

T. C.
DİYARBAKIR ÜNİVERSİTESİ
TIP FAKÜLTESİ
FİZİK VE BİYOFİZİK KÜRSÜSÜ
Kürsü Yöneticisi
Prof. Dr. Rasim CİCİOĞLU

ELEKTRON SPİN REZONANS SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE,
NORMAL VE GAMA IŞINLARI İLE IŞINLANMIŞ FARE KARACI-
ĞERİNDEN VE KANSERLİ İNSAN DOKULARINDAN ELDE
EDİLEN SERBEST RADİKAL SİNYALLERİ
ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

FİLENDİ

Doktora Tezi

Doktora Yöneticisi
Prof. Dr. Rasim CİCİOĞLU

Ali YILMAZ

1974
Diyarbakır

T. C.	
DİYARBAKIR ÜNİVERSİTESİ	
KÜTÜPHANESİ	
Demirbaş No.	58357
Tasnif No.	1300 a

Y46
1974
612.04486

38 357

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
I. GİRİŞ	
1.1. Elektron paramağnetik rezonans olayı	1
1.2. Mağnetik alınganlık	6
1.3. g-faktör	7
1.4. Spin hamiltoniyeni	9
1.5. İzotropik aşırı ince etkileşim	11
1.6. Anizotropik aşırı ince etkileşim	11
1.7. Relaksasyon etkileri	12
II. DENEY TEKNİĞİ	
2.1. EPR spektrometreleri	16
2.2. Kristal video deteksiyon	16
2.3. Kavite	18
2.4. EM-500 EPR spektrometresi	21
III. MATERYAL VE ÖLÇÜMLER	
3.1. Kullanılan materyal ve bu materyalin hazırlanması	24
3.2. Ölçümler ve elde edilen sinyaller	24
IV. BULGULAR	
4.1. Normal fare karaciğeri ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar	51
4.2. Gama ışınlanmış fare karaciğeri deneylerinden elde edilen sonuçlar	52
4.3. İnsan dokuları ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar	52
4.4. Fare kanı ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar	53
V. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	
5.1. Normal fare karaciğeri ile yapılan deneyler	55
5.2. Gama ışınlanmış fare karaciğeri ile yapılan deneyler	56
5.3. İnsan dokuları ile yapılan deneyler	58
5.4. Işınlanmamış fare kanı ile yapılan deneyler	60
5.5. Konsantrasyon ölçümleri	61
5.6. Sonuçlar	62
özet. literatür	63,65

Ö N S Ö Z

EPR spektrometrik yöntemi 1945 yılında Zavoisky tarafından keşf edildikten sonra çok geniş uygulama alanları bulmuş ve maddenin paramagnetik özelliklerinin incelenmesi için yararlı olmuştur. Söz konusu özelliklerin tayini, madde yapısının belirlenmesine katkıda bulunmaktadır. Aynı yöntem son yıllarda biyolojik araştırmalarda da kullanılmaya başlanmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Tıp dalında da yararlı olacağına inanarak EPR yi araştırma yöntemi olarak seçtim. Çalışmalarında normal ve patojen, insan ve hayvan dokularının EPR spektrasını inceleyerek bazı sonuçlara ulaştım. Bu sonuçların incelediğim biyolojik dokuların yapısına açıklık getireceğine, patojen dokuların EPR davranışına anlam kazandıracağına inanıyorum.

Bu çalışmam da araştırma programını düzenleyen, olanakların hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve Biyofizik alanında ki çalışmalara girebilme hoves ve cesaretini bizlerde uyandıran doktora yöneticim sayın Prof. Dr. Rasim CİCİOĞLU'na şükranlarımı arz ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında yakın ilgilerini gördüğüm H.Ü. Fen ve Mühendislik Fakültesi öğretim görevlisi Dr. Mustafa Korkmaz'a, A.Ü. Fen Fakültesi asistanı Dr. Fovzi Köksal'a ve Nükleer Araştırma Merkezi Biyoloji Enstitüsü elamanlarından sayın Sabri Koskin'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Ali YILMAZ

Ekim, 1974

I. G İ R İ Ő

1.1. Elektron Paramağnetik Rezonans Olayı.

EPR nin prensipleri temel fiziğe dayanır. Bir çekirdeğin etrafındaki yörüngede hareketli elektron düşünülür ve genellikle bu elektronun yörüngesel açısalsal momentuma sahip olması dikkate alınır. Söz konusu elektron aynı zamanda kendi eksenini etrafında döndüğünden bir de spin momentumu mevcuttur. Yani elektronun hem yörüngesel mağnetik momenti hem de spinden ileri gelen dipol momenti vardır(2).

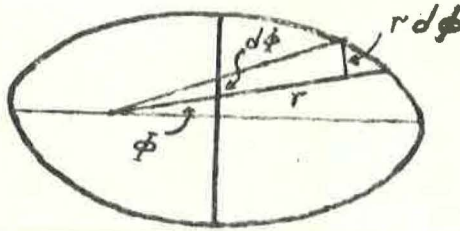
Mağnetik dipoller ile açısalsal momentum arasındaki ilişkiyi ortaya koyabilmek için eliptik yörüngede dolanan bir elektron düşünüp, bunun mağnetik momentini M ile gösterelim. Bir devrenin mağnetik momentini, o devreden geçen akım Şiddeti ile devrenin kuşattığı alanın çarpımı olarak tanımlayıp(21) ve bunu

$$M = I \cdot A \quad (1)$$

tarzında formüle edeceğiz. Şekil.1 de görülen eliptik yörüngede, elektron bir saniyede f defa dolanağından devreden geçen akım Şiddeti

$$I = e / (cT) \quad (2)$$

Şeklinde ifade edilir.



Şekil.1. Bir elektronun eliptik yörüngesi.

Şekil.1 de görülen devrenin kuşattığı alan da

$$A = (1/2) \int_0^{2\pi} r^2 d\phi \quad (3)$$

değerindedir. (3) bağıntısını sadeleştirmek için yörüngede dolanan elektronun

$$P_\phi = m r^2 (d\phi/dt) \quad (4)$$

olarak ifade edilen sabit açısal momentum değerini göz önüne almak ve bu denklemden

$$d\phi = \frac{P_{\phi} dt}{mr^2} \quad (5)$$

değerini çözmek gereklidir. (5) bağıntısı, (3) denkleminde yerine konunca r^2 ϕ terimleri sadeleşir. Devrenin kuşattığı alan şiddeti

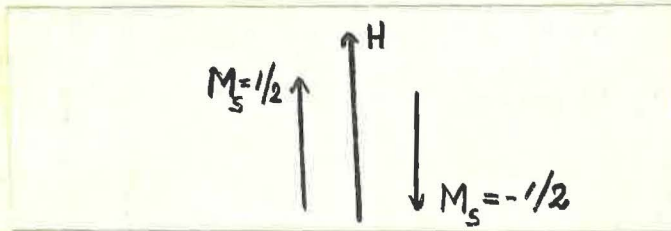
$$A = (P_{\phi}/2m) \cdot T \quad (6)$$

tarzında basitleşir. (6) ve (2) denklemindeki değerler (1) denklemine konarak ve P_{ϕ} açısal momentumunun ℓ dolanma momentumu cinsinden $P_{\phi} = (h/2\pi) \ell$ olarak ifade edilebileceğini dikkate alarak $\mu = (eh/4\pi mc) \ell$ sonucuna varılır. Bu denklemdaki $(eh/4\pi mc) = \beta$ ile gösterilir ve β Bohr magnetonu olarak isimlendirilir. Sonuç olarak magnetik moment

$$\mu = \beta \ell \quad (7)$$

olacaktır.

Yukarıda anlatılan magnetik dipoller normal durumda rastgele yönelmişlerdir. Ancak bu dipolleri dış magnetik alana yerleştirirsek hemen belirli doğrultular alamaya başlarlar. Örnek olarak dış magnetik alan içinde elektron spini alana ya paralel ya da anti paraleldir. Spinin alana paralel durumu düşük enerji konumuna, anti paralel durumu ise yüksek enerji konumuna karşılıktır. Spinler daima düşük enerji seviyesinde durmaya eğilimli olduklarından yüksek enerji seviyesi kararsızdır. Şekil.2 de temsil edildiği gibi bir spinin alçak enerji düzeyinden, yüksek enerji düzeyine yani magnetik alana paralel doğrultudan anti paralel doğrultuya dönmesi için sistemin enerji soğurması gerekir.



Şekil.2. Magnetik alanda spin davranışının şematik gösterimi.

Spin enerji seviyelerinin en alt düzeyi yüksek düzeylerden daha çok popülasyona sahip olup, EPR nin başardığı başlıca teknik problem temel seviyeden

yukarı seviyelere elektronik geçişler yapmaktan ibarettir. İki enerji seviyemiz E_1 ve E_2 olsun. E_1 den E_2 ye bir geçiş sağlamak için gerekli enerji

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (8)$$

kadardır. Bu iki enerji seviyesi arasındaki elektron dağılımı, Maxwell-Boltzmann ifadesi ile verilir(17). N_1 , alt enerji seviyesindeki elektron sayısı, N_2 ise üst enerji düzeyindeki elektron sayısı olmak üzere

$$N_2/N_1 = e^{-h\nu/kT} \quad (9)$$

yazılacaktır.

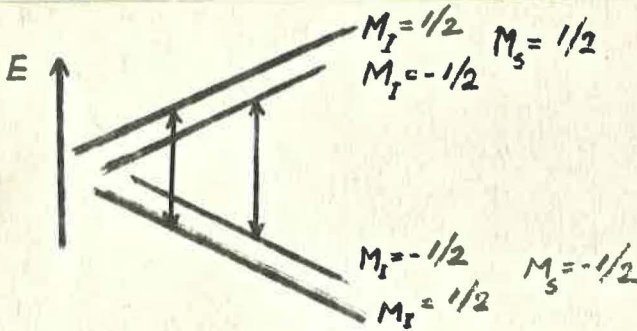
Oda sıcaklığında $N_2/N_1 = 0.995$ gibi bir oran veriyor. Bu iki seviye arasındaki enerji farkı ise 8.6 mm lik dalga boyuna karşılık geliyor. Dikkat edilirse oda sıcaklığında $N_1 \approx N_2$ dir. Bu nedenle oda sıcaklığında duyarlılık oldukça zayıftır. Yüksek duyarlılık ancak yüksek rezonans frekansta ya da düşük sıcaklıkta çalışılarak başarılabilir. Zira $h\nu$ büyütülünce ya da T küçültülünce N_1 ve N_2 seviyeleri arasındaki popülasyon farkı büyük soğurmaya sebebiyet verecek yönde değişime uğrar.

Rezonans haline karşılık gelen radyasyon soğurması sürekli ise, üst seviyedeki elektronların enerjisinde kayıplara yol açacak ve onları tekrar en alt enerji seviyesine döndürecek diğer mekanizmaların harekete geçmesi zorunludur. "Relaksasyon" süreç olarak isimlendirilen bu mekanizmalar, $h\nu$ enerjisinin etkileşimler yoluyla başka sistemlere aktarılması esasına dayanırlar. Eğer bu böyle olmasaydı, temel seviyede enerji yutan elektronların büyük kısmı $N_1=N_2$ kılacak tarzda davranacak ve soğurma olmayacaktı.

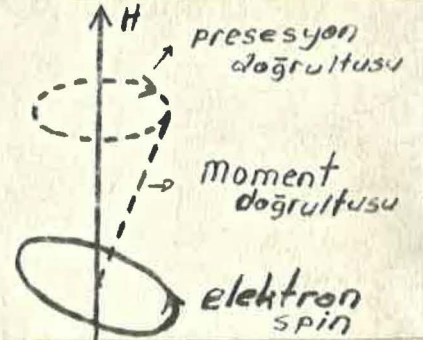
Uygulanan bir manyetik alanda enerji seviyeleşmesi Zeeman olayı olarak biliniyor(13). Zeeman yarılmasından oluşan seviyelerin sayısı ise M_S spin-kuantum sayısının değerleri ile karar altına alınıyor. $M_S: S, S-1, \dots, -S$ ye dek giden $(2S + 1)$ değere sahiptir. Pauli dışınlama prensibine göre, $\Delta M_S = \pm 1$ olan spin enerji seviyeleri arasında geçişler olanaklıdır. Örnek olarak: $S=1/2$ olan en basit hali düşünelim. $M_S = -1/2, 1/2$ değerlerini alabilceğinden $\Delta M_S = \pm 1$ eşitliği mümkündür. O halde bu iki seviye arasında geçişler vardır.

Şimdiye kadar yazılanlar sadece elektron spini ile ilgilidir. Oysa ki spinli elektronun yörüngesi bir çekirdeği kuşatmaktadır. Bu çekirdek ise ayrı bir magnetik moment ve spine sahiptir. Bu nedenledir ki çekirdekle elektron arasında da etkileşim doğabilir ve aşırı ince yapı dolayısı ile elektronun enerji seviyeleri küçük bir miktar yarılabılır. Bu etkileşimin büyüklüğü nümune için kullanılan çözeltiliye, nümunenin fazına ve nümunenin muhtevasında ki atom tipi gibi faktörlere sağıdır. Örnek olarak, çekirdeğinde bir tek proton bulunan hidrojen atomunu seçelim. Proton spini de elektron spini gibi uygulanan magnetik alana ya paralel ya da anti paraleldir. Proton spininin paralel ve anti paralel durumlarında elektronla etkileşen magnetik alanın farklı değerleri olacaktır. Bu nedenle $\mp 1/2$ durumlarına karşılık gelen seviyeler nükleer spinler vasıtası ile Şekil.3 de görüldüğü gibi tekrardan $+1/2$ ve $-1/2$ seviyelerine yarılmaktadırlar. Bu nükleer seviyeler arasındaki izinli geçişler $\Delta M_I = 0$ kuralı ile belirlidir. Eğer çekirdek I spinine sahip ise, uygulanan magnetik alanda $(2I+1)$ olanaklı yönelim vardır(2).

Spiner hareket yapan elektronun çekirdek etrafında yörüngesel harekete de sahip olduğu yukarıda bildirilmişti. Bu sistemi kararlı bir magnetik alana yerleştirerek inceleyelim. Küçük bir magnetik dipol gibi davranan elektron, kendisini magnetik alan ile aynı doğrultuya döndürmeye eğilimli bir moment oluşturursa da elektronun spini çekirdek etrafında yörüngesel momentuma sahip olduğu için bu tam mümkün olamaz. Spiner hareket yapan elektronun ekseni, magnetik alanın ekseni etrafında Şekil.4 de görüldüğü gibi presesyon hareketi yapar.



Şekil.3. Zeeman seviyelerinin aşırı ince yarılmaları.



Şekil.4. Magnetik alanda bir elektronun presesyonu.

Presesyon hareketinin frekansını hesaplayalım: Sistemin toplam açısal momentumunun H eksenini ile yaptığı θ açısı her zaman sabit kalır, Δt gibi kısa bir süre sonunda J toplam açısal momentumu J' olunca (Şekil.5), açısal momentum değişim miktarı da ΔJ olur. Presesyonun hızına w_0 diyelim. Şekil.5 den izleneceği gibi toplam açısal momentum artımı $\Delta J = J \cdot \sin\theta \cdot w_0 \cdot t$ olarak yazılabilir. Momentin değeri için de

$$\tau = \Delta J / \Delta t = w_0 J \sin\theta \quad \text{ve} \quad \tau = \mu H \sin\theta$$

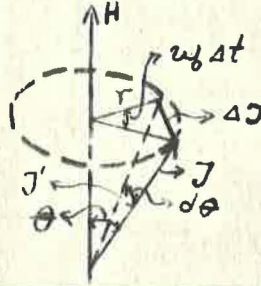
denklemlerini bilmekteyiz. Bu iki ifadeyi eşitlersek $\mu H \sin\theta = w_0 J \sin\theta$ yazılır ve gerekli kısaltmalardan sonra $w_0 = (\mu/J) \cdot H$ sonucu elde edilir. (μ/J) oranını γ ile gösterilmekte olup(2), $g \beta / \hbar$ 'a eşittir. Bu durumda

$$w_0 = (g \beta / \hbar) \cdot H \quad (10)$$

ifadesi yazılır. Bu denklem düzenlenerek

$$h w_0 = g \beta H \quad (11)$$

durumuna getirilir. Burada g değeri: Toplam açısal momentuma, elektronun spin ve yörüngesel hareketinin katkısının bir ölçüsü nazarı ile bakılabilir.



Şekil.5. Mağnetik alanda toplam açısal momentumun presesyonu.

İncelenen her elektron kendi bağlı bulunduğu atoma, bir mağnetik moment bağlar. Bununla beraber, kapalı bir kabuktaki elektronların spin ve açısal momentumları birbirlerini yok ederek sıfır bileşke oluştururlar. Bu durumda kabukta mevcut elektronların spin ve açısal momentumları çiftleşir. Bu atomların oluşturduğu madde diamagnetik olup EPR deneylerine uygun değildir. Eğer kabuk dolmamışsa ve çiftlenmemiş bir elektron ihtiva ediyorsa bu tip atomlar paramagnetiktir ve EPR deneyleri için elverişlidir. Yukarıdaki açıklamaların ışığı altında EPR olayının kısa açıklamasını şöylece anlatabiliriz:

Söz konusu mağnetik dipollerden birini düzgün H_0 alanına yerleştirirsek mağnetik moment vektörü, (11) denkleminde gösterilen ω_p frekansı ile H_0 in eksenini etrafında presesyon hareketi yapar. Bu presesyon ile aynı faz ve aynı frekanslı dairesel polarize titreşimli ikinci bir mağnetik alanı, H_0 'a dik gelecek tarzda nümüneye tatbik edersek, nümündeki mağnetik dipol bu yeni alandan enerji soğuracak ve H_0 'a nisbetle mağnetik dipolün doğrultusu doğişecek. Mağnetik sistem ile titreşim alanı arasında enerji alişverişini mümkün kalan frekans değeri, rezonans frekansı olarak isimlendirilmektedir(16).

1.2. Mağnetik Alınganlık.

Gramında N_0 çiftlenmemiş elektron (veya mağnetik atom) bulunan ve mutlak sıcaklığı T olan bir nümuneyi H şiddetinde bir mağnetik alana yerleştirelim(17). Bu mağnetik atomların spin değerlerinin ise 1/2 olduğunu kabullenelim. Nümünede bir spin düşünelim, ve bu spinin komşu spinlerle etkileşimini çok zayıf kabul edelim. Bu durumda diğer spinler, göz önüne alınan spin için ısı haznesi gibi davranırlar. Söz konusu spinin iki durumu olacaktır: Mağnetik alana paralel olduğu durum (+) ve anti paralel olduğu durum (-).

Spinin bu durumlardan birinde bulunma olasılığı "Kanonik dağılım" denkleminden çıkarılır. (+) durumunda bulunma olasılığı P_+ ve (-) durumunda bulunma olasılığı P_- olarak isimlendirilirse bunların nicel değerleri:

$$P_+ = C e^{+\frac{\mu H}{kT}} \quad , \quad P_- = C e^{-\frac{\mu H}{kT}} \quad (12)$$

olacaktır. $P_+ + P_- = 1$ olacağı için C sabitinin değerleri:

$$C = \frac{1}{e^{-\mu H/kT} + e^{+\mu H/kT}} \quad (13)$$

bulunur. (12) denkleminden çıkan sonuç spinin alana paralel olduğu (+) duruma ait olasılığın, alana anti paralel olduğu (-) duruma ait olasılığtan daha büyük olduğu gerçeğidir. Bu demektir ki ortalama mağnetik moment alan yönündedir ve bunun değerini \bar{M} ile gösterelim. Mağnetik momentin alana paralel olduğu durum M_+ ve alana anti paralel olduğu durum M_- olarak nitelenirse,

$$\bar{M} = P_+ M_+ + P_- M_- = M \frac{e^{+\mu H/kT} - e^{-\mu H/kT}}{e^{+\mu H/kT} + e^{-\mu H/kT}} \quad (14)$$

denklemini ile ifade edilebilir. Diğer yandan N_0 tane spin mevcudiyeti dolayısı

ile nümününin ortalama M mağnetik momenti $M = \bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2 + \dots + \bar{\mu}_{N_0}$ yazılır. Bu sistem-
ler zayıf etkileştiklerinden, $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = \bar{\mu}_3 = \dots = \bar{\mu}_{N_0}$ alınabilir. Buna göre

$$M = N_0 \bar{\mu} \quad (15)$$

yazılacaktır. $\bar{\mu}$ nin (14) denklemi ile hesaplanan değeri (15) denkleminde ye-
rine konunca sistemin ortalama mağnetik momenti

$$M = N_0 \mu \frac{e^w - e^{-w}}{e^w + e^{-w}}, \quad w = \mu H / kT$$

olarak yazılır. Bu ifadeyi açarak:

$$M = N_0 \mu \frac{(1+w+\dots) - (1-w+\dots)}{(1+w+\dots) + (1-w+\dots)} \quad (16)$$

denklemini buluruz. $w \ll 1$ kabul edilip, w^2 li terimler ihmal edilirse

$$M = N_0 \mu w \quad (17)$$

sonucuna varılır.

Bir maddenin alinganlığı, o maddenin mağnetik momentinin ortalama değeri-
nin maddeye uygulanan alana bölümü olarak tariflenir(2). Bu nedenle $\mu H \ll kT$
koşulu altında nümününin gramı başına alinganlık

$$\chi = M/H = (1/4kT) \cdot g^2 N_0 \mu^2 \quad (18)$$

olarak yazılır.

1.3. g-Faktör.

Toplam yörüngesel açısal momentumu L ve toplam spin vektörü S olan bir sis-
temin toplam açısal momentumu $J = L + S$ dir. L ve S vektörleri birbirlerine et-
kiyerek ve birbirlerine göre yönelimlerini koruyarak bileşmeleri J etrafında
presosyon hareketi yaparlar.

