

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**GAMA IŞINLARININ KİMYASAL ve BİYOKİMYASAL ÖRNEKLERDE
OLUŞTURDUĞU SERBEST RADİKAL HASARLARININ, ELEKTRON SPİN
REZONANS ve SİMÜLASYON YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ ve
ANTIOKSİDANLARIN RADİKAL HASARLARI ÜZERİNE OLAN SÖNDÜRÜCÜ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Betül ÇALIŞKAN

FİZİK ANABİLİM DALI

**ANKARA
2006**

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Mehmet BİREY danışmanlığında, Betül ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan bu çalışma/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

(Ünvanı, Adı ve Soyadı, Kurumu)
Başkan :..... (imza)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı, Kurumu)
Üye :..... (imza)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı, Kurumu)
Üye :..... (imza)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı, Kurumu)
Üye :..... (imza)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı, Kurumu)
Üye :..... (imza)

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Tezin Adı : Gama Işınlarnın Kimyasal ve Biyokimyasal Örneklerde Oluşturduğu Serbest Radikal Hasarlarının, Elektron Spin Rezonans ve Simülasyon Yöntemiyle Belirlenmesi ve Antioksidanların Radikal Hasarları Üzerine Olan Söndürücü Etkilerinin İncelenmesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

GAMA IŞINLARININ KİMYASAL ve BİYOKİMYASAL ÖRNEKLERDE
OLUŞTURDUĞU SERBEST RADİKAL HASARLARININ, ELEKTRON SPİN
REZONANS ve SİMÜLASYON YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ ve
ANTIÖKSİDANLARIN RADİKAL HASARLARI ÜZERİNE OLAN SÖNDÜRÜCÜ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Betül ÇALIŞKAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet BİREY

Bu tezde, ^{60}Co - γ ışınları ile ışınlanan 4-nitropyridine N-oxide, S-butyrylthiocholine iodide, cholesteryl benzoate ve 4-cholesten-3-one tek kristallerinin 120-450 K sıcaklık aralığında EPR spektrumları alınmıştır. 4-nitropyridine N-oxide ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$) tek kristalinde, 4-nitropyridinium katyon radikali olduğu tespit edilmiştir. Katyon radikali için, spektroskopik yarıлма faktörü ve aşırı ince-yapı sabitleri $g_{\text{ort}} = 2,01077$ ve $a_{\text{N1}} = 7,7$ G, $a_{\text{H2}} = a_{\text{H6}} = 4,4$ G, $a_{\text{H3}} = a_{\text{H5}} = 4$ G olarak bulunmuştur. S-butyrylthiocholine iodide ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{INOS}$) tek kristalinde oluşan paramanyetik merkezin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikali olduğu görülmüştür. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikali için, spektroskopik yarıлма faktörü ve aşırı ince-yapı sabitleri $g_{\text{CH}_3} = 2,037599$, $g_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2,011297$ ve $a_{\text{CH}_3} = 5,6$ G, $a_{\text{C}_2\text{H}_4} = 20,46$ G olarak hesaplanmıştır. Cholesteryl benzoate ($\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$) tek kristalinde oluşan radikallerin, 123 K için $\text{R}^1\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{R}^2$ ve 300 K için ise $\text{R}^3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{R}^4$ radikalleri olduğu tespit edilmiştir. 123 K için spektroskopik yarıлма faktörü ve aşırı

ince-yapı sabitleri $g_{izo} = 2,005303829$ ve $a_{CH_\alpha} = 14$ G, $a_{izoCH_{2(\beta)}} \cong a_{izoCH_{2(\gamma)}} = 25$ G olarak bulunmuştur. 300 K için $g_{izo} \cong 2,004173417$ ve $a_{CH_\alpha} = 14$ G, $a_{izoCH_{2(\beta)}} = 24$ G'tur. 4-Cholesten-3-one ($C_{27}H_{44}O$) tek kristalinde $^{60}\text{Co-}\gamma$ kaynağının oluşturduğu hasar merkezinin $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikali olduğu tespit edilmiştir. Bu radikal için spektroskopik yarıma faktörü ve aşırı ince-yapı sabitleri ise; $g_{ort} = 2,003131$, $a_{CH_\alpha} = 29,80$, $a_{CH_{3(\beta)}} = 14,15$, $a_{CH_{2(\gamma)}} = 6,07$ G şeklinde bulunmuştur. Anizotropik etkileşme gösteren bütün radikallerin aşırı ince-yapı etkileşme tensörleri ve g-tensörleri en küçük kareler yöntemi ile elde edilmiştir. Bunlara ait doğrultu kosinüsleri bilgisayar programı yardımı ile hesaplanmıştır. Radikallere ait spin yoğunlukları Mc Connell eşitliği kullanılarak bulunmuştur.

2006, 134 sayfa

Anahtar Kelimeler: ESR, EPR, serbest radikal, aşırı ince-yapı etkileşim sabiti (a), spektroskopik yarıma faktörü (g), spin yoğunluğu (ρ).

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

DETERMINATION OF FREE RADICAL DAMAGES PRODUCED BY GAMMA IRRADIATION IN CHEMICAL AND BIOCHEMICAL SAMPLES BY USING AN ELECTRON SPIN RESONANCE AND SIMULATION METHOD AND INSPECTION OF QUENCHER EFFECTS OF ANTIOKSIDANS ON RADICAL DAMAGES

Betül ÇALIŞKAN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet BİREY

In this thesis, EPR spectra of single crystals of 4-nitropyridine N-oxide, S-butyrylthiocholine iodide, cholesteryl benzoate and 4-cholesten-3-one irradiated by ^{60}Co - γ rays were taken between 120-450 K. In the 4-nitropyridine N-oxide ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$) single crystal, 4-nitropyridinium cation radical was found. The spectroscopic splitting factor and hyperfine coupling constant values were found to be average values $g_{\text{av}}=2,01077$ and $a_{\text{N1}}=7,7$ G, $a_{\text{H2}}=a_{\text{H6}}=4,4$ G, $a_{\text{H3}}=a_{\text{H5}}=4$ G for cation radical. It was observed that the paramagnetic center which radiation formed for S-butyrylthiocholine iodide ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{INOS}$) single crystal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radical. The spectroscopic splitting factor and hyperfine coupling constants values were calculated $g_{\text{CH}_3}=2,037599$, $g_{\text{C}_2\text{H}_4}=2,011297$ ve $a_{\text{CH}_3}=5,6$ G, $a_{\text{C}_2\text{H}_4}=20,46$ G, for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radical. In the cholesteryl benzoate ($\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$) single crystal, it was observed that for 123 K, $\text{R}^1\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{R}^2$ radical was found and for 300 K

$R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radical was found. For 123 K, spectroscopic splitting factor and hyperfine coupling constants were found to be average values $g_{av} = 2,005303829$ and $a_{CH_\alpha} = 14$ G, $a_{avCH_2(\beta)} \cong a_{avCH_2(\gamma)} = 25$ G. For 300 K, spectroscopic splitting factor and hyperfine coupling constants were found to be average values $g_{av} = 2,004173417$ and $a_{CH_\alpha} = 14$ G, $a_{avCH_2(\beta)} = 24$ G. The radiation damage center is attributed to $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radical $^{60}\text{Co-}\gamma$ irradiated single crystals for 4-Cholesten-3-one ($C_{27}H_{44}O$). The spectroscopic splitting factor and coupling constants were found to be average values $g_{av} = 2,003131$, $a_{CH_\alpha} = 29,80$, $a_{CH_3(\beta)} = 14,15$, $a_{CH_2(\gamma)} = 6,07$ G for this radical. The hyperfine interaction tensors and g-tensors of all radicals having anisotropic features were obtained by a method of the least squares. The direction cosines belonging to them were calculated with the aid of a computer program. The spin densities of radicals were calculated by Mc Connell equation.

2006, 134 pages

Key Words: ESR, EPR, free radical, hyperfine coupling constant (a), spectroscopic splitting factor (g), spin density (ρ).

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince, bilgi, tecrübe ve deneyimleri ile beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet BİREY'e, ayrıca çalışmalarım boyunca her konuda yardım, ilgi ve alakalarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Mehmet ZENGİN'e en derin saygı, şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Deneysel çalışmalarım için Elektron Spin Rezonans Laboratuvarı'nı kullanmama izin veren ve yardımları ile her zaman destek olan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL'a ve Sayın Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ'a saygı, şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Kimyasal konularda desteğini esirgemeyen Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu ESR Laboratuvarı'nda çalışmalarımız süresince deneysel açıdan ortam sağlayan Dr. Mahmut EKEN'e ve Muharrem BÜYÜM'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Dr. Biray AŞIK'a ve Dr. Erdal ARAS'a göstermiş oldukları yardımlardan ötürü teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında güç aldığım, gerek maddi ve gerekse manevi konularda ilgilerini benden hiçbir zaman eksik etmeyen sevgili aileme göstermiş oldukları anlayıştan dolayı minnettarlığımı sunuyorum.

Betül ÇALIŞKAN

Ankara, Eylül 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1 Elektron Spini ve Manyetik Moment.....	5
2.2 Bir Manyetik Alanda Serbest Elektronun Enerjisi.....	7
2.3 Manyetik Rezonansın Klasik Tanımı.....	8
2.4 Rezonansın Kuantum Mekaniksel Tanımı.....	12
2.5 Spin Hamiltoniyeni.....	15
2.6 Durulma.....	18
2.7 Spin-Örgü Etkileşmesi.....	21
2.8 g-Faktörü.....	28
2.9 g-Faktörü veya Aşırı-İnce Yapı Tensörünün İzotropik Olmaması Hali.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	45
3.1 EPR Spektrometresinin Yapısı.....	45
3.1.1 Klaystron (Mikrodalga Kaynak Sistemi).....	47
3.1.2 Kristal Dedektör (Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi).....	48
3.1.3 Elektromıknatıs.....	50
3.1.4 Dalga Kılavuzu Sistemi.....	50
3.1.5 İris (Kavite Kılavuz Sistemi, Vida Kılavuz Sistemi, Vidalı Tüner).....	50
3.1.6 Rezonans Kavitesi.....	51
3.1.7 Köprü Düzeneği (Sihirli T, Dalga Döndürücü, Sirkülatör).....	52
3.1.8 Ferrit Yalıtıcı.....	53
3.1.9 Otomatik Frekans Kontrolü (A. F. K.).....	54
3.1.10 Kiplenim Alanı ve Faz Duyarlı Algılayıcı (Dedektör) (F. D. A., F. D. D.) Yöntemi.....	54
3.1.11 Çıkış birimleri.....	57

3.2 Spektrometrenin Duyarlılığı-Sinyal/Gürültü Oranı.....	57
3.3 Değişken Sıcaklık Sistemi.....	57
3.4 Kristallerin Elde Edilmesi.....	58
3.5 Spekturumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplanması.....	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	63
4.1 4-Nitropyridine N-Oxide Tek Kristalinin Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) İle İncelenmesi.....	63
4.2 S-Butyrylthiocholine İodide Tek Kristalinin Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) İle İncelenmesi.....	82
4.3 Cholesteryl Benzoate Tek Kristalinin Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) İle İncelenmesi.....	96
4.4 4-Cholesten-3-One Tek Kristalinin Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) İle İncelenmesi.....	108
4.5 Antioksidanların Radikal Hasarları Üzerine Olan Söndürücü Etkilerinin İncelenmesi.....	120
5. SONUÇ.....	125
KAYNAKLAR.....	127
ÖZGEÇMİŞ.....	133

SİMGELER DİZİNİ

ESR	Elektron Spin Rezonans
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
g	Spektroskopik Yarıлма Faktörü
A	Anizotropik Aşırı-İnce Yapı Yarıлма Sabiti
a	İzotropik Aşırı-İnce Yapı Yarıлма Sabiti
M	Açısal Momentum
p	Lineer Momentum
ψ	Dalga Fonksiyonu
S	Elektronun Spin Açısal Momentumu
e	Elektronun Yüğü
m_e	Elektronun Kütlesi
μ	Manyetik Moment
β	Bohr Magnetonu
H	Manyetik Alan
E	Enerji
\mathcal{H}	Hamiltoniyen
ν	Frekans
τ	Tork
γ	Jiromanyetik Oran
ω_0	Larmor Frekansı
λ	Spin-Yörünge Etkileşim Sabiti
D, E	Sıfır Alan Parametreleri (Spin-Spin Etkileşim Parametreleri)
L	Elektronun Yörünge Açısal Momentumu
I	Çekirdeğin Açısal Momentumu
Q	Kuadropol Moment
η	Asimetri Parametresi
N	Toplam Spin Sayısı
P	Spinlerin Geçiş İhtimaliyetleri
n	Düzeyler Arasındaki Spin Farkı

T_0	Termal Denge Sıcaklığı
T_1	Spin-Örgü Durulma Zamanı (Boyuna Durulma Zamanı)
T_2	Spin-Spin Durulma Zamanı (Enine Durulma Zamanı)
k_1	Sabit Genlik
α_1	Faz Açısı
P_k	Mikrodalga Gücü
P_{δ}	Örnek Üzerine Gönderilen Güç Miktarı
dB	Güç Zayıflatması

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Tipik bir elektromanyetik spektrum gösterimi.....	2
Şekil 2.1	Uygulanan bir manyetik alanın yönü etrafındaki spin manyetik momentin prosesyonu.....	10
Şekil 2.2	Dönen \vec{H}_1 alanı ile prosesyon hareketi yapan manyetik momentin etkileşimi.....	11
Şekil 2.3	Spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alana göre yönelmeleri.....	19
Şekil 2.4	Soğurulan enerjideki değişimin radyo frekansı veya mikrodalga enerjisine bağımlılığı.....	26
Şekil 2.5	Orbital ve spin açısız momentumların vektör toplamı ve \vec{J} 'ye paralel toplam manyetik moment bileşeninin hesaplanması.....	29
Şekil 2.6	g_1, g_2, g_3 ve H_0 'ın doğrultuları arasındaki bağıntı.....	31
Şekil 2.7	g_{\square}, g_{\perp} ve H_0 'ın doğrultuları arasındaki bağıntı.....	32
Şekil 2.8	Eksensel simetride $g_{\square} \neq g_{\perp}$: a. Soğurma spektrumu, b. Birinci türev spektrumu.....	33
Şekil 2.9	Ortorombik simetride g – tensörü, $g_1 \langle g_2 \langle g_3$: a. Soğurma spektrumu, b. Birinci türev spektrumu.....	33
Şekil 2.10	$S = I = \frac{1}{2}$, g ve A esas eksenlerinin çakıştığı, bir tek çekirdekle etkileşme halinde eksensel simetride $g_1 = g_2 = g_{\perp}$, $A_1 = A_2 = A_{\perp}$, $g_3 = g_{\square}$, $A_3 = A_{\square}$ ölçü yerleri.....	34
Şekil 2.11	$S = I = \frac{1}{2}$, g ve A esas eksenlerinin çakıştığı, bir tek çekirdekle etkileşme halinde ortorombik simetride g ve A 'nın ölçü yerleri.....	34
Şekil 2.12	(x, y, z) laboratuvar eksen sistemi ile (x', y', z') esas eksen sistemi arasındaki θ_{ij} açıları.....	37
Şekil 2.13	x, y, z eksenleri etrafında dönmelerde $g^2(\theta_1)$ ve $A^2(\theta)$ 'nin açığa bağıllığı.....	41
Şekil 2.14	Laboratuvar koordinatlarında manyetik alanın dönmeye başlangıç şartları.....	43
Şekil 3.1	Tipik bir EPR spektrometresi blok diyagramı.....	46
Şekil 3.2	Bir EPR spektrometresinin dış görünüşü.....	46
Şekil 3.3	Basit bir örnek oyuğu ve \vec{H}_1 manyetik alan çizgileri a. ayarlama deliği, b. ayarlama vidası c. örnek deliği.....	51
Şekil 3.4	Sihirli T'nin yapısı	53
Şekil 3.5	Kiplenim alanına göre algılayıcı akımının değişimi.....	53
Şekil 3.6	Kiplenim alanı frekansında değişen algılayıcı akımı çıkış sinyali.....	55
Şekil 3.7	F. D. A. devresi.....	56

Şekil 3.8 F. D. A. devresinin çıkış sinyali (soğurma spektrumunun birinci türevidir).....	56
Şekil 3.9 Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması.....	58
Şekil 3.10 Spektrumların belirli açılarda döndürülmesini sağlayan gonyometre.....	59
Şekil 3.11 EPR deneylerinde birbirine dik üç eksenin seçimi.....	61
Şekil 4.1 4-Nitropyridinium katyon radikali.....	63
Şekil 4.2 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 120° 'lik açı yapıyor. b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 2,05 G'tur.).....	66
Şekil 4.3 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 140° 'lik açı yapıyor. b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 2,05 G'tur.).....	67
Şekil 4.4 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 90° 'lik açı yapıyor. b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 2,05 G'tur.).....	68
Şekil 4.5 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_N (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	70
Şekil 4.6 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_{H_2} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	71
Şekil 4.7 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_{H_3} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	72
Şekil 4.8 4NPNO'daki katyon radikaline ait g değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	73
Şekil 4.9 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 100° 'lik açı altında.....	74
Şekil 4.10 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 110° 'lik açı altında.....	74
Şekil 4.11 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 120° 'lik açı altında.....	75
Şekil 4.12 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 130° 'lik açı altında.....	75
Şekil 4.13 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 140° 'lik açı altında.....	76
Şekil 4.14 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 160° 'lik açı altında.....	76
Şekil 4.15 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 170° 'lik açı altında.....	77
Şekil 4.16 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 180° 'lik açı altında.....	77
Şekil 4.17 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 20° 'lik açı altında.....	78

Şekil 4.18	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 30^0 ’lik açı altında.....	78
Şekil 4.19	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 50^0 ’lik açı altında.....	79
Şekil 4.20	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 140^0 ’lik açı altında.....	79
Şekil 4.21	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 50^0 ’lik açı altında.....	80
Şekil 4.22	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 60^0 ’lik açı altında.....	80
Şekil 4.23	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 70^0 ’lik açı altında.....	81
Şekil 4.24	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 90^0 ’lik açı altında.....	81
Şekil 4.25	S-butyrylthiocholine iodide tek kristalinde gözlenen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikalinin yapısı.....	82
Şekil 4.26	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K’de iken EPR spektrumu, a. manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 130^0 ’lik açı yapıyor. b. Spektrumun benzetimi.....	86
Şekil 4.27	SBTCI’deki $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikaline ait $A_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	88
Şekil 4.28	SBTCI’deki $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikaline ait $g_{\text{C}_2\text{H}_4}$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	89
Şekil 4.29	SBTCI’deki $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikaline ait g_{CH_3} değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	90
Şekil 4.30	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 90^0 ’lik açı altında.....	91
Şekil 4.31	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 110^0 ’lik açı altında.....	91
Şekil 4.32	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 120^0 ’lik açı altında.....	92
Şekil 4.33	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 130^0 ’lik açı altında.....	92
Şekil 4.34	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 165^0 ’lik açı altında.....	93
Şekil 4.35	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 35^0 ’lik açı altında.....	93
Şekil 4.36	$^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 45^0 ’lik açı altında.....	94

Şekil 4.37 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 90° 'lik açı altında.....	94
Şekil 4.38 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 100° 'lik açı altında.....	95
Şekil 4.39 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 170° 'lik açı altında.....	95
Şekil 4.40 Cholesteryl benzoate tek kristalinde gözlenen radikallerin yapısı.....	96
Şekil 4.41 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 180° 'lik açı yapıyor. b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 7,8 G'tur.).....	99
Şekil 4.42 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 180° 'lik açı yapıyor. b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 7,8 G'tur.).....	100
Şekil 4.43 123 K'deki Cholesteryl Benzoate'deki $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ radikaline ait A_{CH_a} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z - eksenindeki değişimi.....	102
Şekil 4.44 300 K'deki Cholesteryl Benzoate'deki $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikaline ait A_{CH_a} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z - eksenindeki değişimi.....	103
Şekil 4.45 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış Cholesteryl Benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 160° 'lik açı altında.....	104
Şekil 4.46 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış Cholesteryl Benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 50° 'lik açı altında.....	104
Şekil 4.47 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış Cholesteryl Benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 70° 'lik açı altında.....	105
Şekil 4.48 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış Cholesteryl Benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 80° 'lik açı altında.....	105
Şekil 4.49 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış Cholesteryl Benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 100° 'lik açı altında.....	106
Şekil 4.50 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış Cholesteryl Benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 110° 'lik açı altında.....	106
Şekil 4.51 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış Cholesteryl Benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 120° 'lik açı altında.....	107
Şekil 4.52 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış Cholesteryl Benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 180° 'lik açı altında.....	107

Şekil 4.53	4-Cholesten-3-one tek kristalinde gözlenen radikalın yapısı.....	108
Şekil 4.54	300 K'deki 4-cholesten-3-one'deki $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	111
Şekil 4.55	300 K'deki 4-cholesten-3-one'deki $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait $A_{CH_{3(\beta)}}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	112
Şekil 4.56	300 K'deki 4-cholesten-3-one'deki $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait $A_{CH_{2(\gamma)}}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	113
Şekil 4.57	300 K'deki 4-cholesten-3-one'deki $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait g değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi.....	114
Şekil 4.58	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 0^0 'lik açı altında.....	115
Şekil 4.59	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 50^0 'lik açı altında.....	115
Şekil 4.60	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 90^0 'lik açı altında.....	116
Şekil 4.61	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 170^0 'lik açı altında.....	116
Şekil 4.62	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 60^0 'lik açı altında.....	117
Şekil 4.63	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 100^0 'lik açı altında.....	117
Şekil 4.64	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 40^0 'lik açı altında.....	118
Şekil 4.65	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 90^0 'lik açı altında.....	118
Şekil 4.66	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 120^0 'lik açı altında.....	119
Şekil 4.67	$^{60}Co-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 140^0 'lik açı altında.....	119
Şekil 4.68	α – tokoferol – OH 'ın yapısı.....	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 EPR spektrometresinde kullanılan bantlar ve bölgeleri.....	45
Çizelge 3.2 Ölçümlerde kullanılan deneysel eksen takımına göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.....	61
Çizelge 3.3 Ölçümlerde kullanılan deneysel eksen takımına göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri.....	62
Çizelge 3.4 Spektumların üç eksen boyunca birbirleriyle olan ilişkileri.....	62
Çizelge 4.1 Benzetim spektrumlarının aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri.....	65
Çizelge 4.2 300 K'de 4NPNO'da gözlenen katyon radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve $\pm 0,05$ G olarak tahmin edilmektedir.).....	69
Çizelge 4.3 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_N (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	70
Çizelge 4.4 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_{H_2} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	71
Çizelge 4.5 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_{H_3} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	72
Çizelge 4.6 4NPNO'daki katyon radikaline ait g değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	73
Çizelge 4.7 Benzetim spektrumunun aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri.....	85
Çizelge 4.8 120 K'de SBTCl'da gözlenen $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve $\pm 0,05$ G olarak tahmin edilmektedir.).....	87
Çizelge 4.9 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait $A_{C_2H_4}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	88
Çizelge 4.10 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait $g_{C_2H_4}$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	89
Çizelge 4.11 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait g_{CH_3} değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	90
Çizelge 4.12 Benzetim spektrumunun aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri.....	98

Çizelge 4.13 123 K’de cholesteryl benzoate’de gözlenen $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve ± 1 G olarak tahmin edilmektedir.).....	101
Çizelge 4.14 300 K’de cholesteryl benzoate’de gözlenen $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve ± 1 G olarak tahmin edilmektedir.).....	101
Çizelge 4.15 123 K’de cholesteryl benzoate’deki $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	102
Çizelge 4.16 300 K’de cholesteryl benzoate’deki $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	103
Çizelge 4.17 300 K’de 4-cholesten-3-one’de gözlenen $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve $\pm 0,05$ G olarak tahmin edilmektedir.).....	110
Çizelge 4.18 300 K’de 4-cholesten-3-one’de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	111
Çizelge 4.19 300 K’de 4-cholesten-3-one’de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait $A_{CH_{3(\beta)}}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	112
Çizelge 4.20 300 K’de 4-cholesten-3-one’de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait $A_{CH_{2(\gamma)}}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	113
Çizelge 4.21 300 K’de 4-cholesten-3-one’de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait g değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri.....	114

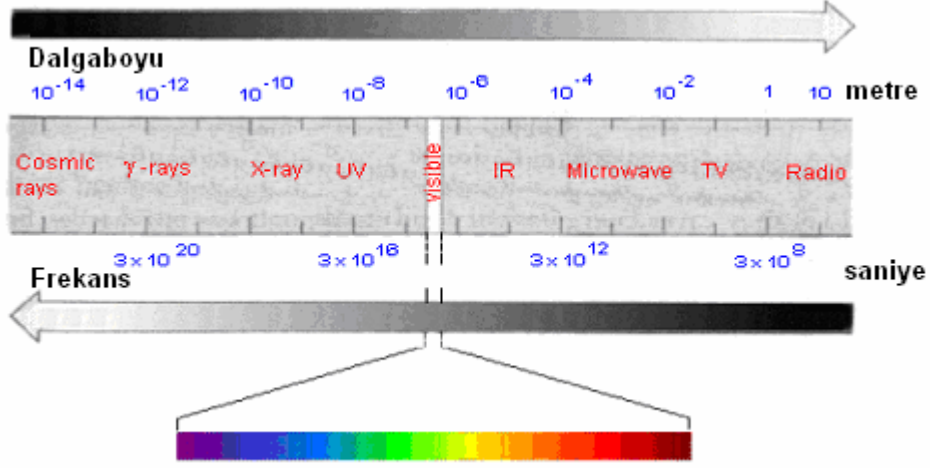
1. GİRİŞ

Atom ve molekül yapısının aydınlatılmasında en çok yararlanılan yöntem spektroskopi yöntemidir. Spektroskopi, maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik radyasyon, atoma veya moleküle etki ettiğinde, enerji değişmesine neden olur. Radyasyon absorblandığında molekülün enerji düzeyi yükselir, yayındığında ise molekülün enerji düzeyi alçalır. Atom ve elektromanyetik radyasyon arasındaki enerji değişimleri ile ilgilenen spektroskopi dalına atomik spektroskopi denir. Enerjideki değişim, atomun en son yörüngesindeki valans elektronu ile modellenen bir değişimdir. Enerji, radyasyon alanından absorblanabilir (absorbsiyon spektrumu) veya yayımlanabilir (emisyon spektrumu) (Walker and Straw 1961 Volume I). Moleküler spektroskopi ise birkaç kısma ayrılır. Molekülün sahip olduğu enerji türüne göre moleküler spektroskopiye birkaç gruba ayırabiliriz: Ötelenme (translasyon), dönme (rotasyon), titreşim (vibrasyon) ve elektronik enerjiler. Ötelenme enerji farkı, çok küçük olduğundan moleküler spektroskopi yalnız dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeyi değişimlerini dikkate alır. Elektronik spektrumlarla birlikte titreşim ve dönme spektrumları da gözlenir. Sebebi elektronik enerji düzeylerinin farkı, titreşim ve dönme enerjilerinden çok daha fazladır. Bu yüzden elektron uyarılmasını sağlayan enerji, titreşim ve dönme hareketlerini de uyarır. Böylece elektronik spektrumlarla birlikte titreşim ve dönme spektrumları da gözlenir. Moleküler spektroskopide çeşitli yöntemler vardır: Bunlar Mikrodalga spektroskopisi, Kızılötesi (IR) spektroskopisi, Raman spektroskopisi, Morötesi (UV) spektroskopisi gibi (Şenvar 1982).

Ayrıca bir madde elektriksel veya manyetik alan içine konulursa, maddenin moleküllerinin veya atomlarının uygulanan alan ile etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji türleri de incelenebilir. Bu da Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi (NMR) ve Elektron Spin Rezonans spektroskopisi (ESR) yöntemlerinin konusuna girer (Atherton 1973).

Eğer madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalga, mikrodalga bölgesinde ise kullanılan tekniğin adı Elektron Spin Rezonans (ESR), Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Paramanyetik Rezonans (PR) tekniğidir ve bu teknik elektron

spinini konu alır. Şayet radyo dalgası bölgesinde ise Nükleer Manyetik Rezonans tekniği adını alır ve bu teknik de çekirdek spinini konu alır. Şekil 1.1’de elektromanyetik bir spektrumun bölgeleri gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Tipik bir elektromanyetik spektrum gösterimi

Burada rezonans kelimesinin terim anlamını vermek gerekir. Her sistemin bir doğal titreşim frekansı vardır. Dışarıdan bu sistem üzerine aynı frekans değerinde ve aynı fazda bir etki uygulandığında maksimum titreşim gözlenir. Bu olaya rezonans denir. Atomik ya da moleküler yörüngelerinin birinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddelere genel olarak paramanyetik madde denir. Belli bir spin ve manyetik moment değerine sahiptirler.

Manyetik rezonans spektroskopisinde geçişler, manyetik alanın etkisindeki enerji seviyeleri arasında gözlenir. Elektron spin rezonans toplam spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan moleküller (moleküler olmayan katılarda “merkezler” veya nadiren atomlar) ile ilgilenen magnetik rezonans spektroskopisinin bir koludur.

Böyle bir molekülün spine bağlı özelliklerinin çoğu spin yoğunluk dağılımı ile ifade edilebilir. Molekülün herhangi bir noktasındaki spin yoğunluğu M_S ile orantılıdır. $M_S=0$ olduğunda ($S = M_S = 0$) spin yoğunluğu her yerde sıfır olur. ESR ile ilgili bir çok bilgi spin yoğunluk dağılımı ile ilgilidir. Bunun sayesinde incelenen molekülün yapısı hakkında bilgi elde edilmiş olur.

Bazı moleküler sistemler, kararlı singlet olmayan temel duruma sahiptirler. Bunların çoğu, muhtemel spin-etiketleri olarak kullanılan nitroksitlerdir. Daha az kararlı moleküler radikaller, uygun şartlar altında ESR çalışması yapılabilecek kadar uzun bir ömre sahip olabilirler. Katı maddelerin ışınlanması sonucu elektron ortaklığına bağlı bağların koparılması veya iyonizasyon yolu ile radikal oluşumu gerçekleşir. Çözeltideki oksidasyon veya redüksiyon reaksiyonları ile çok küçük bir zaman diliminden daha büyük bir zaman dilimine kadar değişebilen uzun veya kısa ömre sahip olan radikal iyonları üretebilir (Harriman 1978).

Elektron Spin Rezonans tekniği Stern-Gerlach deneyinin bir uzantısı olarak düşünülebilir. 1920'li yıllarda, Stern ve Gerlach'ın maddelerin yapısı üzerine yaptıkları temel deneylerden bir tanesinde, manyetik alan içinde bulunan bir atomdaki bir elektronun manyetik momentinin farklı yöneldiğini gösterdiler. Bunu takiben Uhlenbeck ve Goudsmit, elektronun manyetik momenti ile elektronun spin açısai momentumu kavramlarını birleştirdiler (Weil *et al.* 1994). Breit ve Rabi, manyetik alandaki bir hidrojen atomunun enerji düzeylerini tanımladılar (Breit and Rabi 1931). Rabi, titreşen bir manyetik alan tarafından indüklenen seviyeler arasındaki geçişleri çalıştı ve bu deney manyetik rezonansın gözlemlendiği ilk adım oldu (Weil *et al.* 1994).

Elektron Spin Rezonans (ESR) üzerine yapılan ilk çalışmalar, 1945 yılında gerçekleştirilmiştir (Zavoisky 1945). Ardından birkaç bilim adamının yaptıkları deneyler ile yeni gelişmeler sağlanmıştır. ESR deneyleri için bilimsel ortam oluşumunu çok daha önceden sağlayan ve bu işe ön ayak olan kişi C. J. Gorter ve çalışma arkadaşlarıdır. Çok düşük sıcaklıklarda katılardaki spinlerin davranışları ile ilgilenmişler ve çeşitli bulgular elde etmişlerdir. Teknolojik olarak deneylerden daha net sonuç alınması İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra mikrodalga tekniğinin gelişmesi ile mümkün hale gelmiştir (Atherton 1973). Konunun hızlı bir şekilde gelişimi ilk gözlemlerin ardından olmuştur. Teorik ve deneysel metotlar, M. H. L. Pryce ve A. Abragam yönlendirdiği teorik grup ve B. Bleaney' in yönlendirdiği deneysel grup tarafından Oxford'da geliştirilmiştir (Gordy 1980). En büyük gelişmelerden bir tanesi

spektrumda aşırı ince yapının keşfedilmesidir. Organik serbest radikaller üzerine bazı çalışmalar da 1952'de gerçekleştirilmiş ve esr için kaynak teşkil edecek sonuçlar alınmıştır (Atherton 1973).

Spektroskopinin bütün türleri, molekül, atom ve çekirdeğin enerji seviyelerinin belirlenmesi esasına dayanır. Bu enerji seviyeleri, madde ve radyasyon arasında oluşan etkileşimler sonucu meydana gelir. Bu etkileşimler, elektromanyetik spektrum bölgesi boyunca oluşabilir.

EPR çalışmaları için önemli olan maddenin paramanyetik özelliğe sahip olup olmadığıdır. Eğer madde paramanyetik değil ise çeşitli yöntemler kullanılarak paramanyetik hale getirilebilir. Bu yöntemler arasında X-ışını ve γ -ışını ile ışınlama (radyoliz), morötesi ışın ile ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklar ile ışınlama, gaz fazında elektrik boşalması, değişik sıcaklık ve basınç uygulama, hızlı oluşan reaksiyonlarda kullanılan spin tuzaklama yöntemi, geçiş grubu elementi ile katkılandırma ve biyolojik moleküllerin incelemesinde kullanılan spin prob ve spin etiketleme yöntemleri sayılabilir.

Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi, net spin açısal momentumu olan sistemlere uygulanabilen bir tekniktir.

Bu çalışmada çok sayıda örnek kristallendirildikten sonra ^{60}Co - γ ışınlarına maruz bırakıldı. Bu örneklerden Cholesteryl Benzoate, 4-Nitropyridine N-Oxide, S-Butyrylthiocholine İodide ve 4-Cholesten 3-One örneklerinde serbest radikallerin oluştuğu görüldü. Bu örneklerin tek kristalleri ^{60}Co - γ ışınlarına maruz bırakılarak örneklerde serbest radikallerin oluşup oluşmadığına bakıldı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Elektron Spini ve Manyetik Moment

Klasik mekanikte açısal momentum, lineer momentumun momenti olarak tanımlanır. Lineer momentum bileşenleri p_x , p_y , p_z olan ve kartezyen koordinatları x , y , z olan bir parçacık için açısal momentumun üç bileşeni orjine göre momentleri alınarak şöyle ifade edilebilir:

$$\begin{aligned}M_x &= yp_z - zp_y \\M_y &= zp_x - xp_z \\M_z &= xp_y - yp_x\end{aligned}\tag{2.1}$$

Bu değerler, hem \vec{r} ve hem de \vec{p} 'ye dik bir vektör olan

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}\tag{2.2}$$

vektörünün bileşenleridir. Lineer momentumun bileşenleri kuantum mekaniksel olarak

$$p_x = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{\partial}{\partial y} \quad \text{ve} \quad p_z = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{\partial}{\partial z}$$
 olarak ifade edilir.

Spin operatörlerinin kullanıldığı eşitliklere girmeden önce bir açısal brakette dalga fonksiyonu ψ

$$|\psi\rangle \equiv \psi\tag{2.3}$$

kompleks eşleniği ise;

$$\langle\psi| \equiv \psi^*\tag{2.4}$$

şeklindedir. $|\psi\rangle$ bazı operatörlerin özfonksiyonları olacaktır. Kuantum mekaniğine göre;

$$\langle\psi_a|\psi_b\rangle \equiv \int \psi_a^* \psi_b d\tau\tag{2.5}$$

yazabiliriz. Ayrıca \hat{O} gibi bir operatörün matris elementi için,

$$\langle\psi_a|\hat{O}|\psi_b\rangle \equiv \int \psi_a^* \hat{O} \psi_b d\tau\tag{2.6}$$

ifade edilir.

Elektronun spini $\frac{1}{2}$ olduğu için özel bir yönelimde spin açışal momentumunun bileşeni yalnızca iki değer alabilir. Bu özel yönelim z yönelimidir. Bu yüzden spin açışal momentumunun z -bileşeni $+\frac{1}{2}\hbar$ ve $-\frac{1}{2}\hbar$ olarak iki özdeğere sahiptir. Uygun özfonksiyonlar ise $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ şeklinde ifade edilecektir. Spin açışal momentumunun z -bileşeni için özdeğer denklemi şöyle ifade edilir.

$$S_z|\alpha\rangle = +\frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad S_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle \quad (2.7)$$

Toplam spin açışal momentumun karesi için;

$$S^2|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)|\alpha\rangle \quad S^2|\beta\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)|\beta\rangle \quad (2.8)$$

Genellikle S^2 'nin özdeğeri için S ve S_z 'nin özdeğeri M_s olacaktır. Bu yüzden S^2 ve S_z 'nin özfonksiyonu $|S, M_s\rangle$ yazılır. S_z 'nin özfonksiyonlarındaki spinin x ve y bileşenleri için operatör işlevini tanımlayan eşitlikler $S = \frac{1}{2}$ durumu için aşağıdaki komütasyon kuralları uygulanırsa;

$$\begin{aligned} S_x|\alpha\rangle &= +\frac{1}{2}|\beta\rangle & S_x|\beta\rangle &= +\frac{1}{2}|\alpha\rangle \\ S_y|\alpha\rangle &= +\frac{1}{2}i|\beta\rangle & S_y|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}i|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

elde edilir. Ayrıca S_x ve S_y 'nin S_+ ve S_- 'ye bağlı ifadeleri

$$\begin{aligned} S_+ &= S_x + iS_y \\ S_- &= S_x - iS_y \end{aligned} \quad (2.10)$$

olduğu için yükseltme operatörü S_+ ve alçaltma operatörü S_- aşağıdaki şekilde uygulanır.

S^2 ve S_z 'nin özfonksiyonu $|S, M_s\rangle$ üzerine olan işlemleri;

$$\begin{aligned} S_+|S, M_s\rangle &= \{(S + M_s + 1)(S - M_s)\}^{1/2} |S, M_s + 1\rangle \\ &= \{S(S + 1) - M_s(M_s + 1)\}^{1/2} |S, M_s + 1\rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$S_- |S, M_s\rangle = \{(S - M_s + 1)(S + M_s)\}^{1/2} |S, M_s - 1\rangle$$

$$= \{S(S + 1) - M_s(M_s - 1)\}^{1/2} |S, M_s - 1\rangle$$

$S = \frac{1}{2}$ özel durumu için aşağıdaki formüller yazılabilir.

$$\begin{aligned} S_+ |\beta\rangle &= |\alpha\rangle & S_- |\alpha\rangle &= |\beta\rangle \\ S_+ |\alpha\rangle &= 0 & S_- |\beta\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Yukarıdaki işlemler sonucu S^2 ve S_z 'nin uygulanması sonucu özdeğerler ve özvektörler elde edilir. Bir elektronun spini ile çağrışım yapan nicelik onun manyetik momentidir ve

$$\vec{\mu} = -\gamma \vec{S} \quad (2.13)$$

olarak yazılır. Burada γ jiromanyetik orandır ve $|e|\hbar/mc$ değerindedir. β Bohr magnetonudur ve $eh/2mc = 9,2732 \times 10^{-21}$ erg.gauss⁻¹ değerindedir. Böylece manyetik moment;

$$\vec{\mu} = -2\beta \vec{S} \quad (2.14)$$

şekline gelmiş olur. Formüldeki 2 değeri serbest elektronun g -faktörü olarak adlandırılır. Deneysel ve teorik olarak serbest elektronun g -faktörünün tanımlanmış değeri 2,0023'tür ve g_e niceliği ile ifade edilir.

$$\vec{\mu} = -g_e \beta \vec{S} \quad (2.15)$$

2.2 Bir Manyetik Alanda Serbest Elektronun Enerjisi

Manyetik alan ile manyetik momentin etkileşimi enerjiyi oluşturur. Klasik olarak bir \vec{H} alanındaki $\vec{\mu}$ manyetik momentinin enerjisi

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

dır. Kuantum mekaniksel hamiltoniyarı elde edebilmek için $\vec{\mu} = -g_e \beta \vec{S}$ açılımı Eşitlik (2.16)'da yerine yazılırsa;

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.17)$$

elde edilir.

Alan z – yönünde alınır ise $H_x = H_y = 0$ olur. Bu durumda hamiltoniyan ,

$$\mathcal{H} = g_e \beta S_z \cdot H_z \quad (2.18)$$

şekline gelir. Bu eşitliğin özdeğerleri S_z 'nin özdeğerlerinin katlarıdır ve

$$E = \left(\pm \frac{1}{2} \right) g_e \beta H_z \quad (2.19)$$

şeklindedir. Düşük enerjili durum negatif işaretlidir ve alana paraleldir. İki durum arasındaki enerji farkı Plank-Enstein formülü ile verilir.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.20)$$

Enerjinin bu değeri, seviyeler arasındaki geçişi içerir ve

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

ile verilir. Fiziksel sabitler göz önüne alındığında mikrodalga bölgesinde bir radyasyon için gerekli manyetik alan değeri gauss başına 2.8 MHz dir (Atherton 1973).

2.3 Manyetik Rezonansın Klasik Tanımı

S açısal momentumuna ve μ manyetik momentine sahip bir sistemin H manyetik alanındaki hareket eşitliği;

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.22)$$

olur. $\vec{\mu} = -\gamma \vec{S}$ olduğu göz önüne alınır ise;

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{\mu}) \quad (2.23)$$

elde edilir.

Bu formülün çözümü, kartezyen koordinatlarda \hat{i} , \hat{j} , \hat{k} bileşenlerinin her birinin yazılması sonucu aşağıdaki şekli alır:

$$\vec{\mu} = \mu_x \hat{i} + \mu_y \hat{j} + \mu_z \hat{k} \quad (2.24)$$

Eğer manyetik alanı z – yönünde alacak olursak;

$$\vec{H} = H_0 \vec{k} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \vec{H} \times \vec{\mu} &= H_0 \mu_x (\hat{k} \times \hat{i}) + H_0 \mu_y (\hat{k} \times \hat{j}) + H_0 \mu_z (\hat{k} \times \hat{k}) \\ &= H_0 \mu_x \hat{j} - H_0 \mu_y \hat{i} \end{aligned} \quad (2.26)$$

(2.26) eşitliği γ ile çarpılır ise;

$$\gamma (\vec{H} \times \vec{\mu}) = \gamma (-H_0 \mu_y \hat{i} + H_0 \mu_x \hat{j}) \quad (2.27)$$

elde edilir. Böylece (2.23) Eşitliği göz önüne alındığında

$$\frac{d\mu_x}{dt} = -\gamma H_0 \mu_y \quad \frac{d\mu_y}{dt} = \gamma H_0 \mu_x \quad \frac{d\mu_z}{dt} = 0 \quad (2.28)$$

olduğu görülür. Böylece $\omega_0 = \gamma H_0$ olmak şartı ile μ_x , μ_y ve μ_z değerlerinin

$$\mu_x = \cos \omega_0 t \quad \mu_y = \sin \omega_0 t \quad \mu_z = \text{sabit} \quad (2.29)$$

şekline geleceği görülür.

