ölçmüşlerdir. 300 K de alınan spektrumların ölçümlerinden, ışınlama sonucu oluşan radikal  $\text{HOOC}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$  olarak belirlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ile anizotropik,  $\beta$  protonları ile izotropik etkileştiğini belirlemiş ve izotropik a.i.y. sabitleri  $a_\alpha = 22.0$  G,  $a_\beta^{(1)} = 26.0$  G,  $a_\beta^{(2)} = 5.0$  G olarak ölçülmüştür.

Başka bir çalışmada,  $\text{Al}_6\text{O}_4(\text{OH})_{10}(\text{Leucine})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nun sulu çözeltileri X-ışınlarına maruz bırakılmış, 77 K de ve oda sıcaklığında spektrumları alınmıştır (Laslo ve ark., 1991). Işınlama sonucu oluşan radikali  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CHNH}_3^+\text{COO}^-$  olarak belirlemişlerdir. Eşlenmemiş elektronun yedi özdeş  $\beta^{(1)}$  proton ve özdeş olmayan bir  $\beta^{(2)}$  protonu ile etkileştiği gözlenmiş ve a.i.y. sabitleri  $a_\beta^{(1)} = 23.0$  G,  $a_\beta^{(2)} = 7.0$  G ve  $g = 2.0034$  olarak hesaplanmıştır.

Başka bir çalışmada N-asetil-L-glutamik asit, L-glutamik asit ve DL- glutamik asit hidrojen klorürün tek kristalleri gama ışınları ile ışınlanmış ve EPR spektrumları 100 ve 300 K de kaydedilmiştir (Zengin ve ark., 1996). 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,  $a_H = 89.0$  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,  $\dot{C}H$  (I) ve  $\dot{N}H_2$  (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.

Köksal ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $N_\alpha$ -asetil-L-glutamik asit (NALGA) ve  $N_\alpha$ -asetil-L-glutaminenin (NALG) tek kristallerini gama ışınları ile ışınlamışlar ve oda sıcaklığında paramanyetik özelliğini EPR tekniği ile incelemişlerdir (Köksal ve ark., 1997). Spektrumların analizinden, ışınlama sonucu NALGA'nın yapısında oluşan bozukluk  $HOOCCH_2CH_2\dot{C}(NHCOCH_3)COOH$  radikaline atfedilmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\beta$  protonlarından biri ve azot çekirdeği ile anizotropik olarak etkileştiğini tespit etmişler ve izotropik a.i.y. sabitlerini  $a_\beta^{(I)} = 36.5$  G,  $a_N = 5.6$  G, ve  $g = 2.0016$  olarak hesaplamışlardır. NALG'nin yapısında olduğu düşünülen radikali,  $NH_2COCH_2\dot{C}(NHCOCH_3)COOH$  (I) ve  $NH_2COCH_2CH_2CH(NHCOCH_3)\dot{C}\bar{O}OH$  (II) radikallerine atfetmişlerdir. (I) Radikalinde eşlenmemiş elektronun N çekirdeği ile anizotropik,  $\beta$  protonlarından birisi ile izotropik olarak etkileştiğini belirlemişler ve anizotropik a.i.y. sabitlerini  $a_\beta^{(I)} = 40.0$  G,  $a_N = 11.0$  G, ve  $g = 1.9910$  olarak hesaplamışlardır. (II) Radikalinde eşlenmemiş elektronun komşu karbona bağlı bir proton ile etkileştiğini belirlemişler ve a.i.y. sabitinin  $a_\beta^{(I)} = 3.0-6.0$  G arasında değiştiğini belirlemişler ve  $g = 1.9880$  olarak hesaplamışlardır.

Osmanoğlu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, 2,2 dimetil süksinik asidin tek kristallerini gama ışınları ile ışınlamış ve oda sıcaklığında EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir (Osmanoğlu ve ark., 2002). Spektrumların analizinden yapıda olduğu düşünülen bozukluğu,  $\dot{C}HCH_2$  radikaline atfetmişlerdir. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ile anizotropik,  $\beta$  protonları ile izotropik etkileştiğini ve izotropik a.i.y. sabitlerini  $a_\alpha = 24.4$  G,  $a_\beta = 8.2$  G, olarak hesaplamışlardır. Ayrıca radikalın  $g$  değerinin anizotropik özellik gösterdiğini ve izotropik değerini  $g = 1.9971$  olarak belirlemişlerdir.

Bir başka çalışmada  $N_\alpha$ -asetil-L-histidin monohidrat tek kristalleri gama ışınları ile ışınlamış ve yapıda meydana gelen bozukluklar EPR tekniği ile incelenmiştir (Kent ve ark., 2003). Spektrumların analizinden yapıda oluşan bozukluk  $R_1-\dot{N}H$  (I),  $R_2-N\dot{C}H$  (II) ve  $C_2H_2\dot{C}H_2$  (III) radikallerine atfedilmiştir. Üç radikalın de a.i.y. sabitleri ve

$g$  değerleri hemen hemen izotropik bulunmuş ve (I) radikali için  $a_H = 130.0$  G,  $a_N = 10.0$  G ve  $g = 2.0045$ ; (II) radikali için  $a_H = 90.0$  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- $\beta$ -metil kolin klorürün toz kristallerini gama ışınları ile ışınlamışlar ve oda sıcaklığında EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir (Osmanoğlu ve ark., 2003-a). Işınlama sonucu her iki maddede benzer radikalin,  $[\text{Me}_3\text{N}\dot{\text{C}}\text{MeCH}_2\text{OCOMe}]\text{Cl}$  olduğu belirlenmiş. Aşırı ince yapı sabitleri  $a_{\text{CH}_3} = 23.0$  G,  $a_{\text{CH}} = 21.0$  G,  $a_N = 9.6$  G ve  $g = 2.0048$  olarak ölçülmüştür.

Başkan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada,  $\text{N}_\alpha$ -monoklorasetil- $\alpha$ -aminoizobütirik asit tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezi EPR tekniği ile incelemişlerdir (Başkan ve ark., 2004). Spektrumların incelenmesinden ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen radikalin 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. Radikalin  $g$  değerinde anizotropik özellik sergilediğini ve ortalama değerini  $g = 2.0085$  olarak belirlemişlerdir.

Başka bir çalışmada, L-glutamine hidrojen klorür ve N-karbamil L-glutamik asit tek kristalleri gama ışınları ile ışınlanmış ve yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkezde sıcaklığında EPR tekniği ile incelenmiştir (Osmanoğlu ve ark., 2005-a). Spektrumların analizinden L-glutamine hidrojen klorür tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkez  $\dot{\text{C}}\text{H}$  (I) ve  $\text{H}_2$  (II) radikallerine atfedilmiştir. (I) Radikalinde  $\alpha$  protonun a.i.y. sabitinin ve  $g$  değerinin az anizotropik değiştiği tesbit edilmiş ve izotropik değerleri  $a = 86.0$  G,  $g = 20037$  olarak hesaplanmıştır. (II) Radikalinde özdeş iki hidrojen protonunun a.i.y. sabitinin çok az anizotropik değiştiği, N çekirdeğinin a.i.y. sabitinin izotropik olduğu belirlenmiş ve  $a_H = 8.2$  G,  $a_N = 20.4$  G ve  $g = 20037$  ölçülmüştür. N-karbamil L-glutamik asit tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan radikali  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{NHCONH}_2)\text{COOH}$  olarak tespit edilmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\beta$  protonlarından biri ile ve N çekirdeği ile izotropik etkileştiğini, izotropik değerlerini  $a_\beta = 27.6$  G,  $a_N = 4.1$  G ve  $g = 20036$  olarak belirlenmiştir.



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 EPR Spektrometresi

Bir EPR spektrometresi  $h\nu = g\beta H$  koşulunu sağlayacak şekilde tasarlanmış olmalıdır. EPR geçişleri 3-40 GHz arası mikrodalga frekanslarında olduğundan manyetik alanında 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 3.1.1

**Tablo 3.1.1** 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 3.1.1. 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  $P_\delta$  gücü gönderilmek isteniyorsa,

$$dB = 10 \log_{10} \frac{P_K}{P_\delta} \quad (3.1.1)$$

olur.