L ve S ile M_L ve M_S arasındaki ilişkiyi Şekil.6 da görüldüğü gibi şemati-
ze ederek(21) ve M_L ile M_S mağnetik momentlerin x,y doğrultusunda bileşenle-
rine ayırarak, toplam mağnetik dipolün y doğrultusundaki M_J bileşeni için

$$M_J = M_{Ly} + M_{Sy} \quad (19)$$

denklemini bulunur.

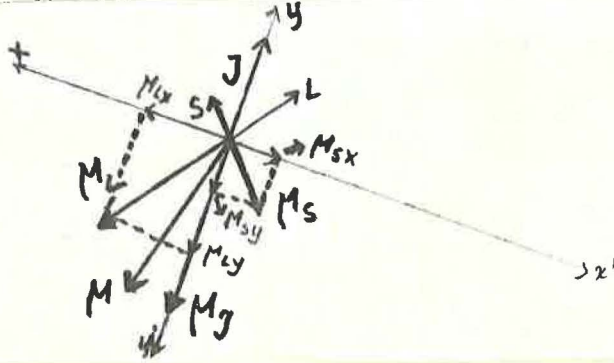
(19) denklemindeki M_{Ly} ve M_{Sy} için Şekil.6 dan çıkarılan

$$M_{Ly} = M_L \cos(L, J) \quad ; \quad M_{Sy} = M_S \cos(S, J) \quad (20)$$

bağıntılarından yararlanılarak M_J magnetik dipol momentini,

$$M_J = M_L \cos(L, J) + M_S \cos(S, J) \quad (21)$$

şeklindedir yazılır.



Şekil.6. Magnetik moment vektörleri ile açısal momentum vektörleri arasındaki bağılılığı gösteren çizim.

S, L, J vektörleri üzerine kurulan üçgenlere kosinüs teoremi uygulanarak

$$\cos(L, J) = \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2\sqrt{L(L+1)} \cdot \sqrt{J(J+1)}} \quad ; \quad \cos(S, J) = \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2\sqrt{S(S+1)} \cdot \sqrt{J(J+1)}}$$

bağıntıları bulunur. Bu bağıntılar (21) denkleminde yerine konulup gerekli kısaltmalar yapıldıktan sonra,

$$M_J = (eh/4\pi mc) \cdot \sqrt{J(J+1)} \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

yazılır. Bu ifadenin köşeli parantez içinde kalan kısmı Landé g olarak isimlendirilir(21). Böylelikle Landé g-faktör

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (22)$$

olarak hesaplanır.

Serbest spin için $g=2.0232$ ise de deneyler g değerinin serbest spin değerinden farklı olduğunu, kristal ekseni ile magnetik alan arasındaki açıya bağlı bulunduğunu göstermiştir(25). Serbest spin değerinden sapmaya, elektronun yörünge ve spin magnetik momentleri arasındaki çiftlenme sebep olmaktadır. Spin-yörünge çiftlenmesi hamiltoniyenden hesaplanabilen bir yekun kadar enerji seviyelerini değiştiriyor.

Serbest radikallerle ilgili spin hamiltoniyeninde kullanılan g değeri simetrik bir tensördür. Kristaldaki sabit eksen konumuna nisbetle magnetik alan $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$ doğrultu kosinüslerine sahip kabul edilirse, g değerinin karesi,

$$g^2 = \sum_{i,j=1}^3 A_{ij} l_i l_j \quad (A_{ij}=A_{ji}) \quad (23)$$

ifadesi ile verilir. Bu denklemdaki A_{ij} referans eksenlerinin seçimi üzerine bağlı bulunur. Uygun bir eksen seçimi ile A matrisi diagonalize edilebilir. Bu taktirde g nin elemanları g_1, g_2, g_3 olarak yazılırsa (23) ifadesi,

$$g^2 = g_1^2 l_1^2 + g_2^2 l_2^2 + g_3^2 l_3^2 \quad (24)$$

tarzında basitleştirilebilir. g değerinin serbest spin değerinden sapma miktarı

$$g - g_0 = \frac{\lambda}{\Delta} \quad (25)$$

denklemleri ile verilir. Burada g_0 : Serbest spin değeri, λ : Spin-yörünge kuplajı, Δ ise spin-yörünge kuplajının temel ve uyarılmış seviyeler arasında oluşturduğu enerji farkıdır. Bazı durumlarda g değeri aksiyel simetriye sahiptir. Bu durumda $g_1 = g_2 = g_{\perp}$ ve $g_3 = g_{\parallel}$ yazılarak (24) denklemi,

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (26)$$

formuna indirgenir.

1.4. Spin Hamiltoniyeni.

Spin Hamiltoniyeni 1951 yılında Abragam ve Pryce tarafından geliştirilen genel hamiltoniyenin özel bir bölümünü teşkil eder.

Önce bir serbest atomun tam hamiltoniyenini düşünelim. Bu hamiltoniyen sistemin toplam enerjisini gösteren bir operatör olup bileşenlerini teker teker ele almada yarar vardır:

Serbest iyonun spininden bağımsız olan hamiltoniyeni \mathcal{H}_1 ile gösterilmektedir. Kinetik ve relatif potansiyel enerji kısımlarından ibaret olan bu terim

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i=1}^3 (P_i^2/2m_0 - Ze^2/r_i) + \sum_{i < j} e^2/r_{ik} \quad (27)$$

olarak yazılır. Burada P_i : Lineer momentumu, Z : Atomdaki elektronların sayısını, r_i : elektronların çekirdeğe olan uzaklığını göstermektedir.

Komşu atomların elektrostatik alanından doğan ve kristal alanı olarak isim-

İndirilen bir diğer potansiyel enerji terimi de \mathcal{H}_2 operatörü ile temsil edilir. Bu terim tek kristallerin incelenmesinde önemli rol oynar.

Spin ile yörünge arasındaki çiftlenmeden ileri gelen enerji operatörü de

\mathcal{H}_3 ile gösterilip değeri

$$\mathcal{H}_3 = \lambda L \cdot S \quad (28)$$

bağıntısı ile verilir.

Paramagnetizme karşılık gelen ve Zeeman terimi adını alan \mathcal{H}_4 operatörü

$$\mathcal{H}_4 = 2\beta H_z \left(\frac{L_z + S_z}{2} \right) \quad (29)$$

olarak yazılır. Serbest radikaller için yörüngesel açısal momentumun beklenen değeri sıfır olduğundan (29) denklemini

$$\mathcal{H}_5 = 2\beta H \cdot S \quad (30)$$

durumuna indirgenir.

Mn^{++} , Cr^{++} ve Cr^{+++} gibi bazı metal iyonu gruplarında değer taşıyan ve elektronların kendi aralarındaki magnetik etkileşimlerinden doğan oldukça küçük bir \mathcal{H}_5 enerji operatörü de mevcuttur.

Nükleer spinlerle etkileşim nedeni ile oluşan enerji terimi \mathcal{H}_6 ile gösterilir. \mathcal{H}_6 terimi iki sebepten doğar:

a) Elektron spini ile çekirdeğin magnetik spini arasındaki magnetik etkileşim, \mathcal{H}_{6a} ile gösterilen bu etkileşimin ifadesi

$$\mathcal{H}_{6a} = g g_N \beta \beta_N \left(\frac{S \cdot I}{r^3} - \frac{3(S \cdot r)(I \cdot r)}{r^5} \right) - \frac{8\pi}{3} S \cdot I \delta(r) \quad (31)$$

denkleminde özetlenebilir. Burada g ve g_N : Elektronik ve nükleer g değerleridir, β ve β_N : Elektronik ve nükleer magnetik momentlerdir, r ise çekirdek ile elektron arasındaki mesafedir.

b) Çekirdeği kuşatan elektron bulutu, çekirdekte bir elektrik alan gradienti oluşturur. Bu alan gradienti ile çekirdeğin nükleer quadrapol momenti arasındaki elektriksel etkileşimin enerjisi, Q nükleer quadrapol momenti göstermek üzere,

$$\mathcal{H}_{6b} = \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \left[\frac{I(I+1)}{r^3} - \frac{3(r \cdot I)^2}{r^5} \right] \quad (32)$$

(31) denklemindeki birinci ve ikinci terimler r 'nin kuvvetlerine bağlı olduklarından açıkça anizotropiktirler. Ve tek kristal incelemelerinde büyük önem taşırlar. Ancak $(8\pi/3)g g_N \beta \beta_N I \cdot S \delta(r)$ olarak yazılan ve Fermi veya kontak in-

ce yapı etkileşim terimi olarak isimlendirilen üçüncü kısım ise AIS tarzında basitleştirilir. Serbest radikal için ince yapı etkileşim terimi \sum AIS olarak yazılır. Böylece serbest radikal durumunda sistemin hamiltoniyeni

$$H_3 = g \beta H_0 S + A I_0 S \quad (33)$$

denklemleri ile belirtilir.

Ayrıca nükleer katkıyı ifade eden H_7 terimi ile diamagnetizme karşılık gelen H_8 terimi de,

$$\begin{aligned} H_7 &= \sum g_N \beta_N H_0 I \\ H_8 &= (e^2/8m_0c^2) \sum (HXr_i)^2 \end{aligned} \quad (34)$$

denklemleri ile ifade edilirler.

1.5. İzotropik Aşırı İnce (Hyper fine) Etkileşim.

Serbest radikal araştırmalarında, sistemin enerji seviyelerini bulmak için (33) denklemini kullanırız. Bu denklemin Fermi terimi olarak isimlendirilen ikinci terimi r'nin kuvvetlerine bağlı bulunmayıp izotropik aşırı ince etkileşimi temsil etmektedir. H alanını Z eksenine doğrultusunda seçip, hamiltoniyenin birinci mertebeye pertürbasyonunu hesaplırsak (5), sistemin E_S enerji seviyeleri

$$E_S = g \beta H M_S + A M_I M_S \quad (35)$$

olarak bulunur. Bu denklem tanzim edilirse

$$E_S = g \beta \left(H + \frac{A M_I}{M_S} \right) M_S \quad (36)$$

durumuna girer. Bu demektir ki aşırı ince etkileşim, H alanına $A M_I / M_S$ gibi yeni bir alan katkısı getiriyor. $I=1/2$ örneğini düşünelim: Bu durumda çiftlenmemiş elektronların yarısı $H - A/2M_S$, diğer yarısı ise $H + A/2M_S$ alan değerlerinde rezonansa gireceklerdir. Bu ise serbest spin durumundaki soğurma çizgisinin eşit oranda bölünmesi demektir. Genel olarak, I spin değerli bir çekirdek ile etkileşime giren elektronun soğurma eğrisi, eşit oranlı $2I+1$ yeni eğriye bölünecektir.

1.6. Anizotropik Aşırı İnce Etkileşim.

(31) denkleminin birinci ve ikinci terimleri iki magnetik dipol arasındaki klasik etkileşimden doğarlar. Bunlar r'nin kuvvetlerine bağlı bulunup anizotropiktirler ve ekseriya dipolar aşırı ince etkileşim terimleri adını alırlar. Bu iki terimden ibaret denklemin birinci mertebeye pertürbasyonu alınarak(25),

anizotropik aşırı ince enerjisi için,

$$E_{\text{anizo.}} = g \beta \gamma \cdot M_{\text{IMS}} \left\langle \frac{1-3\cos^2\alpha}{r^3} \right\rangle_{\text{ort.}} (1-3\cos^2\theta) \quad (37)$$

ifadesi bulunur. Burada r çekirdek ile çiftlenmemiş elektron arasındaki mesafeyi, α tensörün temel eksenleri ile bu çizgi arasındaki açıyı, θ ise aynı temel eksenlerle magnetik alan arasındaki açıyı göstermektedir.

Çekirdekte bir elektron yoğunluğunun varlığı söz konusu olduğunda Fermi-Kontak teriminin mevcut bulunduğunu belirtmekte yarar vardır(2). Bu nedenledir ki S-Atomik yörüngeleri izotropik yarılma, P-Atomik yörüngeleri ise anizotropik yarılma verirler.

1.7. Relaksasyon Olayları.

(11) denklemi ile ifade edilen rezonans koşulu, düşük enerji düzeyinde bulunan elektron spinine enerji uygulanarak yüksek düzeye geçirildiğini açıklar. Uyarılan elektron spinleri tekrar ilk enerji seviyelerine dönerler. Yeniden dönüş için harcanan zaman "relaksasyon zamanı" olarak tanımlanır(2).

Relaksasyon zamanı iki terim ihtiva etmektedir: 1- Çekirdekler veya diğer elektronlar tarafından bölüşülen spin enerji miktarı ile belirlenen ve T_2 ile gösterilen dipolar spin-spin relaksasyon zamanı, 2- Lattisin termal titreşimleri tarafından bölüşülen spin enerjisinin oranı ile karakterize edilen ve T_1 ile gösterilen spin-lattis relaksasyon zamanı. Spinlere verilen enerjinin, başlangıç fazlalığının 1/e değerine düşmesi için geçen zaman, spin-lattis relaksasyon zamanı olarak bilinir. T_1 ve T_2 birbirlerine

$$1/T_2 = 1/T_2' + 1/T_1 \quad (38)$$

denklemleri ile bağlanmışlardır. $T_2 = 1/g(w-w_0)_{\text{max}}$ ifadesi ile tanımlanmıştır. $g(w-w_0)$, çizgi-form (line-shape) fonksiyonudur.

a-Spin-lattis etkileşim:

İlgilendiğimiz çekirdekleri ihtiva eden sisteme spin sistemi, bu sistemin dışındaki çekirdek ve elektronlar gibi nümenin geri kalan kısmını oluşturan sisteme ise lattis sistemi adı verilir. Aşağıdaki nazariyeleri kabullenerek bu etkileşim türünün matematiksel bağıntılarını kolaylaştırmak mümkündür(2).

1- Elektron spini ile lattis arasındaki çiftlenme, iki sistemi birbirinden bağımsız düşünmemizi haklı kılacak kadar küçüktür.

2- Ayrı ayrı çekirdekler arasındaki çiftlenme, çekirdeklerin enerji seviyelerini etkilemeyecek kadar küçük olup, T_S sıcaklığında termal dengede bulunan spin sistemi için ise bu çiftlenme oldukça büyüktür.

Çekirdek, elektron ve dolayısı ile spin ihtiva eden bir nümune düşünelim. Bu nümunenin spin sistemi için $S=1/2$ olsun. Nümune alana konmadan önce sistemin enerji seviyesi E_0 olduğu halde H alanı uygulanınca bu enerji seviyeleri yarıılır. $M_S=+1/2$ için $E_0 - \beta H$, düşük enerji değeri ve $M_S=-1/2$ için $E_0 + \beta H$ üst enerji değeri oluşur. Denge durumunda üst ve alt enerji seviyelerinde bulunan elektronların sayısı sıra ile N_{2H} ve N_{1H} ile göstererek Maxwell-Boltzmann dağılımından N_{1H}/N_{2H} oranı

$$N_{1H}/N_{2H} = e^{2\beta H/kT} = 1 + 2\beta H/kT + \dots$$

hesaplanır(17). İkinci terimden yukarısı ihmal edilirse yaklaşık olarak bu oran

$$N_{1H}/N_{2H} \approx 1 + 2\beta H/kT \quad (39)$$

bulunur. Yapılan yaklaşım $20^\circ K$ ve yukarısındaki sıcaklıklar için geçerlidir.

Yine denge durumu için popülasyon farkı ΔN_H , denge olmadığında ise $\Delta N_H'$ in genel değeri ΔN olsun. Nümuneyi ilkin çok zayıf bir H alanına sokalım. Bu öylesine bir alan olsun ki nümunenin spin ve lattis sistemleri T_S sıcaklığında dengede bulunsunlar. Bu durumda alt popülasyon yine N_{1H} ve üst popülasyon N_{2H} olacaktır. Aşağıdan yukarı geçişlerle yukarıdan aşağı geçişlerin farkı bu sıcaklıkta dengelidir.

Bu nümune büyük bir magnetik alan içine konunca, denge durumu bozulur, ΔN değişerek sonuçta ΔN_H değerini alır. İlk alan uygulaması ile birlikte şiddetli H ve küçük ΔN değerlerinin ortaya çıkması, T_S değerinin büyümesine imkân hazırlar. Yani T_S sıcaklığında dengede olan nümune şiddetli H alanının etkisine maruz kalınca yoni bir takım geçişler olacak ve ΔN küçülecek. Akabinde uyarılmış seviyelerin muhtemel radyasyonları nümuneyi ısıtarak T_S sıcaklığından başka bir T sıcaklığına çıkaracak. Başlangıçta küçük değerli olan ΔN çoğalmaya hedeflenince, spin sıcaklığı da denge sıcaklığı değerine varıncaya dek azalmaya yönelir. Bu nedenle yüksek enerji seviyesinden inen elektronların sayısı, alçak enerji seviyesinden yükselen elektronların sayısından daha fazladır. Birim zamanda yukarı doğru bir geçiş ihtimaliyeti W_1 ve yine birim zaman için aşağı doğru bir geçiş ihtimaliyeti W_2 ise ΔN çoğalırken daima $W_2 > W_1$ olacaktır(2).

$W_1 \propto N_{1H}$ ve $W_2 \propto N_{2H}$ olduğunu bilmekteyiz. Orantı katsayısı W olsun. Maxwell-Boltzmann dağılımından,

$$W_1 = W e^{-E/kT_S} \quad \text{ve} \quad W_2 = W e^{+E/kT_S} \quad (40)$$

denklemleri yazılır. Üstel ifade açılıp ikinci terimden sonrası ihmal edilirse,

$$W_1 = W \left(1 - \frac{\beta H}{kT_S}\right) \quad \text{ve} \quad W_2 = W \left(1 + \frac{\beta H}{kT_S}\right) \quad (41)$$

bağıntılarını buluruz. Denge durumundan önce ΔN nin zamana göre değişimi,

$$d\Delta N/dt = d(N_1 - N_2)/dt = dN_1/dt - dN_2/dt \quad (42)$$

türevi halinde yazılabilir. (42) denklemindeki terimlerin herbirini

$$dN_1/dt = W_2 N_2 - W_1 N_1 \quad \text{ve} \quad dN_2/dt = W_1 N_1 - W_2 N_2 \quad (43)$$

şeklinde hesaplayıp (42) denkleminde yerine koyarsak,

$$d\Delta N/dt = W_2 N_2 - W_1 N_1 - (W_1 N_1 - W_2 N_2) \quad (44)$$

olur. Gerekli kısaltmalardan sonra (44) ifadesi

$$d\Delta N/dt = 2(W_2 N_2 - W_1 N_1) \quad (45)$$

durumunda basitleşir. ΔN_H için,

$$\Delta N_H = N_{1H} - N_{2H} \quad (46)$$

ifadesini yazalım. (45) ve (46) denklemlerini birleştirerek ve gerekli sadeleştirmeleri yaparak ΔN 'in zamana göre değişimini,

$$d\Delta N/dt = 2W \left[-(N_1 - N_2) + \left(\beta H / kT_S \cdot (N_{1H} + N_{2H}) \right) \right] \quad (47)$$

haline sokmak olanaklıdır. (39) denkleminin uygun bir tanzimi ile de

$$\beta H / kT_S = \frac{N_{1H} - N_{2H}}{2N_H} \quad (48)$$

olarak hesaplanır. $\beta H / kT_S$ nin (48) denkleminde verilen değeri (47) denkleminde kullanılarak ve $N_{1H} + N_{2H} \approx 2N_H$ yaklaşımı yapılarak, ΔN_H 'in zamana göre değişimi

$$d\Delta N/dt = 2W(\Delta N_H - \Delta N) \quad (49)$$

şekline sokulur. (49) denklemini çözerek ΔN popülasyon farkının denge durumu dışında nasıl değiştiğini saptamak olanaklıdır. Bu itibarla $d\Delta N_H/dt = 0$ olduğunu göz önünde tutarak (49) denklemini,

$$\frac{d(\Delta N_H - \Delta N)}{dt} = -2W(\Delta N_H - \Delta N) \quad (50)$$

durumuna sokabiliriz. (50) denkleminin çözümü ise

$$\Delta N_H - \Delta N = (\Delta N_H - \Delta N_0) e^{-2Wt} \quad (51)$$

şeklinde olacaktır. Buradaki ΔN_0 , $t=0$ anındaki zayıf alanda ΔN 'in başlangıç değeridir. (51) ifadesi düzenlenerek

$$\Delta N = \Delta N_H - (\Delta N_H - \Delta N_0) e^{-2Wt} \quad (52)$$

denklemini elde edilir. Relaksasyon zamanını kolay hesaplamak için (52) denklemini de

$$A = A_0 e^{-2Wt} \quad (53)$$

şeklinde sadeleştirebiliriz. Buradaki $A_0 = \Delta N_H - \Delta N_0$ ve $A = \Delta N_H - \Delta N$ olarak sadeleştirilmiştir. A 'nın A_0/e 'ye düşmesi için geçen T_1 zamanı, spin-lattis relaksasyon zamanını göstermekte olup bunun (53) denkleminde hesaplanan değeri,

$$T_1 = 1/2W \quad (54)$$

dir.

b- Spin-spin Relaksasyon:

Spin ve lattis sistemlerinin her ikisinin de bir H alanında dengede olduğunu farz edelim. H alanına dik olarak bir radyofrekans h_1 alanını nümuncye tatbik edersok (49) denklemini yeni bir terim ilavesi ile

$$d\Delta N/dt = 2W(\Delta N_H - \Delta N) - 2W_h \Delta N \quad (55)$$

denklemini haline girer. Buradaki W_h : Küçük h_1 radyofrekans alanının varlığında, zaman birimi başına bir geçiş olasılığıdır.

h_1 radyofrekans alanında ΔN in denge değeri ΔN_h olsun. Denge durumunda (55) denklemini sıfıra eşitlenerek,

$$\Delta N_h / \Delta N_H = 1/(1+2W_h T_1) \quad (56)$$

bağıntısı elde edilir. Radyasyon teorisi yardımı ile $2W_h = 1/4 \pi \gamma^2 g(w-w_0) h_1^2$ olduğu bulunabilir(2). Ayrıca rezonans frekansında da $g(w-w_0) = g(w_0)_{\max} = T_2/\pi$ olur. Bu sonuçlar (56) denkleminde yerine konunca

$$\Delta N_h / \Delta N_H = 1/(1 + \frac{1}{4} \gamma^2 h_1^2 T_1 T_2) = Z \quad (57)$$

durumuna girer. Buradaki Z 'ye saturasyon faktörü adı verilir.

