

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

**İMİNO VE AMİNO ASİT BİLEŞİKLERİNDE
GAMA IŞINLARI İLE OLUŞTURULAN SERBEST
RADİKALLERİN EPR İLE İNCELENMESİ**

**Murat AYDIN
DOKTORA TEZİ**




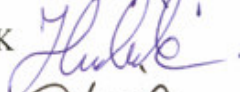

(FİZİK ANABİLİM DALI)

**DİYARBAKIR
ŞUBAT-2006**

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DIYARBAKIR

Murat AYDIN tarafından yapılan bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik
Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>	
Başkan:	Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ	
Üye :	Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU	
Üye :	Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Hatice BUDAK	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Murat KIZIL	

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

01.03.2006


Doç. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince beni yönlendiren ve her türlü yardımı sunan tez hocam Sayın Prof. Dr. Şemsettin OSMANOĞLU' na, spektrum ölçümleri için EPR laboratuvarındaki yardımlarından dolayı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL, Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ, Arş. Gör. Recep BIYIK ve tezin hazırlanmasında değerli fikirlerinden yararlandığım Dr. M. Halim BAŞKAN' 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
AMAC	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
1. GİRİŞ	1
1.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Kuramı	3
1.1.1 Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment	3
1.1.2 Bir Dipolün Manyetik Alanda kazandığı Enerji ve EPR Rezonans Koşulu	6
1.2 Işınlamanın Madde Üzerine Etkisi	9
1.3 Spin Hamiltoniyeni	11
1.3.1 Elektron Zeeman ve Spin-Yörünge Etkileşmesi	12
1.3.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	17
1.3.3 İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	19
1.3.4 Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	21
1.3.5 Pertürbasyon Teorisi	25
1.3.6 Birinci Mertebe EPR Spektrumu	30
1.3.7 EPR’de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları	32
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	35
3. MATERYAL VE METOT	42
3.1 EPR Spektrometresi	42
3.2 Kristal Simetrileri ve Deneysel Eksen Takımının Seçimi	46
3.3 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	48
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	50
4.1 Gama Işınları ile Işınlanmış L-Glutamine Hidrojen Klorür Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi	50
4.1.1 Kristalin Hazırlanması	50
4.1.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler	50
4.1.3 Sonuç ve Tartışma	52

4.2 Gama Işınları ile Işınlanmış N-Karbamil L-Glutamik Asit Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi	61
4.2.1 Kristalin Hazırlanması	61
4.2.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler	61
4.2.3 Sonuç ve Tartışma	62
4.3 Gama Işınları ile Işınlanmış İminodiasetik Asit Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi	65
4.3.1 Kristalin Hazırlanması	65
4.3.2 Spektrumları Alınması ve Ölçümler	65
4.3.3 Sonuç ve Tartışma	66
4.4 Gama Işınları ile Işınlanmış İminodiasetik Asit Hidrojen Bromür Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi	73
4.4.1 Kristalin Hazırlanması	73
4.4.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler	73
4.4.3 Sonuç ve Tartışma	74
4.5 Gama Işınları ile Işınlanmış İminodiasetik Asit Hidrojen Klorür Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi	81
4.5.1 Kristalin Hazırlanması	81
4.5.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler	81
4.5.3 Sonuç ve Tartışma	82
4.6 Gama Işınları ile Işınlanmış Hidroksi Etil İminodiasetik Asit Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi	89
4.6.1 Kristalin Hazırlanması	89
4.6.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler	89
4.6.3 Sonuç ve Tartışma	90
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	99
6. KAYNAKLAR	101
TABLO LİSTESİ	106
ŞEKİL LİSTESİ	108
ÖZGEÇMİŞ	112

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 imino ve amino asit bileşikleri üzerinde ne tür bir bozukluk meydana getirdiği ve oluşan bozuklukların ortamdaki davranışları hakkında EPR tekniği ile bilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın başka bir amacı da, incelenen örnekler daha önceden çalışılmadığı için, ışınlama konusundaki çalışmaların sürekliliğine katkıda bulunmaktır.

ÖZET

Bu çalışma başlıca iki kısımdan oluşmuştur. Birinci kısımda, gama ışınları ile ışınlanmış amino asit bileşiklerinden L-glutamine hidrojen klorür ve N-karbamil L-glutamik asit tek kristallerinin EPR incelenmesi yapıldı. Birinci örnekte ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkez $\dot{C}H$ (π elektron radikali) ve $\dot{N}H_2$ (σ elektron radikali) radikallerine atfedildi. Bu çalışmada alınan spektrumlar incelendiğinde, ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen her iki radikalin de manyetik alanın tüm konumlarında aynı yerde ortaya çıktığı görüldü. İkinci örnekte oluşan radikal $HOOCCH_2CH_2\dot{C}(NHCONH_2)COOH$ olarak tespit edildi. Spektrumların manyetik alanın yöneliminden bağımsız olduğu ve ikili çizgiden olduğu görüldü. Her iki örneğin spektrumların ölçümlerinden radikallerin aşırı ince yapı sabitleri ve g değerleri belirlendi.

İkinci kısımda, gama ışınları ile ışınlanmış iminodiasetik asit bileşiklerinden iminodiasetik asit, iminodiasetik asit hidrojen bromür, iminodiasetik asit hidrojen klorür ve N-hidroksi etil iminodiasetik asit tek kristallerinin EPR incelenmesi yapıldı. Dört örnekte ışınlama sonucu oluşan radikaller, spektrumların ölçümlerinden ve simülasyon programı yardımıyla sırasıyla, $HN\dot{C}HCH_2(COOH)_2$, $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Br$, $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Cl$, $HOCH_2CH_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2$ olduğu belirlendi. $HN\dot{C}HCH_2(COOH)_2$ ve $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Br$ radikallerinde CH ve CH_2 grubu protonlarının manyetik olarak özdeş oldukları ve aşırı ince yapı sabitlerinin anizotropik özellik sergilediği belirlendi. Diğer iki radikalde α protonlarının aşırı ince yapı sabitinin anizotropik özellik sergilediği görüldü. EPR spektrumlarının ölçümlerinden radikallerin spin Hamiltoniyen parametreleri belirlendi.

İminodiasetik asit bileşiklerinde ışınlama sonucu oluşan radikallerin karboksil grubu ve azot atomuna bağlı bulunan merkez C_α atomundan bir hidrojenin ayrılması sonucu olduğu görüldü.

ANAHTAR KELİMELELER: EPR, Gama Işınları, Serbest Radikal, Amino Asit, İminodiasetik Asit.

SUMMARY

This work consists of two parts. In the first part, gamma irradiated amino acid derivatives of L-glutamine hydrochloride and N-carbamyl-L-glutamic acid single crystals were investigated by EPR. The radiation damage centers were attributed to the $\dot{C}H$ (π electron radical) and $\dot{N}H_2$ (σ electron radical). It was seen from EPR spectra that the EPR lines of $\dot{C}H$ and $\dot{N}H_2$ radicals are observed in the same values of magnetic field. The radiation damage center that occurred in the second sample was attributed to the $HOOCCH_2CH_2\dot{C}(NHCONH_2)COOH$ radical. The spectra were independent from orientation of magnetic field and consist of two lines. The hyperfine coupling constant and g factors of radicals were determined.

In the second part, gamma irradiated iminodiacetic acid derivatives of iminodiacetic acid, iminodiacetic acid hydrobromide, iminodiacetic acid hydrochloride and N-hydroxyethyl iminodiacetic acid single crystals were investigated. The evaluation of spectra in together with simulation program show their $HN\dot{C}HCH_2(COOH)_2$, $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Br$, $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Cl$, $HOCH_2CH_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2$ radicals form respectively. Protons of CH and CH_2 group of $HN\dot{C}HCH_2(COOH)_2$ and $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Br$ radicals were found to be magnetically equivalent and hyperfine coupling constant was found to be anisotropic. Hyperfine coupling constants of α protons of other two radicals were found to be anisotropic.

Irradiated radicals of iminodiacetic acid derivatives are the results of withdrawing the hydrogen atom from C_α atom which is attached to the carboxyl group and nitrogen atom.

KEYWORDS: EPR, Gamma Irradiation, Free Radicals, Amino Acid, Iminodiacetic Acid.

1. GİRİŞ

Atomik ya da moleküler yörüngelerinden birisinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere paramanyetik maddeler denir. Bu maddeler geçiş metalleri olabileceği gibi kimyasal *radikaller* de olabilir. Modern atom teorisine göre elektron, atom çekirdeği ve kendi eksenini etrafında döner. Elektronun kendi eksenini 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. Kimyasal çevreleri farklı olan iki veya daha fazla aynı cins paramanyetik maddelerde manyetik süsseptibilite ölçümlerinde EPR çok küçük farkları bile ayırt edebilir.

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, ışınımın 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: γ 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 imino ve amino asit bileşiklerinin tek kristalleri oluşturuldu ve gama ışınları ile ışınlandı. Işınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezler, EPR tekniği ile incelendi ve spin Hamiltoniyeni parametreleri belirlendi.

1.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Kuramı

1.1.1 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.

Görelilik 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,

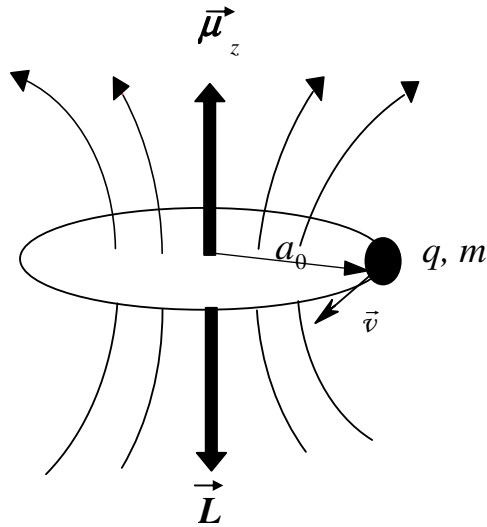
$$\vec{\mu}_z = \vec{I} \times \vec{S} \quad (1.1.3)$$

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

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_ℓ , $+\ell$ 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 açısai momentumunun büyüklüğü,

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

olur. Spin açısai momentumunun z bileşeni de,

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

biçiminde tanımlanır. Spin manyetik momenti ile spin açısai 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 açısai momentum durumunda $g = 2$ olup, boyutsuzdur (Bransden ve ark., 1989). Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açısai 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 açısai momentum vektörleri, m_e ve m_p elektron ve protonun kütleleri,

β ve β_N ise elektron ve çekirdeğin Bohr manyetonları olup değerleri $\beta = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/G ve $\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/G' tur. Çekirdek ile elektronun yükleri zıt işaretli olduğundan manyetik momentleri de buna bağlı olarak zıt işaretlidir.

1.1.2 Bir Dipolün Manyetik Alanda Kazandığı Enerji ve EPR Rezonans Koşulu

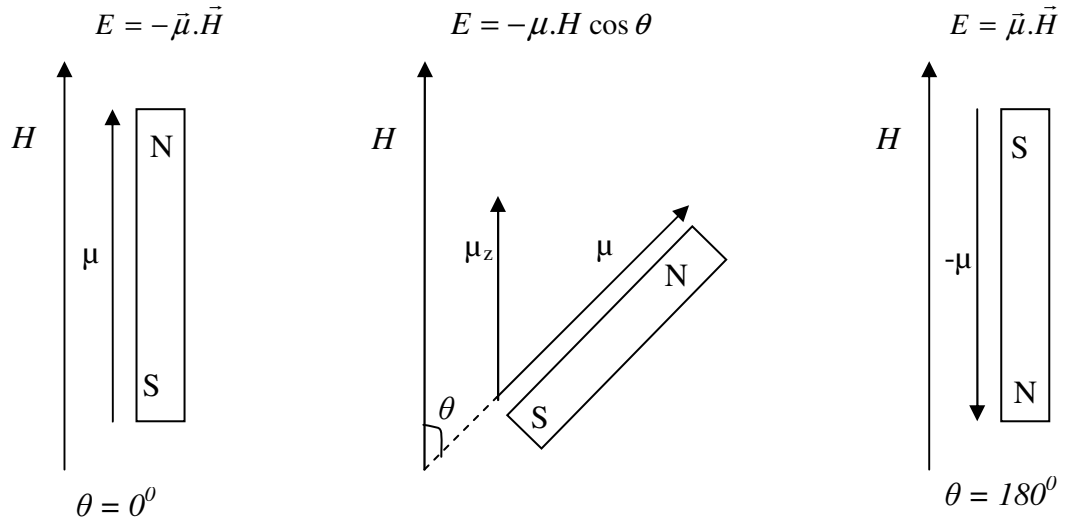
\vec{H} şiddetinde bir manyetik alan içine manyetik dipol momenti $\vec{\mu}$ olan bir sistem konulduğunda, sisteme,

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

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

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

şeklinindedir. Burada θ , manyetik alan vektörü \vec{H} ile manyetik moment vektörü $\vec{\mu}$ arasındaki açıdır. EPR nin ilk tanımlarının çoğunda serbest elektron, bir \vec{H} manyetik alanına konulan ve $\vec{\mu}$ manyetik momentine sahip küçük bir mıknatıs çubuğuna benzetilir (Şekil 1.1.2) (Wertz ve ark., 1972). Denk. 1.1.16 daki manyetik moment



Şekil 1.1.2 Manyetik alan ve dipol momentinin θ açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik bir dipolün enerjisi.

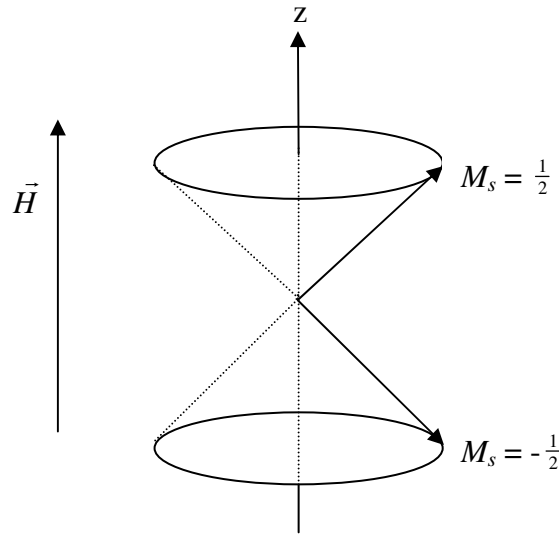
elektronun spininden ileri geliyorsa, Denk. 1.1.14a kullanılarak enerji,

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

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

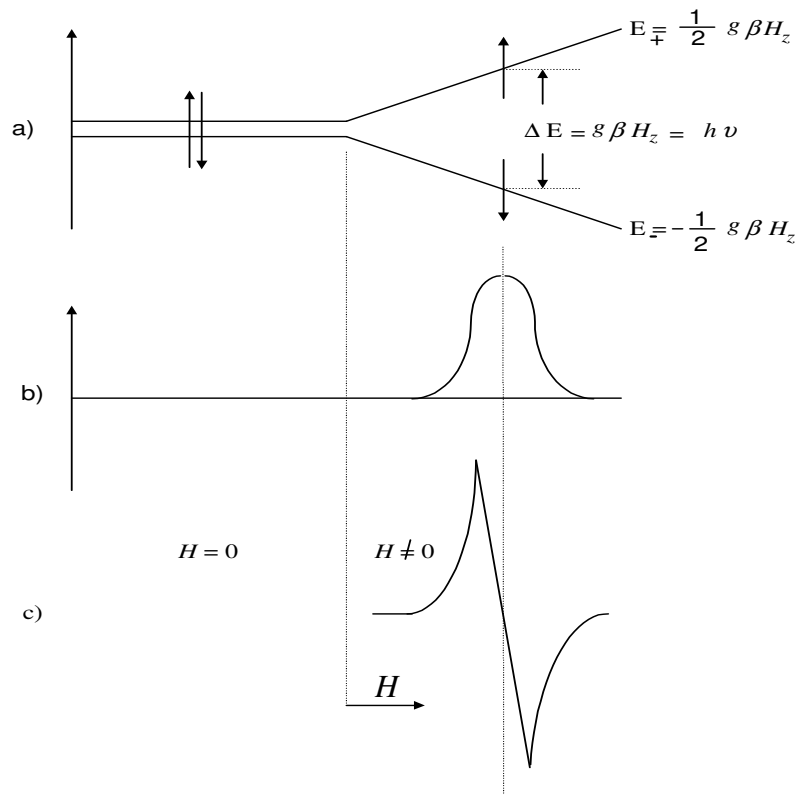
alanla orantılı olarak enerji seviyelerinin arası ayrılır. Denk. 1.1.19a ve 1.1.19b deki iki enerji seviyesi arasındaki fark,

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

olur (Atherton, 1973). Elektronla, 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 ν frekansında gözlenir. Serbest elektron için $g = 2.0023$ olup $\nu = 9.5$ GHz frekanslı bir mikrodalga için EPR geçişi, $H_z = 3390$ Gauss'ta gözlenir.



Şekil 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).

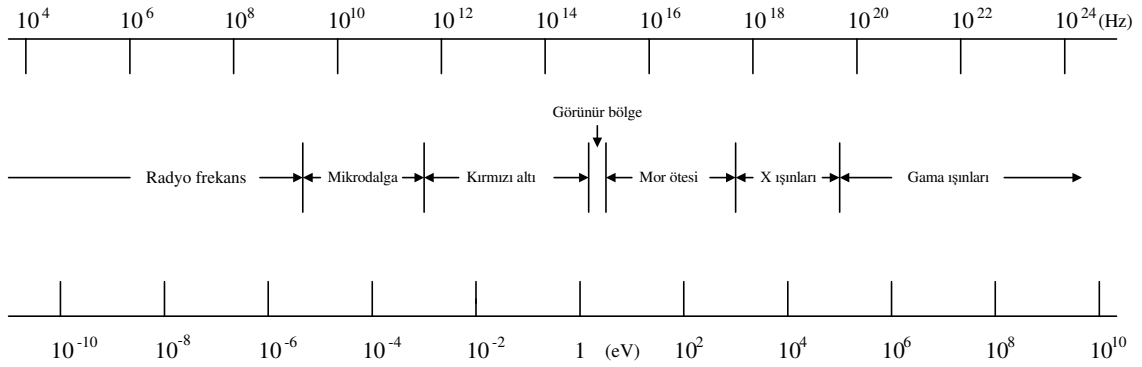
Vücutta doğal metabolik yollarla serbest radikaller oluşabilir. Organizmada serbest radikal oluşturan doğal olayların başlıcaları, mitokondrial elektron transferi, heksoz monofosfat yolu, ksenobiotiklerin metabolizması, biosentetik ve biokimyasal yıkım olaylarıdır (Fridowich, 1978; Öztürk ve ark., 2001). 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.

EPR de radikal çalışmalarında, radikal oluşumu için maddelerin ışınlanması işlemi vazgeçilmez yöntemlerin başında gelir. Çünkü ışınlamanın dışında radikal oluşumu nadirdir. İncelenecek örneklerin ışınlanmasında γ -ışınları, X-ışınları, UV-ışınları, yüksek enerjili β 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 γ -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 birinci terim dış manyetik alan ile elektron spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *elektron Zeeman* terimidir. İkinci terim dış manyetik alan ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *çekirdek Zeeman* terimidir. Üçüncü terim elektron spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *aşırı ince yapı* terimidir. Dördüncü terim iki veya daha fazla elektron spinleri arasındaki etkileşmeyi temsil eden *ince yapı* terimidir. Beşinci terim çekirdek spinleri arasındaki *çekirdek dört kutup (kuadrupole)* terimidir. Altıncı terim *spin-yörünge* etkileşmesini temsil eder.

Bazı özel durumlarda bu terimlere ek olarak, sıcaklığa bağlı *spin-dönme*, *manyetik alan-yörünge* ve *kristal alanı* gibi terimler de eklenebilir. İlgilenilen konuya bağlı olarak uygun terimler gözönüne alınır, diğerleri ihmal edilir. Bu seçim tamamen problemin niteliğine bağlıdır.

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

- a) Çizginin yeri (*g-çarpmanı*),
- 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. Bu değişkenler ve bunlardan türetilen değişkenler yardımı ile radikal ve bulunduğu ortam hakkında önemli bilgiler elde edilir.

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 rezonansa 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 ifadede $S(S+1)=\vec{S}^2$ 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). δg_r ise göreceli hareketten gelen düzeltme terimidir.

Atomik yörüngelerin belirli geometrik şekilleri vardır. Dolayısıyla spin-yörünge etkileşmesi sonucu radikalın g faktörü de manyetik alan içindeki yönelime bağlı olduğundan, farklı g değerleri gözlenir. Bu nedenle g faktörü, ikinci mertebeden simetrik, gerçel bir tensördür. \bar{g} tensörü,

$$\bar{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Ayrıca, 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,

$$\mathcal{H}_{SH} = g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} \quad (1.3.5)$$

şeklinde yazılır. Burada g_e serbest elektronun *Lande-g faktörü* ve λ spin-yörünge etkileşme sabitidir. Üçüncü terim, manyetik alan-yörünge etkileşme terimidir ve geçiş elementleri dışında Hamiltoniyene dikkate değer bir katkı getirmez. Denklem 1.3.5 ile verilen Hamiltoniyenin enerji özdeğerleri, uygun moleküler yörüngelerle pertürbasyon yaklaşımı kullanılarak, yönelime bağlı bir \bar{g} tensöründe tüm etkileşmeleri içine alan spin Hamiltoniyen terimi,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \vec{H} \cdot \bar{g} \cdot \vec{S} \quad (1.3.6)$$

olarak yazılabilir. Kartezyen koordinat sisteminde

$$\begin{aligned} \vec{H} &= H_x \vec{i} + H_y \vec{j} + H_z \vec{k} \\ \vec{S} &= S_x \vec{i} + S_y \vec{j} + S_z \vec{k} \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

ve \bar{g} 'de ikinci dereceden gerçel bir tensör olmak üzere, Hamiltoniyen daha açık olarak,

$$\mathcal{H}_{SH} = \beta \vec{H} \cdot \bar{g} \cdot \vec{S} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (1.3.8)$$

yazılır. Seçilen keyfi bir koordinat sisteminde oluşturulan \bar{g} tensörü ($g_{ij} = g_{ji}$; $i, j = x, y, z$) uygun bir benzerlik dönüşümü kullanılarak köşegen olduğu esas eksen takımına dönüştürülür. Buradan \bar{g} tensörünü oluşturmak için Denk. 1.3.6 ifadesinden

$$H_{etkin} = \frac{\mathbf{1}}{g_e} g^T \cdot H, \quad H^T_{etkin} = \frac{\mathbf{1}}{g_e} H^T \cdot \bar{g} \quad (1.3.9)$$

yazabiliriz. Buradan etkin alanın büyüklüğü

$$H_{etkin} = \left[(H \cdot \bar{g}^T)^T (\bar{g}^T \cdot H) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\mathbf{1}}{g_e} \quad (1.3.10)$$

dir. İç çarpım yer değiştirmeden bağımsız olduğu için

$$H_{etkin} = \frac{\mathbf{1}}{g_e} \left[H^T \cdot \bar{g} \cdot \bar{g}^T \cdot H \right]^{\frac{1}{2}} = \left\{ \frac{\mathbf{1}}{g_e} \left[\bar{n}^T \cdot (\bar{g} \cdot \bar{g}^T) \cdot \bar{n} \right]^{\frac{1}{2}} H \right\} \quad (1.3.11)$$

olarak yazılabilir. \bar{n} , H yönünde birim vektör olmak üzere yön kosinüsleri,

$$\vec{H} = H \cdot \hat{n}; \quad \hat{n} = (\cos \theta_x \hat{i} + \cos \theta_y \hat{j} + \cos \theta_z \hat{k}) \quad (1.3.12)$$

dir. Böylece yönelime bağlı g^2 değeri,

$$g^2 = \bar{n}^T \cdot (\bar{g} \cdot \bar{g}^T) \cdot \bar{n} \quad (1.3.13)$$

olur. Denk. 1.3.13 de,

$$\bar{n} = \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix}, \quad \bar{n}^T = [R_x \quad R_y \quad R_z] \quad (1.3.14)$$

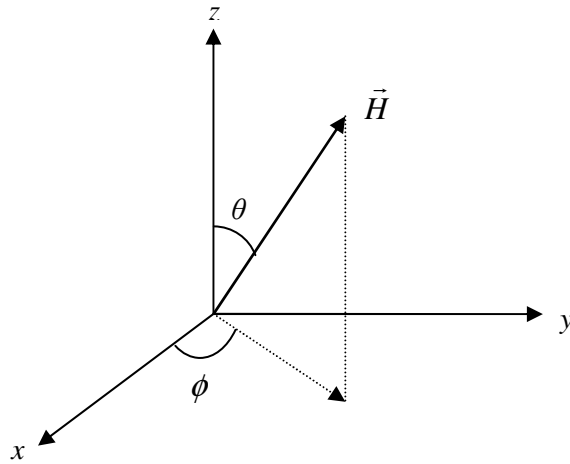
Denk.1.3.14 ifadeleri yerlerine yazılırsa, yön kosinüslerine bağlı $g^2(\theta)$ ifadesi;

$$g^2(\theta) = [R_x \quad R_y \quad R_z] \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} \quad (1.3.15)$$

şeklinde olur. Burada \bar{g}^2 tensörü simetrik ve gerçeldir. Bu tensörün elemanları manyetik alan xy , xz ve yz düzlemleri içinde kalacak şekilde kristalin döndürülmesi ile bulunabilir. Yön kosinüsleri Şekil 1.3.1'e göre küresel koordinatlarda ;

$$\begin{aligned} R_x &= \sin \theta \cos \phi \\ R_y &= \sin \theta \sin \phi \\ R_z &= \cos \theta \end{aligned} \quad (1.3.16)$$

şeklinde dir.



Şekil 1.3.1. Deneysel koordinat sisteminde \vec{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.

H alanı xz düzlemi içinde $\phi=0^\circ$ ve $\theta, 0^\circ$ ile 180° arasında değiştirilirse,

$$\begin{aligned} R_x &= \sin \theta \cos \phi = \sin \theta \\ R_y &= \sin \theta \sin \phi = 0 \\ R_z &= \cos \theta \end{aligned} \quad (1.3.17)$$

olur. Bu ifadeler Denk. 1.3.15'de yerlerine yazılırsa,

$$g^2(\theta) = \begin{bmatrix} \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{bmatrix} \quad (1.3.18)$$

olur. Gerekli matris çarpımları yapıldığında θ açısına bağlı olarak,

$$(g^2)_{zz}(\theta) = (g^2)_{xx} \cos^2 \theta + (g^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{xy} \sin \theta \cos \theta \quad (1.3.19)$$

elde edilir. Benzer işlemler diğer eksenler içinde yapılırsa, manyetik alan H 'nin içinde kaldığı düzlemlere bağlı olarak g^2 'nin fonksiyonları Tablo 1.3.1'deki gibi elde edilir. \bar{g} tensörü gerçel, simetrik ($g_{ij} = g_{ji}; i, j = x, y, z$) ve ikinci dereceden bir tensördür.

Tablo 1.3.1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.

Dönme ekseni	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ fonksiyonu
z	xy	$g^2_z(\theta) = (g^2)_{xx} \cos^2 \theta + (g^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	zx	$g^2_y(\theta) = (g^2)_{zz} \cos^2 \theta + (g^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$g^2_x(\theta) = (g^2)_{yy} \cos^2 \theta + (g^2)_{zz} \sin^2 \theta + 2(g^2)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Deneysel deneysel veriler her üç düzlemde Tablo 1.3.1 denklemlerine uydurularak \bar{g}^2 tensörü elde edilebilir. Bu simetrik ve gerçel tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü altında köşegen hale getirebiliriz. Benzerlik dönüşümü matrisine R , köşegen \bar{g}^2 tensörüne de $(\bar{g}^2)_d$ diyecek olursak,

$$(\bar{g}^2)_d = R(\bar{g}^2)R^T \quad (1.3.20)$$

$$(\bar{g}^2)_d = \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g^2_{xx} & g^2_{xy} & g^2_{xz} \\ g^2_{yx} & g^2_{yy} & g^2_{yz} \\ g^2_{zx} & g^2_{zy} & g^2_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.3.21)$$

$$(\bar{g}^2)_d = \begin{bmatrix} g^2_x & 0 & 0 \\ 0 & g^2_y & 0 \\ 0 & 0 & g^2_z \end{bmatrix} \quad (1.3.22)$$

olur. Burada g_x , g_y ve g_z , \bar{g} tensörünün esas eksen değerleridir. R^T ise R 'nin devriğidir. Üniter matrisler için $R^T = R^{-1}$ olacağı için doğrudan R^{-1} yerine R^T kullanılmıştır. \bar{g} tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (1.3.23)$$

olur. Şimdi \bar{g} nin esas eksen değerlerinin farklı durumları için Denk.1.3.23 tartışılabilir. $g_x = g_y = g_z$ ise bu durum, \bar{g} tensörünün *izotropik* durumu olarak bilinir ve tek kristallerde bütün yönelimler için aynı g değeri ölçülür. İkinci alternatif olarak, $g_{\perp} = g_x = g_y, g_{\parallel} = g_z$ olarak \bar{g} tensörünün *eksenel simetrik* durumuna karşılık gelir ve bu durumda Denk. 1.3.23,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad (1.3.24)$$

biçiminde yazılır. Burada g_{\parallel} manyetik alan tek kristalin simetri eksenine paralel olduğunda ölçülen g değeri, g_{\perp} ise manyetik alan, kristalin simetri eksenine dik olan diğer eksenlerine paralel olduğunda ölçülen g değeridir. Üçüncü durum ise $g_x \neq g_y \neq g_z$ olarak bilinen \bar{g} tensörünün *anizotropik* durumudur. Bu durum rombik simetriye sahip yapılarda gözlenir. \bar{g} tensörü ister *eksenel simetrik*, isterse *rombik* durumda olsun Denk. 1.3.23 ve 1.3.24 de tanımladığımız ortalama değer (izotropik g değeri), radikal veya paramanyetik iyonun düşük vizkoziteli sıvı ortamında bulunduğu durumda gözlenebilir. Çünkü molekül bu tür ortamlarda serbestçe hareket ettiğinden dolayı \bar{g} tensörünün yönelime bağlı kısımları birbirini yok eder ve sadece izotropik kısım, yani ortalama değer gözlenir. Eksensel simetrik veya anizotropik durum ise g faktörünün esas eksen bileşenleri arasındaki fark, spektrum çizgi genişliğinden büyük olması durumunda, toz ve polikristal spektrumlarında gözlenebilir (Atherton, 1973).

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 açisal 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,

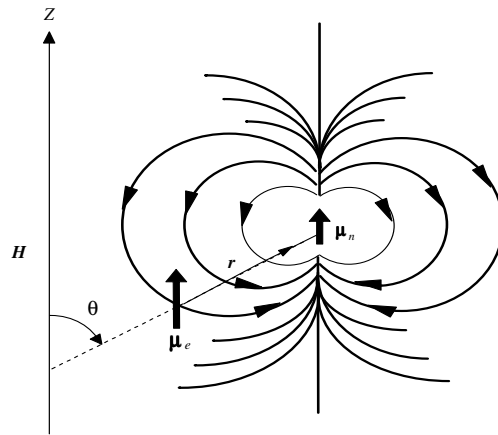
$$H_{et} = H + H_{\zeta} \quad (1.3.25)$$

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

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

$$H_{yz} \propto \mu_{Nz} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (1.3.26)$$

olacaktır. Burada μ_{Nz} , çekirdeğin manyetik momentinin z doğrultusundaki bileşeni, θ , z -ekseni ile çekirdek-elektron doğrultusu arasındaki açı ve r ise çekirdek ile elektron arasındaki uzaklıktır (Şekil 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.1.3.26'ya göre büyük ölçüde yönelime bağlıdır. Eğer elektron, s atomik yörüngesinde olduğu gibi, eşit yönelmelere sahip ise

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \, d\phi} = 0 \quad (1.3.27)$$

olduğundan yerel manyetik alan sıfırdır. O halde hidrojen atomunda eşlenmemiş elektron $1s$ yörüngesinde olduğu için protonun oluşturduğu ortalama yerel manyetik alan sıfır olacak ve aşırı ince yapı yarılması gözlenmeyecektir. Fakat, aşırı ince yapı yarılmasının yönelimden bağımsız sıfırdan farklı bir sabit bileşeni vardır. Bu yarılmanın 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 μ_1 ve μ_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,

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_1) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_2) \quad (1.3.28)$$

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

$$E_D = -\vec{H}_{yerel} \cdot \vec{\mu}_z \quad (1.3.29)$$

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

$$E_D = \frac{(1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \mu_{Iz} \mu_z \quad (1.3.30)$$

olacaktır. Elektron üzerine yerel alanın katkısı θ açısına bağlı olarak dış alana ilave veya fark şeklinde olabilir. Denk.1.3.29 'a göre yerel manyetik alan büyük ölçüde yönelime bağlıdır. Elektron uzayda bir noktada yerleşik olmadığı için elektronun etkisinde kaldığı toplam yerel manyetik alan, onun tüm uzaydaki yönelimleri üzerinden alınması durumunda ortalama değere yakın olacaktır.