(2.29) Eşitliği ile tanımlanan hareket, Şekil 2.1' de gösterilen, z -yönü etrafında ve ω_0 frekansında olan bir harekettir. Bu hareket, tamamen dünyanın gravitasyonel alanındaki dönme hareketinin bir benzeridir ve presesyon hareketi adını alır. Manyetik alanda dönen bir mıknatısın durumu ile ilgili çeşitli sonuçlar, ilk defa Larmor tarafından 1904 yılında verilmiştir ve Larmor teoremi olarak ifade edilir. $\omega_0 = \gamma H_0$ frekansına ise Larmor Presesyon Frekansısı adı verilir (Atherton 1973). Enerji eşitliğinde frekans değerinin açılımı yapıldığında;

$$\Delta E = h\nu = \frac{h\omega_0}{2\pi} = \frac{h\gamma H_0}{2\pi} \quad (2.30)$$

elde edilir. Açısal momentumun $S = \frac{1}{2}h/2\pi$ olduğu hatırlanır ise;

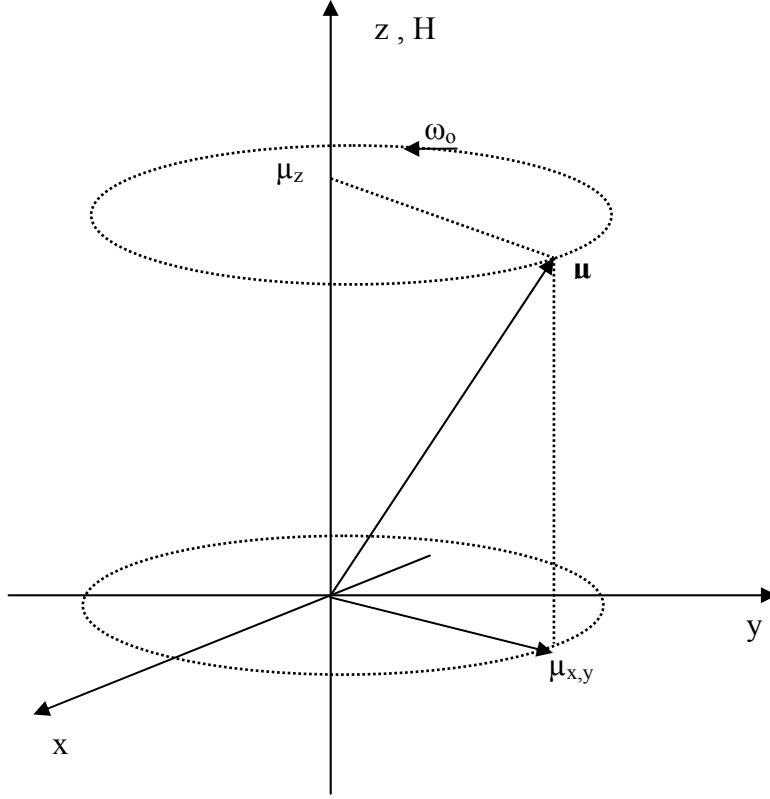
$$\Delta E = \frac{h\gamma H_0}{2\pi} = 2S\gamma H_0$$

$$\Delta E = 2(S\gamma)H_0 = 2\mu_s H_0$$

$$\Delta E = 2\beta H_0 \quad (2.31)$$

sonucu elde edilir. Elde edilen bu formül, (2.21) Eşitliği olan $h\nu = g_e \beta H_z$ formülü ile karşılaştırılabilir şekilde gelmiştir. Buna göre Larmor Presesyon Frekansının manyetik alanda bir elektronun spin durumları arasındaki enerjiye sahip radyasyonun frekansını

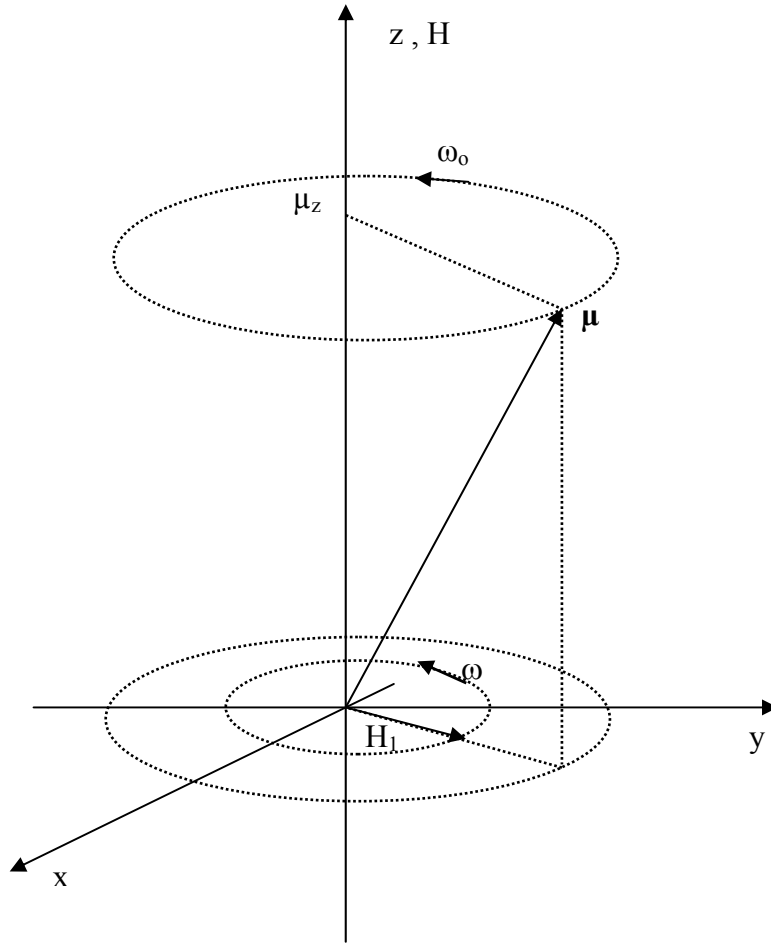
olduğu açıkça ortaya çıkar. Şekil 2.1 göz önüne alındığında z -ekseni (μ_z) ve μ arasındaki açı sabit olduğu ancak μ_x ve μ_y 'nin sinüzoidal olarak değiştiği gözlenir.



Şekil 2.1 Uygulanan bir manyetik alanın yönü etrafındaki spin manyetik momentin presesyonu

z -yönünde uygulanan manyetik alan (\vec{H}) etrafındaki presesyon şekline küçük bir manyetik alanın (\vec{H}_1) etkisinin düşünülmesi ile absorpsiyonun klasik yorumu geliştirilmiştir. \vec{H}_1 manyetik alanı ($\vec{H}_1 \ll H_0$), xy -düzleminde ω açısal frekansı ile dönen küçük bir manyetik alandır ve Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Eğer ω açısal frekansı ω_0 ' dan farklı ise, presesyon hareketi yapan mıknatıs, \vec{H}_1 alanının fazının dışında ve içinde olacaktır ve bir etkileşme olmayacaktır. Ancak ω açısal frekansı, ω_0 ' a eşit ise, $\vec{\mu}$ ve \vec{H}_1 fazda kalabilirler. Bu yüzden mıknatıs, xy -düzleminde küçük ve sabit bir alan görecektir. Böylece $\vec{\mu}$, \vec{H}_1 etrafında presesyon hareketi yapma eğiliminde olacak ve z -ekseni üzerindeki izdüşümü değişecektir. xy -düzleminde μ 'nün izdüşümü ile

\vec{H}_1 manyetik alanı fazda iseler önemli bir etkileşim meydana gelecektir. $\vec{H}_1 \ll H_0$ olduğundan \vec{H}_1 etrafındaki presesyon frekansı (ω), ω_0 'dan çok daha az olacaktır. Manyetik momentin H_0 üzerindeki izdüşümünün $-z$ yönündeki değeri, $+z$ yönündeki maksimum değeri ile aynı oluncaya kadar xy -düzlemi boyunca helezon olarak aşağı doğru yönlenecektir. Bu durum bittikten sonra tekrar yukarı doğru helezon hareketi oluşur ve bu yeni periyodik hareket, \vec{H}_1 etkisi sönümleninceye kadar devam edecektir (Atherton 1973).



Şekil 2.2 Dönen \vec{H}_1 alanı ile presesyon hareketi yapan manyetik momentin etkileşimi

2.4 Rezonansın Kuantum Mekaniksel Tanımı

Statik manyetik alandaki elektronun enerji seviyeleri Bölüm 2.2' de türetilmişti. Şimdi ise xy – düzleminde ω açısal frekansı ile dönen $\vec{H}_1 \ll H_0$ küçük alan bileşenini de ihtiva eden manyetik alan durumu göz önüne alınacaktır. Böylece toplam manyetik alan,

$$\vec{H} = H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t) + H_0 \hat{k} \quad (2.32)$$

şeklinde yazılır. Bu yüzden Eşitlik 2.17' de verilen hamiltoniyan şu hale gelir.

$$\mathcal{H} = 2\beta H_1(S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t) + 2\beta H_0 S_z \quad (2.33)$$

Burada g_e 'nin tam değeri 2 olarak alınmıştır.

Statik alandaki ($\vec{H} = \vec{H}_0$) problemin enerji özdeğerlerinin βH_0 ve $-\beta H_0$ ($E_\alpha = 2\beta H_0 S_z = 2\beta H_0 \frac{1}{2} = \beta H_0$ ve $E_\beta = -\beta H_0$) ve spinin z – bileşenlerinin özfonksiyonları da $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ olduğu tekrar hatırlanır ise \vec{H}_1 alternatif alanı sayesinde $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ durumları arasında geçişler söz konusu olur.

$$\psi = c'_\alpha |\alpha\rangle + c'_\beta |\beta\rangle \quad (2.34)$$

formunda Eşitlik (2.33)' ün çözümlerinin yapılabilmesi umulur. Burada H_1 terimlerinin zamana bağlılığından dolayı c' zamana bağlı olacaktır.

$$\mathcal{H} \psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt} \quad (2.35)$$

Bu eşitliğin çözümü için ψ_α ve ψ_β değerleri;

$$\psi_\alpha = |\alpha\rangle \exp\left\{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)E_\alpha t\right\} \quad \text{ve} \quad \psi_\beta = |\beta\rangle \exp\left\{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)E_\beta t\right\} \quad (2.36)$$

olarak alınmalıdır. Eşitlik (2.33)' ün özfonksiyonları genel olarak

$$\psi = c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta \quad (2.37)$$

olarak ifade edilebilir ve bu ifade Eşitlik (2.35)'teki değeri karşılar. Hamiltoniyanı $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ olarak yazabiliriz. Burada $\mathcal{H}_0 = 2\beta H_0 S_z$ 'dir. Böylece;

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')\psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt} = i\hbar \frac{d}{dt}(c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta) \quad (2.38)$$

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')\psi = i\hbar \left[\frac{dc_\alpha}{dt} \psi_\alpha + c_\alpha \frac{d\psi_\alpha}{dt} + \frac{dc_\beta}{dt} \psi_\beta + c_\beta \frac{d\psi_\beta}{dt} \right] \quad (2.39)$$

$$(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')\psi = i\hbar \left[c_\alpha \frac{d\psi_\alpha}{dt} + c_\beta \frac{d\psi_\beta}{dt} \right] + i\hbar \left[\psi_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt} + \psi_\beta \frac{dc_\beta}{dt} \right] \quad (2.40)$$

Buradan;

$$\mathcal{H}'(c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta) = i\hbar \psi_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt} + i\hbar \psi_\beta \frac{dc_\beta}{dt} \quad (2.41)$$

olduğu görülür. Bu formülde, ψ yerine $c_\alpha \psi_\alpha$ değeri alınır ve ψ_β^* ile sol taraftan çarpılır ise;

$$c_\alpha \langle \psi_\beta | \mathcal{H}' | \psi_\alpha \rangle = i\hbar \psi_\beta^* \psi_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt} + \psi_\beta^* \psi_\beta \frac{dc_\beta}{dt} \quad (2.42)$$

$$c_\alpha \langle \psi_\beta | \mathcal{H}' | \psi_\alpha \rangle = i\hbar \psi_\beta^* \psi_\beta \frac{dc_\beta}{dt} \quad (2.43)$$

$\frac{dc_\beta}{dt}$ değeri formülden çekilerek $\psi_\beta^* \psi_\beta$ değerinin bire eşit olduğu göz önüne alındığında;

$$\frac{dc_\beta}{dt} = \frac{c_\alpha}{i\hbar} \langle \psi_\beta | \mathcal{H}' | \psi_\alpha \rangle = \frac{c_\alpha}{i\hbar} \langle \beta | e^{\frac{i}{\hbar} E_\beta t} 2\beta H_1 [S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t] | \alpha \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_\alpha t} \quad (2.44)$$

$$\frac{dc_\beta}{dt} = \frac{c_\alpha}{i\hbar} \left[2\beta H_1 \langle \beta | (S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t) | \alpha \rangle \right] e^{\frac{i}{\hbar} (E_\beta - E_\alpha) t} \quad (2.45)$$

formülü elde edilir. $S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$ ve $S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)$ eşitlikleri kullanılarak;

$$\frac{dc_\beta}{dt} = \frac{c_\alpha (2\beta H_1)}{i\hbar} \frac{1}{2} \left[\langle \beta | (S_+ + S_-) \cos \omega t | \alpha \rangle + \frac{1}{i} \langle \beta | (S_+ - S_-) \sin \omega t | \alpha \rangle \right] e^{\frac{i}{\hbar} (E_\beta - E_\alpha) t} \quad (2.46)$$

durumuna gelir. $S_+ | \alpha \rangle = 0$ ve $S_- | \beta \rangle = 0$ olduğu göz önüne alındığında sonuç şu hale gelir.

$$\frac{dc_\beta}{dt} = \frac{c_\alpha \beta H_1}{i\hbar} e^{i\omega t} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_\alpha - E_\beta) t} \quad (2.47)$$

olur. Eşitlik (2.41) ψ_α^* ile solundan çarpılarak $\frac{dc_\alpha}{dt}$ için benzer bir formül elde edilir.

$$\frac{dc_\alpha}{dt} = \frac{c_\beta \beta H_1}{i\hbar} e^{-i\omega t} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_\beta - E_\alpha) t} \quad (2.48)$$

Eşitlik (2.47) ve (2.48) iki seviyeli bir sistemin spektroskopik geçişinin herhangi bir türü için tam anlamı ile genel ifadelerdir. $t = 0$ başlangıç anında bulunma olasılığı bir olduğu için $c_\beta = 1$ ve sistemin ψ_β durumunda olduğunu kabul edersek Eşitlik (2.48) küçük zaman aralıkları için integre edilebilir.

$$c_\alpha = \int \frac{\beta H_1}{i\hbar} e^{-i\omega t} e^{\frac{i}{\hbar}(E_\alpha - E_\beta)t} dt \quad (2.49)$$

$E_\alpha - E_\beta = 2\beta H_0$ değeri integralde yerine yazıldığında;

$$c_\alpha = \int_0^t \frac{\beta H_1}{i\hbar} \exp\left\{i\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega\right)t\right\} dt \quad (2.50)$$

$$c_\alpha = \frac{\beta H_1}{i\hbar} \left\{ \frac{\exp\left[i\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega\right)t\right] - 1}{i\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega\right)} \right\} \quad (2.51)$$

elde edilir. Benzer şekilde c_α^* ise

$$c_\alpha^* = \frac{\beta H_1}{i\hbar} \left\{ \frac{\exp\left[-i\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega\right)t\right] - 1}{i\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega\right)} \right\} \quad (2.52)$$

$\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega\right)$ değerini k ile gösterirsek; o zaman t zamanında sistemin α durumunda bulunma ihtimaliyeti $c_\alpha^* \cdot c_\alpha$ çarpımı ile verilir.

$$c_\alpha^* \cdot c_\alpha = \frac{\beta^2 H_1^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{(e^{ikt} - 1)(e^{-ikt} - 1)}{\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega\right)^2} \right\} \quad (2.53)$$

$$c_\alpha^* \cdot c_\alpha = \frac{\beta^2 H_1^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{2 - e^{ikt} - e^{-ikt}}{\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega\right)^2} \right\} \quad (2.54)$$

$e^{ikt} = \cos kt + i \sin kt$ ve $e^{-ikt} = \cos kt - i \sin kt$ eşitlikleri kullanılarak denklem çözüldüğünde;

$$c_{\alpha}^* . c_{\alpha} = \frac{\beta^2 H_1^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{2 - 2 \cos kt}{\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega \right)^2} \right\} \quad (2.55)$$

$$c_{\alpha}^* . c_{\alpha} = \frac{\beta^2 H_1^2}{\hbar^2} \frac{2(1 - \cos kt)}{\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega \right)^2} \quad (2.56)$$

$\cos kt = 1 - 2 \sin^2 \left(\frac{1}{2} kt \right)$ eşitliği kullanıldığında ve k değeri yerine yazıldığında

$$c_{\alpha}^* . c_{\alpha} = \left(\frac{4\beta^2 H_1^2}{\hbar^2} \right) \left\{ \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega \right) t \right]}{\left(\frac{2\beta H_0}{\hbar} - \omega \right)^2} \right\} \quad (2.57)$$

denklemini elde edilmiş olur. Bu geçiş ihtimaliyeti, formüle göre $\omega = \frac{2\beta H_0}{\hbar}$ olduğunda

keskin bir maksimuma sahip olur. $\Delta E = \hbar \omega = 2\beta H_0$ eşitliği gereği de $\omega = \frac{2\beta H_0}{\hbar}$

olmasını gerektirir. $2\pi\nu = \omega$ olarak H_1 ' in frekansı yazılabilir ise, bir maksimum için

gerekli olan şart $h\nu = 2\beta H_0$ olarak yazılabilir. Alternatif olarak; H_1 , Larmor

frekansında döndüğünde absorpsiyon ihtimaliyetinin maksimum olduğunu görmek için

$\frac{2\beta H_0}{\hbar}$ ifadesini ω_0 (Larmor frekansı) ile tanımlanabilir (Atherton 1973).

2.5 Spin Hamiltoniyeni

Spini sıfırdan farklı çekirdek ve çiftlenmemiş elektrona sahip atom veya molekül gruplarının en genel spin hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{Ze} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{Zn} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_Q \quad (2.58)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada,

$$\mathcal{H}_{\text{atomik}} = \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{H}_{\text{CF}} + \mathcal{H}_{\text{LS}} \quad (2.59)$$

atomik hamiltoniyeni ve

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \mathcal{H}_{\text{SS}} + \mathcal{H}_{\text{Ze}} + \mathcal{H}_{\text{HF}} + \mathcal{H}_{\text{Zn}} + \mathcal{H}_{\text{II}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} \quad (2.60)$$

terimleri spin hamiltoniyen etkileşme terimlerini ifade eder.

Elektronik Hamiltoniyen operatörü \mathcal{H}_{el} , elektronun kinetik enerjisi $\frac{m g_i^2}{2} = \frac{p_i^2}{2m}$,

çekirdeğe bağlı her bir elektronun potansiyel enerjisi $-\frac{Z_n e^2}{r_{ni}}$ ve elektronlararası

itme enerjisi $\frac{e^2}{r_{ij}}$ terimlerinin toplamıdır.

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{r_{ni}} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.61)$$

Burada n çekirdek üzerinden toplamı gösterirken, i, j ise elektronlar üzerinden toplamı ifade eder. Elektronik enerjinin büyüklüğü 10^4 ile 10^5 cm^{-1} 'dir. Bu yüzden Zeeman enerjilerinden daha geniş optiksel bir bölge kapsar.

Kristal alan terimi \mathcal{H}_{CF} , elektrik enerjisi yarar ve değiştirir. Kristal alan, kovalent bileşiklerdeki kimyasal bağlardan ve iyonik bileşiklerdeki iyonların elektrostatik yüklerinden kaynaklanır.

$$V = \sum_{i,j} \frac{Q_j}{r_{ij}} \quad (2.62)$$

tipindeki bir elektrik potansiyelinden oluşan bir Stark etkisi önemlidir. Burada toplam, Q_j iyonik yükleri üzerinden ve i elektronları üzerinden alınmıştır. (2.62) Eşitliğindeki potansiyel ifadesi nokta yük yaklaşımı ile verilir ve alışılmış şekli ile sadece en yakın komşu ligandlar hesaba katılır. Kristal alan etkileri çoğunlukla çizgi genişliğine etki eder.

Bir atom için spin-yörünge etkileşimi;

$$\mathcal{H}_{\text{LS}} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.63)$$

olarak verilir. Burada λ spin-yörünge etkileşim sabitidir. L ve S ise sırası ile yörünge

açısal momentumu ve spin açısal momentumudur. Spin-yörünge enerjisi $\mathcal{H}_{LS} \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

Spin-spin etkileşimi;

$$\mathcal{H}_{SS} = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2.64)$$

Bu enerji elektronun açığa bağlı olması durumunda elektronik Zeeman enerjisi ile aynı büyüklük mertebesindedir.

Elektronik Zeeman terimi;

$$\mathcal{H}_{Ze} = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})$$

$$\mathcal{H}_{Ze} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (2.65)$$

olarak ifade edilir ve X -bandında (10^{10} Hz) $0,3 \text{ cm}^{-1}$ civarında bir büyüklüğe sahiptir.

Nükleer Zeeman terimi;

$$\mathcal{H}_{Zn} = -\sum_i g_{ni} \beta_n \vec{H} \cdot \vec{I}_i \quad (2.66)$$

olarak ifade edilir.

Ayrıca çiftlenmemiş elektronun manyetik momenti ile çekirdeklerin manyetik momentleri arasındaki manyetik etkileşmeleri;

$$\mathcal{H}_{HF} = \vec{S} \cdot \sum_i \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i \quad (2.67)$$

ifade eder. Bu ifade aşırı-ince yapı etkileşme terimidir. Spin-spin etkileşme terimi;

$$\mathcal{H}_{II} = \sum_{i,j} \vec{I}_i \cdot \vec{J}_{ij} \cdot \vec{I}_j \quad (2.68)$$

şeklinde ifade edilir. Aşırı-ince yapı etkileşim sabiti izotropik ise a ve anizotropik ise \vec{A} ile ifade edilir. Ancak spin-spin çiftlenim sabiti izotropiktir. Manyetik rezonans spektroskopisi için son iki eşitlik önemlidir. \mathcal{H}_{II} terimi NMR'da önemli olup ESR çalışmalarında dikkate alınmaz.

Başlıca kuadropol enerji terimi;

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (2.69)$$

dir. Q kuadropol momenttir. $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ alan gradyentidir ve η asimetri parametresidir.

$$\eta = \frac{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}} \quad (2.70)$$

Kuadropol etki direk olarak gözlenebilir. $\eta = 0$ eksensel simetri durumu için Hamiltoniyen daha basit bir hal alır.

Buna göre spin Hamiltoniyeni, son altı terimden ibarettir.

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \mathcal{H}_{Ze} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{Zn} + \mathcal{H}_{\parallel} + \mathcal{H}_Q \quad (2.71)$$

Bu terimlerden bazıları çeşitli spektroskopik çalışmalar için önem kazanır.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Ze} + \mathcal{H}_{HF} + \mathcal{H}_{SS} \quad (\text{ESR}) \quad (2.72)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Zn} + \mathcal{H}_{\parallel} \quad (\text{NMR}) \quad (2.73)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{Zn} \quad (\text{Kuadropol}) \quad (2.74)$$

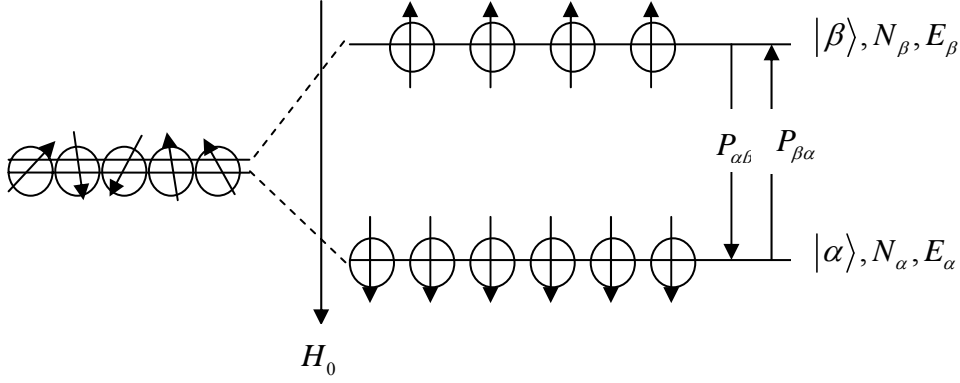
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{nükleer}} + \mathcal{H}_{Zn} + \mathcal{H}_Q \quad (\text{Mössbauer}) \quad (2.75)$$

Mössbauer Hamiltoniyenindeki $\mathcal{H}_{\text{nükleer}}$ terimi birkaç yüz eV'luk enerjideki nükleer geçişi ifade eder ve bu yüzden spin Hamiltoniyen kısmında yer almaz. ESR'deki yapı yalnızca aşırı ince yapıdan kaynaklanır. Mössbauer rezonansında \mathcal{H}_{Zn} ve \mathcal{H}_Q 'nun her ikisinin yazılmasına rağmen ya \mathcal{H}_{Zn} ya da \mathcal{H}_Q gözlenir (Poole and Farach 1972).

2.6 Durulma

Rezonans olayının oluştuğu sistem yalıtık olsun. Manyetik sistemin yalıtık olması demek, manyetik spinlerin, içinde bulunduğu yapının öteki elemanları ile etkileşmemesi demektir. Bir manyetik sistemde manyetik rezonansı oluşturan manyetik spinlerin dışındaki bu yapıya örgü adı verilir; katı, gaz ya da sıvı olabilir.

O halde yukarıdaki varsayıma göre manyetik spinlerin örgü ile etkileşmesine izin verilmemiştir. Ayrıca manyetik sistemin spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olsun. Böyle bir sistem, bir dış manyetik alan içine yerleştirildiği zaman spinler Şekil 2.3' deki gibi yönelme kazanırlar.



Şekil 2.3 Spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alana göre yönelmeleri

Şiddeti H_0 ile gösterilen manyetik alan ile aynı yönde yönelme $|\alpha\rangle$ düzeyi, ters yönde yönelme ise $|\beta\rangle$ düzeyi olarak adlandırılınsın. Ayrıca $|\alpha\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_α , spin sayısı N_α olsun. Benzer şekilde, $|\beta\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_β ve spin sayısı N_β olsun.

H_0 manyetik alanında etkileşmeyen spinlerin toplandığı göz önüne alındığında, termal dengede Maxwell-Boltzmann dağılımına göre verilen iki seviyenin birbirine göre popülasyonlarının (spin sayılarının);

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{(E_\alpha - E_\beta)/kT} = e^{\Delta E/kT} = e^{2\beta H_0/kT} \quad (2.76)$$

olmasını beklenir. Exponansiyel açılım ifadesinden;

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (2.77)$$

yazılır. Sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olabilecek bir frekansa sahip mikrodalga enerjisi, sisteme uygulansın. Bu durumda $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında

geçiş ihtimaliyetleri $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ olan geçişler oluşur. Böylece $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeylerindeki spin sayılarında,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta} \quad (2.78)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} \quad (2.79)$$

bağıntıları ile gerçekleşen değişimler olacaktır. Bu bağıntılara spin değişim denklemleri denir. Buna göre bir dt süresi içinde $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimi, bu düzeye gelen spin sayısı ile bu düzeyden ayrılan spin sayısının farkına eşit olacaktır.

Sistemdeki toplam spin sayısı, $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler arasındaki spin farkı, $n = N_\alpha - N_\beta$ ise;

$$N_\alpha = \frac{(N+n)}{2}, \quad N_\beta = \frac{(N-n)}{2} \quad (2.80)$$

dir. Eşitlik (2.80) ile $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ ihtimaliyetleri

$$P = P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (2.81)$$

olarak alınır ve Eşitlik (2.78)' de yerine yazılır ise;

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N+n}{2} \right) = \left(\frac{N-n}{2} \right) P - \left(\frac{N+n}{2} \right) P \quad (2.82)$$

$$\frac{d}{dt} (N+n) = -2nP \quad (2.83)$$

elde edilir. N sabit olduğundan türevi sıfırdır. Bu durumda popülasyon farklılığının değişim oranı;

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (2.84)$$

olur.

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int -2P dt \quad (2.85)$$

$$\ln(n) - \ln(n_0) = -2Pt \quad (2.86)$$

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -2Pt \quad (2.87)$$

$$\frac{n}{n_0} = e^{-2Pt} \quad (2.88)$$

$$n = n_0 e^{-2Pt} \quad (2.89)$$

Burada n_0 , $t = 0$ 'da $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasındaki spin farkıdır.

Diğer taraftan geçiş olasılığı P olan bir tek spinin dış etkenden soğuracağı enerji $P\Delta E$ 'dir. $|\alpha\rangle$ düzeyinde N_α tane spin olduğuna göre bu düzeydeki tüm spinler $N_\alpha P\Delta E$ kadar enerji soğururlar. O halde dış etkenden net olarak soğurulan enerjideki değişim ya da birim zamanda soğurulan net enerji,

$$\frac{dE}{dt} = N_\alpha P\Delta E - N_\beta P\Delta E \quad (2.90)$$

$$\frac{dE}{dt} = (N_\alpha - N_\beta)P\Delta E = \Delta EPn \quad (2.91)$$

olacaktır ya da Eşitlik (2.89) bağıntısını kullanarak enerjideki değişim,

$$\frac{dE}{dt} = \Delta EPn_0 e^{-2Pt} \quad (2.92)$$

olarak ifade edilebilir.

Bu sonuca göre, soğurulan enerjinin zamana göre değişimi düzeyler arasındaki spin sayısı farkına bağlıdır ve üstel fonksiyon şeklindedir. Yani başlangıçta düzeyler arasındaki spin farkı n_0 olan bir sisteme dış etken uygulandığı zaman bu fark zamanla sifira gider. Buna bağlı olarak soğurulan enerjideki değişim de sifira gider. Yani; bir süre sonra manyetik sistem dış etkenden net bir enerji soğuramaz ve rezonans olayı durur. Buna göre; manyetik rezonansa spin sisteminin dış etkenden net bir enerji soğurması için düzeyler arasındaki spin farkının sifir olmaması gerekir. Bu da ancak spin-örgü etkileşmesi ile açıklanabilir (Atherton 1973, Slichter1984, Apaydın 1991).

2.7 Spin-Örgü Etkileşmesi

n spin sayısı farkının sifira gitmesi demek, $\frac{dN_\alpha}{dt}$ 'nin sifir olması, $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişmemesi demektir.

$|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişmesi, $|\beta\rangle$ düzeyindeki spinlerin bu düzeye geçmelerine bağlıdır. Bunun yolu, enerjilerini herhangi bir şekilde başka bir sisteme aktarmalarıdır. Bu ise, spin sisteminin örgü ile etkileşmesini gerektirir. Spin sisteminin, bu şekilde örgü sistemine enerji aktarması olayına spin-örgü etkileşmesi denir.

Spin-örgü etkileşmesi, sistemin sıcaklığı göz önüne alınarak açıklanabilir. Diyelim ki, spin sistemi başlangıçta örgü ile ortak bir T_0 sıcaklığında termal dengede olsun. Spin sistemi, dış etkenden enerji soğurduğu zaman sıcaklığı artacaktır ve yalıtık olduğu için de bir süre sonra $T > T_0$ olacak şekilde yeni bir sıcaklığa ulaşacaktır. Böylece spin sistemi ile örgü arasındaki termal denge bozulur. Termal dengenin kurulmasının tek yolu, spin sisteminin enerjisini örgüye aktararak yeniden termal dengeye ulaşmasıdır. Bunun için de örgü ile etkileşmesi gerekir.

Böylece spin-örgü etkileşmesi sonucu, $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında geçişler oluşur. $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine spinlerin geçiş ihtimaliyetini $W_{\alpha\beta}$ ve ters yöndekini de $W_{\beta\alpha}$ ile gösterirsek, düzeyler arasındaki spin değişim denklemleri Eşitlik (2.78) ve Eşitlik (2.79) denklemlerine benzer şekilde,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (2.93)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha W_{\alpha\beta} - N_\beta W_{\beta\alpha} \quad (2.94)$$

yazılır. Burada toplam spin sayısı $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler arasındaki spin farkı

$$n = N_\alpha - N_\beta \quad \text{tanımları kullanılır ve} \quad \frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta} \quad \text{ile} \quad P = P_{\beta\alpha} = P_{\alpha\beta}$$

formüllerini hatırlanır ise,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = (N_\beta - N_\alpha)P \quad (2.95)$$

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = -nP \quad (2.96)$$

yazılır.Eşitlik (2.84) ile Eşitlik (2.96) arasında bir bağıntı kurulur ise,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = \left(\frac{N-n}{2}\right)W_{\beta\alpha} - \left(\frac{N+n}{2}\right)W_{\alpha\beta} \quad (2.97)$$

elde edilir. Buradan,

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}) - n(W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \quad (2.98)$$

$$\frac{dn}{dt} = (W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \left[\frac{N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta})}{(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha})} - n \right] \quad (2.99)$$

bulunur.

$(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) = \frac{1}{T_1}$ ve $N\left(\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}}\right) = n_0$ olarak tanımlansın. Bu durumda;

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{T_1}(n_0 - n) \quad (2.100)$$

$$\int \frac{dn}{(n_0 - n)} = \frac{dt}{T_1} \quad (2.101)$$

$u = n_0 - n$ ve $dn = -du$ değişken dönüşürmesi yapılır ise,

$$\int -\frac{du}{u} = \int \frac{dt}{T_1} \quad (2.102)$$

$$-\ln u = \frac{t}{T_1} + c \quad (2.103)$$

$$\ln u = -\frac{t}{T_1} + \ln n_0 \quad (2.104)$$

$$\ln(n_0 - n) = -\frac{t}{T_1} + \ln n_0 \quad (2.105)$$

$$\ln \frac{(n_0 - n)}{n_0} = -\frac{t}{T_1} \quad (2.106)$$

$$n_0 - n = n_0 e^{-t/T_1} \quad (2.107)$$

$$n = n_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.108)$$

elde edilir.

$W_{\alpha\beta}$ ve $W_{\beta\alpha}$ geçiş ihtimaliyetleri, $\left(\frac{1}{s}\right)$ biriminde olduğu için T_1 , (s) biriminde, yani zamanı gösteren bir niceliktir ve sistemin yeniden termal dengeye ulaşması için gerekli sürenin ölçüsüdür. T_1 ' e spin-örgü durulma zamanı denir. Eşitlik (2.100)'e göre T_1 ne kadar büyük ise düzeylerdeki spin sayısında değişme o kadar az olur. Diğer bir deyişle, T_1 'in büyük olduğu durumlarda spin-örgü etkileşmesi yavaş olur (Apaydın 1991).

Spin-örgü etkileşiminin yapısını hayal etmek oldukça kolaydır. Radikaldeki bir spin, çevresinden kaynaklanan ve sürekli değişen manyetik alana bağlı olacaktır. Örneğin; sıvıdaki sıcaklık düşüşü, çözücüdeki ve çözünen moleküllerdeki, nükleer spin ve elektronların hareketi yüzünden rastgele değişen alanların artmasını sağlayacaktır. Genellikle özel bir elektron spinin de rastgele değişen alan, seviyeler arasında geçişler oluşturabilecek Larmor frekansında bir bileşen ihtiva eder. Spin-örgü etkileşiminin etkisi, spinin fiziksel durumuna ve çevresindeki moleküler yapısına bağlıdır. Durulma etkisi, genellikle spin-örgü durulma zamanının (T_1) boyutu ile tanımlanır. Düşük seviyedeki aşırı popülasyondan dolayı, uygulanan manyetik alandaki ve termal dengedeki toplam spinler, bir yük manyetizasyonu ve bir manyetik momente sahip olurlar.

T_1 , alan sönmüldüğünde, bu manyetizasyonun bozulduğu oranı karakterize eden bir parametredir. Tanımdaki alternatif tabiri, manyetik alan uygulandığındaki termal dengede ele alınan yük manyetizasyonundaki oran olarak karakterize edilen bir parametredir ve aynı zaman da boyuna durulma zamanı olarak ta adlandırılır. Çünkü uygulanan alana paralel, manyetizasyon değişim oranı ile bağlantılıdır. Basit bir tartışma, oranlama işleminin exponansiyel olması gerektiğini gösterir (Atherton 1973).

O halde, manyetik rezonans olayının gerçekleşmesinde önemli rol oynayan düzeyler arasındaki spin farkı, Eşitlik (2.84) ve Eşitlik (2.100) bağıntılarının toplamı olacaktır.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2Pn \quad (2.109)$$

Kararlı duruma ulaşıldığında $\frac{dn}{dt} = 0$ olacağı için $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin fazlalığı,

$$\frac{n_0 - n}{T_1} - 2Pn = 0 \quad (2.110)$$

$$n_0 - n = 2PnT_1 \quad (2.111)$$

$$n = \frac{n_0}{2PT_1 + 1} \quad (2.112)$$

şeklinde ifade edilir. O halde dış etkenden soğurulan enerjideki değişim, Eşitlik (2.112)'nin Eşitlik (2.91)'de kullanılması ile

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E \cdot P \cdot \frac{n_0}{1 + 2PT_1} \quad (2.113)$$

halini alır. Bu bağıntı, iki ayrı durum için incelensin:

a) $2PT_1 \ll 1$ olur ise, bu durumda:

$$n \approx n_0 \quad (2.114)$$

$$\frac{dE}{dt} \approx \Delta E \cdot P \cdot n_0 \quad (2.115)$$

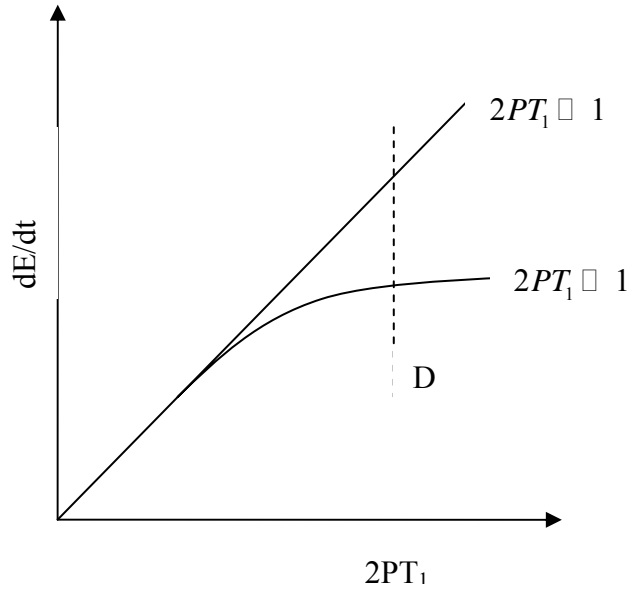
Bu bağıntıya göre; $2PT_1$ dolayısı ile radyo frekans(RF) ya da mikrodalga (MD) enerjisi küçük değerlerden başlamak üzere artırılırsa soğurulan enerji değişimi doğrusal olarak artar.

b) $2PT_1 \gg 1$ olur ise, bu durumda:

$$n \approx \frac{n_0}{2PT_1} \quad (2.116)$$

$$\frac{dE}{dt} \approx n_0 \frac{\Delta E}{2T_1} \quad (2.117)$$

formülü elde edilir. Böylece $2PT_1$ dolayısı ile RF ya da MD enerjisi büyük değerlerden başlamak üzere artırılır ise düzeyler arasındaki spin farkı sıfıra yaklaşır iken soğurulan enerjide bir değişim olmaz. Bu duruma manyetik rezonansta doyma durumu denir. Bu durum Şekil 2.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Soğurulan enerjideki değişimin radyo frekansı veya mikrodalga enerjisine bağımlılığı

$2PT_1$ teriminin büyük olması P 'nin büyüklüğüne bağlı olduğu kadar T_1 'in de büyük olmasına bağlıdır. Bu nedenle spin-örgü durulma zamanı olan T_1 'in çok büyük olması durulma etkileşmesinin yavaş ve buna karşılık doyma durumunun çabuk olması anlamına gelir (Atherton 1973, Slichter 1984, Apaydın 1991).

Zamana bağlı bir etkileşimden kaynaklanan ve $|\beta\rangle$ ile $|\alpha\rangle$ simgeleri ile belirtilen aşağı ve yukarı durumlar arasındaki geçişler için;

$$P \propto |\langle \alpha | \mathcal{H}' | \beta \rangle|^2 \quad (2.118)$$

yazılabilir. Bu sonucun önemli bir özelliği,

$$P \propto H_1^2 \quad (2.119)$$

dir ve öyle ki doyumu minimize etmek için zayıf bir mikrodalga alanı kullanılması gerektiği görülebilir. Genellikle sinyal gücündeki doymadan dolayı, herhangi bir azalmaya sebep olmamak için, minimum yeterlikte bir mikrodalga güç seviyesiyle bir spektrum kaydedilebilir. Ayrıca güçteki azalma herhangi bir yolla duyarlılığın azalmasına yol açar.

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (2.120)$$

Belirsizlik Prensibi'nde ΔE yerine $\hbar \Delta \nu$ yazılır ise;

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.121)$$

sonucu ortaya çıkar. Burada geçiş sonucu oluşan durumların süreleri τ ile, spektral çizgi genişliği $\Delta\nu$ ile açıklanır. Spin-örgü durulmasının çizgi genişliğine fark edilir bir katkı yaptığı kaçınılmazdır.