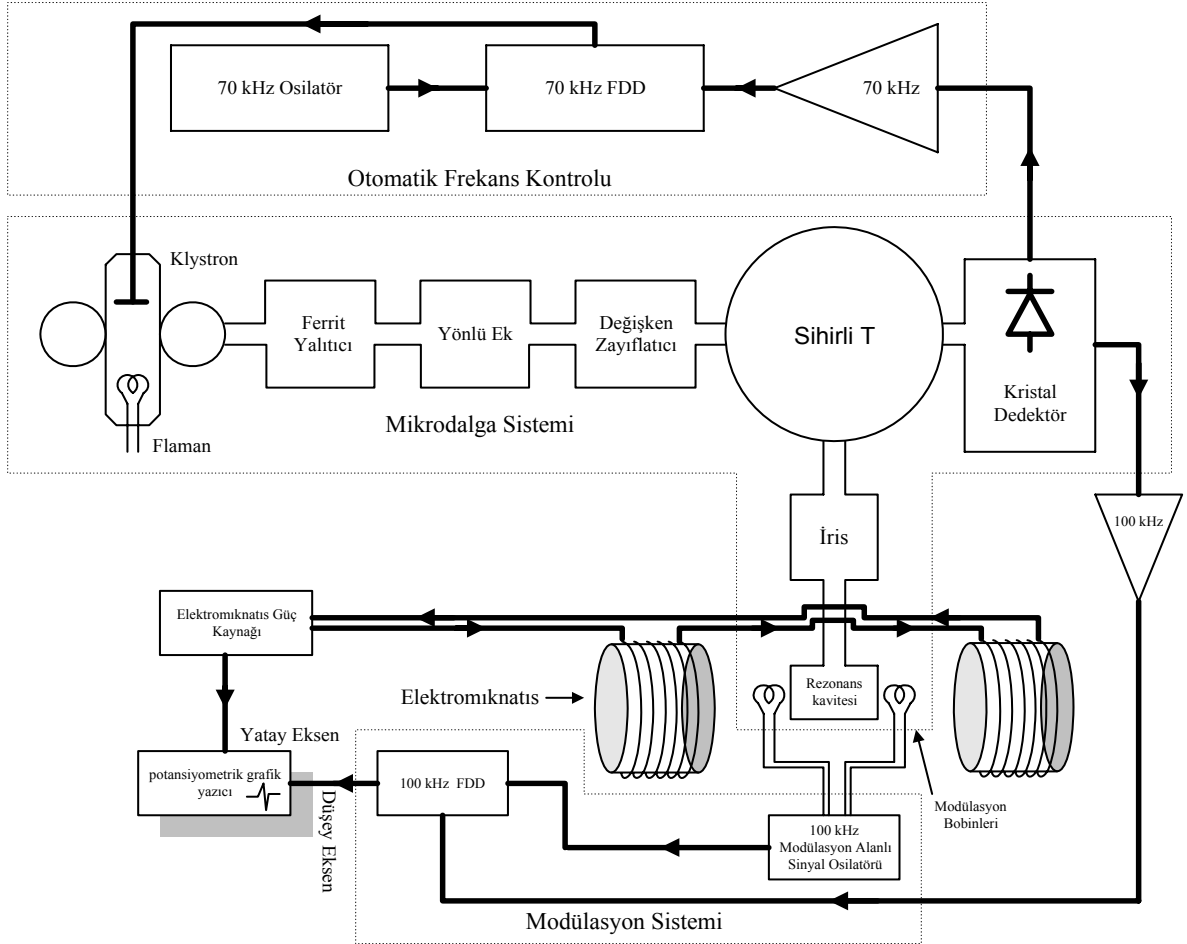
**Sihirli T veya dalga döndürücü;** klystrondan gelen mikrodalğanın kaviteye yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra geri dönen dalğanın da algılayıcıya doğru yönelmesini sağlar.

**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 iletkenden yapılmalıdır. Kavitenin verimini gösteren kalite çarpanı  $Q$ ,

$$Q = \frac{2\pi(\text{Kavite içinde maksimum mikrodalga gücü})}{(\text{Dönü başaşı kayıta enerji})} \quad (3.1.2)$$

olması gerekli ve bu değer yeterince yüksek olmalıdır (Weil ve ark., 1994).



Şekil 3.1.1 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 mikrodalğanın 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) ;** iki 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 diğer 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.

Bu çalışmadaki spektrumlar, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi EPR laboratuvarında bulunan Varian E-109 Line Century Series EPR spektrometresinde ve Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK)'nda bulunan Bruker model EPR spektrometresinde alınmıştır.

### 3.2. Spektrumların Alınması, 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 alınır.

Bu çalışmada kullanılan bütün örnekler için mikrodalganın 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, kaymalarının düzeltmeleri DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) radikalinin  $g$  değeri ( $g = 2.0036$ ) referans alınarak düzeltildi.

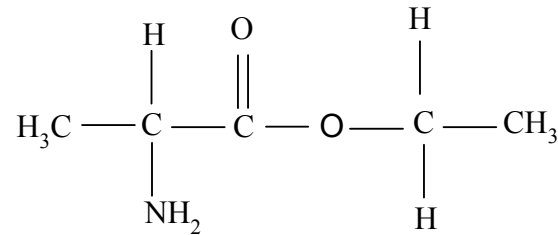
Toz örneklerin bütün yönelimlerde merkezleri olması nedeniyle spektrum, bu yönelimlerin üst - üste gelmesi şeklinde olur. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve çizgi şekillerinden 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.

#### 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmada L-alanin etil ester, L-arginin, alanil-L-glutamine ve DL- $\alpha$ -amino-n-butirik asit toz kristalleri Dicle Üniversitesi Tıp Fakültesi Onkoloji Anabilim Dalında bulunan aktivitesi 0.2 Mrad/h lık  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ışın kaynağında 20 saat ışımlandı ve ışınlama sonucu oluşan radikaller oda sıcaklığında EPR tekniği ile incelendi

##### 4.1 Gama Işınları İle Işınlanmış L-Alanin Etil Ester Toz Kristallerinin EPR İncelenmesi

L-Alanin vücutta glokose metabolizmasında kullanılan ve karbonhidratların yanarak vücut enerjisinin üretilmesinde yardımcı bir amino asittir. L-alanin etil esterinin (LAES) molekül ağırlığı 153.61 g/mol ve kimyasal yapısı Şekil 4.1.1 deki gibidir.

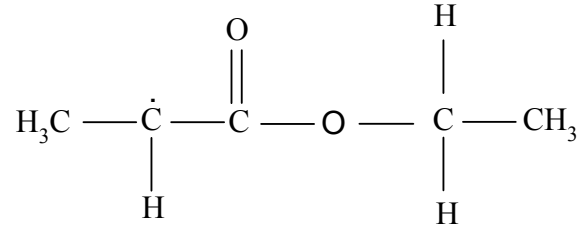


Şekil 4.1.1 L-Alanin etil ester molekülünün kimyasal yapısı.

##### 4.1.1 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

L-Alanin etil ester (LAES) toz kristalleri kuartz bir tüp içerisine konulduktan sonra oda sıcaklığında EPR spektrumu kaydedildi. LAES toz kristallerin EPR spektrumları ve McKelvey (McKelvey, 1987) simülasyon programı kullanılarak elde edilen simüle spektrum Şekil 4.1.2 de görülmektedir.

EPR sepektrumunun ölçümlerinden ve simüle spektrum yardımıyla ışınlama sonucu yapıda oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez,



radikaline atfedilmiştir. Radikalın spin hamiltoniyen parametreleri  $a_{\text{CH}_3} = 21.0$  G,  $a_{\text{CH}} = 18.5$  G ve  $g = 2.0032$  olarak ölçülmüştür.

