

170589

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AMİNO ASİT TÜREVLERİNİN
EPR İLE İNCELENMESİ

Işık Yeşim DİCLE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(FİZİK ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR
HAZİRAN - 2005

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DIYARBAKIR

Işık Yeşim DİCLE tarafından yapılan bu çalışma , jürimiz tarafından FİZİK
Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>
Başkan: Prof.Dr.	Şemsettin OSMANOĞLU
Üye : Prof.Dr.	Tahsin KILIÇOĞLU
Üye : Doç.Dr.	Ömer YAVUZ

Şemsettin
Tahsin
Ömer

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

25.06.2005

Çetin Aytekin

Prof. Dr. Çetin AYTEKİN

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ



TEŐEKKÖR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında her konuda yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım Prof. Dr. Şemsettin OSMANOğLU ' na teşekkür eder Őükranlarımı sunarım ve spektrum ölçümleri için gerekli koşulları sağlayan Türkiye Atom Enerjisi Kurumu çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca bu tezde kullandığımız örnekler Dicle Üniversitesi Araştırma Proje Koordinatörlüğü (DÜAPK) ' nün desteğiyle temin edilmiştir. İlgili kuruma teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
AMAÇ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi	3
2.1.1. Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment	3
2.2. Manyetik Alan İçindeki Dipolün Enerjisi ve EPR Rezonans Koşulu	5
2.3. Işınlamanın Madde Üzerinde Etkileri	7
3. SPİN HAMILTONİYENİ	10
3.1. Elektron Zeeman Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması	11
3.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	11
3.3. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesinin Kaynağı	12
3.4. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	13
3.5. EPR' de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımı	15
4. DENEYSEL YÖNTEMLER.	17
4.1. EPR Spektrometresi	17
4.2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	20
5. DENEYSEL BULGULAR, SONUÇLAR ve TARTIŞMA	21
5.1. γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N-Asetil-L-Arjinin, N $_{\alpha}$ Karbamil-L-Arjinin, N-Glisil-L-Leusin, N,N-Dimetil glicil HCl Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi	21
5.1.1. γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N-Asetil-L-Arjinin, Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi	21
5.1.2 γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N $_{\alpha}$ -Karbamil-L-Arjinin, Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi	24
5.1.3. γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N-Glisil-L-Leusin, Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi	27
5.1.4. γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N,N-Dimetil glisil HCl	

Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi	29
5.1.5. Sonuçlar ve Tartışma	31
6. KAYNAKLAR	33
TABLO LİSTESİ	35
ŞEKİL LİSTESİ	36
ÖZGEÇMİŞ	38



AMAÇ

Bu tezde yaptığımız çalışmaların amacı γ - ışınlarının maddeler üzerinde nasıl bir bozukluk meydana getirdiği ve bu bozuklukların bağlı oldukları ortamdaki davranışları hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

γ - ışınlarıyla ışınlanmış bazı amino asit türevlerinin toz EPR spektrumları kaydedilip incelenmiştir. Bütün örnekler için ışınlama sonucu oluşan radikaller belirlenmeye çalışılmış ve bu radikallerin EPR parametreleri hesaplanmıştır.

Ayrıca bu tezde incelenen örnekler daha önce incelenmediği için bu çalışma, ışınlama konusundaki çalışmaların sürekliliğine katkıda bulunacaktır.



ÖZET

Bu tezde, amino asit türevi olan N-asetil-L-arjinin, N α -karbamil-L-arjinin, N-glisil-L-leusin, N,N-dimetil glisil HCl tozları γ - ışınları ile ışınlandı. Işınlanan örneklerin toz halinde kaydedilen EPR spektrumları simüle edilerek radikallerin EPR parametreleri belirlendi. Belirlenen EPR parametrelerinden sıra ile $\dot{C}HCH_2COOH$, $NH\dot{C}HCH_2$, $(CH_3)_2\dot{C}CH_2$, $(CH_3)_2N\dot{C}HCOOH$ radikallerinin oluştuğu kanısına varıldı. Radikallerin oda sıcaklığında hesaplanan g ve A değerleri izotropik bulundu.

γ - ışınları ile ışınlanmış N-asetil-L-arjinin tozunun EPR spektrumu 1:3:3:1 şiddet dağılımına uyan dört çizgiden oluşmuştur. N-asetil-L-arjinin tozunun aşırı ince yapı değerleri karboksil ve alkil radikalleriyle uyum içerisindedir. γ - ışınları ile ışınlanmış N α -karbamil-L-arjinin tozunun EPR spektrumu $-CH_2CH_2NH$ grubundan bir hidrojen ayrılmasıyla oluştuğu düşünülmektedir. γ - ışınları ile ışınlanmış N-glisil-L-leusin tozunun EPR spektrumu 1:4:6:4:1 şiddet dağılımına uyan beş çizgiden oluşmuştur. γ - ışınları ile ışınlanmış N,N-dimetil glisil HCl tozunun simülasyon verilerinden eşlenmemiş elektron spininin moleküldeki tüm protonlarla etkileştiğini göstermiştir. N,N-dimetil glisil HCl tozunun aşırı ince yapı değerleri amin radikalleriyle uyum içerisindedir.

SUMMARY

In this thesis, the powder of N-acetyl-L-arginine, N_α-carbamyl-L-arginine, N-glycyl-L-leucine and N,N-dimethyl glycine HCl which are derivatives of the amino acids were irradiated by γ -radiation. The EPR spectra of the γ -irradiated powder samples were simulated and the EPR parameters of the radicals were determined. It is concluded from the determined EPR parameters, that the radiation damage center were $\dot{C}HCH_2COOH$, $NH\dot{C}HCH_2$, $(CH_3)_2\dot{C}CH_2$, $(CH_3)_2N\dot{C}HCOOH$ radicals respectively above order. Though g and A values of the radicals calculated at room temperature were found to be isotropic. The EPR spectrum of the γ -irradiated N-acetyl-L-arginine powder consist of four lines, with intensity distribution 1:3:3:1. The hyperfine constants are similar to those for carboxyl and alkyl radicals. The EPR spectrum of the γ -irradiated N_α-carbamyl-L-arginine powder is thought to be results of abstraction hydrogen atom from the CH_2-CH_2NH group. The EPR spectrum of γ -irradiated N-glycyl-L-leucine can easily thought of as consisting of five lines with an intensity distribution 1:4:6:4:1. The simulation data for γ -irradiated N,N-dimethyl glycine HCl powder indicate the unpaired electron spin interact with all protons in molecule. The hyperfine constants are similar to those for amine radicals.

1.GİRİŞ

Maddelerin manyetik özelliklerinin araştırılmasında, Elektron Paramanyetik Rezonans spektroskopisi (EPR)'nin önemli bir yeri vardır. İncelenen maddenin yapısında herhangi bir değişiklik yapmaması ve başka tekniklerle incelenemeyen bazı özelliklerinin incelenmesine imkan vermesi, bu tekniğin üstün yönlerini oluşturur. EPR tekniğinin temeli Stern- Gerlach deneylerine dayanır. 1920 yılında ünlü fizikçiler Stern ve Gerlach maddelerin yapısını aydınlatmak üzere yapmış oldukları temel deneylerden birinde,manyetik alanda bulunan bir elektronun manyetik momentinin farklı yöneldiğini gözlediler. Daha sonra Uhlenbeck ve Goudsmith, elektronun manyetik momenti ile spin açısal momentum kavramlarını birleştirerek bu alanda önemli bir katkı sağladılar. 1931 yılında, manyetik alanda bulunan bir hidrojen atomunun enerji düzeyleri deneysel olarak Breit ve Rabi tarafından gösterildi. 1945 yılında Zavoisky tarafından, radyo frekans aralığında CuCl örneğinde bir soğurma piki elde edilmesiyle ilk EPR spektrumu gözlenmiş oldu (1). 1945 yılında E. Zavoisky'nin ilk EPR spektrumunu gözlemlemesinden sonra EPR spektroskopisi zaman içinde büyük gelişme kaydetmiştir. Manyetik rezonansın ilk tarihçesi Ramsey tarafından özetlendi (2). İlk yıllarda EPR değişik simetri özelliği gösteren kristallerdeki paramanyetik iyonların elektronik yapılarının ayrıntılı bir şekilde ortaya konulmasında kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar paramanyetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerinin ortaya çıkarılması olmuştur. Bu çalışmalardan sonra paramanyetik olmayan fakat ışınlama sonucu aktif paramanyetik merkez rolü oynayan serbest radikallerin yapılarının aydınlatılması olmuştur. Bu çalışmaların devamında büyük moleküller içeren biyolojik sistemler ve canlı organlardan alınan örnekler spin etiketleme tekniğiyle incelenmiştir ve daha sonraki yıllarda diyamanyetik özellik gösteren tek kristallere geçiş metal iyonları katkılıandırmak suretiyle yapılan çalışmalar devam etmiştir. Elektronun ve atom çekirdeğinin kendi eksenleri etrafında dönebilme hareketine "spin" hareketi denir. Spin hareketi, atom bir manyetik alan etkisinde değilse rasgele yönelir. Bununla birlikte, kuvvetli bir manyetik alanın etkisinde spinin alabileceği yönelme doğrultuları sınırlıdır. Elektronun spinin manyetik alanla etkileşmesi sonucunda spinin doğrultusu, alana paralel yada antiparalel yönelir. Bunlardan alana paralel olarak yönelenler yüksek enerji, zıt olarak yönelenler düşük

bulunurlar. Oluşan bu iki durum arasındaki enerji seviyesine eşit bir enerji verildiğinde bu iki durum arasında bir spektroskopik geçiş meydana getirebilir. Bu tür geçişleri inceleyen spektroskopi dalına **Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)** veya **Elektron Spin Rezonans (ESR)** denir.

EPR geçişleri mikrodalga enerji seviyesinde olup, geçiş enerjileri 10-140 μ eV arasında değişmektedir. EPR sadece spin durumları arasındaki geçişlerle ilgilenir.