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

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (1.3.31)$$

olur. Denk. 1.3.29 da bu değerler yerine yazılırsa H_{yerel} ortadan kalkar. Buradan da s yörüngesindeki elektron dağılımı küresel simetrik olduğundan a.i.y. yarılmasının kaynağının dipolar etkileşme olmadığı söylenebilir.

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

$$E_{\text{izotropik}} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \cdot \mu_e |\Psi_{(0)}|^2 \quad (1.3.32)$$

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

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} \quad \text{ve} \quad \vec{\mu} = -g\beta \vec{S} \quad (1.3.33)$$

$$\mathcal{H}_{st}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\Psi_{(0)}|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1.3.34)$$

olur. Sabitler a ile gösterilirse

$$\mathcal{H}_{SI}^F = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1.3.35)$$

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

Teorik olarak birçok paramanyetik iyonda ve serbest radikallerde izotropik ince yapı etkileşmesinin gözlenmemesi gerekir. Fakat bir manyetik sistemi belirleyen taban düzeyi; elektronlar arasındaki karşılıklı itme kuvveti nedeniyle, sistemin uyarılmış düzeyi ile bir etkileşmeye girerse, bu manyetik sistemde yapısal etkileşme olarak ortaya çıkar. Bu yapısal etkileşme neticesinde uyarılmış düzeyde az da olsa bir elektron dağılımı oluşur. Manyetik sistemin uyarılmış düzeyi s atomik yörüngesine benzemesi durumunda izotropik ince yapı yarılması ortaya çıkar (Gordy, 1981).

1.3.4 Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi, Fermi etkileşmesi ile dipolar etkileşmenin toplamıdır. Bu toplamı elde etmek için dipolar etkileşmeden kaynaklanan aşırı ince yapı terimi oluşturulmalıdır. Dipol moment etkileşmesinden dolayı çekirdeğin elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu manyetik alan,

$$\vec{H}_I = \frac{3(\vec{\mu}_N \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_N}{r^3} = \frac{3g_N \beta_N (\vec{I} \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^5} - \frac{g_N \beta_N \vec{I}}{r^3} \quad (1.3.36)$$

bağıntısıyla verilir. Burada $\vec{\mu}_N$ çekirdeğin dipol moment vektörü, \vec{r} çekirdek ve elektron arası uzaklık vektörü, \vec{I} çekirdek spin vektörü, g_N ve β_N ise sırasıyla çekirdeğin jromanyetik oranı ve Bohr magnetonudur. Elektronun $\vec{\mu}$ dipol moment vektörünün Denk. 1.3.35 de verilen manyetik alanla etkileşme enerjisi;

$$\mathcal{H}_{SI} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_I = gg_N \beta \beta_N \left[\frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} \right] \quad (1.3.37)$$

olur. Burada \vec{S} spin vektörüdür ve Denk. 1.3.37 deki skaler çarpımlar yapılırsa,

$$\mathcal{H}_{SI} = gg_N \beta \beta_N \vec{S} \cdot \overset{=d}{\vec{T}} \cdot \vec{I} \quad (1.3.38)$$

elde edilir. $\overset{=d}{\vec{T}}$, dipolar etkileşme tensörüdür ve açık yazılımı

$$\left(\overline{\overline{T}}\right)^d = \frac{1}{r^5} \begin{bmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (1.3.39)$$

şeklindedir. Bu tensörün elemanları,

$$\overline{\overline{T}}_{ii}^d = gg_N \beta \beta_N \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle, \quad (i = x, y, z) \quad (1.3.40)$$

ve

$$\overline{\overline{T}}_{ij}^d = gg_N \beta \beta_N \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle, \quad (i, j = x, y, z) \quad (1.3.41)$$

biçimindedir. Bu tensör gerçel ve simetriktir. Aynı zamanda hermitik bir matris olduğundan özdeğerleri de gerçeldir. Buradan esas eksen değerleri elde edilebilir. Tensörün köşegen elemanlarına bakılırsa, tensörün izi sıfırdır. Bir benzerlik dönüşümü altında tensör köşegen hale getirilirse iz yine sıfır olur. Yani dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfırdır. Sıvı ve gaz fazında kaydedilen EPR spektrumlarında hızlı ve rastgele dönme hareketlerinden dolayı dipolar kısım ortalananacağı için gözlenemez ve sadece izotropik kısım gözlenir. Bu yüzden dipolar etkileşme ve Fermi etkileşmesinin toplamı; toplam a.i.y. etkileşmesi olarak alınır, enerji boyutunda

$$\mathcal{H}_{SI} = \vec{S} \cdot (\overline{\overline{aU}} + \overline{\overline{T}}^d) \cdot \vec{I} = \vec{S} \cdot \overline{\overline{A}} \cdot \vec{I} \quad (1.3.42)$$

yazılabilir. Burada $\overline{\overline{U}}$ birim tensör, $\overline{\overline{A}} = \overline{\overline{aU}} + \overline{\overline{T}}^d$ toplam a.i.y. etkileşme tensörüdür. Son ifadenin daha açık yazılımı,

$$\mathcal{H}_{SI} = \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (1.3.43)$$

şeklinde olur. Burada $\overline{\overline{A}}$ tensörü, gerçel ve simetriktir.

Elektron-Zeeman, çekirdek-Zeeman ve a.i.y. etkileşme terimleri ile birlikte toplam spin-Hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = \beta \bar{H} \cdot \bar{g} \cdot \bar{S} - \beta_N \bar{H} \cdot \bar{g}_N \cdot \bar{I} + \bar{S} \cdot \bar{A} \cdot \bar{I} \quad (1.3.44)$$

biçiminde yazılır. Tek kristal aşırı ince yapısı, Denk.1.3.13 e benzetilerek ve Denk.1.3.14 kullanılarak anizotropik aşırı ince yapı yarılmasının yönelime bağlı izdüşümü,

$$A^2 = (A^T \cdot \hat{n})^T \cdot (A^T \cdot \hat{n}) = \hat{n}^T \cdot (A \cdot A^T) \cdot \hat{n} \quad (1.3.45)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifade matris biçiminde yazılırsa;

$$A^2(\theta, \phi) = \begin{bmatrix} R_x & R_y & R_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx}^2 & A_{xy}^2 & A_{xz}^2 \\ A_{yx}^2 & A_{yy}^2 & A_{yz}^2 \\ A_{zx}^2 & A_{zy}^2 & A_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} \quad (1.3.46)$$

olur. Yön kosinüsleri yerlerine yazılır ve işlemler yapılırsa,

$$A^2(\theta, \phi) = (A^2)_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 2 (A^2)_{xy} \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + 2 (A^2)_{xz} \cos \theta \sin \theta \cos \phi + (A^2)_{zz} \cos^2 \theta + 2 (A^2)_{yz} \cos \theta \sin \theta \sin \phi \quad (1.3.47)$$

elde edilir. Örneğin, manyetik alan xy düzlemi içinde ve x -ekseni ile yaptığı açı θ olsun, $\phi = 0$ olduğu için

$$\begin{aligned} R_x &= \sin \theta \\ R_y &= 0 \\ R_z &= \cos \theta \end{aligned} \quad (1.3.48)$$

olur ve buradan,

$$A^2(\theta) = (A^2)_{xx} \cos^2 \theta + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \phi + 2 (A^2)_{xy} \cos \theta \sin \theta \quad (1.3.49)$$

şeklinde yazılabilir. Bu işlemler üç farklı düzlem için yapılırsa, Tablo 1.3.2'de verilen açığa bağlı A^2 ifadeleri elde edilir. Bu tensör uygun bir benzerlik dönüşümü altında diagonal hale getirilebilir. Benzerlik dönüşümü matrisine $\{L\}$, diagonal \bar{A} tensörüne de \bar{A}_d denilirse, $\bar{A}_d = L \bar{A} L^T$ olur ve açık yazılımı;

$$\overset{=}{A}_d = \begin{bmatrix} A_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & A_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & A_z^2 \end{bmatrix} \quad (1.3.50)$$

biçiminde elde edilir. Burada A_x, A_y ve A_z , $\overset{=}{A}$ tensörünün esas eksen değerleridir ve

$$a = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad (1.3.51)$$

olur. Bu ifade *izotropik ince yapı değeri* olup ancak sıvı veya gaz fazda olan örnekler için gözlenir. Bu fazlarda molekül, serbestçe hareket ettiğinden A 'nın yöne bağlı kısımları birbirini yok eder. A 'nın esas eksen bileşenlerinin farklı değerleri için elde edilen spektrumlarda eğer; $A_x = A_y = A_z$ ise A tensörü *izotropiktir* ve kristalin her yönelimi için elde edilecek ince yapı değeri ile toz spektrumdan elde edilen değer aynı olacaktır.

Tablo 1.3.2 Seçilen deneysel eksen sistemine göre A^2 fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.

Dönme ekseni	Manyetik alan ile paralel düzlem	A^2 fonksiyonu
x	yz	$A^2_x(\theta) = (A^2)_{yy} \cos^2 \theta + (A^2)_{zz} \sin^2 \theta + 2(A^2)_{yz} \sin \theta \cos \theta$
y	zx	$A^2_y(\theta) = (A^2)_{zz} \cos^2 \theta + (A^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2(A^2)_{zx} \sin \theta \cos \theta$
z	xy	$A^2_z(\theta) = (A^2)_{xx} \cos^2 \theta + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2(A^2)_{xy} \sin \theta \cos \theta$

Eğer $A_x = A_y \neq A_z$ ise *eksensel simetrik* durumdur ve $A_{\perp} = A_x = A_y$ ve $A_{\parallel} = A_z$ dönüşümü yapılırsa *izotropik ince yapı değeri*,

$$a = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (1.3.52)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan *ince yapı değeri*, çizgi genişliğinin ince yapı sabitinden küçük olduğu durumda, kristalin toz spektrumundan A_{\parallel} ve A_{\perp} değerleri ölçülerek bulunabilir. A_{\perp} değerine ait çizgilerin şiddeti, A_x ve A_y değerlerinin şiddetleri toplamını içerdiğinden A_{\parallel} 'in iki katı olması gerekir. Bu nedenle toz spektrumunda esas eksen değerlerini belirlemek kolay olacağı gibi bu g_{\parallel} ve g_{\perp} değerlerinin belirlenmesine de yardımcı olur.

$A_x \neq A_y \neq A_z$ durumu ise *anizotropik durum* olarak bilinir ve en iyi ortorombik yapılarda gözlenir.

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 tensörleri izotropiktir. Çekirdek ve elektron manyetik alan ile ayrı ayrı etkileşerek,

$$\mathcal{H}^o = g\beta HS_z - g_N \beta_N H I_z \quad (1.3.53)$$

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

$$\begin{aligned} S_z |\alpha_e\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_e\rangle & S_z |\beta_e\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_e\rangle \\ I_z |\alpha_N\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha_N\rangle & I_z |\beta_N\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta_N\rangle \end{aligned} \quad (1.3.54)$$

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

$$\phi_1 = |\alpha_e \alpha_N\rangle, \quad \phi_2 = |\alpha_e \beta_N\rangle, \quad \phi_3 = |\beta_e \alpha_N\rangle, \quad \phi_4 = |\beta_e \beta_N\rangle \quad (1.3.55)$$

şeklinde oluşturulabilir. Başlangıçta (manyetik alan yok iken) bu dört durum katmerlidir. Uygulanan manyetik alanın etkisiyle, \mathcal{H}^o Hamiltoniyeni ile temsil edilen enerji düzeyleri birbirinden ayrılacaktır, yani katmerli durum ortadan kalkacaktır. Denk.1.3.55 deki dalga fonksiyonlarının hepsi \mathcal{H}^o in öz fonksiyonlarıdır ve \mathcal{H}^o matrisi köşegendir. Örneğin,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^o |\alpha_e \beta_N\rangle &= (g\beta HS_z - g_N \beta_N H I_z) |\alpha_e \beta_N\rangle \\ &= g\beta HS_z |\alpha_e\rangle |\beta_N\rangle - g_N \beta_N H |\alpha_e\rangle I_z |\beta_N\rangle \\ &= \frac{1}{2} g\beta H |\alpha_e\rangle |\beta_N\rangle + \frac{1}{2} g_N \beta_N H |\alpha_e\rangle |\beta_N\rangle \\ &= \left(\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H \right) |\alpha_e \beta_N\rangle \end{aligned} \quad (1.3.56)$$

olur. Dört durumun enerji değerleri aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H & \phi_1 &= |\alpha_e\alpha_N\rangle \\
\varepsilon_2 &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H & \phi_2 &= |\alpha_e\beta_N\rangle \\
\varepsilon_3 &= -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H & \phi_3 &= |\beta_e\alpha_N\rangle \\
\varepsilon_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H & \phi_4 &= |\beta_e\beta_N\rangle
\end{aligned} \tag{1.3.57}$$

\mathcal{H}^1 pertürbasyon Hamiltoniyeni

$$\mathcal{H}^1 = a\vec{S}\cdot\vec{I} = a[S_z I_z + S_x I_x + S_y I_y] \tag{1.3.58}$$

olmak üzere toplam Hamiltoniyeni $\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1$ olmak üzere temel durumlara birinci merteye pertürbasyon katkısı hesaplanabilir. Denk. 1.3.55 deki dalga fonksiyonları için

\mathcal{H}^1 pertürbe teriminin matrisi köşegendir ve Hamiltoniyende etkin olan terim,

$$\mathcal{H}^1 = aS_z I_z \tag{1.3.59}$$

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

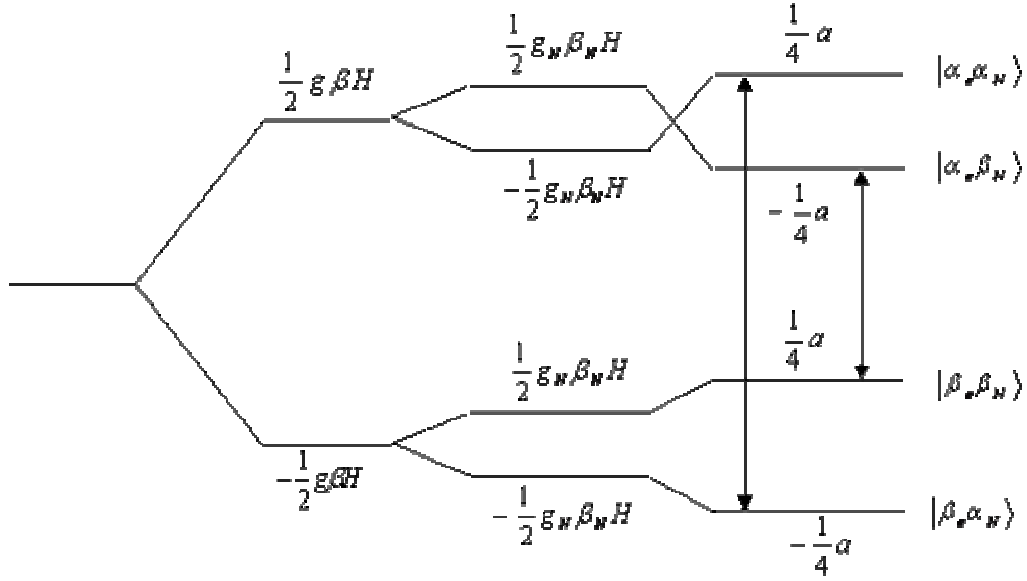
$$\begin{aligned}
\langle \alpha_e\alpha_N | aS_z I_z | \alpha_e\alpha_N \rangle &= \frac{1}{4}a, & \langle \alpha_e\beta_N | aS_z I_z | \alpha_e\beta_N \rangle &= -\frac{1}{4}a \\
\langle \beta_e\alpha_N | aS_z I_z | \beta_e\alpha_N \rangle &= -\frac{1}{4}a, & \langle \beta_e\beta_N | aS_z I_z | \beta_e\beta_N \rangle &= \frac{1}{4}a
\end{aligned} \tag{1.3.60}$$

olur. Bu durumda Denk.1.3.57 deki enerji düzeyleri,

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4} & \phi_1 &= |\alpha_e\alpha_N\rangle \\
\varepsilon_2 &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4} & \phi_2 &= |\alpha_e\beta_N\rangle \\
\varepsilon_3 &= -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4} & \phi_3 &= |\beta_e\alpha_N\rangle \\
\varepsilon_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4} & \phi_4 &= |\beta_e\beta_N\rangle
\end{aligned} \tag{1.3.61}$$

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 mertebeye spin enerji düzeyleri ve izinli EPR geçişleri.

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

$$H_1 = H_0 + \frac{1}{2}a, \quad H_1 = H_0 - \frac{1}{2}a \quad (1.3.62)$$

alanlarında eşit şiddetli iki çizgi gözlenir.

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

$$\psi_n = \phi_n + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \mathcal{H}^1 | n \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n} \phi_m \quad (1.3.63)$$

$$E_n = \epsilon_n + \langle n | \mathcal{H}^1 | n \rangle - \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \mathcal{H}^1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}^1 | m \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n} \quad (1.3.64)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemlere göre Denk.1.3.58 deki terimlerden hepsi sıfırdan farklı olur. Bu nedenle Denk.1.3.58 deki ikinci ve üçüncü terimler de hesaplanmalıdır. Elektron ve çekirdek için spin azaltma ve artırma işlemcileri,

$$S^- = S_x - iS_y, \quad S^+ = S_x + S_y \quad (1.3.65)$$

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

kullanıldığında,

$$a(S_x I_x + S_y I_y) = \frac{1}{2} a(S^+ I^- + S^- I^+) \quad (1.3.66)$$

olur. Denk. 1.3.55 kullanılırsa,

$$a\vec{S}\cdot\vec{I} = \frac{1}{4} a \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\alpha_e \alpha_N\rangle \\ |\alpha_e \beta_N\rangle \\ |\beta_e \alpha_N\rangle \\ |\beta_e \beta_N\rangle \end{bmatrix} \quad (1.3.67)$$

bulunur. Denk. 1.3.63 ve 1.3.64 kullanılarak birinci mertebeye dalga fonksiyonları,

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \phi_1 \\ \psi_2 &= \phi_2 + \frac{a}{2(g\beta H + g_N \beta_N H)} \phi_3 \\ \psi_3 &= \phi_3 + \frac{a}{2(g\beta H + g_N \beta_N H)} \phi_2 \\ \psi_4 &= \phi_4 \end{aligned} \quad (1.3.68)$$

ikinci mertebeye enerjileri,

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H \\ E_2 &= \frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a + \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N \beta_N H)} \\ E_3 &= \frac{1}{2} g\beta H - \frac{1}{2} g_N \beta_N H - \frac{1}{4} a - \frac{a^2}{4(g\beta H + g_N \beta_N H)} \\ E_4 &= -\frac{1}{2} g\beta H + \frac{1}{2} g_N \beta_N H \end{aligned} \quad (1.3.69)$$

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.1.3.67 matrisine benzer şekilde,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^o + \mathcal{H}^1 = g\beta H S_z - g_N \beta_N H I_z + a\vec{S}\cdot\vec{I} \quad (1.3.70)$$

Hamiltoniyenine ait seküler determinanı,

$$\begin{array}{c}
\langle \alpha\alpha | \\
\langle \alpha\beta | \\
\langle \beta\alpha | \\
\langle \beta\beta |
\end{array}
\begin{array}{cccc}
|\alpha\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \\
\frac{1}{2}\Delta_2 + \frac{1}{4}a - E & 0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{4}a - E & \frac{1}{2}a & 0 \\
0 & \frac{1}{2}a & -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{4}a - E & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\Delta_2 + \frac{1}{4}a - E
\end{array}
\quad (1.3.71)$$

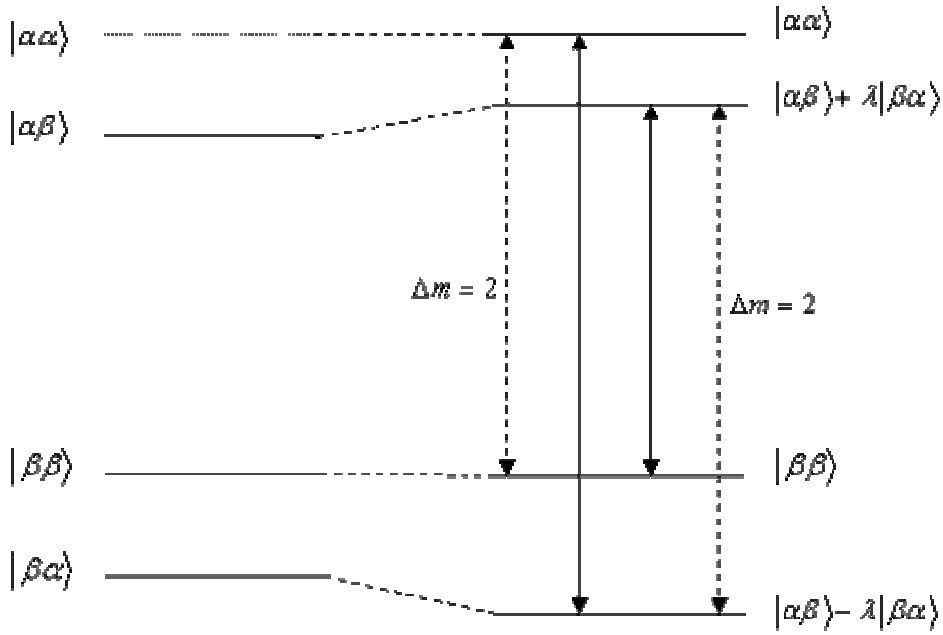
biçiminde elde edilir. Bu seküler determinantın çözümünden enerji özdeğerleri

$$\begin{aligned}
E_1 &= \frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a \\
E_{2,3} &= -\frac{1}{4}a \mp \frac{1}{2}(g\beta H + g_N\beta_N H) + \sqrt{1 - \frac{a^2}{(g\beta H + g_N\beta_N H)^2}} \\
E_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a
\end{aligned}
\quad (1.3.72)$$

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.1.3.61 e (birinci mertebeye pertürbasyona) götürür. Şekil 1.3.4 deki düşey sürekli çizgiler birinci mertebeye izinli geçişler, kesikli çizgiler ise birinci mertebeye göre yasak geçişlerdir. Yasak geçişler için seçim kuralı $\Delta M_s = \pm 1$ ve $\Delta M_l = \pm 1$ 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 mertebeye dikkate alındığında, manyetik alana göre,

$$H = H_0 - M_l a, \quad M_l = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I \quad (1.3.73)$$

Şeklinde eşit aralıklı $2I + 1$ tane çizgi verir. İkinci mertebeye pertürbasyon durumunda da izinli geçişlerin sayısı aynı olmakla birlikte çizgiler arası uzaklık, M_l nın pozitif değerlerinden, negatif değerlerine gittikçe azalır. Bundan dolayı ikinci mertebeye 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 ω , 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

$$\begin{aligned} V(t) &= 2(g\beta H_1 S_x - g_N \beta_N H_1 I_x) \cos \omega t \\ &= 2V \cos \omega t \end{aligned} \quad (1.3.74)$$

dir ve n durumundan m durumuna geçiş olasılığı,

$$P_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | V | m \rangle|^2 \delta(\omega_m - \omega) \quad (1.3.75)$$

biçiminde olur. Böylece problem, her bir durum çiftinin arasında V matris elemanının olup olmadığının bulunmasına indirgenir.

Elektron spin rezonans geçişleri, H_1 'in elektron spinleri üstüne etkisiyle oluşturulduğundan Denk. 1.3.74 deki çekirdek spin işlemcisi hesaba katılmayabilir ve Denk.1.3.75 yeniden yazılırsa

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} g^2 \beta^2 H_1^2 \left| \langle n | S_x | m \rangle \right|^2 \delta(\omega_m - \omega) \quad (1.3.76)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \alpha_e \alpha_N | S_x | \beta_e \alpha_N \rangle &= \langle \alpha_e | \frac{1}{2}(S^+ + S^-) | \beta_e \rangle \langle \alpha_N | \alpha_N \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \alpha_e | S^+ | \beta_e \rangle \\ &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.3.77)$$

şeklinde hesaplanabilir. Öylece olasılığı aşağıdaki ifadeye eşit olur.

$$P = \frac{\pi}{2\hbar} g^2 \beta^2 H_1^2 \delta(\omega_m - \omega) \quad (1.3.78)$$

Burada S_x işlemcisinin sadece elektron spinini etkilemesinden dolayı Denk.1.3.76 daki çekirdek spini kısmı atılabilir. Ortogonallik 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 γ yı yerleştirmek Denk.1.3.78 ı basitleştireceği için daha yararlıdır. Aynı şekilde δ fonksiyonu yerine de genel çizgi şekli fonksiyonu $g(\omega)$ yazılırsa, olasılık böylelikle

$$P = \frac{\pi}{2\hbar} \gamma^2 H_1^2 g(\omega), \quad (\phi_1 \rightarrow \phi_3) \quad (1.3.79)$$

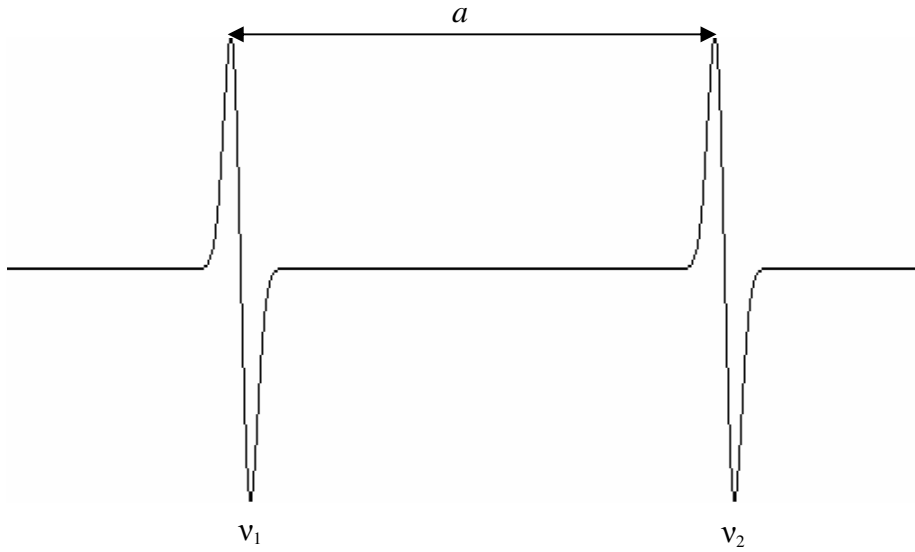
olur. Diğer EPR geçişi ise $(\phi_2 \rightarrow \phi_4)$ olacaktır. S_x in gerekli matris elemanı Denk.1.3.77 ile aynı değerdedir. S_x in diğer matris elemanları sıfırdır ve bunlara karşılık gelen geçişler EPR de yasak geçiş olarak bilini. İzinli EPR geçişlerinin kuantum sayıları $\Delta M_s = \pm 1$ 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

$$\begin{aligned}
h\nu_1 &= \left(\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a\right) \\
&= g\beta H + \frac{1}{2}a
\end{aligned} \tag{1.3.80}$$

$$\begin{aligned}
h\nu_2 &= \left(\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H - \frac{1}{4}a\right) - \left(-\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_N\beta_N H + \frac{1}{4}a\right) \\
&= g\beta H - \frac{1}{2}a
\end{aligned} \tag{1.3.81}$$

dir. Bu geçişler Şekil 1.3.5 te gösterilmiştir. 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 spini I olan bir çekirdekle etkileştiğinde şiddet dağılımı özdeş $2I+1$ tane çizgi verecektir. Eğer elektronun etkileştiği özdeş n tane çekirdek varsa bu durumda şiddetleri özdeş olmayan, $2nI+1$ tane çizgi ortaya çıkar. Ortamda birinci gruba özdeş olmayan, ikinci bir çekirdek grubunun daha bulunması çizgi sayısını $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)$ şeklinde değiştirecektir. Burada n_1 ve I_1 birinci grubun, n_2 ve I_2 ise ikinci grubun çekirdek sayılarını ve çekirdek spinlerini göstermektedir. Dolayısıyla ortamda elektronun etkileşebileceği birçok çekirdek grubunun bulunması durumunda çizgi sayısı,

$$(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)\dots\dots\dots(2n_NI_N+1) \tag{1.3.82}$$

Tablo 1.3.3 Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları.

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

2. 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, α protonu ile anizotropik olarak etkileştiğini tespit etmişlerdir. İzotropik aşırı ince yapı (a.i.y.) sabitlerini, $a_N = 3.5 \text{ G}$, $a_{NH} = 18.9 \text{ G}$, $a_\alpha = 26.8 \text{ G}$ 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 α 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 α 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, β -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 α 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-a), 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 α protonu ile anizotropik, metil protonları ile yaklaşık izotropik etkileştiği ve izotropik a.i.y sabitleri, $a_\alpha = 19.6 \text{ G}$ ve $a_{CH_3} = 25.1 \text{ G}$ olarak hesaplanmıştır.

Morton ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, adipik asidin tek kristallerini gama ışınlarıyla ışınlamaya EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir (Morton ve ark., 1961-b). Spektrumların incelenmesinden ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkez $\text{HOOC}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ radikaline atfedilmiştir. Eşlenmemiş elektronun α protonu ile anizotropik, $\beta^{(1)}$ ve $\beta^{(2)}$ protonları ile yaklaşık izotropik etkileştiğini tespit etmişler ve izotropik a.i.y. sabitlerini $a_\alpha = 15.6$ G, $a_\beta^{(1)} = 40.0$ G, $a_\beta^{(2)} = 26.4$ G ve $g = 2.0031$ olarak hesaplamışlardır.

Horsfield ve arkadaşları L- α -alanin tek kristallerini gama ışınlarıyla ışınlamaya 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 radikal $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ 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 α protonunun izotropik a.i.y. sabitini $a_\alpha = 22.1$ G olarak ölçmüşlerdir. 100 K ve 200 K de yapılan çalışmada L- α -alanin tek kristallerinde benzer radikal gözlenmiştir (Horsfield ve ark., 1962).

Bir başka çalışmada, α -amino izobutrik asidin 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, radikal g değerinin çok az anizotropiklik gösterdiği belirlenmiş ve $g_{\text{ort}} = 2.0029$ olarak hesaplanmıştır.

Başka bir çalışmada metil malonik asidin tek kristalleri X- ışınlarıyla ışınlanmış ve EPR spektrumları 4.2 K, 77 K ve oda sıcaklığında kaydedilmiştir (Heller, 1962). Spektrumların analizinden ışınlama sonucu yapıda, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$ (I) ve $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$ (II) radikallerinin oluştuğu düşünülmüş. (I) radikalinde eşlenmemiş elektronun özdeş üç metil protonu ile etkileştiği tespit edilmiş, a.i.y. sabiti $a_{\text{CH}_3} = 25.3$ G ve $g = 2.0035$ olarak hesaplanmıştır. (II) radikalinde eşlenmemiş elektronun özdeş üç metil protonu ve α protonu ile etkileştiği belirlenmiş, a.i.y. sabitleri $a_\alpha = 26.3$ G, $a_{\text{CH}_3} = 25.3$ G ve $g = 2.0035$ olarak ölçülmüştür.

Rao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bazı organik bileşiklerin tek kristallerini gama ışınlarına maruz bırakıp EPR spektrumlarını incelemişlerdir (Rao ve ark., 1965). Spektrumların analizinden monoamonium malate'nin yapısında oluştuğu düşünülen radikal, $\text{NH}_4\text{OOCCH}_2\dot{\text{C}}\text{OHCOOH}$ olarak belirlenmiş ve izotropik a.i.y. sabitleri $a_\beta^{(1)} =$

34.3 G , $a_{\beta}^{(2)} = 8.9$ G olarak ölçülmüştür. Monoamonium malate monohidratın yapısında olduğu düşünülen radikalın de $\text{NH}_4\text{OOCCH}_2\dot{\text{C}}\text{OHCOOH}$ olduğu belirlenmiş. Ancak bu radikalde eşlenmemiş elektronun OH grubu protonları ile de etkileştiği görülmüş ve izotopik a.i.y. sabitleri $a_{\beta}^{(1)} = 34.1$ G , $a_{\beta}^{(2)} = 14.7$ G $a_{\text{OH}} = 2.3$ G olarak ölçülmüştür.

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 olduğu düşünülen paramanyetik merkez, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$ radikaline atfedilmiştir. Düşük sıcaklıkta eşlenmemiş elektronun bir α 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 α 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.