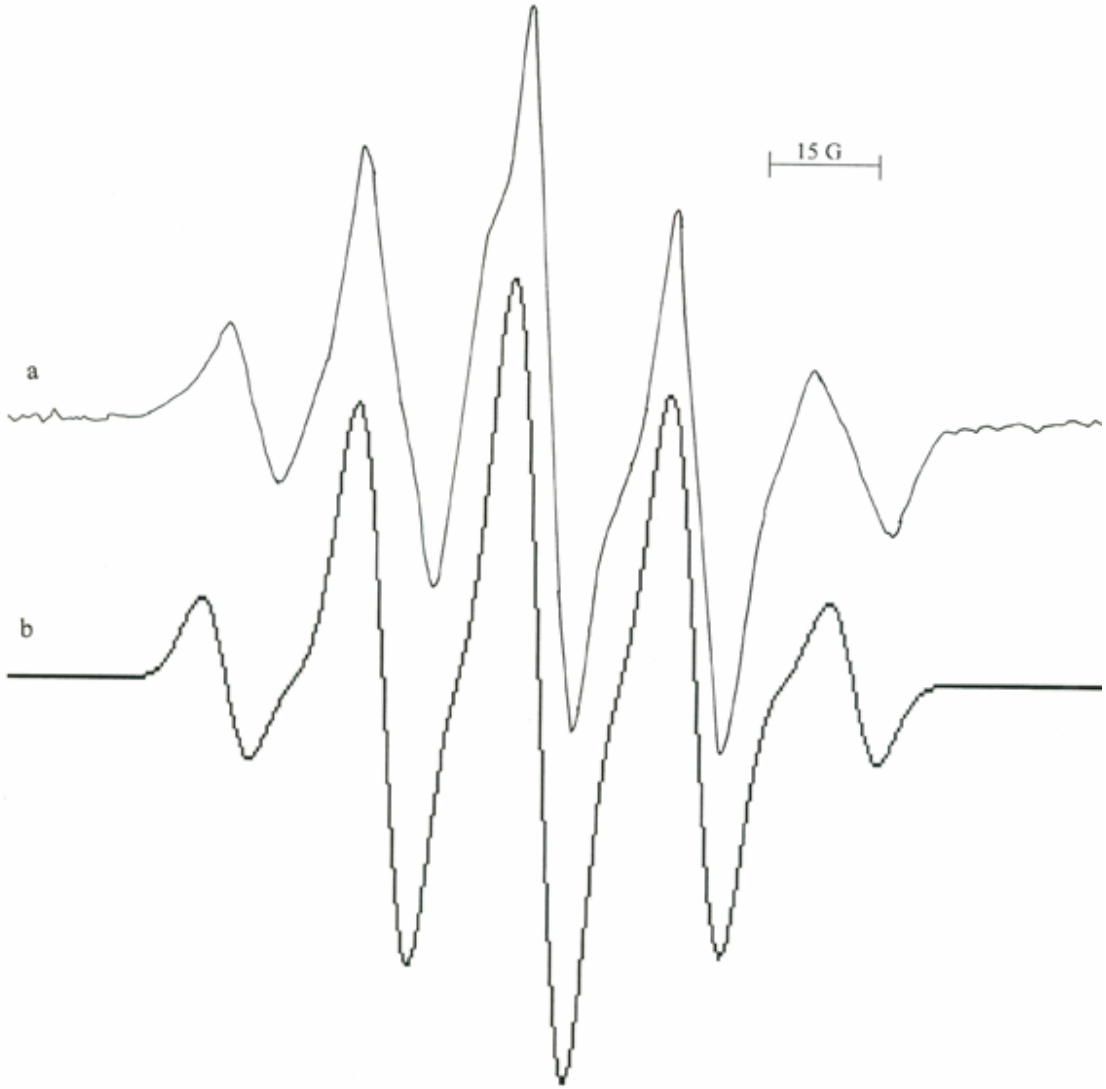
#### 4.1.2 Sonuç ve Tartışma

LAES toz kristallerinin EPR spektrumunun 1:4:6:4:1 şiddet dağılımlı beşli çizgiden oluştuğu görülmektedir. Beşli çizgi eşlenmemiş elektronun metil grubu protonları ve  $\alpha$  protonu ile etkileşmesinden dolayı oluşmuştur.

LAES toz kristallerinde belirlenen  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$  radikalının benzeri, L-alanin ve L- $\alpha$ -alanin tek kristallerinde gözlenmiştir (Morton ve ark., 1961; Horsfield ve ark., 1961). Her iki çalışmada da eşlenmemiş elektronun metil ve  $\alpha$  protonu ile etkileştiği görülmüştür. Ölçülen aşırı ince yapı (a.i.y.) sabiti değerleri ile LAES toz kristallerinde ölçülen a.i.y. sabit değerleri iyi uyumludur. Başka bir çalışmada ise L-alanin tek kristallerinde X-ışınlarıyla oluşturulan radikal  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$  belirlenmiş ve izotropik a.i.y. sabitleri  $a_{\text{CH}_3} = 18.8$  G,  $a_{\text{CH}} = 15.1$  G olarak hesaplanmıştır (Sinclair ve ark., 1967). Glisil-L-alanin toz kristallerinde de  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$  radikali gözlenmiş ve izotropik a.i.y. sabitleri  $a_{\text{CH}_3} = 18.9$  G,  $a_{\text{CH}} = 18.9$  G olarak ölçülmüştür (Zincircioğlu ve ark., 2006).

Önceki çalışmalarda  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$  radikalının spektroskopik yarıma faktörü  $g = 2.0032$  değerine yakın değerler birçok çalışmada gözlenmiştir (Osmanoğlu ve ark., 2005-b; Aydın, 2006; Neta ve ark., 1971).

$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$  radikalının, LAES molekülünden ışınlama sonucu  $\text{NH}_2$  grubunun ayrılması sonucu oluştuğu söylenebilir.



**Şekil 4.1.2** Gama ışınları ile ışınlanmış LAES toz kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen

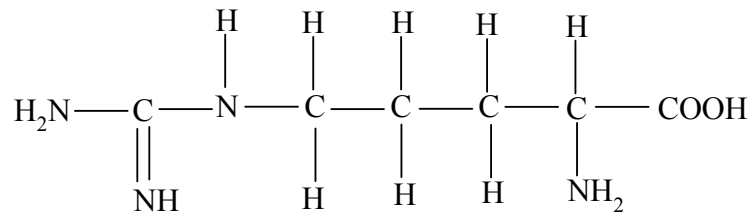
a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri  $a_{CH_3} = 21.0$  G,  $a_{CH} = 18.5$  G ve çizgi genişliği  $\Delta H = 3.8$  G olarak alınmıştır.



## 4.2 Gama Işınları İle Işınlanmış L-Arginin Toz Kristallerinin EPR İncelenmesi

Vücutta adale oluşması ve yağların yakımı L-arginin varlığında gerçekleşir. L-arginin aynı zamanda kolagen üretiminde ve siroz gibi karaciğer hastalıklarında da faydalıdır. Molekül ağırlığı 174.20 g/mol olan L-arginin molekülün kimyasal yapısı Şekil 4.2.1 deki gibidir.

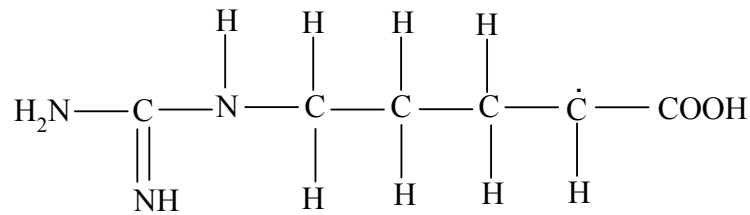


Şekil 4.2.1 L-arginin molekülün kimyasal yapısı.

### 4.2.1 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

L-Arginin (LAR) toz kristalleri kuartz bir tüp içerisine konulduktan sonra oda sıcaklığında, Varian E-109 Line Century Series EPR spektrometresinde EPR spektrumu kaydedildi. Oda sıcaklığında kaydedilen spektrumun 1:2:2:2:1 şiddet dağılımlı beşli çizgiden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.2.2). Spektrumun izotropik aşırı ince yapı sabiti değeri  $a_{\text{CH}_2} = 9.4 \text{ G}$  ve  $a_{\text{CH}} = 18.9 \text{ G}$  olarak hesaplandı.

Ölçümlerden ve simüle edilmiş spektrum parametreleri yardımıyla ışınlama sonucu yapıda oluştuğu düşünülen radikal



olarak belirlendi. Radikalın izotropik g değeri de  $g=2.0036$  olarak hesaplandı.