EPR geçişleri, dış manyetik alandan başka, paramanyetik merkezin çevresinde bulunan çekirdek spini sıfırdan farklı çekirdeklerin oluşturduğu yerel manyetik alandan da etkilenir. Bu etkileşmeler sonucunda EPR çalışmalarında paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında önemli bilgiler elde edilebilir.

EPR spektroskopisinde incelenebilen maddeler; geçiş elementlerinin paramanyetik özellik gösteren çeşitli iyonları, diyamanyetik özellik gösteren çeşitli kimyasal bileşikler, bazı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle oluşturulan radikallerdir. Fiziksel veya kimyasal olarak radikal oluşturmak için; gama ve X-ışınlarıyla ışınlama (radyoliz), mor ötesi ışınla ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklara tutma, değişik sıcaklık ve basınç uygulama, spin tuzaklama, ortama geçiş grubu elementi katma, spin etiketleme, gaz fazında elektrik boşalması gibi yöntemler kullanılmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Elektron Paramanyetik Rezonans Teorisi

2.1.1 Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment

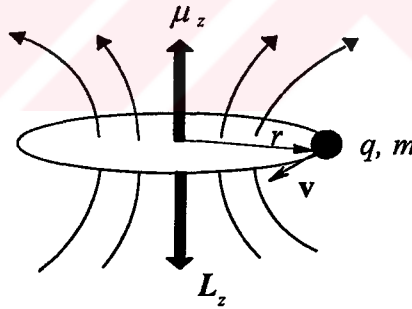
Klasik fizikte, ölçülebilen tüm niceliklerde olduğu gibi açısal momentum sürekli değerlere sahiptir ve dönen bir parçacığın açısal momentum vektörü daima dönme düzlemine diktir. Kuantum mekaniğinde ise, açısal momentum kuantumludur ve sadece kesikli belirli değerler alabilen vektörel bir büyüklüktür.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

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

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

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

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



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

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

olmak üzere,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

olur. Spin açısal momentumunun z bileşeni de,

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

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

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

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

olur. Burada m_s spin kuantum sayısı olup $+S$ den $-S$ ye kadar $(2S+1)$ tane değer alır. Yörüngesel hareket ihtiva etmeyen elektron spin açısal momentum durumunda $g = 2$ olup, boyutsuzdur (3). Toplam manyetik momente, hem yörünge hem de spin açısal momentumdan katkı gelir. *Landé* g faktörü veya spektroskopik yarıma faktörü olarak isimlendirilen g , bu katkıları ihtiva eder ve elektronun dolandığı elektronik yörünge

hakkında bilgi verir. Yukarıdaki ifadelere benzer olarak elektron ve çekirdeğin manyetik momentleri,

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

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

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

2.2 Manyetik Alan İçindeki Dipolün Enerjisi ve EPR Rezonans Koşulu

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

$$E = -\mu \cdot H \quad (2.2.1)$$

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

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

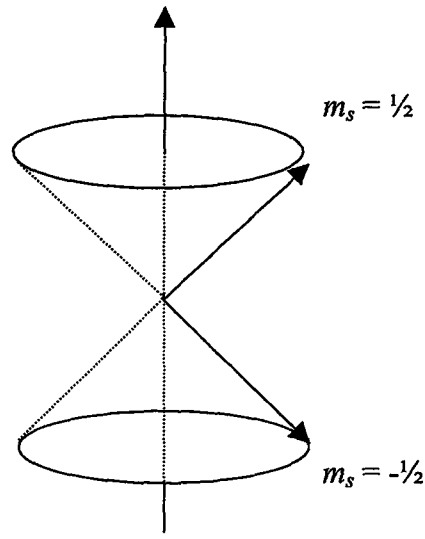
bulunur. Manyetik alan $+z$ yönünde seçilirse yani $H = H_z \mathbf{k}$ durumunda, elektron spini z doğrultusunda kuantumlanacaktır. Spini $S=1/2$ olan elektron için S_z bileşeni m_s ile gösterilir ve $m_s = -S, -S+1, \dots, S-1, +S = 2S+1$ olduğundan, enerji düzeyi sayısı çokluktan $2 \cdot (1/2) + 1 = 2$ bulunur, $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ olmak üzere iki değer alır, Şek. 2.2.

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

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

veya

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



Şekil 2.2 Elektron spin vektörünün $m_s = 1/2$ ve $m_s = -1/2$ için manyetik alanda yönelimi. Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyi süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü \hbar birimlerinde $\pm 1/2$ dir.

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

biçiminde elde edilir. Bu düzeyler manyetik alan uygulanmadan önce katmerlidir. Manyetik alan uygulandığında katmerlilik ortadan kalkar ve uygulanan alanla orantılı olarak düzeylerin arası ayrılır. Denklem 2.2.4a ve Denk. 2.2.4b deki iki enerji düzeyi arasındaki fark,

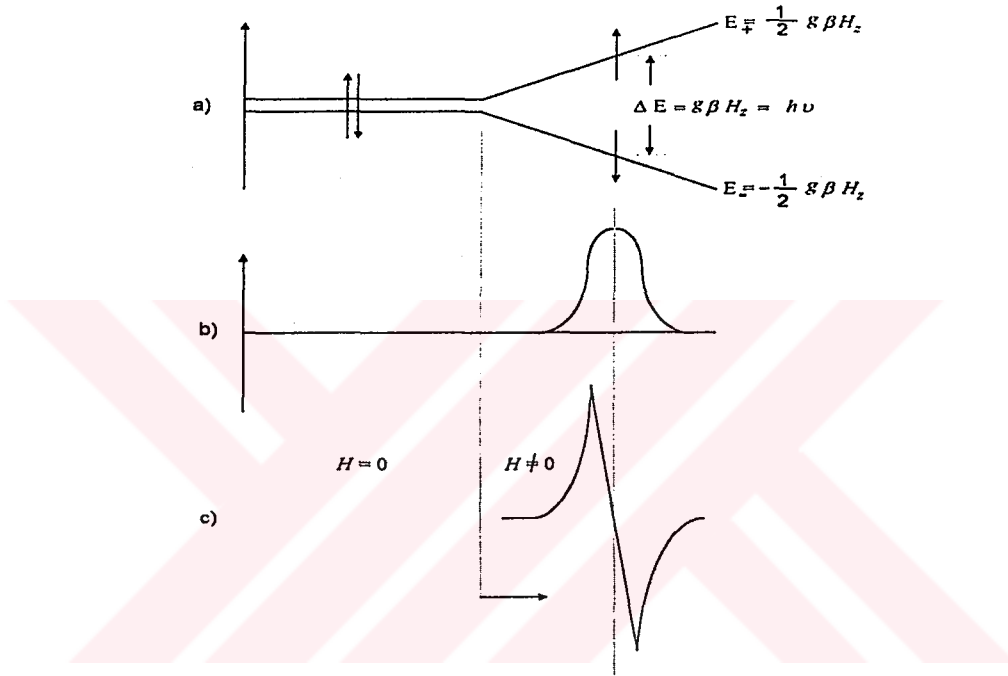
$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = (+1/2)g\beta H_z - (-1/2)g\beta H_z = g\beta H_z \quad (2.2.5)$$

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

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

olur ve elektron üst düzeye uyarılır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyal

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



Şekil 2.3 a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması (Zeeman yarılması).

b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali,

c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.

2.3 Işınlardan Madde ile Etkileşimi

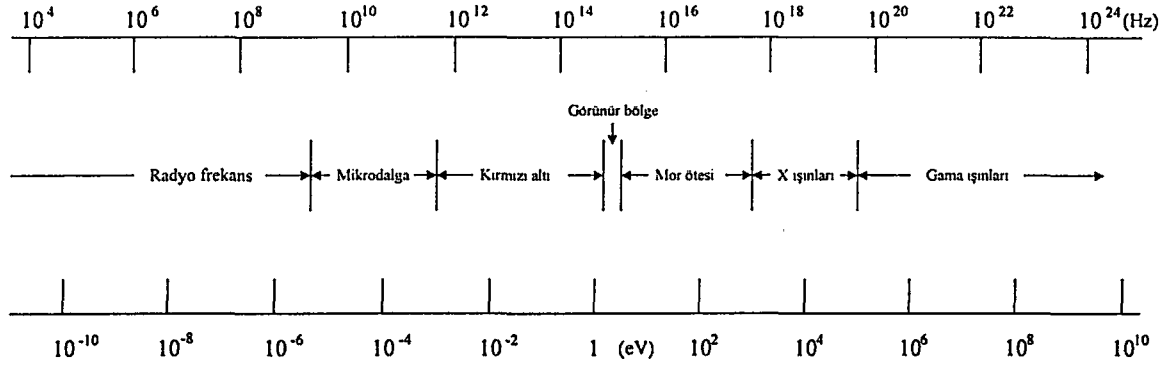
EPR'de radikal çalışmalarında, radikal oluşumu için maddelerin ışınlanması işlemi vazgeçilmez yöntemlerin başında gelir. İncelenecek örneklerin ışınlanmasında γ -ışınları, X-ışınları, UV-ışınları, yüksek enerjili β parçacıkları gibi elektromanyetik spektrumda yer alan ışınlar kullanılır (Şek.2.4). Maddelerin ışınlanmasından sonra,

yapılarında bir takım bozukluklar yani paramanyetik özellik gösteren radikal veya radikaller oluşabilir. Yapıda oluşan bozukluklar, maddenin yapısı, basınç ve sıcaklık gibi çevre şartları, kullanılan ışınların cinsi, ışınlama süresi, ışınlama dozu gibi faktörlere direkt bağlıdır.