II. DENEY TEKNİĞİ

2.1. EPR Spektrometreleri,

EPR ölçümleri spektrometro tipi ile yakından ilgili olup çizgi genişliği, aşırı ince yarılma ve duyarlılık doğrudan doğruya frekansa bağlıdır.

EPR spektrometrelerinin bir kısmı 9GHz frekansta çalışırlar (X-band tip). Bu tiplerde kullanılan elektromagnetik dalganın dalga boyu 3 cm kadardır. Ayrıca 23 GHz de gelişen bir tip ile 36 GHz frekansta çalışan başka bir tip de mevcuttur.

Herhangibir EPR spektrometresi için nümunenin kompleks magnetik alinganlığındaki küçük değişimleri detekte etme yeteneği büyük önem taşır. Eğer nümune rezonant kavite içine yerleştirilmiş ise bu taktirde rezonans esnasında kompleks magnetik alinganlıkta meydana gelecek değişme, kavitenin yansıtma veya geğirgenlik katsayısının değişimine sebebiyet verecektir. Problem, bu değişmeyi kumanda ederek deteksiyon yapmaktan ibarettir. Farklı bir çok deteksiyon yöntemi mevcut olup, bunların önemlileri şunlardır:

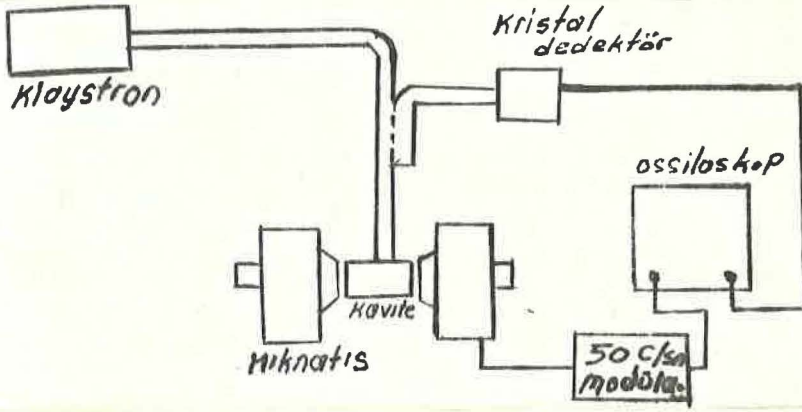
2.2. Kristal Video Deteksiyon.

En basit model EPR spektrometreleri mikrodalga kaynağı, kavite ve nümune hücreleri, detektörden oluşur. Kavite bir magnetik kutupları arasına yerleştirilmiştir. Rezonans koşulu üzerinden geğebilmek için ya magnetik alanı ya da mikrodalga frekansını taramalıyız. Genel olarak, mikrodalga bileşenleri zayıf bir dar bant verdiği için mikrodalga frekansı sabit tutmak ve magnetik alanı taramak daha kolay olmaktadır. Bu işi başarabilmek için magnetik alanı rezonans koşulu civarında 50 c/sn frekansta modüle etmek gereklidir. Sinyalin gözlenmesi kristal detektörden elde edilecek çıkışın ossiloskoba gönderilmesi ile mümkün olur. Ancak çıkışı alan ossiloskobun zaman bazının 50 c/sn ye ayarlanmasında zaruret vardır.

Bu sistemin en basit ilaveleri şunlardır: 1- Çalışma noktasının mikrodalga frekansını hesaplamaya yarayan wave meter. 2- Nümune hücrelerinden ya da kaviteden geriye yansıyan gücü koruyabilmek için klystrondan sonra bir izolator.

Nümunce hücrelerinin geçirgen hücreler olduğunu düşünelim. Bu durumda güç hücre içine veya nümunce ile bağlantılı kavite içine kuple olacak ve kaviteye bağlanmış olan kristal detektör, bu enerji soğurmasını detekte edecektir.

Nümunce hücreleri olarak yansıtıcı hücreler de kullanılabilir. Teorik olarak yapılan hesaplarda geçirgen kavitenin duyarlılığı, yansıtıcı kavite- nin duyarlılığının yarısından daha azdır(2). Bu nedondendir ki Şekil.7 de gö- rülen yansıtıcı kaviteyi kullanmak daha elverişlidir.



Şekil.7. Bir refleksiyon kavite kullanarak basit kristal video deteksiyon.

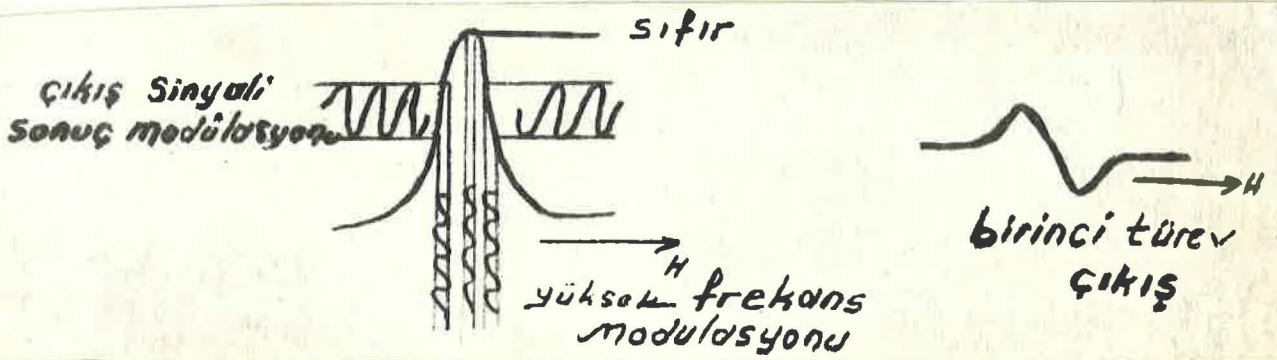
Nümunce üzerine gönderilen mikrodalga alanından büyük soğurma alabilmek için, bu alanın oldukça büyük tutulmasında zaruret vardır. Bu işlemi başarma- nın en kolay yolu nümunce hücreleri yerine mikrodalga kavite kullanmaktır. Ka- vite nümunce tarafından depolanan mikrodalga enerjisiyi büyütür. Nümunce ise ka- vite içinde maksimum H alanı içerisine yerleştirilir. Böyle bir deteksiyon sistemi ile elde edilen deteksiyon çıkışı ossiloskop üzerinde soğurma eğrisi olarak görülür.

Yansıtıcı kavite kullanıldığında, mikrodalga enerjisi önce kaviteye kup- le edilir. Enerjinin bir miktarı yansıma yapar. Yansıyan enerjisiyi bir takım sistemler yardımı ile kontrol altına almak olanaklıdır.

Kristal video sistemin başlıca avantajı, oldukça basit bir sistem olması ve soğurma ya da dispersiyon eğrilerini ossiloskop üzerinde doğrudan doğruya gösterebilmesidir. Sistemin duyarlılığı arzulanan seviyede değildir. Kristal

detektörden elde edilen gürültü, duyarlılık için limit faktör olmaktadır. Kristalden çıkan gürültü, deteksiyon frekansının tersi ile orantılı olup, yüksek deteksiyon frekansta çalışılarak engellenebilir.

Yüksek frekans modülasyonu yapılarak detektördeki gürültü azaltılabilir, ancak aynı anda rezonans koşulu üzerinden yavaş tarama yapmak uygun olur. Büyük bir genlik taraması üzerine, 100 Kc/sn civarında bir yüksek frekansta manyetik alan modüle etmek pratik olmadığından, küçük bir genlik taraması kullanılmak ve rezonans koşulu civarında yavaş tarama yapmak uygundur. Şekil.8 de böyle bir sistemden elde edilen birinci türev çıkış eğrisi görülüyor.



Şekil.8. Yüksek frekans modülasyonunun genliği çizgi genişliğine göre küçük olduğunda elde edilen birinci türev çıkış.

Yüksek frekans modülasyonu kullanıldığı takdirde daha iyi bir duyarlılık arzulanırsa, faz duyarlı detektör ilave etmek gerekli olur. "Homodyne deteksiyon" olarak isimlendirilen bu teknik, yüksek frekansta manyetik alan deteksiyonu gerektiriyor. Keza bu teknikte rezonans koşulu üzerinden yavaşça tarama sistemi de mevcut olup tarama süresi saniyelerden saatlere dek sürebilir.

Bu iki deteksiyon tekniğinin dışında süper heterodin deteksiyon sistemi olarak isimlendirilen bir teknik de mevcuttur.

2.3. Kavite.

EPR tekniğinin kullanılmasından bu yana rezonant kavite türleri üzerinde çeşitli tartışmalar olmuştur. Muhtelif kavite türleri düşünülmüş ve talep edilmiştir. Bu talep ve tartışmalar henüz devam etmekle beraber, iyi bir kavitede aranılan koşulları şöyle sıralamak mümkündür(2).

- Kavite yüksek Q değerli olmalı.
- Kavite yüksek frekans modülasyonu uygulaması için elverişli bulunmalı.

- c) Nümunenin rahatlıkla yerleştirilip çıkartılmasına uygun düğmeli.
- d) Yüksek ve alçak sıcaklık incelemelerine elverişli olmalı.
- e) Kavitenin şekli magnet aralığına uygun olmalı.

Bu faktörlerin her birini detaylı olarak incelemek mümkündür. Önce kavite içindeki elektromagnetik dalğanın modlarından bahsedelim(1).

Kavite modları m,n ve p gibi üç alt indisle türlendirilir. Dikdörtgen bir kavite için m, alan maksimasının sayısını işaretler yani kavitenin dar yüzeyi boyunca yarım dalga uzunluk değişimlerinin sayısını gösterir. n, geniş yüzey boyunca olan alan maksimasının sayısını gösterir. p ise kavitenin uzunluğu boyunca yarım dalga uzunluğunun değişimlerinin sayısını işaretler. E dalgası, bir çapraz (transvers) magnetik dalgayı ve H dalgası da bir çapraz elektrik dalgayı işaretler. Örneğin, H_{012} bir H modunu işaretliyor. Bu mod (TE) tarzında da gösterilebilir.

Bir kavitenin Q değeri:

Bir kavitenin Q faktörü tanım olarak

$$Q = 2\pi \frac{\text{depolanan enerji}}{\text{periyot başına enerji kaybı}} \quad (58)$$

ifadesi ile verilir(1). Enerji kaybının sadece kavite duvarlarında meydana geldiğini kabullenerek (58) denklemini

$$Q = \frac{2 \int_V H^2 dV}{\delta \int_S H_S^2 dS} \quad (59)$$

matematiksel durumuna getirilir. Bu denklemdaki H_S , magnetik alanın metal yüzeydeki değerinin kare ortalamasının karekök büyüklüğüdür. H ise magnetik alanın herhangi bir noktadaki kare ortalamasının kare köküdür. Elektromagnetik dalğanın genliğinin, orijinal genliğinin $1/e$ 'sine düştüğü derinlik ise δ ile gösterilmiştir. S kavitenin yüzeyinin alanını V ise kavitenin hacmini göstermektedir.

Bir çok durumlarda H_S nin yüzey değişimlerinin ve H'nin uzay değişimleri nin, hacim ve yüzey entegralleri üzerine aynı etkiye buldukları düşünülerek Q_0 için yaklaşık bir değer bulunabilir. Bu yaklaşım (59) denklemine uygulanınca

$$Q_0 = (2V)/\delta S \quad (60)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuç silindirik kavitenin E_{010} modları için pek yararlıdır.

Bu bilgilerden sonra çeşitli Q -faktörlerini birbirinden ayarabiliriz. Değişik Q -faktörlerinin tanımları şöyledir:

Q_0 : Yüklenmemiş Q değerini göstermekte olup, paramagnetik kayıp yokluğunda sadece kavitenin duvarlarında meydana gelen kayıpları ilgilendirir.

Q_x : Dış Q değerini ifade eder ve kavitenin dışına sızan güç varlığı nedeni ile ortaya atılır.

Q_L : Gerek kavite dışına sızan güç kaybı ve gerekse kavitede oluşan güç kaybı göz önüne alınarak tanımlanır.

Bu üç Q değeri arasında

$$1/Q_L = 1/Q_0 + 1/Q_x \quad (61)$$

bağıntısı mevcuttur.

Paramagnetik nümunedeki EPR soğurması fazladan güç kaybına sebep olabilir. Eğer V_s hacimli nümune, H_1 mikrodalga alan bölgesinde ve V hacimli kavitede yerleştirilirse; ve paramagnetik kayıp yokluğunda kavitede P_1 gücü israf edilmişse bu taktirde Q_L için

$$Q_L = \frac{(1/8\pi)w \int_V H_1^2 dV}{P_1 + (1/2)w \int_{V_s} H_1^2 \chi'' dV_s} \quad (62)$$

denklemini yazılır(2). Nümuneden ileri gelen soğurma küçükse (62) denklemini

$$Q_L = Q_0 \left(1 - \frac{4\pi \int_{V_s} H_1^2 \chi'' dV_s}{\int_V H_1^2 dV} Q_0 \right) \quad (63)$$

tarzına sokulabilir. Buradaki

$$Q_0 = \frac{(w/8\pi) \int_V H_1^2 dV}{P_1} \quad (64)$$

kadardır. (63) denklemini daha da sadeleştirmek olanaklıdır. Bu iş için dalga faktörünün tanımını kullanırsak

$$Q_L = Q_0 (1 - 4\pi \chi'' \eta Q_0) \quad (65)$$

durumunda sadeleşir. Buradaki η , dolgu faktörü ismini almakta olup, nümune ve kavitedeki alan dağılımının bir fonksiyonudur. Denklem.65'den paramagnetik soğurma nedeni ile Q_L 'nin değişimi

$$\Delta Q_L = 4\pi \chi'' \eta Q_0^2 \quad (66)$$

olarak yazılır. Paramagnetik nümunenin hacmi başına soğurulan ortalama güç ise

$$P_0 = (1/2) \omega H_1^2 \chi'' \quad (67)$$

şeklindedir.

2.4. EM-500 EPR Spektrometresi.

Araştırmalarda kullandığımız VARIAN EM-500 model EPR spektrometresinin prensip şeması Şekil.9 da gösterilmiştir. Bu spektrometrenin kavitesinden rezonans bilgisi elde etmek için nümuneye dört farklı alan uygulanır. Söz konusu alanlar şunlardır:

- 1) Z doğrultusunda uygulanan H_0 polarize manyetik alanı,
- 2) Yine Z doğrultusunda uygulanan d-c tarama alanı. Bu alan manyetik sarımlardaki akım değişimi nedeni ile oluşur,
- 3) Y doğrultusunda uygulanan ve nümune de geçiş oluşumuna vesile olan X-band mikrodalga alanı. Bu alan gunn diod osilatör vasıtası ile üretilir ve mikrodalga kavite içinde tesis edilir.
- 4) Yine Z doğrultusunda oluşturulan 100 KHz modülasyon alanı. Bu alan kavitenin duvarları üzerine yerleştirilmiş a-c modülasyon sarımlarında üretilir.

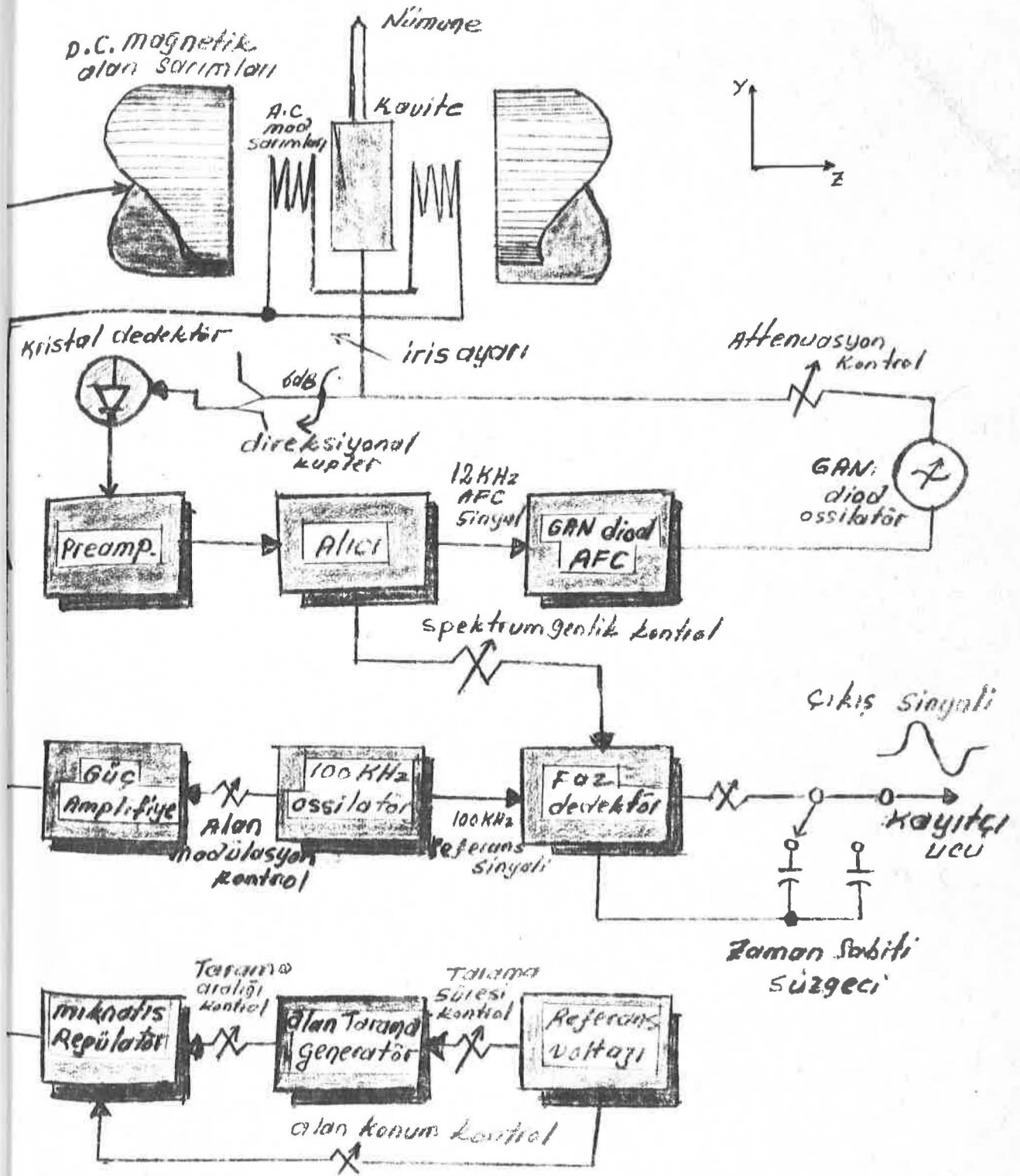
Blok şemadan görüldüğü gibi EM-500 EPR spektrometresinin başlıca parçaları şunlardır:

- a) d-c tarama ve hava aralığında 4 KG'a kadar değişen homojen bir manyetik alan oluşturan elektromagnet.
- b) 100 KHz osilatör ve güç amplifikatörü.
- c) Stable X-band gunn diod osilatör.
- d) Gunn diod frekansta rezonansa giren TE_{102} nümune kevitesi.
- e) Mikrodalga kaviteye güç kuplajı yapan değişebilir iris.
- f) Kaviteden yansıyan mikrodalga gücün demodülasyonu için kristal detektör.
- g) Gunn diod osilatörün frekansını kaviteye kilitleyen 12 KHz'lik AFC sistemi.
- h) Faz duyarlı detektör.
- i) 100 KHz osilatör: Bu kart devre iki fonksiyona sahiptir. Bir taraftan faz duyarlı detektöre referans sinyali temine yararken diğer yandan 100KHz

modülasyon sinyalini üretir. Bu sinyal güç amplifikasyonunda amplifiye edilerek kavitenin duvarlarına yerleştirilen modülasyon sarımlarına uygulanmıştır.

j) 10 V referans voltajı ise alan şiddetini tayine yarayan "alan konumu" kontrol devresini besleyen magnet regülatöre ve tarama süresini belirlemeye yarayan "alan tarama" kartına uygulanır.

EPR'ye elverişli nümune mikrodalga kavitede yerleştirilir. Kuvvetli bir d-c mağnetik alanı ile (H), bu alana dikey zayıf bir radyofrekans alanı (h_1) nümuncye uygulanır. Sistemin duyarlılığını büyütmek ve gürültü çizgisini stabilize etmek için, H alanı ile aynı doğrultuda olarak 100 KHz'lik bir alan nümuncye uygulanır. d-c alanı taranır. Bu esnada rezonans koşulu oluşursa nümune enerji absorblar. Bu absorbsiyon grafik kayıtcının çıkışında spektral çizgi olarak görülür.



Şekil: 9- EM-500 EPR spektrometresinin prensip şeması

III. M A T E R Y A L V E Ö L Ç Ü M L E R

3.1. Kullanılan materyal ve bu materyalin hazırlanması.

Deneylerimizde normal ve gama ışınları ile ışınlanan fare karaciğerini, ışınlanmamış fare kanını, kanserli, ülserli, normal ve diğer hastalıklara sahip bölgelerden ameliyatla alınan insan dokularını materyal olarak kullandık.