Çizgi genişliği, örgü ve spin sistemi arasındaki enerji değişimini içermeyen farklı bir tip durulma tarafından da tanımlanır. Uygulanan manyetik alanda presesyon yapan aynı fazda spinlerin oluşturduğu bir sistemde, spinlerin kendi aralarında veya örgü ile etkileşimlerinin olmadığı durumda presesyon hareketleri sonsuza dek sürecektir. Bununla birlikte, manyetik etkileşimleri varsa, o zaman farklı spinler z -yönündeki farklı bölgesel alanda hareketlerini sürdürmeye çalışacaklardır. Böylece Larmor presesyon frekansında bir hareket oluşacaktır. Bazen spinlerin tümü aynı fazda presesyon yapsa bile, aşama aşama fazlarını kaybedeceklerdir. Bu durumu exponansiyel oran kanunu açıklar. Fazsızlaşma olayı, T_2 olarak gösterilen ve spin-spin durulma zamanı olarak adlandırılan bir zaman tarafından karakterize edilebilir. Spinler aynı fazda presesyonda iseler, Larmor frekansında, xy -düzleminde yönlenecek yük manyetizasyonunun bir bileşeni oluşacaktır. T_2 , fazın azalması ile beraber meydana gelen bu manyetizasyonun bozulmasının bir oranını ifade eder. Böylece T_2 , enine durulma zamanı olarak ta ifade edilir. Kimyasal olarak çizgi genişliği değişimlerinin çoğu, enine durulmadan kaynaklanır.

Küçük moleküler hareketlerin olduğu katılarda T_1 çok uzun olabilir. Aynı şartlarda T_2 de kısa olabilir. Çünkü hızlı bir fazsızlaşma ve çeşitli spinlerdeki bölgesel manyetik alanın z -bileşeninde farklı bir dağılım söz konusu olabilir. Moleküler hareketlerin rastgele ve hızlı olduğu yapışkan olmayan sıvılarda, çeşitli spinlerdeki bölgesel manyetik alanın hem z - hem de x - ve y -bileşenlerindeki değişimler, moleküler hareketin kendisi tarafından tanımlanan ve korelasyon zamanı olarak adlandırılan aynı zaman tarafından tanımlanır. Bu şartlar altında T_1 ve T_2 eşit olabilir. Çözeltideki metal komplekslerinin geçişlerinin ve radikallerin spektrumlarındaki çizgi genişliğinin analizi, çözeltideki moleküler hareket hakkında bilgi verir.

T_2 süreci, spin sistemi ve örgü arasında enerji alış-verişinin olmadığı bir süreçtir. Çizgi genişliğine üç tür katkı gelebilir: birincil, ikincil ve üçüncül katkılar. Birincil katkılar, biçimsel değişim yapan T_2 'den kaynaklanır. İkincil katkılar, elektron spinlerinin döndüğü T_1 'den kaynaklanır. Elektron spinine ek olarak, manyetik çekirdeğin döndüğü durulma süreci olabilir. Ancak elektron spinleri dönmez. Bu durum, üçüncül katkıyı ifade eder (Atherton 1973).

2.8 g-Faktörü

Serbest bir elektronun manyetik momenti kullanılarak rezonans şartı olan Eşitlik (2.21) daha önceden türetilmişti. Eğer paramanyetik bir molekülde çiftlenmemiş her elektrona eşlik eden manyetik momentin büyüklüğü aynı değere sahip olsaydı; o zaman bütün rezonanslar, aşağıda ifade edilen manyetik alanın aynı değerinde oluşacaktı.

$$H_{res} = \frac{h\nu}{g_e\beta} \quad (2.122)$$

Yine de; bu tamamen bilinemez. En geniş sapma, geçiş grup metal iyonları için meydana gelir. Örneğin; hemoglobin içerisindeki demir iyonlarının rezonansı $\frac{H_{res}}{3}$, te oluşur. Diğer taraftan, serbest radikal rezonansları, genellikle H_{res} 'ın yarısı civarında meydana gelir. Paramanyetik moleküllerin manyetik momentlerinin basit bir şekilde serbest elektron momentlerinden oluşmadığı ve Eşitlik (2.18)'in, manyetik alandaki paramanyetik moleküllerin elektron spin durumlarının doğru ayrılmasına sebep olmadığı açıktır. Bu durum, genellikle molekülde elektronik orbital hareketten dolayı manyetik momente bir katkının varlığından kaynaklanır. Moleküler veya kristal çevresinden veya elektromanyetik alanlardan kaynaklanan herhangi bir dış alana maruz kalmamış bir atomda, spin ve orbital açısal momentum hareket sabiti olan bir sonuç vermek için çiftlenirler. Hafif elementlerde geçerli olan Russell-Saunders çiftleniminin benzer bir durumunda, toplam açısal momentum, tüm elektronların toplam spin ve toplam yörüngesel açısal momentumlarının çiftlenmesi ile şekillenmiştir.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.123)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada,

$$\vec{L} = \sum_i l_i \quad (2.124)$$

ve

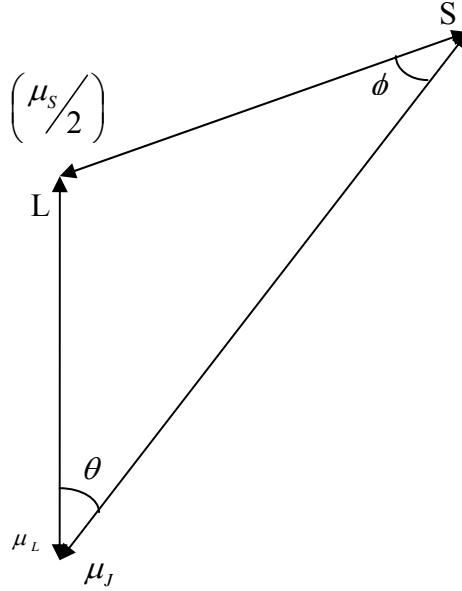
$$\vec{S} = \sum_i s_i \quad (2.125)$$

dir. Çiftlenim, klasik vektör toplamıyla mükemmel olarak tanımlanabilir. Toplam açısal momentum vektörünün uzunluğu $\{J(J+1)\}^{1/2}$ 'dir. Burada J , verilen yönelimde \vec{J} 'nin izdüşümünün maksimum izinli değeridir.

Serbest bir atomdaki toplam açısal momentum ile ona eşlik eden manyetik momentin bileşenlerini hesaplamak öğreticidir. Bunu gerçekleştirmek için Şekil (2.5)'de gösterildiği gibi \vec{J} 'nin yöneliminde spin ve yörünge manyetik momentinin bileşenleri toplanır.

$$\vec{\mu}_L = -\beta \vec{L} \quad (2.126)$$

$$\vec{\mu}_S = -2\beta \vec{S} \quad (2.127)$$



Şekil 2.5 Orbital ve spin açısal momentumların vektör toplamı ve \vec{J} 'ye paralel toplam manyetik moment bileşeninin hesaplanması

\vec{J} 'nin yöneliminde manyetik moment vektörünün uzunluğu;

$$\mu_J = \mu_L \cos \theta + \mu_S \cos \phi \quad (2.128)$$

Kosinüs formülü kullanılarak Eşitlik (2.126) ve Eşitlik (2.127),

$$\mu_J = \beta \left[\left\{ L(L+1) \right\}^{1/2} \left\{ \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2 \{ L(L+1)J(J+1) \}^{1/2}} \right\} + 2 \{ S(S+1) \}^{1/2} \left\{ \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2 \{ S(S+1)J(J+1) \}^{1/2}} \right\} \right] \quad (2.129)$$

elde edilir ve

$$\mu_J = \beta \left\{ \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2 \{ J(J+1) \}^{1/2}} \right\} \quad (2.130)$$

haline indirgenir. \vec{J} 'nin yönelimi boyunca vektör manyetik moment, bu yönelimdeki bir birim vektör ile μ_J 'nin çarpılması sonucu elde edilir.

$$\vec{\mu}_J = - \frac{\mu_J \vec{J}}{\{ J(J+1) \}^{1/2}} \quad (2.131)$$

Burada negatif işaret, manyetik moment ve açısal momentum vektörlerinin birbirlerine antiparalel olduklarını gösterir. Sonuç olarak;

$$\vec{\mu}_J = -g_J \beta \vec{J} \quad (2.132)$$

yazılır. Burada;

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.133)$$

g_J Landé g-faktörü veya spektroskopik yarıлма faktörü olarak adlandırılır. Bir manyetik alanda atomun enerji durumları düşünüldüğünde son adlandırma daha uygundur (Atherton 1973).

$\vec{\mu}$ Şekil (2.5)'deki etkin moment alındığından dolayı bir manyetik alanda bir atom için hamiltoniyan;

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H} \quad (2.134)$$

$$\mathcal{H} = -g_J \beta \vec{J} \cdot \vec{H} \quad (2.135)$$

ile gösterilir. Özdeğerleri,

$$E_J = g_J \beta H M_J, \quad M_J = +J, \dots, -J \quad (2.136)$$

ile verilir. Böylece M_J , $2J + 1$ tane değer alır. Seviyeler arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E_J = g_J \beta H \quad (2.137)$$

ile bulunur. Burada geçiş kuralı, $\Delta M_J = \pm 1$ 'dir. Komşu seviyeler arasındaki manyetik dipol geçişleri için rezonans alanı;

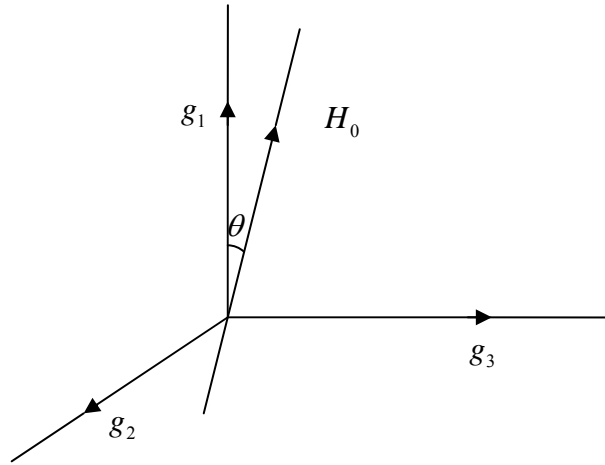
$$H_{res} = \frac{h\nu}{g_J \beta} \quad (2.138)$$

dır.

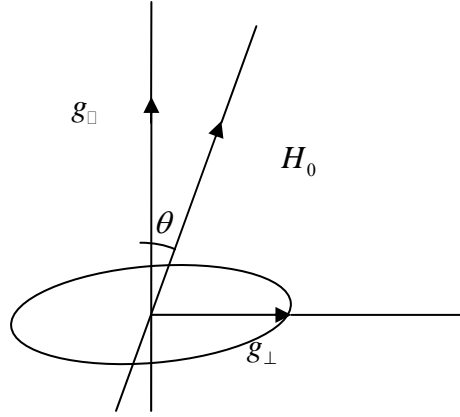
Tek kristallerde g-değeri kristalografik veya moleküler eksenlere göre dış manyetik alanın doğrultusuna bağlı olduğundan dolayı toz örneklerde

$$g^2 = g_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_2^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_3^2 \cos^2 \theta \quad (2.139)$$

denklemini ile ifade edilebilen g-değerinin anizotropisini tanımlamak için Şekil 2.6'da görülen g_1 , g_2 ve g_3 'ün bulunması gerekir (Atkins and Symons 1967). Burada ϕ ve θ g - tensörünün esas doğrultularının koordinat sistemine göre, alan doğrultusunun polar açılarıdır. Eksensel simetriye sahip olan kristaller için genel olarak g_{\parallel} (kristal eksenine H_0 'a paralel) ve g_{\perp} (kristal eksenine H_0 'a dik) ifadeleri kullanılır. g - değeri Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, θ 'nın değişimi ile sinüsoidal olarak g_{\parallel} 'den g_{\perp} 'e değişir.

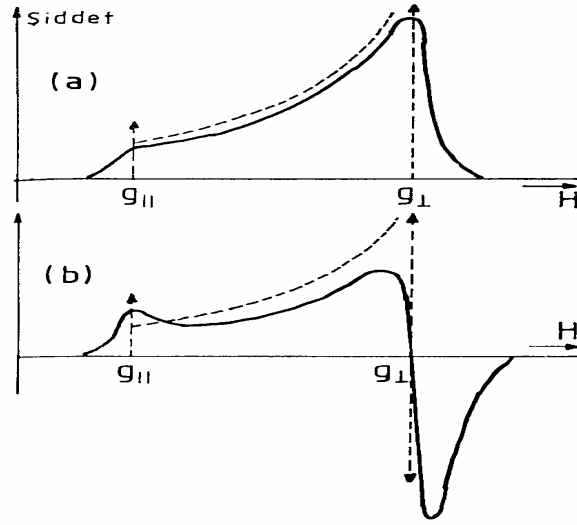


Şekil 2.6 g_1 , g_2 , g_3 ve H_0 'ın doğrultuları arasındaki bağıntı

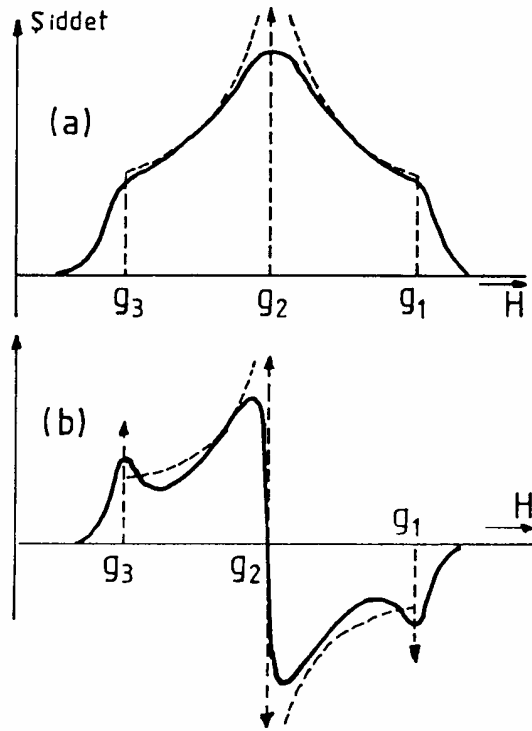


Şekil 2.7 g_{\parallel} , g_{\perp} ve H_0 'in doğrultuları arasındaki bağıntı

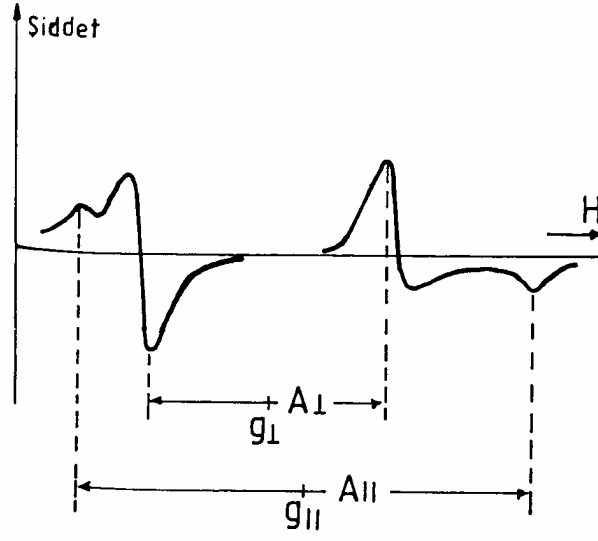
Tozlarla yapılan çalışmalarda Şekil 2.8'de olduğu gibi, büyük şiddetli bir çizgi yanında bir veya iki küçük çizgi görülürse g - tensörünün eksensel simetriye veya ortorombik simetriye sahip olduğu sonucuna varılır. Eksensel simetride $g_{\parallel} = g_{zz}$ ve $g_{\perp} = g_{yy} = g_{xx}$ değerleri manyetik alanın yerleri bulunduktan sonra Eşitlik 2.122'ye göre hesaplanır. Ortorombik simetride Şekil 2.9'da görüldüğü gibi şiddetçe küçük, büyük ve küçük sırada çıkan çizgilerden $g_1 = g_{xx}$, $g_2 = g_{yy}$ ve $g_3 = g_{zz}$ ölçülür. Eksensel simetride g_{\parallel} , g_{\perp} ve A_{\parallel} , A_{\perp} 'in ölçüm yerleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Şekil 2.11'de de ortorombik simetride g ve A için nerelerden ölçüm alınacağı gösterilmiştir (Çelik 1986).



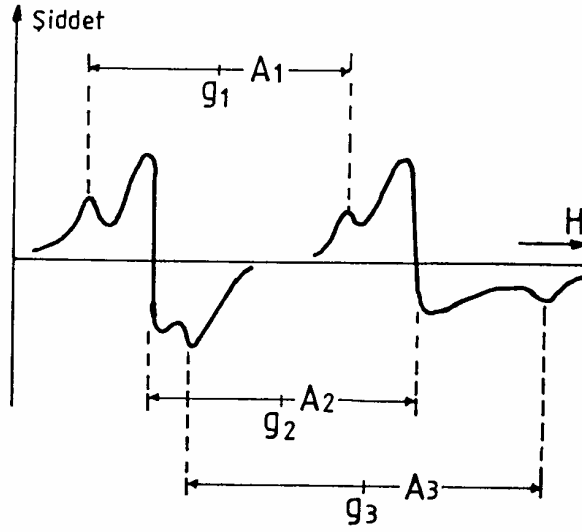
Şekil 2.8 Eksensel simetride $g_{\parallel} \neq g_{\perp}$: a. Soğurma spektrumu, b. Birinci türev spektrumu



Şekil 2.9 Ortorombik simetride g -tensörü, $g_1 < g_2 < g_3$: a. Soğurma spektrumu, b. Birinci türev spektrumu



Şekil 2.10 $S = I = \frac{1}{2}$, g ve A esas eksenlerinin çakıştığı, bir tek çekirdekle etkileşme halinde eksensel simetride $g_1 = g_2 = g_{\perp}$, $A_1 = A_2 = A_{\perp}$, $g_3 = g_{\parallel}$, $A_3 = A_{\parallel}$ ölçü yerleri



Şekil 2.11 $S = I = \frac{1}{2}$, g ve A esas eksenlerinin çakıştığı, bir tek çekirdekle etkileşme halinde ortorombik simetride g ve A 'nın ölçü yerleri

2.9 g-Faktörü veya Aşırı-İnce Yapı Tensörünün İzotropik Olmaması Hali

\vec{S} spini ve \vec{H} manyetik alanı arasındaki etkileşme;

$$\mathcal{H} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (2.140)$$

biçiminde yazılır. Burada \vec{g} simetrik bir tensördür. Alan z -yönünde seçilirse Eşitlik (2.140)'den,

$$\mathcal{H} = \beta H (g_{xz} S_x + g_{yz} S_y + g_{zz} S_z) \quad (2.141)$$

elde edilir. Bu ifade, alçaltma ve yükseltme operatörlerini kullanılarak;

$$\mathcal{H} = \beta H \left\{ \frac{1}{2} S_+ (g_{xz} + i g_{yz}) + \frac{1}{2} S_- (g_{xz} - i g_{yz}) + S_z g_{zz} \right\} \quad (2.142)$$

yazılabilir. Bu hamiltoniyenin matris temsili

	$\left +\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left -\frac{1}{2} \right\rangle$	
$\left +\frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{2} g_{zz} \beta H$	$\frac{1}{2} (g_{xz} - i g_{yz}) \beta H$	(2.143)
$\left -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{2} (g_{xz} + i g_{yz}) \beta H$	$\frac{1}{2} g_{zz} \beta H$	

şeklinindedir. Burada baz vektörleri, $|S, m_s\rangle$ yerine, sadece $|m_s\rangle$ ile gösterilmiştir.

Buradan özdeğerlere geçerseniz;

$$E^2 - \frac{1}{4} g^2 \beta^2 H^2 = 0 \quad (2.144)$$

ve

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g \beta H \quad (2.145)$$

bulunur. Burada

$$g^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2 \quad (2.146)$$

kısaltılması kullanılmıştır. Herhangi bir S spini için özdeğerler;

$$E_m = g \beta H_m \quad (2.147)$$

ifadesiyle verilebilir. Burada g Eşitlik (2.146) ile verilmiştir. m değeri ise $-S\langle m\rangle S$ 'dir. Buradan görüleceği gibi anizotropik g – faktörü için de enerji düzeyleri Eşitlik (2.146) ile verilen etkin g – faktörü ile eşit olarak yarırlılar.

Bir (x, y, z) laboratuvar eksen sistemi (rastgele eksen sistemi) doğrultusu için g – tensörü,

$$\vec{\vec{g}}(x, y, z) = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.148)$$

ile verilir. (x', y', z') esas eksen sistemindeki (kristal eksen sistemi, asıl eksen sistemi) diagonal g – tensörü,

$$\vec{\vec{g}}(x', y', z') = \begin{bmatrix} g_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & g_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & g_{z'z'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix} \quad (2.149)$$

ifadesinden doğrultu kosinüsleri matrisi $\vec{\vec{R}}'$ kullanılması suretiyle elde edilir. Yani;

$$\vec{\vec{g}}(x, y, z) = \vec{\vec{R}}' \cdot \vec{\vec{g}}_d(x', y', z') \cdot \vec{\vec{R}}'^T \quad (2.150)$$

veya

$$\vec{\vec{g}}_d(x', y', z') = \vec{\vec{R}} \cdot \vec{\vec{g}}(x, y, z) \cdot \vec{\vec{R}}^T \quad (2.151)$$

şeklindedir. Böylece (x', y', z') esas eksen sisteminden (x, y, z) laboratuvar eksen sistemine 3×3 'lü bir $\vec{\vec{R}}$ matrisi ile geçilir. Burada,

$$\vec{\vec{R}}' \vec{\vec{X}}' = \vec{\vec{X}} \quad (2.152)$$

dir. Laboratuvar da 3×3 'lü bir matrisi

$$\vec{\vec{A}} = \vec{\vec{X}} \cdot \vec{\vec{X}}^T \quad (2.153)$$

ile tanımlarsak;

$$\vec{\vec{A}} = \vec{\vec{R}}' \vec{\vec{X}}' \cdot \vec{\vec{X}}'^T \vec{\vec{R}}'^T = \vec{\vec{R}}' \vec{\vec{A}}' \vec{\vec{R}}'^T \quad (2.154)$$

olur. Esas eksenler sisteminde Eşitlik (2.153)'ün tanımı;

$$\vec{\vec{A}}' = \vec{\vec{X}}' \cdot \vec{\vec{X}}'^T \quad (2.155)$$

olarak gösterilir. $\vec{\vec{R}}'$ matrisi ortogonal reel bir matrisdir. Yani; $R_{ij}^T = R_{ji}$ 'dir. Şekil

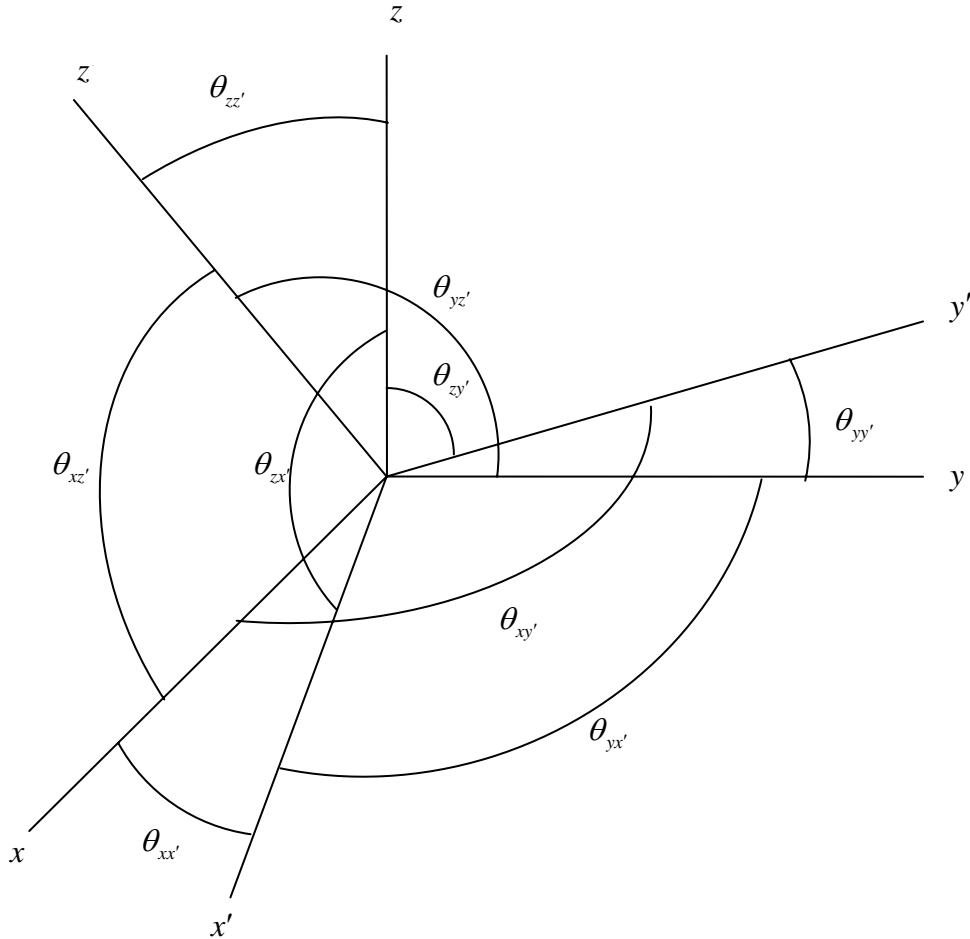
2.12'den de görüldüğü gibi $\vec{\vec{R}}'$ matrisi,

$$\vec{\vec{R}}' = \begin{bmatrix} \cos \theta_{xx'} & \cos \theta_{xy'} & \cos \theta_{xz'} \\ \cos \theta_{yx'} & \cos \theta_{yy'} & \cos \theta_{yz'} \\ \cos \theta_{zx'} & \cos \theta_{zy'} & \cos \theta_{zz'} \end{bmatrix} \quad (2.156)$$

dir. Eğer bir (x, y, z) sisteminden (x', y', z') sistemine gidiliyorsa o zaman;

$$\vec{\vec{R}} = \begin{bmatrix} \cos \theta_{x'x} & \cos \theta_{x'y} & \cos \theta_{x'z} \\ \cos \theta_{y'x} & \cos \theta_{y'y} & \cos \theta_{y'z} \\ \cos \theta_{z'x} & \cos \theta_{z'y} & \cos \theta_{z'z} \end{bmatrix} \quad (2.157)$$

olur ve $\vec{\vec{R}}' = \vec{\vec{R}}$ olduğu da açıkça görülmektedir.



Şekil 2.12 (x, y, z) laboratuvar eksen sistemi ile (x', y', z') esas eksen sistemi arasındaki θ_{ij} açıları

Matris elemanları, doğrultu kosinüslerine bağlı olarak Eşitlik (2.151)'den;

$$g_{ij} = g_1 \cos \theta_{ix'} \cos \theta_{jx'} + g_2 \cos \theta_{iy'} \cos \theta_{jy'} + g_3 \cos \theta_{iz'} \cos \theta_{jz'} \quad (2.158)$$

elde edilir. Eşitlik (2.158)'de matrisin köşegen elemanları için

$$g_{ii} = g_1 \cos^2 \theta_{ix'} + g_2 \cos^2 \theta_{iy'} + g_3 \cos^2 \theta_{iz'} \quad (2.159)$$

düzenlemesi yapılmıştır. Burada;

$$\cos \theta_{ij} = \cos \theta_{ji} \quad , \quad g_{ij} = g_{ji} \quad (2.160)$$

dir. Eğer esas doğrultular etrafında dönmeler yapılırsa, $\vec{\vec{R}}$ çok daha basit bir forma indirgenir. Böylece Eşitlik (2.157) daha basit hale gelir. Örneğin $\vec{\vec{R}}_x(\theta)$, $x' = x$ doğrultusu etrafında bir dönme ise,

$$\vec{\vec{R}}_x(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (2.161)$$

dır. Eşitlik (2.150) ifadesinden $\vec{\vec{g}}(\theta) = \vec{\vec{R}}_x(\theta) \vec{\vec{g}}_d \vec{\vec{R}}_x^T(\theta)$ formülü;

$$\vec{\vec{g}}(\theta) = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 \cos^2 \theta + g_3 \sin^2 \theta & (g_3 - g_2) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & (g_3 - g_2) \sin \theta \cos \theta & g_2 \cos^2 \theta + g_3 \sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (2.162)$$

şeklini alır.

Deneysel spektrumlarda, g – tensörünün doğrultu kosinüsleri bilinmemektedir. g – tensörünün esas yönleri doğrultusunda ölçülen g_1 , g_2 , g_3 'ü doğrulukla bulmak için kristal eksenleri (a,b,c) laboratuvar eksenleri ile karşılaştırılır. Manyetik alanın kristalin c doğrultusunda alındığı kabul edilirse; (a,b,c) kristal eksenleri sisteminde g – tensörünün değeri;

$$\vec{\vec{g}}(a,b,c) = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} \quad (2.163)$$

şeklindedir. x , y ve z etrafında döndürme sırasına göre θ_1 , θ_2 ve θ_3 kadar döndüren matrisler,

$$\vec{\vec{R}}_x(\theta_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta_1 & \sin\theta_1 \\ 0 & -\sin\theta_1 & \cos\theta_1 \end{bmatrix} \quad (2.164)$$

$$\vec{\vec{R}}_y(\theta_2) = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & 0 & -\sin\theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta_2 & 0 & \cos\theta_2 \end{bmatrix} \quad (2.165)$$

$$\vec{\vec{R}}_z(\theta_3) = \begin{bmatrix} \cos\theta_3 & \sin\theta_3 & 0 \\ -\sin\theta_3 & \cos\theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.166)$$

Burada R_x 'in dönüşümleri ayrıntılı olarak verilecek ve diğer iki düzlem için sonuç denklemleri yazılacaktır.

Eğer dönme yz düzleminde yapılıyorsa;

$$\vec{\vec{g}}_{xyz}(\theta_1) = \vec{\vec{R}}_x^T(\theta_1) \vec{\vec{g}}_{abc} \vec{\vec{R}}_x(\theta_1) \quad (2.167)$$

şekline gelir. Böylece g – tensörü ;

$$\vec{\vec{g}} = \begin{bmatrix} g_{aa} & (g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1) & (g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1) \\ (g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1) & g_{bb}\cos^2\theta_1 + g_{cc}\sin^2\theta_1 & (g_{cc} - g_{bb})\sin\theta_1\cos\theta_1 \\ & +2g_{bc}\sin\theta_1\cos\theta_1 & +g_{bc}(\cos^2\theta_1 - \sin^2\theta_1) \\ (g_{ac}\cos\theta_1 - g_{ab}\sin\theta_1) & (g_{cc} - g_{bb})\sin\theta_1\cos\theta_1 & g_{bb}\sin^2\theta_1 + g_{cc}\cos^2\theta_1 \\ & +g_{bc}(\cos^2\theta_1 - \sin^2\theta_1) & -2g_{bc}\sin\theta_1\cos\theta_1 \end{bmatrix} \quad (2.168)$$

Buna göre $\vec{\vec{g}}_{xyz}(\theta_1)$ tensörünün elemanları;

$$g_{xx}(\theta_1) = g_{aa} \quad (2.169)$$

$$g_{xy}(\theta_1) = g_{ab}\cos\theta_1 + g_{ac}\sin\theta_1 \quad (2.170)$$

$$g_{xz}(\theta_1) = (g_{ac} \cos \theta_1 - g_{ab} \sin \theta_1) \quad (2.171)$$

$$g_{yx}(\theta_1) = (g_{ab} \cos \theta_1 + g_{ac} \sin \theta_1) \quad (2.172)$$

$$g_{yy}(\theta_1) = g_{bb} \cos^2 \theta_1 + g_{cc} \sin^2 \theta_1 + 2g_{bc} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \quad (2.173)$$

$$g_{yz}(\theta_1) = (g_{cc} - g_{bb}) \sin \theta_1 \cos \theta_1 + g_{bc} (\cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1) \quad (2.174)$$

$$g_{zx}(\theta_1) = g_{ac} \cos \theta_1 - g_{ab} \sin \theta_1 \quad (2.175)$$

$$g_{zy}(\theta_1) = (g_{cc} - g_{bb}) \sin \theta_1 \cos \theta_1 + g_{bc} (\cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1) \quad (2.176)$$

$$g_{zz}(\theta_1) = g_{bb} \sin^2 \theta_1 + g_{cc} \cos^2 \theta_1 - 2g_{bc} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \quad (2.177)$$

şekline gelir. Manyetik alan z -doğrultusunda iken enerji ifadesindeki g -tensörü Eşitlik (2.146) ile verilmişti. Buna göre x -ekseni etrafında θ_1 kadar dönünce;

$$g^2(\theta_1) = g_{xz}^2(\theta_1) + g_{yz}^2(\theta_1) + g_{zz}^2(\theta_1) \quad (2.178)$$

elde edilir. Eşitlik (2.169) ile Eşitlik (2.177) arasındaki denklemler Eşitlik (2.178)'de yerine konular ise,

$$g^2(\theta_1) = P_1 \cos^2 \theta_1 + Q_1 \sin^2 \theta_1 - 2R_1 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \quad (2.179)$$

$$= \frac{1}{2}(P_1 + Q_1) + \frac{1}{2}(P_1 - Q_1) \cos 2\theta_1 - R_1 \sin 2\theta_1 \quad (2.180)$$

$$= \frac{1}{2}(P_1 + Q_1) - \frac{1}{2}k_1 \sin 2(\theta_1 - \alpha_1) \quad (2.181)$$

elde edilir. Burada

$$P_1 = g_{ac}^2 + g_{bc}^2 + g_{cc}^2 \quad (2.182)$$

$$Q_1 = g_{ab}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2 \quad (2.183)$$

$$R_1 = g_{ab}g_{ac} + g_{bb}g_{bc} + g_{bc}g_{cc} \quad (2.184)$$

dir. Dönüşümden dolayı P_1 , Q_1 ve R_1 ile ilgili k_1 ve α_1 parametreleri,

$$k_1 = |(P_1 - Q_1)^2 + 4R_1^2|^{1/2} \quad (2.185)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{P_1 - Q_1}{2R_1} \right) \quad (2.186)$$

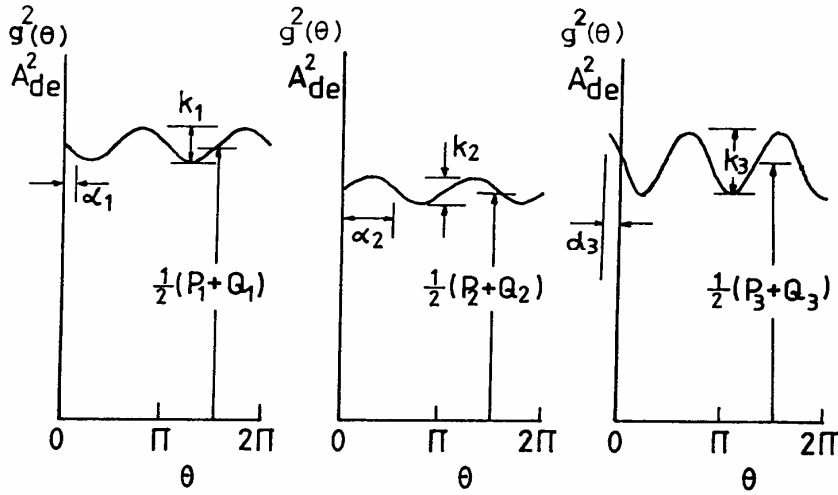
dir. Bunların tersleri ise;

$$P_1 = \frac{1}{2}(P_1 + Q_1) - \frac{1}{2}k_1 \sin 2\alpha_1 \quad (2.187)$$

$$Q_1 = \frac{1}{2}(P_1 + Q_1) + \frac{1}{2}k_1 \sin 2\alpha_1 \quad (2.188)$$

$$R_1 = \frac{1}{2}k_1 \cos 2\alpha_1 \quad (2.189)$$

Burada yz düzleminde g^2 'nin sinüsoidal değişimi için Şekil 2.13'de görüldüğü gibi k_1 sabit genlik ve α_1 faz açısıdır. Aynı şekilde Şekil 2.14'de belirlenen ilk koşullarda başlayıp zx ve xy düzlemlerinde y ve z etrafında θ_2 ve θ_3 kadar dönlün. y -ekseni etrafında dönmelerde manyetik alanın başlangıç doğrultusu $\vec{H} = H\hat{i}$ olacağından Eşitlik (2.140) açıldığında;



Şekil 2.13 x, y, z eksenleri etrafında dönmelerde $g^2(\theta_1)$ ve $A^2(\theta)$ 'nin açığa bağlılığı

$$\mathcal{H} = \beta H (g_{xx} S_x + g_{yy} S_y + g_{zz} S_z) \quad (2.190)$$

elde edilir ve böylece

$$g^2 = g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2 \quad (2.191)$$

yazılabilir.

Eşitlik (2.164), Eşitlik (2.165) ve Eşitlik (2.166) dönüşüm matrisleri kullanıldığında ve zx düzleminde dönlüldüğünde;

$$\vec{g}_{xyz}(\theta_2) = \vec{R}_y^T(\theta_2) \vec{g}_{abc} \vec{R}_y(\theta_2) \quad (2.192)$$

olur. Buradan,

$$\bar{g}^2(\theta_2) = P_2 \cos^2 \theta_2 + Q_2 \sin^2 \theta_2 - 2R_2 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \quad (2.193)$$

bulunur. Burada;

$$P_2 = g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2 \quad (2.194)$$

$$Q_2 = g_{ac}^2 + g_{bc}^2 + g_{cc}^2 \quad (2.195)$$

$$R_2 = g_{aa}g_{ac} + g_{ab}g_{bc} + g_{ac}g_{cc} \quad (2.196)$$

dir ve

$$P_2 = \frac{1}{2}(P_2 + Q_2) - \frac{1}{2}k_2 \sin 2\alpha_2 \quad (2.197)$$

$$Q_2 = \frac{1}{2}(P_2 + Q_2) + \frac{1}{2}k_2 \sin 2\alpha_2 \quad (2.198)$$

$$R_2 = \frac{1}{2}k_2 \cos 2\alpha_2 \quad (2.199)$$

dir. Aynı şekilde z -ekseni etrafında kristalin döndürülmesi halinde Şekil 2.14'de belirlenen başlangıç koşullarına göre Eşitlik (2.164), Eşitlik (2.165) ve Eşitlik (2.166) dönüşüm matrisleri kullanıldığında ve $\bar{H} = H\hat{j}$ ilk konumu ile benzer işlemler yürütülürse;

$$\bar{g}_{xyz}(\theta_3) = \bar{R}_z^T(\theta_3) \bar{g}_{abc} \bar{R}_z(\theta_3) \quad (2.200)$$

Buradan Eşitlik (2.167)'dekine benzer işlemlerle,

$$\bar{g}^2(\theta_3) = P_3 \cos^2 \theta_3 + Q_3 \sin^2 \theta_3 - 2R_3 \sin \theta_3 \cos \theta_3 \quad (2.201)$$

elde edilir.

$$P_3 = g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2 \quad (2.202)$$

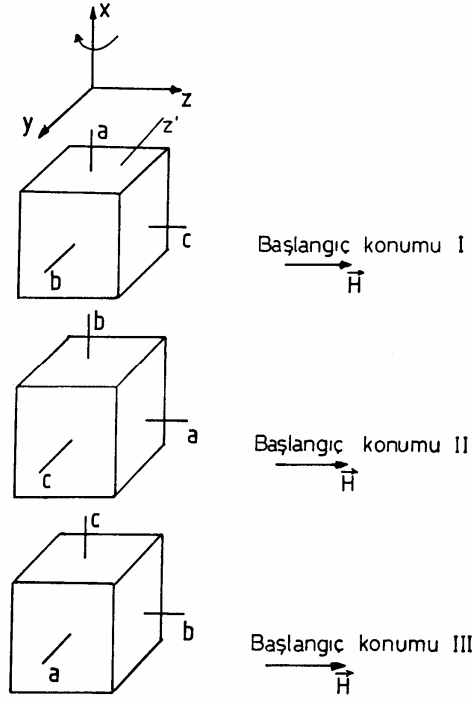
$$Q_3 = g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2 \quad (2.203)$$

$$R_3 = g_{aa}g_{ab} + g_{ab}g_{bb} + g_{ac}g_{bc} \quad (2.204)$$

şeklindedir ve daha önce belirtildiği gibi P_3 , Q_3 ve R_3 hesaplanır. Şekil 2.14'de gösterilen başlangıç koşulu için bu değerler arasında;

$$P_1 = Q_2, \quad P_2 = Q_3, \quad P_3 = Q_1 \quad (2.205)$$

bağıntıları vardır. Bu ifadeler deneysel sonuçların buradan elde edilen verilerle karşılaştırılmasında kullanılır.



Şekil 2.14 Laboratuvar koordinatlarında manyetik alanın dönmeye başlangıç şartları

\vec{g} tensörünün kendisi ile matris çarpımı \vec{g}^2 'yi verir. Bu işlemin yapılması sonucu;

$$\vec{g}^2 = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_2 = Q_3 & R_3 & R_2 \\ R_3 & P_3 = Q_1 & R_1 \\ R_2 & R_1 & P_1 = Q_2 \end{bmatrix} \quad (2.206)$$

elde edilir. Buradan görüleceği gibi P_i , Q_i ve R_i parametrelerinin tanımlanması ile \vec{g}^2 matrisi elde edilir. Bu matris dönme matrisi kullanılarak aşağıdaki formda köşegen matris haline getirilir ve bu matrisin esas değerleri;

$$\vec{R}^T \vec{g}^2 \vec{R} = \begin{bmatrix} g_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3^2 \end{bmatrix} \quad (2.207)$$

şekline gelir. Aynı dönüşüm \vec{g} 'nin kendisini köşegen matris haline getirir. Yani,

$$\vec{R}^T \vec{g} \vec{R} = \vec{R}^T \vec{g} \vec{R} \quad (2.208)$$

ve

$$\vec{\vec{R}}^T \vec{\vec{g}} \vec{\vec{R}} = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix} \quad (2.209)$$

dir. $\vec{\vec{R}}$ matrisi laboratuvar sisteminde, laboratuvar sistemi (x, y, z) ile esas eksenler (x', y', z') arasındaki yön kosinüslerini verir. Böylece esas eksen sistemindeki g -tensörü ve esas eksenlerle laboratuvar eksenleri arasındaki açıları veren yön kosinüsleri bulunmuş olur.