Bir başka çalışmada süksinik asit tek kristalleri gama ışınlarıyla ışınlanmış ve EPR spektrumları 77 K de kaydedilmiştir (Muto ve ark., 1972). Alınan spektrumların incelenmesinden yapıda olduğu düşünülen radikal $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ olarak tespit edilmiştir. Eşlenmemiş elektronun özdeş olmayan iki α protonu ve iki β protonu ile anizotropik etkileştiğini belirlemişler ve izotropik a.i.y. sabitlerini $a_{\alpha}^{(1)} = 20.6$ G , $a_{\alpha}^{(2)} = 21.1$ G , $a_{\beta}^{(1)} = 10.6$ G , $a_{\beta}^{(2)} = 11.3$ G ve $g = 2.0026$ olarak hesaplamışlardır.

Lue ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, gama ışınları ile ışınlanmış karbonhidrazide tek kristallerini EPR spektrometresiyle düşük sıcaklıkta incelemişlerdir (Lue ve ark., 1975). Alınan spektrumların analizinden ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkezi $\text{NH}_2\text{-NH-CO-NH-}\dot{\text{N}}\text{H}$ radikaline atfetmişlerdir. Eşlenmemiş elektronun azot çekirdeği ve α protonu ile anizotropik, β protonu ile izotropik etkileştiği ve izotropik a.i.y. sabitlerini $a_N = 16.0$ G , $a_{\alpha} = 22.0$ G ve $a_{\beta} = 12.0$

G olarak belirlemişlerdir. Radikalın g değerinin de anizotropik özellik gösterdiğini belirlemişler ve ortalama değerini $g = 2.0027$ olarak hesaplamışlar. Ayrıca hidrojenin s -orbitalinde ve azotun sp - orbitallerinde spin yoğunluklarını McConnell bağıntısı yardımıyla, $\rho_{Hs} = 0.043$, $\rho_{Ns} = 0.29$ ve $\rho_{Np} = 0.76$ olarak hesaplamışlardır.

Başka çalışmada NH_4ClO_4 tek kristallerini gama ışınlarıyla ışınlamışlar ve oda sıcaklığında EPR spektrumlarını kaydetmişler (Yu ve ark., 1976). Işınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen radikal NH_3^+ olarak belirlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun N çekirdeği ve üç özdeş proton ile anizotropik etkileştiğini, izotropik a.i.y. sabitlerini $a_N = 25.4$ G, $a_H = 19.1$ G ve izotropik g değerini $g = 2.0040$ 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 $HOOCCH_2CH_2CH(NH_3^+)C\dot{O}OH$ 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 $HOOCCH_2CH_2C\dot{H}COOH$ veya $HOOC\dot{C}HCH_2CH(NH_3^+)COOH$ radikalleri olarak düşünülmüştür. Eşlenmemiş elektronun α 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 $HOOCCH_2CH_2C\dot{C}(NH_3^+)COOH$ olduğu belirlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun $\beta^{(1)}$ ve $\beta^{(1)}$ 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 $HOOC\dot{C}HCH_2CHNH_2COOH$ olarak belirlenmiştir. Eşlenmemiş elektronun α protonu ile anizotropik, β 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, $Al_6O_4(OH)_{10}(Leucine)_2.5H_2O$ nun sulu çözeltileri X-ışınlarına maruz bırakılmış, 77 K de ve oda sıcaklığında spektrumları alınmıştır (Laslo ve ark., 1991). Işınlama sonucu oluşan radikali $(CH_3)_2C\dot{C}H_2CHNH_3^+COO^-$ 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.

Köksal ve arkadaşları yaptıkları çalışmada etilendiamintetraasetik asit ve dietildiaminpentaasetik asit tek kristallerini gama ışınları ile ışınlayarak EPR spektrumlarını oda sıcaklığında kaydetmişlerdir (Köksal ve ark., 1993). Işınlama sonucu yapıda oluşan bozuklukları sırasıyla, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\bar{\text{O}}\text{OH}$ ve $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ radikallerine atfetmişlerdir. $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\bar{\text{O}}\text{OH}$ radikalinde metil protonlarının a.i.y. sabitini izotropik ve değerini $a_{\text{CH}_3} = 13.5$ G olarak ölçmüşler. OH protonu ile eşlenmemiş elektronun anizotropik etkileşim gösterdiğini ve izotropik a.i.y sabitini $a_{\text{OH}} = 3.3$ G olarak hesaplamışlardır. Aynı radikalde g izotropik olup, $g = 2.0038$ olarak ölçülmüştür. $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ radikalinde iki α protonunun a.i.y sabitinin 9.8-12.5 G ve 10-12 G arasında, iki β protonunun ise 8.3-11.0 G ve 5.0-11.0 G arasında değiştiğini belirlemişler. Ayrıca izotropik g değerini $g = 2.0019$ olarak hesaplamışlardır.

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, $\dot{\text{C}}\text{H}$ (I) ve $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ (II) radikallerine atfedilmiştir. (I) Radikalinde izotropik a.i.y. sabiti $a_\alpha = 83.0$ G ve $g = 2.0042$ olarak ölçülmüştür. (II) Radikalinde izotropik a.i.y. sabitleri $a_N = 19.5$ G, $a_H = 10.0$ G ve $g = 2.0042$ olarak ölçülmüştür.

Osmanoğlu ve arkadaşları 3-hidroksiquinüklidin karboksilik asit-(3) hemihidratenin tek kristallerini gama ışınlarına maruz bırakmışlar ve EPR spektrumlarını oda sıcaklığında kaydetmişlerdir (Osmanoğlu ve ark., 1997). Işınlama sonucu yapıda oluşan bozukluğu, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\dot{\text{C}}\text{OHCOOH}$ radikaline atfetmişlerdir. Eşlenmemiş elektronun özdeş olmayan iki farklı metilen grubu protonları ile etkileştiğini belirtmişler, aşırı ince yapı sabitlerinin $a_{\text{CH}_2}^{(1)} = 30.6-36$ G aralığında,

$a_{CH_2}^{(2)} = 3.5-6$ G aralığında değiştiğini gözlemlemişler ve $g = 2.0052$ olarak hesaplamışlardır.

Köksal ve arkadaşları yaptıkları çalışmada N_α -asetil-L-glutamik asit (NALGA) ve N_α -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 $HOOCH_2CH_2\dot{C}(NHCOCH_3)COOH$ radikaline atfedilmiştir. Eşlenmemiş elektronun β protonlarından biri ve azot çekirdeği ile anizotropik olarak etkileştiğini tespit etmişler ve izotropik a.i.y. sabitlerini $a_\beta^{(1)} = 36.5$ G, $a_N = 5.6$ G, ve $g = 2.0016$ olarak hesaplamışlardır. NALG nın yapısında oluştuğu düşünölen 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, β protonlarından birisi ile izotropik olarak etkileştiğini belirlemişler ve anizotropik a.i.y. sabitlerini $a_\beta^{(1)} = 40.0$ 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 $a_\beta^{(1)} = 3.0-6.0$ G arasında değiştiğini belirlemişler ve $g = 1.9880$ olarak hesaplamışlardır.

Başka bir çalışmada, $(CH_3)_3NHCIO_4$ ve $CH_3NH_3CIO_4$ ün tek kristallerini gama ışınları ile ışınlamışlar ve oda sıcaklığında EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir (Yavuz ve ark.,1999). Spektrumların analizinden ışınlama sonucu yapıda oluştuğu düşünölen paramanyatik merkez sırasıyla $(CH_3)_3N^+$ ve NH_3^+ radikallerine atfedilmiştir. $(CH_3)_3N^+$ radikalinde eşlenmemiş elektronun metil grubu protonları ile izotropik, N çekirdeği ile anizotropik olarak etkileştiğini belirlemişler, izotropik a.i.y. sabitleri $a_{CH_3} = 27.7$ G $a_N = 19.1$ G, ve $g = 2.0038$ olarak hesaplanmıştır. NH_3^+ radikalinde izotropik a.i.y. sabitleri $a_{NH_3} = 25.0$ G, $a_N = 19.3$ G ve $g = 2.0080$ olarak hesaplanmıştır.

Bir başka çalışmada metil glisinat hidrojen klorürün tek kristalleri gama ışınları ile ışınlamış ve EPR spektrumları 113 ve 300 K de kaydedilmiştir (Birey., 20002).

İşınlama sonucu yapıda oluşan radikaller $CH_2\dot{C}\bar{O}OCH_3$ (I) ve $\dot{C}\bar{O}OCH_3$ (II) olarak belirlenmiştir. 300 K de gözlenen (I) radikalinde, izotropik a.i.y. sabitleri $a_{CH_3} = 19.0$ G $a_{CH_2} = 19.0$ G, ve $g = 2.0048$ bulunmuştur. 110 K de gözlenen (II) radikalinde, izotropik a.i.y. sabitleri $a_{CH_3} = 23.21$ G ve g değeri $g = 2.0056$ bulunmuştur. Osmanoğlu ve arkadaşlarının yaptıkları araştırmada, 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, $\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$ radikaline atfetmişlerdir. Eşlenmemiş elektronun α protonu ile anizotropik, β 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_α -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 $\text{R}_1\text{-}\dot{\text{N}}\text{H}$ (I), $\text{R}_2\text{-}\dot{\text{N}}\text{C}\text{H}$ (II) ve $\text{C}_2\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (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- β -metil kolin klorürün toz kristallerini gama ışınları ile ışınlamışlar ve oda sıcaklığında EPR spektrumlarını kaydetmişlerdir (Osmanoğlu ve ark., 2003). Işınlama sonucu her iki maddede benzer radikalın, $[\text{Me}_3\dot{\text{N}}\text{CMeCH}_2\text{OCOMe}]\text{Cl}$ olduğu belirlenmiş. Aşırı ince yapı sabitleri $a_{\text{CH}_3} = 23.0$ G, $a_{\text{CH}} = 21.0$ G, $a_N = 9.6$ G ve $g = 2.0048$ olarak ölçülmüştür.

Başka bir çalışmada, dimetil malonik asitin tek kristalleri gama ışınları ile ışınlanmış ve ışınlama sonucu yapıda oluşan bozukluklar incelenmiştir (Aşık ve ark., 2004). Spektrumların analizinden ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkez, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2]^+$ radikaline atfedilmiştir. Eşlenmemiş elektronun $(\text{COOH})_2$ ve $(\text{CH}_3)_2$ grubu protonları ile izotropik olarak etkileştiğini belirlemişler, a.i.y. sabitlerini $a_{(\text{COOH})_2} = 5.0$ G, $a_{(\text{CH}_3)_2} = 21.0$ G ve $g = 2.0048$ olarak hesaplamışlardır.

Başkan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, N_α -monoklorasetil- α -aminoizobütirik asit tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezi EPR tekniği ile incelemişlerdir (Başkan ve ark., 2004). Spektrumların incelenmesinden ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen radikalın kimliğini $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOH}$ olarak belirlemişlerdir. Eşlenmemiş elektronun $(\text{CH}_3)_2$ grubu protonlarından özdeş dört proton ile anizotropik, bir proton ile izotropik olarak etkileştiğini tespit etmişler ve izotropik aşırı ince yapı sabitlerini $a_{\text{CH}_3\text{CH}} = 16.6$ G, $a_{\text{CH}} = 6.5$ G olarak hesaplamışlardır. Radikalın g değerinde anizotropik özellik sergilediğini ve ortalama değerini $g = 2.0085$ olarak belirlemişlerdir.

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_δ gücü gönderilmek isteniyorsa,

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

olur.

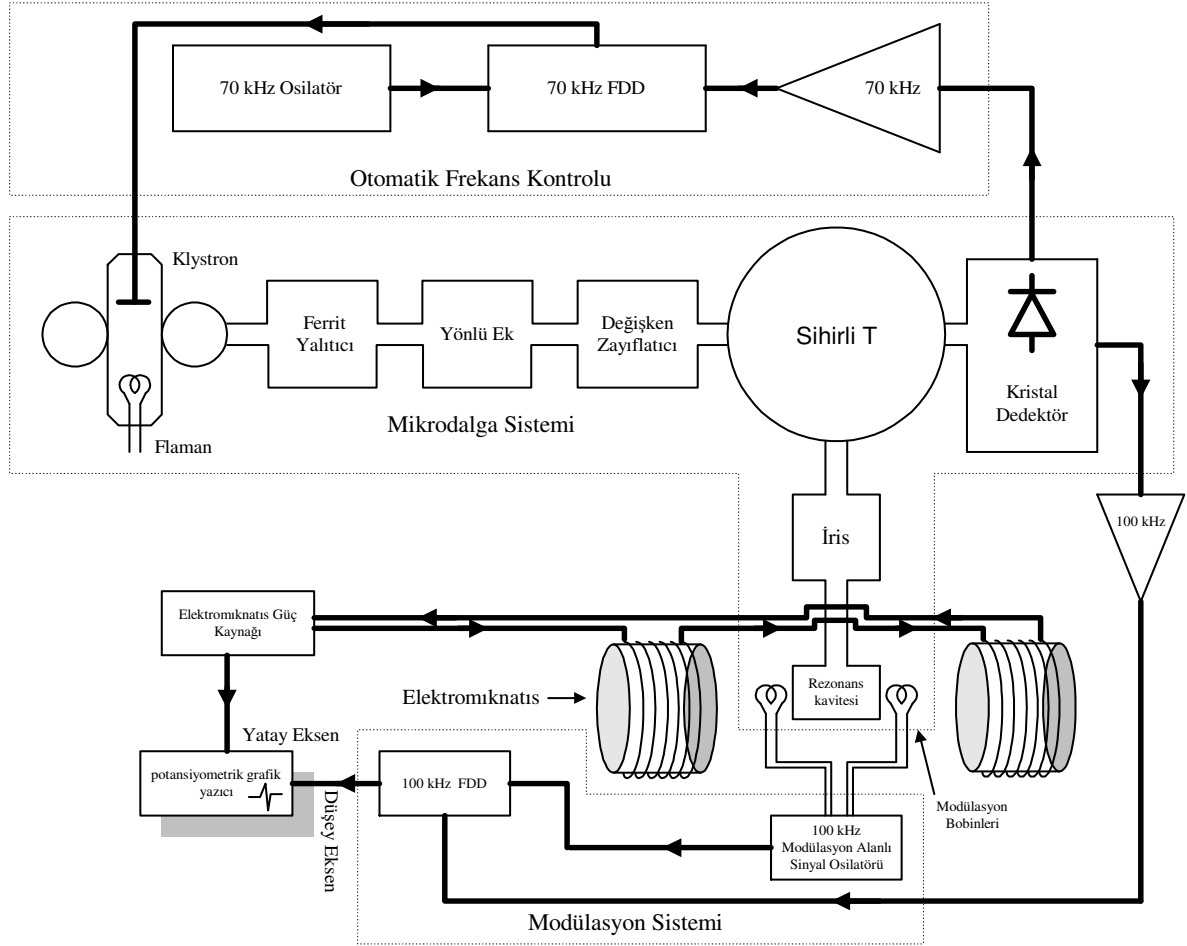
Sihirli T veya dalga döndürücü; klystrondan gelen mikrodalğanın kaviteye yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra geri dönen dalğanın da algılayıcıya doğru yönelmesini sağlar.

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 ,

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

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; katkılılandırılmış 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 gözleendiği bir osiloskop, potansiyometrik bir grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Çıkış sinyalini veren FDD nin girişlerinden birisi modülasyon alanı sinyal üreticine, 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 Kristal Simetrisi ve Deneysel Eksen Takımının Seçimi

Birbirinin aynı olan radikal veya paramanyetik iyonların farklı kristal yapılarıdaki EPR spektrumlarının yönelime bağımlılıkları farklı değişimler gösterebilir. \bar{g} ve \bar{A} tensörleri ve esas eksen değerleri de birbirlerinden farklı olabilir.

Ayrıca, aynı kristal yapıda, kristalin simetrisine ve birim hücredeki molekül sayısına bağlı olarak radikal veya paramanyetik iyonlar birbirlerine göre farklı yönelimlerde bulunabilirler. Böylece tek kristalde kimyasal olarak tamamen aynı olan tek bir radikal veya paramanyetik iyon bulunmasına karşılık, EPR spektrumunda kimi yönelimlerde tek bir radikal, kimi yönelimlerde ise birden fazla paramanyetik merkeze ait çizgiler gözlenebilir. Kristal yapıda farklı yönelim nedeniyle farklı EPR çizgileri sergileyen bu tür merkezlere EPR dilinde *site* adı verilir. Kısaca site terimi; kimyasal yapısı aynı fakat kristal yapıdaki farklı yönelimlerden dolayı, manyetik olarak özdeş olmayan radikal veya paramanyetik iyon sayısı olarak tarif edilebilir. Böylece aynı kristal yapıda gözlediğimiz site'lerin \bar{g} ve \bar{A} tensörleri farklı olmalarına rağmen ortalama değerleri aynıdır. Tablo 3.2.1'de kristal sistemlerinde rastgele yönelimde, kristal eksen ve düzlemlerinde beklenen site sayıları görülmektedir (Atherton, 1973).

Bütün bu sayıların, tek kristal EPR çalışmalarında ölçümlerin birim hücre yapısına uygun olması, yani spektrumların birim hücrenin eksenleri doğrultularında ve düzlemlerinde belirli biçimler alması nedeniyle, yapı çözümü için önemlidir. Tek kristal; tetragonal, ortorombik veya kübik kristal simetrisine sahip ise deneysel eksenler, a , b ve c ile gösterilen kristal eksenleri olarak seçilir. Eğer tek kristal, monoklinik veya triklinik gibi birbirine dik üç kristal eksenine sahip değil ise, EPR çalışmaları dik eksenleri zorunlu kıldığından dolayı, kristalin birim hücre eksenleri doğrudan deneysel eksenler olarak alınmaz.

Monoklinik kristal sisteminde a ve c eksenleri b eksenine dik olmasına rağmen birbirlerine dik değildir. Bu nedenle a eksenine yerine b ve c eksenlerine dik bir a^* eksen seçilir. Böylece EPR çalışmalarında, monoklinik kristal sisteminde a^* , b , c eksen takımı, deneysel eksen takımı olarak alınabilir. Buna benzer şekilde a , b , c^* eksen takımı da kullanılabilir. Triklinik kristal sisteminde eksenlerin hiç birisi birbirine dik değildir. Fakat a ve c eksenlerinin yerine b eksenine ve birbirine dik olacak şekilde a^* ve c^* eksenleri seçilirse EPR çalışmalarında, a^* , b , c^* eksen takımı deneysel eksenler olarak kullanılabilir.

3.3. 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. Tek kristaller ise 360° dönebilen ve 1° bölmeli bir goniometrenin diyamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan tutkalla yapıştırılarak kaviteye yerleştirilir. Havadan nem çekici veya tutkalla etkileşen kristaller, ince parafinle veya plastikle kaplandıktan sonra goniometreye takılır. Spektrumlar tek kristallerin birbirine dik üç eksen etrafında, örnek maddenin anizotropluğuna göre 5° veya 10° aralıklarla 0° - 180° döndürülmek suretiyle kaydedilir.

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

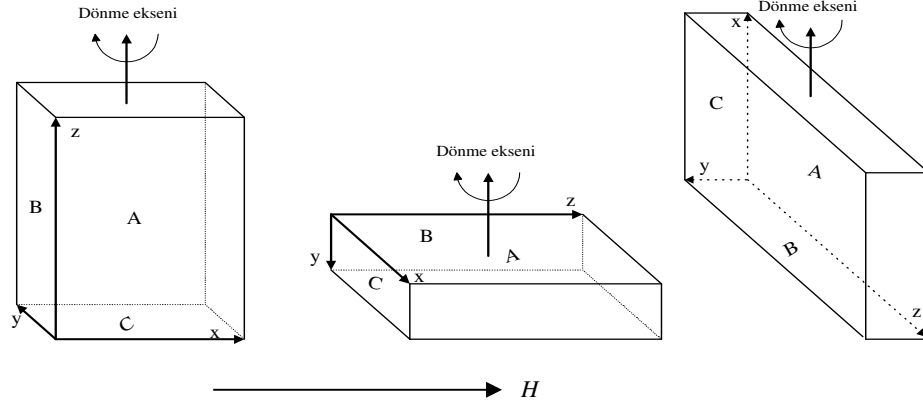
Spektrometrenin mikrodalga frekansındaki, kaymalarının düzeltmeleri DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) radikalinin g değeri ($g = 2.0036$) referans alınarak düzeltildi. Kristal spektrumlarındaki yönelime bağlı g^2 ve A^2 değerleri Tablo 1.3.1 ve 1.3.2 de verilen yönelime bağlı ifadelerle en küçük kareler yöntemiyle eğriye uydurma işlemi yapılarak \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensör elemanları bulundu. Bu tensörler kullanılarak \bar{g} ve \bar{A} nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulundu.

Bir kristalde birden fazla, site olması durumunda, her bir site'ı ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin dağılımı bilgisayar yardımıyla elde edildi. Her bir çizginin yönelime bağlılığı yine Tablo 1.3.1 de verilen ifadelerle bağlıdır. En küçük kareler yöntemini kullanarak bütün bu çizgilerin eğriye uydurma işlemi yapılarak grafikleri çizildi. Örneğin tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin bu çizgilerden hangilerine ait olduğunu bulmak için kullanılan kriter, 0°, 90° ve 180° lerde aynı spektrumun farklı eksenlerde tekrarlanmasıdır. Tekrarlanan bu spektrumlar a, b ve c harfleriyle gösterilirse bu spektrumların eksen boylarında tekrarlaması, Tablo 3.3.1 de verildiği gibidir.

Tablo 3.3.1 Spektrumların eksen boylarında tekrarlaması.

Açı	I. Eksen	II. Eksen	III. Eksen
0°	a	b	c
90°	c	a	b
180°	a	b	c

EPR deneyicisi, kristali ikinci eksene yerleştirdiği zaman 90° de bir spektrum kaydederek birinci eksende 0° için aldığı spektrumla karşılaştırmak suretiyle kristali iyi yerleştirip yerleştirilmediğine karar verir. İkinci kriter ise, çizgilerin tensör elemanlarına bakmaktır. Kristallerin manyetik alanda döndürölmeleri şekil 3.3.1 deki gibi yapılır.



şekil 3.3.1 Tek kristallerin manyetik alan içinde birbirine dik düzlemlerde yönlendirilmeleri.

Eksen sistemi şekil 3.3.1 deki gibi seçilirse, birinci eksende g^2 tensörünün, g_{xx}^2 ve g_{yy}^2 , ikinci eksende g_{xx}^2 ve g_{zz}^2 , üçüncü eksende de g_{yy}^2 ve g_{zz}^2 elemanları elde edilir. Böylece aynı terim iki farklı eksende tekrarlanır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı üç eksenindeki üç farklı çizgi aynı site'a aittir.

Toz örneklerin bütün yönelimlerde merkezleri olması nedeniyle spektrum, bu yönelimlerin üst üste gelmesi şeklinde olur. EPR toz veya polikristal spektrumunu çözümleyerek g ve A 'nın esas eksen değerleri elde edilir. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, kristal içine safsızlık olarak ilave edilen paramanyetik iyon ya da ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve çizgi şekillerinden toz veya polikristal spektrumlarının çözümü oluşturulur. Paramanyetik iyon ya da radikalın yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisine göre çizgilerin şiddet dağılımları ve çizgi şekilleri farklı şekillerde olabilir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, amino asit bileşiklerinden L-glutamine hidrogen klorür ve N-karbamil L-glutamik asit, ikinci kısımda iminodiasetik asit bileşiklerinden iminodiasetik asit, iminodiasetik asit hidrogen bromür, iminodiasetik asit hidrogen klorür ve N- hidroksil etil iminodiasetik asit tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan radikaller EPR tekniği ile incelenmiştir.

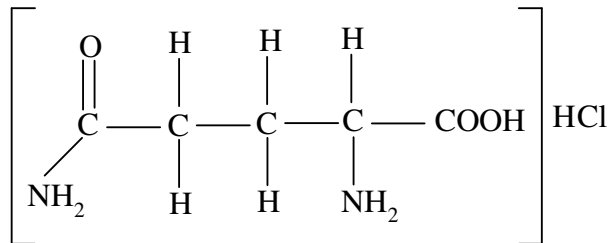
4.1 Gama Işınları ile Işınlanmış L-Glutamine Hidrogen Klorür Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi

4.1.1 Kristalin Hazırlanması

L-glutamine metabolik faaliyetlerde temel rol oynayan önemli bir amino asittir. L-glutamine hidrogen klorürün (LGHCl) tozu damıtılmış suda doymuş çözeltisi hazırlanarak oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakıldı. Yaklaşık bir hafta sonra yeterli büyüklükte tek kristalleri elde edildi. Düzgün olan kristaller seçilip, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK)' unda bulunan 0.3 Mrad/h lık ^{60}Co γ -kaynağında 12 saat ışınladı. Kristal yapısı, ortorombik yapıda P_{2121} uzay grubunda bulunan kristalin birim hücre boyutları $a = 13.32 \text{ \AA}$, $b = 11.75 \text{ \AA}$, ve $c = 5.16 \text{ \AA}$ ve birim hücresinde 4 molekül vardır (Shamada ve ark., 1972).

4.1.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

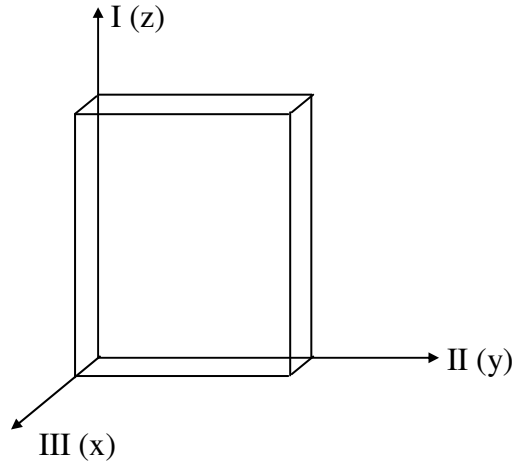
Molekül ağırlığı 146.15 g/mol olan LGHCl molekülünün kimyasal yapısı Şekil 4.1.1 deki gibidir.



Şekil 4.1.1 LGHCl nin kimyasal yapısı.

Kristalin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.1.2 de görülmektedir. Seçilen üç eksen boyunca kristal goniometreye takıldı ve 10° adımlarla $0^\circ-180^\circ$ aralığında oda sıcaklığında EPR spektrumları kaydedildi.

Paramanyetik merkezlerin analizinde, kristal simetrilerinin bilinmesi kolaylık sağlar. Bir kristalde manyetik alanın konumuna bağlı olarak paramanyetik merkezleri ayrı ayrı gözlemek mümkündür (Birey, 1989). Ancak LGHCl kristalinde oluşan radikaller bu özelliğe sahip değildir. Bu çalışmada alınan spektrumlar incelendiğinde, ışınlama sonucu yapıda çift radikal oluştuğu ve her iki radikalın manyetik alanın tüm konumlarında birlikte ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.1.2 LGHCl tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı.

Oda sıcaklığında kaydedilen spektrumların genel olarak beşli, dokuzlu ve on birli çizgiden oluştuğu belirlendi. Üç ayrı eksenle kaydedilen EPR spektrumları ve simüle spektrumları Şekil 4.1.3, 4.1.4 ve 4.1.5 de görülmektedir. Spektrumlarının analizinden LGHCl tek kristalinin yapısında ışınlama sonucu oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez, $\dot{C}H$ (π elektron radikali) ve $\dot{N}H_2$ (σ elektron radikali) radikallerine atfedilmiştir.

$\dot{C}H$ radikalinde eşlenmemiş elektronun α protonu ile anizotropik olarak etkileştiği görüldü. Spektrumların ölçümlerinden \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri elde edildi. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesinden \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 nin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulundu (Tablo 4.1.1). İzotropik aşırı ince yapı sabiti (a.i.y), $A_{iz} = 86.00$ G,

ve $g_{iz} = 2.0037$ hesaplandı. Ayrıca, g^2 ve A^2 değerlerinin üç eksen boyunca yönelime bağlı değişim grafikleri çizildi (Şekil 4.1.6).

$\dot{\text{N}}\text{H}_2$ radikalinde eşlenmemiş elektronun azot çekirdeği ile izotropik, iki özdeş protonu ile anizotropik olarak etkileştiği görüldü. Benzer olarak \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri elde edildi, \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 nin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulundu (Tablo 4.1.2). izotropik a.i.y. sabitleri $A_{iz} = 8.20$ G, $a_N = 20.40$ G ve $g_{iz} = 2.0037$ olarak hesaplandı. g^2 ve A^2 değerlerinin yönelime bağlı değişim grafikleri çizildi (Şekil 4.1.7).

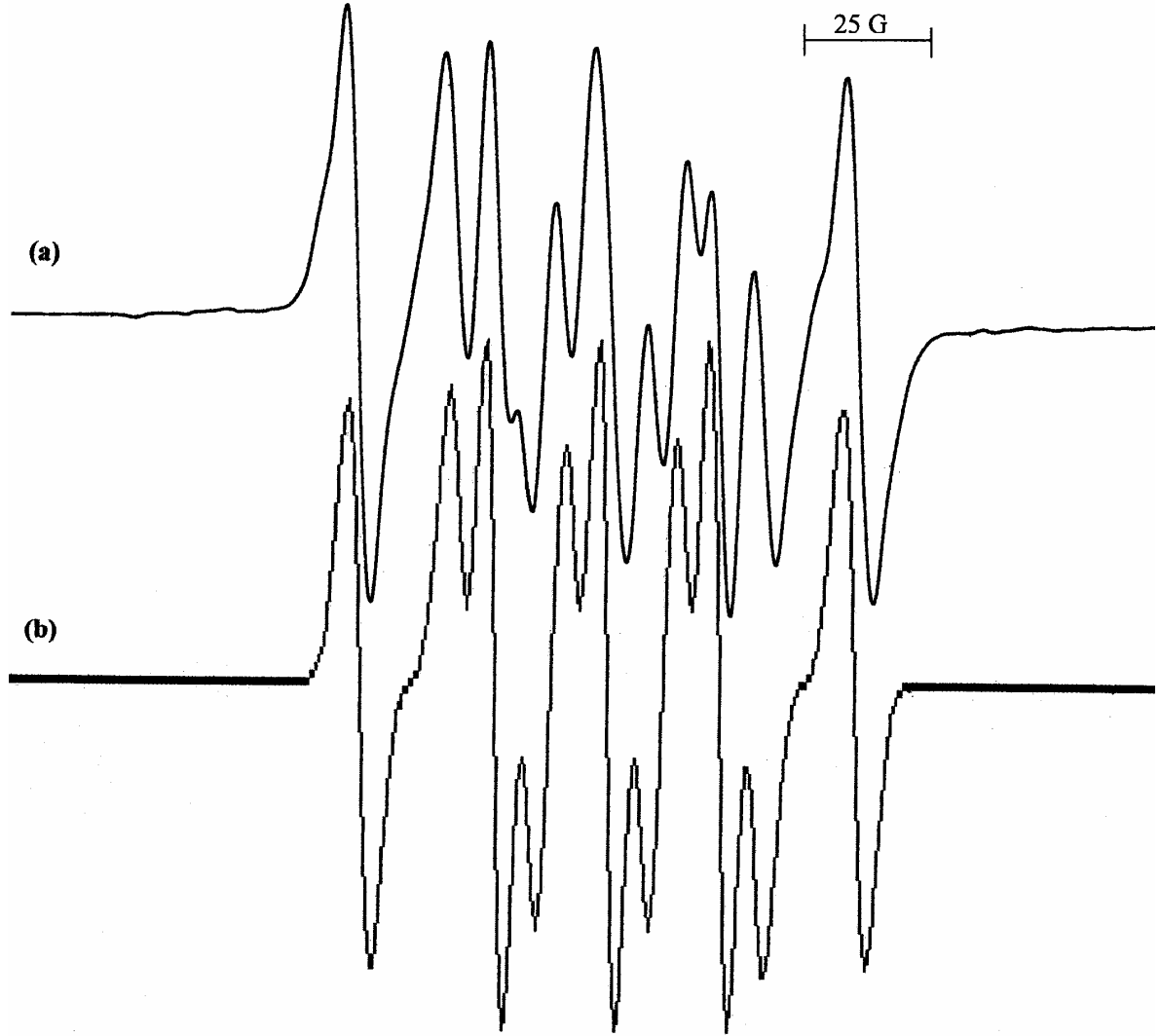
4.1.3 Sonuç ve Tartışma

Şekil 4.1.3 deki spektrum 1:1:2:1:1:2:1:1:2:1:1 şiddet dağılımına sahip on bir çizgiden oluşmuştur. Spektrumun dışındaki 1:1 şiddetine sahip dublet $\dot{\text{C}}\text{H}$ radikalindeki α protonundan dolayı, içerdeki dokuz çizgi ise $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ radikalindeki N çekirdeğinin önce üç çizgiye (1:1:1), daha sonra özdeş iki protonun bunların her birini tekrar üç çizgiye (1:2:1) bölmesi sonucu meydana gelmiştir. Beş çizgiden oluşan spektrumda (Şekil 4.1.4) ise en dıştaki iki çizgi $\dot{\text{C}}\text{H}$ radikalinden ötürü ve içteki üç çizgi $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ radikalindeki N çekirdeğinden dolayı oluşmuştur. İçerdeki üç çizgide görülen yarıлма ise N çekirdeğine bağlı bir protonundan kaynaklanmaktadır. Manyetik alan III. eksen ile 100° açı yaparken gözlenen EPR spektrumu dokuz çizgiden oluşmuştur (Şekil 4.1.5). Yine dıştaki iki çizgi $\dot{\text{C}}\text{H}$ radikalindeki α protonundan, içerdeki yedi çizgi ise $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ radikalindeki N çekirdeğinden ve özdeş iki protondan kaynaklanmaktadır. İçerdeki çizgi sayısı dokuz olması gerekirken, çizgilerin üst üste binmesi sonucu spektrumda yedi çizgi gözlenmiştir.