Deneylerimizin bir bölümünü Hacettepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Fakültesi Fizik Enstitüsünde bulunan VARIAN E-15 seri EPR spektrometresi ile diğer bölümünü ise kürsümüzde bulunan VARIAN EM-500 seri EPR spektrometresini kullanarak yaptık. Her iki spektrometre de X-bandta çalışmaktadırlar.

a) E-15 seri spektrometre ile yapılan deneyler için malzeme hazırlanması:

Ağırlığı 25-30 gr arasında değişen dört haftalık fındık farelerini deney hayvanı olarak seçtik. Deneyde kullandığımız farelerin tümünü standart yem ile besledik. Eter anestezi ile uyutarak, ameliyatla karaciğerlerini mümkün olduğu kadar çabuk uzaklaştırdık. Aldığımız karaciğerleri deney amacımıza göre ya sıfır santigrat derecedeki buz içinde depoladık ya da herhangi bir muameleye tabi tutmadan kesimden hemen sonra deney malzemesi olarak kullandık.

E-15 model spektrometre ile yapılan deneylerin insan dokusu ile ilgili kısmının malzemesini ise ameliyat materyalinden sağladık. Ameliyat ile alınan akciğer sarkomlarını 0 °C deki buz ortamında muhafaza ederek gerektiğinde kullandık.

b) EM-500 model EPR spektrometresi ile yapılan deneylerin malzemesinin hazırlanması:

Bu deneylerde kullanılan numuneleri de ameliyat materyalinden temin ettik. Dokuları gerektiğinde buz ortamında tuttuk, uygun durumlarda ise spektra hemen incelendi. Kan ile ilgili deneylerde de numune, eter anestezi altında uyutulan farenin kalbinden göğsü açılarak alındı.

3.2. Ölçümler ve elde edilen sinyaller.

A) Normal deney hayvanı dokularından elde edilen sinyaller:

Bu deneylerde 9 GHz frekansta çalışan E-15 spektrometresi kullanıldı. Numuneler 4 mm'lik kuvarz EPR tüplerine konularak spektra incelendi.

1- Normal fare karaciğerinin kesiminden hemen sonra elde edilen sinyaller.

a) 0 °C deki buzdan alınan 200 ve 150 mgr olarak kesilen nünunelerin suyu kurutma kağıdı ile mümkün olan nisbette alındı. Kurutulan nünuneler Tablo-1 ve Tablo-2 de görülen koşullar altında incelenerek, Şekil.10 ve Şekil.11 de görülen sinyaller elde edildi.

b) Karaciğer dokusu fareden alınır alınmaz kurutma kağıdı ile suyu alındı. 100 mgr ağırlıklar halinde tartıldıktan sonra EPR tüplerine konuldu, deney koşulları Tablo-3 de gösterilmiş olup, sinyaller Şekil.12 de gösterilmiştir.

2- Normal fare karaciğerinde detekte edilen sinyalin şiddetinin zamana bağlılığının incelenmesi.

250 mgr olarak kesilen nünuneler buz ortamından alındıktan hemen sonra ve birer gün aralıkla muhtelif zamanlarda incelendi. Deney koşulları Tablo-4 de, elde edilen sinyaller Şekil.13 de gösterildi.

B) Gama ışınlanmış dokulardan elde edilen sinyaller:

1- 1.8 Krad ışınlanan fare karaciğerinden elde edilen sinyaller.

0 °C deki buz ortamında muhafaza edilen nünunelerden 150 şer mgr kesilerek özel ışınlama tüplerine yerleştirildi. Ankara Nükleer Araştırma Merkezi Biyoloji Enstitüsünde bulunan gama kaynağı yardımı ile nümune 1.8 Krad ışınlandıktan sonra Tablo-5 de görülen koşullarda spektra alındı ve elde edilen sinyaller Şekil.14 de gösterildi.

2- 6.24 Mrad ışınlanan fare karaciğerinden elde edilen sinyaller.

a) 0 °C deki buz ortamında muhafaza edilen nünunelerden 150 mgr olarak kesilen parçalar gama kaynağı ile 6.24 Mrad ışınlandı. Tablo-6 da görülen koşullarda spektra çizildi ve elde edilen sinyaller Şekil.15 de gösterildi.

b) (a) şıkında anlatılan nünunelerin sinyallerinin dönme açısına ve güce bağlı bulunup bulunmadığı araştırıldı. Deney koşulları Tablo-7 de gösterilmiş olup sinyaller Şekil.16 da gösterilmiştir.

C) İnsan dokuları ile yapılan deneyler:

Bu deneyler 9 GHz de çalışan duyarlılıkları farklı iki tip spektrometre

ile (EM-15 ve EM-500) yapılmıştır. Nümuneler 4 mm çapındaki EPR tüplerine konularak spektre gözlenmiştir.

1- Akciğer nümunelerinden elde edilen sinyaller.

a) Ameliyat materyalinden alınan akciğer sarkomları buz içinde muhafaza edildi. 150 mgr'lık parçalar halinde hazırlanan nümuneler 4 mm çaplı tüplere konularak EM-15 EPR spektrometresi ile incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil.17 de olup deney koşulları Tablo-8 dedir.

b) Ameliyat materyalinden alınan normal akciğer dokusu farklı zamanlarda incelendi. Deney koşulları Tablo-9 da, sinyaller Şekil.18 de gösterildi. Deneylerde EM-500 EPR spektrometresi kullanıldı.

c) Bağırsak sarkomu, meme duktal karsinoma ve cilt-bazal hücre karsinomasından alınan ameliyat materyali EM-500 spektrometresi ile incelenerek Tablo-10-11-12 deki koşullarda, Şekil.19-20-21 deki sinyaller elde edildi.

d) Ülser zeminli mide ve rahim miyomundan alınan ameliyat materyali de EM-500 ile incelenerek Tablo-13-14 deki koşullarda, Şekil.22-23 deki sinyaller elde edildi.

D) Fare kanı ile yapılan deneyler:

Eter anestezi altında uyutulan fındık faresinin kalbinden ameliyatla alınan kan EPR tüplerine konularak EM-500 spektrometresi ile birer gün aralıklarla farklı zamanlarda incelendi. Deney koşulları Tablo-15 de gösterilmiş olup elde edilen sinyaller Şekil.24 tedir.

TABLO-1

200 mgr'lik fare karaciğerinin ESR ölçümlerinin deney koşulları

Tarama aralığı	:400 Gauss	Alan konumu	: 3300 Gauss
Zaman sabiti	:1 sn	Tarama süresi	: 4 dk
Modülasyon genliği	:5 Gauss	Modülasyon frekansı	: 100 KHz
Alıcı kazancı	:4000	Mikrodalga frekansı	: 9.5 GHz
Mikrodalga gücü	:2 mW	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

TABLO-2

150 mgr'lik normal fare karaciğerinin ESR ölçümlerinin deney koşulları

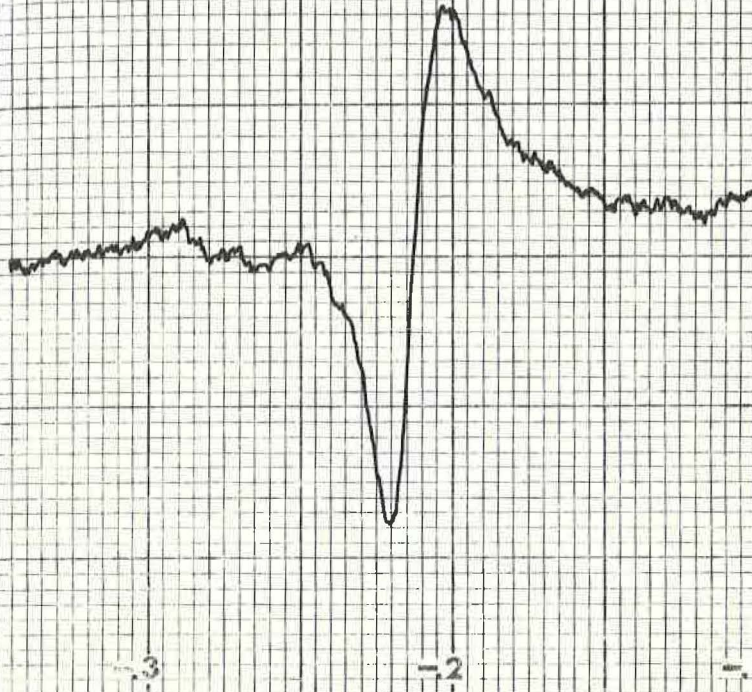
Tarama aralığı	:200 Gauss	Alan konumu	: 3300 Gauss
Zaman sabiti	:1 sn	Tarama süresi	: 4 dk
Modülasyon genliği	:20 Gauss	Modülasyon frekansı	: 100 KHz
Alıcı kazancı	:10 000	Mikrodalga frekansı	: 9.5 GHz
Mikrodalga gücü	:2 mW	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

TABLO-3

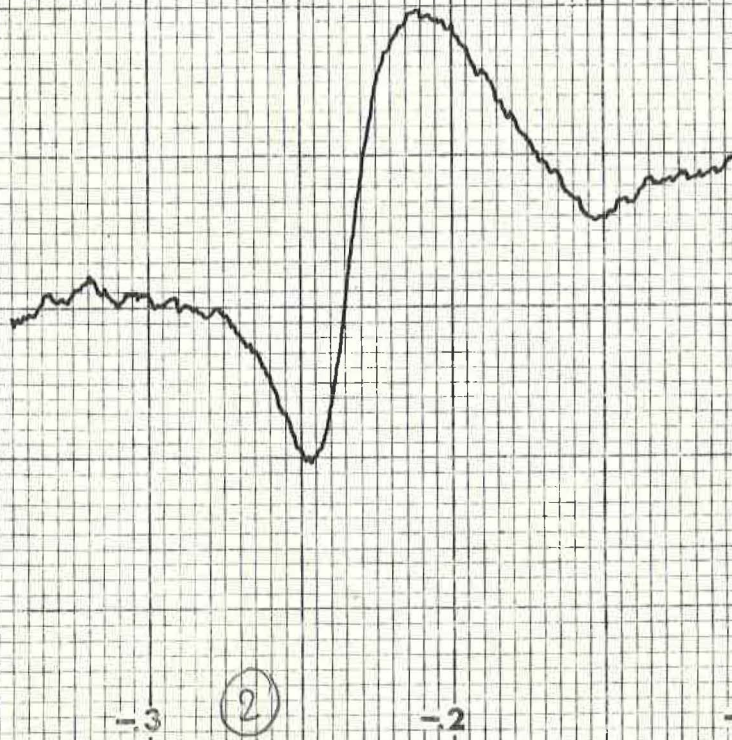
100 mgr'lik normal fare karaciğerinin ESR ölçümlerinin deney koşulları

Tarama aralığı	:100 Gauss	Alan konumu	: 3240 Gauss
Zaman sabiti	:1 sn	Tarama süresi	: 2 dk
Modülasyon genliği	:6.3 Gauss	Modülasyon frekansı	: 100 KHz
Alıcı kazancı	:8000	Mikrodalga frekansı	: 9.121 GHz
Mikrodalga gücü	:2 mW	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

-28-



Şekil: 10. 200 mg.lık normal fare
karaciğerinin E.S.R. sinyali.



Şekil: 11. 150 mg.lık Normal fare
karaciğerinin E.S.R. sinyali.



Şekil: 12.100 Gauss genişliğinde taranmış
Normal Faro Kardiğerinin E.S.R. Sinyali.

TABLO-4

Fare dokusu sinyallerinin zamana bağılı değişiminin deney koşulları

Tarama aralığı	: 400 Gauss	Alan konumu	: 3300 Gauss
Zaman sabiti	: 1 sn	Tarama süresi	: 4 dk
Modülasyon genliği	: 6.3 Gauss	Mikrodalga frekansı	: 9.275 GHz
Alıcı kazancı	: 4000	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı
Mikrodalga gücü	: 2 mW	Modülasyon frekansı	: 100 KHz

TABLO-5

1.8 Krad ışınlanmış fare karaciğeri sinyallerinin deney koşulları

Tarama aralığı	: 100 Gauss	Alan konumu	: 3380 Gauss
Zaman sabiti	: 1 sn	Tarama süresi	: 4 dk
Modülasyon genliği	: 20 Gauss	Modülasyon frekansı	: 100 KHz
Alıcı kazancı	: 10 000	Mikrodalga frekansı	: 9.5 GHz
Mikrodalga gücü	: 2 mW	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

TABLO-6

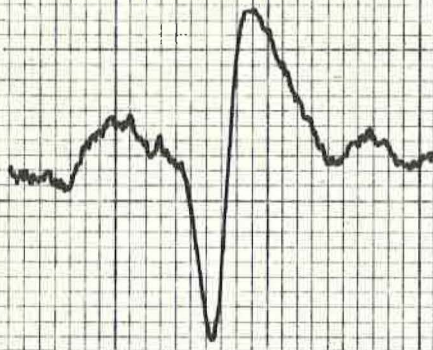
6.24 Mrad ışınlanmış fare karaciğeri sinyallerinin deney koşulları

Tarama aralığı	: 1000 Gauss	Alan konumu	: 3200 Gauss
Zaman sabiti	: 1 sn	Tarama süresi	: 4 dk
Modülasyon genliği	: 8 Gauss	Modülasyon frekansı	: 100 KHz
Alıcı kazancı	: 2500	Mikrodalga frekansı	: 9.18 GHz
Mikrodalga gücü	: 2 mW	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

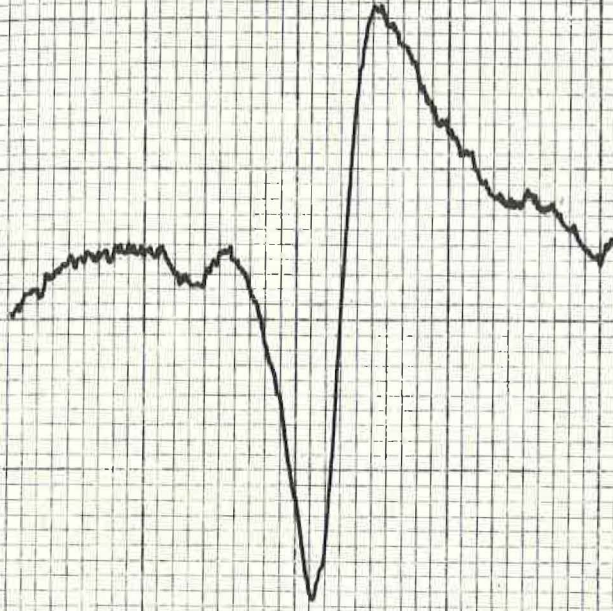
-31-



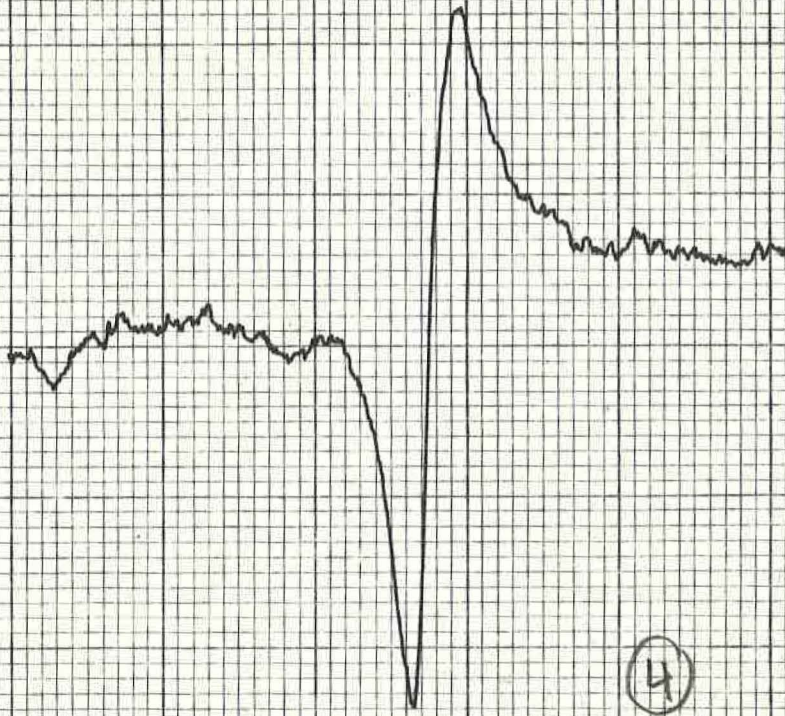
Şekil:13 (ilk gün) . Fare karaciğeri



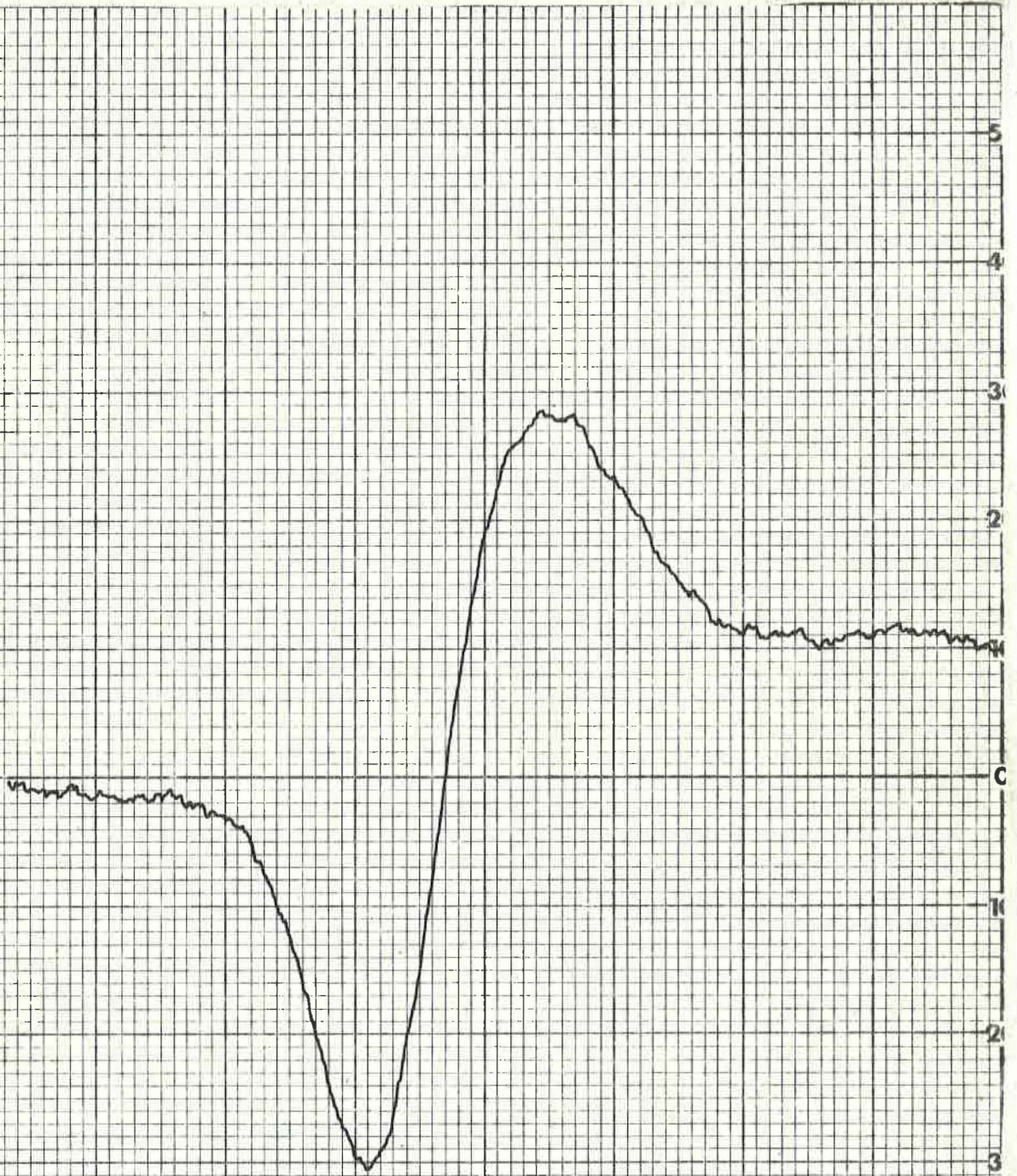
Şekil:13 (ikinci gün) . Fare karaciğeri



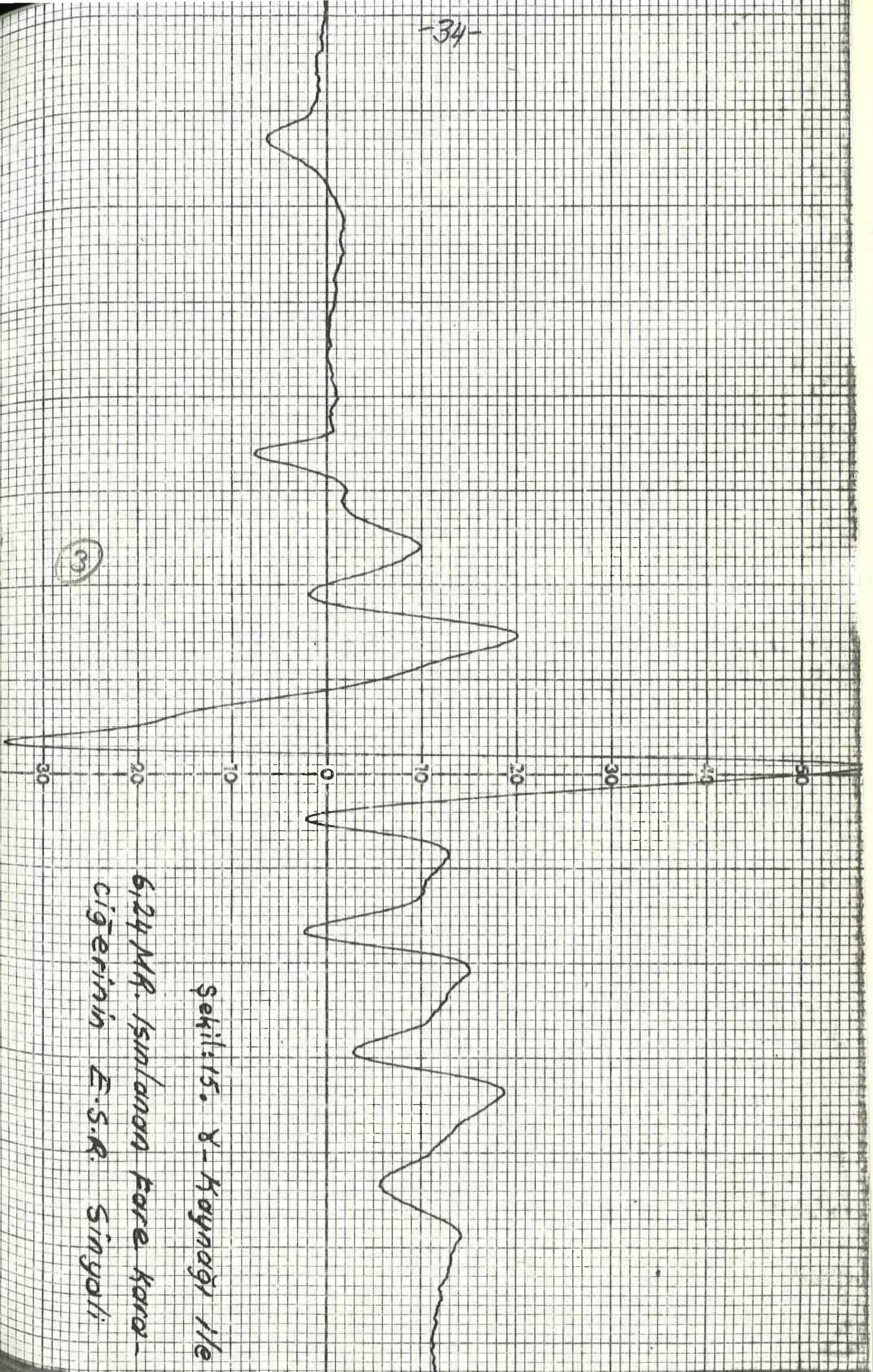
Şekil:13 (Beşinci gün) - Fare karaciğeri