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

Yüksek enerjili parçacıklarla ışınlamada, madde yüzeyine gelen parçacıklar yüzeye yakın katmanlarda durdurulduklarında bozukluk, maddenin yüzeyinde oluşur. Işınlama işleminde kullanılan parçacıklar da madde içinde ve madde ile etkileşerek yeni yapı ve bozukluklar oluşabilir. Yüksek enerjili fotonlar ise madde içinde; fotoelektrik etkisi, Compton etkisi ve elektron-pozitron çifti üretimi 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. γ -ışını kaynağı olarak en çok ^{60}Co kullanılır. Fotonla ışınlamada radikal oluşumunu ve gözlenmesini etkileyen bazı çarpanlar vardır. γ ve X-ışınlarının enerjileri moleküllerdeki bütün tipik bağ enerjilerinden büyük olmasına rağmen, bazen X-ışınları ile gözlenen bir radikal γ -ışınları ile gözlenemeye bilir veya bunun tersi de olabilir. Bazı maddelerde de γ , X ve UV ışınları ile ışınlamanın hepsi aynı radikali verebileceği gibi UV-ışınları ile başka, γ -ışınları ile başka bir radikal de verebilir. Bunun için sistematik bir kural yoktur. Ancak bu ışınlar arasında tek farkın enerjileri olduğu dikkate alınarak bazı açıklamalar getirilmeye çalışılabilir. Örneğin, γ -ışını ile koparılan bir grup UV-ışınları ile koparılan bir gruptan daha uzağa sürüklenip orada tuzaklanabilir veya γ -ışını ile oluşturulan bir bozukluk UV bölgesinde uyarma ve

iyonlaşma enerjisine sahip olup UV-ışınlarla maruz bırakıldığında, γ -ışınları ile oluşturulan bozukluk diyamanyetik hale dönebilir. γ -ışınları ile ışınlamada radikal gözlenemiyorsa, bunun en önemli nedenlerinden birisi oluşan bozukluğun diyamanyetik veya karasız olmasındandır.



Şekil 2.4 Elektromanyetik spektrum.

3. SPİN HAMILTONİYENİ

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

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

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

- çizginin yeri (*g-çarpanı*),
- çizgiler arası uzaklık (*aşırı inceyapı etkileşme sabiti*),
- çizgi sayısı ve şiddeti,
- çizginin biçimi

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

3.1. Elektron Zeeman Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması

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

Elektron paramanyetik rezonansa g çarpanı, yerel alanla örneğe uygulanan H manyetik alanı arasındaki farkın bir ölçüsüdür. Bir serbest elektron için rezonans koşulu $h\nu = g_e\beta H$ dır ve $g_e=2$ 'dir. Bir radikal veya kompleks bir bileşikte olduğu gibi bir ortamda elektron, uygulanan H alanından başka yerel alanlardan da etkilenir. Uygulanan alan ile yerel alan arasındaki fark g - çarpanı içinde saklıdır ve rezonans koşulunda g_e yerine g yazılır. Böylece, eğer elektron moleküler bir yörüngede değilse, $g = g_e$ ve elektron bir atoma aitse, $g = g_j$ yani *Lande g çarpanı* olur. Elektronun, manyetik alanda spinden dolayı sahip olacağı Hamiltoniyen,

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

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

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

şeklinde verilir. Denk. 3.1.2 deki δg_r , göreceli hareketten gelen katkıdır. Serbest elektron için ($L=0$) $g_e=2$ olması beklenirken, göreceli hareket etkisiyle $g_e = 2.0023$ olur. Göreceli Dirac denkleminin çözümünden bu değer kuramsal olarak $g_e = 2.002319288$ bulunmuştur

3.2 Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektron, sadece dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde, EPR spektrumunda tek bir çizgi gözlenir. Bu durum,

spektrumda sadece yapının g değeri hakkında bilgi verir. Eğer spektrumda birden fazla çizgi varsa, bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğunu gösterir. Bu etkileşmelerin varlığını açıklayabilmek için bir tek eşlenmemiş elektron içeren molekülü göz önüne alalım. Böyle bir moleküldeki elektron için ilk etkileşme yakınındaki çekirdeklerden kaynaklanır. Bu çekirdekler iç açısal momentumuna sahip olduklarından çekirdek kuantum sayıları $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ değerlerinden biri olacaktır.

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

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

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

3.3 Aşırı İnce Yapı Etkileşmelerinin Kaynağı

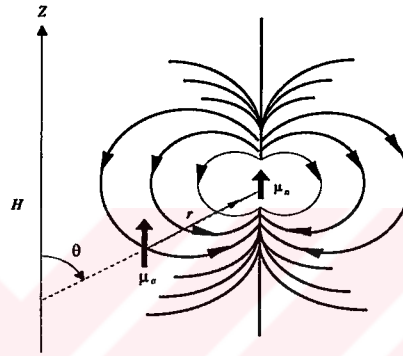
Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı (a.i.y.) etkileşmesi, bir an için iki spin arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olarak düşünülürse; çekirdeğin, elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu yerel manyetik alanın dış manyetik alan doğrultusundaki bileşeni;

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

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

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

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



Şekil 3.1 Elektronun spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşme.

3.4 İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi, iki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olduğundan, H manyetik alanı içinde 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,

$$H = \left\{ \left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} \right) - \frac{3}{r^5} (\mu_1 \cdot r_1)(\mu_2 \cdot r_2) \right\} \quad (3.4.1)$$

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

$$E_D = H_{\text{yerel}} \cdot \mu_z \quad (3.4.2)$$

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

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

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

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

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

olur. Denklem 3.4.2 de bu değerler yerine yazılırsa H_{yerel} ortadan kalkar. Buradan da s yörüngesindeki elektron dağılımı küresel simetrik olduğundan a.i.y. yarılmasının kaynağınının 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

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

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

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

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

olur. Sabitler a ile gösterilirse

$$H_{sv}^F = a \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (3.4.8)$$

olur. a izotropik a.i.y. etkileşmesi ve elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı $|\psi_{(0)}|^2$ ile orantılıdır. Bu değer yerel alanın yokluğunda tek, yerel alanın varlığında ise gözlenen sinyal yerine iki ayrı sinyal arasındaki farkın bir ölçüsü olarak alınır.

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 (4).

3.5 EPR'de Çizgi Sayısı ve Şiddet Dağılımları

EPR'de izinli geçişler dikkate alındığında, eşlenmemiş elektron çekirdek spini I olan bir çekirdekle etkileşime girdiğinde, şiddet dağılımı özdeş $2I+1$ tane çizgi verecektir. Şayet elektronun etkileştiği özdeş n tane çekirdek varsa bu durumda şiddetleri özdeş olmayan, $2nI+1$ tane çizgi ortaya çıkar. Ortamda birinci grupla özdeş olmayan, ikinci bir çekirdek grubunun daha bulunması çizgi sayısını $(2n_1I_1+1)(2n_2I_2+1)$ şeklinde değişecektir. Burada n_1 ve I_1 1. Grubun, n_2 ve I_2 ise 2. Grubun çekirdek sayılarını ve spinlerini göstermektedir. Böylece ortada elektronun etkileşebileceği bir çok çekirdek grubunun bulunması durumunda çizgi sayısı,

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

olur. Çekirdek spin durumları için, farklı sayıda çizgi şiddet dağılımları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Çekirdek spini (l)	Çekirdek sayısı (n)	Çizgi şiddet dağılımları	Çizgi sayısı
0	$n=1,2,3,\dots$	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 3 1	7
"	4	1 4 10 6 4 1	9
3/2	1	1 1 1 1	4
"	2	1 2 3 2 1	7
"	3	1 3 6 4 3 1	10
"	4	1 4 10 20 31 40 44 40 31 20 10 4 1	14
2	1	1 1 1 1 1	5
"	2	1 2 3 2 1	9
"	3	1 3 6 4 3 1	13
"	4	1 4 10 20 35 52 68 80 85 80 68 52 35 20 10 4 1	17
5/2	1	1 1 1 1 1 1 1	11
"	2	1 2 3 4 5 6 5 4 3 2 1	6
3	1	1 1 1 1 1 1 1 1	7
"	2	1 2 3 4 5 6 7 6 5 4 3 2 1	13
7/2	1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	8
"	2	1 2 3 4 5 6 7 8 7 6 5 4 3 2 1	14

Tablo 3.1 Çeşitli çekirdek spinleri ve sayıları için birinci merteye çizgi şiddet dağılımları..

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1 EPR Spektrometresi

Bir EPR spektrometresi $h\nu = g\beta H$ rezonans koşulunu sağlayacak şekilde tasarlanır. Rezonans koşulunda değişken, frekans ve manyetik alandır. Teknik nedenlerden dolayı sürekli dalga EPR spektrometrelerinde frekans sabit tutulur ve manyetik alan değiştirilir. Çünkü manyetik alanı oldukça yüksek hassasiyetle değiştirmek kolayken, mikrodalga frekansını sürekli değiştirebilmek oldukça zordur. Dolayısıyla EPR spektrometreleri belirli bir frekans aralığında sabit frekansta mikrodalga yayınlatabilen bir mikrodalga kaynağı ve değişken bir manyetik alan kaynağı bulundurulur. EPR spektrometreleri çeşitli frekans bandlarında yapılırlar. (Tablo 4.1.)

Tablo 4.1 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

Bunlardan en çok X bandı kullanılır. Şekil 4.1. de X band bir 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.

Dalga Kılavuzu; mikrodalga iletim elemanıdır. İyi iletken metal veya alaşımlardan çeşitli geometrik yapıda yapılırlar. En çok kullanılan ve yüksek verimli kılavuzlar dikdörtgen kesitli olanlarıdır.

Ferrit Yalıtıcı; klystronu dalga kılavuzuna bağlar ve kılavuz-kavite sisteminden yansıyan gürültünün klystrona geri gitmesini engeller.