LGHCl tek kristalinde gözlenen radikallerin benzeri, Zengin ve arkadaşlarının yapmış olduğu L-glutamik asit ve DL-glutamik asit hidrojen klorür tek kristallerinde (Zengin, 1996), Cyr ve arkadaşlarının yapmış oldukları malonamide tek kristallerinde (Cyr ve ark., 1969) de gözlenmiştir. Aşırı ince yapı sabitleri ve g değerleri de bizim ölçtüğümüz değerler ile uyumludur. Bu çalışmada gözlenen $\dot{\text{C}}\text{H}$ radikalinin benzeri süksinik asit tek kristallerinde gözlenmiş ve α protonun a.i.y. sabitinin 28.56 - 35.70 G arasında değiştiği ölçülmüştür (Heller, 1960). Bir başka çalışmada, $\text{R}_2\text{-N}\dot{\text{C}}\text{H}$ radikalinde

α protonun izotropik a.i.y. sabiti değeri $a_\alpha = 90.0$ G olarak ölçülmüştür (Kent ve ark., 2003). Ayrıca, $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ radikalinde ölçülen azot çekirdeğinin a.i.y. sabiti ($a_N = 20.40$ G) değeri ve g değeri, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ radikalinde ölçülen izotropik a_N değeri ve g değerleri ile uyumludur (Tench, 1963; Michaut ve ark., 1977; Köksal ve ark., 1989; Köksal ve ark., 1998; Yavuz ve ark., 1999; Yerli, 2002). Yu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada NH_3^+ radikalinde ölçülen $a_N = 19.10$ G ve $g = 2.0040$ değerleri ile de benzerdir (Yu ve ark., 1976). σ elektron radikalinde McConnell eşitliği azot için $a_N = Q\rho_N$ ve $Q = 22.50$ G olarak verilir (McConnell, 1958). $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ radikalinde $a_N = 20.40$ G idi ve buradan eşlenmemiş elektronun spin yoğunluğu $\rho_N = 0.91$ bulunur.

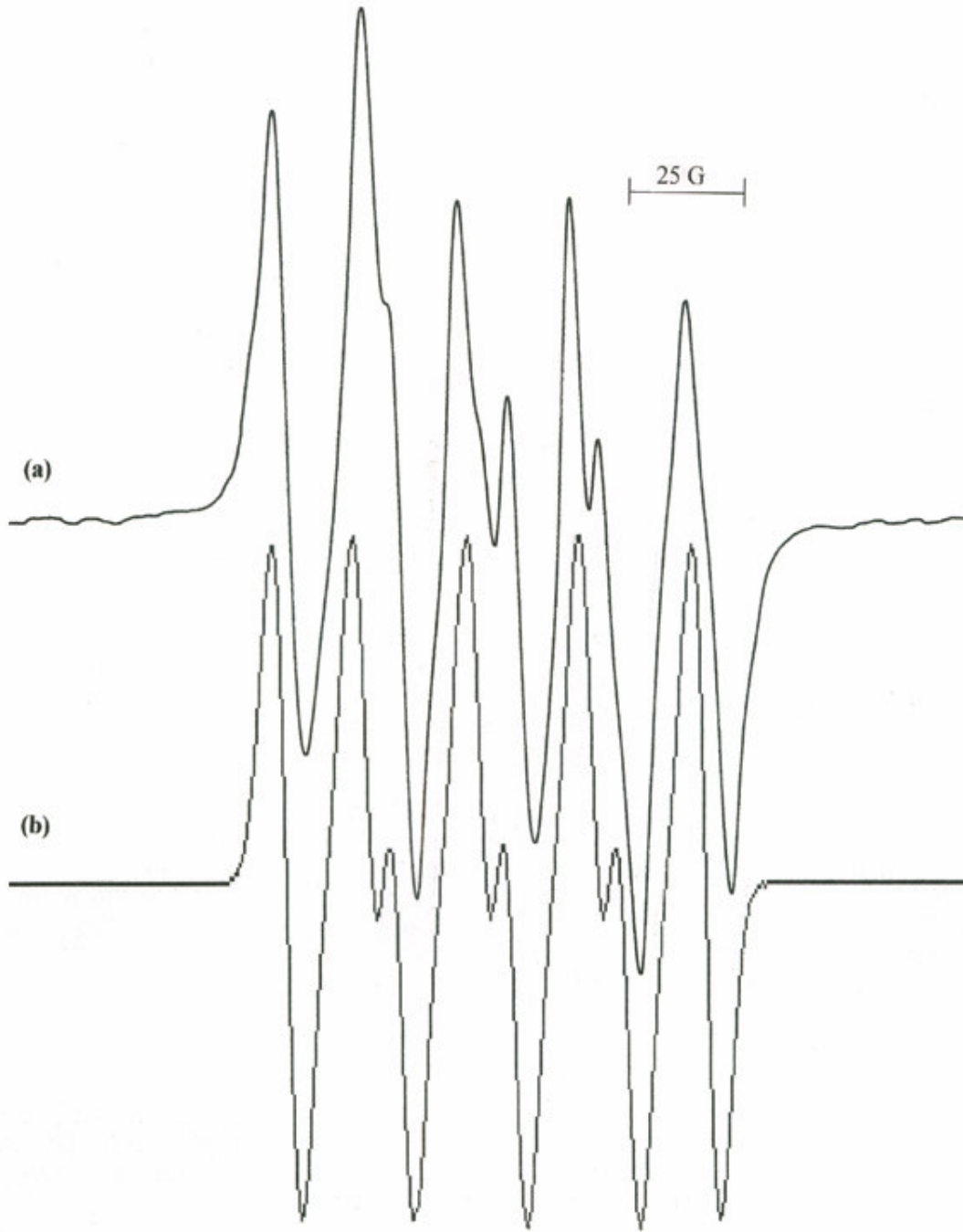
LGHCl tek kristalinde ışınlama sonucu karboksil grubuna bağlı karbon atomundan NH_2 grubunun ayrılması sonucu $\dot{\text{C}}\text{H}$ ve $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ radikallerinin oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1.3 Gama ışınları ile ışınlanmış LGHCl kristalinin manyetik alan I. eksen ile 90° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek Kristal EPR spektrumu

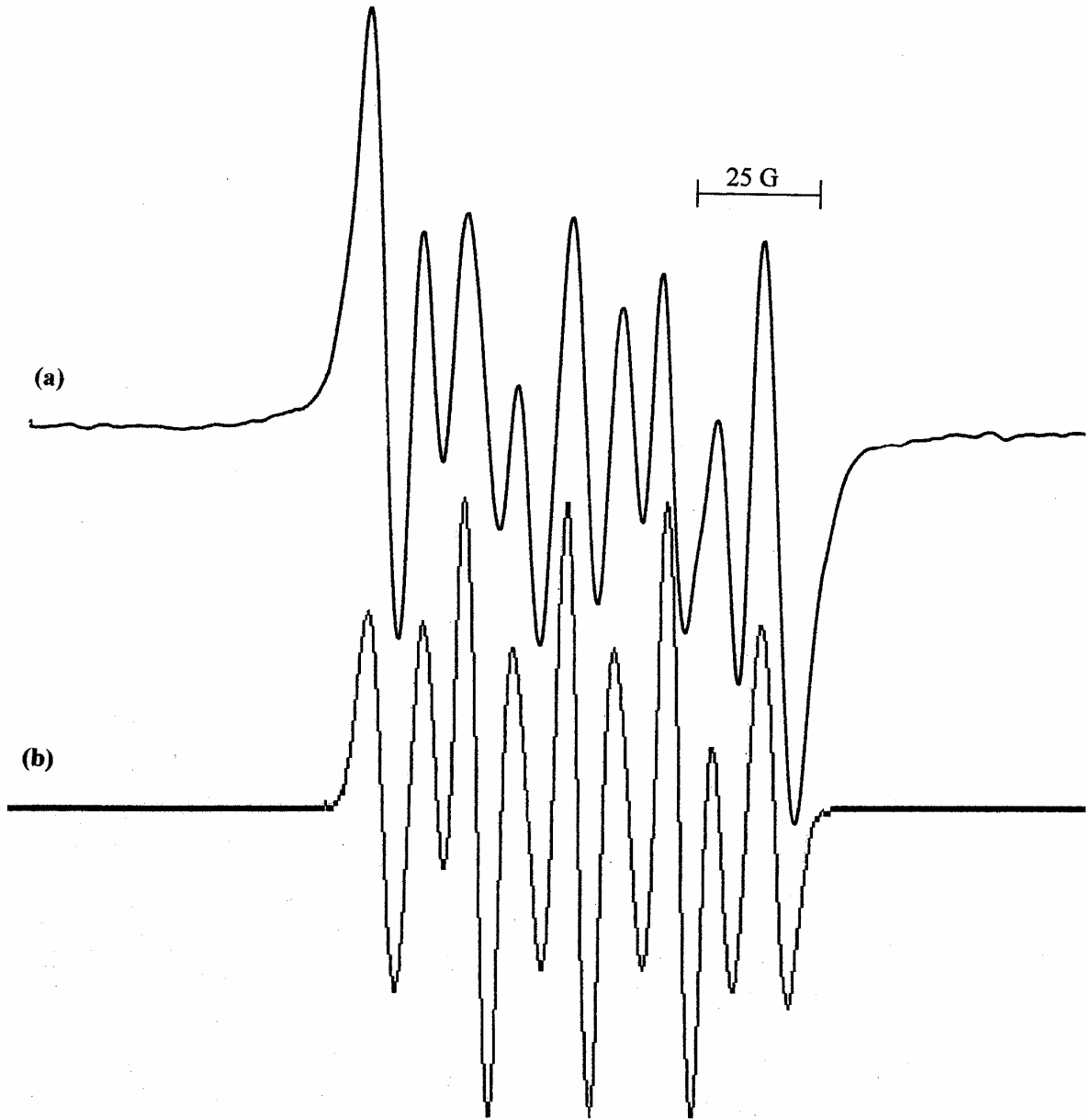
b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $\dot{C}H$, $a_\alpha = 96.00$ G; $\dot{N}H_2$, $a_N = 21.00$ G, $a_{NH} = 6.40$ G ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.0$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.1.4 Gama ışınları ile ışınlanmış LGHCl kristalinin manyetik alan I. eksen ile 40° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $\dot{C}H$, $a_\alpha = 81.00$ G; $\dot{N}H_2$, $a_N = 20.40$ G, $a_{NH} = 6.50$ G ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.5$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.1.5 Gama ışınları ile ışınlanmış LGHCl kristalinin manyetik alan III. eksen ile 100° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $\dot{C}H$, $a_\alpha = 79.10$ G; $\dot{N}H_2$, $a_N = 20.50$ G, $a_{NH} = 8.50$ G ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.0$ G olarak alınmıştır.

Tablo 4.1.1 LGHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\dot{C}H$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. $\Delta g = \pm 0.0005$
 $\Delta A = \pm 0.5$ G

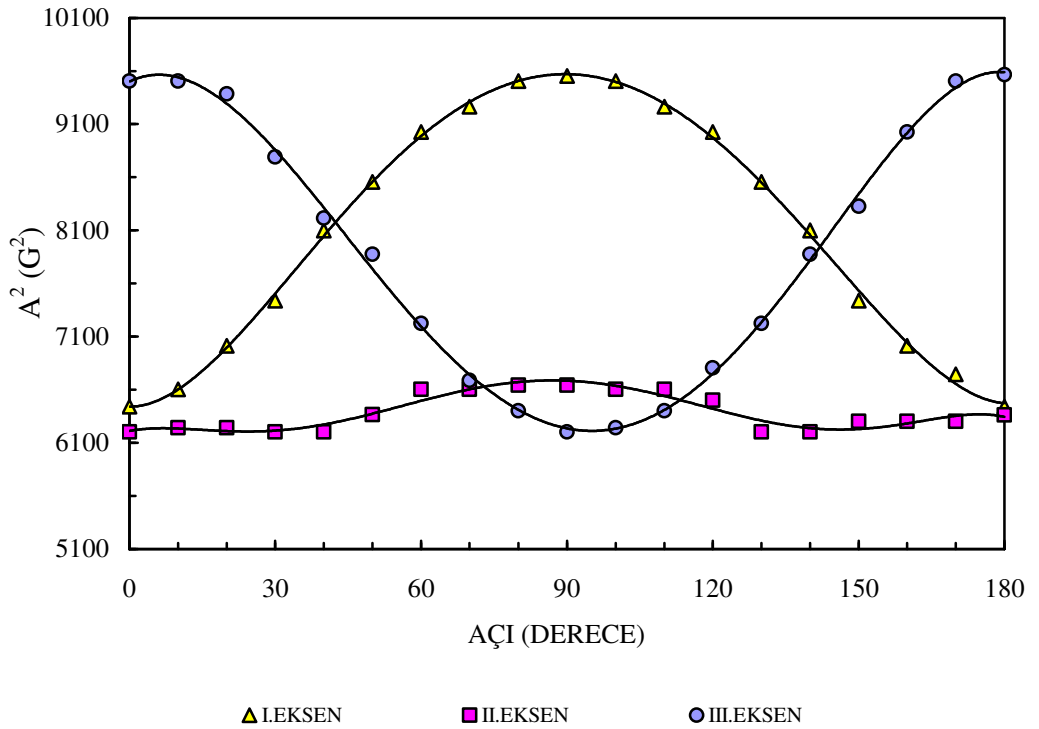
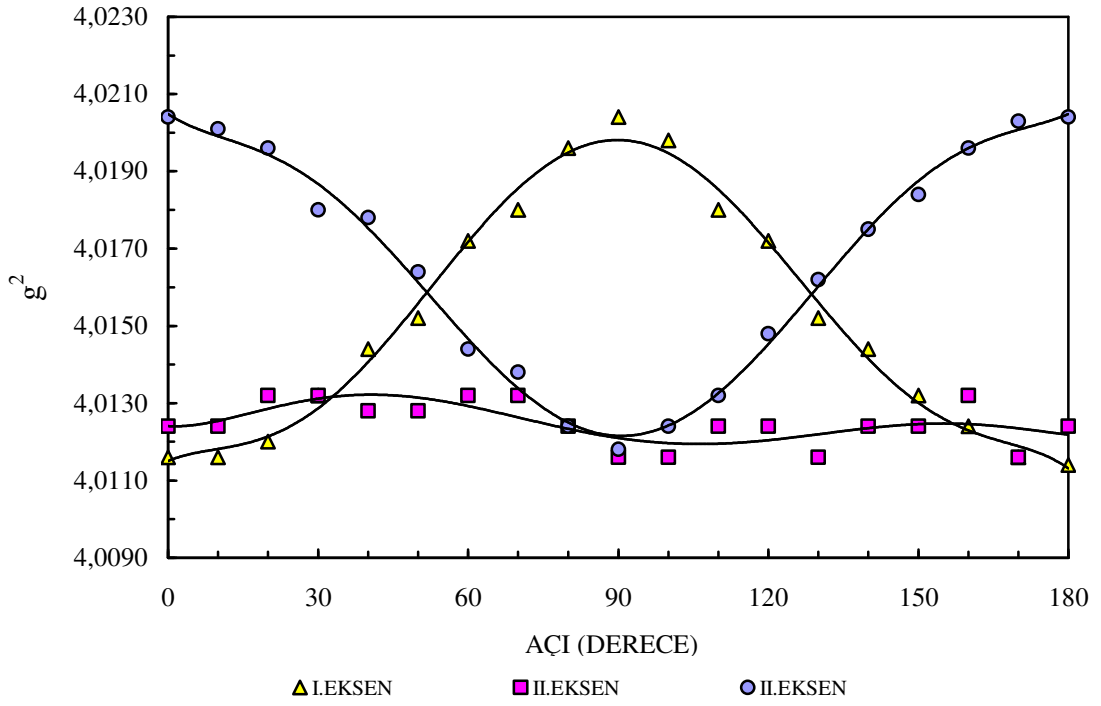
\bar{g}^2 Tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
4.0116	-0.0001	0.0009	$g_x = 2.0049$	0.9989	0.0364	-0.0263
-0.0001	4.0196	0.0003	$g_y = 2.0033$	0.0443	-0.8962	0.4415
0.0009	0.0003	4.0130	$g_z = 2.0028$	-0.0075	-0.4422	0.8969
			$g_{iz} = 2.0037$			

\bar{A}^2 Tensörü			Esas eksen değerleri (G)	Yön kosinüsleri		
6610.47	-5.40	12.90	A_{CH}	-0.9974	-0.0006	-0.0709
-5.40	9613.41	245.37	$A_x = 98.14$	0.0015	0.9996	-0.0297
12.90	245.37	6182.24	$A_y = 81.32$	-0.0709	0.0297	0.9970
			$A_z = 78.52$			
			$A_{iz} = 86.00$			

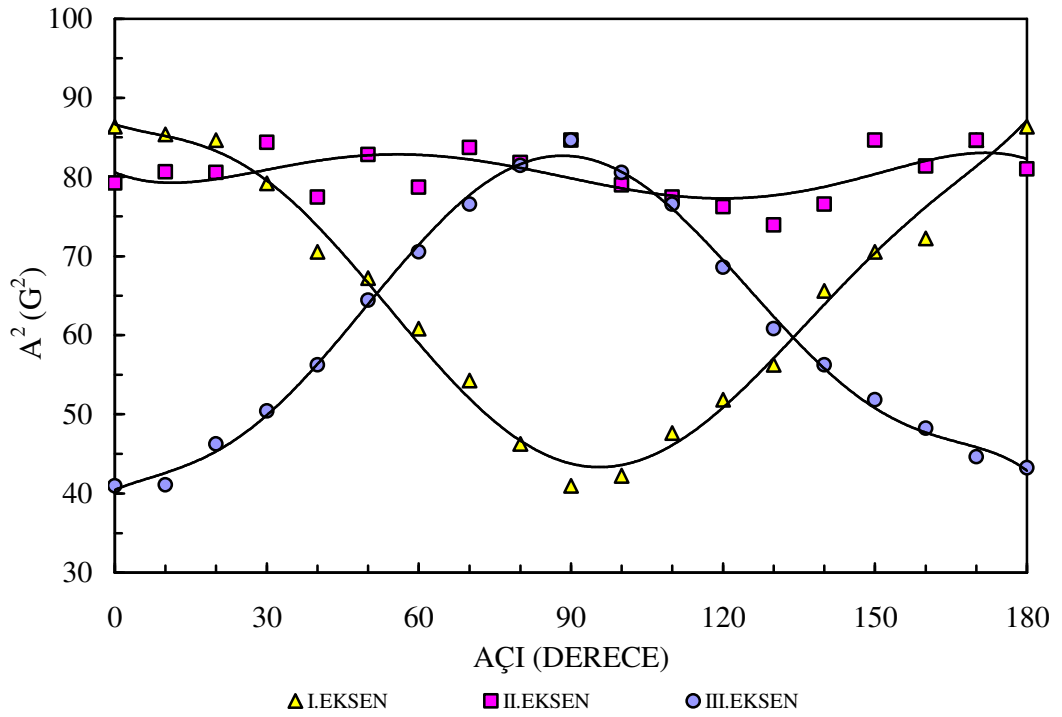
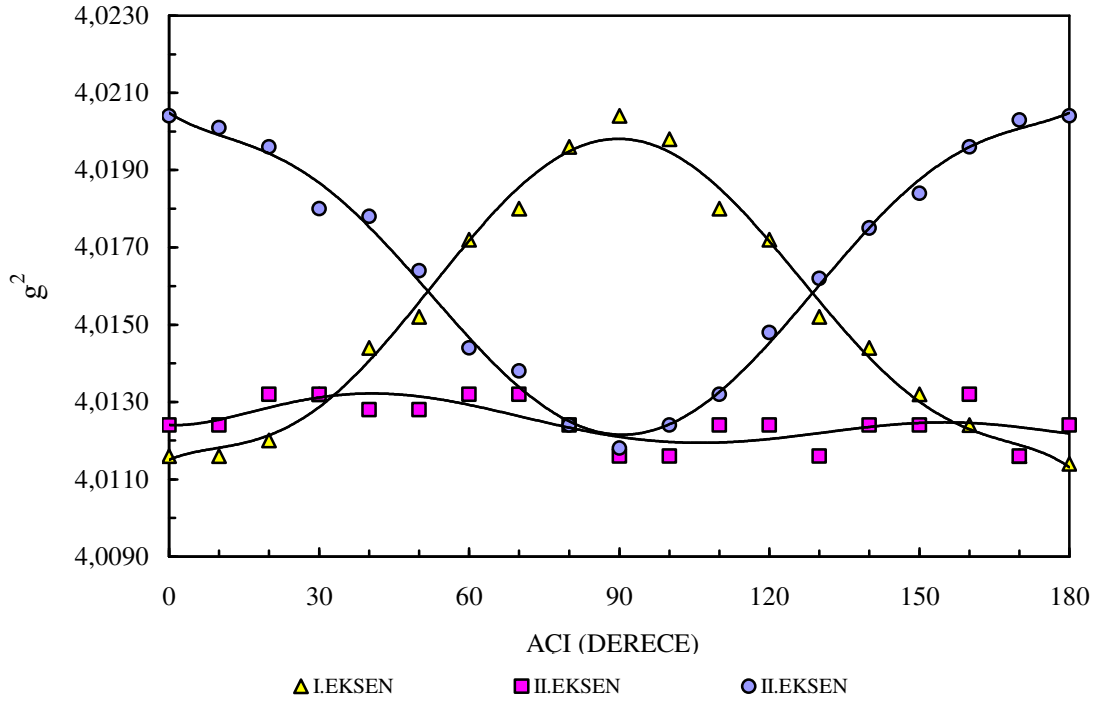
Tablo 4.1.2 LGHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. $\Delta g = \pm 0.0005$
 $\Delta A = \pm 0.5 \text{ G}$

\bar{g}^2 Tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
4.0116	-0.0001	0.0009	$g_x = 2.0049$	0.9989	0.0364	-0.0263
-0.0001	4.0196	0.0003	$g_y = 2.0033$	0.0443	-0.8962	0.4415
0.0009	0.0003	4.0130	$g_z = 2.0028$	-0.0075	-0.4422	0.8969
			$g_{iz} = 2.0037$			

\bar{A}^2 Tensörü			Esas eksen değerleri (G)	Yön kosinüsleri		
82.15	5.62	2.14	A_{NH}	0.8427	-0.5201	0.1392
5.62	43.33	1.16	$A_x = 9.18$	0.5224	0.8524	0.0224
2.14	1.16	80.60	$A_y = 8.90$	0.1303	-0.0538	-0.9901
			$A_z = 6.52$			
			$A_{iz} = 8.20$			
			$a_N = 20.40$			



Şekil 4.1.6 LGHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\dot{C}H$ radikalinin EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri.



Şekil 4.1.7 LGHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\dot{N}H_2$ radikalının EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri.

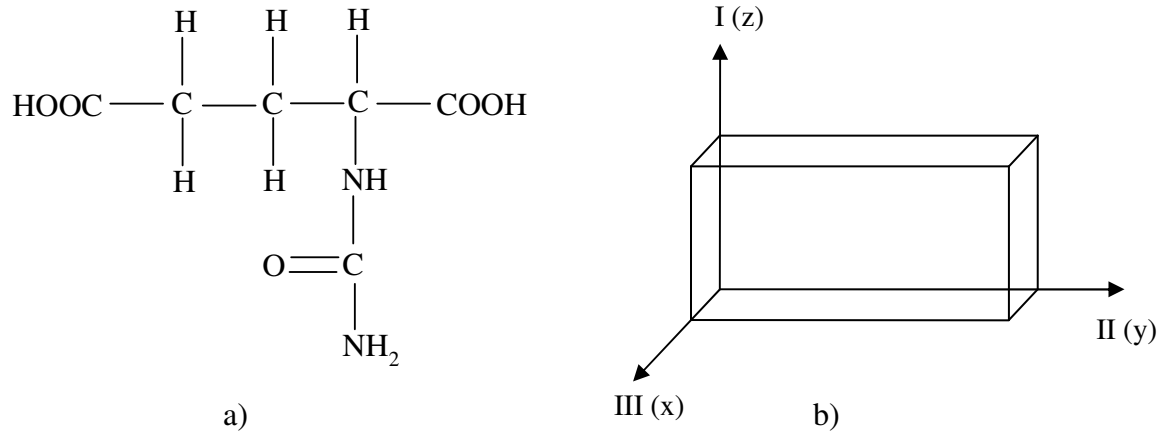
4.2 Gama Işınları ile Işınlanmış N-Karbamil L-Glutamik Asit Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi

4.2.1 Kristalin Hazırlanması

L-Glutamik asit kişilik bozukluklarının düzeltilmesine yardımcı olan ve beyin yakıtı olarak kullanılan bir amino asittir. Beyin glutamik asidi beyin hücre aktivitelerini düzenleyen bir maddeye dönüştürür. N-karbamil L-glutamik asit (NCLGA) tozunun damıtılmış suda duygun çözeltisi hazırlanarak oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakıldı. Birkaç gün sonra oluşan tek kristallerden düzgün olanları seçilip, 0.3 Mrad/h lık ^{60}Co γ -kaynağında 12 saat ışınlandı. EPR incelemesi Bruker EMX 081 model EPR spektrometresinde yapıldı.

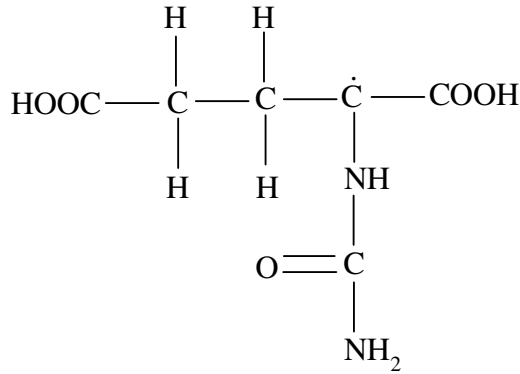
4.2.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

Bu çalışmada molekül ağırlığı 190.16 g/mol ve kimyasal yapısı Şekil 4.2.1a daki gibi olan NCLGA tek kristali goniometreye sırasıyla birbirine dik üç eksen boyunca takıldı ve 10^0 adımlarla döndürülerek EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedildi. Seçilen kristalin dış görünüşü ve deneysel eksen sistemi Şekil 4.2.1b de görülmektedir.



Şekil 4.2.1 NCLGA'nın a) kimyasal yapısı; b) tek kristalinin dış görünüşü ve deneysel eksen takımı.

Bütün yönelimlerde kaydedilen spektrumların 1:1 şiddet dağılımına sahip dubletten meydana geldiği görüldü (Şekil 4.2.2). Spektrumların incelenmesinden ve McKelvey simülasyon programı (McKelvey, 1987) yardımıyla ışınlama sonucu yapıda oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez,



radikaline atfedildi. Eşlenmemiş elektronun komşu metilen grubuna bağlı bir tane β protonu ve N çekirdeği ile etkileştiği belirlendi. Aşırı ince yapı sabitlerinin yaklaşık izotropik oldukları görüldü (Tablo 4.2.1).

Tablo 4.2.1 NCLGA tek kristallerinde gözlenen $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{NHCONH}_2)\text{COOH}$ radikalindeki β protonunun ve N çekirdeğinin esas eksen değerleri. $\Delta A = \pm 0.5$ G

Esas eksen değerleri (G)	H	N
A_x	29.40	4.30
A_y	27.10	4.10
A_z	26.20	3.80
A_{iz}	27.60	4.10

Radikalın g spektroskopik yarıma faktörü değerinin de izotropik olduğu görüldü ve $g = 2.0036 \pm 0.0005$ olarak ölçüldü.

4.2.3 Sonuç ve Tartışma

NCLGA tek kristalinin spektrumlarındaki 1:1 şiddet dağılımlı dublet, eşlenmemiş elektronun β protonlarından birisi ile etkileşmesinden ötürü meydana gelmiştir. Azot çekirdeğinin etkisi, a.i.y sabitinin küçük ve spektrumun çizgi genişliğinin büyük olmasından dolayı gözlenememiştir. Ancak simülasyon yardımıyla N çekirdeğinin a.i.y. sabiti belirlenebilmiştir.

Bu çalışmada gözlenen radikalın benzeri, N_α -asetil-L-glutamik asit tek kristallerinde de gözlenmiştir (Köksal ve ark., 1997). Bu çalışmada azot çekirdeğinin

a.i.y. sabitinin 8.30-3.70 G arasında değiştiği görülmüş ve N çekirdeğinin a.i.y. sabitinin büyük olduğu yönelimlerde etkisi gözlenmiştir. Aynı çalışmada β protonun izotropik a.i.y.sabiti $a_\beta = 36.50$ G olarak bulunmuştur. Ayrıca, bu çalışmada ölçülen β protonun a.i.y. sabiti değer, 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).

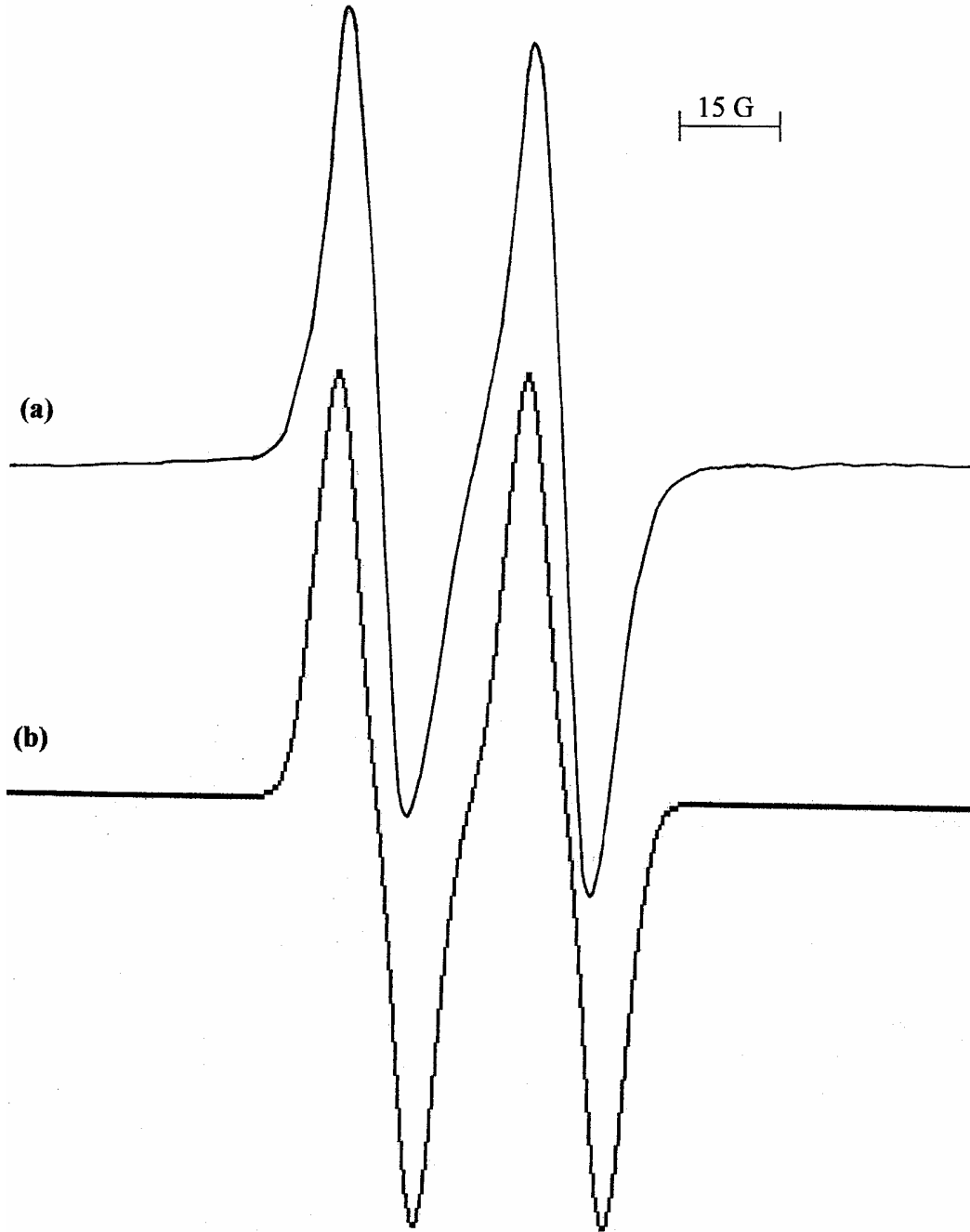
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{NHCONH}_2)\text{COOH}$ radikalindeki β protonun aşırı ince yapı sabiti,

$$a_\beta = B_0 + B_1 \cos^2 \theta \quad (4.2.1)$$

bağıntısı ile izah edilebilir (Morton, 1964). Bu ifadede B_0 spin kutuplanma katkısı ($B_0 = 0-3.5$ G), B_1 aşırı çekim katkısı ($B_1 \approx 50$ G) ve θ ise $C_\alpha - C_\beta$ bağ doğrultusuna dik bir düzlem üzerinde p_z orbitali ile C-H bağının izdüşümleri arasındaki açıdır. Eğer p_z orbitali $C_\alpha - C_\beta$ düzlemi içinde ise a.i.y. etkileşmesi oldukça büyüktür. Ancak p_z orbitali bu düzleme dik ise bu etkileşme oldukça küçüktür. $C_\alpha - C_\beta$ bağı etrafında serbest ve hızlı dönme hareketi olduğunda β protonun ortalama a.i.y. sabiti,

$$a_\beta = B_0 + \frac{1}{2} B_1 \quad (4.2.2)$$

denkleminde $a_\beta = 25.00-28.50$ G arasındadır. Bu çalışmada ölçülen $a_\beta = 27.60$ G değer bu aralıktadır.