Aşırı ince yapı, A, tensörünün anizotropik hali için de aynı metod geçerlidir (Poole and Farach 1972).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

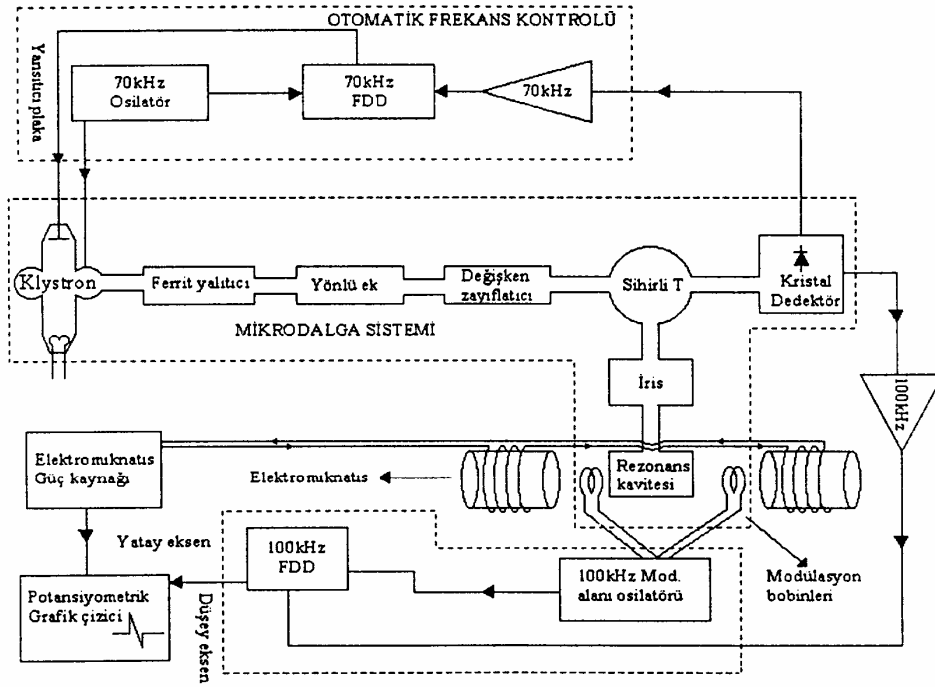
3.1 EPR Spektrometresinin Yapısı

Deneysel işlemlerimizi yapabilmek amacıyla kullanacağımız EPR spektrometresi $h\nu = g\beta H_r$ rezonans şartını sağlamalıdır. Bu şartın değişkenleri mikrodalga frekansı ve manyetik alandır. Manyetik alan hassasiyetle değiştirilirken buna karşılık gelen mikrodalga kaynağının frekansını ise düzgün olarak değiştirmek oldukça güçtür. Dolayısı ile EPR spektrometreleri belirli bir frekans aralığında sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir mikrodalga kaynağı ve değişken bir manyetik alan kaynağına sahiptirler (Kartal 1996). EPR spektrometreleri belirli mikrodalga bantlarında yapılırlar. Bu bantlardan bazıları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 EPR spektrometresinde kullanılan bantlar ve bölgeleri

Bant Adı	Frekans Bölgesi (GHz)	EPR Manyetik Alan Bölgesi (G)
L	1,5	540
S	3	1100
C	6	2200
X	9,5	3400
K	23	8200
Q	36	13000
V	50	18000
E	70	25000
W	95	34000

EPR absorpsiyonunun gözlenebilmesi için durgun bir manyetik alan içeren bir spektrometreye ihtiyaç vardır. Tipik bir EPR spektrometresinin blok diyagramı Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Ayrıca bir EPR spektrometresinin dış görünüşü de Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Tipik bir EPR spektrometresi blok diyagramı



Şekil 3.2 Bir EPR spektrometresinin dış görünüşü

EPR spektrometresinde sabit bir mikrodalga frekansı kullanılır ve durgun manyetik alan değiştirilerek spektrum kaydedilir. Spektrumdaki absorpsiyon çizgileri, iki enerji düzeyi farkına karşılık gelen mikrodalga fotonunun enerjisine eşit olduğu zaman meydana gelir. EPR spektrometresi dört temel öğeden oluşur.

- a) Değişmez frekanslı ve değişebilen genlikli mikrodalga kaynağı;
- b) Mikrodalga enerjisini incelenecek örneğe uygulamaya yarayan alet;
- c) Mikrodalga alanından soğurulan enerjiyi ölçebilecek düzenek;
- d) Homojen ancak değişebilen bir dış manyetik alan oluşturacak elektromıknatıs.

Bir çok nedenden ötürü EPR spektrometrelerinde uygulanan mikrodalga frekansı 9 GHz civarında seçilmiştir. Bu özelliği taşıyan spektrometrelere X-Band EPR Spektrometresi denir ve mikrodalga kaynağı olarak klaystron kullanılır.

Algılama işlemi, mikrodalga gücünü doğru akıma dönüştürebilen kristal algılayıcı yardımıyla yapılır. Homojen dış manyetik alan bir elektromıknatıstan elde edilir. Örnek, elektromıknatıs ve dalga kılavuzu H_0 dış manyetik alanı, $2H_1 \cos \omega t$ şeklindeki mikrodalga alanına dik olacak şekilde bir geometriye sahiptir.

İncelenen örnek tarafından soğurulan mikrodalga enerjisinin gözlenmesi, H manyetik alanını yavaş yavaş değiştirerek kristal algılayıcı akımının gözlenmesine dayanır. Yani; manyetik alan rezonans değerine yaklaştıkça, örnek mikrodalga enerjisini soğuracağı için rezonans oyuğu aracılığı ile kristal algılayıcı akımı düşecek ve tam rezonansa en düşük değerine ulaşacaktır. H_0 dış manyetik alanı $H_m \cos \omega_m t$ şeklinde ve H_0 'a göre çok küçük genlikli değişken alanla değiştirilerek duyarlılık artırılır.

Bunun için elektromıknatısın kutuplarına kaviteyi çevreleyen ikinci bir makara sistemi yerleştirilir ve örneğin 50 Hz bir değişken akımla H_0 manyetik alanı periyodik değiştirilir. EPR spektrometresini oluşturan mikrodalga bileşenlerinin bazıları aşağıda sıralanmıştır (Apaydın 1990).

3.1.1 Klaystron (Mikrodalga Kaynak Sistemi)

Düşük güçte ve dar bantta kararlı mikrodalga enerjisini üreten bir elektron tüpüdür. İvmeli hareket yapan elektronların elektromanyetik dalga yayması esasına göre çalışır. Bir potansiyel altında hızlandırılan elektronların hızlarının mikrodalga bölgesindeki bir frekansta modülasyonuna dayanır. Hızları artıp azalan elektronlar, bu frekansta bir

elektromanyetik dalga yayarlar. Frekans, klaystronun kavite (rezonans oyuğu) boyutları değiştirilerek belirlenir.

Genelde ısıtıcı, katot, yansıtıcı ve elektrik titreşimlerinin olduğu rezonans oyuğundan oluşmaktadır. Flaman tarafından ısıtılan katottan, pozitif voltajdaki ızgara tarafından koparılan elektronlar odaklanarak, karşıda bulunan negatif voltaj uygulanmış olan yansıtma plakasına doğru gönderilir. Katoda göre rezonans kavitesi pozitif ve yansıtıcı negatif voltaja sahiptir. Böylece elektronlar, katottan rezonans oyuğuna (kavite) geçer ve oyuk boyunca ilerleyerek yansıtıcıdan geri yansıtılırlar. Bu nedenle rezonans oyuğunun boyutları ile yansıtıcı voltajının uygun seçimi sonucu ilerleyen elektronlarla yansıtıcıdan gelen elektronların sistem içinde titreşim oluşturmaya (rezonansa gelmesine) neden olurlar. Hızlandırıcı ve yansıtıcı gerilimlerin değerlerini ayarlayarak, klaystronun değişik gerilim bölgelerinde salınımı sağlanabilir. Bu gerilimlerin biri veya her ikisi birden değiştiğinde salınım frekansı değişebilir. Kullanılan spektrometre de bu yolla frekans 8,86 GHz'den 9,60 GHz'e kadar ayarlanabilir. Bu frekans bandına X-bandı denilmektedir. Bir kungal yardımı ile oyuk dışına alınan bu titreşimler dalga kılavuzunda elektromanyetik dalga olarak yayılırlar ve kavitede $2H_1 \cos \omega t$ biçiminde bir mikrodalga alanı olarak ortaya çıkarlar. Titreşimin ω frekansı genelde klaystron rezonans oyuğu boyutları ile voltajına bağlıdır. Bu nedenle ω 'nın değiştirilmesi için rezonans oyuğunun boyutlarının mekanik olarak değiştirilmesi ve yansıtıcı voltajının ayarlanması gerekir. Mikrodalga gücü, dalga kılavuzu üzerine yerleştirilen ayar düğmeleri ile yapılır (Poole 1967, Carrington 1974).

3.1.2 Kristal Dedektör (Modülasyon ve Dedeksiyon Sistemi)

Örneğin soğurduğu mikrodalga enerjisinin dedeksiyonu bu sistem ile yapılır. Kristal dedektör üzerine düşen mikrodalgayı akıma çevirir. Katkılandırılmış yarı iletken kristalden yapılmıştır.

Mikrodalga enerjisinin kaviteden yansıyarak kristal dedektörüne gitmesi, durgun manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışında iken olur. Rezonans durumunda, yansıyarak dedektöre gelen güç azaldığından çıkış akımı değişir

ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlenir. Durgun manyetik alanı taramak, klaystronun ışım frekansını taramaya göre daha kolaydır. Bu nedenle pratikte genellikle ikincisi seçilerek rezonansa ulaşılır.

Kristal dedektörün gürültü düzeyini azaltmak için modülasyon frekansını yüksek tutmak akla gelen bir yoldur. Ancak, kavite içerisinde yüksek frekanslı modülasyon alanları oluşturmak kolay değildir. Bu ve benzeri teknik nedenlerden dolayı 100 kHz'lik optimum modülasyon frekans değeri yaygın biçimde kullanılır.

Modülasyon sistemi 100 kHz'lik osilatörle beslenerek manyetik alanı modüle eden bobinlerden oluşur. Kavitenin iki yanındaki küçük bobinler homojen durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan küçük genlikli alternatif manyetik alanı sağlarlar. Böylece elektronik işlemler için gereken alternatif bir sinyal elde edilir ve kavitede örnek ile etkileştikten sonra yansıyan mikrodalganın modülasyon frekansına modüledi olması sağlanır. Kullanılan spektrometrede bu bobinler ile kavitenin ortasında elde edilen modülasyon alanının genliği 50 mG'dan 40 G'a kadar değişebilmektedir.

Rezonansa geçiş tek bir H_0 manyetik alan değeri olmayıp H_0 'ın etrafında ΔH karakteristik genişliğinde bir bölgede olur. Bunun başlıca nedenleri, klaystronca üretilen mikrodalganın tek frekansta olmaması, incelenen sistemin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan durgun alanın tam olarak homojen olmamasıdır. Rezonans sinyali modüle edilirse, başka bir deyişle; durgun manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük bir alternatif alan bindirilirse, kristal dedektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunulan noktasındaki eğimi ile orantılı bir sinüsoidal bir sinyal olur.

Kristal dedektörün bu sinyali dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, faz duyarlı bir dedektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkışı, şiddeti rezonans eğrisinin bulunulan noktadaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Bir filtreden geçirildikten sonra, bu doğru gerilim iki eksenli kaydedicinin düşey eksenine uygulanır. Kaydedicinin yatay eksenine ise, durgun manyetik alanın lineer

değişimini sağlayan sitem mekanik olarak bağlanmıştır. Bu şekilde, kaydedicinin çizdiği eğri soğurma eğrisinin birinci türevidir.

3.1.3 Elektromıknatis

Rezonans olayı için gerekli olan durgun manyetik alan mıknatis sistemi ile oluşturulur. Bu sistem bir çift elektromıknatis ve bunları besleyen güç kaynağından oluşur. Kutupları arasında çizgisel ve kararlı manyetik alan üreten ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden meydana gelmiştir. Mikrodalga kavitesi, H_0 durgun alanı mikrodalğanın manyetik alan bileşenine dik olacak şekilde mıknatis kutupları arasına ve tam orta kısma yerleştirilir. Elektromıknatisin oluşturduğu manyetik alan bir servo sistemi vasıtası ile kontrol edilir. Lineer manyetik alanın taranmasını, kaydedicinin yatay eksenindeki hareketini sağlayan ve aynı zamanda bir potansiyometreyi de çeviren motor sağlar.

3.1.4 Dalga Kılavuzu Sistemi

Dalga kılavuzu, mikrodalga iletim elemanıdır. Amaca göre farklı geometrik şekillerde olurlar. Daha çok dikdörtgen kesitli olanlar kullanılır. İyi iletken metal ve alaşımlardan yapılırlar. Genelde dikdörtgen biçiminde bakır ya da pirinç borulardan oluşmaktadır. Yüksek derecede iletkenlik sağlamak için içleri altın ya da gümüş kaplama yapılır. X-band spektrometrelerde kullanılan dalga kılavuzlarının iç boyutları, $2,286 \times 1,016$ cm'dir. Yayılan elektromanyetik dalğanın elektrik alan bileşeni dalga kılavuzunun geniş yüzeyine dik manyetik alan bileşenine paraleldir. Elektrik alan bileşeninin minimum olduğu yerde manyetik alan bileşeni maksimum olur. Elektrik alan her yarı dalga boyunda en büyük ve en küçük değeri alır.

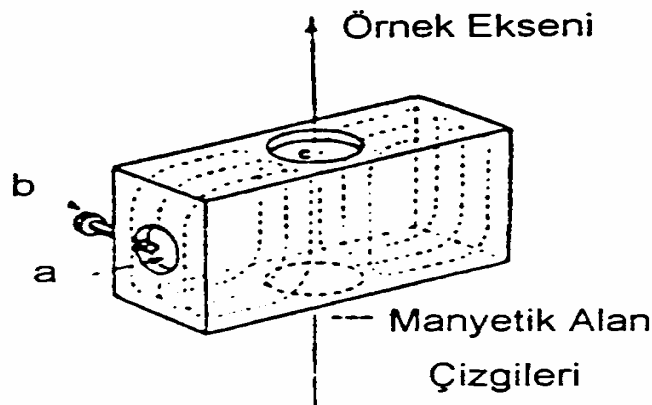
3.1.5 İris (Kavite Kılavuz Sistemi, Vida Kılavuz Sistemi, Vidalı Tüner)

EPR çalışmaları için değişik mikrodalga gücü gerekir. Bunun için mikrodalga soğurucu madde dalga kılavuz sistemine eklenir ve istenilen derinlikte kılavuz sistemine daldırılarak mikrodalğanın gücü zayıflatılabilir.

EPR çalışmalarında etkileşim manyetik alan ile olduğundan; mikrodalga'nın manyetik alan bileşeninin maksimum, elektrik alanın minimum olması istenir. Mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılan iletken vida olan iris, dalga kılavuzu ile kavitenin empedans uyumunu sağlayarak yansımaları önler ve kaviteye maksimum güç akışını sağlar. Bu vida kılavuzu olarak ta adlandırılır.

3.1.6 Rezonans Kavitesi

İncelenecek örneğin içine konulduğu ve mikrodalga ile etkileşmesini sağladığı dikdörtgenler prizması şeklinde olan bir elemandır. Kavite, ısıcağa ve soğuğa dayanıklı iyi bir iletkenle yapılmalıdır. Rezonans kavitesi dalga kılavuzu boyunca taşınan mikrodalga enerjisini incelenecek örnek üzerinde yoğunlaştırır. Basit bir kavite Şekil 3.3'de verilmiştir. X-band spektrometrelerde kullanılan kavite boyu genel olarak $2\lambda_g = 4,4$ cm'dir. Elektromanyetik dalga, ayarlama deliğinin bulunduğu yüzeyden oyuk içine girer ve karşı yüzey kapalı olduğu için kavite içinde yansıyarak bir kararlı dalga deseni oluşturur. Bu durumda elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni kavitenin ortasında en büyük değerini alır. Böylece mikrodalga enerjisi incelenecek örnek üzerinde yoğunlaştırılmış olur. Kaviteye gelen ve çıkan mikrodalga enerjisi a deliği yardımıyla gerçekleşir. Bunun büyüklüğü ise b vidası ile kontrol edilir. Kavite dalga kılavuzuna tam ayarlanır ise kaviteden yansıyan enerji sıfırdır.



Şekil 3.3 Basit bir örnek oyuğu ve \vec{H}_1 manyetik alan çizgileri a. ayarlama deliği

b. ayarlama vidası c. örnek deliği

Kavitenin örnek üzerine mikrodalga enerjisini yoğunlaştırma yeteneği nitelik çarpanı adı verilen ve

$$Q = \omega \frac{\text{biriken enerji}}{\text{enerji kaybı}} \quad (3.1)$$

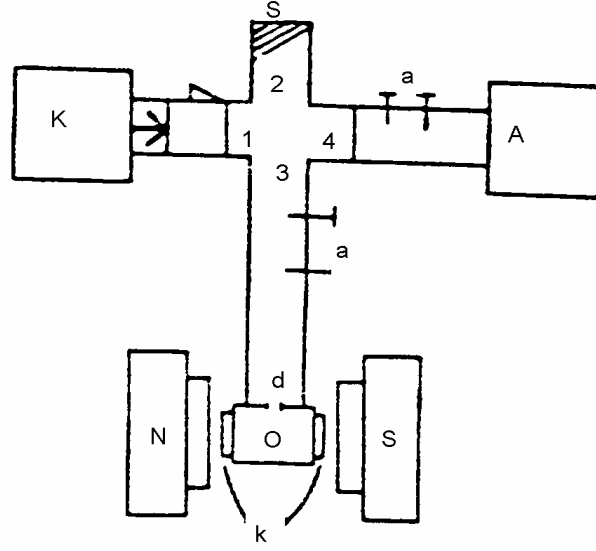
biçiminde tanımlanan Q niceliği ile ölçülür. Burada ω rezonans frekansıdır. EPR’de duyarlılık için kavitenin Q niceliğinin büyük olması istenir.

3.1.7 Köprü Düzenegi (Sihirli T, Dalga Döndürücü, Sirkülatör)

Dalga döndürücü de denilen bu eleman, klaystrondan gelen mikrodalğanın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede madde ile etkileştikten sonra geriye dönen dalğanın kristal dedektöre yönelmesini sağlar.

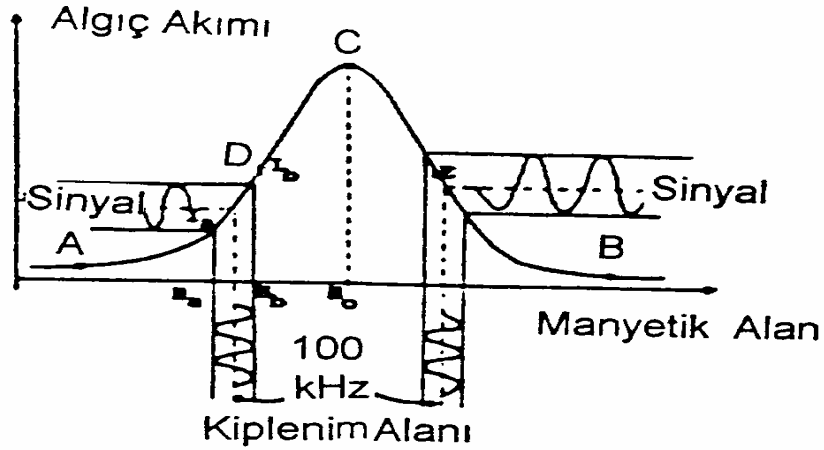
Kaviteden gelen enerji ile kaviteden yansıyan enerjinin birbirinden bağımsız olarak ayarlanması köprü düzenekleri ile sağlanmaktadır. Köprü düzeneginin genel özelliği, klaystronun ürettiği mikrodalga enerjisinin bir yarısını doğrudan doğruya kaviteye gönderirken öteki yarısını da kaviteden köprüye gelen enerjiyi dengelemek için kullanılmasıdır. Şekil 3.4’de sihirli T’nin oluşturduğu köprü düzenegi gösterilmiştir. Çalışma prensibini anlatmak için sihirli T’nin kolları 1, 2, 3 ve 4 olarak isimlendirilmiştir. 1 koluna klaystron, 2 koluna enerji soğurucu, 3 koluna kavite oyuğu ve 4 koluna da algılanma düzeni yerleştirilmiştir. Köprü alçak frekans köprü devresi özelliklerini taşır.

Burada 2 ve 3 kolunun dalga direnci birbirine göre o şekilde ayarlanmıştır ki 1 kolundan gelen mikrodalga enerjisi 2 ve 3 arasında paylaştırılarak 4 koluna hiçbir şekilde mikrodalga enerjisi ulaşmaz. Bu durumda algılayıcı sistemi üzerine enerji düşmediği için akım sıfır olacaktır ve böylece bu durum köprünün dengede olduğu anlamına gelir. Kavitedeki spinlerin rezonans durumunda enerji soğurmaları köprüdeki dengeyi bozacak ve 4 koluna sıfırdan farklı bir güç ulaşacaktır. Yani algılayıcı akımı sıfırdan farklı bir değer alacaktır. O halde algılayıcı akımının dış manyetik alana göre değişimi Şekil 3.5’deki gibi olacaktır.



Şekil 3.4 Sihirli T'nin yapısı

(K, klaystron; A, algılayıcı; O, oyuk; d, ayarlama deliği; a, ayarlama düzenekleri; k, kiplenim kangalları; S, soğurucu)



Şekil 3.5 Kiplenim alanına göre algılayıcı akımının değişimi

3.1.8 Ferrit Yalıtıcı

Klaystron tarafından beslenen sistemden mikrodalga geriye yansımaya uğruyor ise klaystronun frekansında düzensizlikler oluşur. Bunun için spektrometrede ilerleme yönünde mikrodalgayı kolayca geçirebilen ve yansımayı engelleyen tek yönlü mikrodalga elemanı olarak ferrit yalıtıcı kullanılır. Her iki ucunda bulunan yarıklardan giren polarize elektromanyetik dalgaların polarizasyon yönünü istenen açılarda tek

yönlü olarak döndürür. Çıkış ucundaki yarığın yönü, bu uçtan geri girecek olan mikrodalga polarizasyon yönüne dik olarak seçildiği için mikrodalga bu uçtan giremez. Bu haliyle ferrit yalıtıcı tek yönlü bir mikrodalga iletim elemanıdır. Ferrit yalıtıcının yardımı ile klaystron, Sihirli T arasındaki bölgede geri yansımalarından kaynaklanan klaystron frekansındaki düzensizlikleri minimuma indirir.

EPR incelemeleri için değişik mikrodalga gücü gerektiğinden, bunu sağlamak için kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga yutucu madde istenilen derinlikte kılavuz içine daldırılarak rezonans kavitesine giden mikrodalga gücü zayıflatılabilir. Güç zayıflatması dB biriminde ölçülür. Klaystronun ürettiği mikrodalga gücü P_K örnek üzerine P_0 gücü gönderilmek isteniyorsa bunun dB ifadesi

$$dB = 10 \log_{10} \frac{P_K}{P_0} \quad (3.1)$$

3.1.9 Otomatik Frekans Kontrolü (A. F. K.)

AFK sistemi kapalı bir devredir ve klaystronun sabit frekanslı mikrodalga üretmesini sağlar. Klaystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygulanır ve mikrodalga bu frekansta modüleli olmasına yol açar. Kristal dedektör çıkış akımından bir bant geçiren süzgeç yardımıyla ayrılan bu sinyal F. D. D. girişlerinden birisine uygulanır. F. D. D. diğer girişine uygulanan esas A. F. K. sinyali ile dedektör çıkış sinyali arasındaki faz kayması ile orantılı bir DC voltaj verir. Bu voltaj klaystronun hızlandırma plakasına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymalar önlenir.

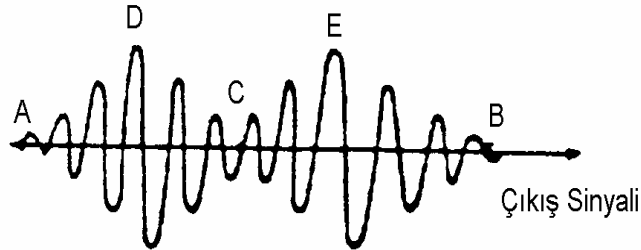
3.1.10 Kiplenim Alanı ve Faz Duyarlı Algılayıcı (Dedektör) (F. D. A., F. D. D.)

Yöntemi

İki girişli ve tek çıkışlı elektronik bir devredir. Frekansları aynı olan giriş sinyallerinin arasındaki faz farkı ile orantılı bir DC çıkış voltajı verir. EPR spektrometrelerinde rezonansa yaklaşmak için yavaş yavaş taranan dış manyetik alan, küçük genlikli ω_m frekanslı $H_m \cos \omega_m t$ biçiminde değişken bir manyetik alan ile değiştirilir. Doğru akım

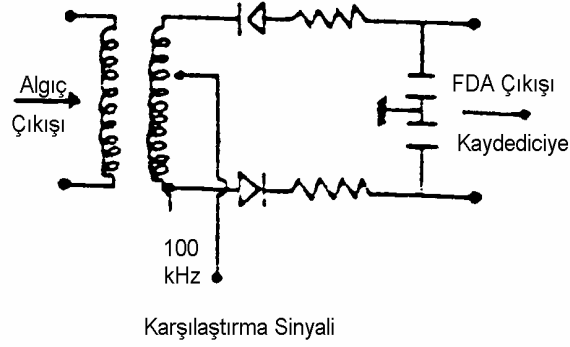
manyetik alan üzerine bindirilen değişken akım manyetik alanına kiplenim alanı denir. Kiplenim alanının genliği 1-20 G, ω_m frekansı ise X-band EPR spektrometrelerinde bir çok nedenden ötürü 100 kHz olarak seçilir.

Kiplenim alanının algılayıcı akımı nasıl etkilediği Şekil 3.5'e göre açıklanmıştır. Şekle göre dış manyetik alan rezonansa yaklaşmak için yavaş yavaş değiştirilirken H_a ve H_b arasında 100 kHz frekanslı bir kiplenim alanı uygulanmış olsun. Bu durumda H_a ve H_b manyetik alan değerlerine karşılık gelen algılayıcı akımı, I_a ve I_b değerleri arasında aynı frekansta periyodik olarak değişir. O halde dış manyetik alan rezonanstan geçmek üzere A ve B'ye doğru tarandıkça algılayıcı akımını belirleyen eğrinin eğimi ile doğrudan orantılı bir çıkış sinyali oluşturur. Şekil 3.6'da bu durum açıkça görölmektedir. Şekle göre eğimin sıfır olduğu A, C ve B noktalarında çıkış sinyali sıfırdır. Buna karşılık eğimin en büyük olduğu D ve E noktalarında çıkış sinyali en büyüktür. Öte yandan D ve E noktalarındaki eğimler ters işaretili oldukları için çıkış sinyali zıt fazda iki kesimden oluşacaktır.



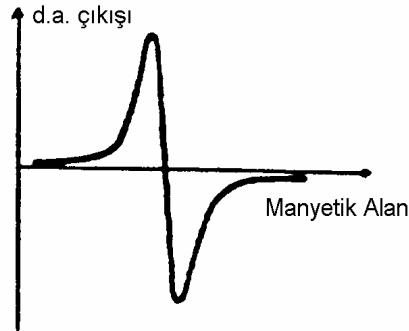
Şekil 3.6 Kiplenim alanı frekansında değişen algılayıcı akımı çıkış sinyali

Bu şekilde elde edilen algıcın çıkış sinyali bu kez faz duyarlı algıca (F. D. A.) yollanır. Şekil 3.7'de, periyodik olarak değişen bir sinyali aynı frekanslı başka bir sinyal ile karşılaştıran elektronik bir devre olan F. D. A. gösterilmektedir.



Şekil 3.7 F. D. A. devresi

Devreye 100 kHz frekanslı periyodik olarak değişen algılayıcı sinyali bir yandan da değişken fazlı bir karşılaştırma sinyali gönderilir. İki sinyalin karşılaşması sonucu F. D. A.'nın çıkışı bir doğru akım durumuna gelir. Başka bir deyişle algılayıcı çıkış sinyalinin fazındaki değişim F. D. A. devresinin çıkış sinyalinde işaret değişimi şeklinde belirir ve bir kaydediciye yollandığı zaman Şekil 3.8'de görülen bir sinyal kaydedilir. $H_m \square H_0$ ise bu sinyal Şekil 3.6'nın birinci türevidir ve eğrinin maksimum ve minimum noktaları Şekil 3.6'daki eğrinin pozitif ve negatif eğimine karşılık gelir. Bu iki nokta arasındaki uzaklığın manyetik alan cinsinden değeri soğurma spektrumunun yarı çizgi genişliğine karşılık gelir.



Şekil 3.8 F. D. A. devresinin çıkış sinyali (soğurma spektrumunun birinci türevidir)

3.1.11 Çıkış birimleri

Spektrumların gözlemlendiği bir osiloskop, potansiyometrik bir grafik çizici veya bir bilgisayar olabilir. Çıkış sinyalini veren F. D. D.'nin girişlerinden birisi modülasyon alanı sinyal üreticisine, diğeri de kristal dedektörden bir alçak bant geçiren süzgeç yardımı ile ayrılan modülasyon frekansındaki sinyale bağlıdır.

3.2 Spektrometrenin Duyarlılığı-Sinyal/Gürültü Oranı

Algılama düzeneğinin çıkışında elde edilen sinyal gücünün gürültü gücüne oranı büyük ise rezonans spektrumu gürültüden ayırt edilebilir. Yani; sinyal/gürültü oranı duyarlılığın bir ölçüsüdür ve

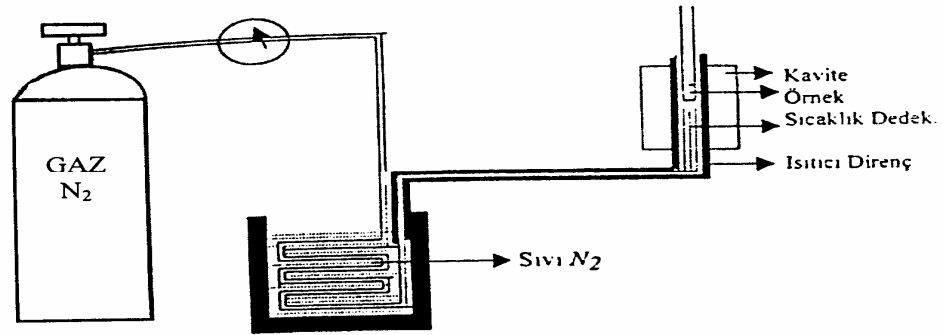
- a) İncelenecek örneğin manyetik özelliklerine;
 - b) Spektrometrenin algılama düzeneğinin elektronik özelliğine;
 - c) Durulma zamanlarına;
- bağlıdır.

3.3 Değişken Sıcaklık Sistemi

Spektrometrenin hiçbir kısmını etkilemeden sadece kavite içindeki örneğin sıcaklığını hassas ölçülerde değiştirebilmesi için geliştirilen sürekli ve düzgün gaz akışı ilkesine göre çalışan kullanışlı bir değişken sıcaklık sisteminin şeması Şekil 3.9'de verilmiştir. Sistem, yüksek saflıktaki azot gazının ısı yalıtımlı bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan uzunca bir iyi iletken metal boru içinden geçirilerek sıvı azot sıcaklığına (77 K) kadar soğutulur. Azot gazının içindeki safsızlıklar alçak sıcaklıklarda donarak boruyu tıkayabilir. Soğutulan bu azot gazı, kavite içine yerleştirilen sıcaklık genişleme katsayısı küçük, tamamıyla diamanyetik, görünür bölge ve üstü ışınlar için saydam olma özelliklerine sahip bir maddeden (kuartz gibi) yapılmış, eş eksenli ve araları vakum yalıtımlı bir boru içinden geçirilir. Borunun girişine bir elektrikli ısıtıcı ve geniş sıcaklık aralığına duyarlı bir sıcaklık dedektörü yerleştirilmiştir. Dedektör olarak, sıcaklık katsayısı 50-600 K aralığında sabit ve sıcaklık değişimi doğrusal olarak değişen dirence sahip platin tel tercih edilir. Azot gazı, direnç tarafından istenilen sıcaklığa kadar

ısıtılarak örnek üzerine gönderilir. Sıcaklık dedektörü, gazın sıcaklığını elektriksel büyüklüklere çeviren ve gazın istenilen sıcaklıkta kalması için bağlı olduğu elektronik kontrol devresinin ısıtıcıya akım vermesini veya kesmesini sağlar. Sistemin duyarlılığı, optimum şartlarda 1°C 'den daha azdır (Karabulut 1998).

Oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklar için azot gazı soğutulmasına gerek yoktur. Hatta yüksek sıcaklıklar için azot gazı yerine basıncı ayarlanabilen bir kompresörden gelen hava dahi kullanılabilir. Daha alçak sıcaklıklar elde etmek için, sıvı helyumla çalışan değişken sıcaklık sistemi kullanılır (Tapramaz 1991).



Şekil 3.9 Sıvı azot ve azot gazı ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi şeması

3.4 Kristallerin Elde Edilmesi

ESR deneyleri için incelenecek örneğin tek kristalinin büyütülmesi gereklidir. Çok çeşitli kristal büyütme teknikleri vardır (Hartmann 1973). ESR deneylerinde kullanılan kristaller genellikle ilgili bileşiğin çözeltisinden elde edilirler. Bu çalışmada kristallendirme tekniklerinden biri olan buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bunun için önce örneğin hangi tür çözücü ile çözüleceğinin belirlenmesi gerekir. Bir örnek birden fazla çözücüde çözünebilir. Fakat bu çözücülerin hepsinde kristallenmeyebilir. Çözücü ile örneğin çözeltisi hazırlanır ve yavaş buharlaşmaya bırakılır. Bu çözelti doyum noktasına ulaştıktan sonra örnek kristallenmeye başlayacaktır. Çözelti doyuma iki yolla ulaşır:

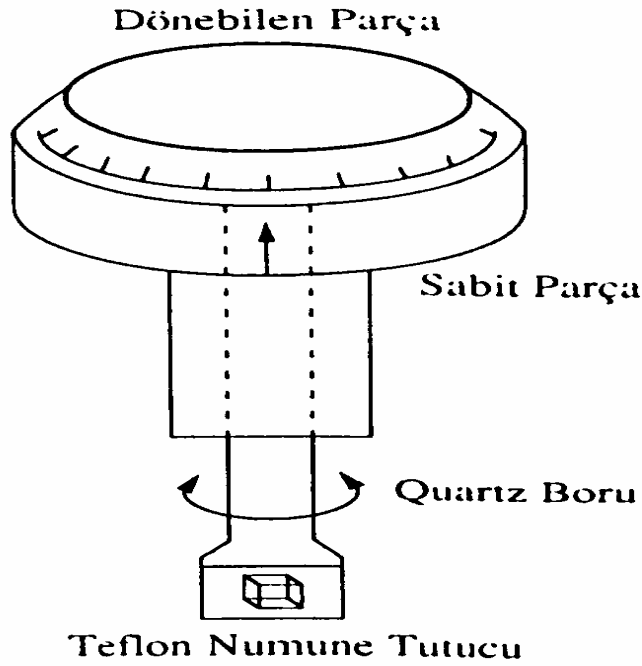
a) Çözelti buharlaşmaya bırakılarak çözeltinin doymunluğunun artırılması,

b) Çözeltinin sıcaklığı artırılarak doymuluk sıcaklığının yükseltilmesi ve yavaş yavaş soğutulmasıdır. Doyma ne kadar yavaş gidilirse, o kadar kusursuz ve büyük kristaller elde edilir.

Elde edilen tek kristaller belirli bir büyüklüğe ulaştıktan sonra, çözelti içinden alınarak koruma altına alınır. Bunun nedeni, bazı kristallerin havanın neminden etkilenerek yapılarının bozulması, bazılarının ise çözülden alındıktan sonra suyunu bırakmalarındır. Bu etkilerden korunmak için, kristaller havadan izole edilmelidir.

3.5 Spekturumların Alınması, Ölçülmesi ve Hesaplanması

Tek kristaller, 1° bölmeli olan ve 360° dönebilen bir gonyometrenin diamanyetik olan teflon çubuğu ucuna, paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile kaviteye konulmuştur. Bu işlem yapılırken bazı kristaller, havadan nem çekerek veya yapısındaki suyu dışarı bırakarak bozulurlar. Dolayısı ile karşılaşılan bu tip kristaller eksenleri belirlendikten sonra uygun bir etiket kağıdı veya izole bir bantla sarılıp Şekil 3.10'da gösterilen bir gonyometreye yapıştırılmıştır.

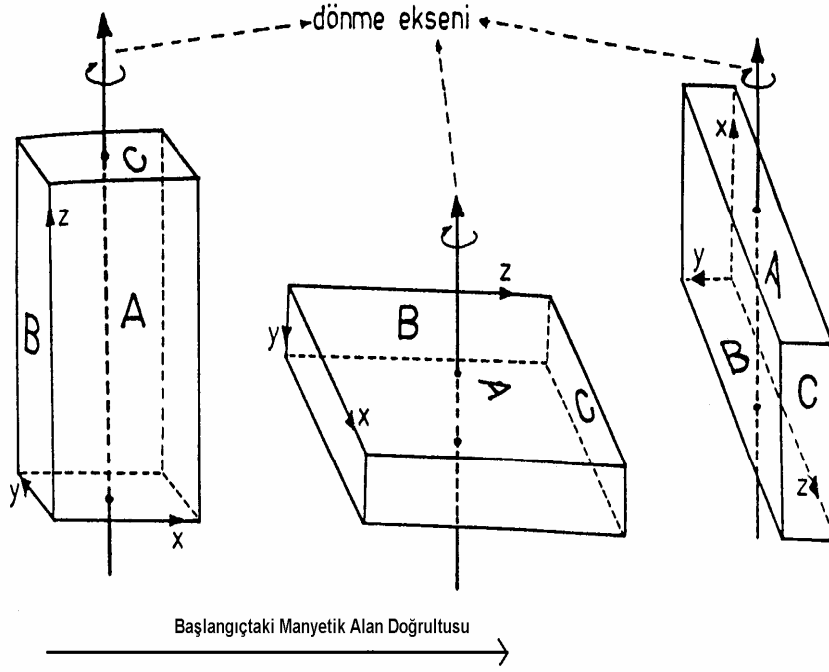


Şekil 3.10 Spektrumların belirli açılarda döndürülmesini sağlayan gonyometre

Spektrumlar, Şekil 3.11’de gösterildiği gibi tek kristallerin birbirine dik üç eksenini etrafında, örneğin anizotropiklik durumuna göre 5° veya 10° aralıklarla 0° - 180° arasında döndürülerek alınmıştır. Bütün örnekler için çeşitli mikrodalga güçlerinde (2-200 mW) güç taraması yapılarak uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alanı ve hızı seçilerek spektrumlar alınmıştır.

Bir kristalin iç yapısına bakılmaksızın yüzeyleri arasındaki açılar ölçülmesi ile elde edilebilen ve EPR spektroskopisinde tek kristallerle çalışma yapılırken deneysel eksen takımının seçilmesinde başvurulabilecek kristal sistemi sayısı yedidir. Bunlar; kübik, tetragonal, ortorombik, monoklinik, triklinik, trigonal ve hegzagonaldir (Morton and Preston 1983).

İncelenen kristalin sistemi önceden biliniyorsa, bu kristal simetrisine göre seçilir. İncelenecek kristal ortorombik, tetragonal ya da kübik ise deneysel eksen takımı doğrudan (a, b, c) eksen takımıdır. Çünkü bu kristal simetrisinde eksen takımları birbirine diktir. Monoklinik kristal simetri yapısına sahip bir sistemde a ve b kristal eksenleri birbirine dik olduğu için, bunlar deneysel eksen takımının iki eksenini oluştururlar. Üçüncü eksen olarak a (ab) düzlemine dik doğrultu seçilir. Bu dik doğrultuyu da c^* ile gösterirsek, monoklinik sistemde deneysel eksen takımı (abc^*) olur. Triklinik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbiri deneysel eksen takımı olarak seçilemezler. Bu durumda kristalin b eksenini içeren düzlemde b ’ye dik doğrultuda a^* eksenini belirleriz. (ba^*) düzlemine dik doğrultuda c^* olarak alınır. Bu durumda triklinik bir sistemde deneysel eksen takımı olarak (ba^*c^*) seçilmiş olur.



Şekil 3.11 EPR deneylerinde birbirine dik üç eksenin seçimi

Kristal spektrumlarındaki yönelime bağlı olan g^2 ve A^2 değerlerine, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'deki verilen yönelime bağlı ifadelere en küçük kareler yöntemiyle eğriye uydurma işlemi uygulanarak g^2 ve A^2 'nin tensör elemanları bulunmuştur. Bu tensörler kullanılarak g ve A 'nın esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulunmuştur.

Çizelge 3.2 Ölçümlerde kullanılan deneysel eksen takımına göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

$g^2(\theta)$ fonksiyonu	H ile paralel düzlem	Dönme eksenini
$g^2(\theta) = (g^2)_{yy} \cos^2 \theta + (g^2)_{zz} \sin^2 \theta + 2g(g^2)_{yz} \cos \theta \sin \theta$	yz	x
$g^2(\theta) = (g^2)_{zz} \cos^2 \theta + (g^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2g(g^2)_{xz} \cos \theta \sin \theta$	xz	y
$g^2(\theta) = (g^2)_{xx} \cos^2 \theta + (g^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2g(g^2)_{xy} \cos \theta \sin \theta$	xy	z

Çizelge 3.3 Ölçümlerde kullanılan deneysel eksen takımına göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının her üç dik düzlemdeki yön kosinüslerine bağlı ifadeleri

$g^2(\theta)$ fonksiyonu	H ile paralel düzlem	Dönme eksenini
$A^2(\theta) = (A^2)_{yy} \cos^2 \theta + (A^2)_{zz} \sin^2 \theta + 2A(A^2)_{yz} \cos \theta \sin \theta$	yz	x
$A^2(\theta) = (A^2)_{zz} \cos^2 \theta + (A^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2A(A^2)_{xz} \cos \theta \sin \theta$	xz	y
$A^2(\theta) = (A^2)_{xx} \cos^2 \theta + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2A(A^2)_{xy} \cos \theta \sin \theta$	xy	z

Yapılan ölçümlerde, kristalin anizotropikliğini daha rahat ifade edebilmek amacı ile üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin dağılımı bilgisayar aracılığı ile yapılmıştır. En küçük kareler yöntemi kullanılarak bu çizgilerin eğriye uydurma işlemi yapılarak grafikleri çizilmiştir. Ölçümü yapan deneyci, örneği üç eksenle tararken kristali iyi yerleştirebildiğini anlamak için 0° , 90° ve 180° 'lerdeki spektrumun farklı eksenlerde aynı spektrumu verdiği dikkat etmelidir. Diğer bir deyişle; kristali üçüncü eksene taktığında 180° 'de aldığı spektrum, birinci eksenle 90° 'deki spektrum ile aynı olmalıdır. Aynı olan bu spektrumları k , l ve m harfleri ile gösterirsek farklı eksenlerdeki durumları şöyle olur:

Çizelge 3.4 Spektrumların üç eksen boyunca birbirleriyle olan ilişkileri

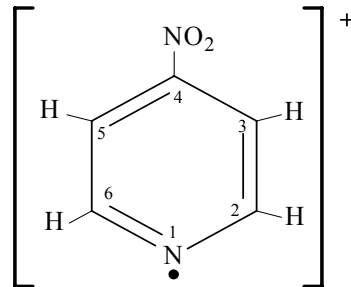
Açı	0°	90°	180°
I. Eksen	k	m	k
II. Eksen	l	k	l
III. Eksen	m	l	m

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 4-NİTROPYRIDİNE N-OXİDE TEK KRİSTALİNİN ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (EPR) İLE İNCELENMESİ

4-Nitropyridine N-oxide ($C_5H_4N_2O_3$), toz örneği etanol çözücüsünde çözüldükten sonra yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristaller, 296 K'de 48 saat boyunca $2,41 \text{ kGyh}^{-1}$ $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanmıştır. Elde edilen tek kristallerin spektrumları, Bruker EMX 081 EPR spektrometresinde 4 mW mikrodalga gücünde iken elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrumları kaydedilmiştir. Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 2 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 120 ve 450 K aralığında tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmış ve bu işlem için de Bruker değişken sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır.