Değişken Zayıflatıcı; kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga yutucudan oluşur. Kılavuz sisteminin içine daldırılarak kaviteye giden gücü ayarlar. Güç zayıflatması dB biriminde ölçülür. Klystronun ürettiği mikrodalga gücü P_K ve örnek üzerine gönderilen gücü P_0 ile gösterirsek, dB biriminde örneğe uygulanan güç,

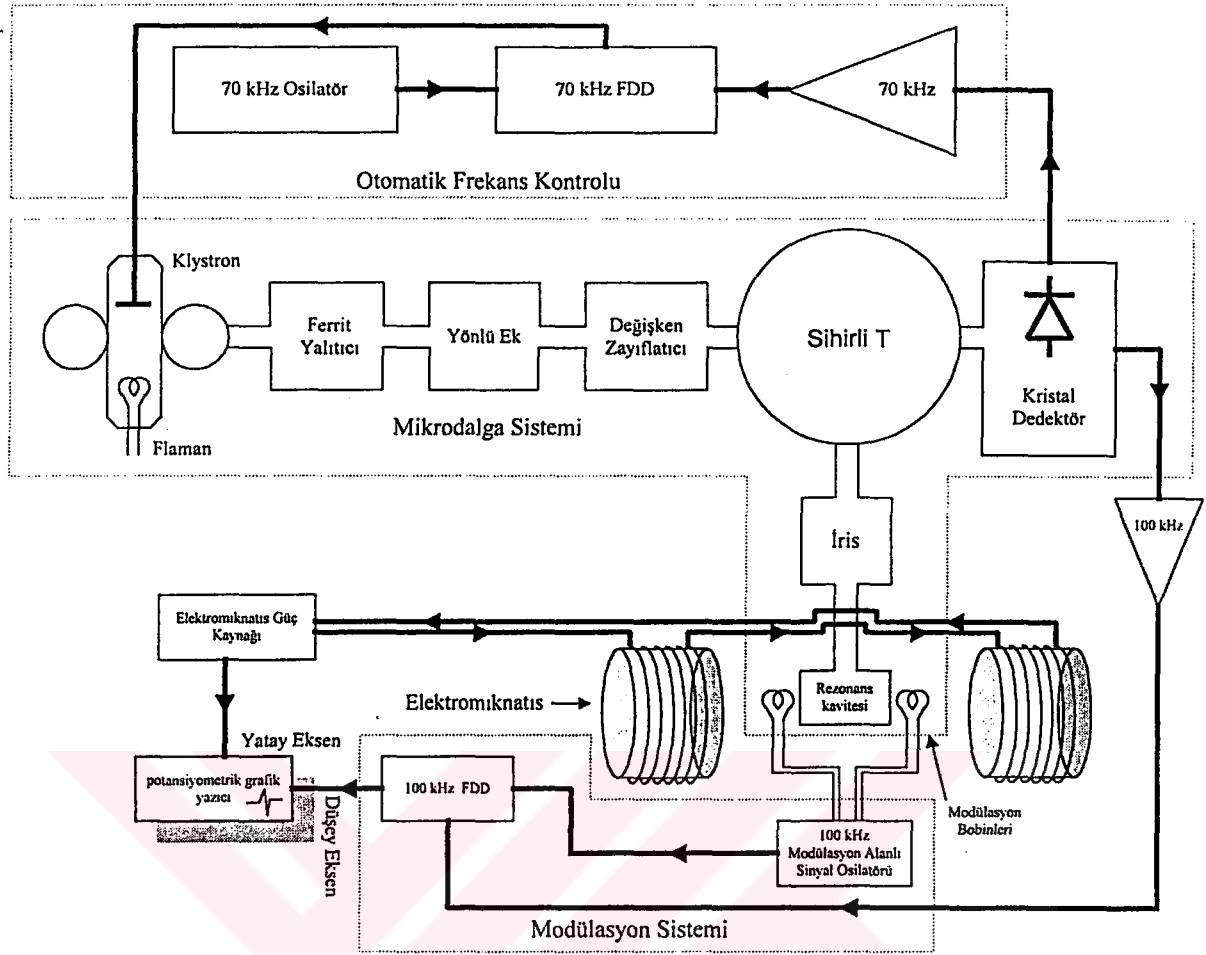
$$dB = 10 \log_{10} \frac{P_K}{P_0} \quad (4.1.1)$$

ile verilir.

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

Vidalı Tüner veya İris; dalga kılavuzu sistemi ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan elemandır. İletken bir vida, kılavuz-kavite arasındaki açıklığa istenildiği kadar daldırılarak empedans uyumunu sağlar.

Rezonans Kavitesi; örneğin içine konduğu dikdörtgen prizma biçimli bir elemandır (başka geometrilerde de olabilir). Kılavuz sisteminden gelen polarize olmuş elektromanyetik dalga kavitenin duvarlarından yansıyarak TE_{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 ısınmasına uygun, yapıldığı maddenin sıcaklık genişim katsayısı çok küçük fakat iyi iletken yapılmalıdır. Kavitenin verimini gösteren kalite çarpanı Q yüksek olmalıdır (5).



Şekil 4.1 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 örnekle etkileştikten sonra yansıyan mikrodalgaların modülasyon frekansında modüle olmasına neden olur.

Kristal Dedektör; katkılandırılmış yarı-iletken kristalden yapılmış olup, üzerine düşen mikrodalgayı akıma çevirir. Üzerine düşen mikrodalga alan modülasyonu ve AFK sinyali frekanslarında modüleli olduğundan çıkış akımı da bu frekanslarda alternatif akımdır.

Otomatik Frekans Kontrolü (AFK); klystronun sabit frekansta mikrodalga üretmesini sağlar. Klystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygulanır ve

mikrodalganın bu frekansta modüle olmasına neden olur. Kristal detektör çıkış akımından bir band geçiren süzgeç yardımıyla ayrılan bu sinyal FDD girişlerinden birine uygulanır. FDD, diğer girişine uygulanan esas AFK sinyali ile detektör çıkış sinyali arasındaki faz kaymasıyla orantılı DC voltajı verir ve bu voltaj klystronun hızlandırma plakasına uygulanarak frekanstaki kaymalar önlenir.

Faz Duyarlı Detektör (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 AFK 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 üreticisine, diğeri de kristal algılayıcıdan bir band geçiren süzgeç yardımıyla ayrılan modülasyon frekansındaki sinyale bağlıdır.

4.2 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

Işınlandırılmış toz kristaller kuartz tüpler içerisine konularak spektrumları alınmış ve ölçümler üç aylık periyotta belirli aralıklarda tekrarlanmıştır. Bütün örnekler için mikrodalga aralığında (2-200Mw) güç taraması yapıldı. Uygun modülasyon genliği, uygun tarama alan ve hızı seçilerek optimum şartlarda spektrumlar kaydedildi. Toz numunelerin bütün yönelimlerde merkezleri olması nedeniyle spektrum, bu yönelimlerin üst üste gelmesi şeklinde olur. EPR toz kristal spektrumunu çözümlyerek g ve A'nın esas eksen değerleri elde edilir. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, ışınlama ile oluşturulan radikalın bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve çizi şekillerinden toz kristal spektrumlarının çözümlü oluşturulur. Paramanyetik iyon yada radikalın yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisine göre çizgilerin şiddet dağılımları ve çizgi şekilleri farklı şekillerde olabilir.

5. DENEYSEL BULGULAR, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

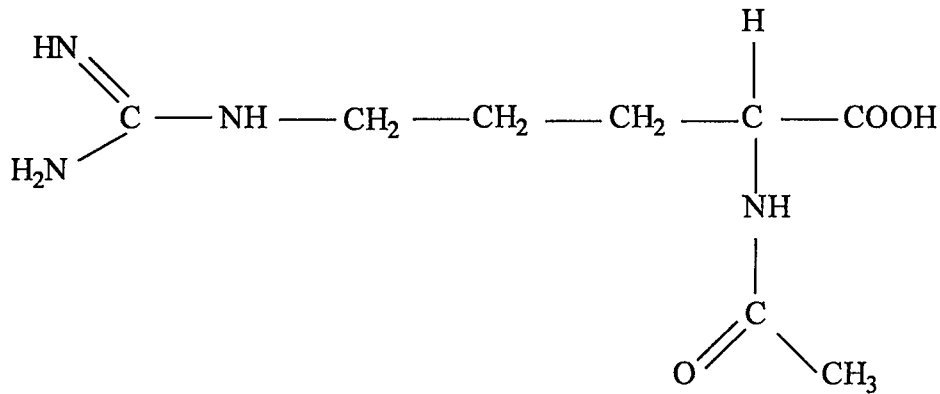
Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar dört kısımda incelenmiştir. Birinci bölümde γ - ile ışınlanmış N-asetil-L-arjinin tozlarının EPR ile incelenmesi, ikinci bölümde N α -karbamil-L-arjinin tozlarının EPR ile incelenmesi, üçüncü bölümde N-glisil-L-leusin tozlarının EPR ile incelenmesi, dördüncü bölümde N,N-dimetil glisil HCl tozlarının EPR ile incelenmesi yapılmıştır.

5.1 γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N-Asetil-L-Arjinin, N α -Karbamil-L-Arjinin, N-Glisil-L-Leusin, N,N-Dimetil glisil HCl Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi

Bu kısımda Sigma ürünleri N-Asetil-L-Arjinin, N α -karbamil-L-arjinin, N-glisil-L-leusin, N,N-dimetil glisil HCl kristal tozları TAEK (Türkiye Atom Enerjisi Kurumu) da 2M Rad/sn lik ^{60}Co - γ kaynağı ile 20Kgy ışınlandırdıktan sonra oluşan bozukluklar EPR ile incelendi.

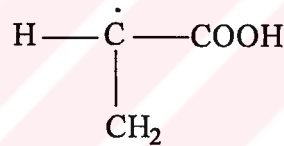
5.1.1 γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N-Asetil-L-Arjinin Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi

Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$, molekül ağırlığı 216.2 ve kimyasal adı N-asetil-L-arjinin olan amino asit kristal tozunun kimyasal yapısı Şek. 5.1.1.1 de verilmiştir. Toz örneğin, oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu ile simülasyon spektrumu Şek. 5.1.1.3 de verilmiştir. Elde edilen spin Hamiltoniyen parametrelerine ait simüle spektrum ile EPR spektrumunun oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Simülasyon spektrumundan, metilen grubuna ait ($-\text{CH}_2$) protonların aşırı ince yapı sabitleri (a.i.y), $a_\beta = 20.5\text{G}$, $a_\alpha = 15\text{G}$ bulunmuştur. Ayrıca toz örneğe ait EPR spektrumundan, $g = 2.0027$ olarak hesaplanmış, çizgi genişliği $\Delta H = 3.6\text{G}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.1.1.1 γ -ışınları ile ışınlanmış N-asetil-L-arjinin kristal tozunun kimyasal yapısı

N-asetil-L-arjinin' EPR spektrumu ile g ve a parametrelerinin değerlendirilmeleri sonucu molekülde, oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez, Şekil 5.1.1.2 de verilen radikale atfedilmiştir.