Şekil 4.2.2 Gama ışınları ile ışınlanmış NCLGA kristalinin manyetik alan II. eksen ile 50^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

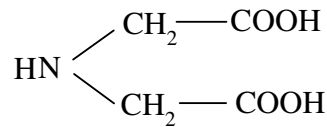
a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{\beta}= 27.60$ G, $a_N= 4.10$ G ve çizgi genişliği $\Delta H= 3.8$ G olarak alınmıştır.

4.3 Gama Işınları ile Işınlanmış İminodiasetik Asit Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi

4.3.1 Kristalin Hazırlanması

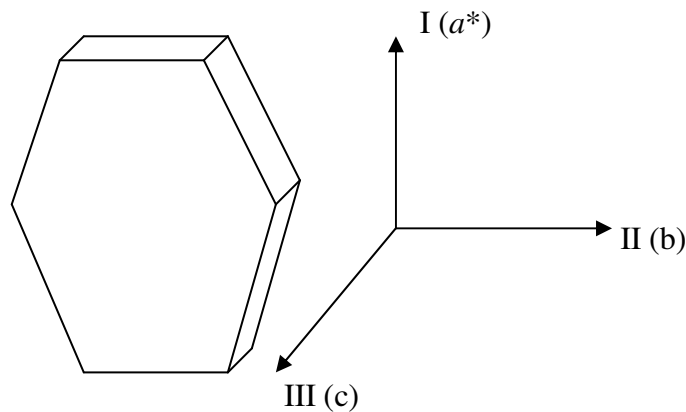
Molekül ağırlığı 133.10 g/mol olan ve kimyasal yapısı Şekil 4.3.1 de görülen iminodiasetik asidin (IDAA) damıtılmış suda doygun çözeltisi hazırlanarak yavaş buharlaşmaya bırakıldı. Yaklaşık bir hafta içerisinde büyüyen kristallerden uygun olanları seçildi ve Dicle Üniversitesi Tıp Fakültesi Onkoloji Anabilim Dalında bulunan aktivitesi 0.2 Mrad/h lık ^{60}Co γ - ışın kaynağında 20 saat ışınlandı. IDAA molekülün kristal yapısı daha önceden çalışılmıştır (Boman ve ark., 1974). Monoklinik yapıda ve $P2_1/C$ uzay grubunda olan bu kristalin birim hücre parametreleri $a = 6.341 \text{ \AA}$, $b = 9.136 \text{ \AA}$, ve $c = 9.378 \text{ \AA}$ ve birim hücresinde 4 molekül bulunmaktadır.



Şekil 4.3.1 IDAA molekülünün kimyasal yapısı.

4.3.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

Işınlanmış IDAA kristalinin dış görünüşü ve deneysel eksen takımı Şekil 4.3.2 de görülmektedir. Seçilen üç eksen boyunca kristal goniometreye sırasıyla (a^*c), (a^*b) ve (bc) düzlemlerinde takılıp, 0° - 180° aralığında 10° adımlarla çevrilerek EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedildi.



Şekil 4.3.2 IDAA tek kristalinin dış görünüşü ve deneysel eksen takımı.

Değişik yönelimlerde kaydedilen EPR spektrumlarının bazı yönelimlerde dörtlü, bazı yönelimlerde altılı ve bazı yönelimlerde ise yirmi dörtlü çizgi, sergiledikleri görüldü (Şekil 4.3.3, 4.3.4 ve 4.3.5). Manyetik alan (a^*c) düzleminde ve I. eksen ile 140^0 açı yaparken kaydedilen EPR spektrumunun 1:1:1:1:1:1:3:3:3:3:3:3:3:3:3:3:1:1:1:1:1:1 şiddet dağılımına sahip yirmi dört çizgiden oluştuğu görülmektedir.

Spektrumların ölçümlerinden IDAA molekülünde ışınlama sonucu oluştuğu düşünülen radikal $\text{HN}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2$ olarak belirlendi. Eşlenmemiş elektronun CH, CH_2 , NH grubu protonları ve N çekirdeği ile etkileştiği tespit edildi. CH ve CH_2 grubu protonlarının manyetik olarak özdeş olduğu ve a.i.y. sabitinin anizotropik özellik sergilediği ve radikalın g değerinin de anizotropik değişim gösterdiği belirlendi. Alınan ölçümlerden \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri elde edildi. Bu tensörlerin köşegenleştirmesinden \bar{g}^2 'nin ve \bar{A}^2 'nin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı (Tablo 4.3.1). İzotropik değerleri $A_{iz} = 18.33$ G ve $g_{iz} = 2.0028$ olarak bulundu. Azot çekirdeğinin ve azota bağlı protonun a.i.y. sabitlerinin yaklaşık izotropik olduğu görüldü ve değerleri $a_N = 3.9 \pm 0.5$ G ve $a_{\text{NH}} = 9.70 \pm 0.5$ G olarak ölçüldü. g^2 ve A^2 nin yönelimlere göre değişim grafikleri Şekil 4.3.6 da görülmektedir.

4.3.3 Sonuç ve Tartışma

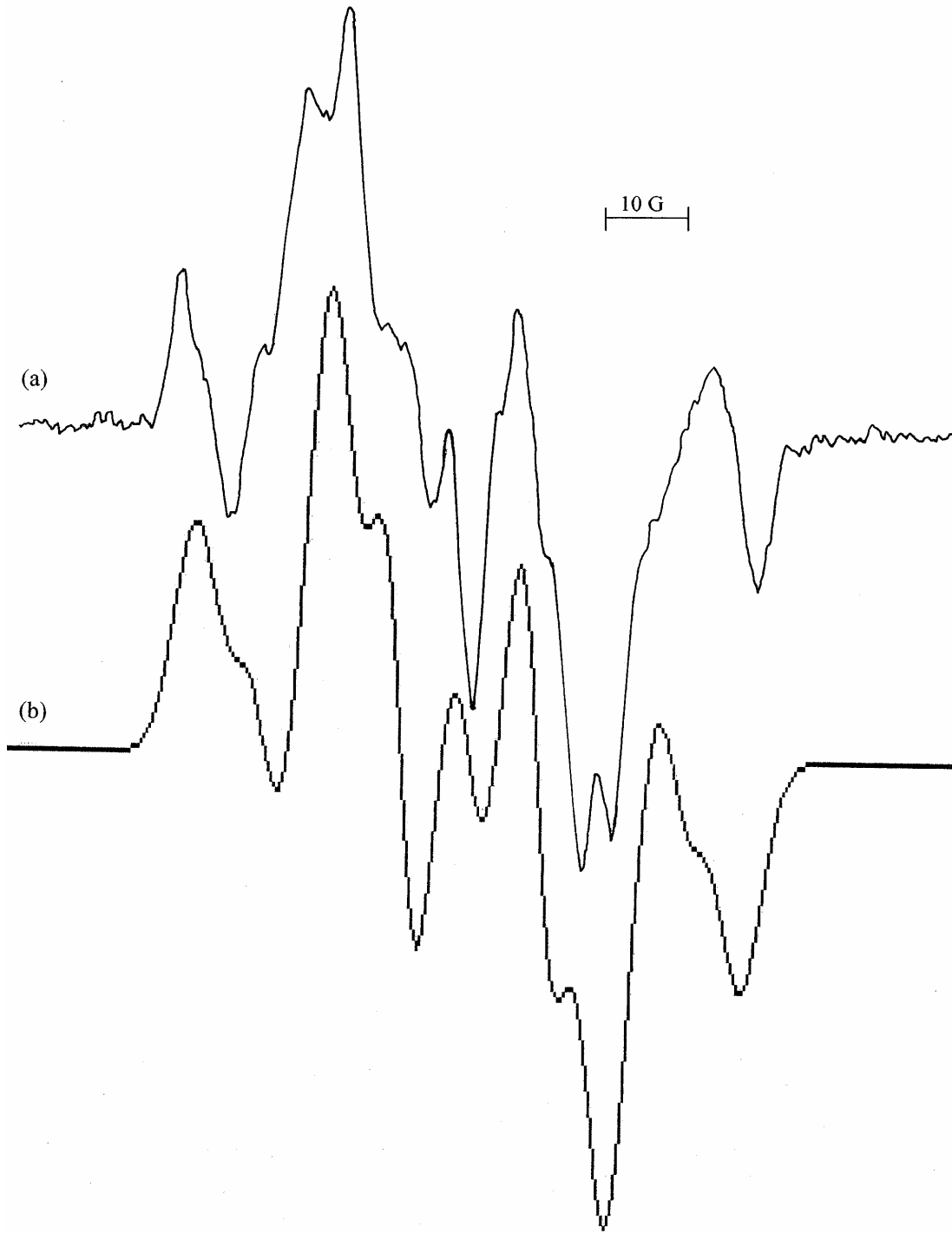
Şekil 4.3.3 ve 4.3.4 de verilen spektrumlarda çizgi genişliğinin büyük olması ve a.i.y. sabitlerinin birbirlerine yakın olmasından dolayı çizgiler üst üste binmiştir. Bu nedenle spektrumlar tam olarak çözümlenememiştir. Şekil 4.3.5 teki spektrum, ilkin CH ve CH_2 grubundaki özdeş üç protonun etkisiyle 1:3:3:1 şiddet dağılımına sahip dört çizgiye bölünmüştür. Bu çizgilerin her biri N çekirdeğine bağlı protonun etkisiyle 1:1:3:3:3:1:1 şiddet dağılımlı sekiz çizgiye bölünmüş, sonrada bu çizgilerin her birini N çekirdeğinin üç çizgiye bölmesi sonucu 1:1:1:1:1:1:3:3:3:3:3:3:3:3:3:3:1:1:1:1:1:1 şiddet dağılımlı yirmi dört çizgi oluşmuştur. Bu spektrumun açıkça $\text{HN}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2$ radikalının özelliklerini sergilediği görülmektedir.

İmino grubu içeren bileşikler üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda, değişik radikaller gözlenmiştir (Köksal ve ark., 1993). IDAA tek kristalinde gözlenen radikal, iminodiasetik asidin sulu çözeltilerinde de gözlenmiştir (Neta ve ark., 1971). Benzer olarak bu çalışmada da eşlenmemiş elektronun CH, CH_2 , NH grubu protonları ve N çekirdeği ile etkileştiği belirlenmiştir. Radikalın g değeri de hemen hemen benzerdir.

Ancak, CH ve CH₂ grubu protonlarının manyetik olarak özdeş olmadıkları görülmüştür. Yiğit ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ radikalinde α , β ve γ protonlarının izotropik a.i.y.sabitleri $a = 20.00$ G olarak ölçülmüştür (Yiğit ve ark., 2004). Bu değer bu çalışmada ölçülen CH ve CH₂ grubu protonlarının a.i.y. sabitine yakındır. Karbonhidrazide tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan NH₂-NH-CO-NH- $\dot{\text{N}}\text{H}$ radikalinde komşu N çekirdeğine bağlı protonun izotropik a.i.y. sabiti $a_{\text{NH}} = 12.0$ G olarak ölçülmüştür (Lue ve ark., 1975). Bu çalışmada ölçülen N çekirdeğine bağlı protonun izotropik a.i.y. değeri ile uyumludur.

Bu çalışmada hesaplanan g değeri, amin radikalleri için bilinen $g = 2.0027$ - 2.0031 değerleri arasındadır.

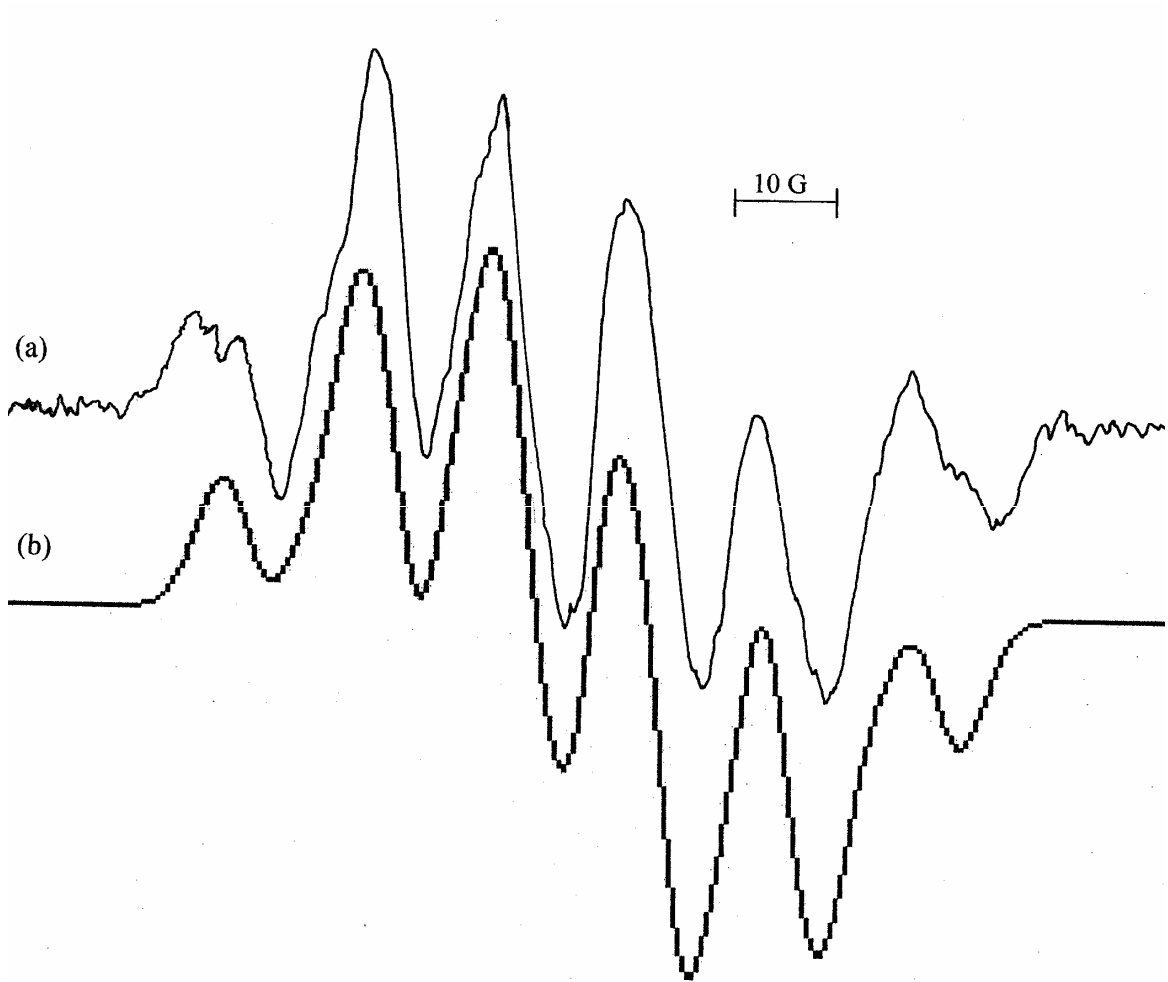
IDAA tek kristalinde ışınlama sonucu karboksil grubu ile azot atomuna bağlı bulunan merkez C _{α} atomundan bir hidrojenin ayrılması sonucu NH $\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2$ radikali oluşmuştur.



Şekil 4.3.3 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAA kristalinin manyetik alan II. eksen ile 40° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

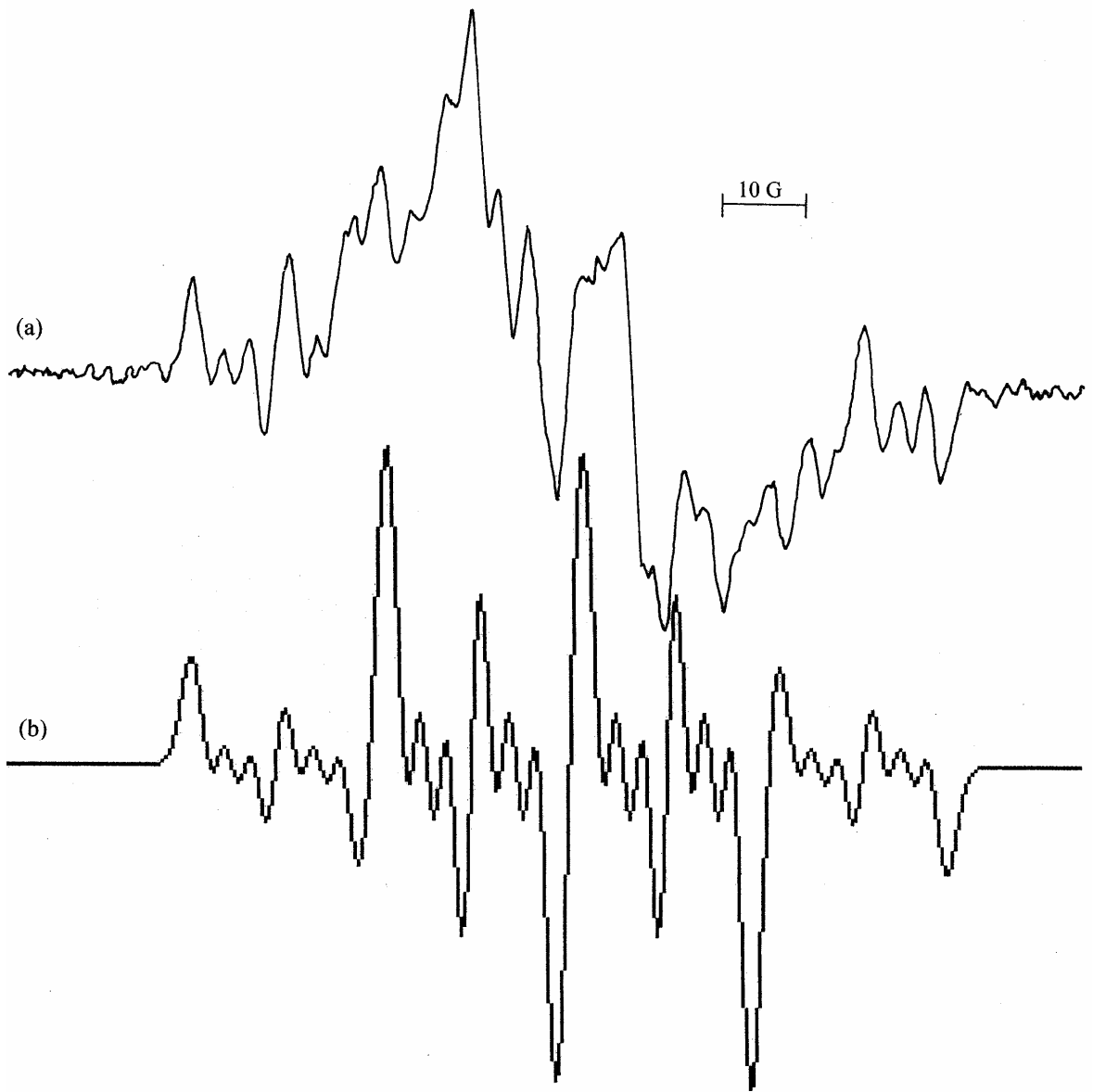
b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{\text{CHCH}_2}=18.70$ G, $a_{\text{NH}}=9.10$ G, $a_{\text{N}}=3.50$ G ve çizgi genişliği $\Delta H=3.5$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.3.4 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 10^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{\text{CHCH}_2}=12.60$ G, $a_{\text{NH}}=9.10$ G, $a_{\text{N}}=4.50$ G ve çizgi genişliği $\Delta H=3.0$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.3.5 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 90° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

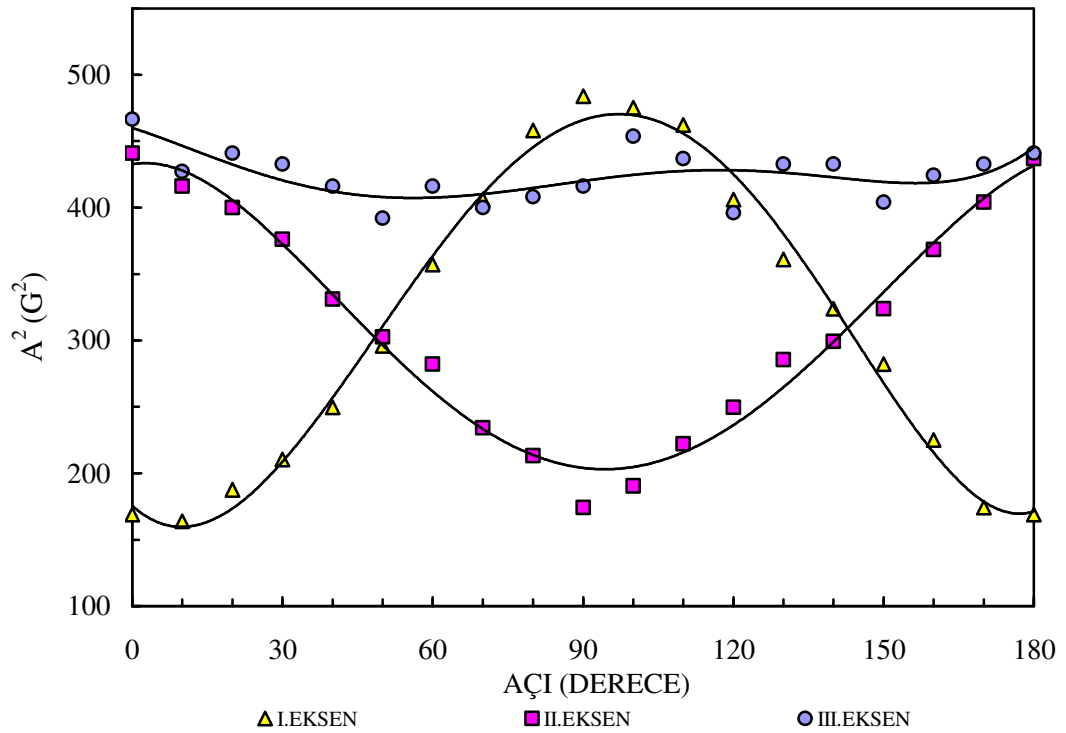
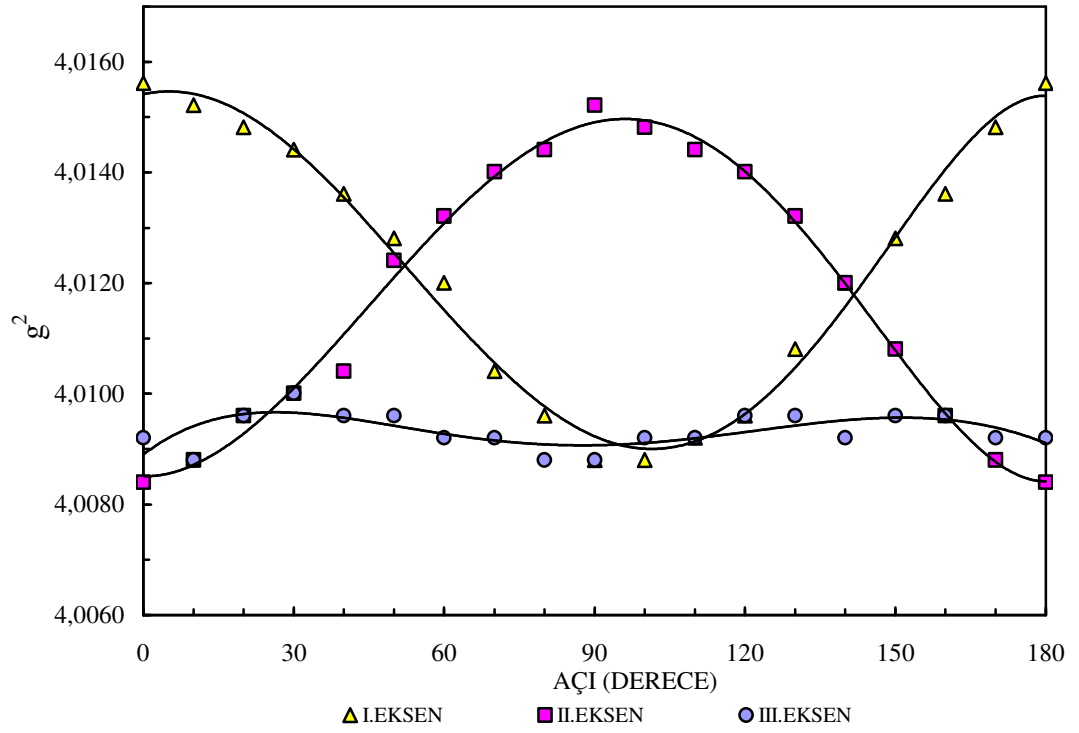
a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{\text{CHCH}_2} = 22.40\text{G}$, $a_{\text{NH}} = 10.20\text{ G}$, $a_{\text{N}} = 3.30\text{ G}$ ve çizgi genişliği $\Delta H = 1.7\text{ G}$ olarak alınmıştır.

Tablo 4.3.1 IDAA tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\text{HN}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. $\Delta g = \pm 0.0005$ $\Delta A = \pm 0.5$ G

\bar{g}^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
4.0152	0.0010	-0.0001	$g_x = 2.0038$	0.9871	-0.0967	0.1277
0.0010	4.0092	0.0002	$g_y = 2.0023$	-0.0107	0.7559	0.6547
-0.0001	0.0002	4.0091	$g_z = 2.0022$	0.1598	0.6476	-0.7451
			$g_{iz} = 2.0028$			

\bar{A}^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri (G)	Yön Kosinüsleri		
179.95	-34.62	17.98	A_{CHCH_2}	-0.9752	0.1844	-0.1224
-34.62	451.53	-4.93	$A_x = 21.38$	0.1767	0.9817	0.0711
17.98	-4.93	416.39	$A_y = 20.40$	0.1333	0.0477	-0.9899
			$A_z = 13.21$			
			$A_{iz} = 18.33$			
			$a_{\text{NH}} = 9.70$			
			$a_{\text{N}} = 3.80$			



Şekil 4.3.6 IDAA tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri.

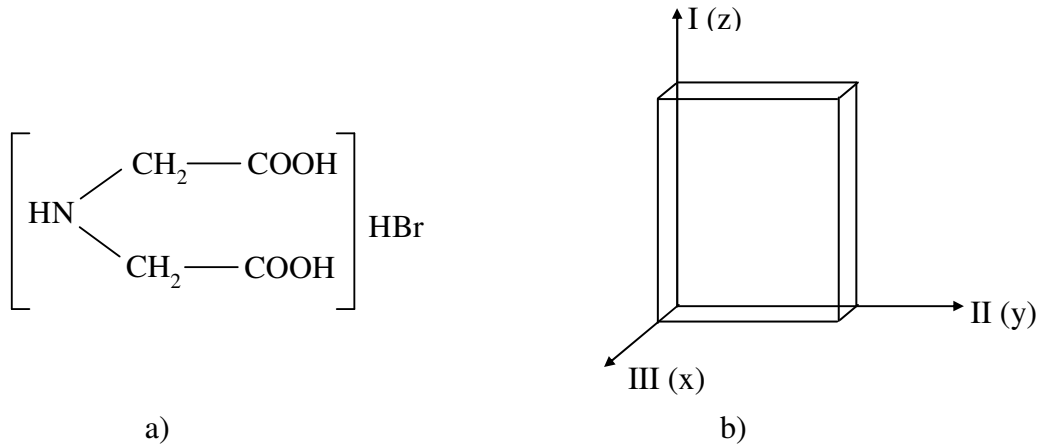
4.4 Gama Işınları ile Işınlanmış İminodiasetik Asit Hidrojen Bromür Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi

4.4.1 Kristalin Hazırlanması

İminodiasetik asit hidrojen bromür (IDAAHBr) tek kristalleri damıtılmış suda doymuş çözeltisi hazırlanarak yavaş buharlaştırma tekniği ile büyütüldü. Yaklaşık bir hafta içerisinde büyüyen kristallerden düzgün olanları seçilip, Dicle Üniversitesi Tıp Fakültesi Onkoloji Anabilim Dalında bulunan aktivitesi 0.2 Mrad/h lık ^{60}Co γ - ışın kaynağında 20 saat ışınlandı. IDAAHBr molekülün kristal yapısı ortorombik ve P_{mmm} dir. Birim hücre parametreleri $a = 12.815 \text{ \AA}$, $b = 5.871 \text{ \AA}$, ve $c = 5.087 \text{ \AA}$ ve birim hücresinde iki molekül bulunmaktadır (Oskarsson, 1973).

4.4.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

Molekül ağırlığı 214.04 g/mol ve kimyasal yapısı Şekil 4.4.1a da verilen IDAAHBr kristalinden uygun olanları seçildi. Birbirine dik üç eksen boyunca goniometreye takıldı ve 10^0 lik adımlarla 0^0 - 180^0 aralığında oda sıcaklığında EPR spektrumları kaydedildi. Seçilen tek kristalin dış görünüşü ve deneysel eksen takımı Şekil 4.4.1b de görülmektedir.



Şekil 4.4.1 IDAAHBr nin a) kimyasal yapısı; b) tek kristalinin dış görünüşü ve deneysel eksen takımı.

IDAAHBr molekülünün çeşitli yönelimlerde oda sıcaklığında kaydedilen değişik EPR spektrumları ve simülasyonları Şekil 4.4.2, 4.4.3 ve 4.4.4 de görülmektedir. Spektrumların genel olarak 1:4:6:4:1 şiddet dağılımlı beşli, 1:5:11:14:11:5:1 şiddet

dağılımlı yedili ve 1:2:5:7:9:9:7:5:2:1 şiddet dağılımlı onlu çizgi sergilediği belirlendi. Simüle spektrum ile EPR spektrumlarının uyumlu oldukları görüldü.

Spektrumların analizinden ve McKelvey simülasyon programı (McKelvey, 1987) yardımıyla ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkez $\text{H}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2\cdot\text{Br}$ radikaline atfedildi. Bu radikalde CH ve CH_2 grubu protonlarının manyetik olarak özdeş olduğu ve a.i.y. sabitinin çok az anizotropik özellik gösterdiği görüldü. g değerinin de çok az anizotropik özellik sergilediği belirlendi. Alınan ölçümlerden g^2 ve A^2 değerleri en küçük kareler yöntemiyle eğriye uydurma işlemi yapılarak \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörü bulundu. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesinden \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 nin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri elde edildi (Tablo 4.4.1). Ayrıca, g^2 ve A^2 nin yönelimlere göre değişim grafiği çizildi (Şekil 4.4.5). İzotropik değerleri $A_{iz} = 8.00$ G ve $g_{iz} = 2.0031$ olarak hesaplandı. N çekirdeğine bağlı protonun ve N çekirdeğinin a.i.y. sabitinin yaklaşık izotropik olduğu görüldü ve değerleri $a_{\text{NH}} = 5.60 \pm 0.50$ G, $a_{\text{N}} = 5.50 \pm 0.50$ G olarak ölçüldü.