Şekil:13 (Altıncı gün) - Fare karaciğeri



Şekil:14. γ -Kaynağı ile 1,8Krad
Işınlanmış fare karaciğerinin
E.S.R. Sinyali



Şekil: 15. 8-Kaynağı ile
6,24 MR. Isınlanma Fare kara-
ciğeri için E.S.R. Sinyali

TABLO-7

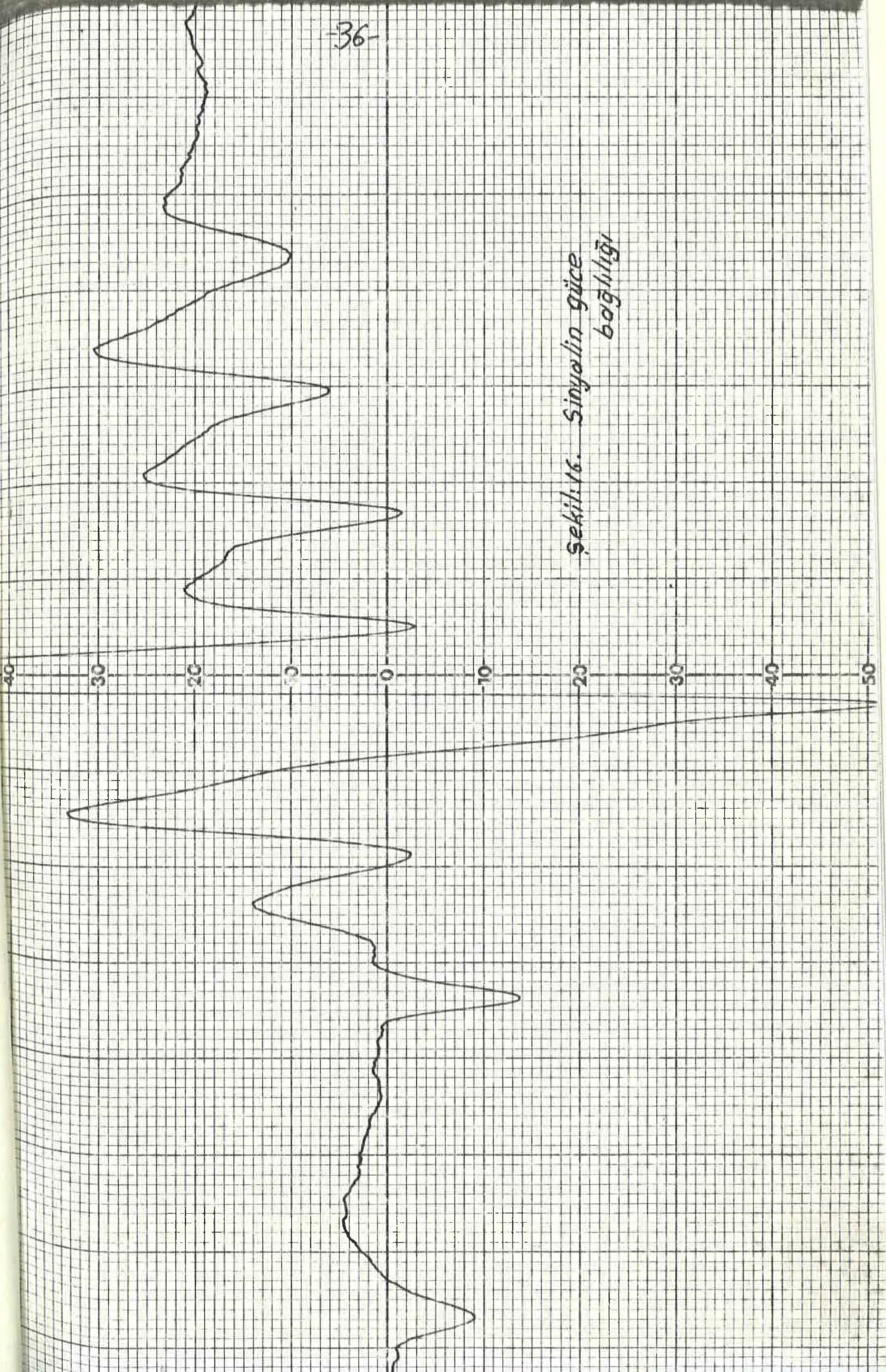
6.24 Mrad ışınlamış fare karaciğeri sinyallerinin güce ve dönme açısına bağlılığının deney koşulları

	<u>Güce bağlı olarak</u>	<u>Dönme açısına bağlı olarak</u>
Tarama aralığı :	1000 Gauss	1000 Gauss
Zaman sabiti :	1 sn	1 sn
Modülasyon genliği :	8 Gauss	8 Gauss
Mikrodalga gücü :	5 mW	2 mW
Alıcı kazancı :	2500	2500
Alan konumu :	3200 Gauss	3200 Gauss
Tarama süresi :	4 dk	4 dk
Modülasyon frekansı :	100 KHz	100 KHz
Mikrodalga frekansı :	9.18 GHz	9.18 GHz
Sıcaklık :	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı

TABLO-8

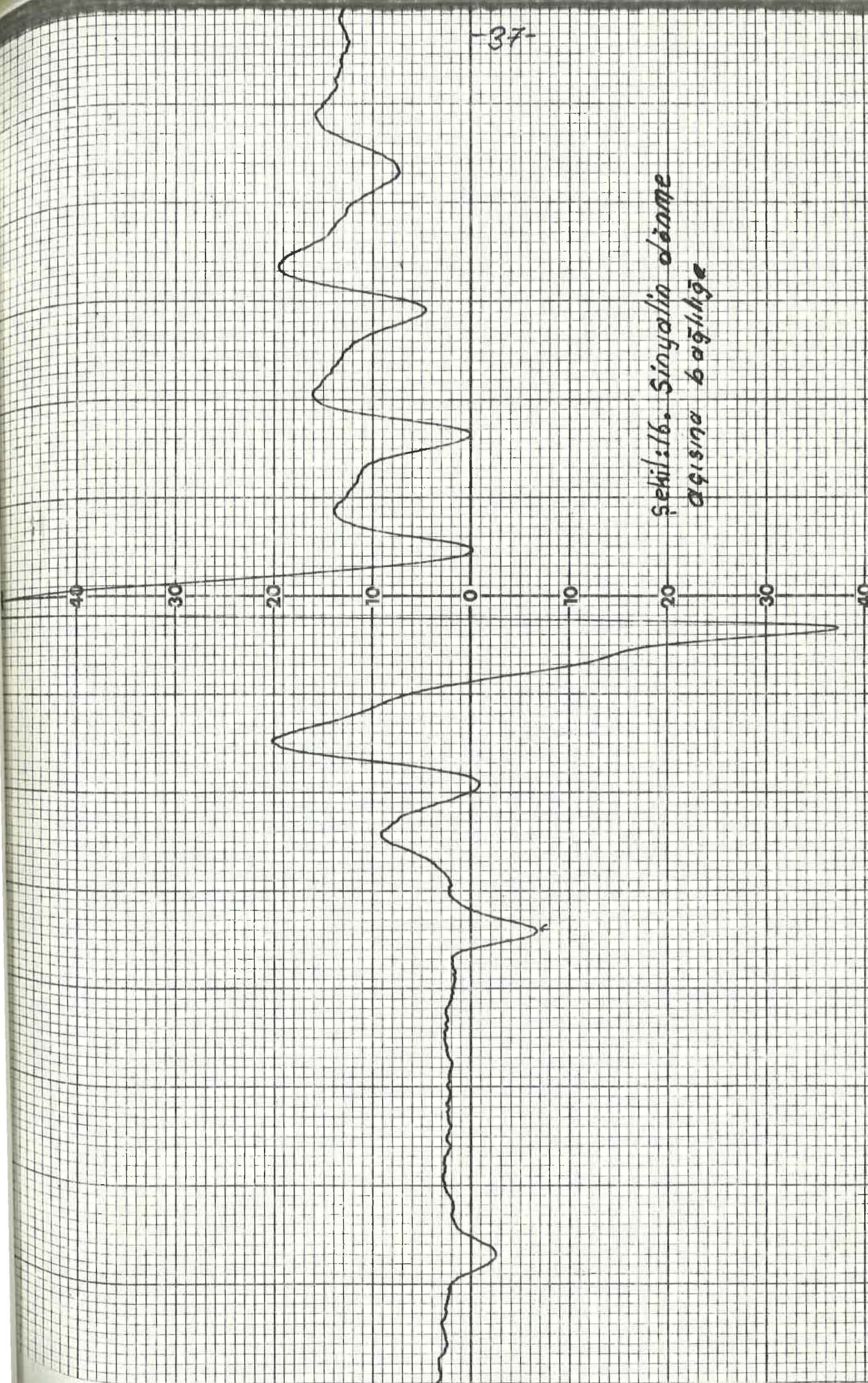
İnsan akciğer sarkomunun ESR incelemesinin deney koşulları

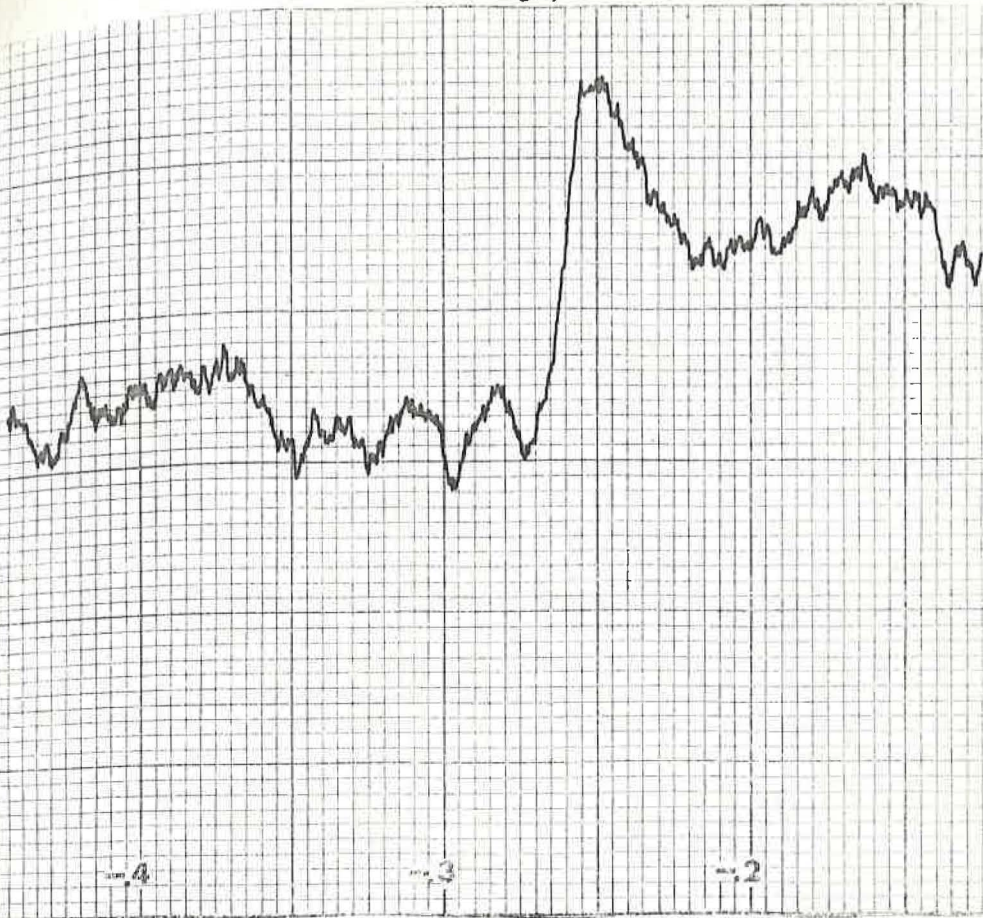
	<u>400 Gauss tarama</u>	<u>4000 Gauss tarama</u>
Tarama aralığı :	400 Gauss	4000 Gauss
Zaman sabiti :	1 sn	0.3 sn
Modülasyon genliği :	4 Gauss	20 Gauss
Alıcı kazancı :	10000	4000
Mikrodalga gücü :	2 mW	10 mW
Alan konumu :	3350 Gauss	3300 Gauss
Tarama süresi :	4 dk	4 dk
Modülasyon frekansı :	100 KHz	100 KHz
Mikrodalga frekansı :	9.5 GHz	9.5 GHz
Sıcaklık :	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı



Şekil 16. Sinyalin güce bağlılığı

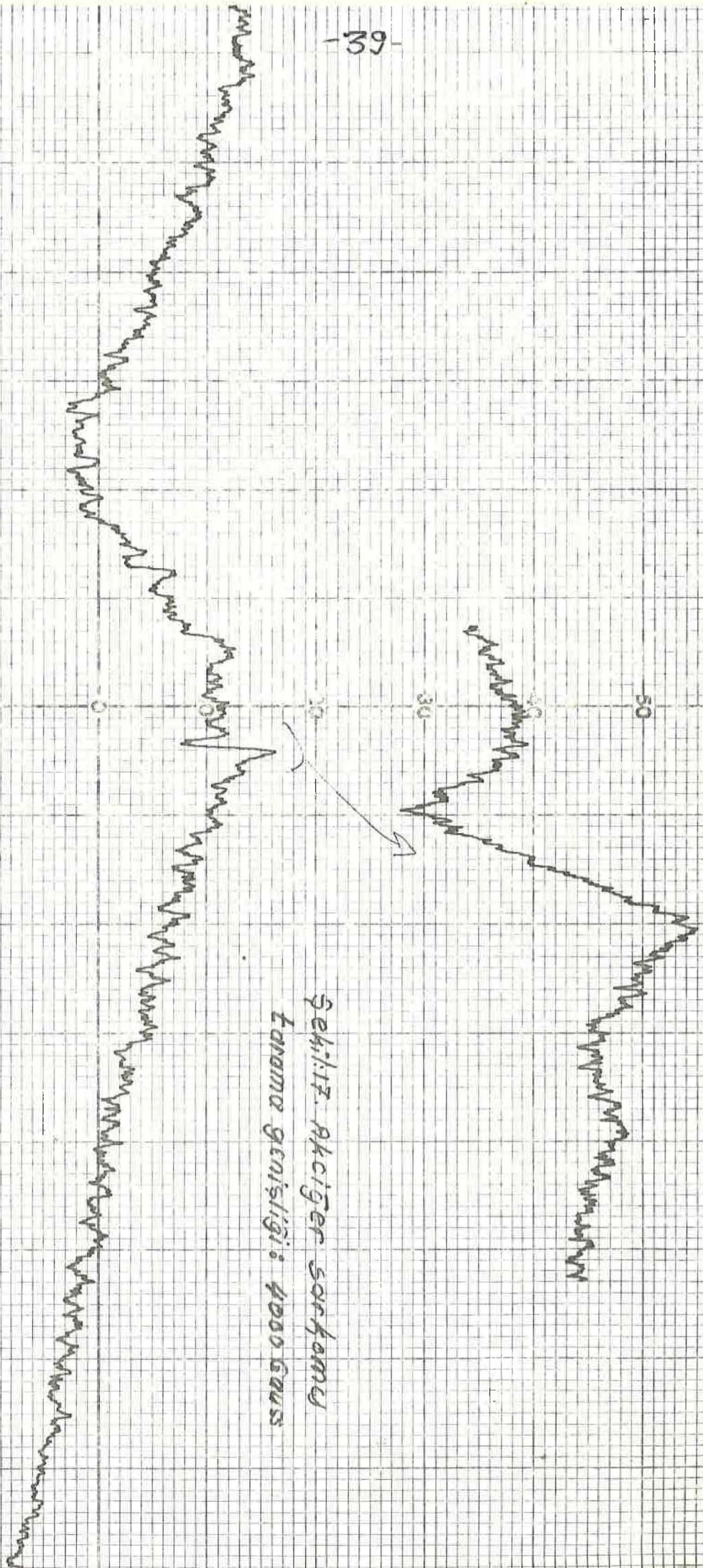
Şekil:16. Sinyalin dönme
açısına bağlılığı





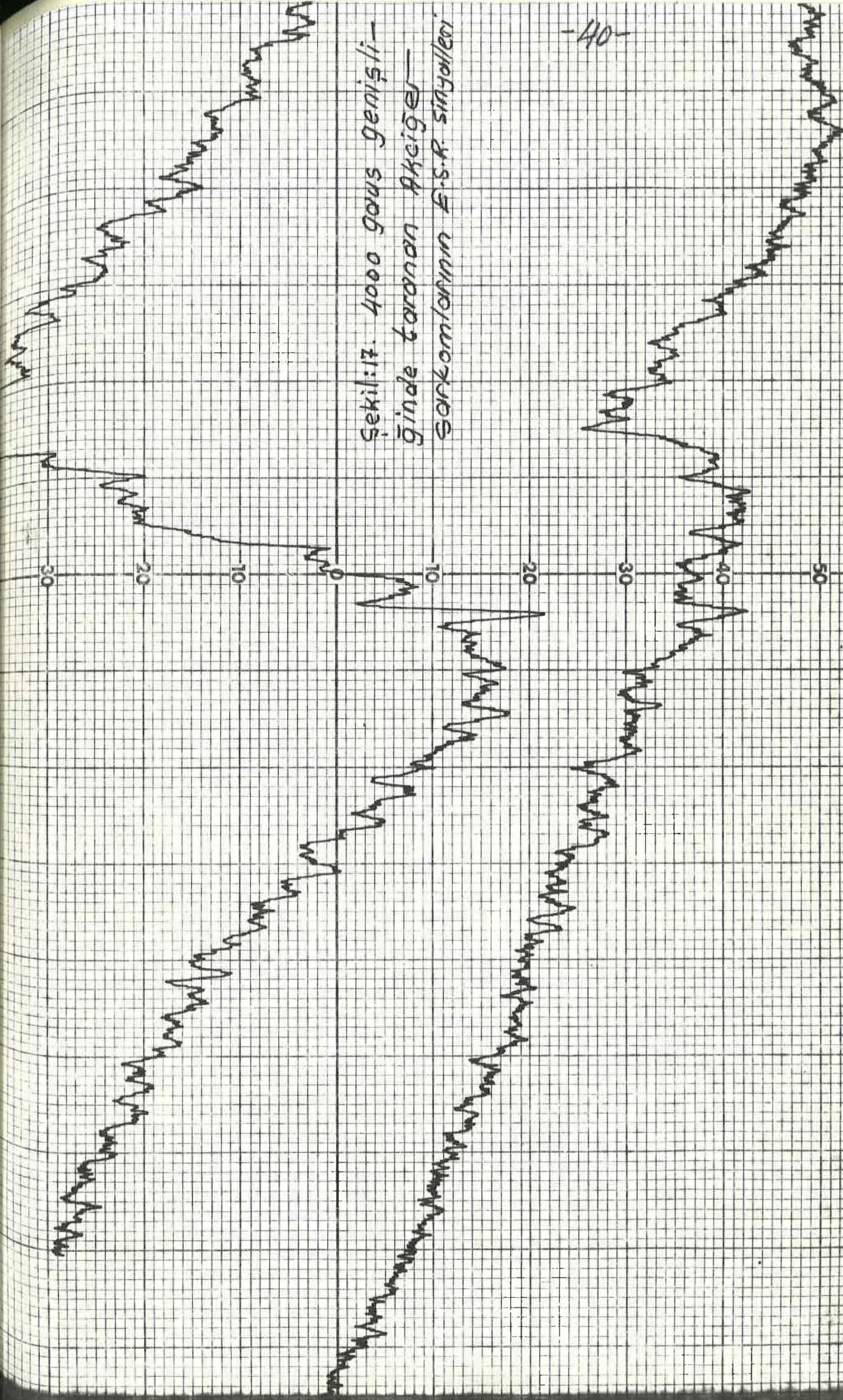
Şekil: 17. Akciğer Sarkomu





Şekil: 17. Akciğer sarfomu
Tarama genişliği: 4000 Gauss

Şekil:17. 4000 Gauss genişli-
ğinde taranan Akciğer-
Sarkomlarının E-S-R sinyalleri