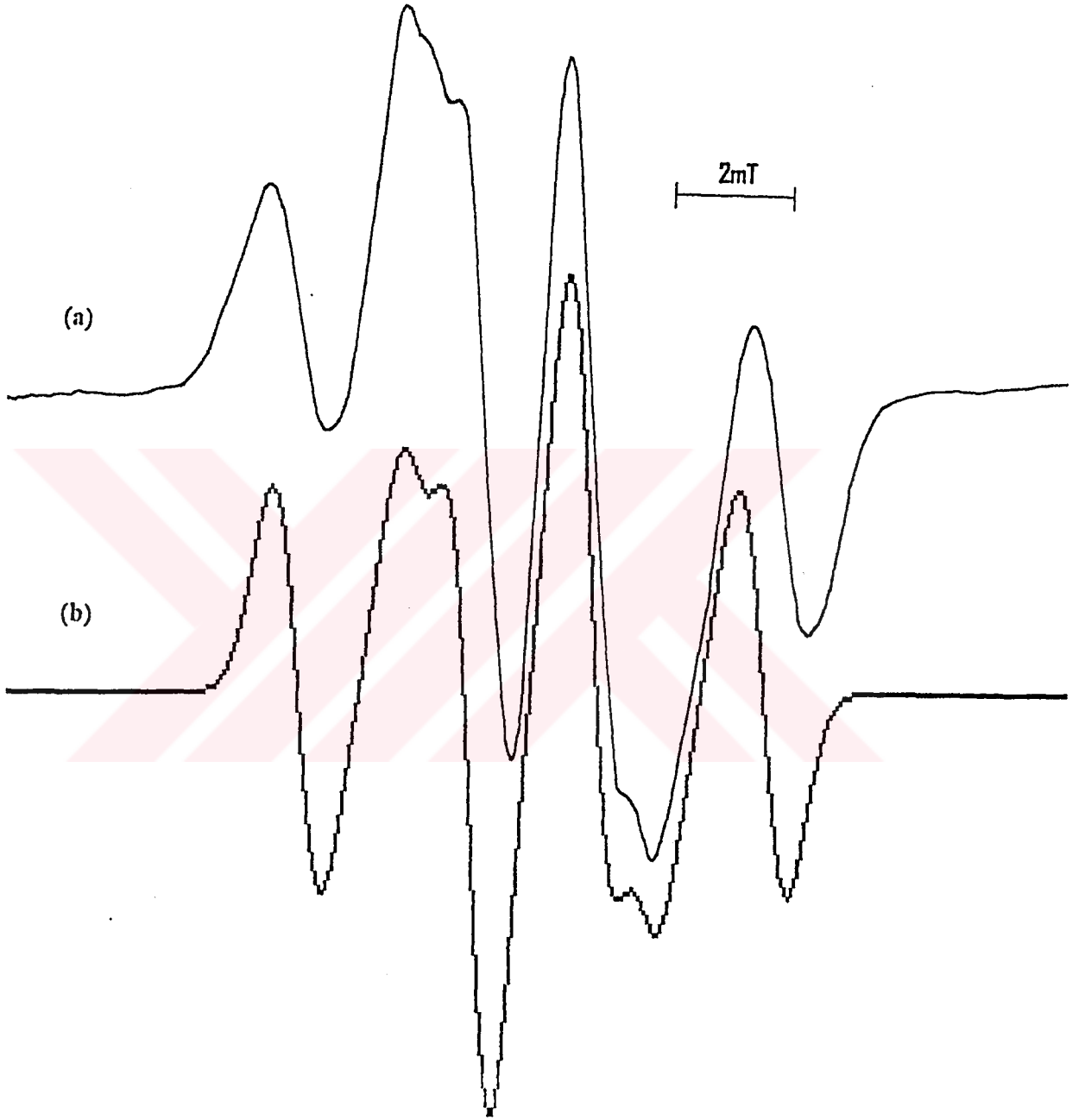


Şekil 5.1.1.2 γ -ışınları ile ışınlanmış N-asetil-L-arjinin kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalin kimyasal yapısı.

Bu radikal için hesapladığımız aşırı ince yapı değerleri karboksil ve alkil radikallerine ait verilen aşırı ince yapı değerleri ile benzerlik gösterdiği görüldü(7). Şekil 5.1.1.3 incelenirse spektrumun 1:3:3:1 şiddet dağılımına uyan dört çizgiye sahip olduğu görülür. Bu dört çizgi metilen grubundaki iki β protonu ile merkezi karbon atomuna bağlı bir protonun manyetik olarak eşdeğer olduğunu ve bu üç protonun eşlenmemiş elektronla etkileştiğini göstermektedir. Şekil 5.1.1.3 de verilen spektrumu spin Hamiltoniyeni

$$\mathbf{H} = g \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}_0 + \mathbf{S} \cdot \sum a_H \mathbf{I}$$

ile açıklayabiliriz. Burada β Bohr manyetonu ve H_0 uygulanan manyetik alan, birinci



Şekil 5.1.1.3 γ -ışınlarıyla ışınlanmış N-asetil-L-arginin toz kristalinin

a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Spektrumun simülasyonu

terim eşlenmemiş elektronun manyetik alanla etkileşmesini, ikinci terim çekirdekle eşlenmemiş elektronun aşırı ince yapı etkileşmesini göstermektedir. Spektrumda görülen dörtlü yarılmının büyüklüğü P_z orbitali ile C_α - C_β bağı arasındaki dihedral açı (θ) ya bağlıdır. β - protonunun kublaj sabiti,

$$a_\beta = B_0 + B_1 \cos^2\theta \quad (1)$$

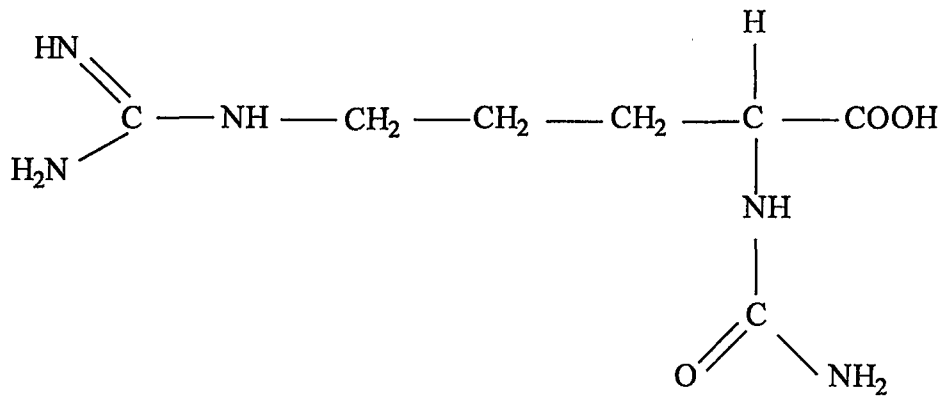
ile verilmektedir. Burada B_0 , spin polarizasyon katkısı ($B_0=0-3.5G$) B_1 , hiperkonjugasyondan gelen katkıyı göstermektedir. ($B_1 = 43.6G$) (8). C_α - C_β bağı etrafında hızlı dönmelerde a_β

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

B_0 ve B_1 değerleri (2) ifadesinde kullanıldığında $a_\beta = 21G$ bulunur. Bu değer spektrumdan, ölçtüğümüz $a_\beta = 20.5G$ değeriyle uyuşmaktadır. Böylece $H\dot{C}CH_2COOH$ radikalinde β - protonlarının C_α - C_β bağı etrafında hızlı döndüğünü söyleyebiliriz. Ayrıca β - protonlarının oda sıcaklığında dönebileceklerini gözlemiş olduk.

5.1.2 γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N_α -Karbamil-L-Arjinin Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi

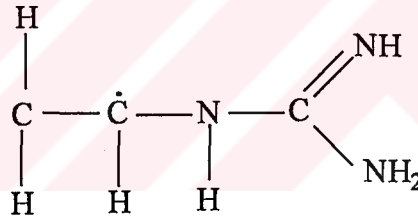
Kapalı formülü $C_7H_{15}N_5O_3$, molekül ağırlığı 217.2 ve kimyasal adı N_α -karbamil-L-arjinin olan amino asit türevi kristal tozunun kimyasal yapısı şekil 5.1.2.1 de verilmiştir.



Şekil 5.1.2.1 N_α -Karbamil-L-Arjinin'nin kimyasal yapısı.