4.4.3 Sonuç ve Tartışma

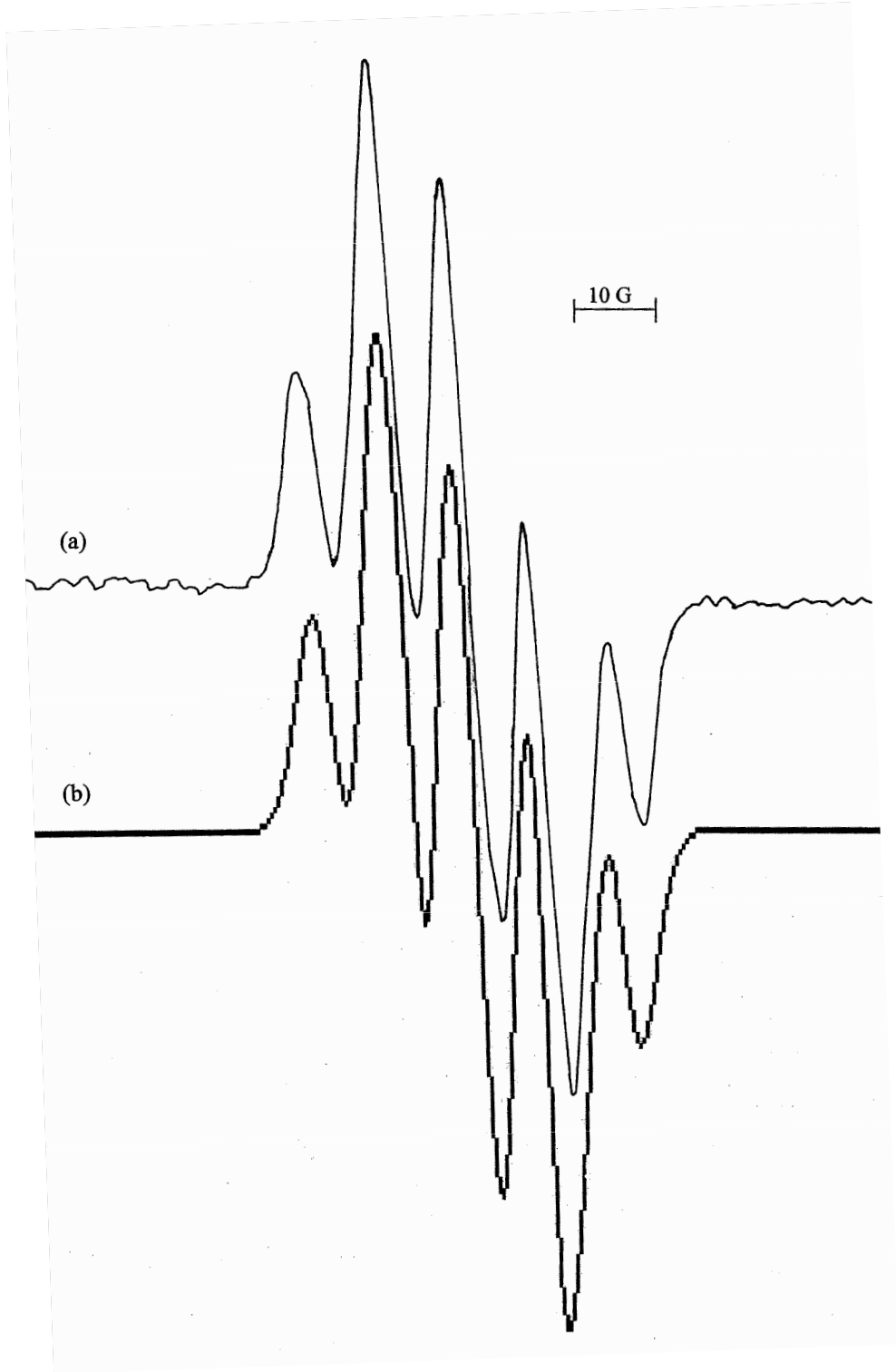
Manyetik alan I. eksen ile 140° açı yaparken alınan EPR spektrumunun 1:4:6:4:1 şiddetinde beş çizgiden meydana geldiği görüldü (Şekil 4.4.2). Bu spektrumdaki beş çizgi, özdeş üç proton ve a.i.y. sabiti bunlara yakın olan bir protonun etkisiyle oluşmuştur. Şekil 4.4.3 de verilen spektrum ise önce özdeş üç protonun etkisiyle 1:3:3:1 şiddetli dört çizgiye ayrılmış, sonra bu dört çizgiyi a.i.y. sabitleri eşit bir proton ve N çekirdeğinin tekrar 1:2:2:1 şiddetli dört çizgiye ayırması sonucu, (a.i.y. sabitleri yakın olduğundan) 1:5:11:14:11:5:1 şiddet dağılımlı yedi çizgi oluşmuştur (Pshezhetskii ve ark., 1974). Benzer şiddet dağılımına sahip EPR spektrumu $\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{H}$ radikalinde de gözlenmiştir (Hadley ve ark., 1967). 1:2:2:1 şiddet dağılımlı dörtlü çizginin, a.i.y. sabiti yaklaşık iki katı olan özdeş üç protondan oluşan 1:3:3:1 şiddet dağılımlı dörtlü çizgiyi bölmesi sonucu 1:2:5:7:9:9:7:5:2:1 şiddet dağılımlı onlu çizgi oluşmuştur (Şekil 4.4.4).

$\text{H}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2\cdot\text{Br}$ radikalinde eşlenmemiş elektronun bazı yönelimlerde CH, CH_2 ve NH grubu protonlarıyla, diğer yönelimlerde ise CH, CH_2 , NH grubu protonları ve N çekirdeği ile etkileştiği belirlendi. CH, CH_2 grubu protonlarının manyetik olarak özdeş olduğu görüldü. Bu özdeş üç proton ile eşlenmemiş elektronun

aşırı ince yapı etkileşim sabiti yaklaşık anizotropik olup, $A_{iz} = 8.00$ G olarak hesaplandı. Diğer aşırı ince yapı sabitlerinin ise yaklaşık izotropik olduğu görüldü.

Bu çalışmada gözlenen radikalın benzeri iminodiastik asit sulu çözeltisinde de gözlenmiştir (Neta, 1971). Aşırı ince yapı sabiti ve g değeri bu çalışmada ölçülen değerler ile uyumludur. Bir başka çalışmada ise glisin sulu çözeltisinde ışınlama sonucu oluştuğu düşünülen $\dot{C}H(NH_3^+)COO^-$ radikalinde, CH ve NH_3 grubu protonlarının manyetik olarak özdeş olduğu belirlenmiş ve a.i.y. sabitleri $a_{CH} = a_{NH_3} = 6.00$ G, $a_N = 5.80$ G olarak ölçülmüştür (Armstrong ve ark., 1967). Aynı çalışmada ölçülen g değeri ise $g = 2.0031$ dir. Bu değerler bizim çalışmamızdaki değerler ile benzerlik göstermektedir.

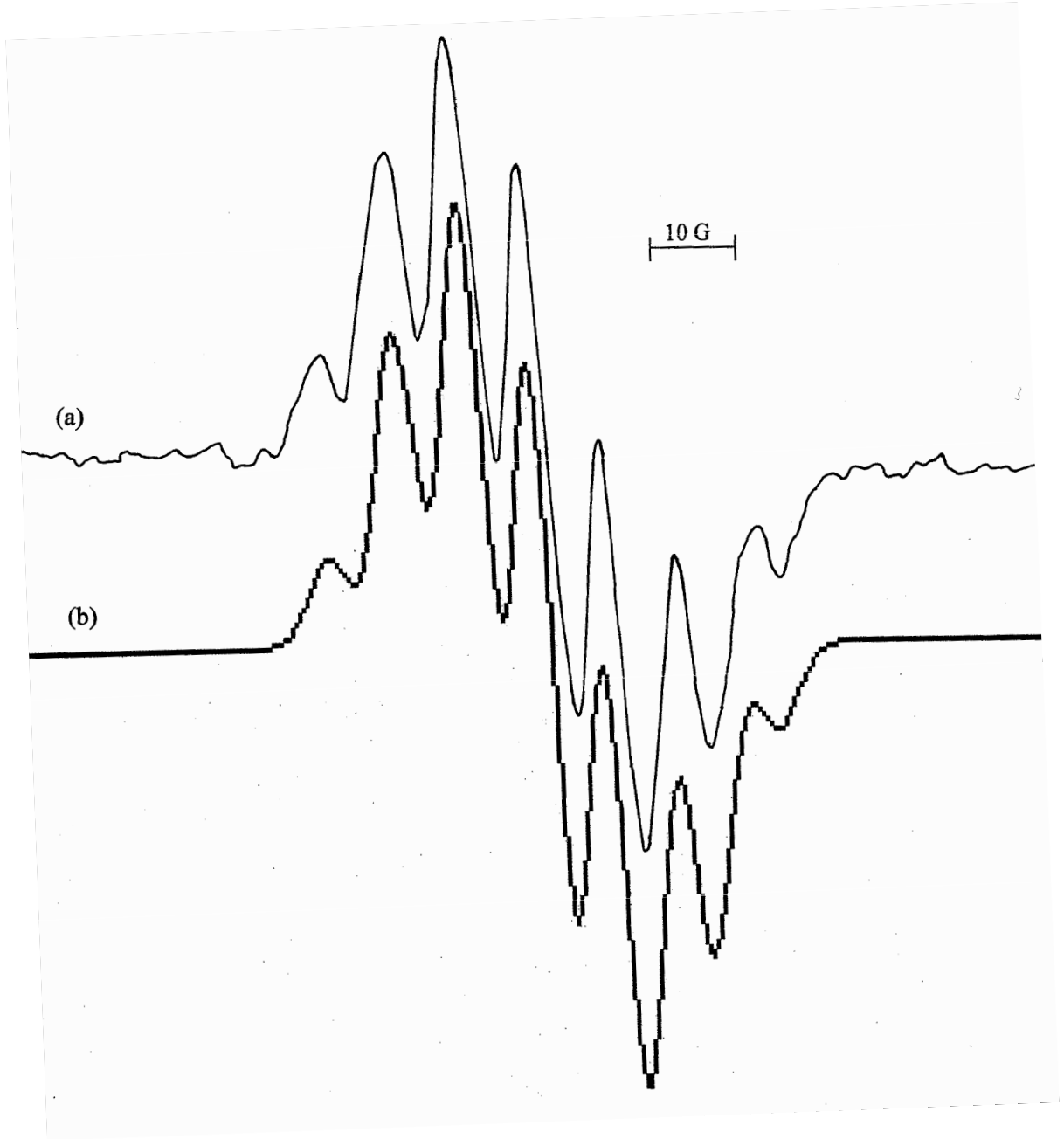
$H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2 \cdot Br$ radikali karboksil grubu ile azot atomuna bağlı bulunan merkez C_α atomundan bir hidrojenin ayrılması sonucu oluşmaktadır.



Şekil 4.4.2 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHBr kristalinin manyetik alan I. eksen ile 140° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

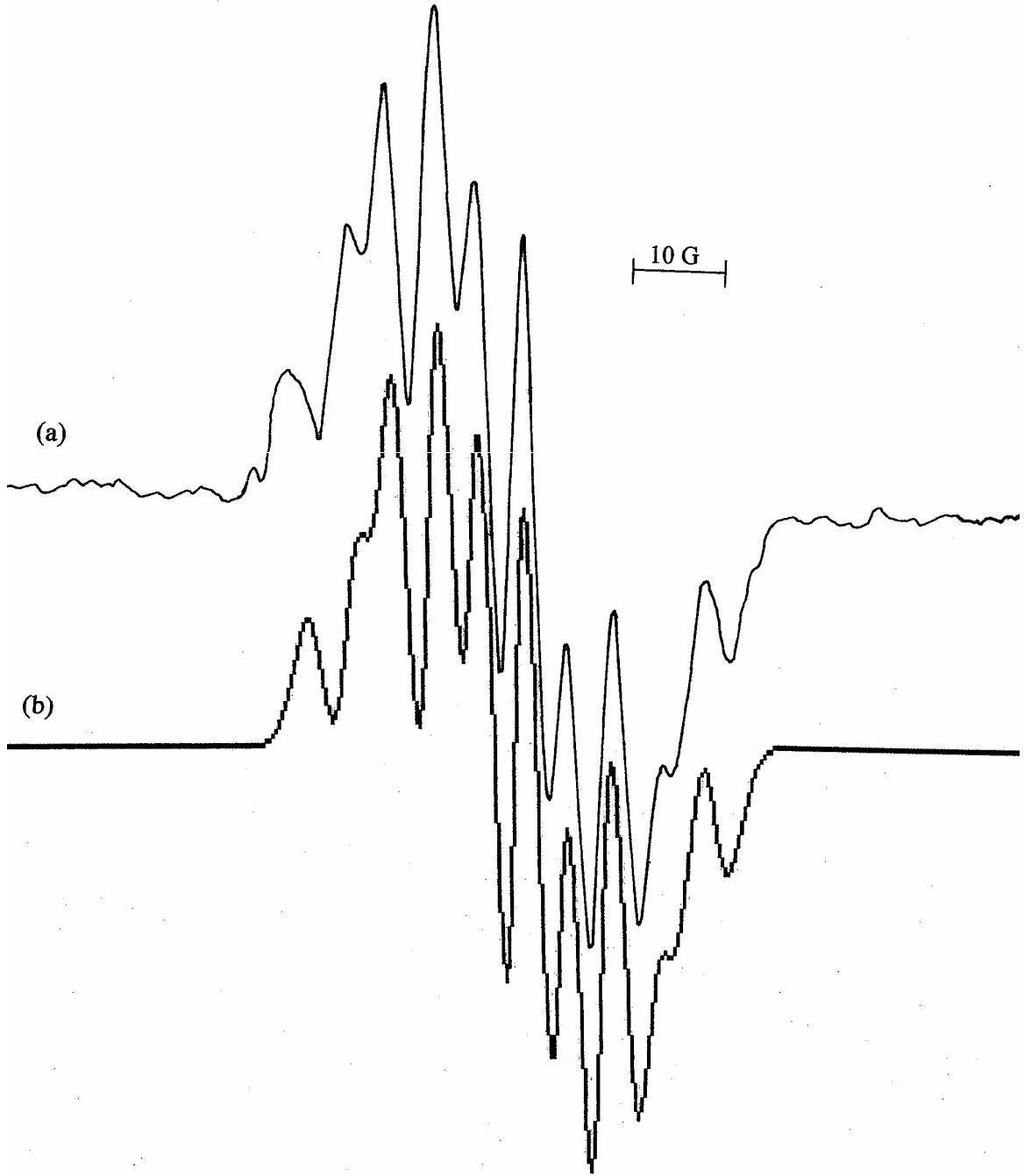
b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{\text{CHCH}_2} = 9.00$ G, $a_{\text{NH}} = 6.00$ G ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.0$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.4.3 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHBr kristalinin manyetik alan III. eksen ile 40° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{\text{CHCH}_2} = 7.80$ G, $a_{\text{NH}} = 5.70$ G, $a_{\text{N}} = 5.70$ G ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.0$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.4.4 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHBr kristalinin manyetik alan II. eksen ile 90^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

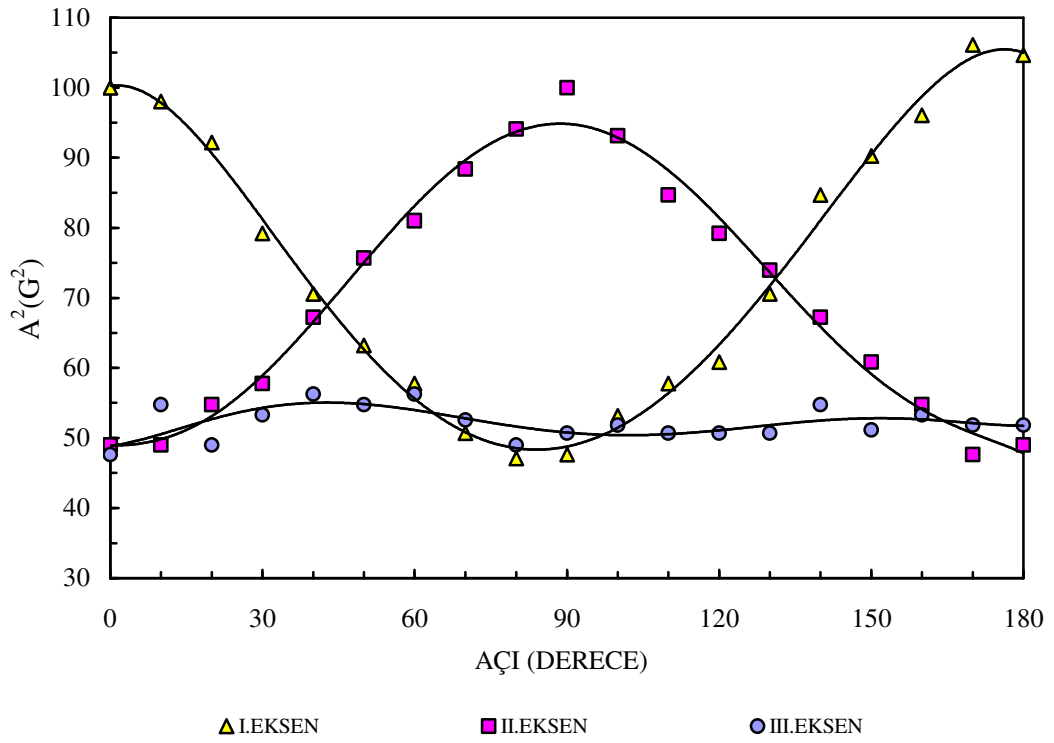
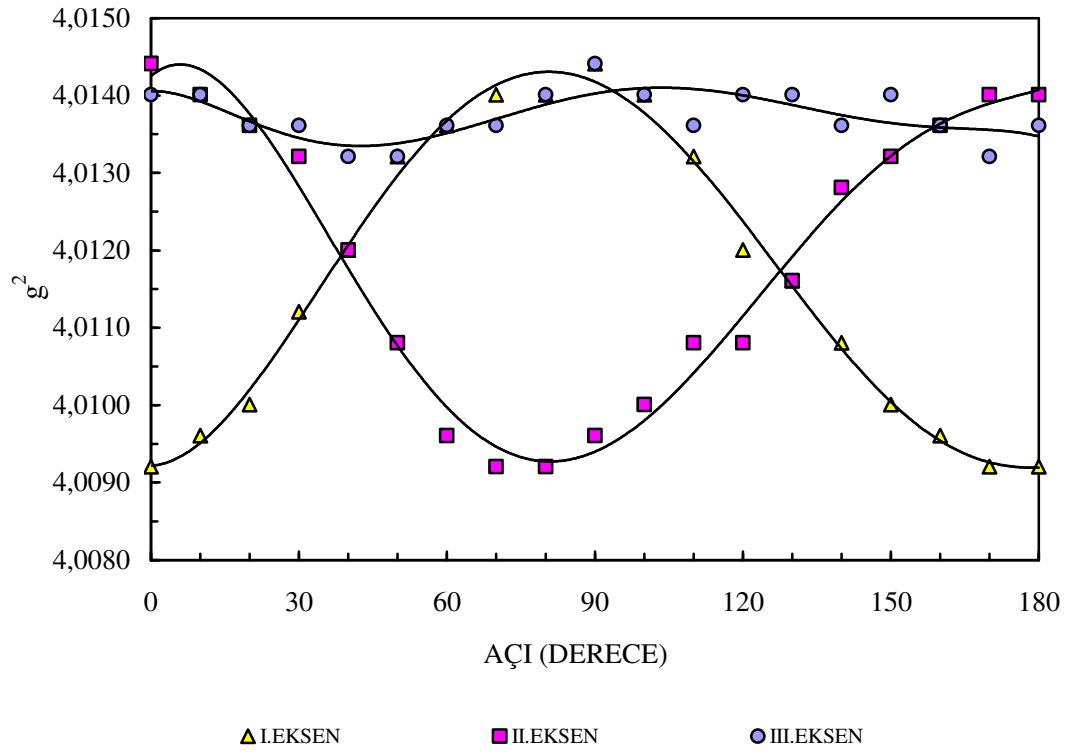
a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{\text{CHCH}_2} = 10.23$ G, $a_{\text{NH}} = 5.67$ G, $a_{\text{N}} = 5.50$ G ve çizgi genişliği $\Delta H = 2.7$ G olarak alınmıştır.

Tablo 4.4.1 IDAAHBr tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\text{H}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2\cdot\text{Br}$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. $\Delta g = \pm 0.0005$ $\Delta A = \pm 0.5$ G

\bar{g}^2 Tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
4.0088	0.0001	-0.0004	$g_x = 2.0036$	-0.8023	0.5923	0.0742
0.0001	4.0140	-0.0002	$g_y = 2.0035$	0.5929	0.8052	-0.0162
-0.0004	-0.0002	4.0141	$g_z = 2.0022$	0.0694	-0.0309	0.9971
			$g_{iz} = 2.0031$			

\bar{A}^2 Tensörü			Esas Eksen Değerleri (G)	Yön Kosinüsleri		
97.53	-5.03	0.42	A_{CHCH_2}	0.9946	0.0559	-0.0873
-5.03	49.77	1.08	$A_x = 9,91$	0.0064	0.8073	0.5901
0.42	1.08	49.96	$A_y = 7,13$	-0.1035	0.5875	-0.8026
			$A_z = 6,96$			
			$A_{iz} = 8,00$			
			$a_{\text{NH}} = 5.5$			
			$a_{\text{N}} = 5.5$			



Şekil 4.4.5 IDAAHBr tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri.

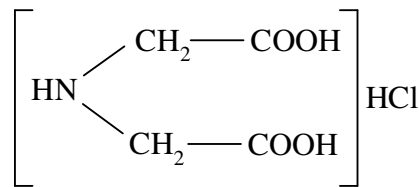
4.5 Gama Işınları ile Işınlanmış İminodiasetik Asit Hidrojen Klorür Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi

4.5.1 Kristalin Hazırlanması

İminodiasetik asit hidrojen klorürün (IDAAHCl) damıtılmış suda doygun çözeltisi hazırlandı ve oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakıldı. Yaklaşık bir hafta sonra oluşan tek kristallerden düzgün olanları seçildi ve Dicle Üniversitesi Tıp Fakültesi Onkoloji Anabilim Dalında bulunan aktivitesi 0.2 Mrad/h lık ^{60}Co γ -ışın kaynağında 20 saat ışınlandı. IDAAHCl molekülün kristal yapısı Askorsson tarafından incelenmiştir (Askorsson,1973). Ortorombik yapıda ve P_{mmm} uzay grubunda olan bu kristalin birim hücre parametreleri $a = 12.410 \text{ \AA}$, $b = 5.735 \text{ \AA}$, ve $c = 5.128 \text{ \AA}$ ve birim hücresinde iki molekül vardır.

4.5.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

Molekül ağırlığı 169.57 g/mol ve kimyasal yapısı Şekil 4.5.1 deki gibi olan IDAAHCl tek kristali goniometreye, birbirine dik üç eksen boyunca takıldı ve 10^0 lik adımlarla döndürülerek, oda sıcaklığında EPR spektrumları alındı. Kristalin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı Şekil 4.4.1b ile aynıdır..



Şekil 4.5.1 IDAAHCl nin kimyasal yapısı.

Oda sıcaklığında değişik yönelimlerde kaydedilen EPR spektrumlarının bazı yönelimlerde beşli (Şekil 4.5.2), bazı yönelimlerde sekizli (Şekil 4.5.3) ve bazı yönelimlerde on ikili (Şekil 4.5.4) çizgiden oluştuğu görüldü. Çizgi genişliğinin büyük olması ve a.i.y. sabitlerinin birbirlerine yakın olmasından dolayı çizgilerin üst üste bindiği görüldü. Bu nedenle spektrumların ölçümlerinde Mckelvey simülasyon programından yararlandı. Işınlama sonucu IDAAHCl molekülünün yapısında oluştuğu düşünülen radikal $\text{H}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2\text{-Cl}$ olarak belirlendi.

Ölçümlerden CH grubu protonlarının anizotropik özellik sergilediği belirlendi. Radikalin g değerinde de anizotropik özellik görüldü. \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri oluşturuldu. Bu iki tensörün köşegenleştirilmesi yapılarak esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı (Tablo 4.5.2). Yöneline bağlı g^2 ve A^2 nin üç eksen boyunca değişim grafikleri çizildi (Şekil 4.5.5). İzotropik a.i.y. ve g değeri $A_{iz}=13.73$ G ve $g_{iz}=2.0030$ olarak bulundu. Diğer a.i.y. sabitlerinin yaklaşık izotropik oldukları belirlendi ve izotropik değerleri $a_{CH_2}= 8.50 \pm 0.5$ G, $a_{NH_2}= 5.20 \pm 0.5$ G ve $a_N= 5.20 \pm 0.5$ G olarak ölçüldü.

Manyetik alan I. eksen ile 140° açı yaparken alınan spektrumun şiddet dağılımı ve çizgi sayısı şöyle oluşmuştur: a.i.y. sabitleri eşit bir proton ve N çekirdeğinden oluşan bir sistem 1:2:2:1 şiddet dağılımlı dörtlü çizgi oluşturur. Bu dörtlü çizgi, a.i.y. sabiti yakın olan özdeş iki protonun etkisiyle oluşan 1:2:1 şiddet dağılımlı çizgileri bölmesi neticesinde 1:4:7:7:4:1 şiddetli altılı çizgi oluşturur. Bu çizgilerin, a.i.y. sabiti büyük olan bir protonun etkisiyle oluşan dubleti bölmesi sonucu 1:4:8:11:11:8:4:1 şiddet dağılımlı sekiz çizgi oluşmuştur.

4.5.3 Sonuç ve Tartışma

$H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2 \cdot Cl$ radikalinde eşlenmemiş elektronun çoğu yönelimlerde CH, CH_2 ve NH grubu protonları ve N çekirdeği ile bazı yönelimlerde ise CH, CH_2 ve NH_2 grubu protonları ve N çekirdeği ile etkileştiği görüldü. Eşlenmemiş elektron ile α protonun a.i.y. sabitinin anizotropik olduğu tespit edildi ve izotropik değeri $A_{iz}=13.73$ G bulundu. Diğer a.i.y. sabitlerinin yaklaşık izotropik olduğu görüldü.

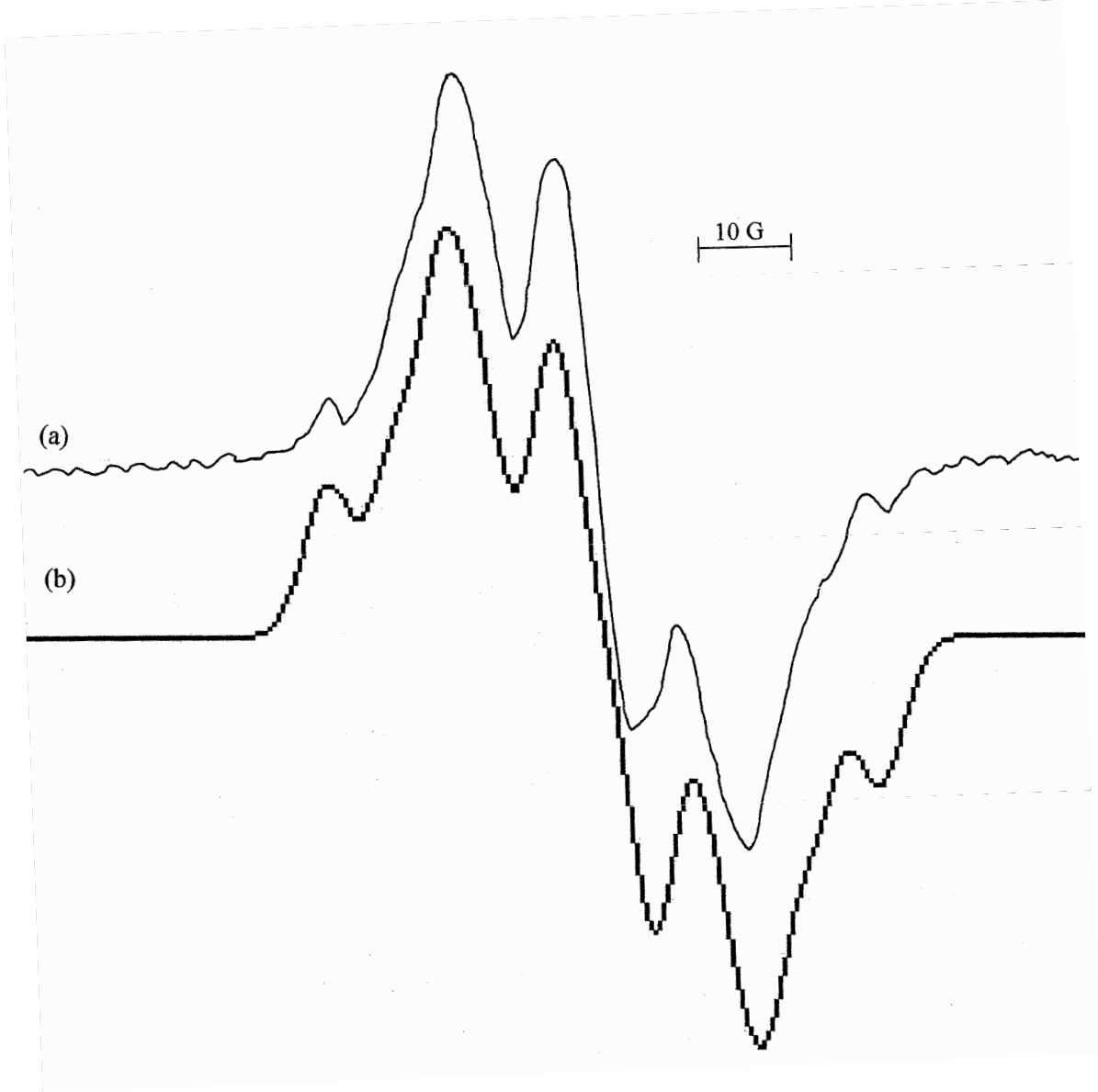
IDAAHCl molekülün oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarında etkileşimlerin açıkça gözlenememesine rağmen, simüle spektrumların parametreleri yardımıyla eşlenmemiş elektronun çevresi hakkında bilgi edinildi.

Neta ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, iminodiasetik asit sulu çözeltisinde ışınlama sonucu olduğu düşünülen $HN\dot{C}HCH_2(COOH)_2$ radikali ile bu çalışmada gözlenen radikal uygunluk göstermektedir (Neta ve ark., 1971). Ayrıca bu çalışmadaki ölçülen a.i.y. sabiti ve g değerleri bazı amin radikallerinde gözlenen değerler ile uyumaktadır (Tablo 4.5.1).

Tablo 4.5.1 Bazı amin radikallerinde ölçülen izotropik g ve a.i.y. sabiti değerleri.