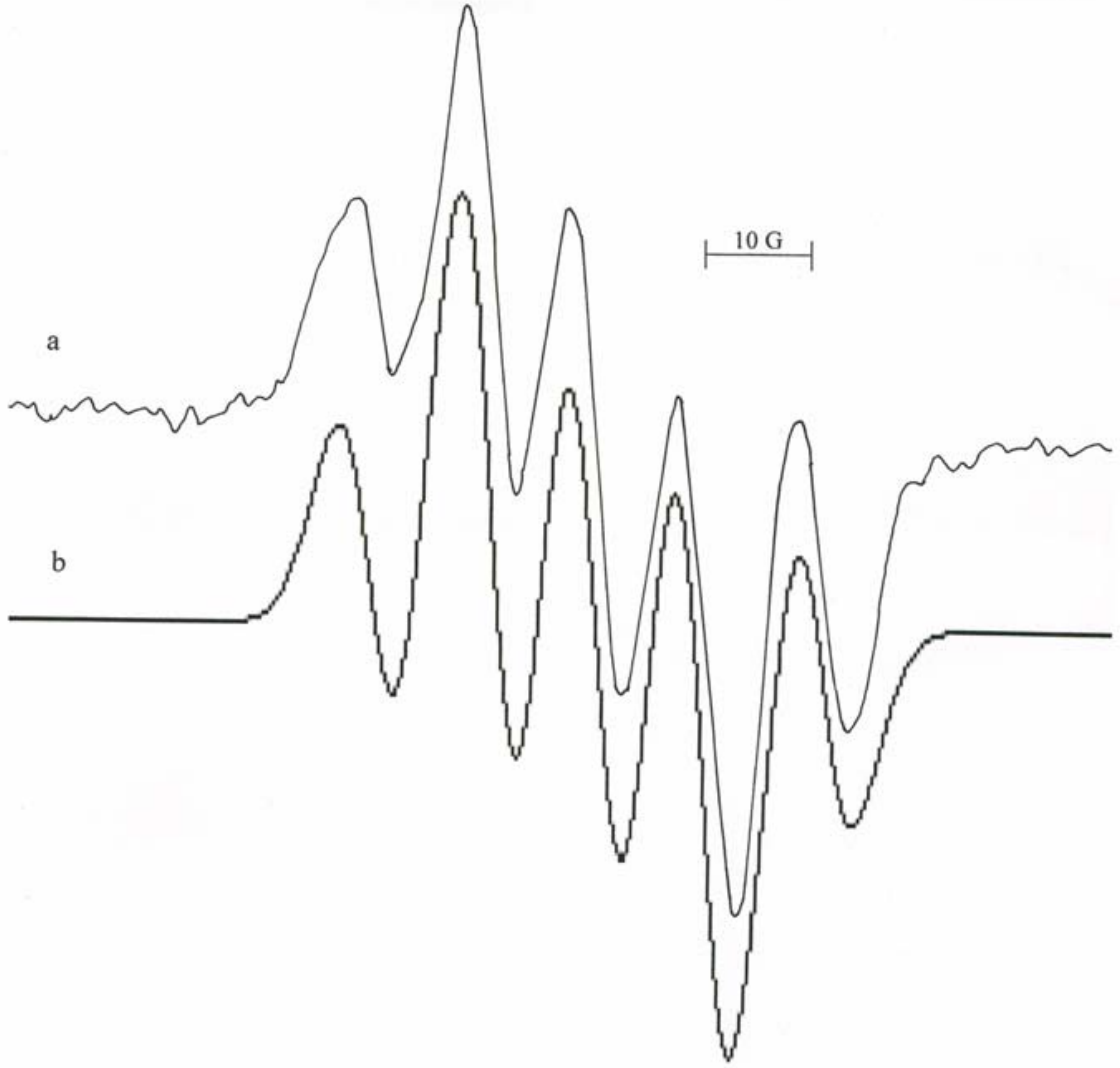
#### 4.2.2 Sonuç ve Tartışma

$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$  radikalinde eşlenmemiş elektron  $\alpha$  protonu ve metilen protonu ile etkileşmektedir. Önce  $\alpha$  protonun etkisiyle 1:1 şiddetli iki çizgi (dublet) oluşur. Özdeş iki protonun etkisiyle oluşan 1:2:1 şiddet dağılımlı üçlü çizginin dubleti bölmesi sonucu 1:2:2:2:1 şiddet dağılımlı beşli çizgi oluşmasına neden olur. Çizgi genişliğinin büyük olması ve a.i.y. sabitlerinin yakın olmasından dolayı çizgiler üst üste binmiş ve beşli çizgi oluşmuştur.

$\beta$ - süksinik asit tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan  $\text{HOOCCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  radikalde de eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  ve metilen protonları ile etkileştiği tespit edilmiştir (Heler ve ark., 1960). Aynı çalışmada ölçülen  $\alpha$  protonun izotropik a.i.y. sabiti değeri  $a_{\text{CH}}=25.7$  G olarak hesaplanmıştır. Başka bir çalışmada ise 2,2 dimetil süksinik asit tek kristallerinin ışınlanması sonucu oluşan radikal  $\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$  olarak belirlenmiş ve izotropik a.i.y. sabiti değerleri  $a_{\text{CH}}=24.4$  G,  $a_{\text{CH}_2}=8.2$  G olarak hesaplanmıştır (Osmanoğlu ve ark., 2002). Bu değerler  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$  radikalinde ölçülen değerler ile oldukça uyumludur. Benzer radikal N-asetil-L-arginin toz kristallerinde de gözlenmiştir (Osmanoğlu ve ark., 2005-c).

Bu çalışmada ölçülen  $g=2.0036$  değeri önceki amino asit bileşikleri üzerine yapılan çalışmalarla benzerdir ( Laslo ve ark., 1991; Zengin ve ark., 1996; Yerli, 2002; Köksal ve ark., 1998; Osmanoğlu ve ark., 2005-a).

LAR toz kristalinde ışınlama sonucu karboksil grubuna bağlı merkezi karbon atomundan  $\text{NH}_2$  grubunun ayrılması sonucu  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$  radikalinin oluştuğu belirlenmiştir.

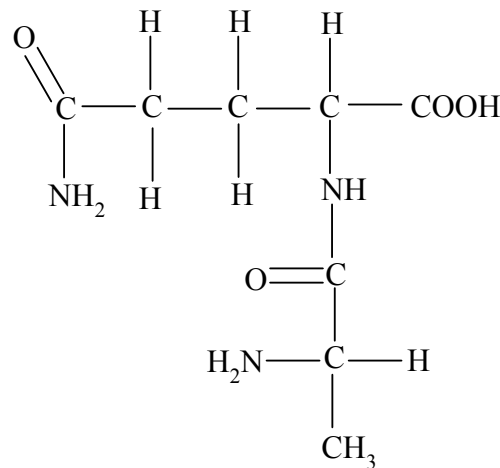


**Şekil 4.2.2** Gama ışınları ile ışınlanmış LAR toz kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen  
a) Toz kristal EPR spektrumu  
b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri  $a_{CH_2} = 9.4$  G,  $a_{CH} = 18.9$  G ve çizgi genişliği  $\Delta H = 3.8$  G olarak alınmıştır.

### 4.3 Gama Işınları İle Işınlanmış Alanil-L-Glutamine Toz Kristallerinin EPR İncelenmesi

L-glutamine vücutta en fazla bulunan (kas dokusunda yüksek miktarda bulunan), metabolik faaliyetlerde temel rol oynayan ve protein sentezi için ihtiyaç duyulan önemli bir amino asittir. Vücutta L-glutamine seviyesinin düşmesi kaslarda yıkımı hızlandırır ve kas hacmini azaltır.

Kapalı formülü  $C_8H_{15}N_3O_4$  ve molekül ağırlığı 217.20 g/mol olan alanil-L-glutaminenin kimyasal yapısı Şekil 4.3.1 deki gibidir.

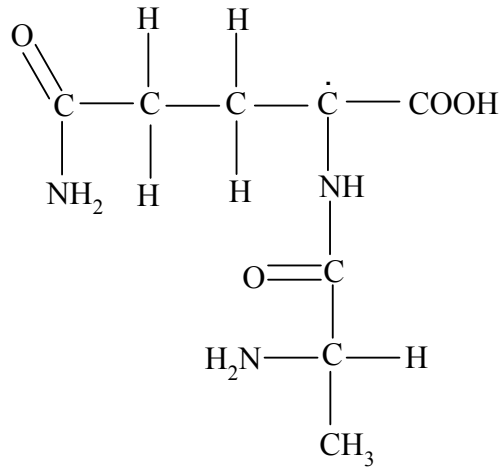


Şekil 4.3.1 Alanil-L-glutaminenin kimyasal yapısı.