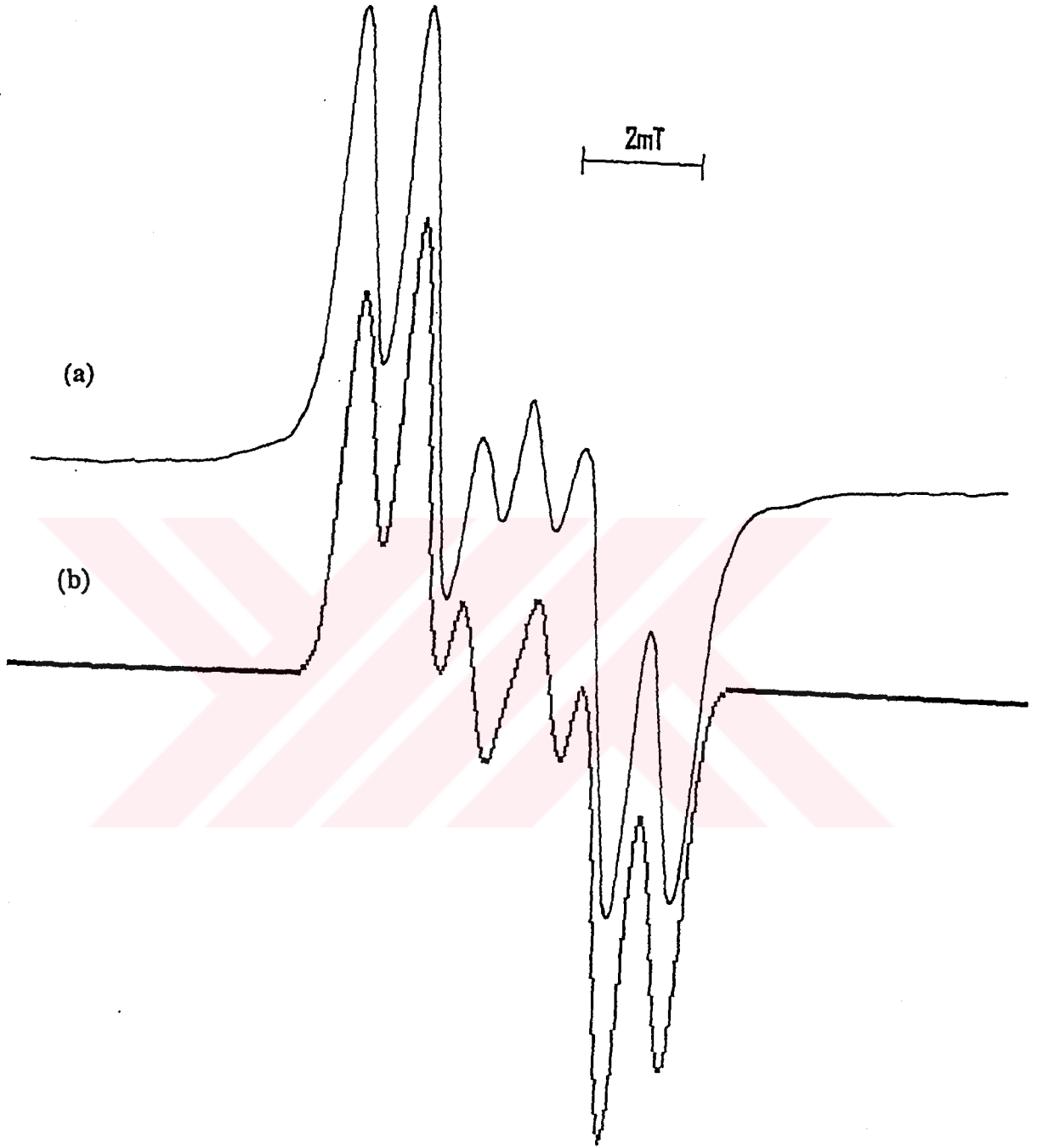
Toz örneğe ait, oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu ile simülasyon spektrumu şekil 5.1.2.3 de verilmektedir. Şekil 5.1.2.3 de verilen EPR ve simüle spektrumları arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu görülmektedir. Simülasyon programı yardımıyla elde edilen spin Hamiltoniyen parametreleri metilen grubuna ait her bir proton ile N çekirdeği için sırasıyla $a_\alpha = 20.2\text{G}$, $a_\beta = 9.3\text{G}$, $a_N = 3.7\text{G}$ bulunmuştur. Ayrıca toz örneğe ait EPR spektrumundan $g = 2.0028$ olarak hesaplanmış, çizgi genişliği $\Delta H = 3\text{G}$ olarak ölçülmüştür.

β proton yarılmasının büyüklüğünü veren dihedral açığı (1) ifadesinden hesaplayabiliriz. α karbon atomunun P- π orbitali ile C-C bağı arasındaki bu açının bulunmasında daha önce ölçülen $B_0 = 3.2\text{G}$ ve $B_1 = 43.6\text{G}$ (8) ve spektrumdan ölçtüğümüz a_β değerlerinden $\theta_1 = 51^\circ$ ve $\theta_2 = 68^\circ$ bulabiliriz. 51° ; birinci β protonunun C-C bağı ile yapmış olduğu açı ve 68° ; ikinci β protonunun C-C bağı ile yapmış olduğu açıdır. Böylece Şekil 5.1.2.2 te verilen radikalın molekül geometrisi C-C bağı etrafındaki dönmelerde değişmektedir. Şekil 5.1.2.3 de verilen EPR spektrumuna atfedilen radikal Şekil 5.1.2.2 de verilmektedir. Bu radikal için bildirdiğimiz aşırı ince yapı değerleri amin radikallerine ait verilen aşırı ince yapı değerleri ile benzerlik gösterdi.(8)



Şekil 5.1.2.2 γ -ışınları ile ışınlanmış N_α -karbamil-L-arginin kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı.

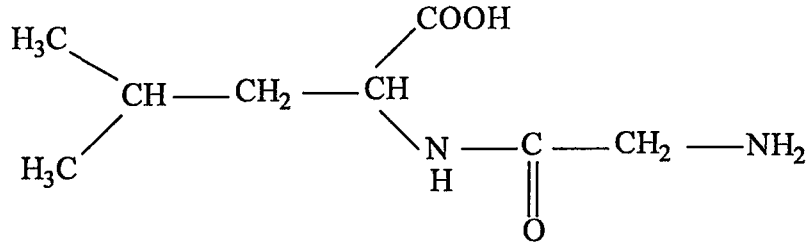
N_α -karbamil-L-arginin toz kristaline ait EPR spektrumu incelenirse, merkezi karbon atomuna bağlı α protonunun çiftlenmemiş elektronla etkileşmesi sonucu ilkin 1:1 şiddet dağılımı gösteren iki çizgiye ayrılmış ve her bir çizgi kendi arasında CH_2 protonlarından dolayı 1:2:1 şeklinde tekrar ayrılmıştır. Azot çekirdeğinin aşırı ince yapı etkileşmesi küçük olduğundan spektrumda gözlenmedi. N_α -karbamil-L-arginin kristal toz örneğine ait serbest radikalın $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ grubundan bir hidrojen ayrılmasıyla meydana geldiği sonucuna varıldı.



Şekil 5.1.2.3 γ -ışınlarıyla ışınlanmış N_{α} -karbamil -L- arjinin toz kristalinin
a) Toz kristal EPR spektrumu
b) Spektrumun simülasyonu

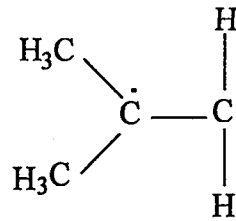
5.1.3 γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N- Glisil-L-Leusin Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi

Kapalı formülü $C_8H_{16}N_2O_3$ molekül ağırlığı 188.3 ve kimyasal adı N- glisil-L-leusin olan amino asit türevi kristal tozunun kimyasal yapısı şekil 5.1.3.1 de verilmiştir.

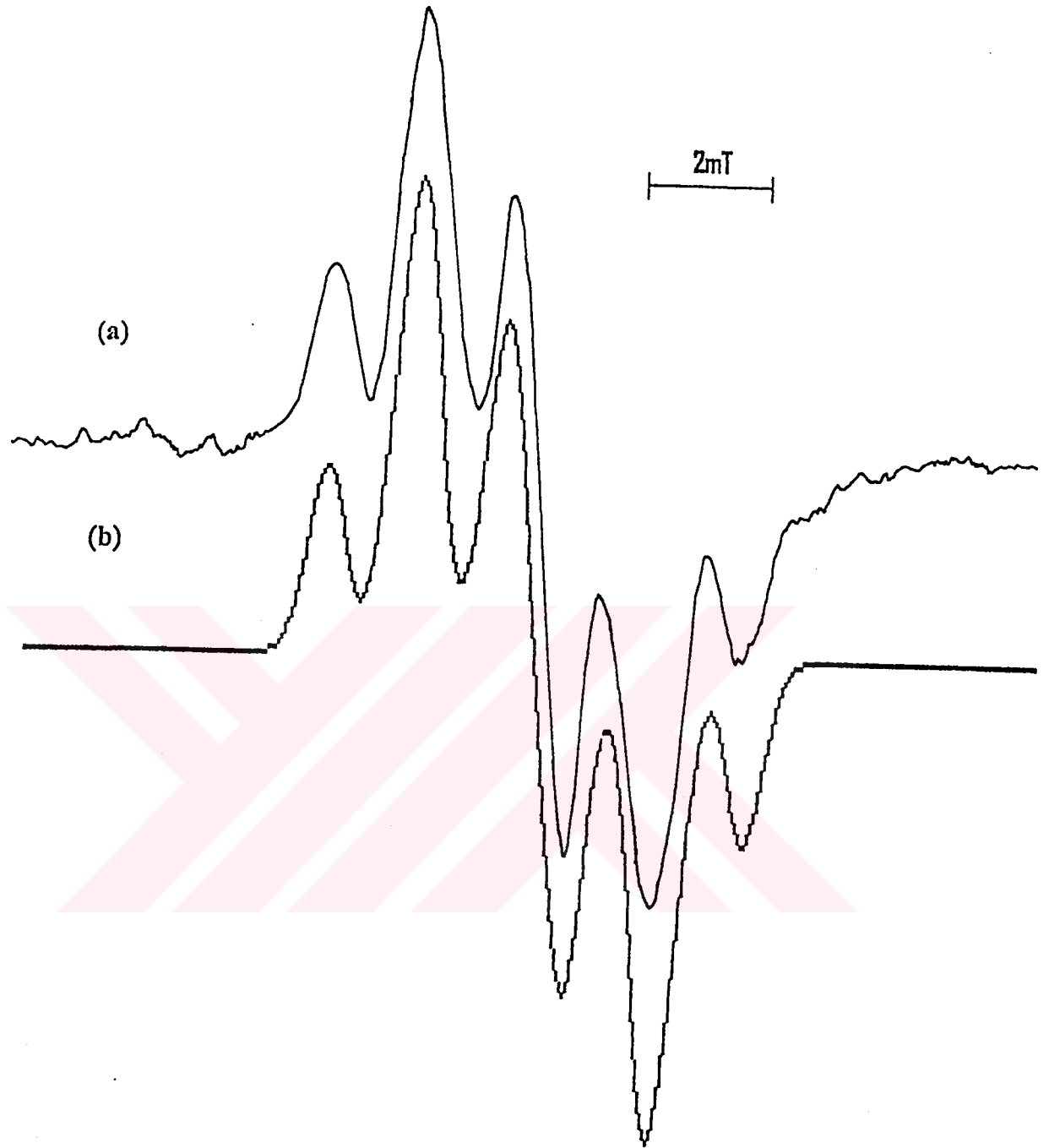


Şekil 5.1.3.1 N- glisil-L-leusin nin kimyasal yapısı

Toz örneğe ait, oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu ile simülasyon spektrumu şekil 5.1.3.3 de verilmiştir. Simülasyon metoduyla elde edilen spin Hamiltoniyen parametrelerine ait simüle spektrum ile EPR spektrumunun oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Simüle spektrumundan, iki metil grubundan özdeş iki proton, metilen grubunun özdeş iki protonu için elde edilen spin Hamiltoniyen parametreleri sırasıyla $a_\beta^{(1)} = 9.30\text{G}$, $a_\beta^{(2)} = 6\text{G}$ bulunmuştur. Anion radikalleri için $B_1 = 27\text{G}$ (9) ve $B_0 = 0$ değerleri (1) ifadesinde kullanılırsa $a_\beta = 10.35\text{G}$ bulunur. Bu değer N-glisil-L-leusin spektrumundan ölçülen a_β değeriyle uyuşmaktadır. Ayrıca toz örneğe ait EPR spektrumundan $g = 2.0022$ olarak hesaplanmış ve çizgi genişliği $\Delta H = 3\text{G}$ olarak ölçülmüştür. Işınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkez şekil 5.1.3.2 deki radikale atfedilmiştir.