Numune , 120 ve 450 K sıcaklık aralığında incelenmiş ve sıcaklıktan bağımsız olduğuna karar verilmiştir. Ancak manyetik alanın değişimine bağlı olarak EPR parametrelerinin değiştiği görülmüştür. Tek kristalin spektrumları, H manyetik alanında birbirine dik üç ayrı eksenle 5° er derece aralıklarla 180° derece boyunca çekilmiştir. Spektrumlar, çok fazla karmaşık ve çözümü zor olduğu için benzetim yöntemi kullanılarak çözülmeye çalışılmıştır. 4-Nitropyridine N-oxide (4NPNO) tek kristalinin $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikal, Şekil 4.1'de gösterilmiştir ve **4-nitropyridinium katyon radikali** olarak adlandırılmıştır.



Şekil 4.1 4-Nitropyridinium katyon radikali

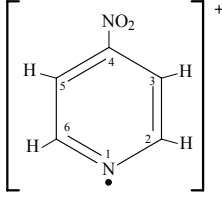
Kristal, $P_{nma} - D_{2h}^{1b}$ uzay grubudur ve ortorombik simetriye sahiptir. Hücre boyutları ise $a=12,53 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b=6,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c=7,93 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $V = 600 \pm 2 \text{ \AA}^3$; $d_X = 1,55 \text{ g.cm}^{-3}$. Birim hücresinde 4 molekül vardır (Eichhorn 1956).

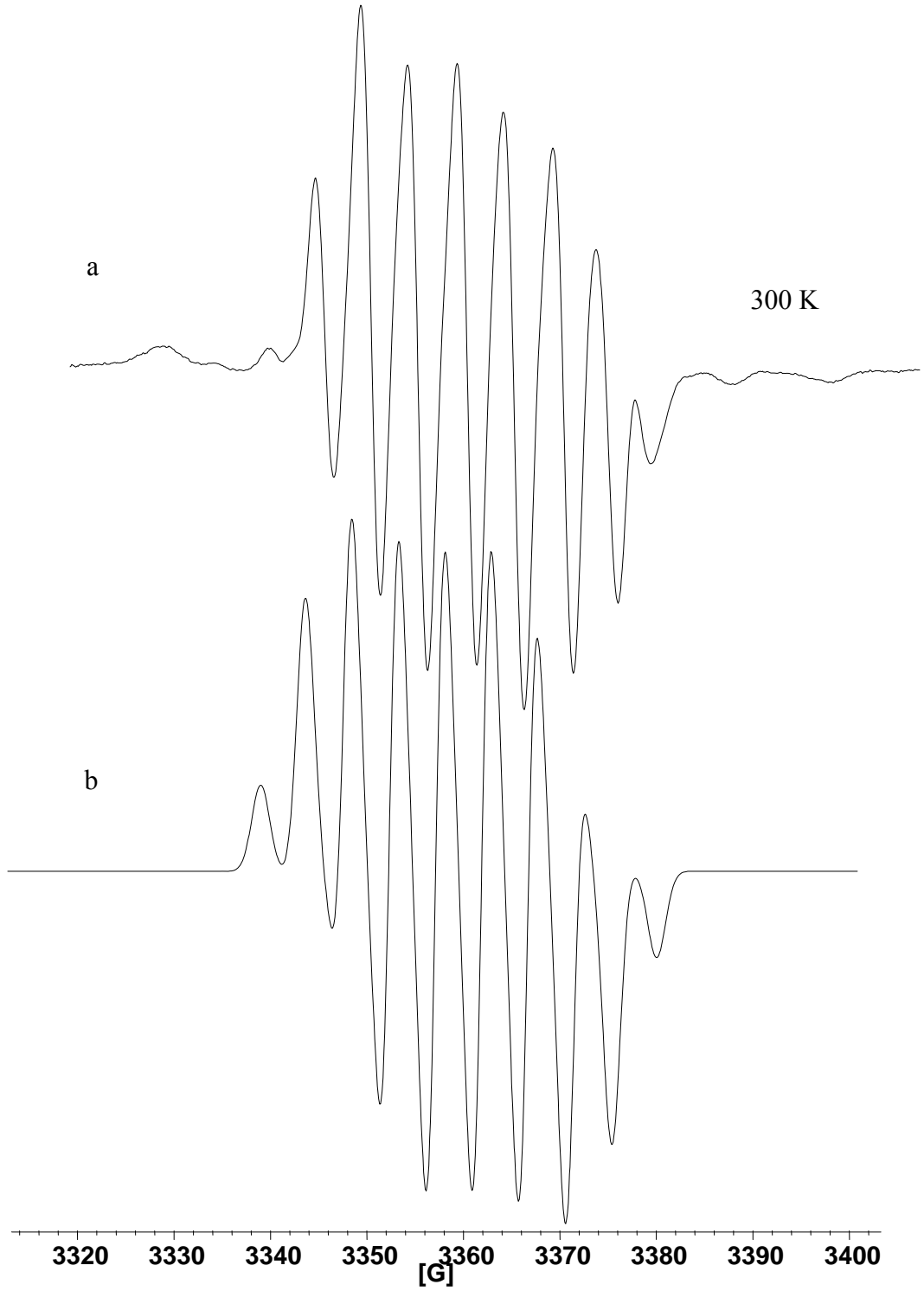
Pyridine halka sistemleri, bir çok doğal ürünlerde, eczacılıkla ilgili olan malzemelerde ve diğer ticari ürünlerin yapılarında vardır. Pyridine N-oxide türevleri ve onun alt yapısında olan maddeler üzerine bir çok spektroskopik çalışmalar yapılmıştır (Ban-Oganowska 1999). Heterocyclic N-oxide'ler yardımcı görevdeki oksidanlar ve katalizörlerde önemli rol oynarlar (Albini and Pietra 1991). Özellikle pyridine N-oxide türevleri anti-HIV bileşiklerinin yeni bir sınıfını oluşturur (Balzarini *et al.* 2005).

Nitropyridine'ler, nitropyridine N-oxide'ler (Gamba *et al.* 1973, Metosh-Dickey *et al.* 1997), polyvinylpyridine'lerde (Haret *et al.* 1974) kation radikalleri diğer araştırmacılar tarafından gözlenmiştir. Ayrıca 3-nitropyridine, 2-amino-3-nitropyridine, 2-amino-3-nitro-4-methylpyridine, 2-amino-3-nitro-5-methylpyridine, 2-amino-5-nitropyridine, 2-amino-3-methyl-5-nitropyridine, 2-amino-4-methyl-5-nitropyridine, 3-nitro-4-aminopyridine, 3-nitro-5-aminopyridine, 3-nitro-5-nicotinate, 3-nitro-5-methylnicotinate, 3,5-dinitropyridine, 2-methoxy-3-nitropyridine, 2-methoxy-5-nitropyridine, 2,6-dimethoxy-3-nitropyridine ve 2,6-dimethoxy-3,5-dinitropyridine'de de (Barzaghi *et al.* 1978) anyon radikallerinin olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra bir elektron tarafından veya $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınlanması ile pyridine ve $[^2\text{H}_5]\text{pyridine}$ 'lerden oluşan radikallerin, azot atomundaki elektron çiftinden bir elektronun kaybı ile oluşan pyridine kasyonu olarak ifade edilir (Bower *et al.* 1968, Tsuji *et al.* 1966, 1967, David *et al.* 1966). Çiftlenmemiş elektronun izotropik aşırı ince-yapı sabiti $a_{N1} = 3-11 \text{ G}$, $a_{H2} = a_{H6} = 2-6 \text{ G}$ $a_{H3} = a_{H5} = 2-4 \text{ G}$ olarak daha önceki çalışmalarda bulunmuştur (Gamba *et al.* 1973, Haret *et al.* 1974, Barzaghi *et al.* 1978). Bizim çalışmamızda bu değerler $a_{N1}=3-13 \text{ G}$, $a_{H2} = a_{H6}=3-5,5 \text{ G}$ ve $a_{H3} = a_{H5}= 2,2-5,3 \text{ G}$ olarak bulunmuştur. Azot atomundaki spin yoğunluğu McLachlan metodu kullanılarak deneysel değerlerden hesaplanmıştır (McLachlan 1960, Dohrmann and Kieslich 1978). Bu değerler de literatür ile uyum içerisindedir.

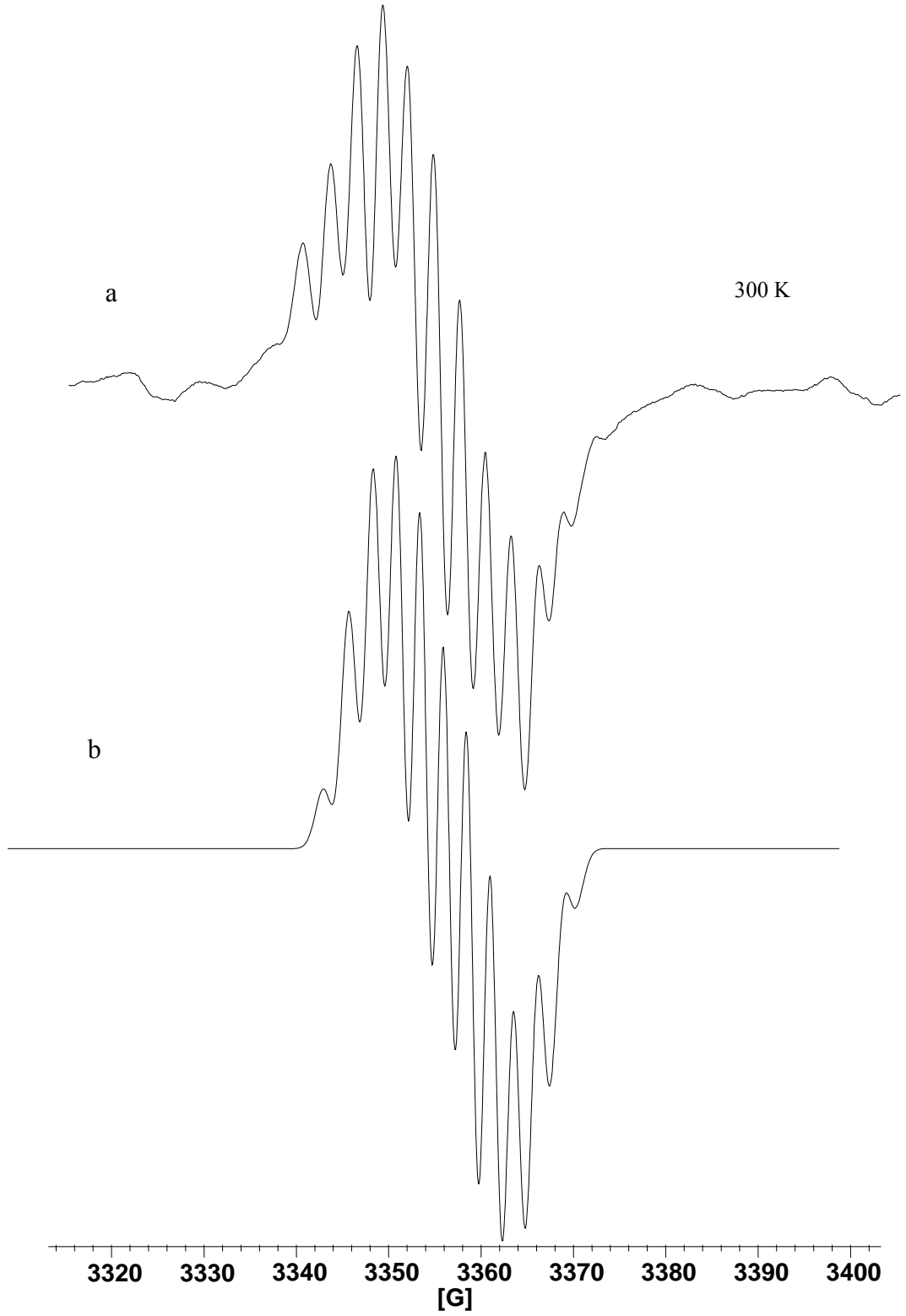
Katyon radikallerinin EPR spektrumları, çoğu durumlarda çözümlenmiştir ve aşırı ince-yapı sabitleri elde edilmiştir. Benzetim ile elde edilen değerler deneysel değerlerle uyumlu oluncaya kadar değerler değiştirilmiş ve makul bir sonuç elde edilmiştir. Böylece parametreler hesaplanmıştır. Spektrumlar ve benzetimleri Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Bu şekillerdeki spektrumların aşırı ince-yapı sabitlerinin benzetim değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.2’de bu radikalin EPR parametreleri verilmiştir. 4NPNO’nun 300 K’de aşırı ince-yapı sabitleri ve spektroskopik yarıлма faktörünün açılma değişimleri Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de, bu parametrelerin açılara bağlı teorik ve ölçülen değerleri ise Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. Ayrıca bu çalışma makale olarak ta yayımlanmıştır (Çalışkan *et al.* 2006a).

Çizelge 4.1 Benzetim spektrumlarının aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri

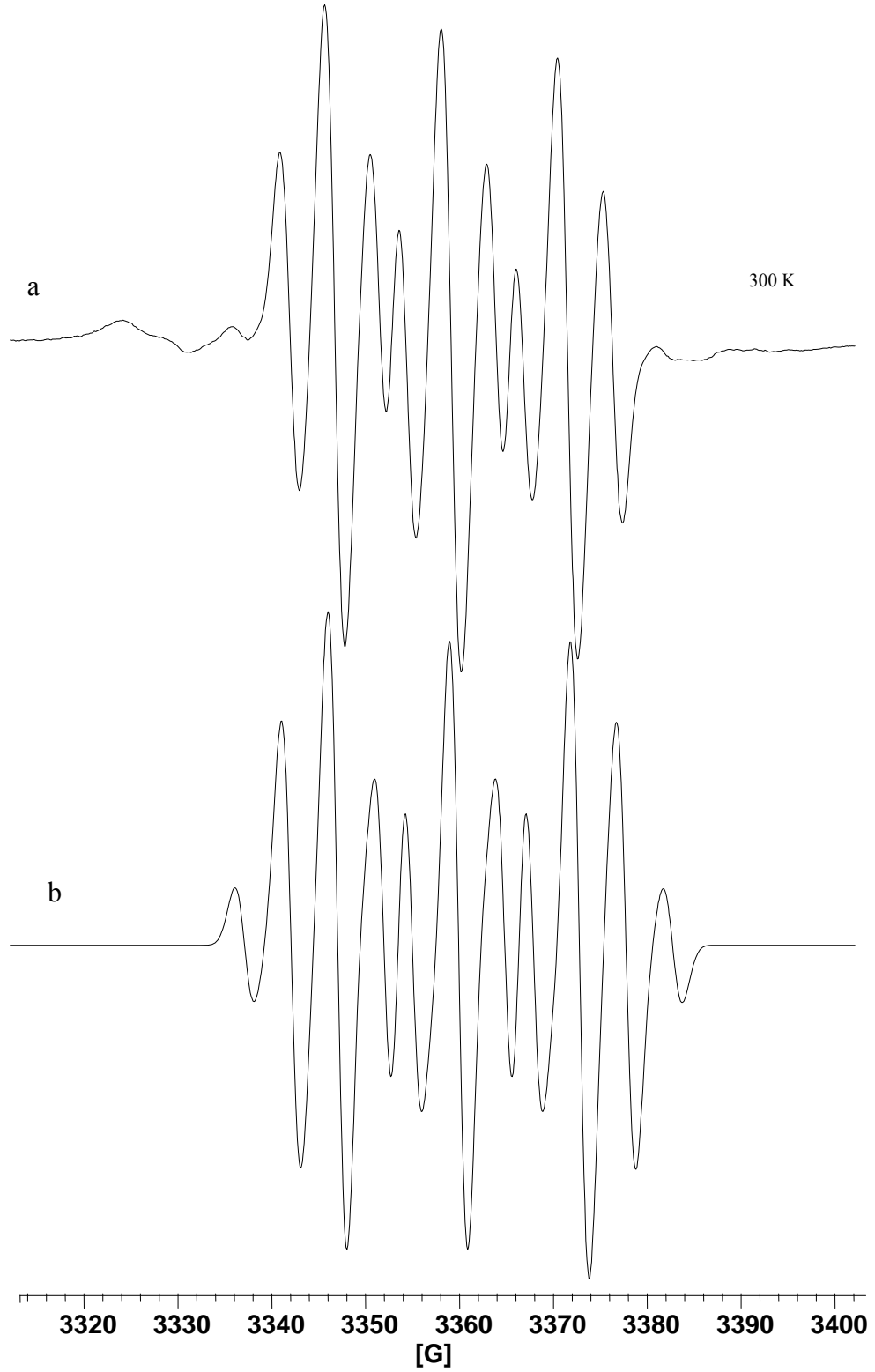
4- nitropyridinium kasyon radikal	Şekil 4.2	Şekil 4.3	Şekil 4.4	
	a_{N1}	9,75	4,92	12,88
	$a_{H2} \cong a_{H6}$	4,75	3,04	4,8
	$a_{H3} \cong a_{H5}$	4,46	2,28	5,12



Şekil 4.2 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 120° 'lik açı yapıyor, b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 2,05 G'tur.)



Şekil 4.3 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 140° 'lik açı yapıyor, b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 2,05 G'tur.)



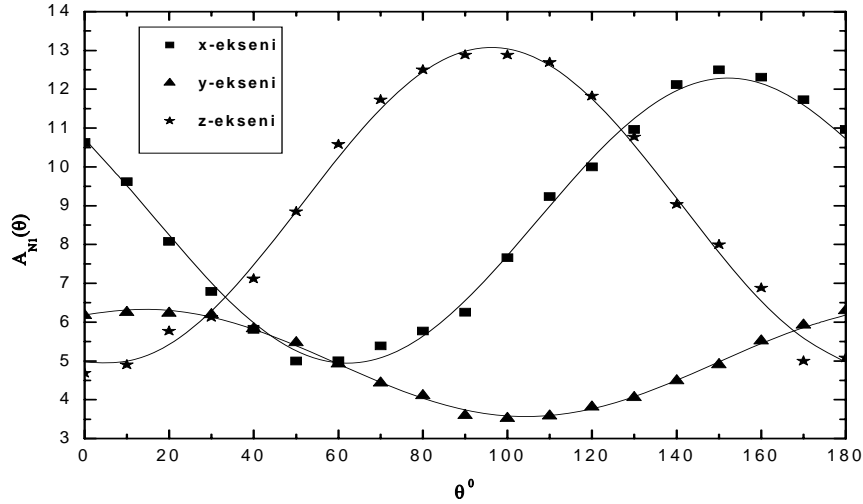
Şekil 4.4 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 90° 'lik açı yapıyor. b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 2,05 G'tur.)

Çizelge 4.2 300 K’de 4NPNO’da gözlenen katyon radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve $\pm 0,05$ G olarak tahmin edilmektedir.)

	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
a_{N1}	$A_{xx} = 10,8$	0,657294	0,749067	0,082849
	$A_{yy} = 9,4$	-0,481571	0,332902	0,810719
	$A_{zz} = 2,9$	0,579702	-0,572778	0,579543
	$a_{ort} = 7,7$			
	$\rho = 0,70$			
$a_{H2} = a_{H6}$	$A_{xx} = 4,7$	0,968005	-0,134014	-0,212148
	$A_{yy} = 4,5$	0,039352	0,916056	-0,399114
	$A_{zz} = 3,9$	0,247826	0,377996	0,892021
	$a_{ort} = 4,4$			
	$\rho = 0,16$			
$a_{H3} = a_{H5}$	$A_{xx} = 4,9$	0,407936	-0,897863	0,165624
	$A_{yy} = 4,4$	0,649684	0,412919	0,638286
	$A_{zz} = 2,6$	-0,641482	-0,152777	0,751771
	$a_{ort} = 4$			
	$\rho = 0,14$			
g	$g_{xx} = 2,01391$	0,280461	-0,959729	0,016194
	$g_{yy} = 2,00944$	0,672027	0,184284	-0,717230
	$g_{zz} = 2,00896$	0,685362	0,212038	0,696648
	$g_{ort} = 2,01077$			

Çizelge 4.3 4NPNO'daki katyon radikaline ait $A_N(G)$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

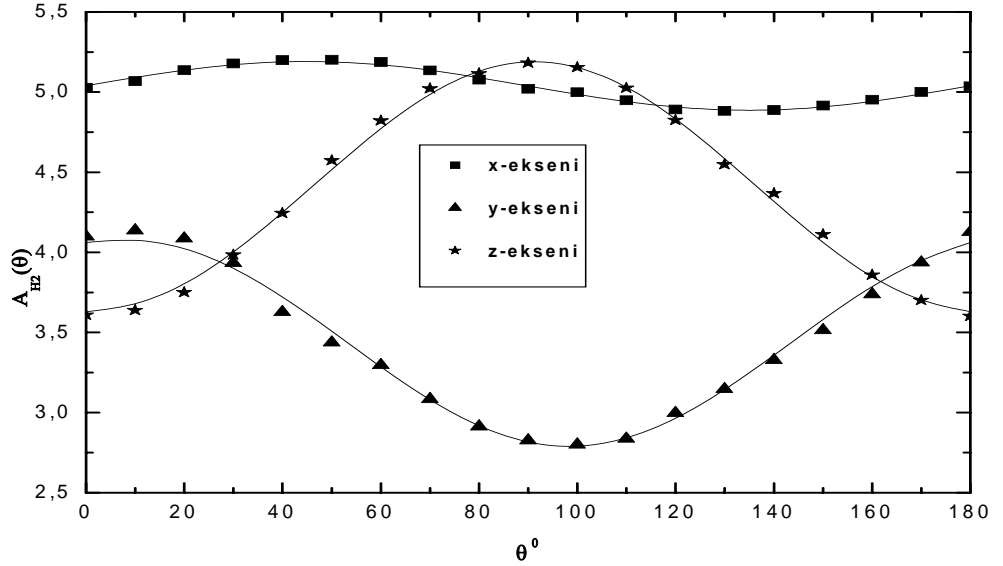
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	10,625	10,72169	6,16983	6,18415	4,6875	4,97371
10	9,61538	9,53416	6,24689	6,34179	4,89961	4,91408
20	8,07692	8,23584	6,2259	6,33136	5,76923	5,3495
30	6,78965	6,98332	6,18898	6,15412	6,12599	6,22744
40	5,81562	5,92767	5,82537	5,83145	7,11538	7,44201
50	5	5,19623	5,46823	5,40226	8,84615	8,84672
60	5,00512	4,87721	4,92311	4,91833	10,57692	10,27214
70	5,38462	5,00908	4,43201	4,43801	11,73077	11,54634
80	5,76923	5,57596	4,10532	4,01925	12,5	12,51564
90	6,2569	6,50946	3,59575	3,71256	12,88462	13,06312
100	7,65587	7,69698	3,51693	3,55492	12,88462	13,12275
110	9,23077	8,9953	3,58012	3,56534	12,69231	12,68734
120	10	10,24782	3,8121	3,74259	11,82692	11,8094
130	10,96154	11,30347	4,05079	4,06526	10,76923	10,59483
140	12,11539	12,03492	4,48864	4,49444	9,03846	9,19012
150	12,5	12,35394	4,89871	4,97838	7,99876	7,7647
160	12,30769	12,22206	5,51368	5,45869	6,87655	6,49049
170	11,73077	11,65519	5,92293	5,87745	5	5,52119
180	10,96154	10,72169	6,28922	6,18415	5,08221	4,97371



Şekil 4.5 4NPNO'daki katyon radikaline ait $A_N(G)$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

Çizelge 4.4 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_{H_2} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

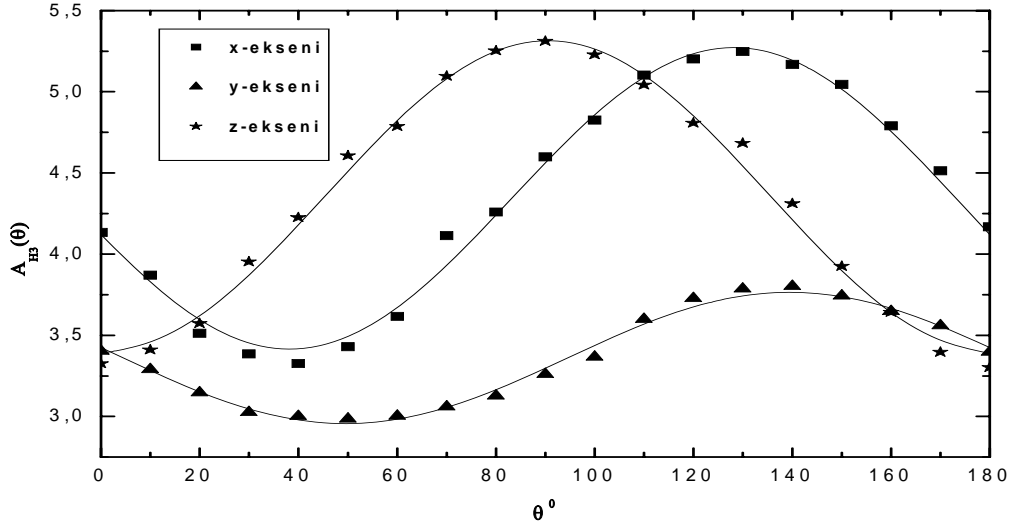
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	5,02699	5,03951	4,09825	4,06064	3,60834	3,62949
10	5,06897	5,09239	4,13529	4,08717	3,63861	3,66486
20	5,13548	5,13879	4,08527	4,03473	3,74988	3,7909
30	5,17856	5,17312	3,93266	3,90962	3,98461	3,99242
40	5,19872	5,19124	3,62591	3,72695	4,24278	4,24511
50	5,19996	5,19096	3,43689	3,50874	4,5725	4,51848
60	5,1868	5,17232	3,29524	3,28132	4,82155	4,77957
70	5,13467	5,13757	3,0827	3,07211	5,02095	4,99688
80	5,07672	5,09089	2,91254	2,90634	5,11533	5,14421
90	5,01988	5,03791	2,82458	2,80402	5,18216	5,20378
100	4,99964	4,98503	2,79958	2,77749	5,1535	5,16841
110	4,94834	4,93863	2,83595	2,82993	5,02438	5,04236
120	4,8912	4,9043	2,99581	2,95504	4,82542	4,84084
130	4,88148	4,88618	3,14528	3,13771	4,54821	4,58816
140	4,88785	4,88646	3,32584	3,35592	4,36702	4,31479
150	4,91467	4,9051	3,51265	3,58334	4,11174	4,0537
160	4,95099	4,93985	3,73658	3,79255	3,85851	3,83638
170	4,99987	4,98653	3,93568	3,95832	3,70125	3,68906
180	5,03549	5,03951	4,12588	4,06064	3,60215	3,62949



Şekil 4.6 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_{H_2} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

Çizelge 4.5 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_{H_3} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

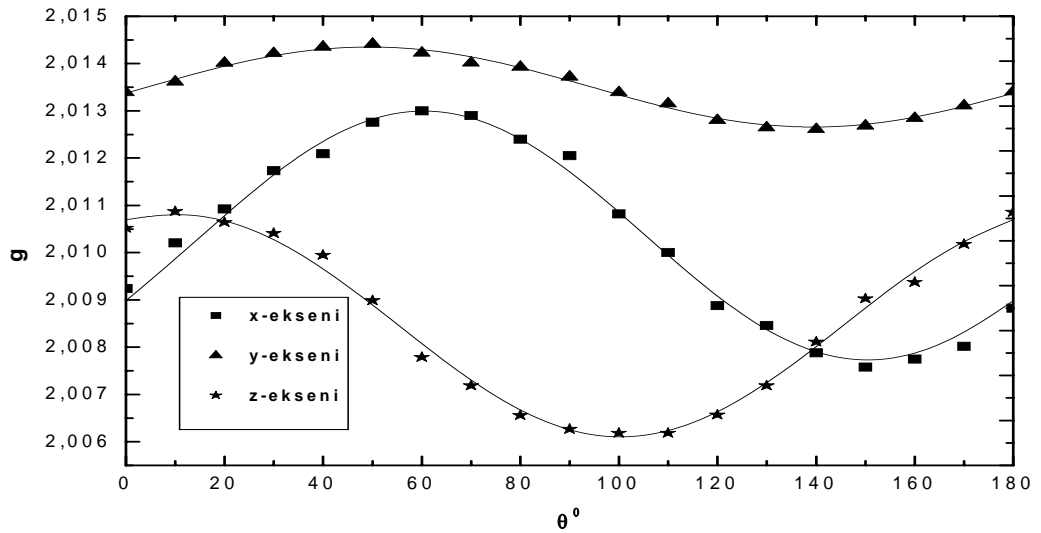
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	4,13259	4,12093	3,40259	3,42459	3,32506	3,388
10	3,86972	3,81941	3,28956	3,28133	3,41085	3,44094
20	3,51269	3,58112	3,14582	3,14761	3,57286	3,60482
30	3,38453	3,4348	3,02458	3,03954	3,95286	3,85989
40	3,32584	3,3981	3,00026	2,97017	4,22519	4,17537
50	3,42986	3,47545	2,98525	2,94786	4,60713	4,51323
60	3,61587	3,65751	3,00125	2,97531	4,78658	4,8327
70	4,11459	3,92232	3,05872	3,04919	5,09685	5,09525
80	4,25837	4,23796	3,12587	3,16061	5,25301	5,26922
90	4,59863	4,56634	3,25852	3,29612	5,31208	5,33363
100	4,82582	4,86786	3,36589	3,43938	5,22909	5,2807
110	5,10258	5,10614	3,59825	3,5731	5,04258	5,11681
120	5,20159	5,25246	3,72598	3,68117	4,80769	4,86175
130	5,24854	5,28917	3,78542	3,75054	4,68298	4,54626
140	5,16855	5,21182	3,80126	3,77285	4,31206	4,20841
150	5,04588	5,02976	3,74158	3,7454	3,92537	3,88893
160	4,78953	4,76494	3,64582	3,67151	3,64198	3,62638
170	4,51287	4,44931	3,55871	3,5601	3,39584	3,45241
180	4,16829	4,12093	3,39562	3,42459	3,30259	3,388



Şekil 4.7 4NPNO'daki katyon radikaline ait A_{H_3} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

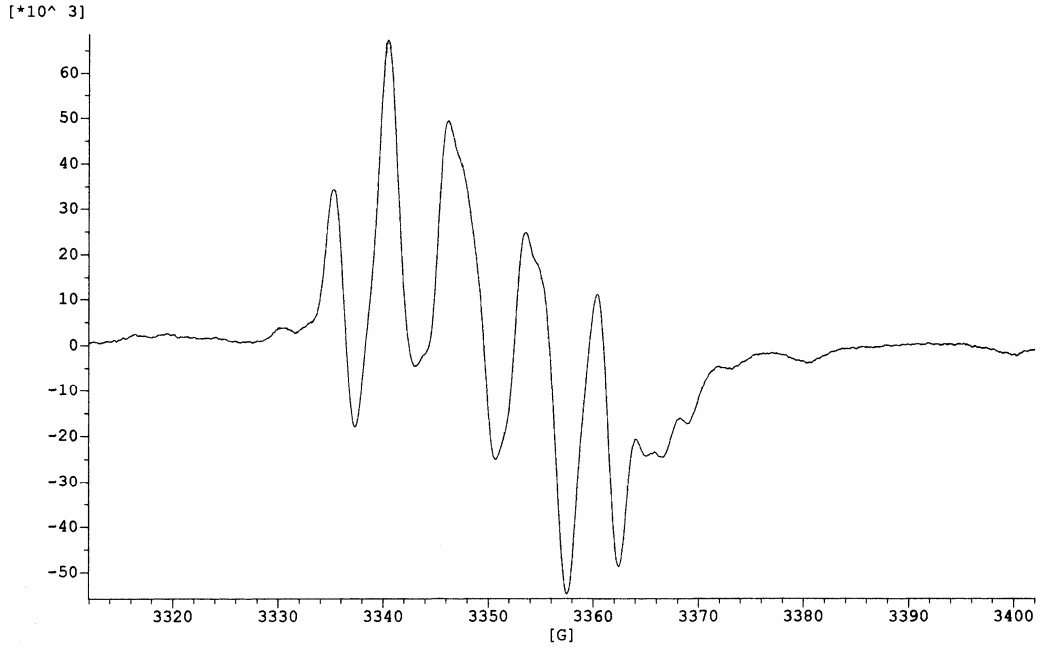
Çizelge 4.6 4NPNO'daki katyon radikaline ait g değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	2,00924	2,00899	2,01339	2,01337	2,01052	2,0107
10	2,01021	2,00986	2,01361	2,01367	2,01087	2,01085
20	2,01092	2,01079	2,01401	2,01395	2,01064	2,01072
30	2,01173	2,01167	2,01421	2,01418	2,01041	2,01031
40	2,01209	2,01239	2,01435	2,01432	2,00995	2,00968
50	2,01276	2,01287	2,01441	2,01437	2,00899	2,0089
60	2,013	2,01305	2,01422	2,01431	2,00779	2,00807
70	2,0129	2,0129	2,01401	2,01416	2,00719	2,00728
80	2,0124	2,01245	2,01392	2,01392	2,00656	2,00664
90	2,01205	2,01174	2,01372	2,01364	2,00627	2,00621
100	2,01082	2,01087	2,01339	2,01334	2,00618	2,00605
110	2,01	2,00994	2,01315	2,01306	2,00618	2,00619
120	2,00888	2,00906	2,0128	2,01283	2,00657	2,00659
130	2,00846	2,00833	2,01264	2,01269	2,00719	2,00723
140	2,00788	2,00785	2,01261	2,01264	2,00811	2,008
150	2,00758	2,00768	2,01268	2,0127	2,00903	2,00884
160	2,00775	2,00783	2,01284	2,01285	2,00937	2,00962
170	2,00802	2,00828	2,0131	2,01309	2,01018	2,01027
180	2,00883	2,00899	2,0134	2,01337	2,01086	2,0107

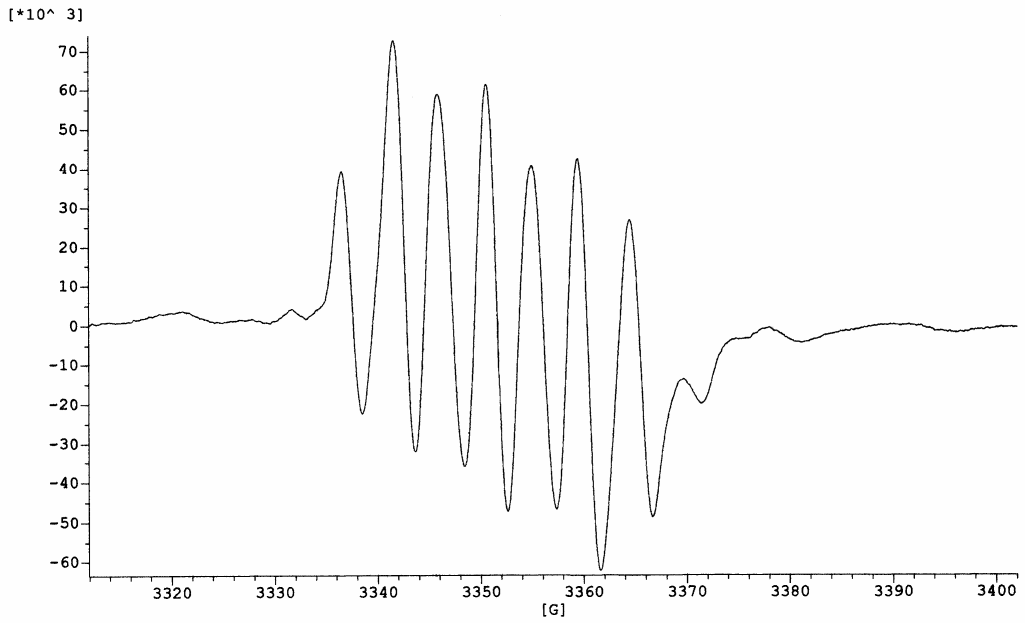


Şekil 4.8 4NPNO'daki katyon radikaline ait g değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

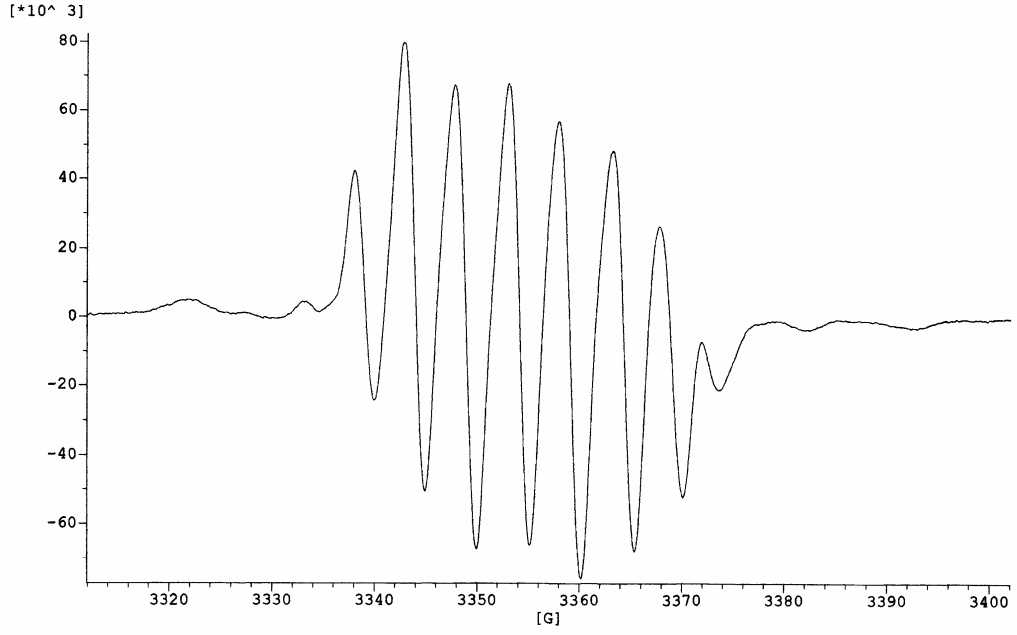
Seçilmiş bazı spektrumlar, Şekil 4.9-24'de gösterilmiştir.