#### 4.3.1 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

Alanil-L-glutamine (ALG) toz kristalleri 4-5 mm çaplı kuartz tüp içerisine konularak oda sıcaklığında Bruker model EPR spektrometresinde spektrumu alındı. Spektrumun çizgi genişliğinin büyük olması ve a.i.y.sabitlerinin birbirlerine yakın olması nedeniyle spektrum çizgileri üst üste binmiştir. Ancak McKelvey simülasyon programı yardımıyla radikalın aşırı ince yapı sabiti değerleri hesaplanabilmiştir. İzotropik a.i.y. sabiti değerleri  $a_{CH_2} = 21.0$  G,  $a_N = 4.3$  G ve  $a_{NH} = 7.0$  G olarak ölçülmüştür. Simülasyon spektrumu ile EPR spektrumunun oldukça iyi uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 4.3.2).

McKelvey simülasyon programı yardımıyla ALG toz kristallerinde ışınlama sonucu yapıda oluşan bozukluk,



radikaline atfedilmiştir. Radikalın spektroskopik yarıma faktörü  $g = 2.0042$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4.3.2 Sonuç ve Tartışma

ALG toz kristalinde oluşan  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}(\text{COOH})$  radikalinde eşlenmemiş elektronun  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$  grubu protonları ve  $\text{N}$  çekirdeği ile etkileştiği belirlendi. Spektrumun on sekiz çizgiden oluşması gerekirken, yaklaşık 1:2:1 şiddet dağılımlı üçlü çizgiden oluşmasının nedeni çizgi genişliğinin a.i.y. sabiti değerlerine göre büyük olmasındandır.

Köksal ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada  $\text{N}_\alpha$ -asetil-L-glutamik asit tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan radikal  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{NHCOCH}_3)\text{COOH}$  olarak belirlemişlerdir (Köksal ve ark., 1997). Bu radikalın  $\beta$  protonun ve  $\text{N}$  çekirdeğinin izotropik a.i.y. sabiti değerlerini  $a_\beta = 36.5 \text{ G}$ ,  $a_{\text{N}} = 5.6 \text{ G}$  olarak hesaplamışlardır. Ayrıca, bu çalışmada ölçülen  $\beta$  protonun a.i.y. sabiti değeri, glutamik asit ve glutamik asit hidrojen klorür tek kristallerinde 200 K de gözlenen,  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$  radikalinin değerleri ile de uyumludur (Ogawa ve ark., 1980).

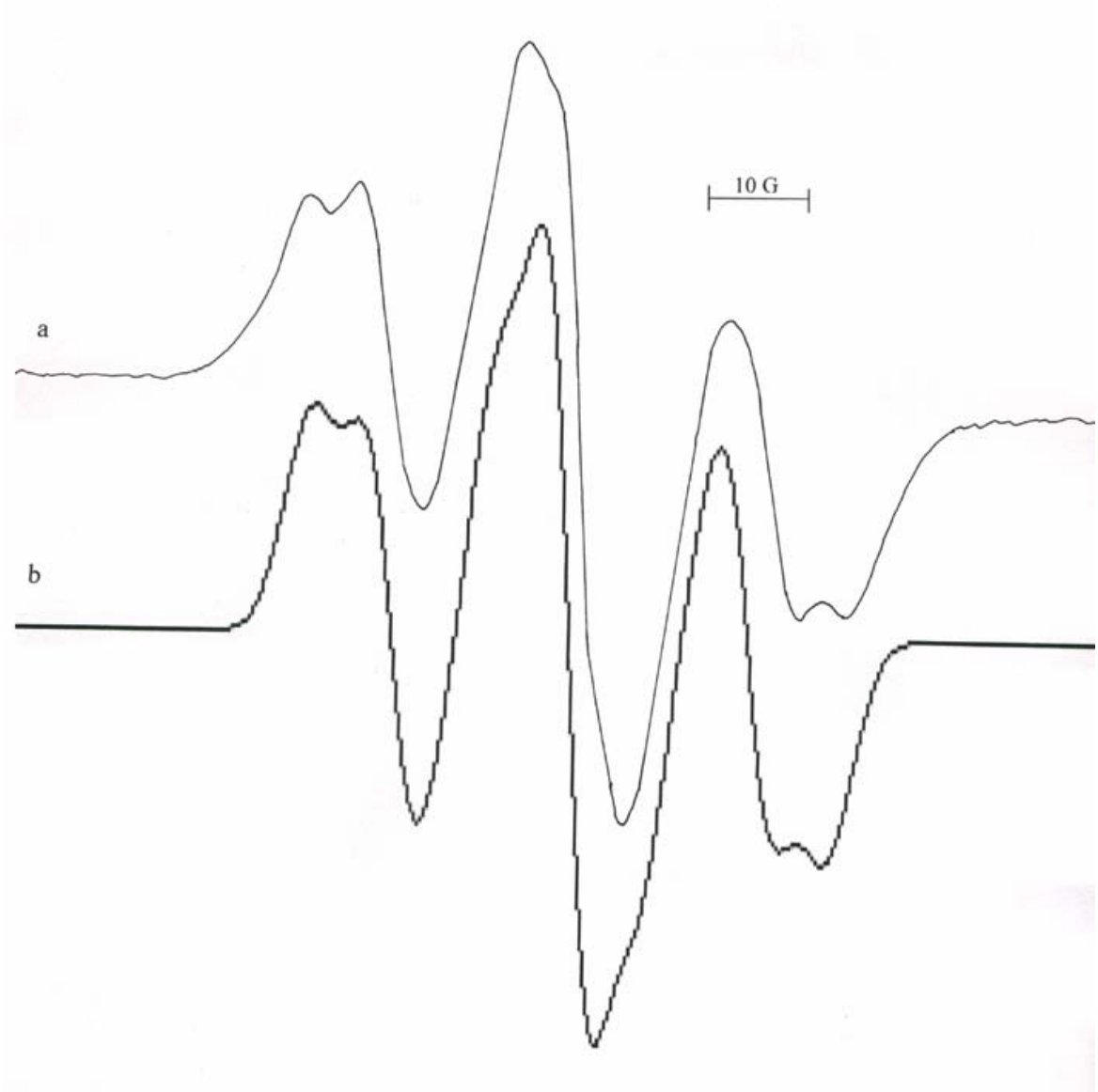
$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}(\text{COOH})$  radikalinde  $\text{N}$  çekirdeğinin a.i.y. sabiti değerine yakın değerler birçok çalışmada ölçülmüştür (Osmanoğlu ve ark., 2005-a; Neta ve ark., 1971).

Başka bir çalışmada  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_3^+)\text{CO}\bar{\text{O}}$  radikalinde azot çekirdeğine bağlı protonun a.i.y.

sabiti değeri  $a_{\text{NH}_3} = 6.0$  G olarak ölçülmüştür (Armstrong ve ark., 1967).  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$  radikalinde azot çekirdeğine bağlı protonun izotropik a.i.y. sabiti  $a_{\text{H}} = 8.2$  G olarak hesaplanmıştır (Osmanoğlu ve ark., 2005). Bu çalışmada ölçülen azot çekirdeğine bağlı protonun a.i.y. sabiti değerine yakındır.

Bu çalışmada hesaplanan  $g$  değeri, amin radikalleri için bilinen  $g$  değerleri ile uygunluk göstermektedir.

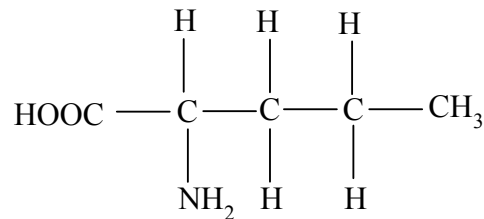
ALG toz kristalinde ışınlama sonucu karboksil grubuna bağlı merkezi karbon atomundan bir hidrojenin ayrılması sonucu  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}(\text{COOH})$  radikalinin oluştuğu görülmüştür.