Şekil 5.1.3.2 γ -ışınları ile ışınlanmış N- glisil-L-leusin kristal tozunda olduğu düşünülen radikalin kimyasal yapısı.

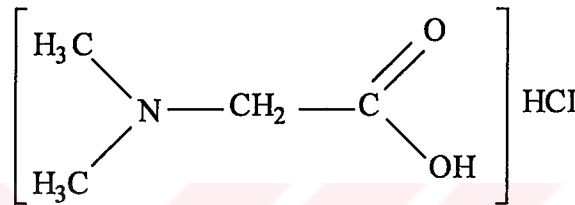


Şekil 5.1.3.3 γ -ışınları ile ışınlanmış N –glisil-L-leusin toz kristalinin
a) Toz kristal EPR spektrumu
b) Spektrumun simülasyonu

Bu radikal için bildirdiğimiz aşırı ince yapı değerleri literatürde gösterilen alkil radikalleri ile uyum içerisindedir(7). γ -ışınları ile ışınlanmış N- glisil-L-leusin kristal tozunun oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumunda 1:4:6:4:1 şiddet dağılımına uyan beş çizgi sergilemiştir.

5.1.4 γ - Işınlarıyla İle Işınlanmış N,N-Dimetil glisil HCl Kristal Tozlarının EPR İle İncelenmesi

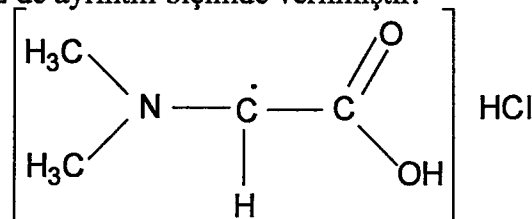
Kapalı formülü $C_4H_9NO_2.HCl$, molekül ağırlığı 103.2 ve kimyasal adı N,N-dimetil glisil HCl olan amino asit türevi kristal tozunun kimyasal yapısı şekil 5.1.4.1 de gösterilmiştir.



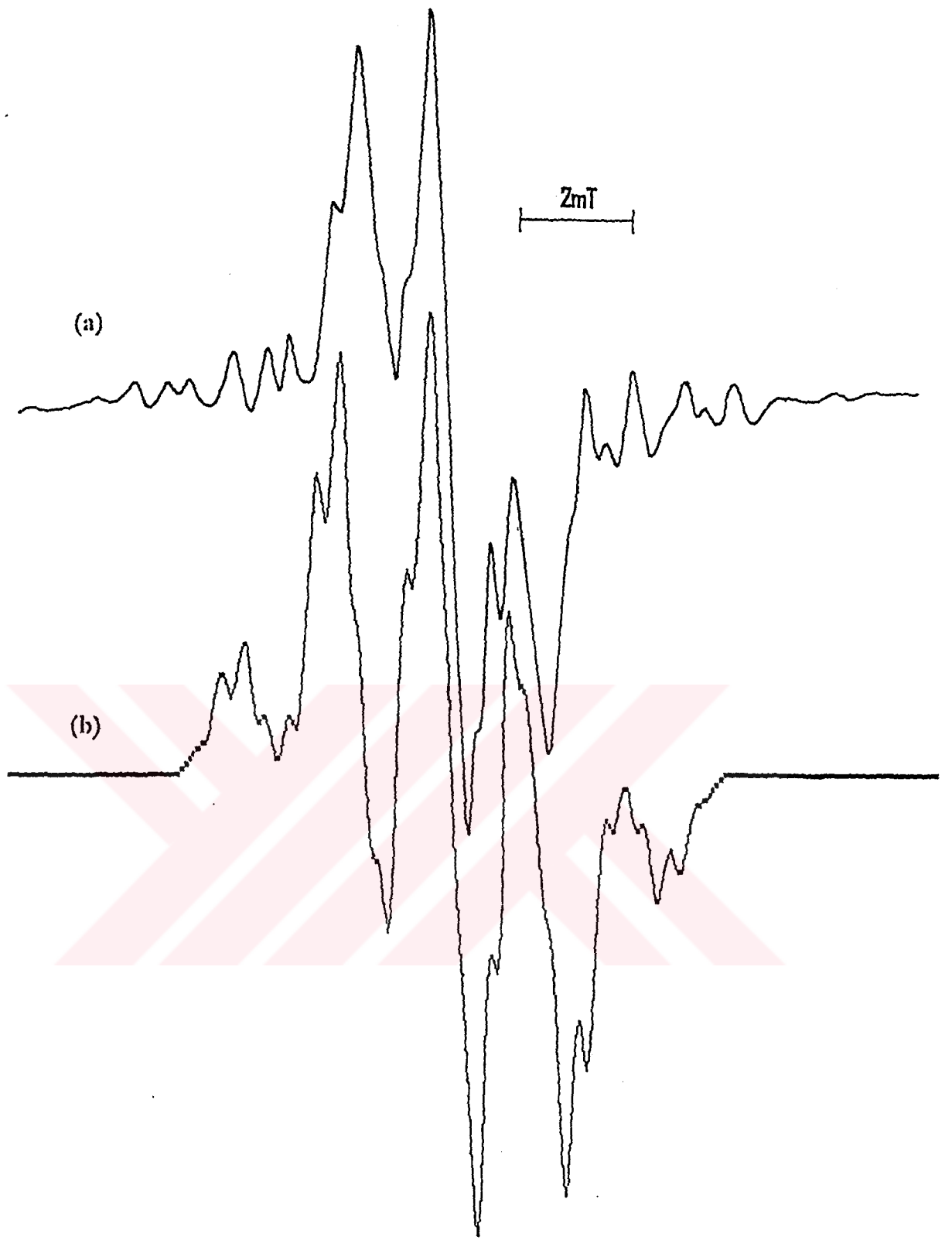
Şekil 5.1.4.1 N,N-dimetil glisil HCl nin kimyasal yapısı

N,N-dimetil glisil HCl kristal toz örneğine ait oda sıcaklığında alınan EPR spektrumu ile simülasyon spektrumu şekil 5.1.4.3 de verilmiştir. Elde edilen simüle spektrum ile EPR spektrumu arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu gözlenmektedir. Simüle spektrum yardımıyla elde edilen aşırı ince yapı sabitleri, $a_\alpha = 21G$, $a_\beta^{(1)} = 23.4G$, $a_\beta^{(2)} = 6G$, $a_N = 4.8G$, $a_{OH} = 7G$ olarak tespit edilmiştir. Toz örneğe ait EPR spektrumundan ise $g = 2.0028$ ve çizgi genişliği $\Delta H = 3G$ olarak hesaplanmıştır.

Spin Hamiltoniyen parametreleri ve EPR spektrumunun birlikte değerlendirilmeleri sonucu γ -ışınları ile ışınlanmış N,N-dimetil glisil HCl kristal tozlarının yapısında oluştuğu düşünülen paramanyetik merkez $(CH_3)_2 N\dot{C}HCOOH$ radikaline atfedilmiştir. Bu radikal şekil 5.1.4.2 de ayrıntılı biçimde verilmiştir.



Şekil 5.1.4.2 γ -ışınları ile ışınlanmış N,N-dimetil glisil HCl kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı.



Şekil 5.1.4.3 γ -ışınları ile ışınlanmış N,N-dimetil glisil HCl toz kristalinin

- a) Toz kristal EPR spektrumu
- b) Spektrumun simülasyonu

γ -ışınları ile ışınlanmış toz örneğe ait radikalin aşırı ince yapı sabitleri, literatürde (8), çeşitli amin radikalleri ve onların benzerleri için belirtilen aşırı ince yapı sabitleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Mc Kelvey (6) simülasyon spektrumu eşlenmemiş elektron spininin moleküldeki tüm protonlarla etkileştiğini göstermiştir.

5.1.5 Sonuçlar ve Tartışma

EPR tekniği amino asit ve türevlerini ihtiva eden birçok bileşiklerde ışınlamayla oluşan paramanyetik merkezlerin gözlenmesinde geniş bir kullanım alan bulmuştur(10-15). Dört farklı amino asit kristal tozunun γ -ışınları ile ışınlanmamış örneklerinde EPR sinyali gözlenmemiştir. Işınlanmış örnekler, çizgi genişliği 3G civarında olan geniş EPR spektrumları vermektedir. Bütün radikaller için bildirdiğimiz çizgi genişliği ΔH ve aşırı ince yapı sabiti a , Mc Kelvey (6) simülasyon programı kullanılarak elde edilmiştir. İncelenen amino asit kristal tozlarına ait radikallerin g değerleri 2.0022-2.0028 aralığında değiştiği bulunmuştur.