TABLO-9

Normal akciğer dokusu sinyallerinin zamana bağlı değişiminin deney koşulları

Attenuasyon	: 0dB	Tarama aralığı	: 4000
Detektör akımı	: 0.3 mA	Zaman sabiti	: 3 sn
Spektrum genliği	: Fullx100	Tarama süresi	: 5,2,1 dk
Alan modülasyonu	: 5 Gauss	Kâğıt hızı	: 8 inç/saat (Low konum)
Alan konumu	: 0	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

TABLO-10

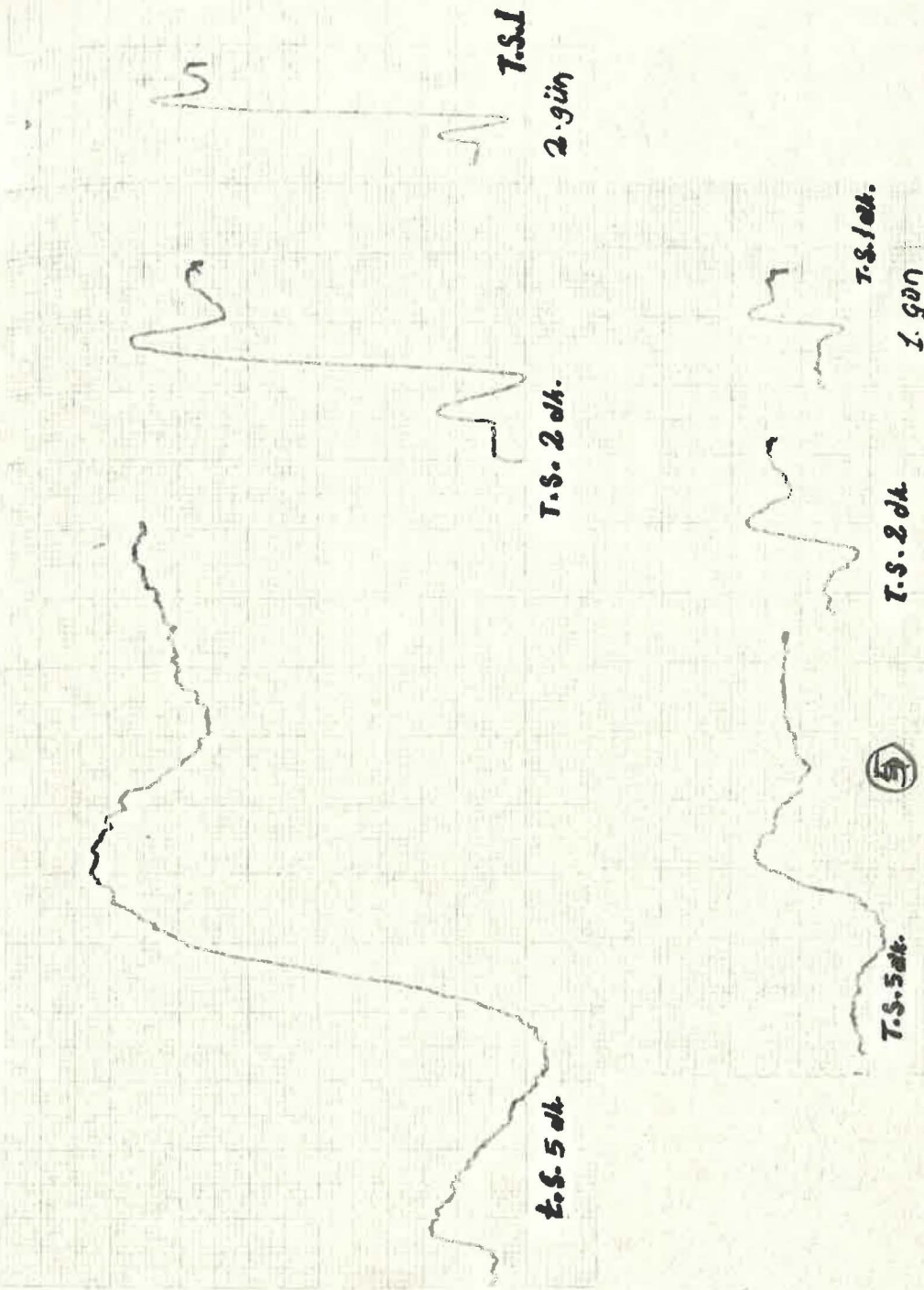
Bağırsak sarkomunun ESR ölçümlerinin deney koşulları

Attenuasyon	: 0 dB	Alan konumu	: 3 Kgauss
Detektör akımı	: 0.3 mA	Tarama aralığı	: 1KGauss
Spektrum genliği	: 5x100	Tarama süresi	: 2 dk
Alan modülasyonu	: 5 Gauss	Kâğıt hızı	: 8 inç/saat
Zaman sabiti	: 3 sn	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

TABLO-11

Meme düktal karsinoması sinyallerinin deney koşulları

Attenuasyon	: 0 dB	Alan konumu	: 3200 Gauss
Detektör akım	: 0.3 mA	Tarama aralığı	: 100 Gauss
Spektrum genliği	: Fullx1000	Tarama süresi	: 2 ve 5 dk
Alan modülasyonu	: 5 Gauss	Kâğıt hızı	: 8 inç/saat
Zaman sabiti	: 3 sn	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı



Şekil:18. 5,2,1 dakika süre ile taranmış insan normal akciğeri.



Bağırsak
sarkomu
Şekil:19.

meme duotal carsinoma
t. Süresi: 20k t. Süresi: 50k

Şekil:20



Tarama geniş: 406. T. Genişliği: 1006
meme duotal carsino
ma

Şekil:20

TABLO-12

Cilt-bazal hücre karsinoması sinyallerinin deney koşulları

Attenüasyon	: 0 dB	Alan konumu	: 3200 Gauss
Detektör akımı	: 0.3 mA	Tarama aralığı	: 100 Gauss
Spektrum genliği	: Fullx100	Kâğıt hızı	: 8 inç/saat
Alan modülasyonu	: 5 Gauss		2 inç/dk(High konum)
Zaman sabiti	: 3 sn	Tarama süresi	: 5,2,1 dk

TABLO-13

Ülser zeminli mide sinyallerinin deney koşulları

Attenüasyon	: 0 dB	Alan konumu	: 2500 Gauss
Detektör akımı	: 0.42 mA	Tarama aralığı	: 4000 Gauss
Spektrum genliği	: Fullx100	Tarama süresi	: 2,5,10 dk
Alan modülasyonu	: 5 Gauss	Kâğıt hızı	: 8 inç/saat
Zaman sabiti	: 3 sn	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

TABLO-14

Rahim miyomu sinyallerinin deney koşulları

Attenüasyo	: 0 dB	Alan konumu	: 3 KGauss
Detektör akımı	: 0.4 mA	Tarama aralığı	: 1 KGauss
Spektrum genliği	: Fullx100	Tarama süresi	: 1,5,10,20 dk
Alan modülasyonu	: 5 Gauss	Kâğıt hızı	: 8 inç/saat
Zaman sabiti	: 3 sn	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

t=2

t=1

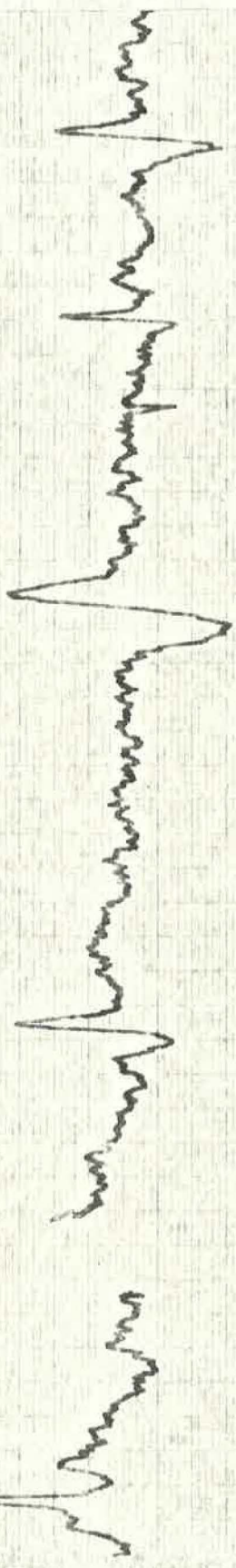
t=5

t=2

tarana

genis: 4000g

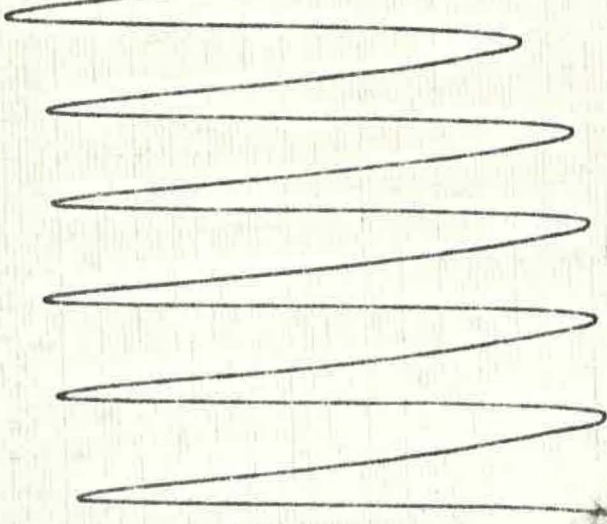
Şehit:21. 1,2,5 dk. süre ile taranmış
Cilt - bozoz / hücre karsinoması.



t = 2

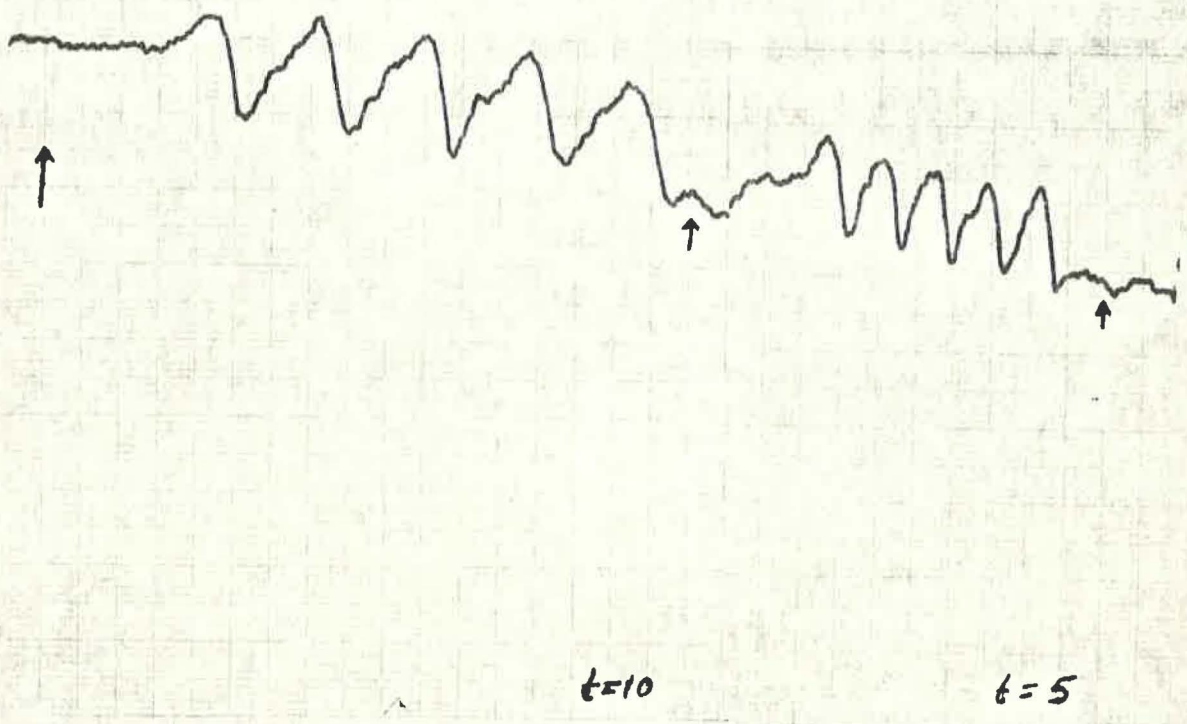


t = 5

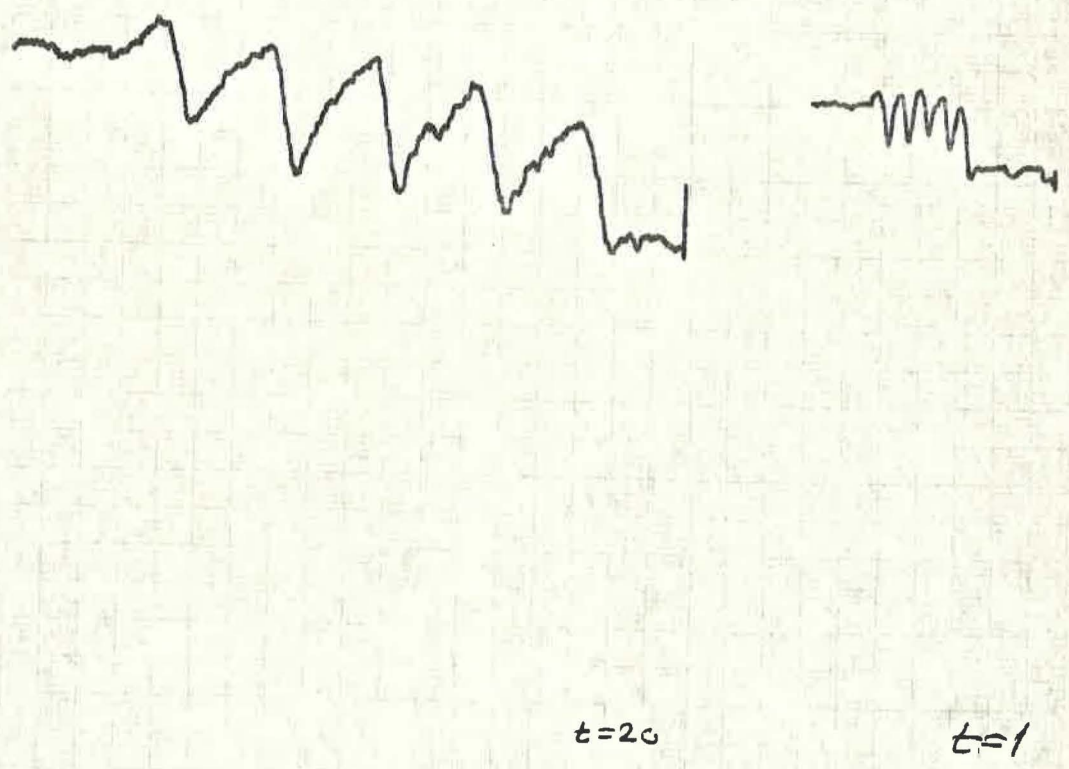


t = 10

Şekil: 22. 2,5 ve 10 dakika süre ile toraman
üzer zeminli mide sinyalleri.



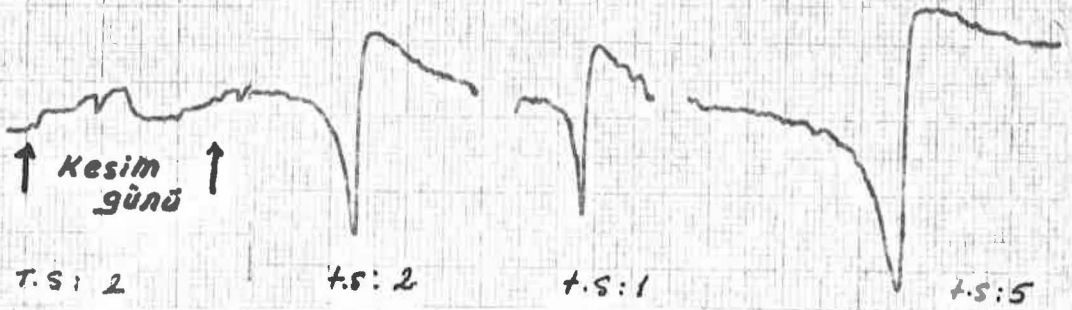
Şekil: 23. uterus myomu



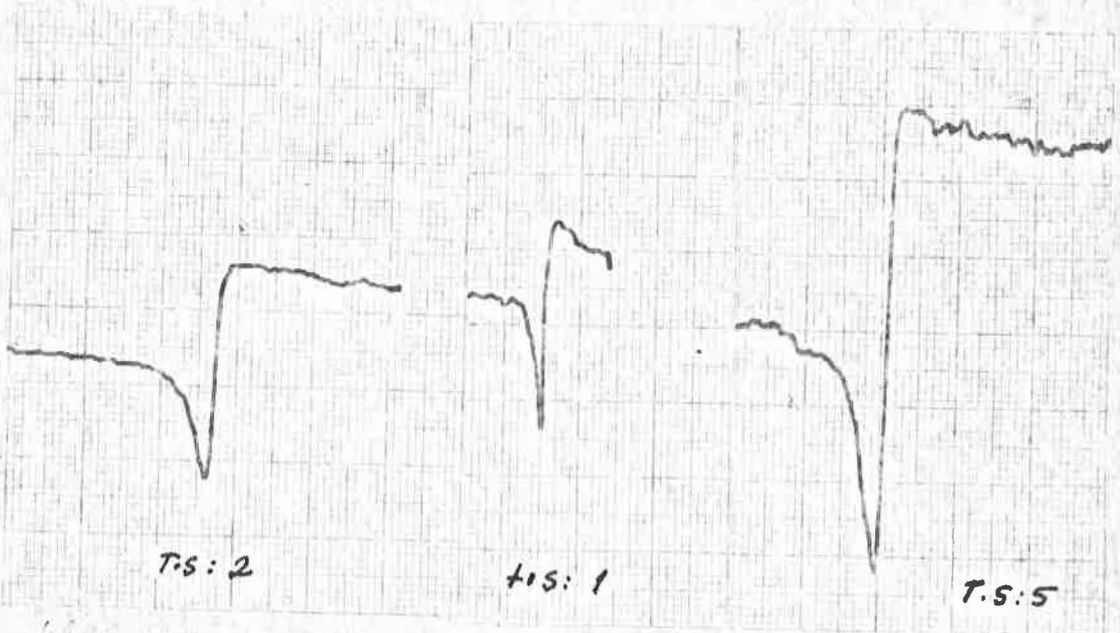
TABLO-15

Normal fare kanı sinyallerinin zamana bağlı değişiminin deney koşulları

Attenuasyon	: 0 dB	Alan konumu	: 1KGauss
Detektör akımı	: 0.3 mA	Tarama aralığı	: 1 KGauss
Spektrum genliği	: 9x100	Tarama süresi	: 1,2,5 dk
Alan modülasyonu	: 5 Gauss	Kağıt hızı	: 8 inç/saat
Zaman sabiti	: 3 sn	Sıcaklık	: Oda sıcaklığı

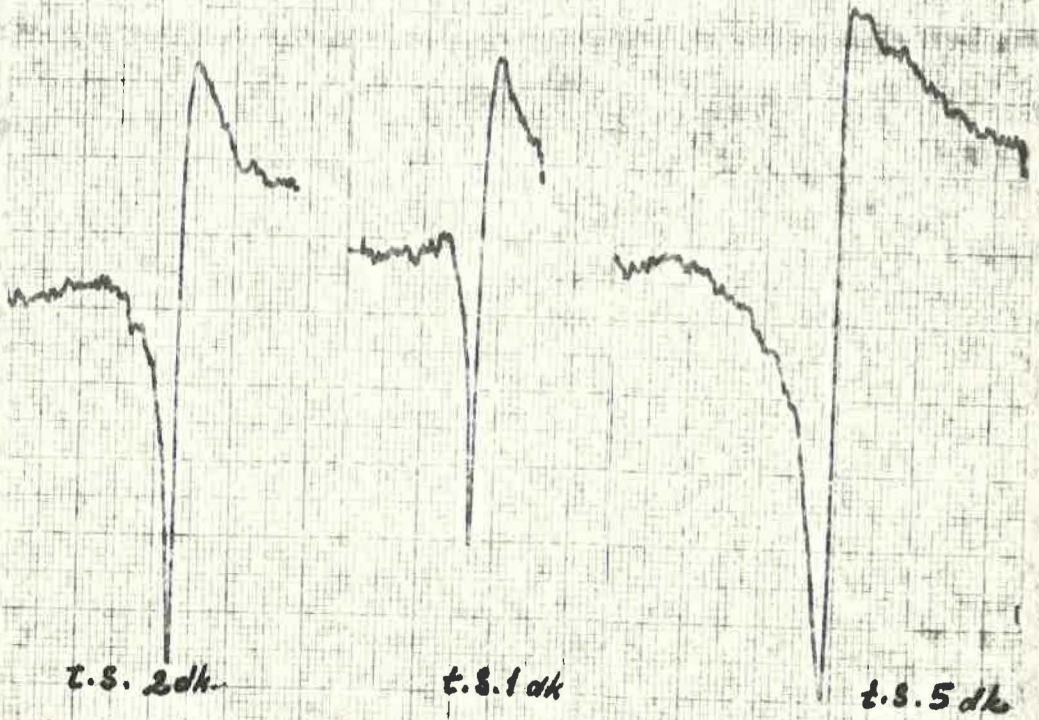


Şekil: 24. Fore kanı. 1. gün

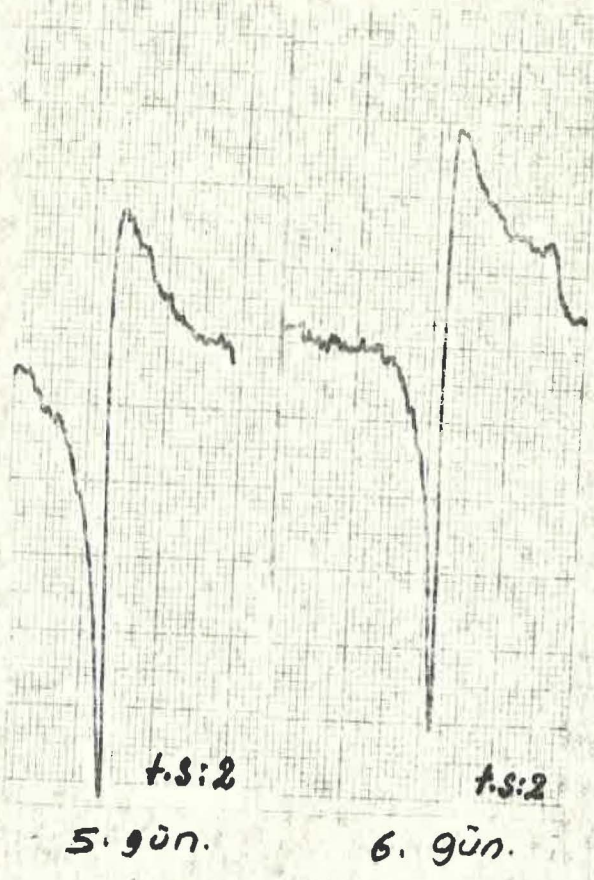


2. gün.