**Şekil 4.3.2** Gama ışınları ile ışınlanmış ALG toz kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen  
a) Toz kristal EPR spektrumu  
b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri  $a_{\text{CH}_2} = 21.0$  G,  
 $a_{\text{NH}} = 7.0$  G,  $a_{\text{N}} = 4.3$  G ve çizgi genişliği  $\Delta H = 3.8$  G olarak alınmıştır.

#### 4.4 Gama Işınları İle Işınlanmış DL- $\alpha$ -Amino-n-Butirik Asit Toz Kristallerinin EPR İncelenmesi

Amino butirik asit, beyin reseptör yanını doldurarak stres mesajlarının beyin motor merkezine ulaşmasını önler ve merkezi sinir sisteminde nöron aktivitesini azaltır. Kapalı formülü  $C_4H_7NO_2$ , molekül ağırlığı 103.12 g/mol olan DL- $\alpha$ -amino-n-butirik asit molekülünün kimyasal yapısı Şekil 4.4.1 de verilmiştir.

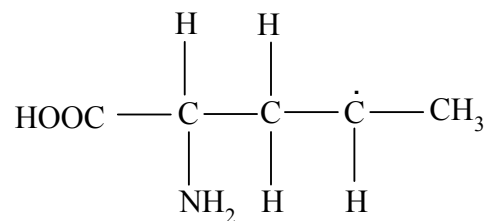


Şekil 4.4.1 DL- $\alpha$ -amino-n-butirik asit molekülünün kimyasal yapısı.

##### 4.4.1 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

DL- $\alpha$ -amino-n-butirik asit (ANBA) toz kristalleri kuartz bir tüp içerisine konulduktan sonra oda sıcaklığında, Varian E-109 Line Century Series EPR spektrometresinde EPR spektrumu kaydedildi. Oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu incelendiğinde spektrumun 1:2:1:2:4:2:1:2:1 şiddet dağılımına sahip dokuz çizgiden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.4.2).

Işınlama sonucu yapıda oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez,



radikaline atfedildi. İzotropik a.i.y. sabiti değerleri  $a_{\text{CH}_2} = 25.0$  G ve  $a_{\text{CH}_3} = 7.4$  G olarak ölçüldü. Radikalın g değeri de  $g = 2.0028$  olarak hesaplandı.



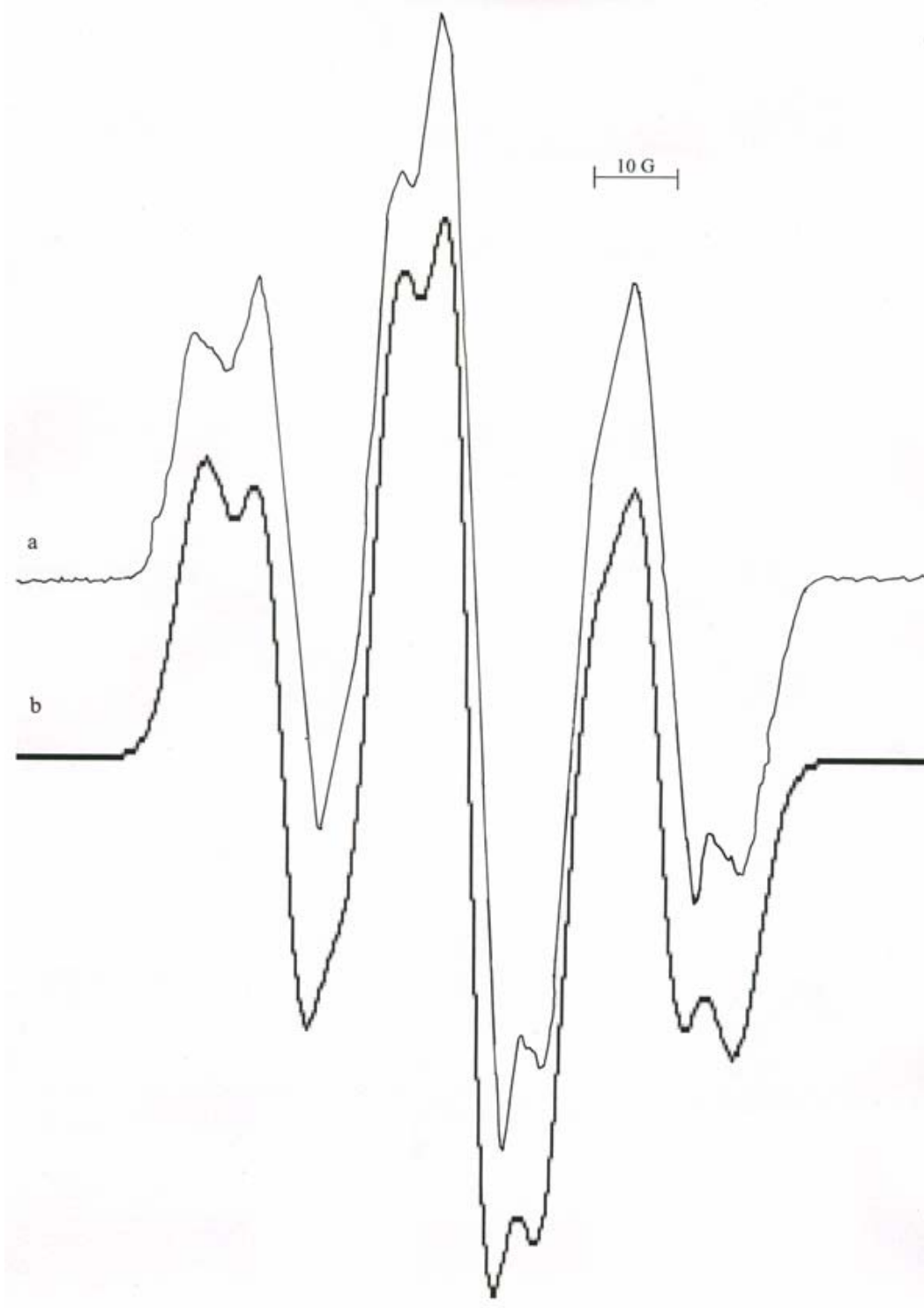
#### 4.4.2 Sonuç ve Tartışma

ANBA toz kristallerinde ışınlama sonucu oluşan  $\dot{C}HCH_3$  radikalinde eşlenmemiş elektron  $CH_3$  grubu protonları ve  $CH$  grubu protonu ile etkileştiği görüldü. Metil protonlarından biri ile  $\alpha$  protonun özdeş oldukları belirlendi ve izotropik a.i.y sabiti  $a_{CH_2} = 25.0$  G olarak hesaplandı.

Şekil 4.4.2 deki dokuzlu çizgi şöyle oluşmuştur: Manyetik olarak özdeş bir metil protonu ve  $\alpha$  protonundan dolayı önce 1:2:1 şiddet dağılımlı üçlü çizgi, bu çizgilerin her birini metil grubundaki özdeş iki protonun tekrar üçe (1:2:1) bölmesi sonucu 1:2:1:2:4:2:1:2:1 şiddet dağılımlı dokuz çizgi oluşmuştur.

$\dot{C}HCH_3$  radikalinin benzeri, daha önceleri amino asit bileşikleri üzerine yapılan bir çok çalışmada da gözlenmiştir ( Morton ve ark., 1961; Horsfield ve ark., 1961; Heller, 1962). Radikalın ölçülen izotropik  $g = 2.0028$  değeri literatür ile uyumludur (Neta ve ark., 1971; Laslo ve ark., 1991; Osmanoglu ve ark., 2003-b; Dicle, 2005; Osmanoglu ve ark., 2005-d).

DL- $\alpha$ -amino-n-butirik asit toz kristallerinde, ışınlama sonucu metil grubuna bağlı merkez karbon atomundan bir hidrojenin ayrılması sonucu  $\dot{C}HCH_3$  radikalinin oluştuğu söylenebilir.



**Şekil 4.4.2** Gama ışınları ile ışınlanmış ANBA toz kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen

a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri  $a_{\text{CH}_2} = 25.0$  G,  $a_{\text{CH}_2} = 7.4$  G ve çizgi genişliği  $\Delta H = 4.5$  G olarak alınmıştır.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

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

1. LAES toz kristalleri, gama ışınları ile ışınlanmış ve EPR incelemesi sonucunda  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$  radikalinin oluştuğu gözlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ve metil protonları ile etkileştiği belirlenmiştir. Spektrumun ölçümünden radikalın spin Hamiltoniyen parametreleri hesaplanmıştır.