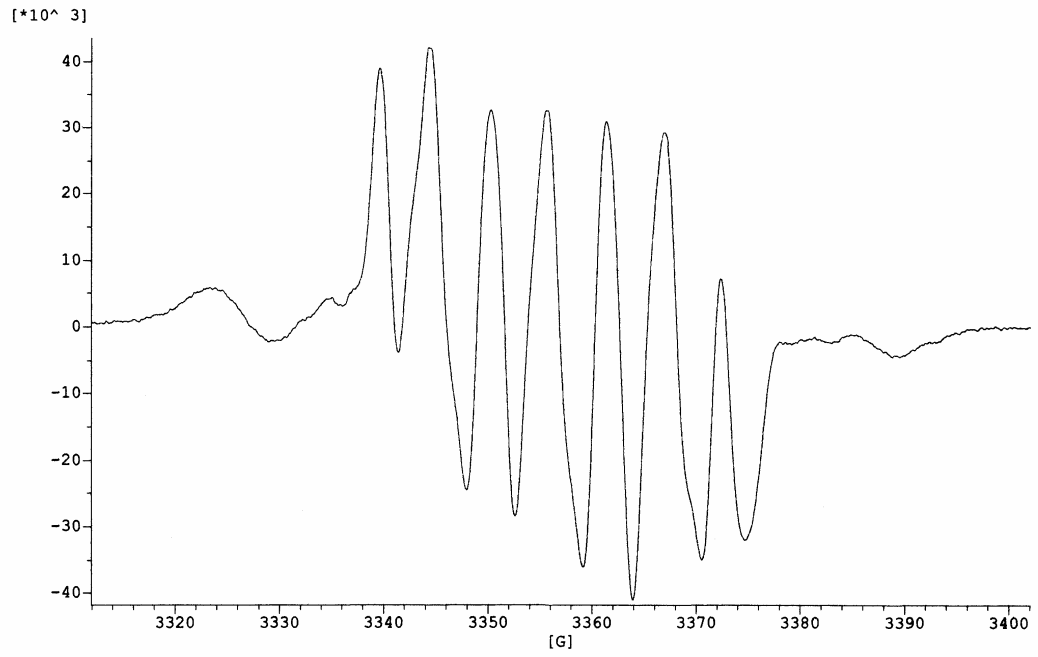
Şekil 4.9 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 100^0 'lik açı altında



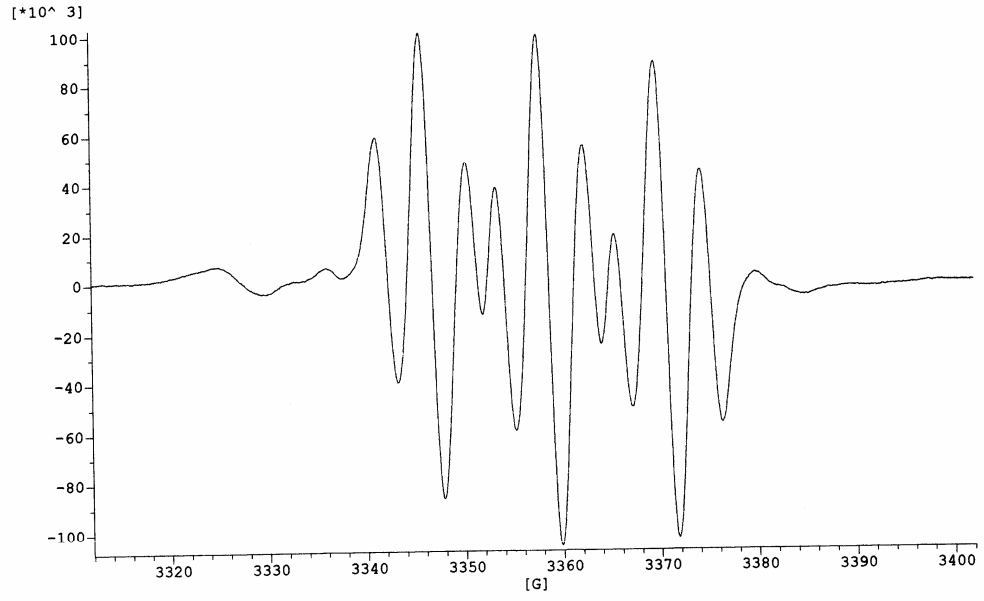
Şekil 4.10 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 110^0 'lik açı altında



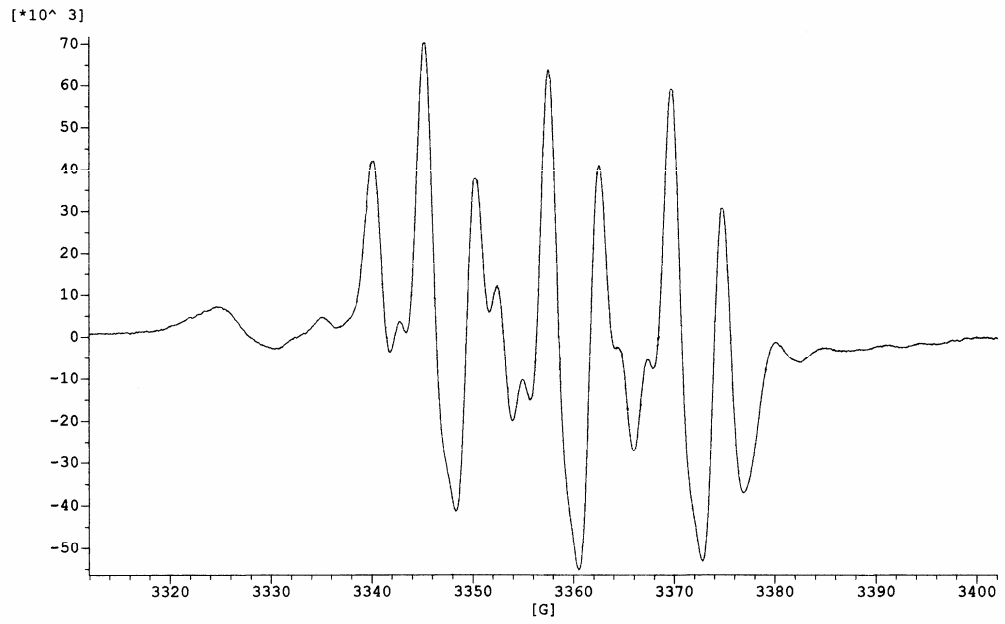
Şekil 4.11 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 120° 'lik açı altında



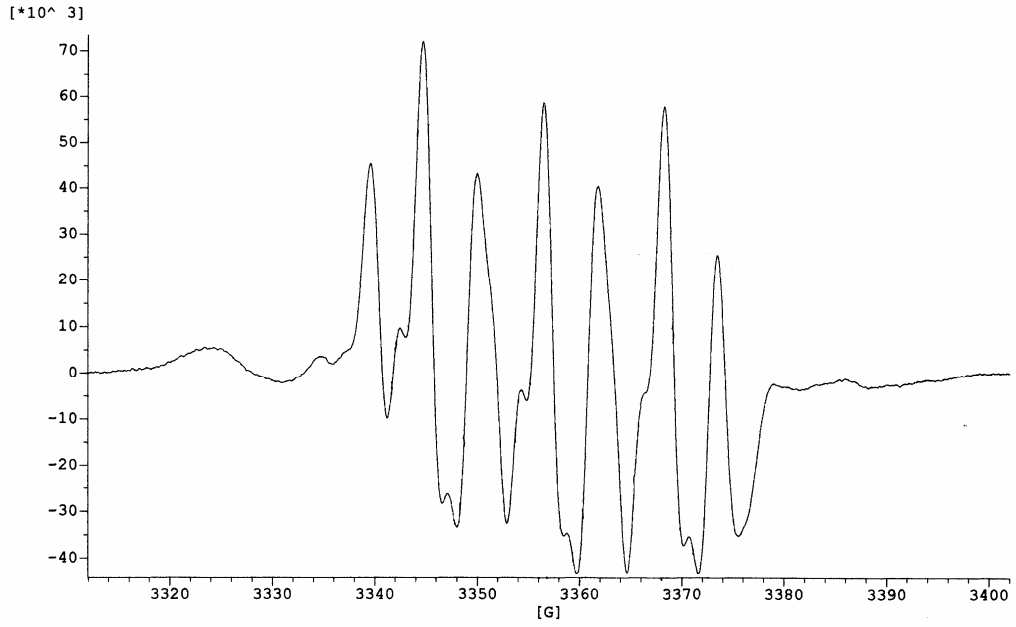
Şekil 4.12 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 130° 'lik açı altında



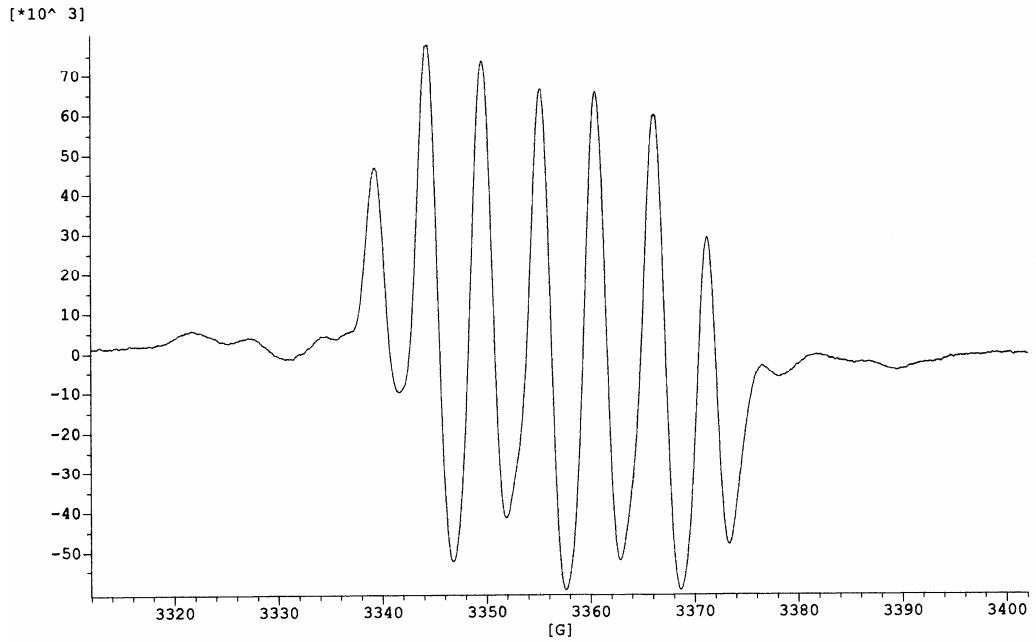
Şekil 4.13 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 140° 'lik açı altında



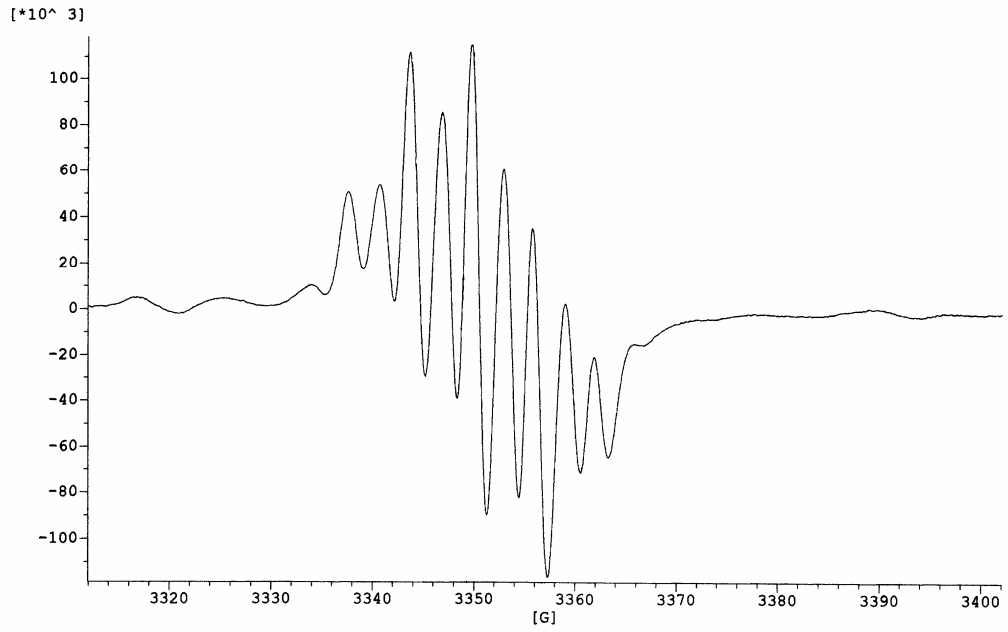
Şekil 4.14 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 160° 'lik açı altında



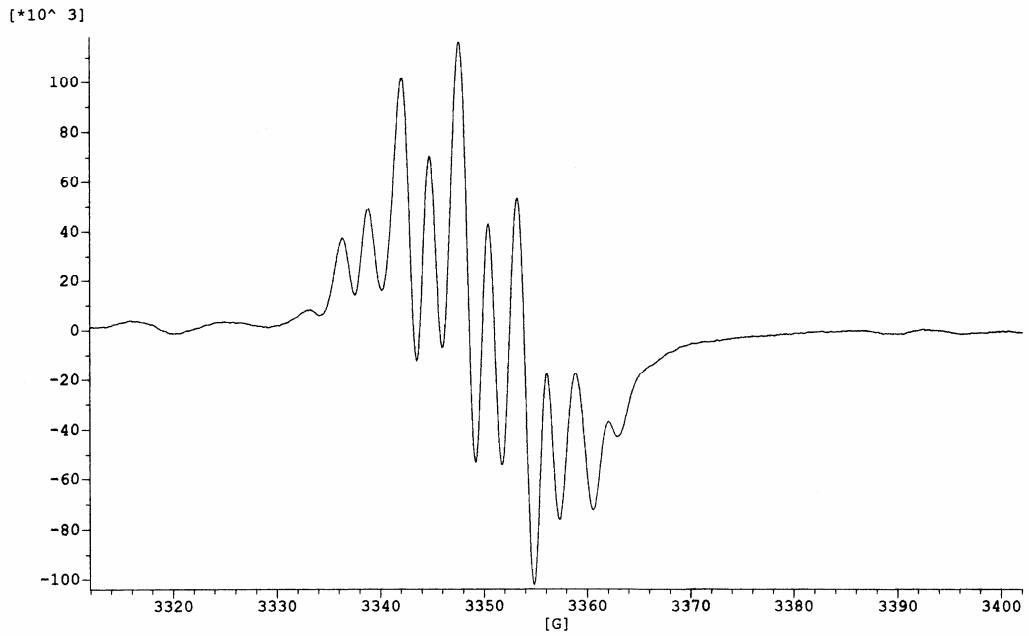
Şekil 4.15 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 170° 'lik açı altında



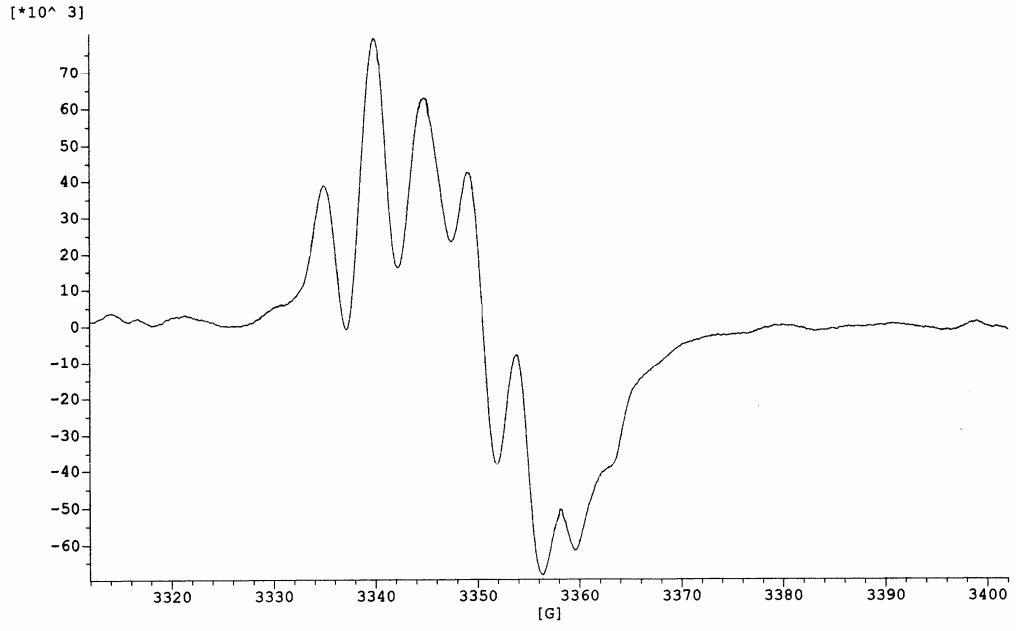
Şekil 4.16 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 180° 'lik açı altında



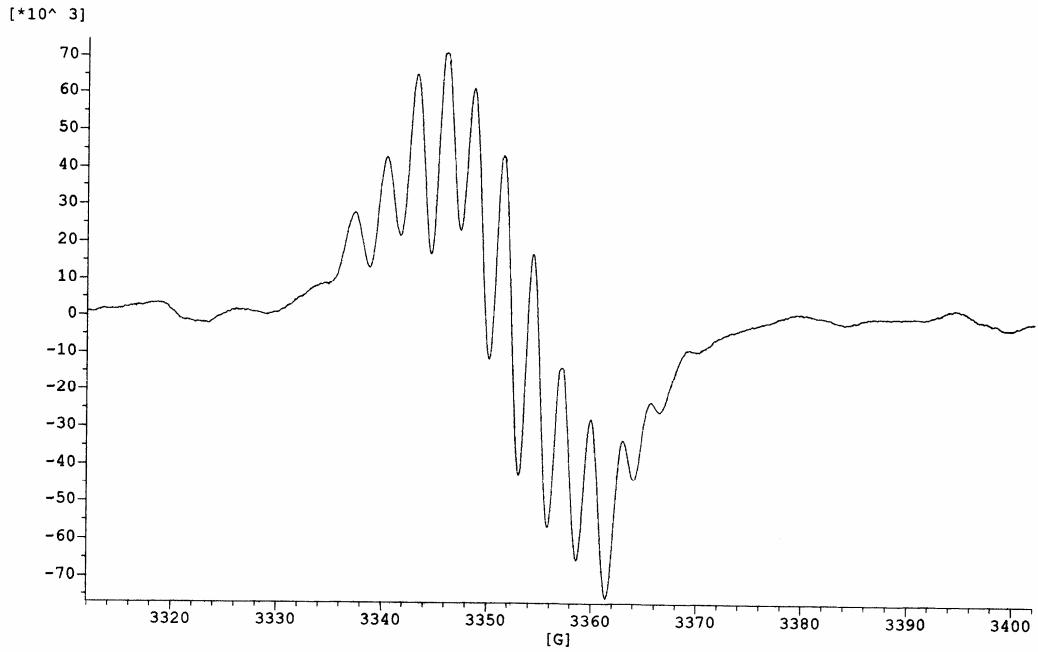
Şekil 4.17 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 20^0 'lik açı altında



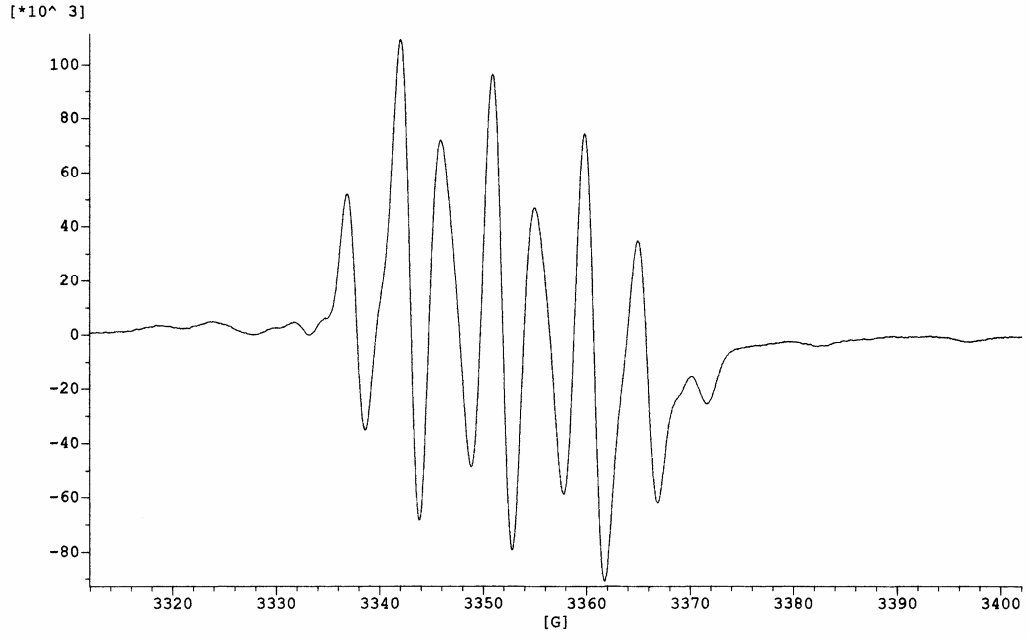
Şekil 4.18 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 30^0 'lik açı altında



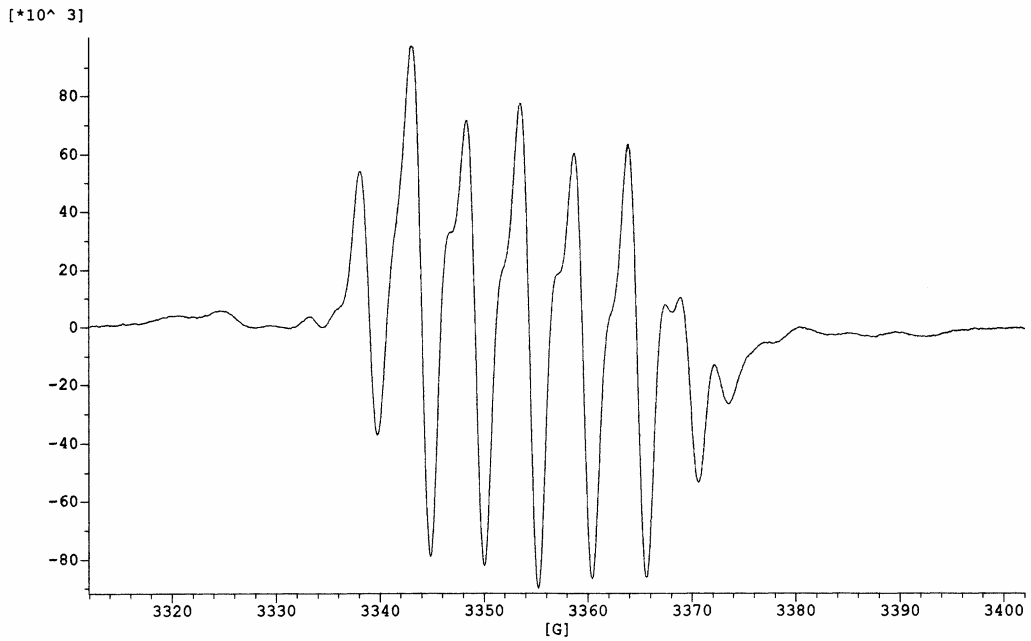
Şekil 4.19 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 50° 'lik açı altında



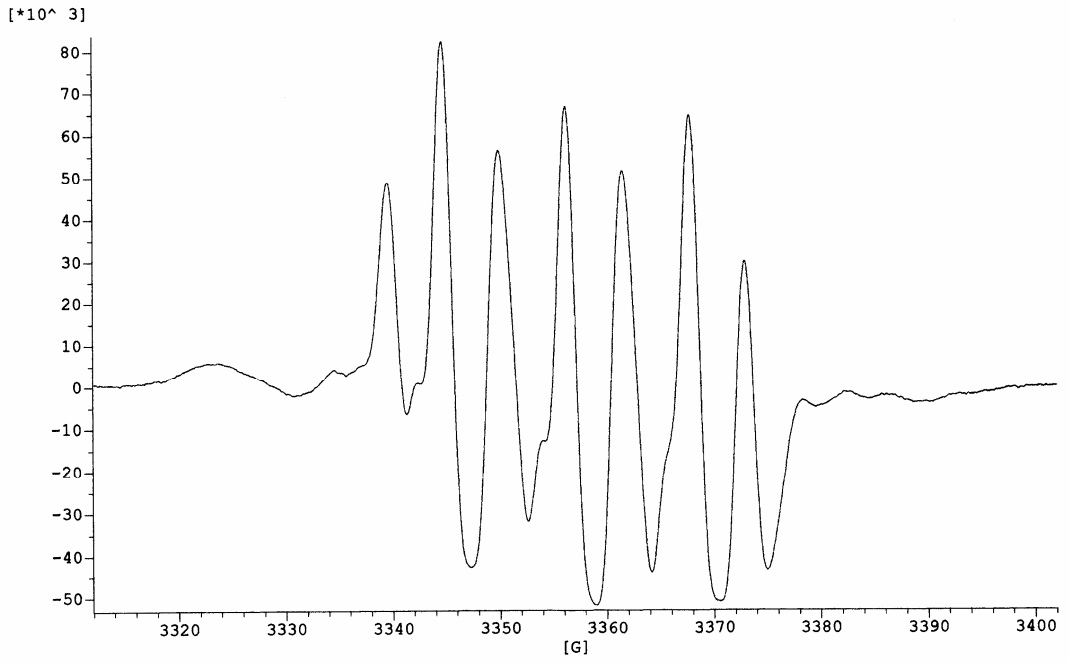
Şekil 4.20 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 140° 'lik açı altında



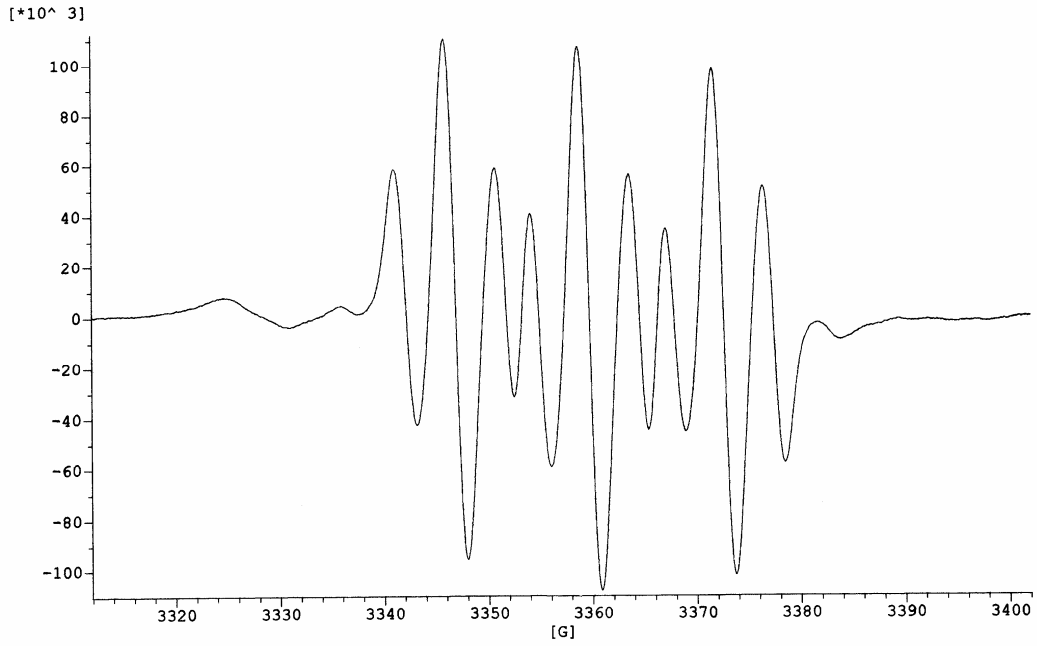
Şekil 4.21 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 50° 'lik açı altında



Şekil 4.22 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 60° 'lik açı altında



Şekil 4.23 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 70^0 ’lik açı altında

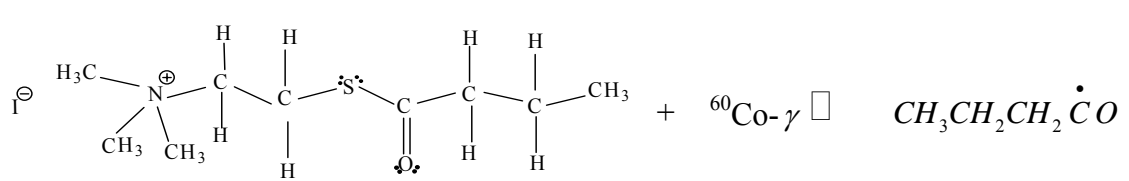


Şekil 4.24 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4NPNO tek kristalinin 300K’de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 90^0 ’lik açı altında

4.2 S-BUTYRYLTHIOCHOLINE İODİDE TEK KRİSTALİNİN ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (EPR) İLE İNCELENMESİ

S-butyrylthiocholine iodide ($C_9H_{20}INOS$), toz örneği saf su çözücüsünde çözüldükten sonra yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristaller, 296 K'de 48 saat boyunca $1,98 \text{ kGyh}^{-1}$ $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanmıştır. Elde edilen tek kristaller, Bruker EMX 081 EPR spektrometresinde 4 mW mikrodalga gücünde iken elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrumları kaydedilmiştir. Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 2 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 120 ve 455 K aralığında tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmış ve bu işlem için de Bruker değişken sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır.

Tek kristal, 120 ve 455 K sıcaklık aralığında incelenmiş ve sıcaklıktan bağımsız olduğuna karar verilmiştir. Ancak manyetik alanın değişimine bağlı olduğu görülmüştür. Tek kristalin spektrumları, H manyetik alanında birbirine dik üç ayrı eksende 5'er derece aralıklarla çekilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, S-butyrylthiocholine iodide (SBTCI) tek kristalinin $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radyasyon hasar merkezinin $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikali olduğuna karar verilmiştir ve Şekil 4.25'de SBTCI tek kristalinin ışınlanması sonucu oluşan radikalın rezonans formu gösterilmektedir.



Şekil 4.25 S-butyrylthiocholine iodide tek kristalinde gözlenen $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikalının yapısı

S-butyrylthiocholine iodide (SBTCI), tek kristalleri ortorombik simetriye sahiptir ve $Pna2_1$ veya $Pnam$ uzay grubundandır. Hücre boyutları ise $a=14,076(4) \text{ \AA}$,

b=12,292(3) Å, c=7,882(2) Å. Birim hücrede 4 molekül vardır (Svinning and Sörum 1975).

Choline, B-vitamini olarak önemli bir besindir. Yaşamın sürdürülebilmesi için gereklidir. Choline, kolesterol seviyesine, hücre zarının sağlıklı bir şekilde işlevinin devamlılığına ve safra taşının önlenmesine yardım ettiği gibi aynı zamanda kilo kontrolüne de yardım eder. Choline'nin yararları arasında kalp rahatsızlıklarının giderilmesi, kanserin engellenmesi, enerji verici özelliğinin olması, yorgunluğun giderilmesi, hafıza kaybının önlenmesi, Alzheimer hastalığının önlenmesi (dementia), depresyon, çeşitli psikiyatrik hastalıkların tedavisi, kandaki kolesterol seviyesinin düşüklüğü, karaciğer rahatsızlıklarının giderilmesi, kanser, AIDS ve tiroit hastalığının tedavisi sayılabilir. Ayrıca; nefes alma, kas hareketleri, sinir sistemi fonksiyonu, E ve K vitaminleri gibi yağ çözen besinlerden faydalanmak için pozitif bir destek sağlayabilir. Choline eksikliğinin patolojik sonuçları, karaciğer yağlanması, DNA'daki değişimler, serbest radikallerin oluşumu, karaciğer hücre ölümü (apoptosis), karaciğer hücre büyümesi ve karaciğer kanseridir (Ghoshal and Farber 1993, Ghoshal 1995, Zeisel 1996).

Choline, hücre içerisindeki temel sinyal proseslerini düzenler. Hücre zarının yapısını oluşturan maddelerden bir tanesidir. Beyin gelişiminde önemli bir role sahiptir (Zeisel 1997, Shronts 1997, Zeisel and Blusztajn 1994). Metabolik reaksiyonların çoğunda önemli olan üç metil grubu içerir. Hücre zarlarını oluşturan fosfolipidler; fosfatidylcholine (lecithin) ve sphingomyelin'in bir bileşenidir. Fosfatidylcholine (lecithin), sinyal veren diğer nöro-kimyasalların oluşumunda rol oynayan bir enzim olarak hizmet eder. Choline ve pantothenic asit, nöronlar arasında impulsların yayılmasını kolaylaştıran önemli bir beyin nörotransmitteri olan acetylcholini oluştururlar. Acetylcholine, hafıza ile ilgili temel beyin kimyasallarından biridir. Ayrıca; acetylcholine, düşünce; hafıza ve uyku için gerekli olan bir maddedir. Hareketlerin kontrol edilmesinde önem kazanır (Sheard and Zeisel 1989, Zeisel 1992).

Biyolojik olarak önemli choline türevlerinin radyasyon duyarlılığı uzun zamandan beridir bilinmekteydi (Tolbert 1953, Lemmon *et al.*1955). Choline chloride'nin ayırt

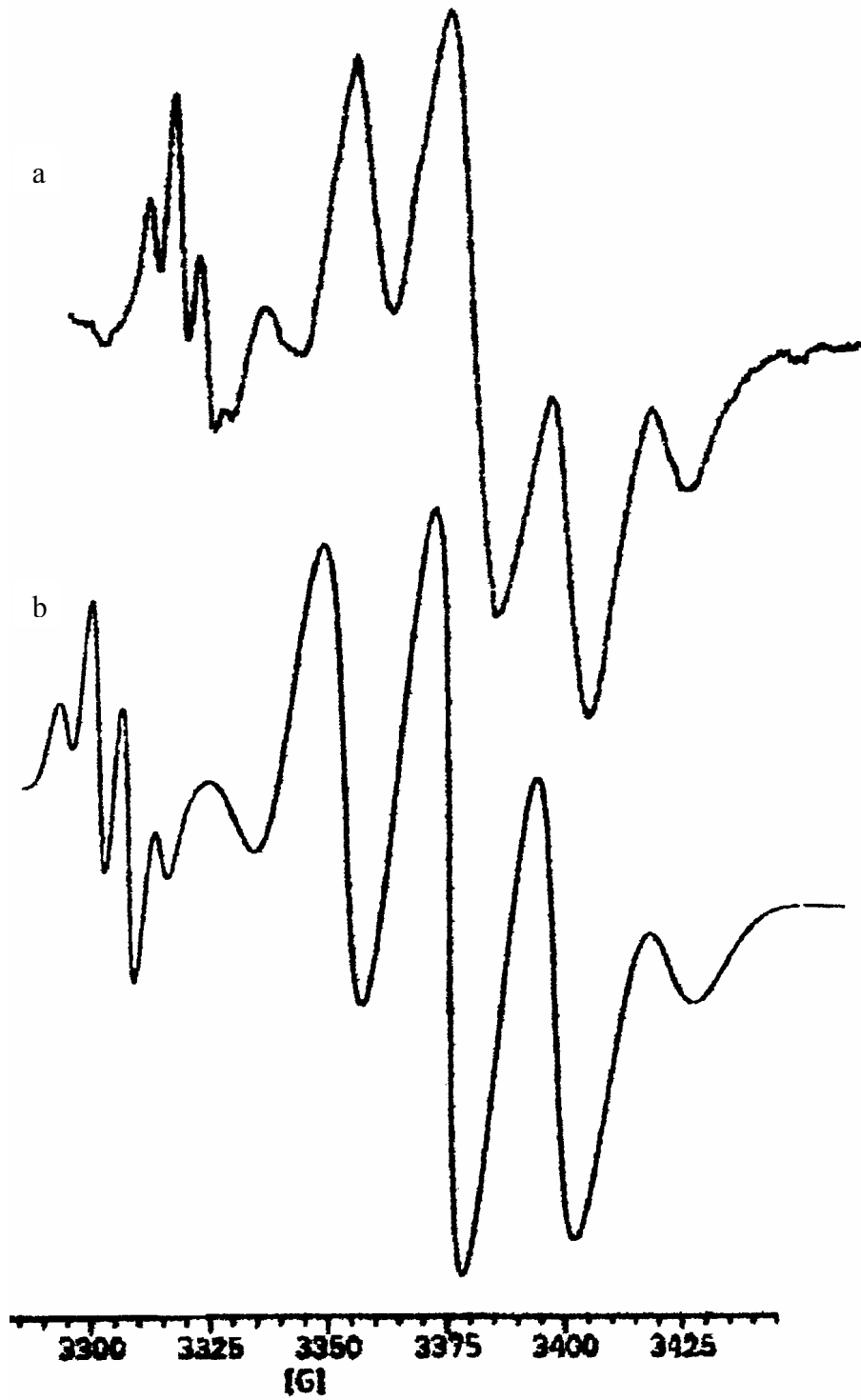
edici kimyasal bozunumundan dolayı EPR tekniği ile çalışılmış ve önemli sonuçlar elde edilmiştir (Lindblom *et al.* 1961). Spektrumların iyi çözümlenememiş olmasına rağmen $\dot{C}H_2CH_2OH$ radikali olduğu ve biradikal durumunda olduğuna karar verilmiştir (Tomkiewicz *et al.* 1973). Işınlanmış choline iodide ve choline sulfate'ın EPR spektrumları çalışılmış, ancak detaylı bir sonuç ortaya çıkarılamamıştır (Nath *et al.* 1974). Ayrıca; γ -ışını ile ışınlanmış acetyl choline iodide ve bromide (Köksal *et al.* 1990), carbamyl choline chloride (Köksal and Çelik 1988) ve methoxycarbamylcholine picrate hemihydrate (Birey *et al.* 1993), acetyl- β -methylcholine chloride ve carbamyl- β -methylcholine chloride (Osmanoğlu and Başkan 2003) örnekleri de araştırılmış ve çeşitli radikaller gözlenmiştir.

Spektrumların analizi sonucu, radikalın iki farklı yarılmadan oluştuğunu ortaya koymuştur. EPR spektrumlarının sağ tarafında $-CH_2CH_2$ protonlarından dolayı 1:4:6:4:1 şiddet oranlarına sahip bir yarıma gözlenirken; sol tarafında ise CH_3 protonlarından dolayı 1:3:3:1 şiddet oranlarına sahip bir başka yarıma gözlenmektedir. Bu yüzden; radikalın $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ olduğuna karar verilmiştir. Çiftlenmemiş elektron $RCH_2CH_2\dot{C}O$ üzerinde anlokalelidir. İki methylene protonlarının aşırı ince-yapı etkileşimi yaklaşık eşdeğerdir ve $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikalının CH_3 grubundaki H protonları ile çiftlenmemiş elektron arasında **uzak-mesafe çiftlenimi** mevcuttur. Işınlanmış $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikalının serbestçe dönen metil grubunun üç eşdeğer protonu ile çiftlenmemiş elektronun etkileşimi uzak-mesafe çiftlenimini oluşturur ve spektrum olarak 1.3:3:1 şiddet oranına sahip dört aşırı ince-yapı yarılmaları verir. Acrylate monomerlerinden elde edilen çözeltideki radikallerin bir grubunda 1,5-2,5 G'luk uzak-mesafe çiftlenim değerlerinin olduğu bulunmuştur. Fakat; bu çiftlenim, detaylı tartışılmamıştır (Fischer 1964). Düz-zincir hidrokarbon radikallerinde, uzak-mesafe çiftlenimi için aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri, α ve β protonları için verilen çiftlenim değerleri ile karşılaştırıldığında küçüktür; γ protonlarının çiftlenim değerleri ile kıyaslandığında ise aynı sevide olduğu görülür (Fessenden and Schuler 1964, Pauling 1960). Alkoxy carbonyl grubun 1,4-1,5 G civarındaki uzak-mesafe çiftlenimi,

25 ±1 °C'de su akış sistemi içerisindeki methyl acrylate, ethyl acrylate ve methyl methacrylate'ın hydroxyl-radikal-başlangıçlı homopolimerizasyonunda oluşan radikallerin EPR spektrumlarında gözlenmiştir (Smith *et al.* 1965). Bu etkileşim, ethylmethyamine, N-methylcyclopentylamine ve methyldiethylamine'nde gözlenmiştir ve CH_3 protonları için aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri de sırası ile 3,5 ; 5,57 ve 3,7 G olarak bulunmuştur (Wood and Liod 1970). Bir başka çalışmada ise bu değer yine 3,5 G olarak ifade edilmiştir (Birey *et al.* 1993). Bu çalışmada ise CH_3 protonları için uzak-mesafe çiftlenimi 5,6 G değerindedir ve izotropiktir. İki eşdeğer metilen protonlarının aşırı ince-yapı yarılmaları anizotropiktir ve ortalama değeri $a_{C_2H_4} = 20,46$ G'tur. Bu değer, deneysel hata sınırları içerisinde diğer çalışmacıların sonuçları ile tutarlıdır (Sinclair and Codella 1973, Saxebol *et al.* 1972). C_2H_4 grubu için rezonans kavite çarpanı (Q) 25 G'tur. CH_3 ve C_2H_4 protonlarının g-değerleri, anizotropiktir ve ortalama değerleri sırası ile $g_{CH_3} = 2,037599$ ve $g_{C_2H_4} = 2,011297$ 'dir. Benzetim spektrumunun aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri, Çizelge 4.7'de verilmiştir. $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikalinin EPR parametreleri Çizelge 4.8'de gösterilmiştir. Benzetim spektrumunun bir örneği Şekil 4.26'da gösterilmiştir. SBTCl'nın 120 K'de A- ve g-değerlerinin açısal değişimleri Şekil 4.27'de, Şekil 4.28'de ve Şekil 4.29'da gösterilirken; ölçülen ve teorik değerleri ise Çizelge 4.9, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir. Ayrıca bu çalışma makale olarak kabul edilmiştir ve yayımlanmak üzeredir (Çalışkan *et al.* 2006b).

Çizelge 4.7 Benzetim spektrumunun aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri

Radikal	Şekil 4.26
$CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$	$a_{CH_3} = 5,6$ G (Çizgi genişliği = 4 G) $a_{C_2H_4} = 20,315$ G (Çizgi genişliği = 14,90 G)



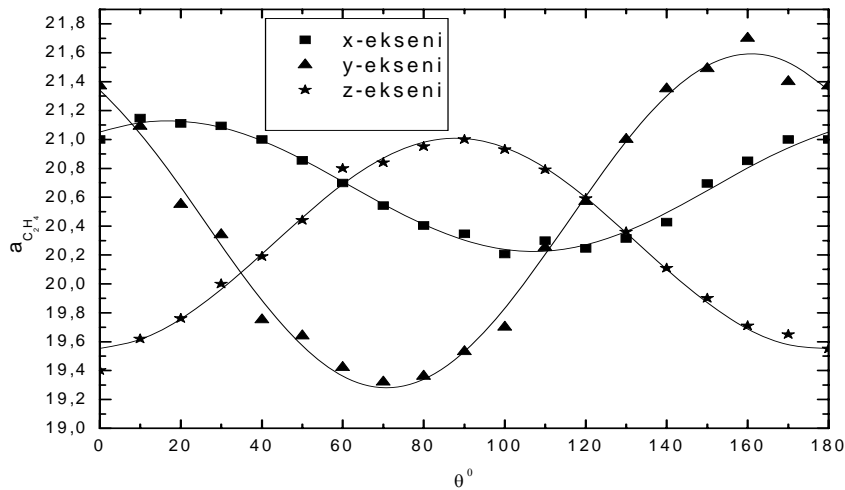
Şekil 4.26 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu a. manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 130° 'lik açı yapıyor. b. Spektrumun benzetimi

Çizelge 4.8 120 K’de SBTCl’da gözlenen $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve $\pm 0,05$ G olarak tahmin edilmektedir.)