γ -ışınları ile ışınlanmış N-asetil-L-arjinin, N_α -karbamil-L-arjinin, N-glisil-L-leusin, N,N-dimetil glisil HCl amino asit kristal tozlarında γ -ışınları ile ışınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen radikaller ile onlara ait spin Hamiltoniyen parametreleri literatür taraması sonucu bildiğimiz kadarıyla ilk kez bu çalışmada ortaya konulmuştur.

γ -ışınları ile ışınlanmış N-asetil-L-arjinin amino asit kristal tozunun EPR spektrumu genel olarak 1:3:3:1 şiddet dağılımına uyan dört çizgiden oluşmuştur. Bu çizgilerin aşırı ince yapı sabitleri 15G ve 20.5G aralığında izotropik özellik sergilemiştir. Toz örneğe ait g değeri $g = 2.0027$ olarak hesaplanmıştır. Molekülde ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkez $\dot{C}HCH_2COOH$ radikaline atfedilmiştir. Toz örneğe ait 1:3:3:1 şiddetindeki dört çizgi, metilen grubundaki iki β protonu ile merkezi karbon atomuna bağlı bir protonun eşlenmemiş elektronla etkileştiğini göstermektedir.

γ -ışınları ile ışınlanmış N_α -karbamil-L-arjinin kristal tozunun EPR spektrumu genel olarak 1:2:1 şiddet dağılımı gösteren iki takımdan oluştuğu görülmüştür. Merkezi karbon atomuna bağlı α protonunun çiftlenmemiş elektronla etkileşmesi sonucu önce 1:1 şiddet dağılımı gösteren iki çizgiye ayrılmış daha sonra 1:1 şiddetindeki her bir çizgi kendi arasında 1:2:1 şiddetinde tekrar ayrılmıştır. Azot çekirdeğinin aşırı ince yapı etkileşmesi çok küçük olduğundan spektrumda gözlenmemiştir. Bu spektruma ait aşırı

ince yapı etkileşme sabitleri $a_{\beta}^{(1)} = 20.2\text{G}$, $a_{\beta}^{(2)} = 9.3\text{G}$, $a_N = 3.7\text{G}$ olarak bulundu. Şekil 5.1.2.3 deki spektrumdan ölçülen izotropik g değeri $g = 2.0028$ dir. N_{α} -karbamil-L-arjinin kristal tozunda ölçülen a değeri literatürde amin radikalleriyle uyum içerisindedir(8). Işınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkez $NH\dot{C}CH_2$ radikaline atfedilmiştir.

γ -ışınları ile ışınlanmış N-glisil-L-leusin kristal tozunun oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumunda 1:4:6:4:1 şiddet dağılımına uyan beş çizgi gözlenmiştir. Bu beşli grubun aşırı ince yapı sabitleri $a_{\beta}^{(1)} = 9.30\text{G}$ ve $a_{\beta}^{(2)} = 6\text{G}$ olarak bulundu. Bu beş çizgi iki metil grubundan manyetik olarak eşdeğer iki proton, metilen grubunun manyetik olarak eşdeğer iki protonu tarafından oluşturulduğu sonucuna varıldı. Işınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkez $NH_2\dot{C}CH_2$ radikaline atfedildi. N-glisil-L-leusin kristal toz örneğine ait spektrumdan ölçülen izotropik g değeri $g = 2.0022$ olarak ölçüldü

γ -ışınları ile ışınlanmış N,N dimetil glisil HCl amino asit türevi toz örneğinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumuna ait aşırı ince yapı değerleri $a_{\alpha} = 21\text{G}$, $a_{\beta}^{(1)} = 23.4\text{G}$, $a_{\beta}^{(2)} = 6\text{G}$, $a_N = 4.8\text{G}$, $a_{OH} = 7\text{G}$ olarak bulundu. Şekil 5.1.4.3 deki spektrumdan ölçülen izotropik g değeri $g = 2.0028$ dir. Işınlama sonucu yapıda olduğu düşünülen paramanyetik merkez $(CH_3)_2NC\dot{C}HCOOH$ radikaline atfedildi.

Sonuç olarak incelediğimiz tüm amino asit türevi toz kristal örnekleri için şekil 5.1.1.3, 5.1.2.3, 5.1.3.3 ve 5.1.4.3 deki spektrumlarda görüldüğü gibi, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları ile simüle spektrumlarının uyum içerisinde oluşu toz örneklere ait bildirdiğimiz spin Hamiltoniyen parametrelerinin ve yapılarda olduğu düşünülen paramanyetik merkezin doğru radikallere atfedildiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- (1). ZAVOISKY, E., 1945, J.Phys., USSR, 9, 211-245.
- (2). WEIL J. A., BOLTON J. E., 1994, Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Applications, Mc John Wiley & Sons Inc., New York, 3-4 p
- (3). RANSDEN, B.H., JOACHIN, C.J., 1989, Atom ve Molekül Fiziği, Çev: Fevzi KÖKSAL, Hasan GÜMÜŞ, Yayın No 43, Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Samsun, 43 p.
- (4). GORDY, J.E., 1981, Theory and Applications of Electron Spin Resonance, John-Wiley and Sons Inc., London.
- (5). WEIL, J.A., BOLTON, J.R WERTZ, J.E., 1994, Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Applications, Mc John Wiley and Sons Inc., New York, 35-36 p.
- (6). MC KELVEY, G.D., 1987, ESR Simulation Program, J.Chem.Educ., 64,497.
- (7). HORSFIELD, A., MORTON, J.R., and WHIFFEN, D.H., 1961, Electron Spin Resonance of $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{H})$ in Irradiated Glutaric Acid. Molecul. Phys. 169-165
- (8). WOOD, D.E., LLOYD, R.V., 1970b. EPR of Free Radicals in Adamantane Matrix. I. Aliphatic Amino Alkyl Radicals. J.Chem.Phys. 52,3932.
- (9). MORTON, J.R., 1964, Electron Spin Resonance Spectra of Oriented Radicals, Chem .Rev., 64, 453-471.
- (10). CASTLEMAN, B.W and MOULTON,G.C., 1972, Electron Spin Resonance and Electron Nuclear Double Resonance Studies of DL-Serine. J.Chem.Phys. 57,2762.
- (11). OGAWA, M., ISHIGURE, K.and OSHIMA,K., 1980. Electron Spin Resonance Study of Irradiated Single Crystals of Aminoacids. Radiat.Phys.Chem. 16,281.
- (12). SINGLAIR, J., 1980. Electron Spin Resonance Study of Irradiated Glycine at Low Temperatures. J.Chem.Phys. 55,245.
- (13). WESTHOF, E., FLOSSMAN, W., LÜDEMANN, H.D., and MÜLLER, A., B1974, Electron Spin Resonance and Ind Study of Radical Conformations in Irradiated Single Crystals of L-Histidine Free Base. J.Chem.Phys. 61,3376.

(14). KÖKSAL, F., OSMANOĞLU, Ş., KARTAL, İ. and UCUN, F., 1997, Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiated N_α- Acetyl L-Glutamine.

Radiat.Phys,Chem. 49,537.

(15). BAŞKAN, M.H., and OSMANOĞLU, Ş., 2004. Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiated N_α-Monochloroacetyl- α -Aminoisobutyric Acid,

Z.Naturforsch, 59a,665.



TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1 Çeşitli çekirdek spinleri ve sayıları için birinci mertebe çizgi Şiddet dağılımları.	16
Tablo 4.1 Değişik frekans bandlarının frekans ve dalga uzunluğu cinsinden Değerleri.	17



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bohr v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü bir parçacığın L açısal momentumu ve yörüngesel manyetik momentinin gösterimi.	3
Şekil 2.2 Elektron spin vektörünün $m_s = 1/2$ ve $m_s = -1/2$ için manyetik alanda yönelimi. Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyi süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü \hbar birimlerinde $\pm 1/2$	6
Şekil 2.3 a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması (Zeeman yarılması). b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali c) Soğurma sinyalinin birinci türevi	7
Şekil 2.4 Elektromanyetik spektrum.....	9
Şekil 3.1 Elektronun spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşme.....	13
Şekil 4.1 X bandında çalışan bir EPR spektrometresinin şeması.	19
Şekil 5.1.1.1 γ -ışınları ile ışınlanmış N-asetil-L-arjinin kristal tozunun kimyasal yapısı.	22
Şekil 5.1.1.2 γ -ışınları ile ışınlanmış N-asetil-L-arjinin kristal tozunda olduğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı.	22
Şekil 5.1.1.3 γ -ışınlarıyla ışınlanmış N-asetil-L-arjinin toz kristalinin a) Toz kristal EPR spektrumu b) Spektrumun simülasyonu	23
Şekil 5.1.2.1 N_α -Karbamil-L-Arjinin'nin kimyasal yapısı.	24
Şekil 5.1.2.2 γ -ışınları ile ışınlanmış N_α -karbamil-L-arjinin kristal tozunda olduğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı.	25
Şekil 5.1.2.3 γ -ışınlarıyla ışınlanmış N_α -karbamil -L- arjinin toz kristalinin a) Toz kristal EPR spektrumu b) Spektrumun simülasyonu.	26
Şekil 5.1.3.1 N- glisil-L-leusin nin kimyasal yapısı.	27
Şekil 5.1.3.2 γ -ışınları ile ışınlanmış N- glisil-L-leusin kristal tozunda olduğu düşünülen radikalın kimyasal yapısı.	27

Şekil 5.1.3.3 γ -ışınları ile ışınlanmış N –glisil-L-leusin toz kristalinin

a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Spektrumun simülasyonu. 28

Şekil 5.1.4.1 N,N-dimetil glisil HCl nin kimyasal yapısı. 29**Şekil 5.1.4.3** γ -ışınları ile ışınlanmış N,N-dimetil glisil HCl

kristal tozunda oluştuğu düşünülen radikalin kimyasal yapısı. 29

Şekil 5.1.4.3 γ -ışınları ile ışınlanmış N,N–dimetil glisil HCl toz kristalinin

a) Toz kristal EPR spektrumu

b) Spektrumun simülasyonu. 30



ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk, orta ve lise tahsilimi Diyarbakır'da tamamladım. 2003 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldum. 2003 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisansa başladım.

Haziran,2005

Işık Yeşim DİCLE