2. LAR toz kristallerinde gama ışını ile ışınlanması sonucu yapıda oluşan paramanyetik merkez  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$  olarak belirlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\alpha$  protonu ve metilen protonu ile etkileştiği görülmüştür. LAR toz kristalinde ışınlama sonucu karboksil grubuna bağlı merkezi karbon atomundan  $\text{NH}_2$  grubunun ayrılması sonucu oluştuğu görüldü.

3. ALG toz kristallerinde ışınlama sonucu oluşan radikal  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}(\text{COOH})$  olarak belirlendi. EPR spektrumu değerlendirilerek spin Hamiltoniyen parametreleri, yani  $g$  ve  $a$  değerleri elde edilmiştir. Eşlenmemiş elektronun  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$  grubu protonları ve  $\text{N}$  çekirdeği ile etkileştiği belirlendi.

4. ANBA toz kristalleri gama ışınları ile ışınlanmış ve EPR spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumların incelenmesi ve McKelvey simülasyon programı yardımıyla ışınlama sonucu oluşan radikalın  $\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$  olduğu görülmüştür. Ölçümlerden spin Hamiltoniyen parametreleri belirlendi. Eşlenmemiş elektronun  $\text{CH}_3$  grubu protonları ve  $\text{CH}$  grubu protonu ile etkileştiği görüldü. Metil protonlarından biri ile  $\alpha$  protonun manyetik olarak özdeş oldukları belirlendi. ANBA toz kristallerinde ışınlama sonucu metil grubuna bağlı merkezi karbon atomundan bir hidrojenin ayrılması sonucu oluştuğu kanısına varıldı.

Sonuç olarak, bu incelenen moleküllerin amino asit bileşikleri olmasından dolayı ışınlamanın canlılar üzerinde ne tür bozukluklar oluşturacağına dair ipuçları vermesi bakımından önemlidir (Aydın, 2006). Ayrıca, vücutta çeşitli metabolik faaliyetlerden ötürü serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan bu radikalleri söndürücü (antioksidant) ilaçların geliştirilmesinde yararlı olabilir.

Bu çalışmada, gama ışınları ile oluşturulan radikallerin, spin Hamiltoniyen parametreleri değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi ayrı bir incelenme konusu olacaktır.

## 6. KAYNAKLAR

- AUGUSTO, O., NETTO, L.E.S. and GOMES, L.F., 1992. DNA Alkylation Carbon-Centered Radicals, Brazilian J. Med. Biol. Res., **25**, 1171-1183.
- AUGUSTO, O., 1993. Alkylation and Cleavage of DNA by Carbon-Centered Radical Metabolites, Free Radical Biol.& Med., **15**, 329-336.
- ARMSTRONG, W.A. and HUMPHREYS, W.G., 1967. Amino Acid Radicals Produced Chemically in Aqueous Solutions. Electron Spin Resonance Spectra and Relation to Radiolysis Products, Canadian J. Chem., **45**, 2589-2597.
- ATHERTON, N.M., 1973, Electron Spin Resonance Theory and Application, John-Wiley and Sons Inc., New-York.
- AYDIN, M., 2006. İmino ve Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işınları İle Oluşturulan Serbest Radikallerin EPR İle İncelenmesi, D.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Diyarbakır.
- BAŞKAN, M.H., 2004.  $\gamma$ -Işınları ile Işınlanmış Bazı İzobutirik Asit Türevlerinin EPR İncelenmesi, D.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Diyarbakır.
- BAŞKAN, M.H and OSMANOĞLU, Ş., 2004. EPR of Gamma Irradiated N $\alpha$ -Monochloroacetyl- $\alpha$ -Aminoisobutyric Acid, Z. Naturforsch., **59a**, 665-668.
- BİREY, M., 1989. Organik ve İnorganik Maddelerde  $\gamma$ -İrradyasyonu ve UV Fotolizi Yoluyla Oluşturulan Serbest Radikallerin Elektron Spin Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi, G.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Ankara.
- BRANSDEN B. H., JOACHAIN C. J., 1989. Atom ve Molekül Fiziği, Çev: Fevzi Köksal, Hasan Gümüş, Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Yayın no 43, Samsun.
- CARRINGTON, A. and MCLACHLAN, A.D., 1969. Introduction to Magnetic Resonance With Applications to Chemistry and Chemical Physics. New York.
- CYR. N. and LIN, W.C., 1959. Electron Spin Resonance of Sigma-Electron Radical in X-Ray-Irradiated Malonamide, J. Chem. Phys., **50**, 3701-3706.
- ÇEKEN, B., 2005. Sentetik Maddeler ile DNA Kesimi, D.Ü. Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır.
- DİCLE, I.Y., 2005. Bazı Amino Asit Türevlerinin EPR İle İncelenmesi, D.Ü. Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır.
- FRIDOWİCH, I., 1978. The Biology of Oxygen Free Radicals, Science, **201**, 875-880.

- GHOSH, K.D and WHIFFEN, D.H., 1959. The Electron Spin Resonance Spectrum of  $\gamma$ -Irradiated Single Crystal of Glycine, Mol. Phys., 2, 285-300.
- GORDY, J.E., 1981. The Theory of Electron Spin Resonance, John-Wiley and Sons Inc., London.
- HARRIMAN, J.E., 1978. The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, J. Phys. Chem., 37 .
- HELLER, C., and McCONNEL, H.M., 1960. Radiation Damage in Organic Crystals. Electron Spin Resonance of  $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CO}_2\text{H})$  in  $\beta$ - Succinic Acid., J. Chem. Phys., 32, 1535-1539.
- HORSFIELD, A., MORTON, J.R and WHIFFEN, D.H., 1961-a. The Electron Spin Resonance Spectrum of  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$  at 77 K in L- $\alpha$ -alanine, Mol. Phys., 4, 425-431.
- HORSFIELD, A., MORTON, J.R and WHIFFEN, D.H., 1961-b. Electron Spin Resonance Spectra of the Free Radical  $(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{COOH}$ , Trans Faraday Soc., 57, 1657-1661.
- KENT, S., ÖZMEN, A. and BİREY, M., 2003 ESR study of  $\gamma$ -Irradiated N $_{\alpha}$ -Acetyl-L-Histidine Monohydrate, Radiation Effects & Defects Solids, 58, 599-602.
- KÖKSAL, F., OSMANOĞLU, Ş., KARTAL, İ. and UCUN, F., 1997. EPR of Gamma-Irradiated N $_{\alpha}$ -Acetyl-L-Glutamic Acid and N $_{\alpha}$ -Acetyl-L-Glutamine, Radiat. Phys. Chem., 49, 537-539.
- KÖKSAL, F. and KARTAL, İ., 1998. EPR of Gamma Irradiated  $(\text{CH}_3)_3\text{NHCIO}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NHBF}_4$  and  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnCl}_4$  Single Crystals, Radiat. Phys. Chem., 53, 501-504.
- LASLO, N. V., HIMDAN, T.A. and BILINSKI, H., 1991. Paramagnetic Molecular Centers in Gamma-Irradiated Novel Compound of Aluminium and Leucine,  $\text{Al}_6\text{O}_4(\text{OH})_{10}(\text{Leucine})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Radiat. Phys. Chem., 37, 169-174.
- McCONNEL, H.M., HELLER, C., COLE, T. and FESSEDEN, R.M., 1960. Radiation Damage in Organic Crystals. I.  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$  in Malonic Acid, J. Amer. Chem. Soc., 82, 766-775.
- MC KELVEY, G.D., 1987. ESR Simulation Program, J. Chem. Educ., 64, 497.
- MEZBACHER, E., 1970. Quantum Mechanics, John -Wiley and Sons, New York.
- MORTON, J.R. and HORSFIELD, A., 1961. Electron Spin Resonance Spectrum and Structure of  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ , J. Chem. Phys., 35, 1141-1143.