Not: T.S. rumuzu "Tarama Süresini," simgelemektedir



Sehil: 24. Fare kani. 3. gün



IV. B U L G U L A R

4.1. Normal fare karaciğeri ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar.

a- Normal fare karaciğerinin incelenmesinden elde edilen sonuçlar Şekil.10, Şekil.11 ve Şekil.12 de gösterilmiştir. Her üç şekilde görülen sinyaller 40 Gauss genişliğinde olup, maksimum soğurma 3241 Gaussda meydana gelmektedir.

Şekil.10 da görülen sinyalin pikten pike olan yüksekliği 6,7 cm olup, rezonans eğrisinin altındaki alan 3,7 cm² dir.

Şekil.11 de görülen sinyalin pikten pike yüksekliği 6 cm ve eğrinin altındaki alanın değeri 3,12 cm² dir.

Şekil.12 de görülen sinyalin ise pikten pike yüksekliği 10 cm dir.

Şekil.10 ve Şekil.11, nümunenin ağırlığı artınca sinyal şiddetinin de artacağını tesbit etmektedir.

Buz ortamından alınan numunelerin sinyallerinin (Şekil.10 ve 11) ve buzda muhafaza edilmeyen numunelerin sinyalinin (Şekil.12) aynı magnetik alan şiddetinde maksimum soğurma vermesi ve aynı genişlikte olması yani her iki tür numuneden de aynı sinyalin detekte edilmesi kayda değer bir bulgudur.

b- Normal fare karaciğer sinyalinin zamana bağlı olarak değişimi ile ilgili sinyaller Şekil.13 de gösterilmiştir. İlk gün alınan sinyalin pikten pike yüksekliği 3,2 cm olup rezonans eğrisinin altına düşen alan 1,38 cm² dir. İkinci gün alınan sinyalin pikten pike yüksekliği 4,5 cm olup eğrinin altına düşen alan 1,76 cm² dir.

Beşinci gün alınan sinyalin pikten pike yüksekliği 8 cm olup, eğrinin altındaki alan 3,20 cm² dir.

Altıncı gün alınan sinyalin ise pikten pike yüksekliği 9,3 cm olup, eğrinin altındaki alanın değeri 3,74 cm² dir.

Bu sinyallerden elde edilen sonuçlar Tablo-16 da gösterilmiştir. Zaman apsiste ve sinyal şiddeti ordinatta alınarak, (0-6) günleri arasında, sinyal şiddeti-zaman ilişkisinin lineer bir değişim gösterdiği bulunmuştur. Bu sonucu gösteren grafik Şekil.25 de görülmektedir.

4.2. Gama ışınlanmış fare karaciğerinden elde edilen sinyaller.

a- 1.8 Krad ışınlamadan elde edilen sonuçlar Şekil.14 de gösterilmiştir. Bu sinyalin pikten pike yüksekliği 11.5 cm kadar olup eğrinin altındaki alan 8 cm² dir. Maksimum soğurma 3385 Gauss'da meydana gelmektedir.

b- 6.24 Mrad ışınlamadan elde edilen sinyaller Şekil.15 ve Şekil.16 da gösterilmiştir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi yüksek doz ışınlamadan sonra nümune çok çizgili bir spektra vermiştir. Bu spektral çizgilerin nümuneye verilen güce ve nümunenin döndürülme açısına çok az bağlı olduğu izlenmiştir. 2 mW-5 mW arasında artan güç altında nümunedeki soğurmanın biraz arttığı, 5 mW dan yukarı güç değerlerinde ise soğurma miktarının değişmediği izlenmiştir.

Dönme açısına bağlı olarak çizgi sayısında bir değişme gözlenmemiş, sadece soğurmanın çok az bir miktar değiştiği gözlenmiştir.

Merkezi pik 3187 Gauss'da maksimum soğurmaya sahip olmakta ve sinyal 67 Gauss genişliğinde bir manyetik alan üzerine dağılmaktadır.

4.3. İnsan dokuları ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar.

a- Akciğer sarkomundan elde edilen sonuçlar Şekil.17 de gösterilmiştir. Bu sinyallerin yüksekliği 5 cm olup eğrinin altındaki alan 2.5 cm² dir. Maksimum soğurma 3380 Gauss'da meydana gelmekte ve sinyal 40 Gauss genişliğinde bulunmaktadır. Bazı nünunelerden alınan sinyalin oldukça asimetric olduğu gözlenmiştir.

b- Normal akciğer dokusunun sinyalleri Şekil.18 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi ilk gün ve ikinci gün yapılan ölçümler arasında fark mevcuttur. İkinci gün alınan ölçümlerde sinyalin şiddetlendiği gözlenmiştir. Sinyal oldukça geniş bir manyetik alan üzerine dağılmış bulunmaktadır.

c- Bağırsak sarkomu, meme düktal karsinoma ve cilt-bazal hücre karsinomasının ESR incelemesinden elde edilen sonuçları sıra ile Şekil.19-20-21 de gösterilmiştir.

Bağırsak sarkomundan elde edilen sinyalin çok çizgili olduğu açıkça görülmüyor.

Meme duktal karsinomasından ise 3245 Gauss'da maksimum soğurma veren, 40 Gauss genişliğinde bir sinyal detekte edildi.

Cilt-bazal hücre karsinomasından elde edilen sinyal tek çizgili olup 3250 Gauss civarında maksimum soğurma vermektedir.

d- Ülser zeminli mide ve rahim miyomundan detekte edilen sinyaller Şekil.22-23 de gösterilmiştir. Ülser zeminli midede herbiri 90-100 Gauss üzerine dağılmış altı çizgili bir sinyal bulundu. Rahim miyomundan da beş çizgili bir sinyal detekte edildi.

4.4. Fare kanı ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar.

Işınlanmamış fare kanının EPR incolemesinden elde edilen sinyaller Şekil.24 de gösterilmiştir.

Kesim günü alınan sinyalin pikten pike yüksekliği 0.5 cm olup bu yükseklik ilk gün 2.7 cm, ikinci gün 3.1 cm, üçüncü gün 7.9 cm, beşinci ve altıncı günlerde 8.1 cm olarak bulundu.

Bu sinyallerden elde edilen sonuçlar Tablo-17 de gösterilmiştir. 0-6 günleri arasında sinyal şiddetinin zamana göre değişimi ortalama olarak lincer bir bölge ile bir saturasyon bölgesi ihtiva eden bir eğridir. Zaman apsiste, sinyal şiddeti ordinatta alınarak çizilen grafik Şekil.26 dır.

TABLO-16

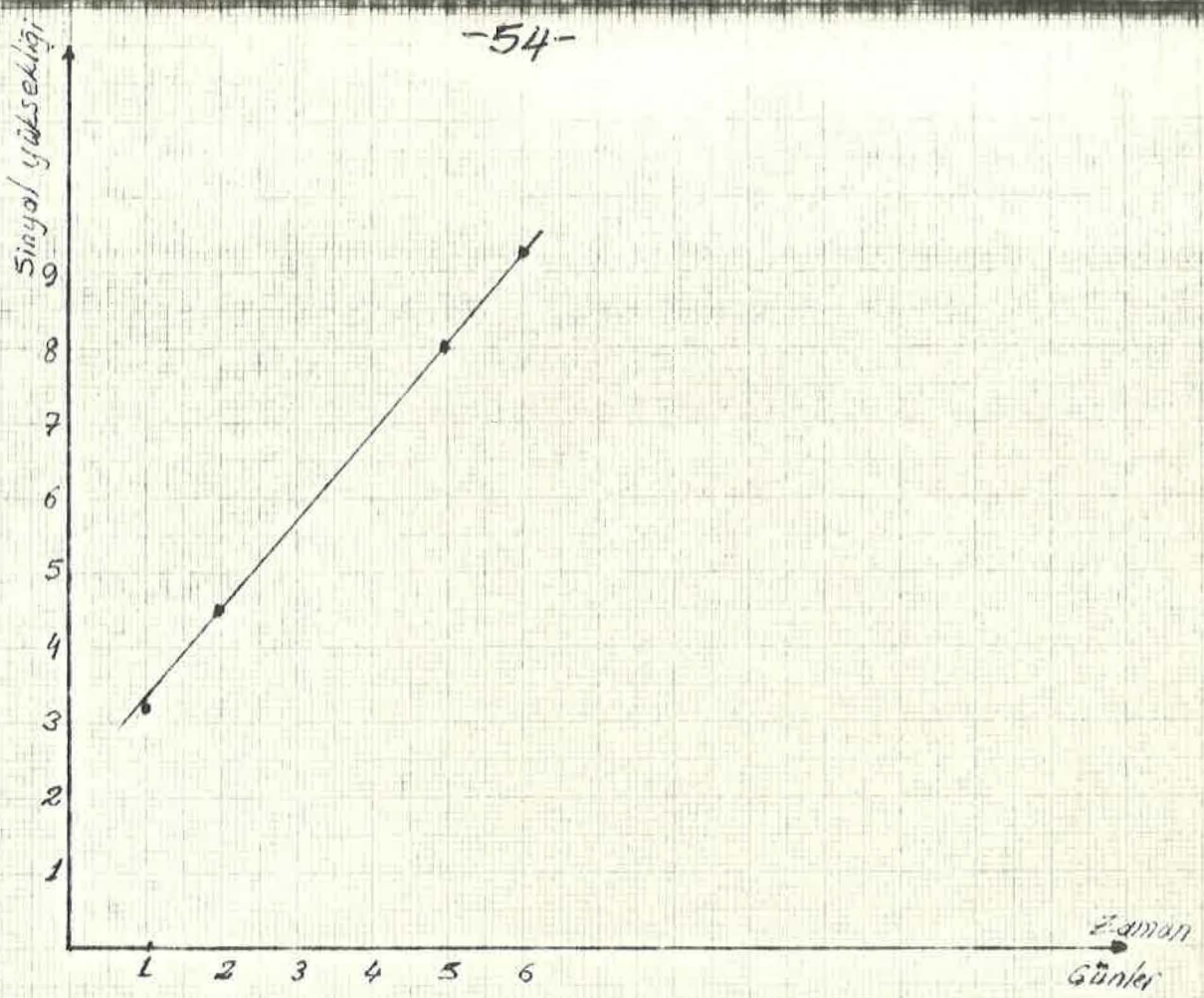
Normal fare karaciğer sinyalinin zamana bağlı olarak değişiminden elde edilen sonuçlar

<u>Günler</u>	<u>Sinyal yüksekliği</u>
1. (Kesim günü)	3.2 cm
2.	4.5 cm
5.	8.0 cm
6.	9.3 cm

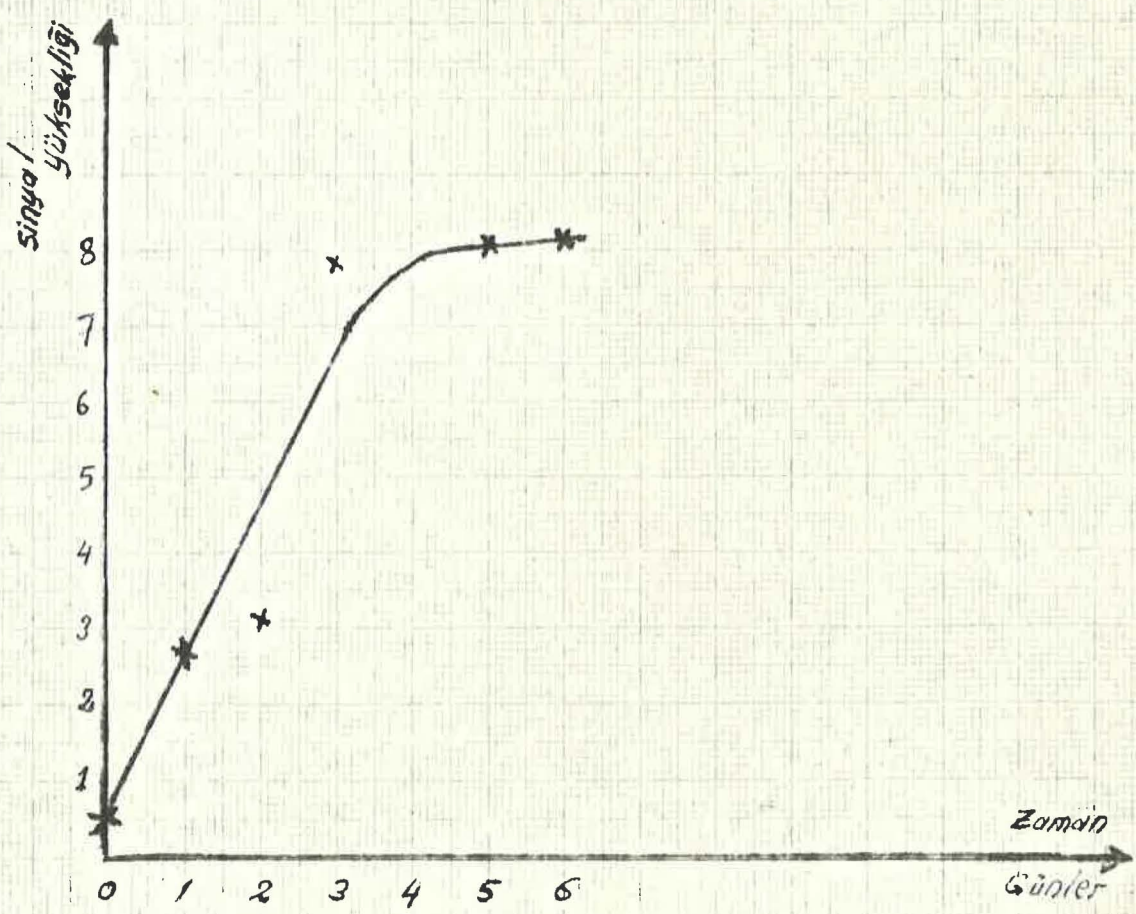
TABLO-17

Fare kanından elde edilen sinyalin zamana bağlı olarak değişiminden elde edilen sonuçlar

<u>Günler</u>	<u>Sinyal yüksekliği</u>
0 (Kesim günü)	0.5 cm
1.	2.7 cm
2.	3.1 cm
3.	7.9 cm
5.	8.1 cm
6.	8.1 cm



Şekil: 25- Fare karaciğer sinyali şiddetinin değişimi



Şekil: 26- Fare beyni sinyali şiddetinin değişimi

V. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. Normal fare karaciğeri ile yapılan deneyler.

Bu grupta elde edilen ve Şekil.10-11-12-13 de gösterilen sinyallerin serbest radikalleri temsil ettiğini açıklayabilmek için g değerini hesaplamak gerekir. (11) denkleminde

$$g = (0.71449/H) \nu_0 \quad (68)$$

tarzında formüle edilir. Buradaki H alanı KGauss, ν_0 frekansı ise Gc/sn birimindedir. Bu grup deneyler için kullanılan $H=3.241$ KGauss ve

$\nu_0=9.121$ Gc/sn değerleri (68) denkleminde yerine konulup gerekli işlemler yapılırsa $g=2.012$ değeri elde edilir. Bu değer detekte edilen sinyalin serbest radikal olduğunu açıklığa kavuşturmuştur. Zira serbest radikaller için g -değeri bu civarda bir sayıdır. Radikalın türünü kesin olarak belirlemek mümkün değilse de hesap ettiğimiz g değerine dayanarak, bunun O_2 radikal olması olasılığını düşünmekte yarar vardır.

Normal fare karaciğer sinyallerinin şiddetinin zamanla değişiminden elde edilen sonuçlarla Şekil.25 deki grafik çizilmiştir. Buna göre sinyalin şiddeti 0-6 günleri arasında lineer olarak artmaktadır. Bu sonucun dokudaki suyun zamanla azalması gerçeği ile ilintisi mutlaka mevcuttur. Su azaldıkça dielektrik soğurmanın da azalması nedeni ile duyarlılık artacağı için sinyal şiddeti artar. Ancak dış şartlar nedeni ile bir miktar yoni radikalın meydana gelmesi de ihtimal dışı sayılamaz.

Buzdan alınan numune ile buzda muhafaza edilmeyen numunenin aynı nitelikli sinyali vermesi ilginç bir sonuçtur. Buna göre buz ortamında muhafaza edilen numunenin serbest radikalinde bir nitelik değişimi olmamıştır. Ayrıca detekte edilen radikal uzun süre kararlı kalabilen bir türdür. Bu konu ile ilgili olarak literatüre geçen bazı çalışmalarını şöylece sıralayabiliriz:

Hutchison, Foster ve Mallard (9) tavşan karaciğerinde uzun bir zaman için oldukça kararlı bir ESR sinyali bulmuşlardır.

Commoner ve Ternberg (6) isimli araştırmacılar da muhtelif domuz dokularında ve bu arada domuz karaciğerinden oda sıcaklığı şartlarında bazı

sinyaller detekte etmişlerdir. Karaciğer dokusunda radikalın en yüksek konsantrasyona sahip olduğunu ve insandan alınan dokularda da radikal konsantrasyonunun oksijen tansiyonu ile değişmediğini kaydetmişlerdir. Tümör dokularında ise radikal konsantrasyonunun normaline göre çok az olduğunu izlemişlerdir.

Kerkut ve arkadaşları (11) -196°C de fare karaciğer, böbrek ve kalbinden oldukça duyarlıklı ESR sinyalleri detekte etmişlerdir.

Swartz ve Molonda (23) isimli araştırmacılar -196°C de bazı normal dokuların ESR spektrasını incelemişlerdir. Bulunan spektranın radikallerle ilgili kısmına ilaveten paramagnetik metal iyondan ileri gelen çizgiler de detekte etmişlerdir. Spektranın iyonlarla ilgili kısmının mikrodalga gücüne bağlı bulunduğunu, normal güçten 20 dB 'e doğru gidince sinyalin saturasyona uğradığını izlemişlerdir.

Sarna ve arkadaşları (19) beyin dokusunda mikrokristalin aramışlardır. Nümunenin bazı bölgelerinde yüksek konsantrasyona rastladıkları halde bazı bölgelerde ise daha az konsantrasyon bulmuşlardır. Sinyalin şiddeti ve g-değeri büyük doku nümunelerinin muhtelif yorlorinde değişimlere uğramaktadır. Ayrıca g-değeri ve şiddet, nümunenin soğukluk durumuna ve magnetik alan içindeki yönelimine de bağlı bulunmaktadır. Yüksek mikrodalga güç seviyelerinin, sinyali satüre edemediğini ancak mevcut spektrumu iyi seçilebilen yeni ESR çizgilerine ayırdığını izlemişlerdir.

Morossova ve arkadaşları(14) liyofilize materyalden elde ettikleri spektrayı oksijen ve vakum ortamında incelemişlerdir. Oksijen ortamından alınarak vakuma bırakılan dokunun ESR spektrasının zamanla azalma eğiliminde olduğunu belirtmişlerdir.

Sarna ve Lukiewicz(20) isimli araştırmacılar biyolojik materyallerin ESR spektrası üzerinde suyun oynadığı rolü incelemişlerdir. Yüksek dielektrik kayıp nedeni ile suyun, ESR spektrasını büyük ölçüde zayıflattığını kaydetmişler ve model sistemler yardımı ile bu rolü ispatlamışlardır.

5.2. Gama ışınlanmış fare karaciğeri ile yapılan deneyler.

Fare karaciğeri 1.8 Krad ışınlandıktan sonra eldd edilene sinyal Şekil.14 de gösterilmiştir. (68) denklemine dayanılarak yapılan hesaplarda bu sinyalin

g-değeri için 2.006 gibi bir sayı bulunmuştur. Normal fare karaciğerinden elde edilen sinyalin g-değerinin 2.012 olduğu hatırlanırsa ışınlanmadan sonra yeni bir radikal türünün ortaya çıktığı düşünülebilir. Şekil.11 ile Şekil.14 karşılaştırılınca ışınlanmadan sonra elde edilen sinyalin, normal fare karaciğer sinyaline göre şiddetlendiği ortaya çıkar.

Normal fare karaciğer dokusu 6.24 Mrad ışınlanınca elde edilen spektre ise Şekil.15 de gösterilmiştir. Bu yeni spektra bir merkezi sinyal ve bu merkezi sinyalin etrafında üç asimetrik, üç de simetrik sinyalden oluşmuştur.

(68) denkleminde dayanılarak merkezi sinyalin ortalama g-değeri 2.05 olarak hesaplanır. Merkezi sinyalin bir radikal türünü gösterdiğini bu g-değerinden çıkarmaktayız.