Radikal	g_{iz}	Aşırı ince yapı sabitleri (G)					Kaynak
		a_α	a_β	a_γ	a_{NH}	a_N	
$NH_2\dot{C}HCOOH$	2.0034	11.77	-	-	5.59	6.38	Neta ve ark.,1971
$^-\dot{O}OCH_2NH\dot{C}HCOO^-$	2.0034	12.77	-	5.61	5.13	6.84	“
$NH_2\dot{C}HCOO^-$	2.0033	13.76	-	-	3.38	6.11	“
$\dot{C}H_2NH_2$	2.0028	15.30	-	-	4.4	4.98	“
$\dot{C}H_2NHCH_2$	2.0028	10.91	-	4.21	6.35	5.84	“
$\dot{C}H_2N(CH_3)_2$	2.0027	11.61	-	4.06	-	7.03	“
$CH_3\dot{C}HNH_2$	-	15.30	20.2	-	4.90	4.90	Wood ve ark.,1970
$(CH_3)_2N\dot{C}H_2$	-	13.35	-	3.70	-	7.03	“
$H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Cl$	2.0030	13.73	-	8.50	5.20	5.20	Bu Çalışma
$H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Br$	2.0031	8.00	-	8.00	5.50	5.50	“

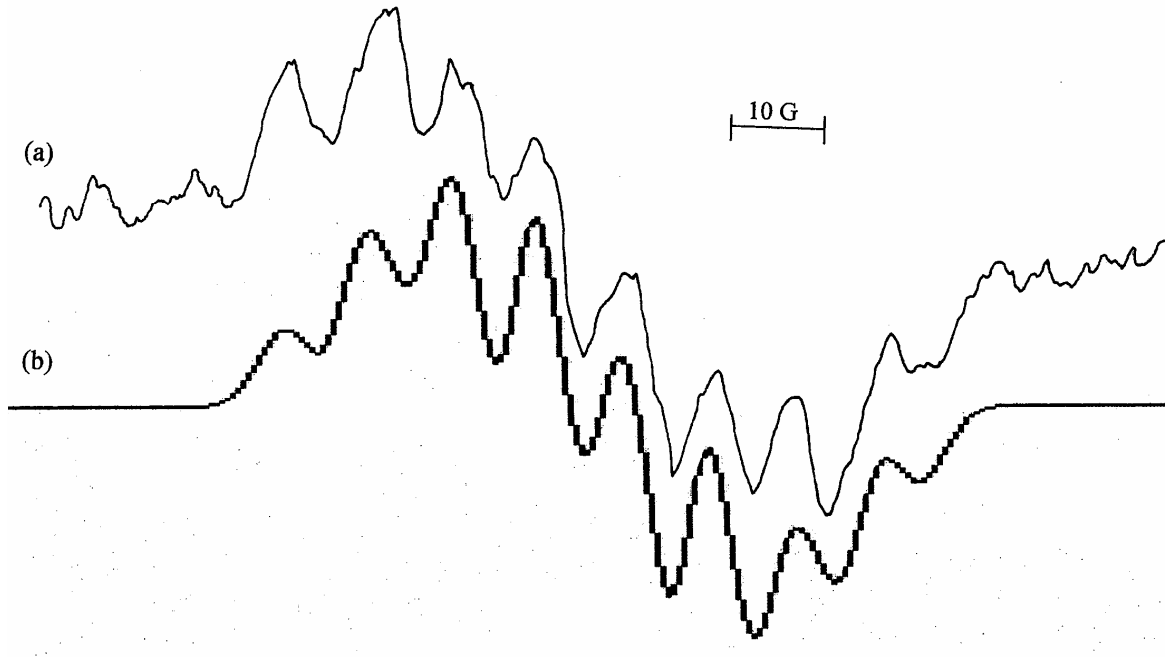
Sonuç olarak, $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Cl$ radikali karboksil grubu ile azot atomuna bağlı bulunan merkez C_α atomundan bir hidrojenin ayrılması sonucu oluşmaktadır.



Şekil 4.5.2 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHCl kristalinin manyetik alan II. eksen ile 10^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

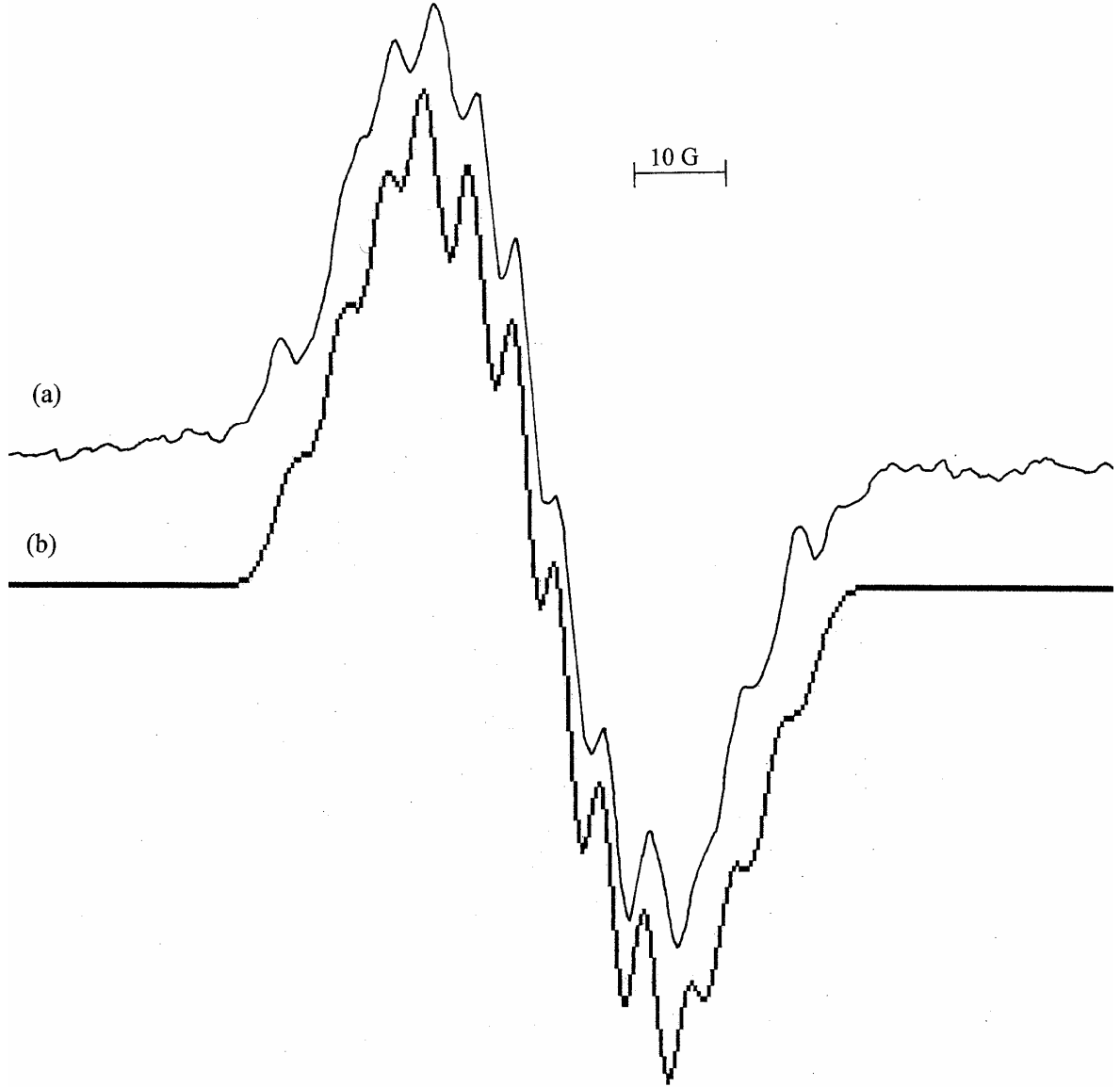
b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{CH} = 12.10$ G, $a_{CH_2} = 8.90$ G, $a_{NH} = 4.80$ G, $a_N = 5.70$ ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.0$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.5.3 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHCl kristalinin manyetik alan I. eksen ile 140° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{CH} = 13.40$ G, $a_{CH_2} = 8.00$ G, $a_{NH} = 5.00$ G, $a_N = 5.00$ ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.0$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.5.4 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHCl kristalinin manyetik alan III. eksen ile 110^0 açılı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

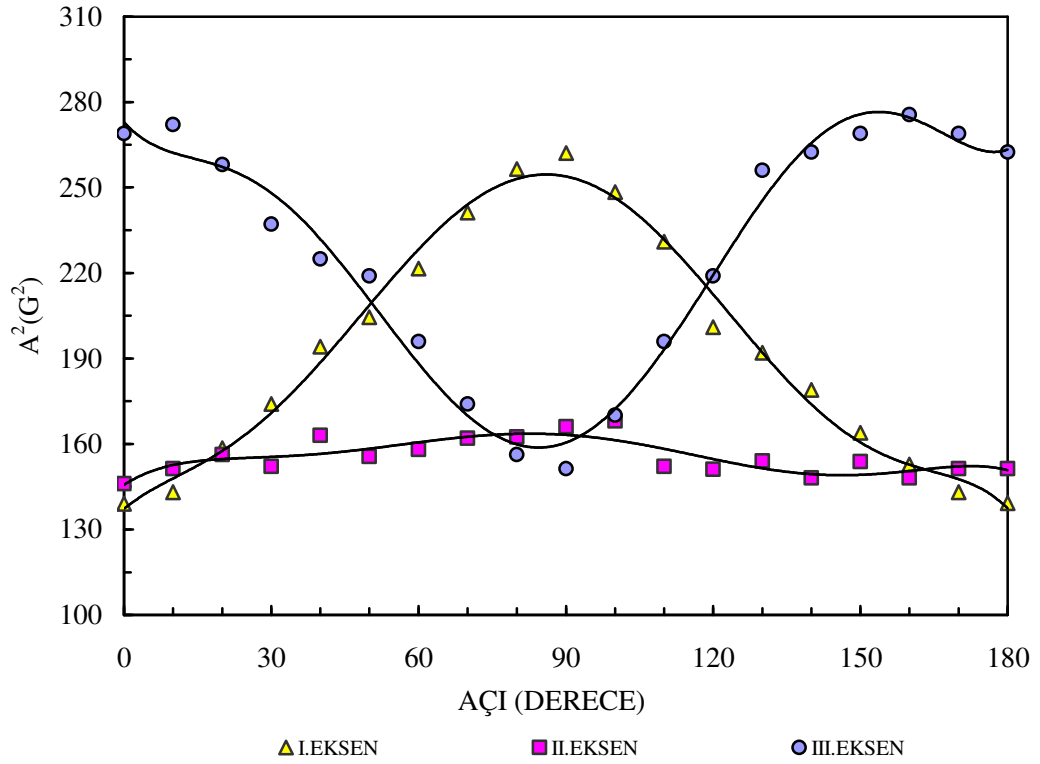
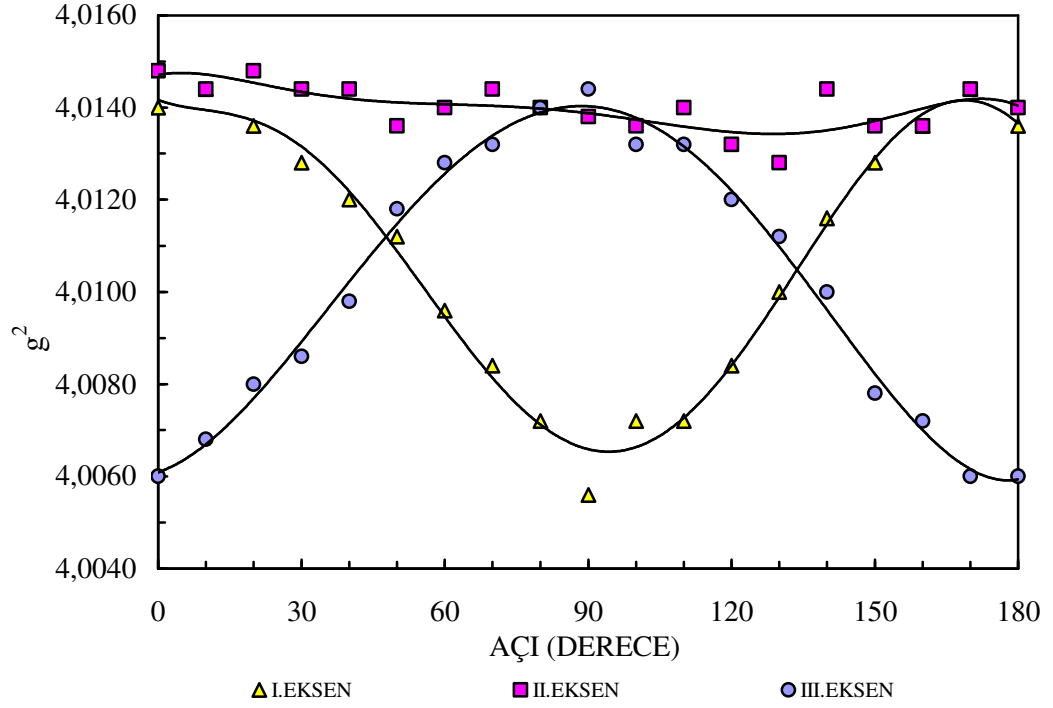
a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{CH} = 14.12$ G, $a_{CH_2} = 9.10$ G, $a_{NH_2} = 5.20$ G, $a_N = 5.20$ ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.0$ G olarak alınmıştır.

Tablo 4.5.2 IDAAHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\text{H}_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{COOH})_2\cdot\text{Cl}$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. $\Delta g = \pm 0.0005$ $\Delta A = \pm 0.5$ G

\bar{g}^2 Tensörü	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
4.0141 0.0003 0.0004	$g_x = 2.0037$	0.7871 0.6148 0.0510
0.0003 4.0068 0.0004	$g_y = 2.0035$	0.6136 -0.7887 0.0381
0.0004 0.0004 4.0143	$g_z = 2.0017$ $g_{iz} = 2.0030$	0.0636 0.0013 -0.9979

\bar{A}^2 Tensörü	Esas Eksen Değerleri (G)	Yön Kosinüsleri
150.45 7.43 3.41	A_{CH} $A_x = 16.35$	0.9865 -0.1174 0.1138
7.43 264.28 -16.65	$A_y = 12.67$	-0.1528 -0.9099 0.3857
3.41 -16.65 161.10	$A_z = 12.17$ $A_{iz} = 13.73$ $a_{\text{CH}_2} = 8.50$ $a_{\text{NH}_2} = 5.40$ $a_{\text{N}} = 5.50$	0.0583 -0.3978 -0.9156

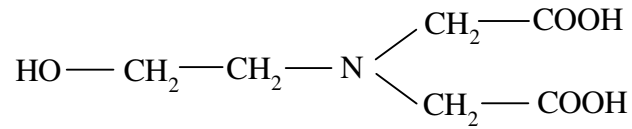


Şekil 4.5.5 IDAAHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri.

4.6 Gama Işınları ile Işınlanmış N-Hidroksi Etil İminodiasetik Asit Tek Kristallerinin EPR İncelenmesi

4.6.1 Kristalin Hazırlanması

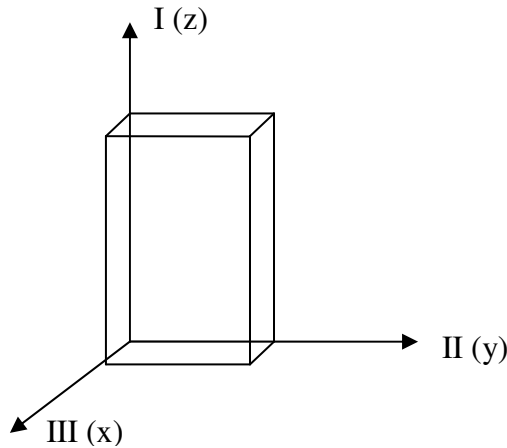
Molekül ağırlığı 177.16 g/mol ve kimyasal yapısı Şekil 4.6.1 deki gibi olan N-hidroksi etil iminodiasetik asidin (HIDAA) damıtılmış suda doymun çözeltisi hazırlanarak oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakıldı. Yaklaşık bir hafta sonra yeterli büyüklükte tek kristalleri oluştu. Düzgün olanlardan birkaç tanesi seçildi ve TAEK de bulunan ve aktivitesi 0.3 Mrad/h lık ^{60}Co γ -kaynağında 12 saat ışınlandı.



Şekil 4.6.1 HIDAA'nın kimyasal yapısı.

4.6.2 Spektrumların Alınması ve Ölçümler

Dış görünüşü Şekil 4.6.2 de görülen HIDAA tek kristallerinin EPR spektrumları oda sıcaklığında Varian X-bant E-109C model EPR spektrometresinde, goniometreye takılıp x , y , z eksenleri etrafında 10° lik açılarla döndürülerek kaydedildi.



Şekil 4.6.2 HIDAA tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı.

Manyetik alan xy düzleminde ve I. eksen ile 150° açı yaptığı konumda kaydedilen, EPR spektrumun yaklaşık 1:4:6:4:1 şiddet dağılımlı beşli çizgiden oluştuğu

görülmektedir (Şekil 4.6.3). Manyetik alan I. eksen ile 120^0 açı yaptığı konumda kaydedilen 1:3:5:6:5:3:1 şiddet dağılımına sahip EPR spektrumu ve simülasyonu Şekil 4.6.4 de verilmiştir. Aşırı ince yapı sabitleri eşit, iki proton ve bir N çekirdeğinin etkisinden 1:3:4:3:1 şiddetli beşli çizgi oluşur. Bu beşli çizgi, a.i.y. sabiti yaklaşık iki katı kadar büyük olan α protonundan dolayı oluşan dubleti bölmesi sonucu 1:3:5:6:5:3:1 şiddet dağılımlı yedi çizgi oluşmuştur (Şekil 4.6.5) (Pshezhetskii ve ark., 1974). Manyetik alan II. eksen ile 50^0 açı yaparken alınan spektrumun 1:4:7:8:8:8:7:4:1 şiddet dağılımlı dokuz çizgiden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.6.6 ve 4.6.7).

Spektrumların incelenmesinden ve McKelvey simülasyon programı yardımıyla ışınlama sonucu yapıda oluşan paramanyetik merkez $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{CHCH}_2(\text{COOH})_2$ radikaline atfedildi. Eşlenmemiş elektronun α protonun a.i.y. sabitinin anizotropik olduğu görüldü. Spektrumların g değerinin de anizotropik olduğu belirlendi. Spektrumların ölçümlerinden \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri oluşturuldu. Bu tensörlerin köşegenleştirilmesinden, \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 nin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri hesaplandı (Tablo 4.6.1). İzotropik değerleri $A_{iz}= 11.35$ G ve $g_{iz}= 2.0030$ bulundu. Diğer a.i.y. sabitlerinin yaklaşık izotropik olduğu görüldü ve izotropik değerleri $a_{\text{CH}_2}= 6.50 \pm 0.5$ G, $a_{\text{N}}= 5.30 \pm 0.5$ G ve $a_{\text{OH}}= 3.2 \pm 0.5$ G olarak ölçüldü. Ayrıca g^2 ve A^2 nin yönelimlere göre değişim grafikleri Şekil 4.6.8 de verilmiştir.

4.6.3 Sonuç ve Tartışma

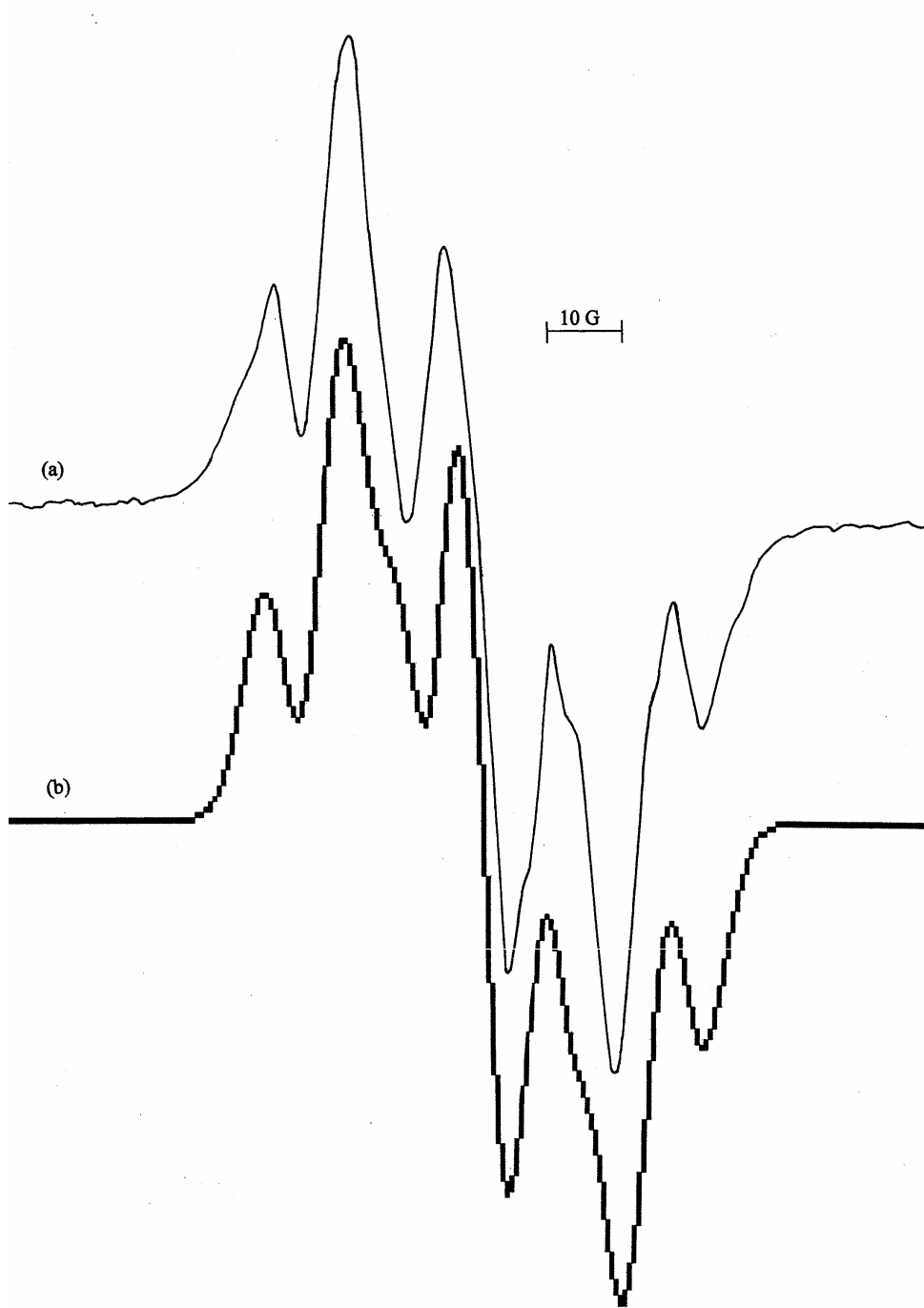
HIDAA molekülünde ışınlama sonucu oluşan radikalde eşlenmemiş elektronun genellikle CH, CH_2 grubu protonları ve N çekirdeği ile bazı yönelimlerde ise CH, CH_2 , OH grubu protonları ve N çekirdeği etkileştiği belirlendi. Eşlenmemiş elektronun α protonu ile anizotropik olarak etkileştiği görüldü.

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{CHCH}_2(\text{COOH})_2$ radikalinde ölçülen a.i.y. sabiti ve g değerlerinin bazı amin radikallerinde ölçülen değerler ile uyumlu olduğu belirlendi (Tablo 4.5.1). Köksal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada etilendiamintetraasetik asit tek kristallerinde oluşan radikalde OH grubu protonun a.i.y. sabitini $a_{\text{OH}}= 3.30$ G olarak hesaplamışlardır (Köksal ve ark., 1993). Bir başka çalışmada $\text{NH}_4\text{OOCCH}_2\dot{\text{C}}\text{OHCOOH}$ radikalinde OH grubu protonlarının izotropik a.i.y. sabiti $a_{\text{OH}}= 2.30$ G olarak ölçülmüştür (Rao ve ark.,

1965). Bu değerler, bu çalışmada lülen OH grubu protonlarının a.i.y. sabiti değerleri ile uyumludur.

Bu çalışmada gözlenen radikalın IDAA, IDAAHBr ve IDAAHCl molekülünde ışınlama sonucu oluşan radikallerin benzeri olduğu görüldü.

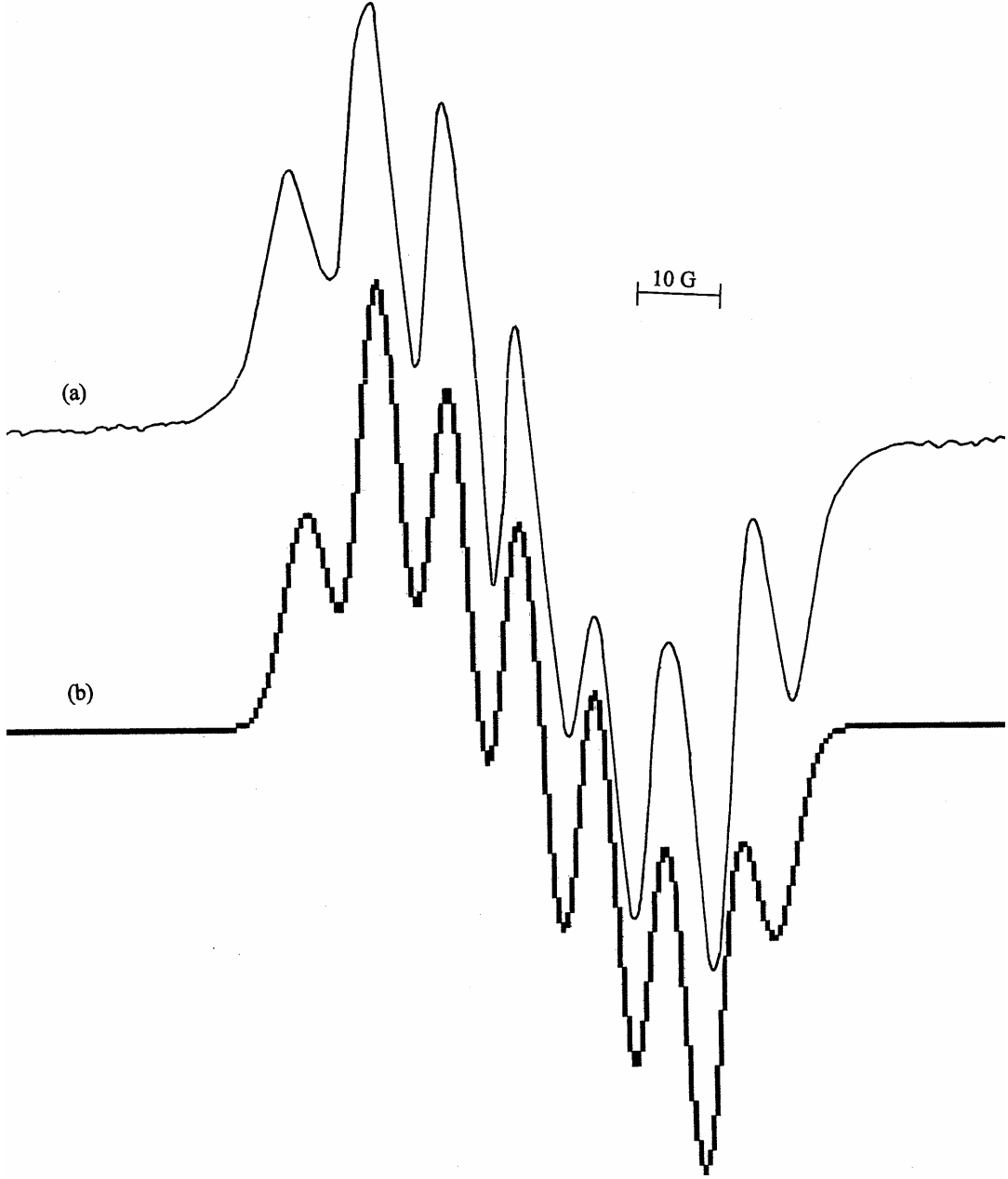
Sonuç olarak, HOCH₂CH₂NHCH₂(COOH)₂ radikali karboksil grubu ile azot atomuna bağlı bulunan merkez C_ atomundan bir hidrojenin ayrılması sonucu oluşmaktadır.



Şekil 4.6.3 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 150° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

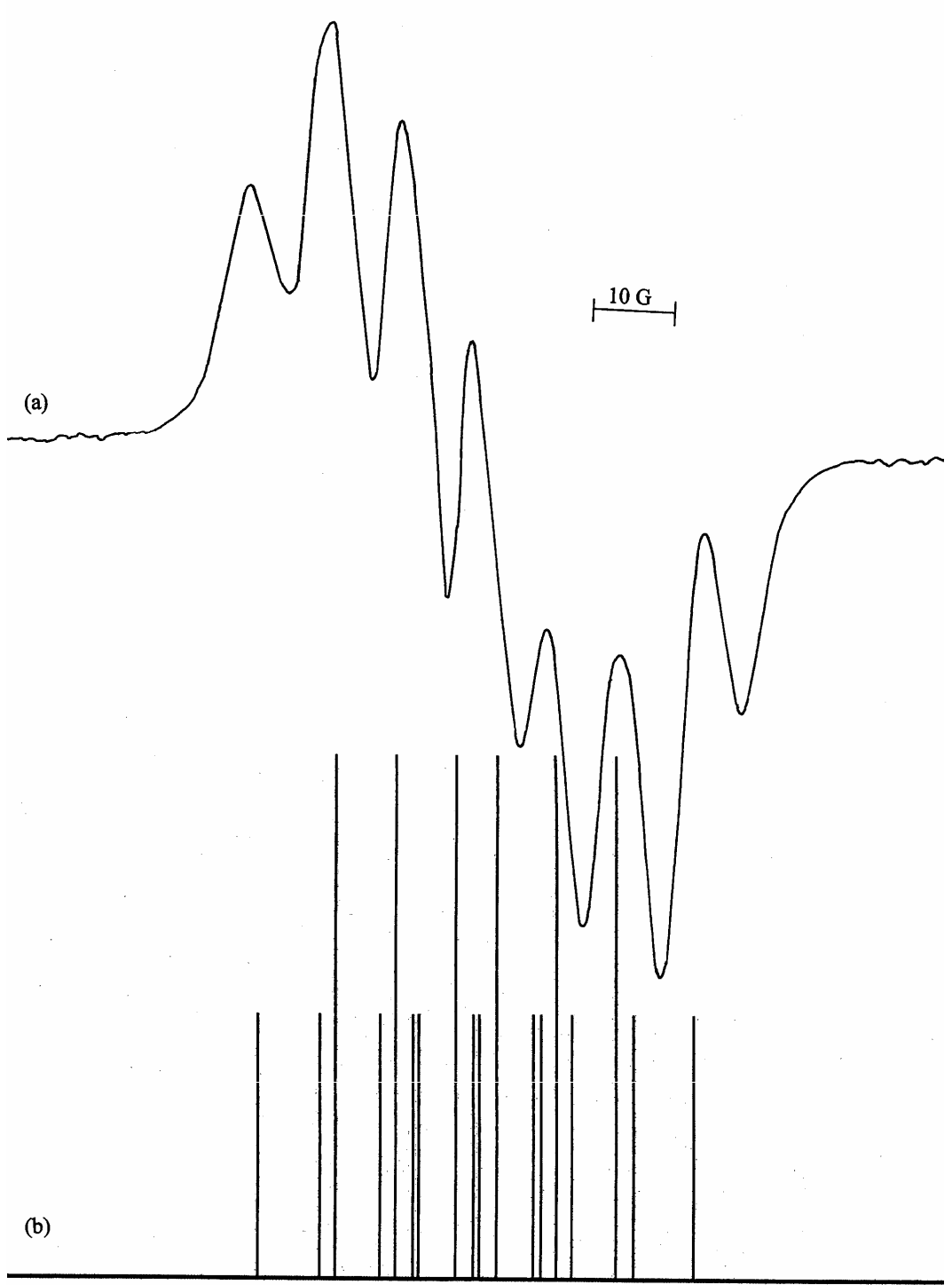
b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{CH}= 11.00$ G, $a_{CH_2}= 6.80$ G, $a_N= 4.80$ G ve çizgi genişliği $\Delta H= 3.0$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.6.4 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 120° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