- NETA, P. and Fessenden, R.W., 1971. Electron Spin Resonance Study of Radicals Produced in Irradiated Aqueous Solutions of Amines and Amino Acids, J. Phys. Chem., 75, 738-747.
- OGAWA, M., ISHIGURE, K. and OSHIMA, K., 1980. ESR Study of Irradiated Single of Amino Acids-1, Radiat. Phys. Chem., 16, 281-287.
- OSMANOĞLU, Ş., BAŞKAN, M.H. and GÜNER, T., 2002. EPR of Gamma-Irradiated Single Crystals of 2,2 Dimethyl Succinic Acid, Z. Naturforsch., 57a, 909-911.
- OSMANOĞLU, Ş. and BAŞKAN, M.H., 2003-a. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiation Damage Centers in Acetyl and Carbamyl- $\beta$ -Methyl Choline Chloride, J. Chem.Research.(s), 26-27.
- OSMANOĞLU, Ş. and BAŞKAN, M.H., 2003-b. EPR of Gamma Irradiated Single Crystals of N-Acetyl-and N-Carbamyl- $\alpha$ -Aminoisobutyric Acid, Z. Naturforsch., 58a, 290-292.
- OSMANOĞLU, Ş., AYDIN, M. and BAŞKAN, M.H., 2005-a. EPR of Gamma-Irradiated L-Glutamine Hydrochloride and N-Carbamoyl-L-Glutamic Acid, Z. Naturforsch., 60a, 549-553.
- OSMANOĞLU, Ş., AYDIN, M. and BAŞKAN, M.H., 2005-b. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiated Iminodiacetic Acid Derivatives, World Year of Physics 2005 Turkish Physical Society 23<sup>rd</sup> International Physics Congress, Book of Abstracts, 140, Muğla, Turkey.
- OSMANOĞLU, Ş., DİCLE, Y. and AYDIN, M., 2005-c. Electron Paramagnetic Resonance of Some Gamma Irradiated Amino Acid Derivatives, World Year of Physics 2005 Turkish Physical Society 23<sup>rd</sup> International Physics Congress, Book of Abstracts, 141, Muğla, Turkey.
- OSMANOĞLU, Ş. ve AYDIN, M., 2005-d. Gama Işını İle Işınlanan N-(2-Hidroksil Etil) İminodiasetik Asit Tek Kristallerinin EPR ile incelenmesi, Atom-Molekül ve Çekirdek Sistemlerinin Yapıları ve Spektrumları, Özet Kitabı, 25, Çanakkale.
- ÖZTÜRK, M., GÜZELHAN, Y., SAYAR, K. ve TÜZÜN, Ü., 2001. Yaygın Gelişimsel Bozukluğu Olan Çocuklarda Plazma Malondialdehit ve Glutasyon Düzeylerinin Araştırılması, Klin. Psikofarm. Bül., 11, 155-159.
- SHIELDS, H.W., HAMRICK, P. and DELAIGLE, D., 1967. Electron Spin Resonance of X-Irradiated Valines, J. Chem. Phys., 46, 3649-3652.

- SINCLAIR, J.W. and HANNA, M.W., 1967. Electron Paramagnetic Resonance Study of L- Alanine Irradiated at Low Temperatures, J. Chem. Phys., 71, 84-88.
- SOUTHARN, P.A. and Powi, G., 1993. Free Radicals in Medicine: Chemical Nature and Biological Reactions, Mayo Clin. Proc., 63, 381-389.
- ŞENTÜRK, H., 2004. Serbest Radikal Hasarının Hepota-Biliyer Sistem Hastalıklarındaki Rolü, Kocatepe Tıp Der., 5, 1-8.
- TAPRAMAZ, R., 1991. Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, O.M.Ü. Fen Bil. Enst., Samsun.
- THOMAS, M.J., 1995. The Role of Free Radicals and Antioxidants: How Do We Know That They Are Working? Critical Rew. Food. Sci. And Nutrit., 35, 21-39.
- WEIL, J.A., BOLTON, J.R., WERTZ, J.E., 1994, Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Pratical Applications, Mc John Wiley and Sons Inc., New-York.
- WERTZ, J.E. and BOLTON J.R., 1972. Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Pratical Applications, Mc Graw Hill, New York.
- YERLİ, Y., 2002. Bazı İnorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama İle Oluşturulan Bozuklukların EPR İle İncelenmesi, O.M.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Samsun.
- YİĞİT, B.T., ÖZMEN, A., ERCAN, İ., EKEN, M. and BİREY, M., 2003. ESR of Gamma Irradiated Single Crystals of Cholesteryl Acetate and Cholesteryl Chloroformate, Radiat. Eff. Deff. In Sol., 158, 833-837.
- ZENGİN, D.M., BİREY, 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.
- ZİNCİRCİOĞLU, S.B., OSNAMOĞLU, Ş., CANORUÇ, N., DİCLE, İ.Y., AYDIN, M. and BAŞKAN, M.H., 2006. Electron Paramagnetic Resonance of Some  $\gamma$ -Irradiated Amino Acid Derivatives, Z. Naturforsch., in Press.

**TABLO LİSTESİ**

	Sayfa
<b>Tablo 1.1</b> Periyodik tablo. ....	3
<b>Tablo 1.3.1</b> Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları. ....	27
<b>Tablo 3.1.1</b> Değişik frekans bandlarının frekans ve dalga uzunluğu cinsinden değerleri. ....	33



## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

<b>Şekil 1.1.1</b> $a_0$ yarıçaplı yörüngede $\vec{v}$ çizgisel hızı ile hareket eden $q$ yüklü parçacığın $\vec{L}$ açısal momentumu ve $\vec{\mu}$ yörüngesel manyetik momentin gösterimi. ....	5
<b>Şekil 1.1.2</b> Manyetik alan ve dipol momentini arasında $\theta$ açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik bir dipolün enerjisi. ....	7
<b>Şekil 1.1.3</b> 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, $S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ dir. ....	8
<b>Şekil 1.1.4</b> a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji seviyelerinin yarılması. b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali, c) Soğurma sinyalinin birinci türevi. ....	9
<b>Şekil 1.2.1</b> Elektromanyetik spektrum. ....	11
<b>Şekil 1.3.2</b> Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme. ....	15
<b>Şekil 1.3.3</b> Hidrojen atomunun birinci mertebeye spin enerji düzeyleri ve izinli EPR geçişleri. ....	20
<b>Şekil 1.3.4</b> Hidrojen atomunun ikinci mertebeye aşırı ince yapı enerji düzeyleri. Sürekli düşey oklar izinli, kesikli oklar yasak EPR geçişlerini gösterir. ....	23
<b>Şekil 1.3.5</b> $S=1/2$ ve $I=1/2$ olan bir sistemin birinci mertebeye EPR spektrumu. ....	25
<b>Şekil 1.3.6</b> Çekirdek spinleri $I=1/2$ olan çekirdekler için $n=3$ değerine kadar, a) özdeş çekirdekler, b) farklı üç çekirdek için çizgi sayısı ve şiddet dağılımı. ....	26
<b>Şekil 3.1.1</b> X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması. ....	35
<b>Şekil 4.1.1</b> L-Alanin etil ester molekülünün kimyasal yapısı. ....	38
<b>Şekil 4.1.2</b> Gama ışınları ile ışınlanmış LAES toz kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen a) Toz kristal EPR spektrumu b) Simüle edilmiş spektrum. ....	40
<b>Şekil 4.2.1</b> L-arginin molekülünün kimyasal yapısı. ....	41

**Şekil 4.2.2** Gama ışınları ile ışınlanmış LAR toz kristalinin  
oda sıcaklığında kaydedilen

a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. .... 43

**Şekil 4.3.1** Alanil-L-glutaminenin kimyasal yapısı. .... 44

**Şekil 4.3.2** Gama ışınları ile ışınlanmış ALG toz kristalinin  
oda sıcaklığında kaydedilen

a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. .... 47

**Şekil 4.4.1** DL- $\alpha$ -amino-n-butirik asit molekülünün kimyasal yapısı. .... 48

**Şekil 4.4.2** Gama ışınları ile ışınlanmış ANBA toz kristalinin  
oda sıcaklığında kaydedilen

a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. .... 50

## **ÖZGEÇMİŞ**

1972 yılında, Diyarbakır'ın Bismil ilçesinde doğdum. İlk okulu, orta okulu ve liseyi Bismil'de okudum. 1997 yılında D.Ü. Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Anabilim Dalından mezun oldum.

Haziran – 2006

Sedat YAKAR