6.24 Mrad ışınlamada elde edilen sinyal, manyetik alan içindeki yönelime ve nümuneye tatbik edilen mikrodalga güce bağlı bulunmadı. Bununla beraber alan içindeki yönelim değişince ve nümuneye uygulanan güç arttırılınca merkezi sinyalin yüksekliğinin biraz arttığı izlendi. Bu iki durum Şekil.16 da gösterildi. Bu kısım ile ilgili olarak literatüre geçen çalışmalarını da şöylece özetleyebiliriz:

Rexroad ve Gordy(18) isimli araştırmacılar gama ışınlanmış paratroid ve troid nünunelerinde çizgi sayısı deney koşullarına göre değişebilen, çok çizgili spektra bulmuşlardır. Bu çizgileri veren radikal türlerinin oda sıcaklığında oldukça uzun ömürlü olduğunu gözlemişlerdir.

Ayrıca Gordy (8) gama ışınlanmış karaciğer, troid, paratroid ve mitokondriyanın ESR spektrasi üzerinde çalışmıştır. Spektranın tek çizgiden ibaret olmayıp yarımalar gösterdiğini izlemişse de radikali kimliklendirmeye muvaffak olmamıştır. Araştırmacı nünuneleri ısı ile, radyasyondan koruyucu madde ile veya oksijenle muamele edince spektranın değişim gösterdiğini gözlemiştir.

Swartz(22) oda sıcaklığında ışınlanan fare femurunu incelemiştir. Etilendiamin vasıtası ile organik materyalleri çöktettikten sonra salin çözeltisi içine batırmıştır. Birçok durumlarda ESR spektrasi gözlemiştir. İnvivo

ışınlamada spektrayı 750 rad'dan daha aşağı dozlarda izlemiştir. 0-50 Krad aralığında ESR sinyal şiddetinin doza bağlılığı lineer bir değişim göstermekte, doz arttıkça sinyal şiddeti de artmaktadır. Aynı araştırmacı -196 °C de ışınlanan fare kanının sinyal şiddetinin doza bağlılığını, 0-40 Krad arasında incelemiş ve bu değişimin lineer kaldığını bulmuştur. Doz arttıkça sinyal şiddetinin de arttığını gözlemiştir.

Bunların dışında McCormick ve Gordy (12) isimli araştırmacılar x-ışınlanmış peptitlerin ESR spektrasını inceleyip hyperfino'den ileri gelen çok çizgili sinyaller bulmuşlardır.

5.3. İnsan dokuları ile yapılan deneyler.

Akoğer sarkomundan elde ettiğimiz sinyal Şekil.17 de gösterilmiştir. Bu sinyalin radikallerle ilgili olduğu (68) denkleminde saptanabilir. Bu denklemdeki H alanı yerine 3.380 KGauss ve ν_0 yerine 9.5 GHz konulursa bu sinyalin g-değeri 2.009 olarak hesaplanır. Bu değer sinyalin serbest radikali temsil ettiğini ispatlamaktadır.

Akoğer sarkomundan elde edilen sinyal oldukça zayıf idi. Sarkomun her parçasından da detekte edilemedi. Ayrıca asimetric bir karakter taşıdığı tesbit edildi.

Sinyal şiddetinin zayıflaması tümöral dokularda hasıl olan protein denatürasyonuna ihtimalen bağlanabilir.

Memo düktal karsinomada bulduğumuz sinyal de oldukça zayıf olduğu halde, cilt-bazal hücre karsinomasında simetric ve rahatlıkla detekte edilebilir bir sinyal bulduk. Gerek memo karsinomasında ve gerekse cilt karsinomasında bulduğumuz sinyaller serbest radikalleri temsil etmektedir.

Bağırsak sarkomundan da bir sinyal elde ettik. Çok çizgili olan bu sinyal paramagnetik iyonlarla ilgilidir.

Netice olarak kanserli dokularda şiddeti oldukça zayıf bir sinyal detekte edilmektedir. Ancak bu tip dokuların muhtelif kısımlarında radikal aynı konsantrasyonda olmamakta ve bazı yerlerde detekte edilmeyecek kadar zayıf kalmaktadır. Sinyalin şiddeti kanserli dokunun türüne bağlı olarak değişmektedir.

Ameliyatla alınmış insan akciğerinin hastalıklı olmayan kısımlarından aldığımız nünunelerde ise radikal olmıyan ve çok geniş bir mağnetik alan üzerine dağılmış tek çizgili geniş bir sinyal bulduk. Bu sinyal paramağnetik iyonlardan ileri gelmekte olup, sinyal şiddetinin zamanla arttığını gözledik. Bu artım dokudaki suyun kuruması sonucu artan duyarlılıkla açıkça ilintilidir.

Rahim miyomundan elde edilen beş çizgili sinyalin rezonans durumu (33) denkleminde dayanılarak anlatılabilir. $2I+1=5$ den bu nünune için $I=2$ olarak bulunur. Bu durumda $M_I: -2, -1, 0, 1, 2$ değerlerini alır. $S=1/2$ ye karşılık gelen temel seviyelerin herbiri beş eşit yeni enerji seviyesine ayrılır.

$\Delta M_S = \bar{+1}$ ve $\Delta M_I = 0$ kuralına uyan geçişlerin sayısı beş olarak hesaplanacağından, spektrada beş rezonans çizgisi elde edilir.

Ülser zeminli mideden alınan nünunelerin verdiği altı çizgi sinyali de (33) denklemi ile izah edilebilir. Bu nünuneler için $2I+1=6$ dan $I=5/2$ bulunur. $M_I: -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$ değerlerini alır. $\Delta M_S = \bar{+1}$ ve $\Delta M_I = 0$ kuralına uyan geçişlerin sayısı altı olarak hesaplanacağından altı çizgili bir rezonans gözlenir. Bu sinyal Mn^{++} den ileri gelmektedir. Ülserli mide nünunelerinin bazılarında detekte edilemedi.

Bu konulardaki literatürü şöylece sıralayabiliriz:

Withayathil ve arkadaşları(24) kanserojenler yardımı ile, fare karaciğerinde kanser oluşturmuşlardır. Kanserli bölgelerden aldıkları nünunelerden iki sinyalli bir spektra elde etmişlerdir. Oysaki normal dokularda sinyal sayısı tektir. Kanserli dokudaki radikal konsantrasyonunun normal dokulara göre çok az olduğunu izlemişlerdir.

Benzer bir deney de Dushesne ve arkadaşları (7) tarafından yapılmıştır. Kanserijenler yardımı ile oluşturulan karaciğer kanser nünunelerinin iki sinyalli spektra verdiğini kaydetmişlerdir. Sinyallerden biri kararlı olduğu halde diğeri kanserleşme hızına bağlı olarak değişkenlik göstermiştir.

Nebert ve Mason(15) dondurulmuş normal ve tümöral fare dokusunu incelemişlerdir. Bu iki doku tipinin alçak sıcaklık ESR sinyalleri arasında ilginç farklar bulunmuştur. Tümöral dokuların serbest radikal sinyali şiddetinin azaldığı da kaydedilmiştir.

Kent ve Mallard (10) isimli araştırıcılar iyonik sinyallerin ve serbest radikal sinyallerinin sıcaklığa ve satürasyona bağlılığını incelemişlerdir. Oda sıcaklığı ve 0 °C arasında sinyal şiddetinin-sıcaklık azalması ile-hızla arttığını bulmuşlardır. 0 °C nin altında ve üstünde elde edilen sinyallerde değişmeler izlemişlerdir. Bu değişmeler suyun 0 °C de nitelik değiştirmesine bağlanarak yorumlanmıştır. Sinyallerin bir kısmının alęak sıcaklıklarda satüre olduğunu izlemişlerdir. Alęak sıcaklıklarda çok daha iyi bir duyarlılık elde etmişler, ancak alęak ve yüksek sıcaklıklarda buldukları sinyaller arasında tam bir ilişki kuramamışlardır.

5.4. Işınlanmamış fare kanı ile yapılan deneyler.

Işınlanmamış fare kanından detekte ettiğimiz sinyal ve bu sinyalin 0-6 günleri arasında şiddet bakımından gösterdiği değişiklikler şekil.24 de sergilenmiştir. Deneylerde kullanılan alan bölgesi sinyalin paramağnetik iyonlardan ileri geldiğini ispatlamaktadır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlardan yararlanarak 0-6 günleri arasında sinyal şiddetinin zamana bağlılığı incelenmiş ve şekil.26 da görölen grafik elde edilmiştir. Bu grafiğe göre sinyal şiddeti ilk günlerde linear olarak artmakta ve son günlerde de sabitleşmeye yönelmektedir. Dokuda bulunan paramağnetik iyon sayısı dış etkilerle değişmeyeceğine göre sinyal şiddetinin çoğalması, tamamen duyarlılık artımı ile izah edilir. Duyarlılığı değiştiren başlıca faktör ise kan nümunelerinin ihtiva ettiği su olmaktadır. Kanda bulunan su miktarı azaldıkça dielektrik soğurmadan ileri gelen enerji kaybının azalması sonucu duyarlılık artmaktadır. Burada sözü edilen enerji gunn dioddan tomin edilen ve kavitede depolanan mikrodalga enerjisidir.

Becker ve Marino (4), insan kanını -154 °C ve 250 °C arasında değişen muhtelif sıcaklıklarda incelemişlerdir. Alęak sıcaklıklarda asimetric bir görünüme sahip olan sinyalin yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça tamamen simetric bir görünüm kazandığını izlemişlerdir. Spektranın kandaki minerallerle ilgili olduğu açıklanmamıştır. Becker (3), kendi başına aynı konuda bir araştırma yapmış ve yüksek sıcaklıklara doğru sinyalin şiddetinin arttığını doğrulamıştır.

5.5. Konsantrasyon ölçümleri.

Bir nümunenin N spin sayısını, soğurma eğrisinin altındaki A alanından yararlanarak bulabiliriz (25), zira bu değerler arasında $N=KA$ bağıntısı vardır. A bilindiğinde N yi hesaplayabilmek için bu eşitlikteki K değerinin tayin edilmesi gerekir. K ise spektrometreden ileri gelen parametreleri kapsamaktadır. Bu nedenle K sabitini tayin etmek zordur. İkinci metot olarak standart nümunelerden yararlanma yoluna gidilir. Çift kavite kullanarak standart nümune ile incelenecek nümunenin soğurmaları aynı anda alınır. Spektrometrenin parametreleri değişmeyeceğinden K sabiti her iki absorpsiyon için aynı kalır. Böylece absorpsiyon eğrisinin altındaki alanların oranı spinlerin sayısının oranına eşit olacaktır. Standart nümunenin spin sayısı ve her iki eğrinin altındaki alan belli olduğu taktirde, incelenen nümunenin spin sayısı rahatlıkla saptanır.

Mevcut olanaklarımız nedeni ile her nümunenin kesin spin konsantrasyonunun tayini yerine çeşitli nümunelerin birbirine göre konsantrasyon durumlarını inceledik. Düşüşi yaparken muhtelif nümunelerin soğurma eğrilerinin altındaki alan değerinden yararlandık. Muhtelif nümunelerin spin konsantrasyon değerlerini K katsayısı cinsinden şöylece yazabiliriz:

- a) Şekil.11 de grafiği görülen 150 mgr lık normal nümunenin spin konsantrasyonu $K.3.12$ spin kadardır.
- b) Şekil.14 de grafiği görülen 1.8 Krad gama ışınlanmış 150 gr ağırlığındaki nümunenin spin konsantrasyonu $K.8$ spindir.
- c) Şekil.17 de grafiği görülen 150 mgr lık akciğer sarkom nümunesinin spin konsantrasyonu ise $K.2.5$ spin kadardır.

1.8 Krad ışınlama sonunda elde edilen radikal konsantrasyonunun, normal doku radikal konsantrasyonuna göre arttığı açıktır. Kanserli nümunelerin radikal konsantrasyonu ise, normal nümunelere göre azalmaktadır.

5.6. S o n u ç l a r.

- a) Normal fare karaciğerinden oda sıcaklığında tek çizgili ve 2.012 g-değerlikli bir EPR sinyali detekte edildi.
- b) 0-6 günleri arasında bu sinyalin şiddetinin zamana bağlı olarak değişimi incelendi, sinyal şiddetinin lineer olarak arttığı bulundu.
- c) Nümuneye 0 °C ye dek soğutulup oda sıcaklığında ölçü yapıldı, sinyalin bir nitelik değişimine uğramadığı anlaşıldı.
- d) 1.8 Krad ışınlanmış fare karaciğer nümunesi yine tek çizgili ve 2.006 g-değerlikli bir sinyal verdi. g-değerine bakılarak bu sinyalin normal fare karaciğer sinyalinden nitelik bakımından farklı olduğu anlaşıldı.
- e) 6.24 Mrad ışınlanmış fare karaciğerinden çok çizgili bir spektra gözlemlendi. Bu spektranın nümuneye verilen güce ve nümunenin döndürülme açısına bağlı bulunmadığı izlendi.
- f) Akciğer sarkomu, meme düktal karsinoma ve cilt-bazal hücre karsinomasından oldukça zayıf bir EPR sinyali detekte edildi. Bu sinyal radikallerden ileri gelmektedir.
- g) Normal akciğer dokusunda tek çizgili, paramagnetik iyonlardan ileri gelen ve oldukça geniş alan üzerine dağılmış bir sinyal detekte edildi.
- h) Bağırsak sarkomu, rahim miyomu ve ülser zeminli mide nümunelerinden çok çizgili bir spektra detekte edildi. Mide spektrasının Mn⁺⁺ iyonlarından ileri geldiği anlaşıldı.
- i) Işınlanmamış fare kanından paramagnetik iyonların sebep olduğu sinyaller elde edildi. 0-4 günleri arasında sinyal şiddetinin zamana bağlılığının lineer olduğu gözlemlendi. 4-6 günleri arasında ise genlik artması başlamaktadır. Böylelikle 0-6 günleri arasında sinyal şiddetinin zamana göre değişimi bir eğridir.
- j) Normal nümunelere göre, ışınlanan nümunelerde radikal konsantrasyonunu artmakta, kanserli nümunelerde ise konsantrasyon azalmaktadır.

Ö Z E T

Normal ve gama ışınları ile ışınlanan fare karaciğerini, ışınlanmamış fare kanını, normal, kanserli, ülserli ve diğer hastalıklara sahip bölgelerden ameliyatla alınan insan dokularını 9 GHz de çalışan VARIAN EPR spektrometresi ile inceledik. Nümunce tüpleri kuartz olup 4 mm çapında idi.

Fare karaciğer nümuneleri eter ile uyutulan fındık faresinden ameliyatla alınarak gerektiğinde kullanılmak üzere buz içinde muhafaza edildi. 150 ve 200 mgr ağırlıklar halinde kesilerek ve kurutma kağıdı ile mümkün nisbette suyu alınarak spektraları incelendi. Bazı karaciğer nümuneleri de kesimden hemen sonra 100 mgr lık ağırlıklar halinde tartıldı ve hemen spektraları incelendi. Her iki durumda da incelenen nümunelerden 3241 Gauss'da maksimum soğurma veren 40 Gauss genişliğinde g-değeri 2.012 olan tek çizgili bir sinyal elde edildi. Bu sinyalin serbest radikalleri temsil ettiği g-değerine dayanılarak izah edildi.

Bu sinyalin 0-6 günleri arasında zamana bağlılığı incelendi. Sinyal şiddetinin zamanla lineer olarak arttığı izlendi. Bu artışa dokudaki su miktarının zamanla azalmasının sebep olduğu açıklandı.

150 mgr olarak kesilen fare karaciğer nümuneleri 1.8 Krad ve 6.24 Mrad ışınlandıktan sonra spektraları incelendi. 1.8 Krad ışınlamadan sonra tek çizgili bir spektra gözlemlendi. Bu spektranın maksimumu 3385 Gauss'da meydana gelmekte ve g-değeri 2.006 olmaktadır. Bu g-değerine bakılarak spektranın serbest radikali temsil ettiği anlaşıldı. Bu spektra normal dokudan elde edilen spektradan nitelik bakımından farklıdır.

6.24 Mrad ışınlamadan sonra çok çizgili bir spektrum gözlemlendi. Bu spektrumun merkezi sinyali 3187 Gauss'da maksimum soğurmaya sahip olmakta ve 67 Gauss genişliğinde bulunmaktadır. Merkezi pik bir radikali göstermekte olup g-değeri 2.05 kadardır.

Duz ortamında muhafaza edilen nümunelerle buzsuz ortamda muhafaza edilen nümunelerden oda sıcaklığında alınan spektralar arasında bir nitelik farkı görülmedi.

Ameliyat materyalinden temin edilen ve buz ortamında tutulan normal insan akciğer dokusu ile insan akciğer sarkomları da 150 mgr lık ağırlıklar halinde kesilerek spektraları incelendi. İnsan akciğer sarkomlarından 3380 Gauss'da maksimum soğurma veren zayıf ve asimetric bir sinyal elde edildi. Bu sinyalin genişliği 40 Gauss olup g -değeri 2.009 kadardır. Sinyal serbest radikallerden ileri gelmektedir.

İnsan normal akciğer dokusundan oldukça geniş ve paramagnetik iyonlardan ileri gelen tek çizgili bir sinyal detekte edildi. Bu sinyalin şiddetinin zamanla artma eğiliminde olduğu izlendi.

Bağırsak sarkomundan çok çizgili bir sinyal, meme düktal karsinoması ile cilt-bazal hücre karsinomasından ise 3240 Gauss'da maksimum soğurma veren tek çizgili bir sinyal detekte edildi. Bu tek çizgili sinyaller radikallerle ilgilidir.

Ülser zeminli mideden altı çizgili bir spektra detekte edildi. Spektranın Mn^{++} den ileri geldiği ve aşırı ince yapı etkileşim nedeni ile altı çizgiye ayrıldığı açıklandı. Sinyal 600 Gauss üzerine dağılmıştır.

Rahim miyomundan ise beş çizgiden ibaret bir spektra gözlemlendi. Spektral çizgiler aşırı ince yapıdan ileri gelmektedir.

Işınlanmamış fare kanından ise takriben 500 Gauss genişliğinde bir sinyal detekte edildi. Sinyal paramagnetik iyonlardan ileri gelmektedir. Bu sinyalin şiddetinin 0-6 günleri arasında zamana göre değişimi incelendi. Değişim eğrisinin bir lincer bölgesi ve bir de saturaşyon bölgesinin bulunduğu açıklandı.

L I T E R A T U R

- 1- ALGER, R.S. : Electron paramagnetic resonance, p.115-127, Interscience publishers, London, 1968.
- 2- ASSENHEIM, H.M. : Introduction to Electron Spin Resonance, Hilger-Watts Ltd, London, 1966.
- 3- BECKER, R.O. : EPR in non-irradiated bone, Nature, 199:1304, 1963.
- 4- BECKER, R.O. and MARINO, A.A. : EPR spectra of bone and its major components, Nature, 210: 583, 1966.
- 5- CASEBLS, J.M. : Basic Quantum Mechanics, p.78, McGraw-Hill publishing Company Limited, London, 1970.
- 6- COMMONER, B. and TERMDERG, J.L. : Free radicals in surviving tissues, Proc. Natn. Acad. Sci., USA, 47:1374, 1961.
- 7- DUCHESNE, J., LION, Y. et VAN DE VORST, A. : Cancérisation chimique et radicaux libres, C.R. Acad. Sc., 269: 1562, 1969.
- 8- GORDY, W. : ESR of free radicals in irradiated biochemicals, Radiat. Res., 1: 491, 1959.
- 9- HUTCHISON, J.M.S., FOSTER, M.A. and MALLARD, J.R. : Description of anomalous ESR signals from normal rabbit liver, Phys. Med. Biol., 16: 665, 1971.
- 10- KENT, M. and MALLARD, J.R. : Temperature and saturation effects in the ESR spectra of whole tissues, Phys. Med. Biol., 14: 431, 1969.
- 11- KERKUT, G.A., EDWARD, M.L., LEECH, K. and MUNDAY, K.A. : Free radicals in animals tissue, Experientia, 17: 497, 1961.
- 12- McCORMICK, G. and GORDY, W. : ESR studies of radiation damage to peptides, J. Phys. Chem., 62: 783, 1958.
- 13- MESSIAH, A. : Quantum Mechanics, sixth ed., Vol.2, p. 685, 706-707, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1970.
- 14- MOROZOVA, G.K. and BILUMENFELD, L.A. : Effect of oxygen on ESR spectra of lyophilized tissues, Biophysics, 5:273, 1960.
- 15- NEDERT, D.W. and MASON, H.S. : ESR study of neoplasms, Cancer Res. 23:833, 1963.
- 16- ORTON, J.W. : Electron Paramagnetic Resonance, first pub., p.1-3, Iliffe Books Ltd., London, 1968.
- 17- REIF, F. : Statistical Physics, Third Ed., p.160-166, McGraw-Hill Book Company London, 1967.

- 18- REXROAD, H.N. and GORDY, W.: ESR studies of radiation damage to certain lipids, hormones and vitamins. Proc. N.A.S., 45:257, 1959.
- 19- SARNA, T., FRONCISZ, W., SREBRO, Z. and LUKIEWICZ, S.: Microcrystalline Compounds detectable in brain tissue by the ESR method. Folia Histochem. et Cytochem., 8:357, 1970.
- 20- SARNA, T. and LUKIEWICZ, S.: The double role of water in quantitative ESR determination on samples of biological materials. Folia Histochem. et Cytochem. 9:203, 1971.
- 21- SEMAT, H.: Atom ve çekirdek fiziğine giriş. Dördüncü baskı, s.292-294 ve 315-317, Ankara Üniversitesi Basımevi, 1966.
- 22- SWARTZ, H.M.: Long-lived ESR in rates irradiated at room temperature. Radiat. Res., 24:579, 1965.
- 23- SWARTZ, H.M. and MOLENDEN, P.R.: ESR characteristics of some normal tissues. Science, 148:94, 1965.
- 24- WITHAYATHIL, A.J., TERNBERG, J.L. and COMMONER, D.: Changes in ESR signals of rat liver during chemical carcinogenesis. Nature, 207:1246, 1965.
- 25- WYARD, S.J.: Solid State Biophysics, p.14-16 and 67, McGraw-Hill Book Co., 1969, London.