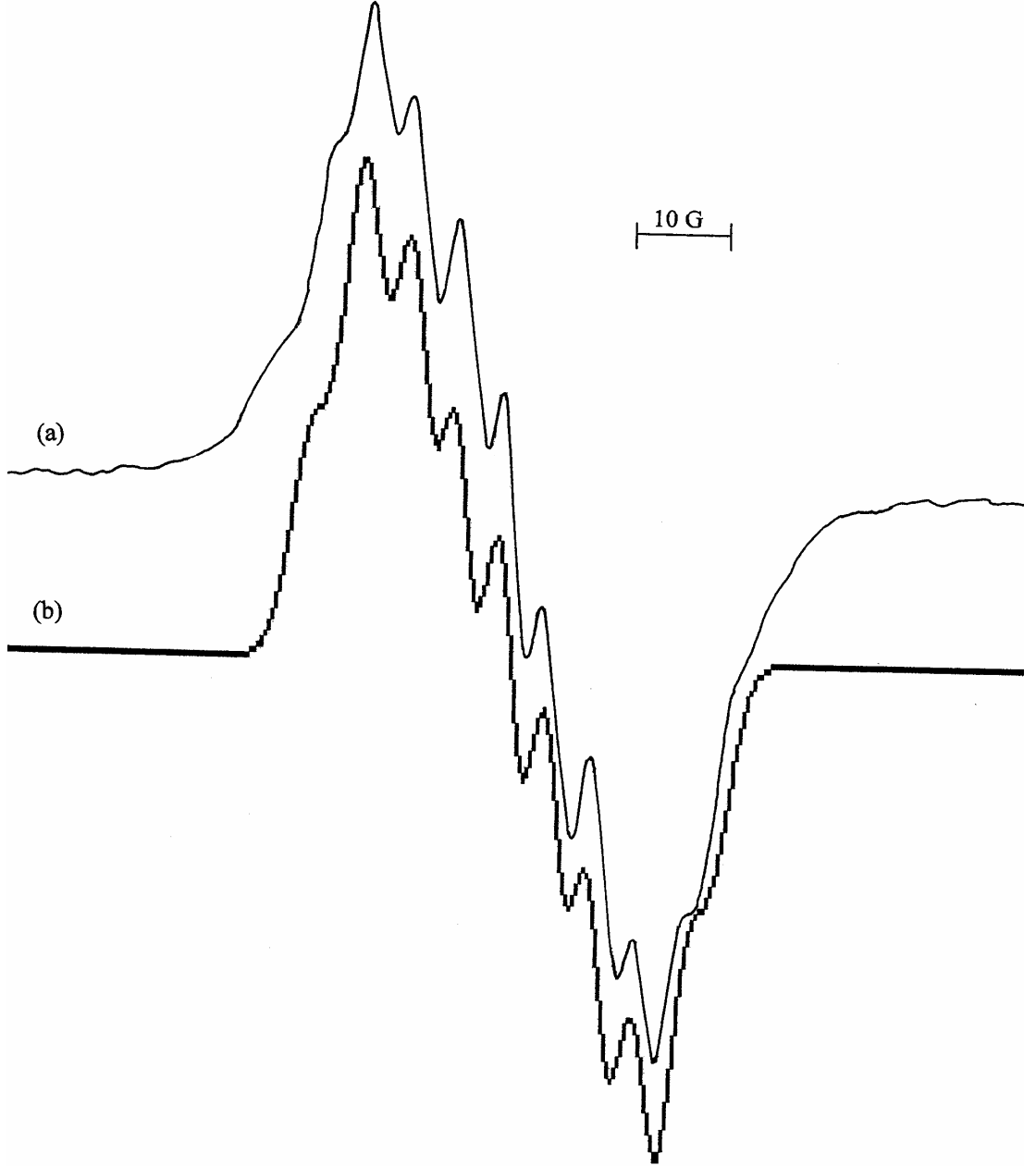
b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{\text{CH}} = 13.80$ G, $a_{\text{CH}_2} = 6.00$ G, $a_{\text{N}} = 5.20$ G ve çizgi genişliği $\Delta H = 3.0$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.6.5 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 120° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

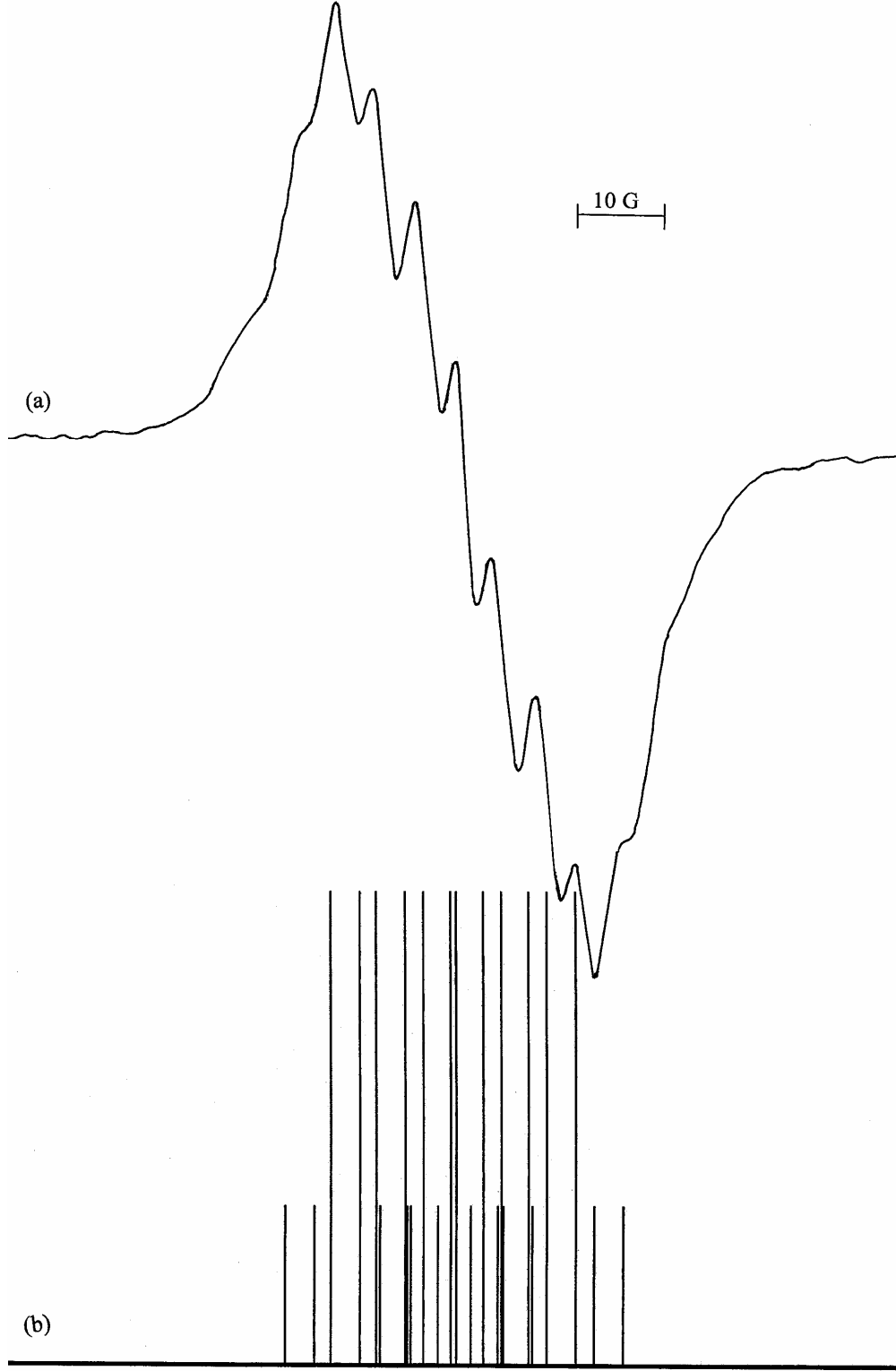
b) Çubuk diyagramı.



Şekil 4.6.6 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan II. eksen ile 50° açılı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. Simüle edilmiş spektrum için a.i.y. değerleri $a_{CH} = 15.10$ G, $a_{CH_2} = 6.20$ G, $a_{OH} = 3.70$ G, $a_N = 5.80$ G ve çizgi genişliği $\Delta H = 2.8$ G olarak alınmıştır.



Şekil 4.6.7 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan II. eksen ile 50° açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

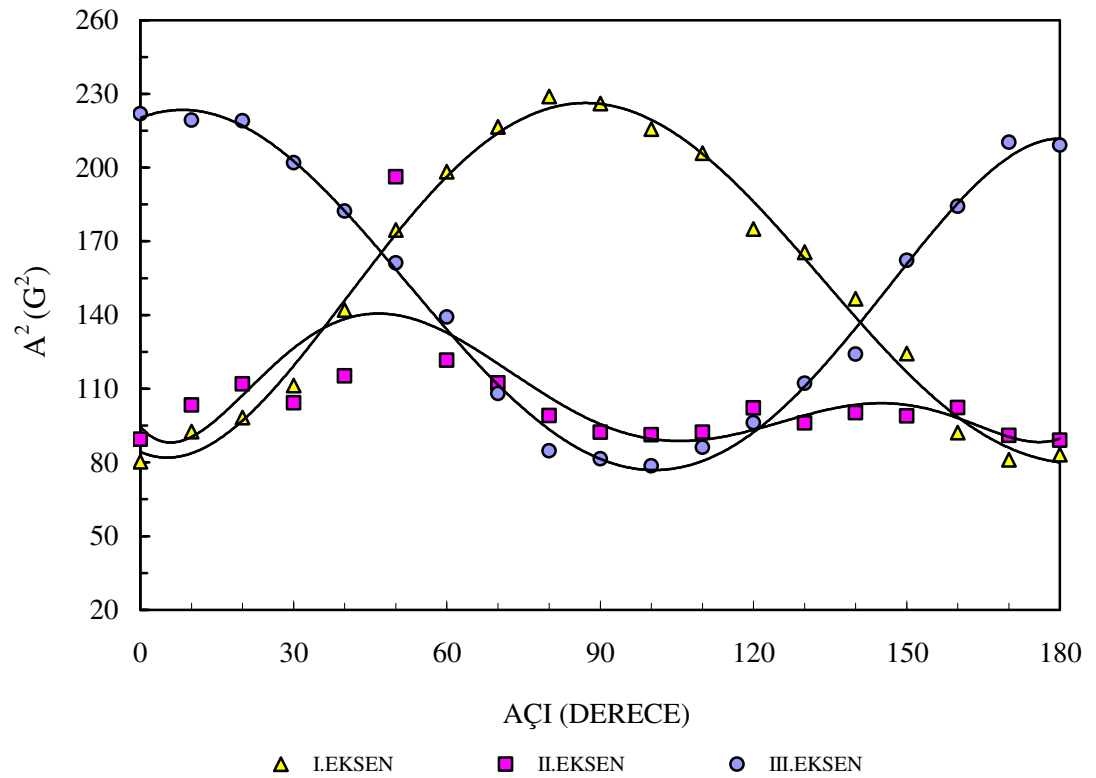
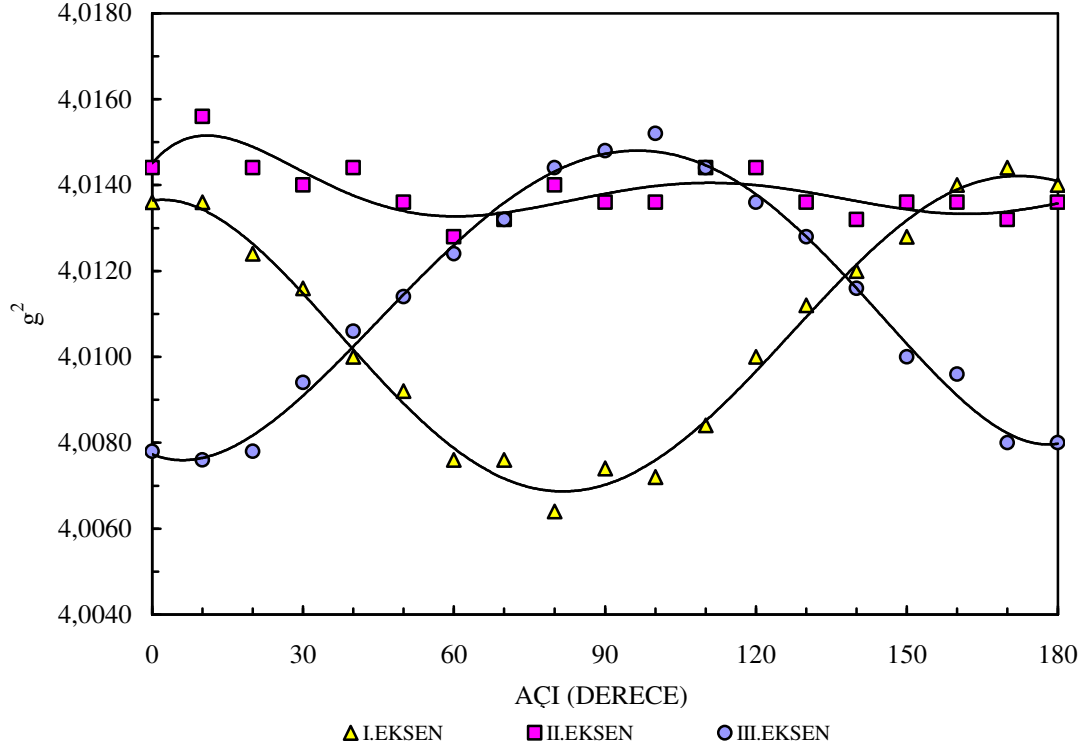
a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Çubuk diyagramı.

Tablo 4.6.1 HIDAA tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen HOCH₂CH₂NĈHCH₂(COOH)₂ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. $\Delta g = \pm 0.0005$ $\Delta A = \pm 0.5$ G

\bar{g}^2 Tensörü	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
4.0138 -0.0010 0.0001	$g_x = 2.0036$	0.9652 -0.2560 0.0536
-0.0010 4.0076 -0.0004	$g_y = 2.0035$	0.2454 0.9572 0.1539
0.0001 -0.0004 4.0145	$g_z = 2.0019$	-0.0907 -0.1354 0.9866
	$g_{iz} = 2.0030$	

\bar{A}^2 Tensörü	Esas Eksen Değerleri (G)	Yön Kosinüsleri
95.34 3.64 17.87	A_{CH} $A_x = 15.05$	0.9816 0.1542 -0.1125
3.64 221.67 24.32	$A_y = 10.41$	0.0523 -0.7840 -0.6185
17.87 24.32 91.27	$A_z = 8.58$	0.1836 -0.6013 0.7776
	$A_{iz} = 11.35$	
	$a_{CH_2} = 6.50$	
	$a_N = 5.30$	
	$a_{OH} = 3.20$	



Şekil 4.6.8 HIDAA tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ikisi amino asit ve dördü iminodiasetik asit bileşiklerinden olan altı maddenin oda sıcaklığında EPR incelenmesi yapılmıştır.

1. LGHCl tek kristalleri, gama ışınları ile ışınlanmış ve EPR incelemesi sonucunda $\dot{C}H$ (π elektron radikali) ve $\dot{N}H_2$ (σ elektron radikali) radikallerinin oluştuğu gözlenmiştir. Her iki radikalın özellikleri tüm yönelimlerde görülmüştür. Eşlenmemiş elektronun $\dot{C}H$ radikalinde α protonu ile etkileştiği, $\dot{N}H_2$ radikalinde N çekirdeği ve özdeş iki proton ile etkileştiği belirlenmiştir. Spektrumların ölçümlerinden her iki radikalinde spin Hamiltoniyen parametreleri hesaplanmıştır.

2. NCLGA tek kristallerinde gama ışını ile ışınlanması sonucu yapıda oluşan paramanyetik merkez $HOOCCH_2CH_2\dot{C}(NHCONH_2)COOH$ olarak belirlenmiştir. Spektrumların tüm yönelimlerde izotropik ve ikili çizgiden meydana geldiği görüldü. Eşlenmemiş elektronun β protonlarından biri ve N çekirdeği ile etkileştiği tespit edildi. Işınlama sonucu NCLGA molekülünden, karboksil grubu ile N atomuna bağlı merkezi C_α atomundan bir protonun ayrılması sonucu, bu radikalın oluştuğu kanısına varıldı.

3. IDAA tek kristallerinde ışınlama sonucu oluşan radikal $HN\dot{C}HCH_2(COOH)_2$ olarak belirlendi. EPR spektrumları değerlendirilerek spin Hamiltoniyen parametreleri, yani g ve A değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin esas eksen değerleri arasındaki ilişkiye bakılarak radikalın yerel simetrisinin, aksenel olduğu görüldü. Eşlenmemiş elektronun, CH, CH_2 ve NH grubu protonları ve N çekirdeği ile etkileştiği belirlendi. CH ve CH_2 grubu protonlarının manyetik olarak eşdeğer oldukları ve a.i.y. sabitlerinin anizotropik olduğu görüldü. Diğer a.i.y. sabitleri ise yaklaşık izotropik olarak hesaplanmıştır.

4. IDAAHBr tek kristalleri gama ışınları ile ışınlanmış ve EPR spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumların incelenmesi ve McKelvey simülasyon programı yardımıyla ışınlama sonucu oluşan radikalın $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Br$ olduğu görülmüştür. Ölçümlerden spin Hamiltoniyen parametreleri belirlendi. CH ve CH_2 grubu protonlarının özdeş oldukları ve a.i.y. sabitinin anizotropik özellik sergilediği görüldü. Eşlenmemiş elektronun bazı yönelimlerde özdeş üç proton ve NH grubu protonu, bazı yönelimlerde ise N çekirdeği ile de etkileştiği görüldü.

5. IDAAHCl tek kristalinde ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkez, spektrumların ölçümlerinden ve McKelvey simülasyon programından yararlanılarak $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Cl$ olduğu kanısına varıldı. Bu radikalde eşlenmemiş elektronun etkileştiği çevre hakkında bilgi edinildi. Ölçümlerden α protonu a.i.y. sabitinin anizotropik olduğu görülmüş ve \overline{A}^2 tensörü elde edilmiştir. Bu tensörün köşegenleştirilmesinden \overline{A}^2 nin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulunmuştur. Diğer a.i.y. sabitleri yaklaşık izotropik olarak hesaplanmıştır.

6. HIDAA tek kristalleri gama ışınları ile ışınlanmış ve EPR incelenmesi sonucunda $HOCH_2CH_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2$ radikalinin olduğu görülmüştür. Eşlenmemiş elektronun bazı yönelimlerde CH, CH_2 ve NH grubu protonları ve N çekirdeği, bazı yönelimlerde ise OH grubu protonu ile de etkileştiği belirlenmiştir. Bu radikalde α protonun a.i.y. sabitinin anizotropik, diğer a.i.y. sabitlerinin ise yaklaşık izotropik olduğu görüldü. Spektrumların ölçümlerinden spin Hamiltoniyen parametreleri bulunmuştur.

İminodiasetik asit bileşiklerinde ışınlama sonucu oluşan radikallerin, karboksil grubuna ve N atomuna bağlı merkezi C_α atomundan bir protonun ayrılması sonucu olduğu kanısına varıldı.

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

Bu çalışmada, gama ışınları ile oluşturulan radikallerin, spin Hamiltoniyen parametreleri değerlerinin sıcaklığa bağlı, farklı dozlarda gama ışını, X-ışını ve UV (mor ötesi) ışınım etkileri 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.
- AŞIK, B. and BİREY, M., 2004. The Electron Paramagnetic Resonance Spectrum of γ -Irradiated Dimethyl Malonic Acid, Z. Naturforsch., 59a, 103-104.
- BAŞKAN, M.H., 2004. γ -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_{α} -Monochloroacetyl- α -Aminoisobutyric Acid, Z. Naturforsch., 59a, 665-668.
- BİREY, M., 1989. Organik ve İnorganik Maddelerde γ -İrradyasyonu ve UV Fotolizi Yoluyla Oluşturulan Serbest Radikallerin Elektron Spin Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi, G.Ü. Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, Ankara.
- BİREY, M., 2002. Electron Spin Resonance of Gamma Irradiated Single Crystals of Methyl Glycinate Hydrochloride, Z. Naturforsch., 57a, 36-38.
- BOMAN, C.E., HERBERTSSON, H. and OSKARSSON, Å., 1974. The Crystal and Molecular Structure of a Monoclinic Phase of Iminodiacetic Acid, Acta Cryst. B30, 378-382.
- 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.
- FRIDOWICH, 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 γ -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.
- HADLEY, S.G. and VOLMAN, D.H., 1967. Photochemical Formation of Free Radicals From Aliphatic Amines as Studied by Electron Spin Resonance, J. Amr. Chem. Soc., 89, 1053-1055.
- 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 $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ in β - Succinic Acid., J. Chem. Phys., 32, 1535-1539.
- HELLER, C., 1962. Electron Spin Resonance and Internal Rotation of the Methyl Group in the $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{COOH})_2$ Radical, J. Chem. Phys., 36, 175-181.
- 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- α -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.
- HORSFIELD, A., MORTON, J.R and WHIFFEN, D.H., 1962. The Electron Spin Resonance Spectrum of $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ Between 100 K and 200 K, Mol. Phys., 5, 115-120.
- KENT, S., ÖZMEN, A. and BİREY, M., 2003 ESR study of γ -Irradiated N_α -Acetyl-L-Histidine Monohydrate, Radiation Effects & Defects Solids, 58, 599-602.
- KÖKSAL, F., ÇELİK, F. and ÇAKIR, O., 1989. Electron Spin Resonance of Gamma Irradiated $(\text{CH}_3)_4\text{NPF}_6$ and $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ Single Crystals, Radiat. Phys. Chem., 32, 135-138.
- KÖKSAL, F., and OSMANOĞLU, Ş., 1993. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiation Damage Centers in Ethylenediaminetetraacetic and Diethylenediaminepentaacetic Acids, J. Chem. Research(s), 84-85.

- KÖKSAL, F., OSMANOĞLU, Ş., KARTAL, İ. and UCUN, F., 1997. EPR of Gamma-Irradiated N_α-Acetyl-L-Glutamic Acid and N_α-Acetyl-L-Glutamine, Radiat. Phys. Chem., **49**, 537-539.
- KÖKSAL, F. and KARTAL, İ., 1998. EPR of Gamma Irradiated (CH₃)₃NHClO₄, (CH₃)₃NHBF₄ and [(CH₃)₄N]₂ZnCl₄ 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, Al₆O₄(OH)₁₀(Leucine)₂.5H₂O, Radiat. Phys. Chem., **37**, 169-174.
- LASLO, N. V., HIMDAN, T.A. and BILINSKI, H., 1992. Paramagnetic Molecular Centers in γ-Irradiated Precipitates in the System AlCl₃-DL-α-Valine-NaOH, Radiat. Research., **132**, 1-6.
- LUE, J.T. and YU, H.Y., 1975. Electron Spin Resonance Study of γ-Irradiated Single Crystals of Carbohydrazide, Chin. J. Phys., **13**, 141-151.
- McCONNEL, H.M. and CHESNUTİ, D.B., 1958. Theory of Isotropic Hyperfine in π-Electron Radicals, J. Chem. Phys., **28**, 107-117.
- McCONNEL, H.M., HELLER, C., COLE, T. and FESSEDEN, R.M., 1960. Radiation Damage in Organic Crystals. I. ĆH(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.
- MICHAUT, J.P. and RONCIN, J., 1977. Matrix Dependence of The Electron Spin Resonance Spectra of The (CH₃)₃N⁺ Radical Trapped in Single Crystals, Can. J. Chem. **55**, 3554.
- MORTON, J.R. and HORSFIELD, A., 1961-a. Electron Spin Resonance Spectrum and Structure of CH₃ĆH(CO₂H), J. Chem. Phys., **35**, 1141-1143.
- MORTON, J.R. and HORSFIELD, A., 1961-b. Electron Spin Resonance of γ-Irradiated Adipic Acid, Mol. Phys., **4**, 219-223.
- MORTON, J.R., 1964, Electron Spin Resonance Spectra of Oriented Radicals, Chem. Rev., **64**, 453-471.
- MUTO, H., INOUE, T. and IWASAKI, M., 1972. ESR Studies on Radical Conversions in Irradiated Single Crystals of Succinic Acid, J. Chem. Phys., **57**, 3220-3227.

- 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.
- OSKARSSON, Å., 1973. The Crystal and Molecular Structure of Iminodiacetic Acid Hydrochloride and Iminodiacetic Acid Hydrobromide, Acta Cryst., B29, 1747-1751.
- OSMANOĞLU, Ş. and KÖKSAL, F., 1997. EPR of γ -Irradiated Single Crystals of 3-Hydroxyquinuclidine Carboxylic Acid-(3)- Hemihydrate, Radiat. Phys. Chem., 49, 445-446.
- 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. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiation Damage Centers in Acetyl and Carbamyl- β -Methyl Choline Chloride, J. Chem. Research.(s), 26-27.
- 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.
- PSHEZHETSKII, S.Y., KOTOV, A.G., MILINCHUK, V.K., ROGINSKII, V.A. and TUPIKOV, V.I., 1974. EPR of Free Radicals in Radiation Chemistry, Jhon Wiley & Sons Inc., New York.
- RAO, M.J. and ANDERSON, R.S., 1965. Electron Spin Resonance in Gamma Irradiation Single Crystals of Hydroxylated Organic Compounds, J. Chem. Phys., 42, 2899-2904.
- 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.
- TENCH, A.J., 1963. Electron Spin Resonance in an Irradiated Single Crystal of Tetramethyl Ammonium Chloride, J. Chem. Phys., **38**, 593-596.
- THOMAS, M.J., 1995. The Role of Free Radicals and Antioxidants: How Do We Know That They Are Working? Critical Rev. 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.
- WOOD, D.E. and LLOYD, R.V., 1970. EPR of Free Radicals in Adamantine Matrix. I. Aliphatic Aminoalkyl Radicals, J. Chem. Phys., **52**, 3932-3951.
- YAVUZ, M. and KÖKSAL, F., 1999. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiated (CH₃)₃NHClO₄ and CH₃NH₃ClO₄ Single Crystals, Radiat. Phys. Chem., **54**, 143-149.
- 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.
- YU, J.T. and CHANG, J.H, 1976. Electron Paramagnetic Resonance Observation of NH₃⁺ Free Radicals in Gamma-ray Irradiated NH₄ClO₄ Single Crystals, Chin. J. Phys., **14**, 68-73.
- 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.

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.3.1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri.	16
Tablo 1.3.2 Seçilen deneysel eksen sistemine göre A^2 fonksiyonlarının yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.	24
Tablo 1.3.3 Farklı sayıda çekirdek gruplarının, değişik çekirdek spin durumları için çizgi şiddet dağılımları.	34
Tablo 3.1.1 Değişik frekans bandlarının frekans ve dalga uzunluğu cinsinden değerleri.	42
Tablo 3.2.1 EPR spektroskopisinde geçerli olan değişik kristal sistemlerinde; rastgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları.	47
Tablo 3.3.1 Spektrumların eksen boylarında tekrarlaması.	48
Tablo 4.1.1 LGHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\dot{C}H$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	57
Tablo 4.1.2 LGHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\dot{N}H_2$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	58
Tablo 4.2.1 NCLGA tek kristallerinde gözlenen $HOOCCH_2\dot{C}(NHCONH_2)COOH$ radikalindeki β protonun ve N çekirdeğinin esas eksen değerleri.	62
Tablo 4.3.1 IDAA tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $HN\dot{C}HCH_2(COOH)_2$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	71
Tablo 4.4.1 IDAAHBr tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Br$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	79
Tablo 4.5.1 Bazı amin radikallerinde ölçülen izotropik g ve a.i.y. sabiti değerleri. ...	83
Tablo 4.5.2 IDAAHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $H_2N\dot{C}HCH_2(COOH)_2\cdot Cl$ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	87

Tablo 4.6.1 HIDAA tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen

HOCH₂CH₂NĈHCH₂(COOH)₂ radikalinin EPR çizgilerinin \bar{g}^2 ve \bar{A}^2 tensörleri,

esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. 97

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

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.	4
Şekil 1.1.2 Manyetik alan ve dipol momentini arasında θ açısının bir fonksiyonu olarak klasik manyetik bir dipolün enerjisi.....	6
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.	7
Şekil 1.1.4 a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji seviyelerinin yarılması. b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali, c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.	8
Şekil 1.2.1 Elektromanyetik spektrum.....	10
Şekil 1.3.1. Deneysel koordinat sisteminde \vec{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.	15
Şekil 1.3.2 Elektronun spini ile çekirdek spini arasında meydana gelen dipolar etkileşme.	18
Şekil 1.3.3 Hidrojen atomunun birinci mertebeli spin enerji düzeyleri ve izinli EPR geçişleri.	27
Şekil 1.3.4 Hidrojen atomunun ikinci mertebeli aşırı ince yapı enerji düzeyleri. Sürekli düşey oklar izinli, kesikli oklar yasak EPR geçişlerini gösterir.	30
Şekil 1.3.5 $S=1/2$ ve $I=1/2$ olan bir sistemin birinci mertebeli EPR spektrumu.	32
Şekil 1.3.6 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.	33
Şekil 3.1.1 X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması.	44
Şekil 3.3.1 Tek kristallerin manyetik alan içinde birbirine dik düzlemlerde yönlendirilmeleri.	49
Şekil 4.1.1 LGHCl nin kimyasal yapısı.	50
Şekil 4.1.2 LGHCl tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı.....	51

- Şekil 4.1.3** Gama ışınları ile ışınlanmış LGHCl kristalinin manyetik alan I. eksen ile 90^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen
- a) Tek Kristal EPR spektrumu
- b) Simüle edilmiş spektrum. 54
- Şekil 4.1.4** Gama ışınları ile ışınlanmış LGHCl kristalinin manyetik alan I. eksen ile 40^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen
- a) Tek kristal EPR spektrumu
- b) Simüle edilmiş spektrum..... 55
- Şekil 4.1.5** Gama ışınları ile ışınlanmış LGHCl kristalinin manyetik alan III. eksen ile 100^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen
- a) Tek kristal EPR spektrumu
- b) Simüle edilmiş spektrum..... 56
- Şekil 4.1.6** LGHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\dot{C}H$ radikalinin EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri. 59
- Şekil 4.1.7** LGHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen $\dot{N}H_2$ radikalinin EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri..... 60
- Şekil 4.2.1** NCLGA nın a) kimyasal yapısı; b) tek kristalinin dış görünüşü ve deneysel eksen takımı. 61
- Şekil 4.2.2** Gama ışınları ile ışınlanmış NCLGA kristalinin manyetik alan II. eksen ile 50^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen
- a) Tek kristal EPR spektrumu
- b) Simüle edilmiş spektrum. 64
- Şekil 4.3.1** IDAA molekülünün kimyasal yapısı. 65
- Şekil 4.3.2** IDAA tek kristalinin dış görünüşü ve deneysel eksen takımı..... 65
- Şekil 4.3.3** Gama ışınları ile ışınlanmış IDAA kristalinin manyetik alan II. eksen ile 40^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen
- a) Tek kristal EPR spektrumu
- b) Simüle edilmiş spektrum. 68
- Şekil 4.3.4** Gama ışınları ile ışınlanmış IDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 10^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen
- a) Tek kristal EPR spektrumu
- b) Simüle edilmiş spektrum. 69

Şekil 4.3.5 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 90^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. 70

Şekil 4.3.6 IDAA tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR çizgilerinin g^2 ve

A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri. 72

Şekil 4.4.1 IDAAHBr nin a) kimyasal yapısı; b) tek kristalinin dış görünüşü ve

deneysel eksen takımı. 73

Şekil 4.4.2 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHBr kristalinin manyetik alan I. eksen

ile 140^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. 76

Şekil 4.4.3 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHBr kristalinin manyetik alan

III. eksen ile 40^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. 77

Şekil 4.4.4 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHBr kristalinin manyetik alan

II. eksen ile 90^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. 78

Şekil 4.4.5 IDAAHBr tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR çizgilerinin

g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri. 80

Şekil 4.5.1 IDAAHCl nin kimyasal yapısı. 81

Şekil 4.5.2 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHCl kristalinin manyetik alan II. eksen

ile 10^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. 84

Şekil 4.5.3 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHCl kristalinin manyetik alan II. eksen

ile 140^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu

b) Simüle edilmiş spektrum. 85

Şekil 4.5.4 Gama ışınları ile ışınlanmış IDAAHCl kristalinin manyetik alan III. eksen

ile 110^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen

a) Tek kristal EPR spektrumu	
b) Simüle edilmiş spektrum.	86
Şekil 4.5.5 IDAAHCl tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri.	88
Şekil 4.6.1 HIDAA nın kimyasal yapısı.	89
Şekil 4.6.2 HIDAA tek kristalinin dış görünüşü ve seçilen deneysel eksen takımı.	89
Şekil 4.6.3 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 150^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen	
a) Tek kristal EPR spektrumu	
b) Simüle edilmiş spektrum.	92
Şekil 4.6.4 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 120^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen	
a) Tek kristal EPR spektrumu	
b) Simüle edilmiş spektrum.	93
Şekil 4.6.5 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan I. eksen ile 120^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen	
a) Tek kristal EPR spektrumu	
b) Çubuk diyagramı.	94
Şekil 4.6.6 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan II. eksen ile 50^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen	
a) Tek kristal EPR spektrumu	
b) Simüle edilmiş spektrum.	95
Şekil 4.6.7 Gama ışınları ile ışınlanmış HIDAA kristalinin manyetik alan II. eksen ile 50^0 açı yaparken ve oda sıcaklığında kaydedilen	
a) Tek kristal EPR spektrumu	
b) Çubuk diyagramı.	96
Şekil 4.6.8 HIDAA tek kristalinde oda sıcaklığında kaydedilen EPR çizgilerinin g^2 ve A^2 değerlerinin yönelimlere göre değişimleri.	98

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında, Adıyaman ili Gölbaşı ilçesi Akçakaya Köyü' nde doğdum. İlk okulu Akçakaya Köyü İlkokulu'nda, orta okulu ve liseyi Gölbaşı' nda tamamladım. 1991 yılında S. Ü. Ereğli Meslek Yüksek Okulu İnşaat Programından, 1997 yılında D.Ü. Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Anabilim Dalından mezun oldum. 2000 yılında D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansımı tamamladım. D.Ü. Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Öğretmenliği Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

Şubat – 2006

Murat AYDIN