Esas Eksen Değerleri		Yön Kosinüsleri		
a_{CH_3}	$a_{izo} = 5,6$			
$a_{C_2H_4}$	$A_{xx} = 19,65$	0,867380	0,368046	0,334953
	$A_{yy} = 20,17$	-0,048333	0,732197	-0,679376
	$A_{zz} = 21,56$	-0,495293	0,573088	0,652881
	$a_{ort} = 20,46$			
	$\rho = 0,82$			
g_{CH_3}	$g_{xx} = 2,017350$	0,701296	-0,497209	-0,510850
	$g_{yy} = 2,042062$	0,631374	0,100496	0,768940
	$g_{zz} = 2,053385$	-0,330985	-0,861791	0,384402
	$g_{ort} = 2,037599$			
$g_{C_2H_4}$	$g_{xx} = 2,008609$	0,720307	-0,443951	-0,532978
	$g_{yy} = 2,011783$	0,652408	0,172589	0,737955
	$g_{zz} = 2,013500$	-0,235630	-0,879273	0,413954
	$g_{ort} = 2,011297$			

Çizelge 4.9 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait $A_{C_2H_4}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

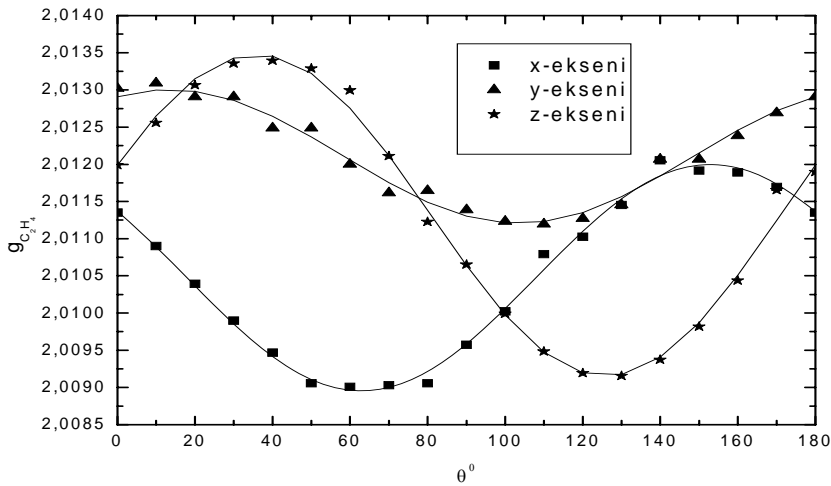
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	21	21,05184	21,37	21,34153	19,4	19,55295
10	21,148	21,1156	21,09	21,04122	19,62	19,61529
20	21,111	21,12647	20,55	20,66799	19,76	19,75778
30	21,093	21,08315	20,34	20,26684	20	19,96324
40	21	20,99085	19,75	19,88617	20,19	20,20689
50	20,855	20,86071	19,64	19,57189	20,44	20,45934
60	20,699	20,70843	19,42	19,3619	20,8	20,69013
70	20,542	20,55237	19,32	19,28153	20,84	20,87144
80	20,404	20,41136	19,36	19,34048	20,95	20,98139
90	20,346	20,3024	19,53	19,53164	21	21,00673
100	20,206	20,23864	19,7	19,83194	20,93	20,94439
110	20,3	20,22777	20,25	20,20518	20,79	20,80189
120	20,246	20,27109	20,57	20,60632	20,59	20,59643
130	20,315	20,36339	21	20,98699	20,36	20,35278
140	20,428	20,49353	21,35	21,30128	20,11	20,10034
150	20,695	20,64581	21,49	21,51126	19,9	19,86954
160	20,852	20,80187	21,7	21,59163	19,71	19,68823
170	21	20,94288	21,4	21,53268	19,65	19,57828
180	21	21,05184	21,37	21,34153	19,55	19,55295



Şekil 4.27 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait $A_{C_2H_4}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

Çizelge 4.10 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait $g_{C_2H_4}$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

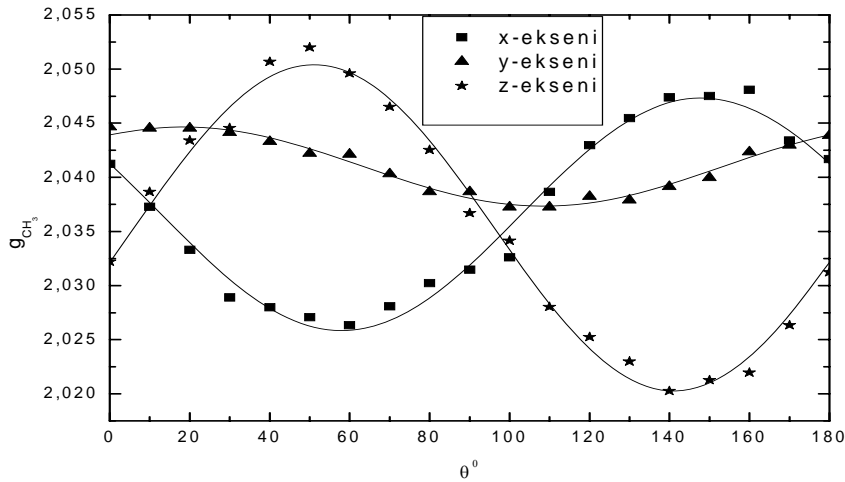
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	2,01135	2,01137	2,01302	2,01291	2,01199	2,01199
10	2,0109	2,01089	2,01309	2,013	2,01256	2,01265
20	2,01039	2,01037	2,01291	2,01298	2,01306	2,01315
30	2,0099	2,00985	2,01291	2,01286	2,01335	2,01343
40	2,00947	2,00942	2,01249	2,01265	2,01339	2,01345
50	2,00906	2,00911	2,01249	2,01237	2,01329	2,01322
60	2,00901	2,00896	2,012	2,01206	2,013	2,01276
70	2,00903	2,009	2,01161	2,01175	2,01211	2,01212
80	2,00906	2,00922	2,01165	2,01149	2,01123	2,01138
90	2,00957	2,00958	2,01139	2,0113	2,01065	2,01064
100	2,01002	2,01006	2,01123	2,01121	2,00999	2,00998
110	2,01079	2,01059	2,01119	2,01123	2,00948	2,00948
120	2,01103	2,0111	2,01127	2,01135	2,00919	2,0092
130	2,01145	2,01154	2,01145	2,01156	2,00915	2,00917
140	2,01205	2,01185	2,01207	2,01184	2,00937	2,00941
150	2,01192	2,01199	2,01207	2,01215	2,00982	2,00987
160	2,01189	2,01195	2,01238	2,01246	2,01044	2,01051
170	2,0117	2,01173	2,01269	2,01272	2,01165	2,01125
180	2,01135	2,01137	2,01291	2,01291	2,0119	2,01199



Şekil 4.28 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait $g_{C_2H_4}$ değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

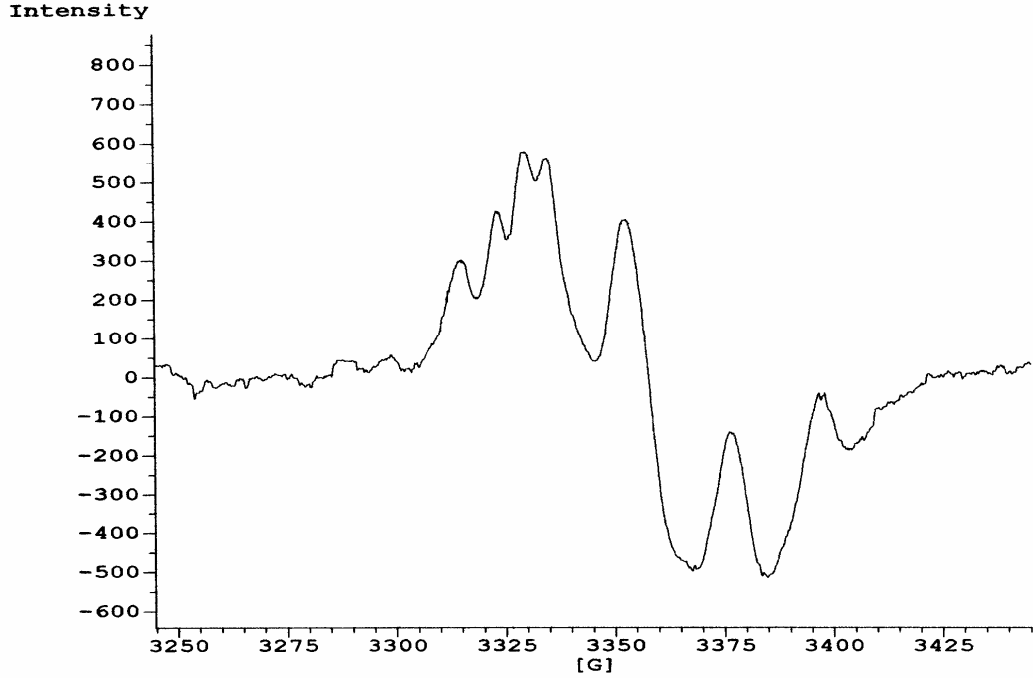
Çizelge 4.11 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait g_{CH_3} değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	2,04124	2,04127	2,04464	2,04392	2,03222	2,03216
10	2,03729	2,03768	2,04453	2,04449	2,03865	2,03739
20	2,0333	2,03396	2,04454	2,04464	2,0434	2,04237
30	2,02889	2,03056	2,04411	2,04435	2,04455	2,0465
40	2,02799	2,02788	2,04329	2,04366	2,05068	2,04929
50	2,02709	2,02625	2,04219	2,04265	2,05199	2,05039
60	2,02634	2,02587	2,04211	2,04143	2,04959	2,04968
70	2,02808	2,02678	2,04031	2,04017	2,04651	2,04725
80	2,03023	2,02887	2,03865	2,039	2,04254	2,04337
90	2,03148	2,03189	2,03865	2,03808	2,0367	2,03853
100	2,03261	2,03548	2,03723	2,0375	2,03416	2,0333
110	2,03865	2,03919	2,03723	2,03735	2,02804	2,02832
120	2,04297	2,0426	2,03822	2,03764	2,02524	2,02419
130	2,04546	2,04527	2,0379	2,03833	2,02299	2,0214
140	2,04739	2,0469	2,03913	2,03935	2,02027	2,02029
150	2,04751	2,04729	2,03997	2,04056	2,02126	2,021
160	2,04807	2,04638	2,04233	2,04183	2,02196	2,02344
170	2,04341	2,04428	2,04297	2,04299	2,02634	2,02732
180	2,04167	2,04127	2,04387	2,04392	2,03124	2,03216

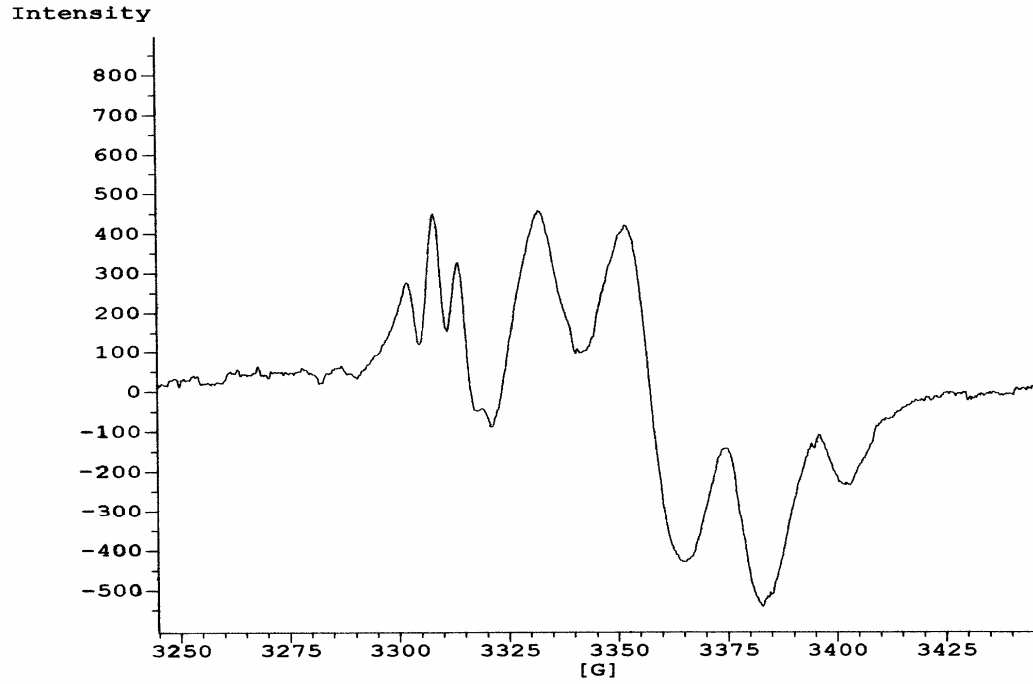


Şekil 4.29 SBTCl'daki $CH_3CH_2CH_2\dot{C}O$ radikaline ait g_{CH_3} değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

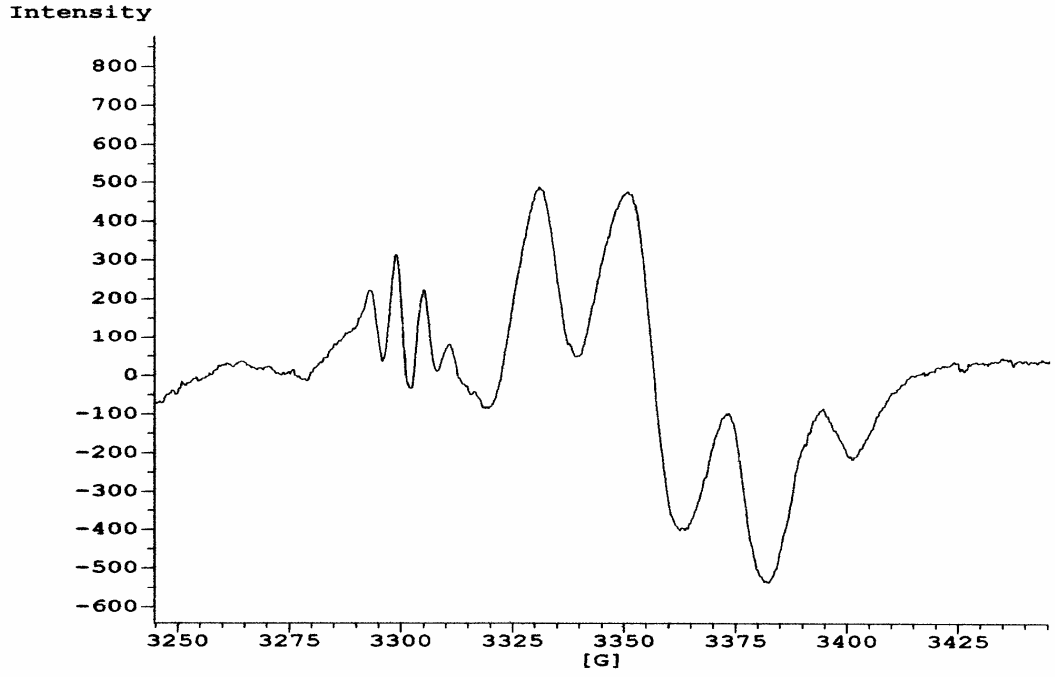
Seçilmiş bazı spektrumlar, Şekil 4.30-39'da gösterilmiştir.



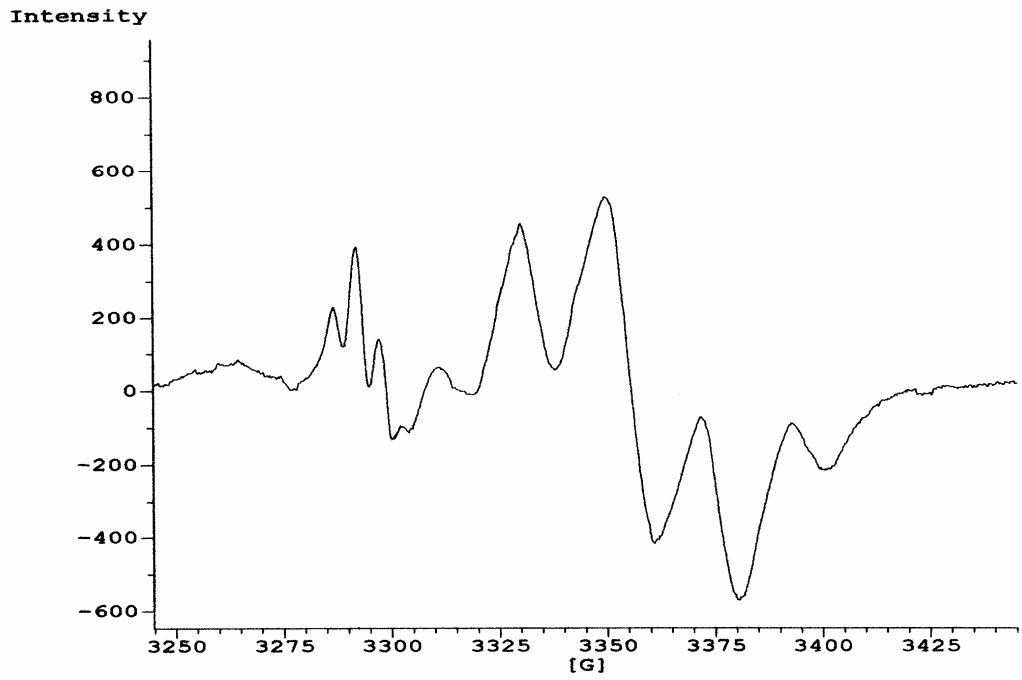
Şekil 4.30 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 90^0 'lik açı altında



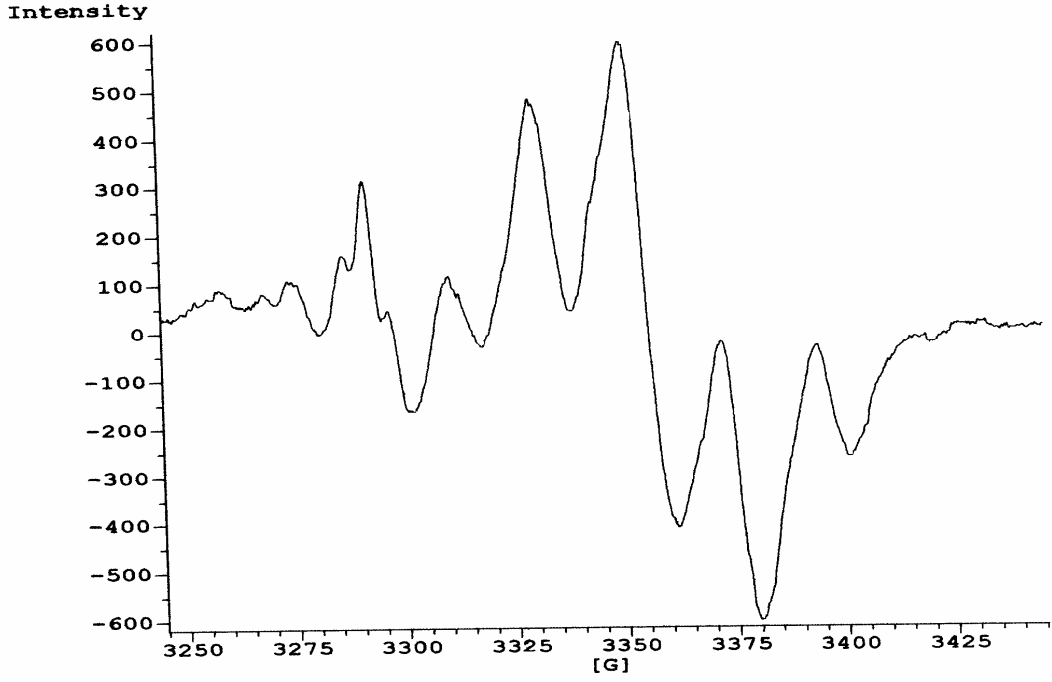
Şekil 4.31 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 110^0 'lik açı altında



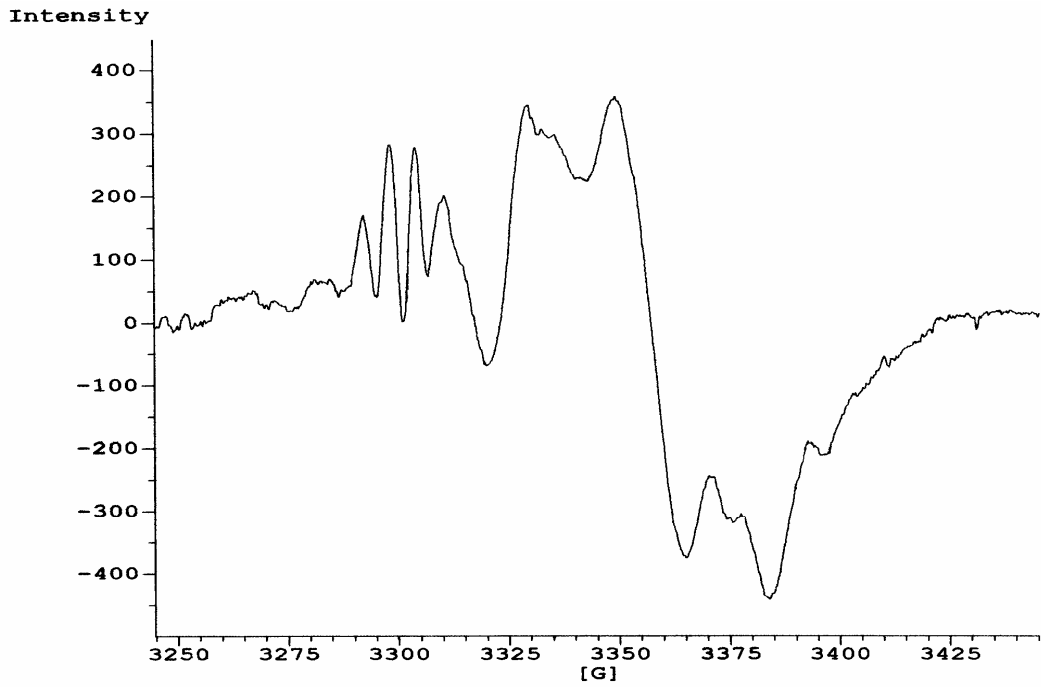
Şekil 4.32 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 120° 'lik açı altında



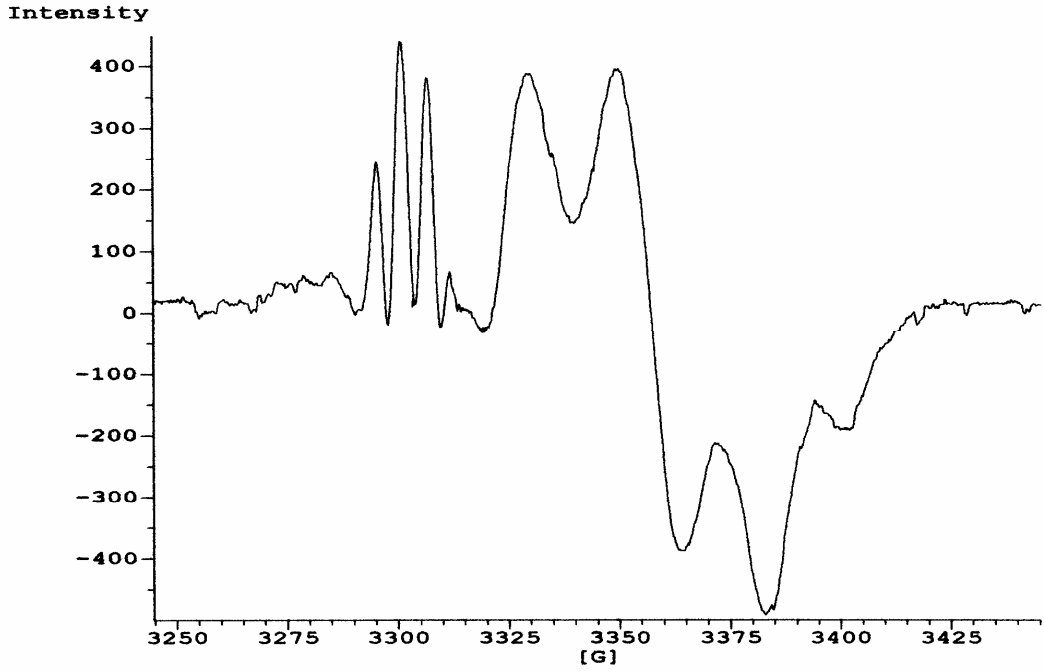
Şekil 4.33 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 130° 'lik açı altında



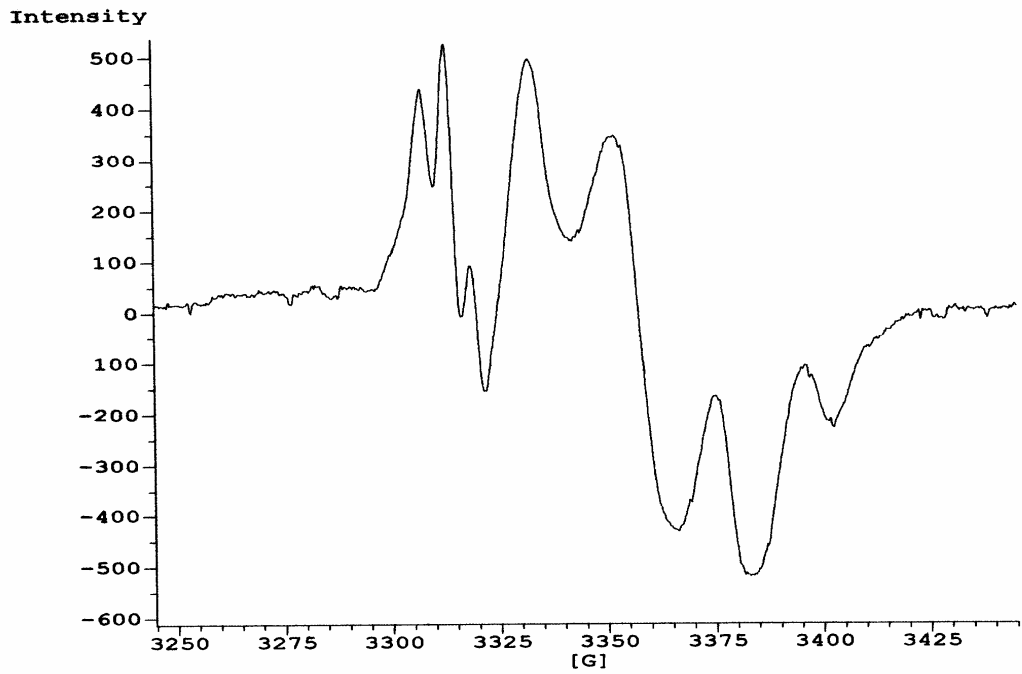
Şekil 4.34 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 165° 'lik açı altında



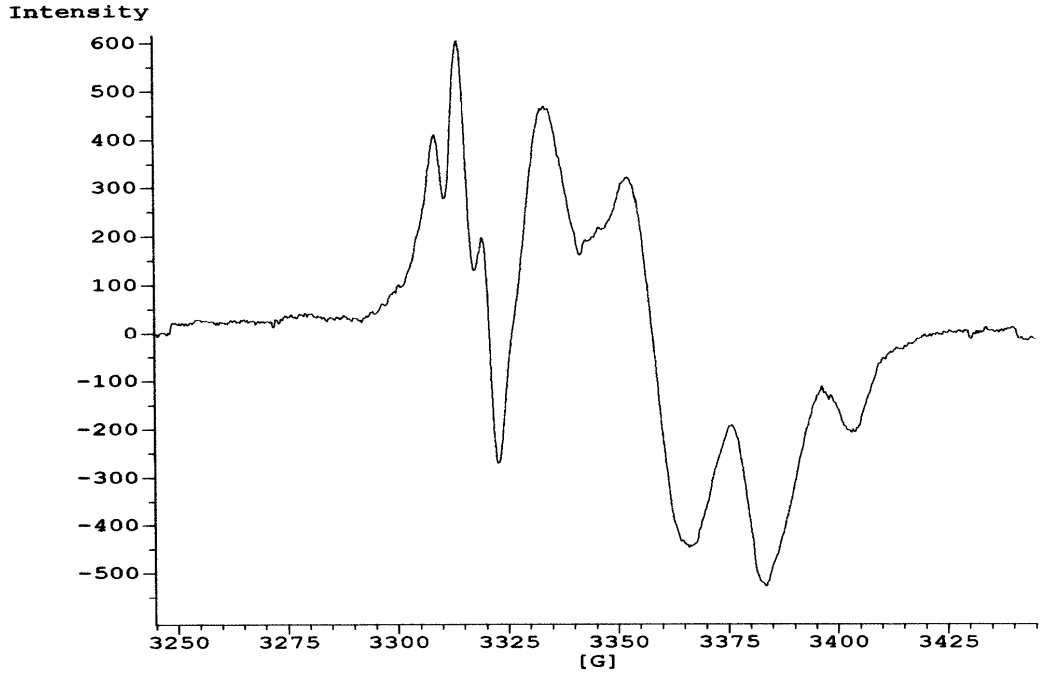
Şekil 4.35 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 35° 'lik açı altında



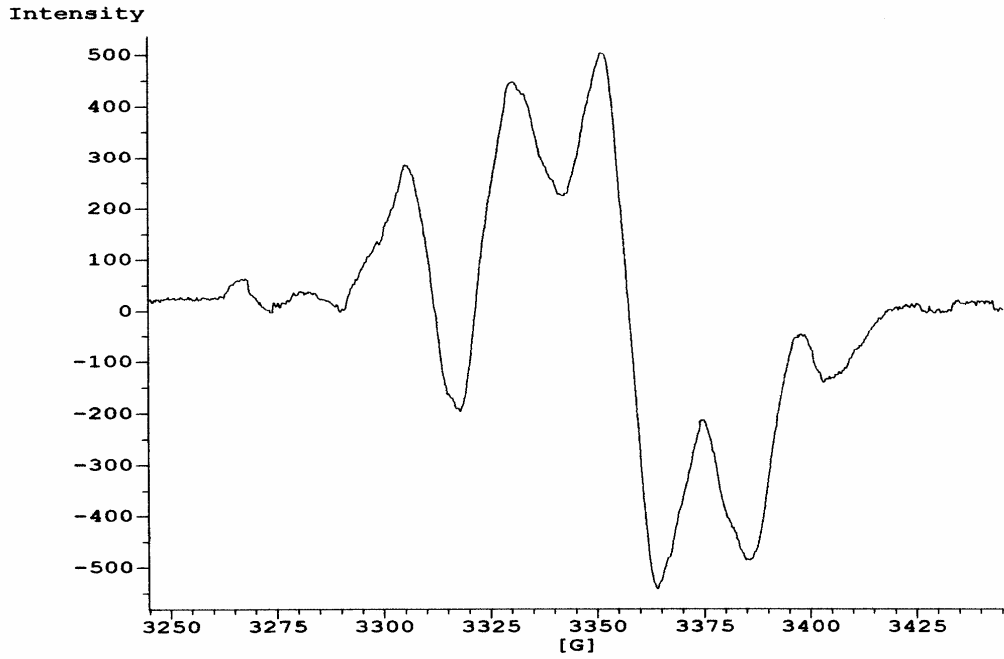
Şekil 4.36 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 45° 'lik açı altında



Şekil 4.37 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 90° 'lik açı altında



Şekil 4.38 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 100° lik açı altında

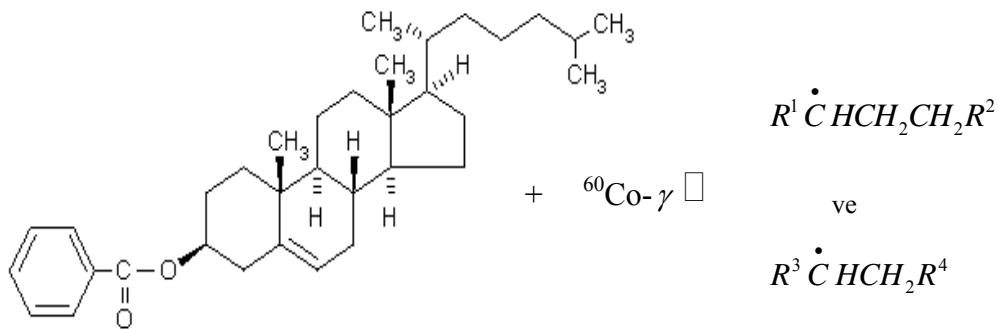


Şekil 4.39 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış SBTCI tek kristalinin 120 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 170° lik açı altında

4.3 CHOLESTERYL BENZOATE TEK KRİSTALİNİN ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (EPR) İLE İNCELENMESİ

Cholesteryl benzoate ($C_{34}H_{50}O_2$), toz örneği bütanol çözücüsünde çözüldükten sonra yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristaller, 296 K'de 48 saat boyunca $2,41 \text{ kGyh}^{-1}$ $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanmıştır. Elde edilen tek kristaller, Bruker EMX 081 EPR spektrometresinde 0,1 mW mikrodalga gücünde iken elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrumları kaydedilmiştir. Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 3 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 123 ve 300 K aralığında tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmış ve bu işlem için de Bruker değişken sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır.

Tek kristal, 123 ve 300 K sıcaklık aralığında incelenmiş ve sıcaklıkla spektrumlarda bir değişiklik olmadığına karar verilmiştir. Ancak manyetik alanın değişimine bağlı olduğu görülmüştür. Tek kristalin spektrumları, H manyetik alanında birbirine dik üç ayrı eksenle 10° ar derece aralıklarla çekilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, cholesteryl benzoate tek kristalinin $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikallerin $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ ve $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikalleri olduğuna karar verilmiştir. Şekil 4.40'da cholesteryl benzoate tek kristalinin ışınlanması sonucu oluşan radikalın rezonans formu gösterilmektedir.



Şekil 4.40 Cholesteryl benzoate tek kristalinde gözlenen radikallerin yapısı

Cholesteryl benzoate tek kristallerinin, Gazi Üniversitesi'nde yapılan kristal analizi sonucu tetragonal simetride ve $P4_22_12$ uzay grubunda olduğu görülmüştür. Hücre boyutları ise $a=10,522(2)$ Å, $b=12,522(2)$ Å, $c=27,216(4)$ Å'dür. Birim hücresinde 8 molekül vardır.

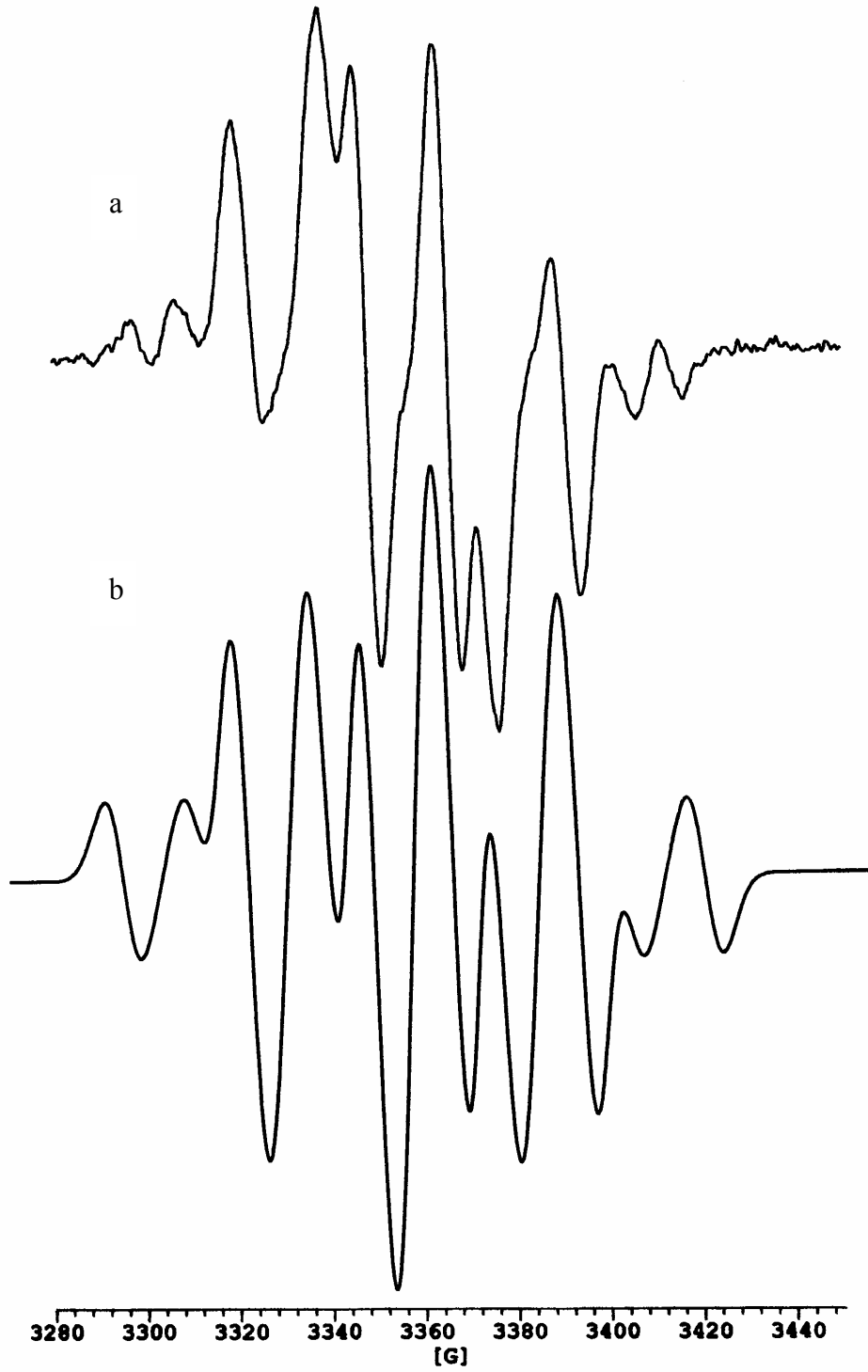
Cholesteryl acetate, cholesteryl chloroformate ve cholesteryl benzoate gibi kollerol ve onun esterleri biyolojik mekanizmalarda çok önemli bir role sahiptir. Bu nedenle; bu moleküller üzerine bir çok deneysel çalışmalar mevcuttur (Goheen *et al.* 1977, Bush and Levin 1980, Faiman and Larsson 1976). Cholesteryl acetate ve cholesteryl chloroformate üzerine yapılan EPR çalışmaları da cholesteryl benzoate tek kristalinin EPR çalışmasının aydınlatılmasında çok önemli bir rol oynamıştır (Yiğit *et al.* 2003). Ayrıca son yıllarda spektroskopik teknikler sayesinde bu moleküllerdeki çiftlenmemiş elektronun spin dağılımı hakkında yoğun bilgiler elde edilmiştir. Spin dağılımı üzerine yapılan teorik çalışmalar göstermiştir ki σ - π değişim mekanizması, izotropik proton aşırı-ince yapı etkileşimini meydana getirir ve bu çalışmalar sonucu muhtemel proton dağılımı bilindiğinde karbon atomu üzerindeki spin yoğunluğunun tahmini yapılabilir.

Cholesteryl benzoate oda sıcaklığında ^{60}Co - γ ışınları ile ışılandıktan sonra 123 ve 300 K sıcaklık aralığında EPR spektrumları alınmıştır. 123 K'deki spektrumların 1:1:4:4:6:6:4:4:1:1 şiddet oranlarına sahip on çizgi olduğu gözlenirken; 300 K'deki spektrumların ise 1:1:2:2:1:1 şiddet oranlarına sahip altı çizgi görülmüştür. Spektrumlar üzerinde alınan ölçümler, maddenin kimyasal yapısı ve literatürdeki mevcut veriler göz önüne alındığında 123 K için $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ ve 300 K için ise $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikallerinin olduğu sonucuna varılmıştır. 123 K'deki $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ radikalinden dolayı spektrumlar, C_α karbonuna bağlı H_α protonundan dolayı 1:1'lik bir dublet gösterirler. 1:1'lik yarımların her birisi ise H_β protonlarından dolayı 1:2:1'lik tripletlere yarırlar ve bu tripletlerin her birisi ise tekrar H_γ protonlarından dolayı tekrar 1:2:1'lik tripletlere yarırlar. 300 K'deki $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikalinden dolayı, spektrumlar, C_α karbonuna bağlı H_α protonundan dolayı 1:1'lik bir dublet

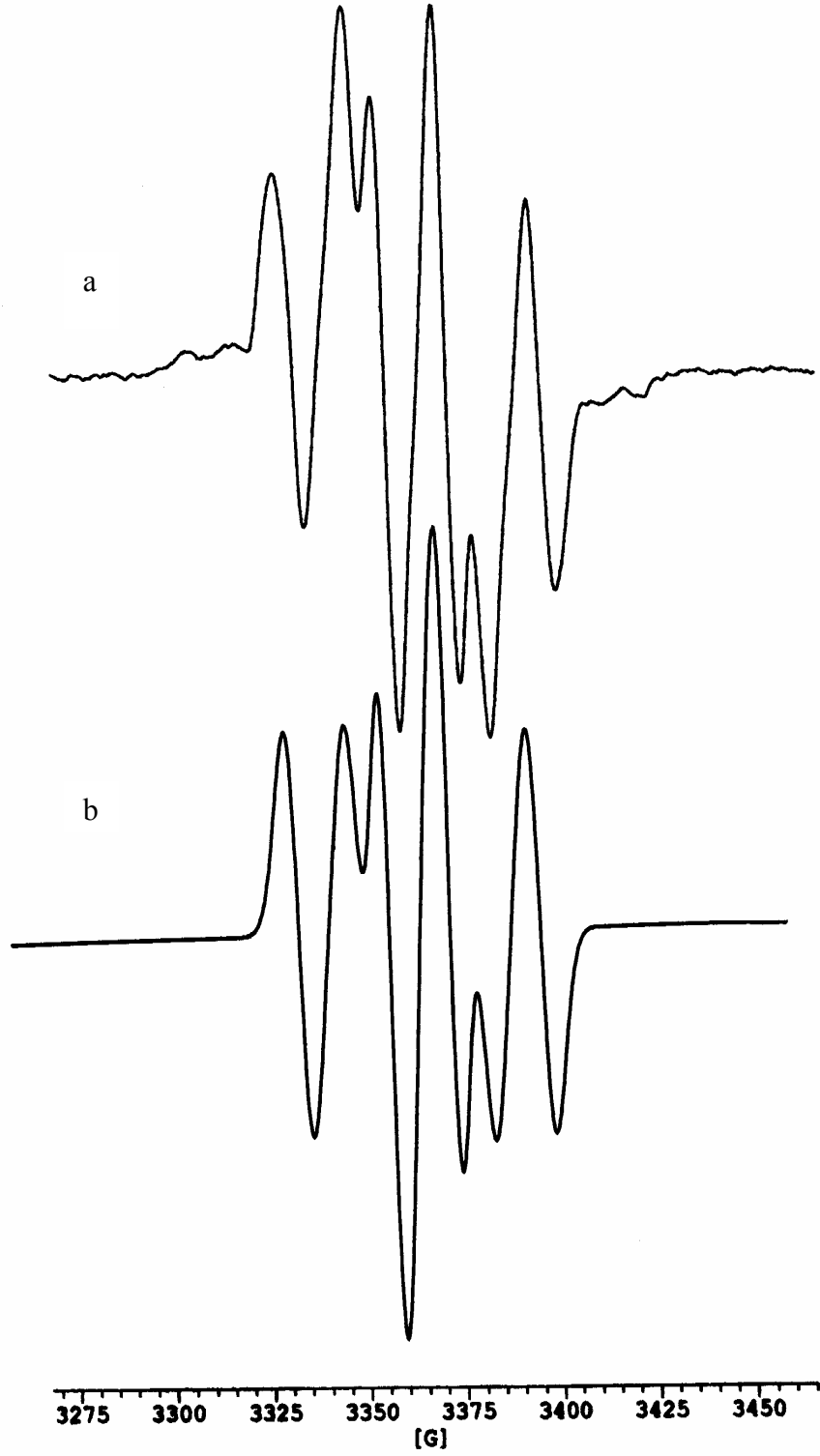
gösterirler. 1:1'lik yarılımların her birisi ise H_β protonlarından dolayı 1:2:1'lik tripletlere yarırlar. 123 K için, A_{CH_α} 13-15 G arasında anizotropi göstermiştir. Buna karşılık; $a_{CH_{2(\beta)}}$ ve $a_{CH_{2(\gamma)}}$ etkileşimleri, manyetik olarak eşdeğerdir ve izotropiktirler. Aldıkları değer de 25 G'tur. Spektroskopik yarıma sabiti g çok küçük bir anizotropi göstermiştir. Bu yüzden hemen hemen izotropik kabul edilmiştir. 300 K için, H_β protonunun çiftlenmemiş elektron ile etkileşimi $a_{CH_{2(\beta)}}$, 23-25 G arasında izotropik bir değişim gösterirken, çiftlenmemiş elektron ile H_α protonunun aşırı ince-yapı etkileşimi biraz anizotropi göstermiştir ve A_{CH_α} 'nın aldığı değerler 13 ile 15 G arasında değişmiştir. Bu radikaller için bulunan tüm değerler literatürdeki veriler ile uyum içerisindedir (Symons 1959, Fessenden and Schuler 1963, Birey 2002, Osmanoglu *et al.* 2002, Ayscough and Thomsan 1962, Heller 1962, Schwartz and Hanna 1969, Smaller and Matheson 1958, Dixon and Norman 1964). Benzetim spektrumlarının aşırı ince-yapı çiftlenim sabitlerinin değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.41'de 123 K'deki bir spektrum örneği verilirken; Şekil 4.42'de 300 K'deki bir başka spektrum örneği verilmektedir. 123 K'de $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ radikalinin EPR parametreleri Çizelge 4.13'de; 300 K'de $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikalinin EPR parametreleri de Çizelge 4.14'de verilmiştir. A_{CH_α} (G) değerlerinin açıya bağlı değişimleri de sırasıyla Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da verilmiştir. Açısız değişimleri ise Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de verilmiştir. Ayrıca bu çalışma makale olarak ta yayımlanmıştır (Çalışkan *et al.* 2004).

Çizelge 4.12 Benzetim spektrumunun aşırı ince-yapı çiftlenim sabitleri

Radikal	Şekil 4.41	Şekil 4.42
$R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$	$a_{CH_\alpha} = 14,81$ G $a_{CH_{2\beta}} = 25$ G $a_{CH_\gamma} = 25$ G	
$R^3 \dot{C}HCH_2R^4$		$a_{CH_\alpha} = 15,62$ G $a_{CH_{2\beta}} = 24$ G



Şekil 4.41 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış kolesterol benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 180° 'lik açı yapıyor.b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 7,8 G'tur.)



Şekil 4.42 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; a. manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 180° 'lik açı yapıyor.b. Spektrumun benzetimi (çizgi genişliği 7,8 G'tur.)

Çizelge 4.13 123 K'de cholesteryl benzoate'de gözlenen $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve ± 1 G olarak tahmin edilmektedir.)

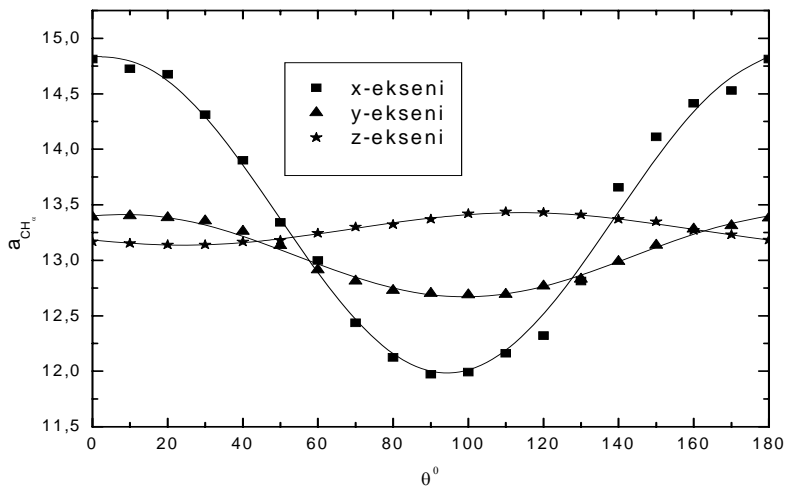
Esas Eksen Değerleri		Yön Kosinüsleri		
a_{CH_α}	$A_{xx} = 14$	0,206422	-0,966735	-0,151038
	$A_{yy} = 13$	0,149163	0,183650	-0,971609
	$A_{zz} = 15$	0,967027	0,178032	0,182110
	$a_{ort} = 14$			
	$\rho = 0,56$			
$a_{izoCH_2(\beta)} \cong a_{izoCH_2(\gamma)} = 25$ G				
$g_{izo} = 2,005303829$				

Çizelge 4.14 300 K'de cholesteryl benzoate'de gözlenen $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikalinin EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değerleri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve ± 1 G olarak tahmin edilmektedir.)

Esas Eksen Değerleri		Yön Kosinüsleri		
a_{CH_α}	$A_{xx} = 15$	0,171236	-0,973551	-0,151253
	$A_{yy} = 13$	0,463404	-0,055893	0,884383
	$A_{zz} = 14$	0,869445	-0,221530	0,441577
	$a_{ort} = 14$			
	$\rho = 0,56$			
$a_{izoCH_2(\beta)} = 24$ G				
$g_{izo} = 2,004173417$				

Çizelge 4.15 123 K'de cholesteryl benzoate'deki $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

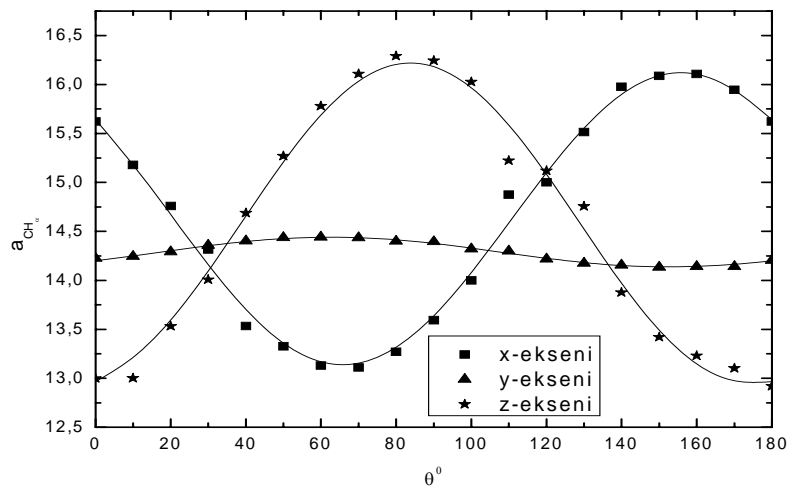
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	14,81	14,84	13,39	13,4	13,17	13,18
10	14,73	14,82	13,40	13,42	13,15	13,15
20	14,68	14,64	13,38	13,39	13,14	13,14
30	14,31	14,31	13,36	13,32	13,14	13,14
40	13,9	13,87	13,26	13,22	13,17	13,16
50	13,34	13,37	13,13	13,1	13,18	13,19
60	13	12,88	12,91	12,97	13,24	13,24
70	12,43	12,45	12,81	12,84	13,3	13,29
80	12,12	12,13	12,73	12,75	13,32	13,34
90	11,97	11,97	12,7	12,68	13,37	13,38
100	11,99	11,98	12,69	12,66	13,42	13,41
110	12,16	12,17	12,69	12,69	13,44	13,43
120	12,32	12,5	12,77	12,76	13,43	13,43
130	12,81	12,94	12,83	12,86	13,41	13,41
140	13,66	13,44	12,99	12,99	13,37	13,38
150	14,11	13,93	13,14	13,12	13,35	13,33
160	14,42	14,36	13,28	13,24	13,27	13,28
170	14,53	14,67	13,31	13,34	13,23	13,23
180	14,81	14,84	13,38	13,4	13,18	13,18



Şekil 4.43 123 K'deki cholesteryl benzoate'deki $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

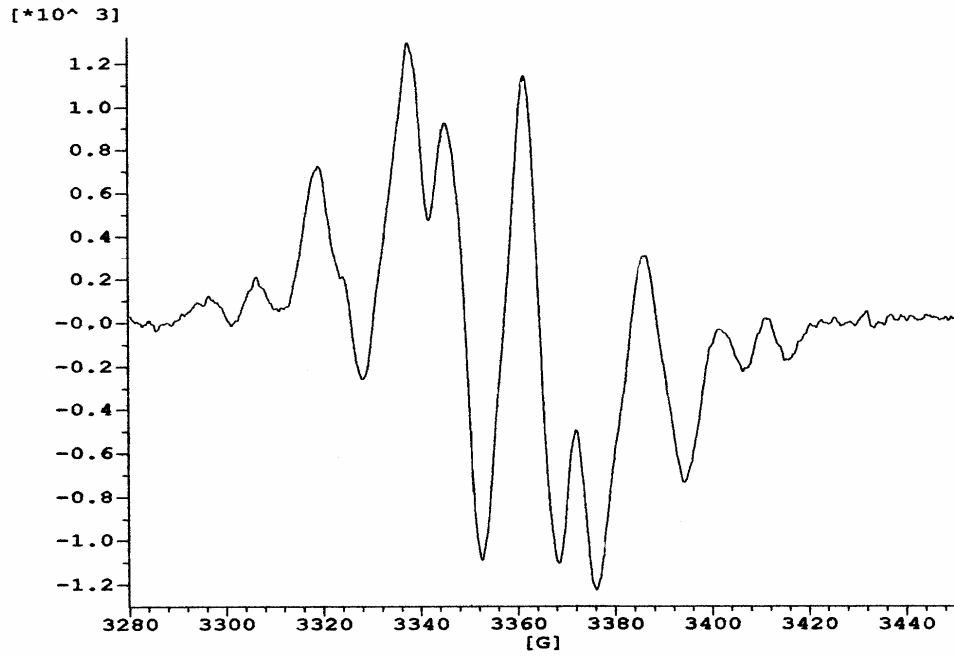
Çizelge 4.16 300 K’de cholesteryl benzoate’deki $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	15,62	15,64	14,22	14,20	13	12,97
10	15,18	15,19	14,25	14,25	13	13,19
20	14,76	14,67	14,29	14,30	13,53	13,57
30	14,31	14,15	14,36	14,35	14	14,09
40	13,53	13,69	14,40	14,40	14,79	14,66
50	13,33	13,33	14,44	14,43	15,27	15,22
60	13,13	13,14	14,44	14,44	15,78	15,71
70	13,11	13,13	14,43	14,44	16,11	16,06
80	13,27	13,29	14,40	14,42	16,29	16,24
90	13,59	13,62	14,40	14,38	16,25	16,22
100	13,99	14,06	14,32	14,33	16,03	16
110	14,87	14,59	14,30	14,28	15,22	15,61
120	15	15,11	14,22	14,23	15,12	15,1
130	15,52	15,57	14,17	14,18	14,76	14,52
140	15,98	15,93	14,16	14,15	13,88	13,96
150	16,08	16,12	14,13	14,14	13,42	13,47
160	16,10	16,14	14,14	14,14	13,23	13,12
170	15,94	15,97	14,14	14,16	13,1	12,94
180	15,62	15,64	14,21	14,20	12,92	12,97

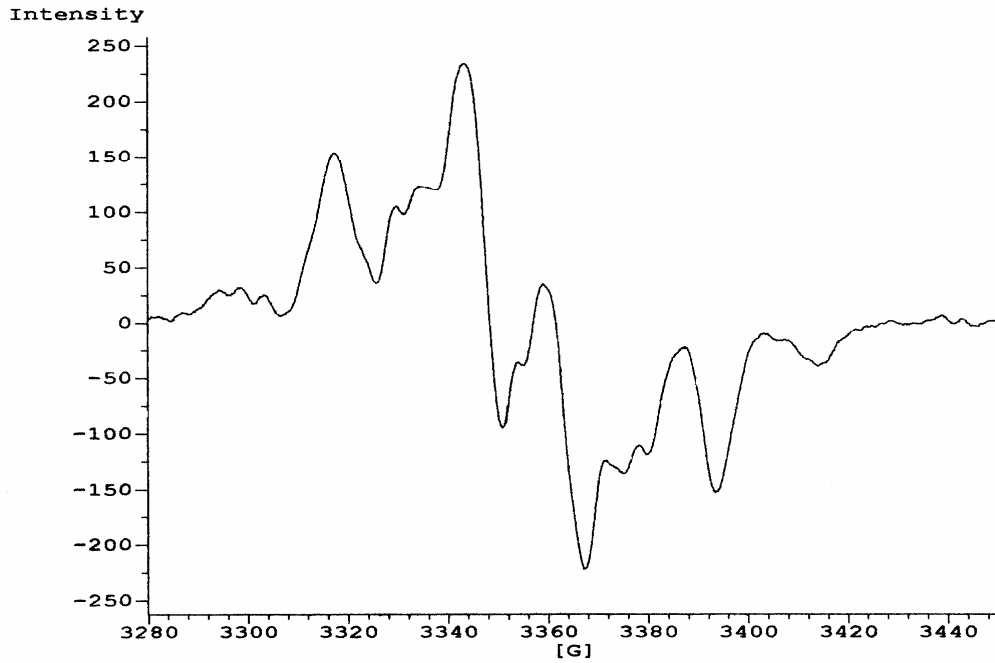


Şekil 4.44 300 K’deki cholesteryl benzoate’deki $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

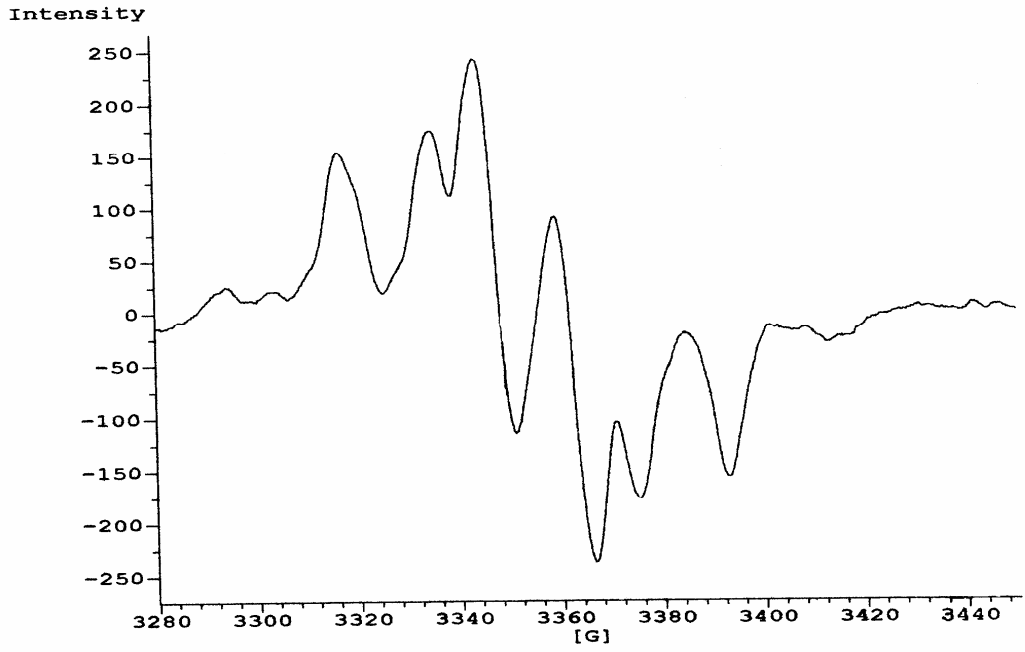
Seçilmiş bazı spektrumlar, Şekil 4.45-52'de gösterilmiştir.



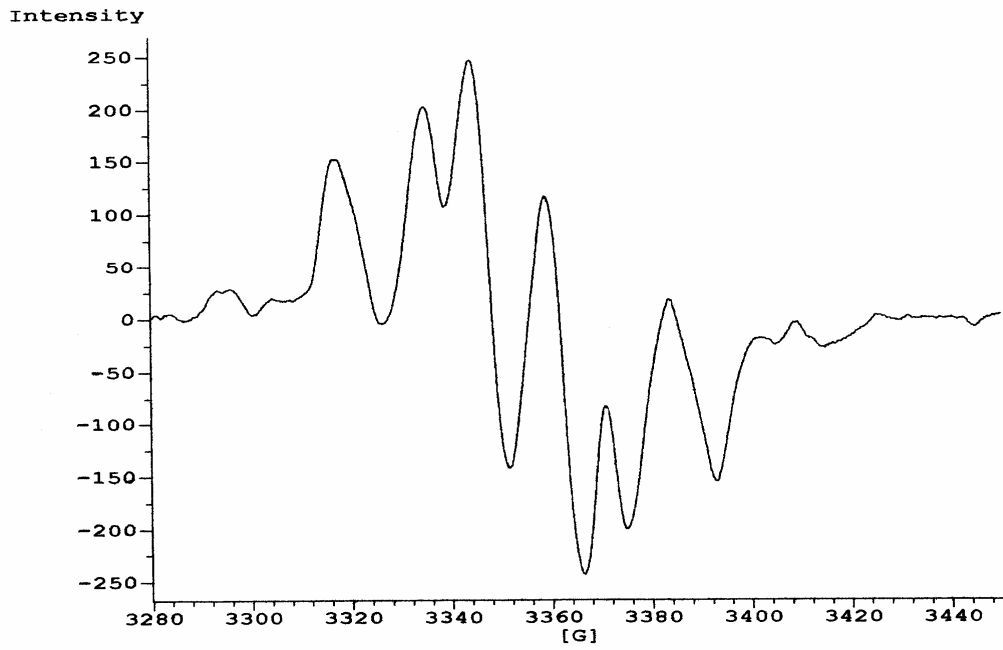
Şekil 4.45 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 160° lik açı altında



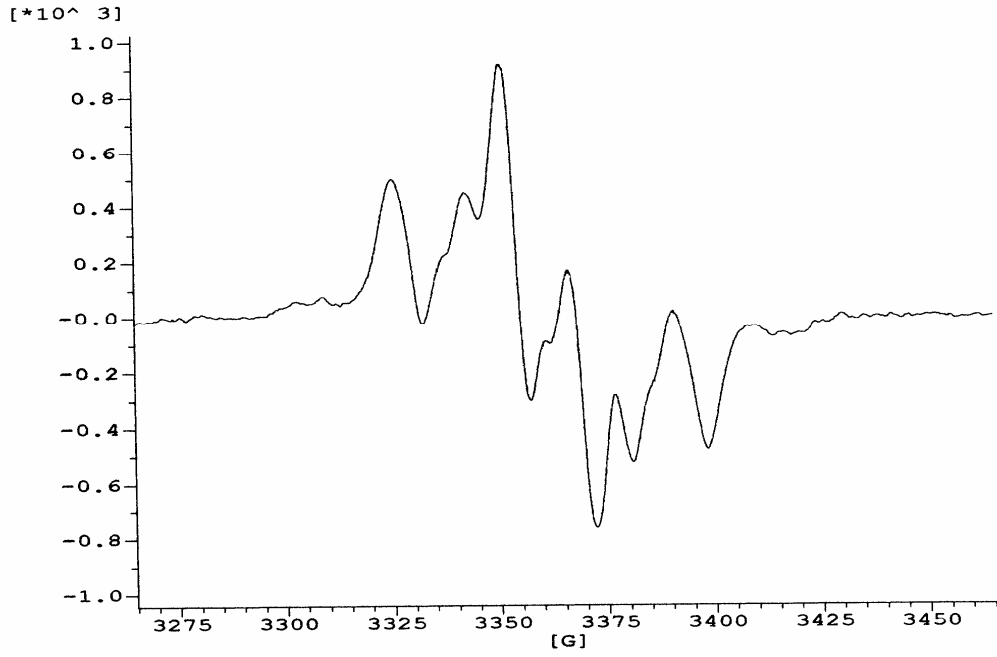
Şekil 4.46 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 50° lik açı altında



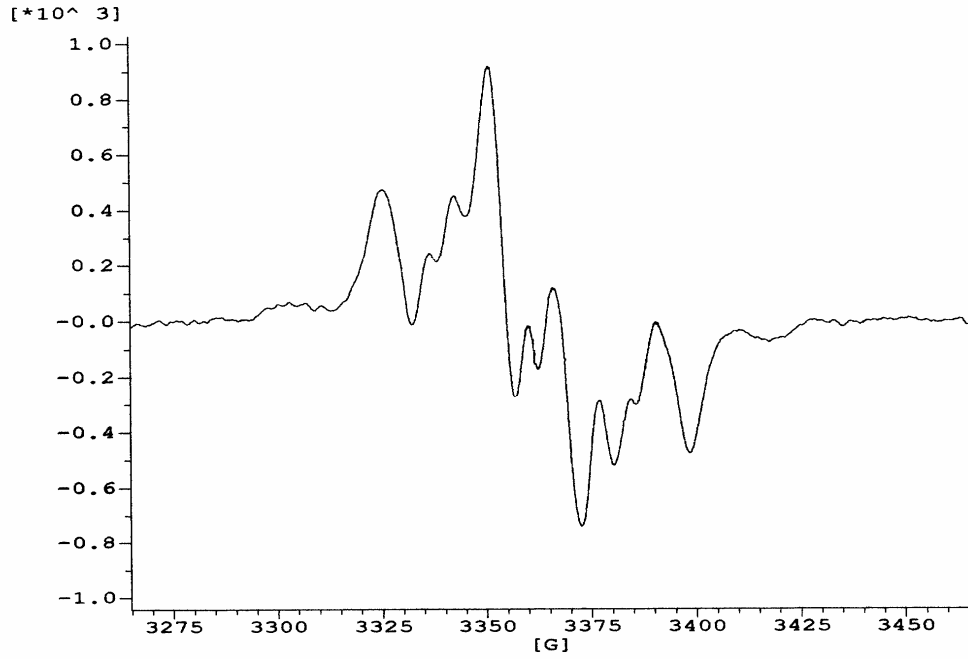
Şekil 4.47 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 70° 'lik açı altında



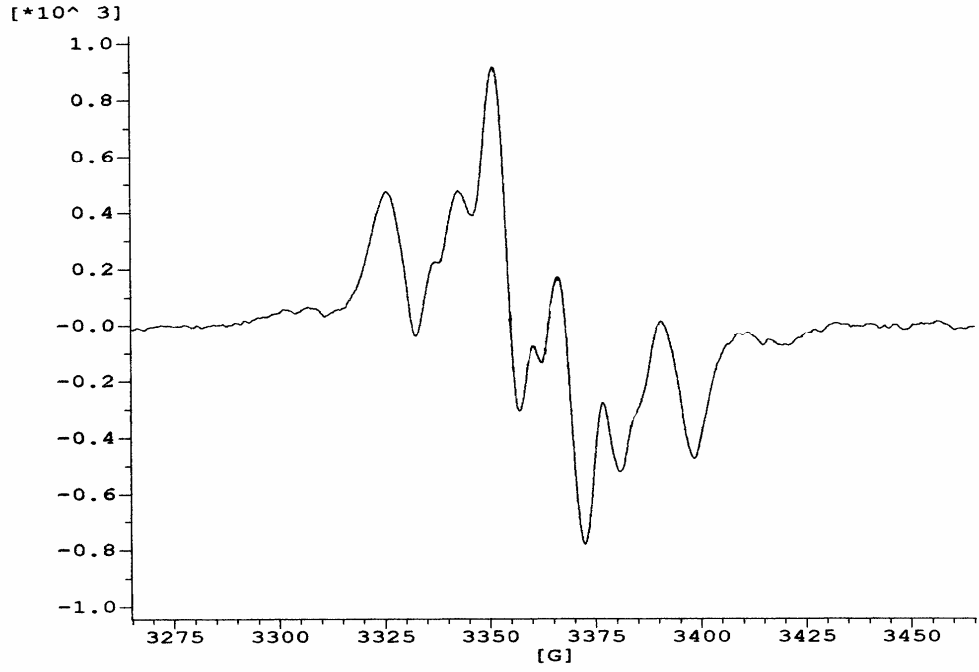
Şekil 4.48 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 123 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 80° 'lik açı altında



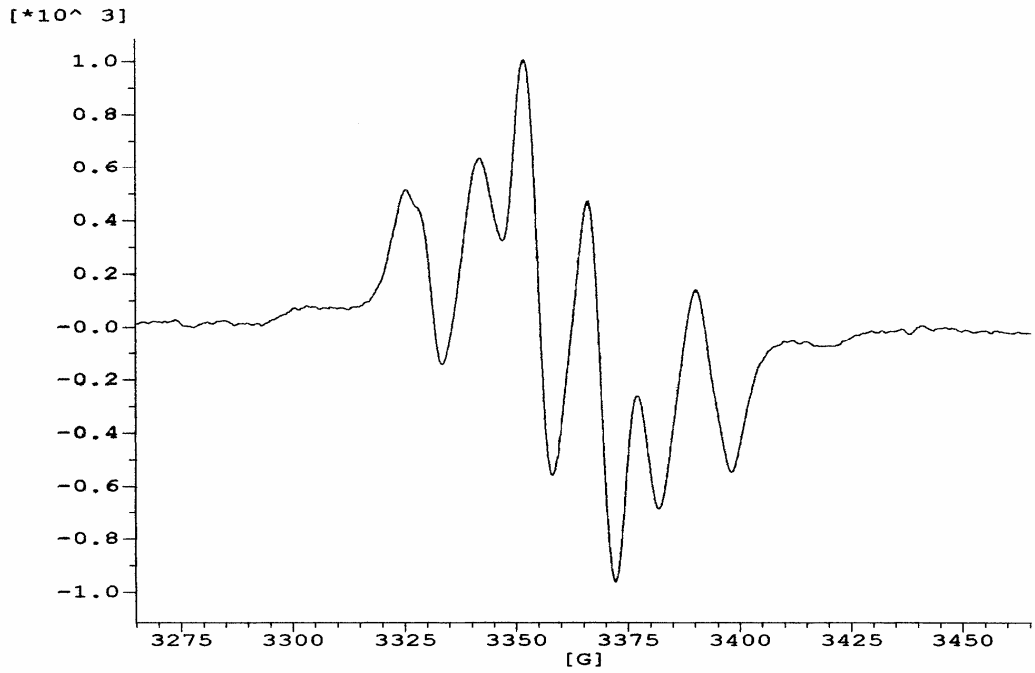
Şekil 4.49 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 100° 'lik açı altında



Şekil 4.50 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 110° 'lik açı altında



Şekil 4.51 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 120° 'lik açı altında

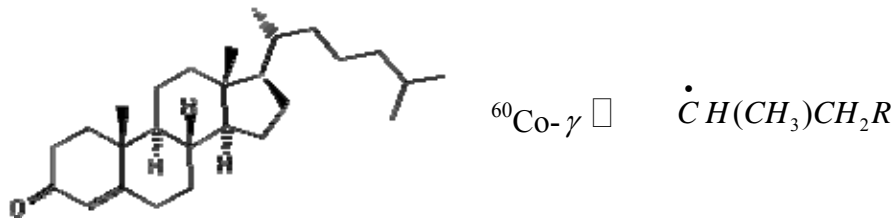


Şekil 4.52 ^{60}Co - γ ışını ile ışınlanmış cholesteryl benzoate tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 180° 'lik açı altında

4.4 4-CHOLESTEN-3-ONE TEK KRİSTALİNİN ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (EPR)İLE İNCELENMESİ

4-Cholesten-3-one ($C_{27}H_{44}O$), toz örneği izobütilalkol çözücüsünde çözüldükten sonra yavaş yavaş buharlaştırılarak tek kristalleri elde edilmiştir. Tek kristaller, 296 K'de 96 saat boyunca $1,48 \text{ kGyh}^{-1}$ $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanmıştır. Elde edilen tek kristaller, Bruker EMX 081 EPR spektrometresinde 1 mW mikrodalga gücünde iken elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektrumları kaydedilmiştir. Manyetik alanın modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 0,5 G olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak 120 ve 380 K aralığında tek kristalin sıcaklık çalışması yapılmış ve bu işlem için de Bruker değişken sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır.

Tek kristal, 120 ve 380 K sıcaklık aralığında incelenmiş ve sıcaklıkla spektrumlarda bir değişiklik olmadığına karar verilmiştir. Ancak manyetik alanın değişimine bağlı olduğu görülmüştür. Tek kristalin spektrumları, H manyetik alanında birbirine dik üç ayrı eksenle 10° 'ar derece aralıklarla çekilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, 4-cholesten-3-one tek kristalinin $^{60}\text{Co-}\gamma$ ışınları ile ışınlanması sonucunda oluşan radikalın $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ olduğuna karar verilmiştir. Şekil 4.53'de 4-cholesten-3-one tek kristalinin ışınlanması sonucu oluşan radikalın rezonans formu gösterilmektedir.



Şekil 4.53 4-Cholesten-3-one tek kristalinde gözlenen radikalın yapısı

4-cholesten-3-one tek kristalleri, monoklinik simetride ve $P2_1$ uzay grubundadır. Hücre boyutları ise $a=14,634(5) \text{ \AA}$, $b=7,862(5) \text{ \AA}$, $c=10,674(5) \text{ \AA}$, $\beta = 105,1(2)^\circ$ dir. Birim hücreinde 2 molekül vardır (Sheldrick *et al.* 1976).

4-cholesten-3-one, anti-obezite etkisinde bir steroiddir (Suzuki 1993). Steroidler, biyolojik açıdan çok önemli aktif doğal bileşikler arasında yer alır. Steroidler, dört bitişik halkalı bir karbon iskeletinden oluşan bir lipiddir. Bitkilerde, hayvanlarda ve mantarlarda farklı çeşitte binlerce steroid tanımlanmıştır. Steroidlerin en önemli rolleri, canlılarda hormon olarak aktivitede bulunmalarıdır. Tıpta ve insan fiyolojisi açısından en önemli steroidler, kollesterol ve steroid hormonlarıdır. Çeşitli hormonlar kolesterollerden türeyen steroidlerdir. Kolesterol bir steroid alkolüdür. Birçok steroid, kolesterollerden sentezlenmiştir. 4-cholesten-3-one' de kolesterolün oksijen ile reaksiyonu sonucu oluşmuştur. $Kollesterol + O_2 \rightarrow 4\text{-cholesten-3-one} + H_2O_2$ reaksiyonu 4-cholesten-3-one'nin kolesterolden nasıl oluştuğunu açıkça gösterir.

Biyolojik açıdan önemli olan kolesterol türevli bu tür maddeler üzerine bir çok EPR çalışmaları yapılmıştır. γ -ışınlaması sonucu oluşan serbest radikallerin genellikle kararlı yapıda radikaller olduğu gözlenmiştir (Rexroad and Gordy 1959, Hellinger 1969, Krzyminiewski *et al.* 1982, Krzyminiewski *et al.* 1983, Hafez *et al.* 1985, Szyzewski *et al.* 1986, Krzyminiewski *et al.* 1987, Krzyminiewski *et al.* 1990, Szyzewski and Möbius 1994, Szyzewski 1996, Szyzewski *et al.* 1998, Szyzewski *et al.* 2005). Ayrıca bu maddeler üzerine ENDOR çalışmaları da yapılmıştır (Henriksen and Sagstuen 1985).

4-cholesten-3-one tek kristali, oda sıcaklığında ^{60}Co - γ ışınları ile ışılandıktan sonra 123 ve 380 K sıcaklık aralığında EPR spektrumları incelenmiştir. Spektrumların $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikalinin özelliğini taşıdıkları sonucuna varılmıştır. C_α karbonuna bağlı H_α protonundan dolayı 1:1'lik bir dublet gösterirler. 1:1'lik yarılmanın her birisi ise H_β protonlarından dolayı 1:3:3:1'lik bir yarılma oluştururlar. Daha sonra bu yarılmanın her birisi ise tekrar H_γ protonlarından dolayı tekrar 1.2:1'lik tripletlere yarırlar. Aşırı ince-yapı etkileşim sabitleri anizotropi göstermiştir ve ortalama değerleri $a_{CH_\alpha} = 29,80$ G ; $a_{CH_{3(\beta)}} = 14,15$ G ve $a_{CH_{2(\gamma)}} = 6,07$ G olarak elde edilmiştir. Spektroskopik yarılma sabiti de anizotropi göstermiştir ve ortalama değeri ise $g = 2,003131$ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.17'de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikalinin 300

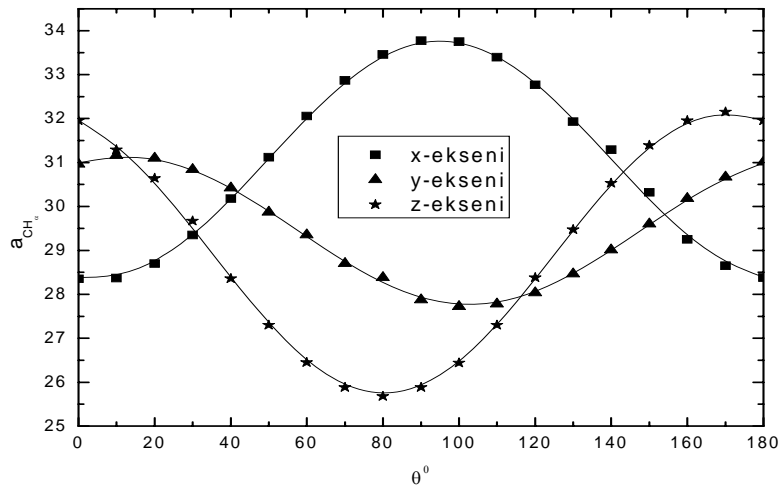
K'deki EPR parametreleri verilmiştir. A_{CH_α} (G), $A_{CH_{3(\beta)}}$ (G), $A_{CH_{2(\gamma)}}$ (G) ve g 'nin açığa bağlı değişim değerleri de sırasıyla Çizelge 4.18, Çizelge 4.19, Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.21'de verilmiştir. Grafikselsel değışimler ise Şekil 4.54, Şekil 4.55, Şekil 4.56, Şekil 4.57'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17 300 K'de 4-cholesten-3-one'de gözlenen $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikalının EPR parametreleri (Bütün hesaplanmış g ve A değeri için hatalar sırasıyla, $\pm 0,0005$ ve $\pm 0,05$ G olarak tahmin edilmektedir.)

	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri		
a_{CH_α}	$A_{xx} = 33,12$	0,231571	0,729171	-0,643960
	$A_{yy} = 28,78$	-0,964818	0,256865	-0,056099
	$A_{zz} = 27,51$	0,124505	0,634295	0,762999
	$a_{ort} = 29,80$			
	$\rho = 0,50$			
$a_{CH_{3(\beta)}}$	$A_{xx} = 16,38$	0,250328	-0,962522	0,104344
	$A_{yy} = 13,69$	0,947538	0,221442	-0,230511
	$A_{zz} = 12,37$	0,198766	0,156573	0,967459
	$a_{ort} = 14,15$			
	$\rho = 0,48$			
$a_{CH_{2(\gamma)}}$	$A_{xx} = 6,95$	0,183732	0,937352	-0,295997
	$A_{yy} = 6,11$	-0,299777	-0,233346	-0,925032
	$A_{zz} = 5,16$	-0,936150	0,258691	0,238123
	$a_{ort} = 6,07$			
	$\rho = 0,02$			
g	$g_{xx} = 2,004492$	0,336321	-0,940414	-0,050102
	$g_{yy} = 2,003124$	0,939200	0,338847	-0,055553
	$g_{zz} = 2,001778$	0,069219	-0,028372	0,997198
	$g_{ort} = 2,003131$			

Çizelge 4.18 300 K'de 4-cholesten-3-one'de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z - eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

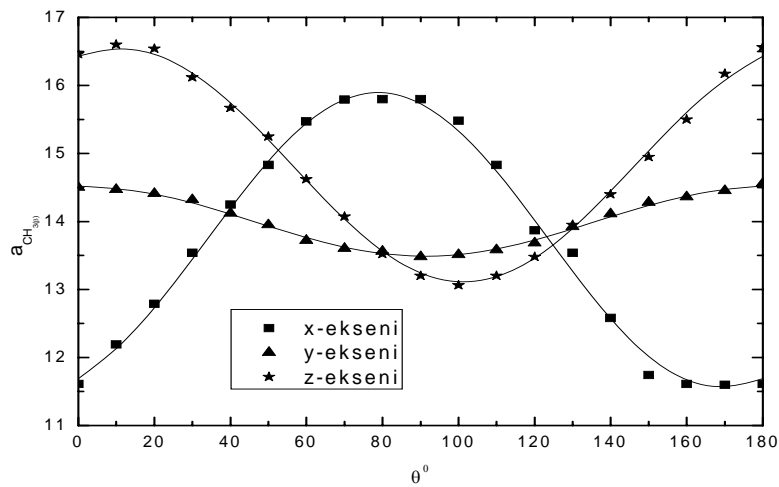
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	28,35	28,395	30,96	30,994	31,95	31,969
10	28,37	28,396	31,16	31,151	31,29	31,416
20	28,70	28,722	31,10	31,102	30,64	30,562
30	29,35	29,334	30,84	30,855	29,67	29,511
40	30,18	30,157	30,42	30,438	28,36	28,389
50	31,12	31,092	29,87	29,902	27,30	27,333
60	32,06	32,027	29,35	29,312	26,45	26,469
70	32,87	32,848	28,70	28,738	25,88	25,901
80	33,46	33,457	28,38	28,251	25,68	25,698
90	33,77	33,781	27,87	27,908	25,88	25,885
100	33,75	33,779	27,72	27,751	26,44	26,439
110	33,40	33,453	27,78	27,799	27,30	27,293
120	32,77	32,842	28,03	28,047	28,38	28,344
130	31,93	32,019	28,46	28,464	29,47	29,465
140	31,29	31,083	29,01	28,999	30,53	30,522
150	30,32	30,149	29,60	29,590	31,39	31,386
160	29,25	29,327	30,18	30,163	31,95	31,954
170	28,65	28,718	30,67	30,651	32,15	32,156
180	28,38	28,395	31,01	30,994	31,95	31,969



Şekil 4.54 300 K'deki 4-cholesten-3-one'deki $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait A_{CH_α} (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z - eksenindeki değişimi

Çizelge 4.19 300 K'de 4-cholesten-3-one'de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait $A_{CH_3(\beta)}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

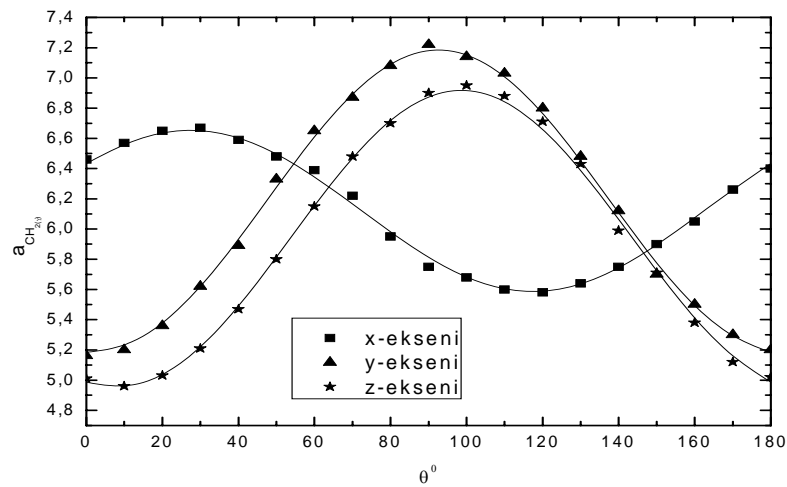
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	11,61	11,694	14,50	14,523	16,46	16,437
10	12,19	12,104	14,47	14,498	16,60	16,570
20	12,79	12,710	14,41	14,414	16,54	16,493
30	13,54	13,441	14,32	14,280	16,12	16,215
40	14,25	14,207	14,12	14,113	15,67	15,770
50	14,83	14,916	13,95	13,932	15,25	15,211
60	15,47	15,482	13,72	13,761	14,62	14,605
70	15,79	15,838	13,60	13,618	14,07	14,027
80	15,80	15,941	13,56	13,522	13,52	13,544
90	15,80	15,777	13,48	13,484	13,20	13,217
100	15,48	15,367	13,51	13,508	13,06	13,084
110	14,83	14,760	13,58	13,593	13,20	13,161
120	13,87	14,030	13,68	13,726	13,48	13,438
130	13,54	13,264	13,92	13,894	13,95	13,884
140	12,58	12,555	14,11	14,074	14,40	14,443
150	11,74	11,988	14,28	14,246	14,95	15,048
160	11,61	11,632	14,36	14,389	15,50	15,627
170	11,60	11,530	14,45	14,485	16,17	16,109
180	11,61	11,694	14,56	14,523	16,56	16,437



Şekil 4.55 300 K'deki 4-cholesten-3-one'deki $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait $A_{CH_3(\beta)}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

Çizelge 4.20 300 K'de 4-cholesten-3-one'de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait $A_{CH_2(\gamma)}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

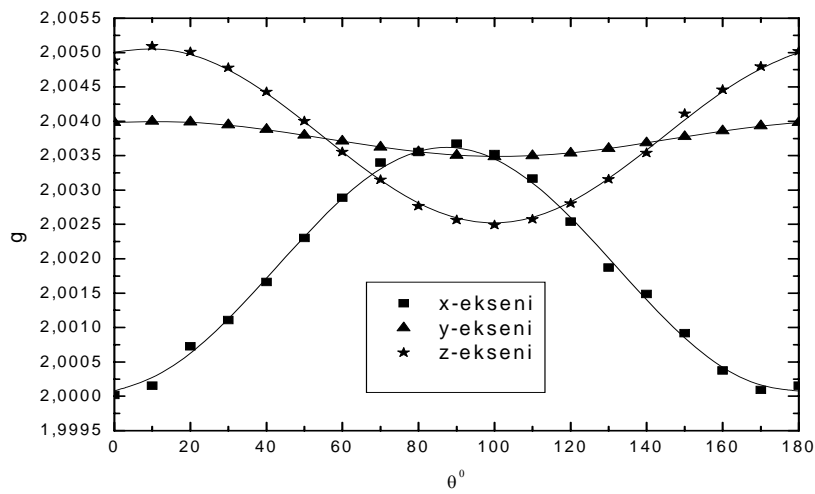
Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	6,46	6,433	5,16	5,184	5,01	4,987
10	6,57	6,566	5,20	5,214	4,96	4,943
20	6,65	6,646	5,36	5,362	5,03	5,019
30	6,67	6,662	5,62	5,610	5,21	5,206
40	6,59	6,613	5,89	5,928	5,47	5,482
50	6,48	6,504	6,33	6,278	5,80	5,813
60	6,39	6,349	6,65	6,618	6,15	6,159
70	6,22	6,166	6,87	6,906	6,48	6,479
80	5,95	5,978	7,08	7,109	6,70	6,733
90	5,75	5,807	7,22	7,201	6,90	6,892
100	5,68	5,674	7,14	7,171	6,95	6,937
110	5,60	5,594	7,03	7,023	6,88	6,860
120	5,58	5,578	6,80	6,776	6,71	6,673
130	5,64	5,627	6,48	6,457	6,43	6,398
140	5,75	5,736	6,12	6,107	5,99	6,067
150	5,90	5,891	5,70	5,768	5,71	5,720
160	6,05	6,074	5,50	5,479	5,38	5,401
170	6,26	6,262	5,30	5,276	5,12	5,146
180	6,40	6,433	5,20	5,184	5,02	4,987



Şekil 4.56 300 K'deki 4-cholesten-3-one'deki $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait $A_{CH_2(\gamma)}$ (G) değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

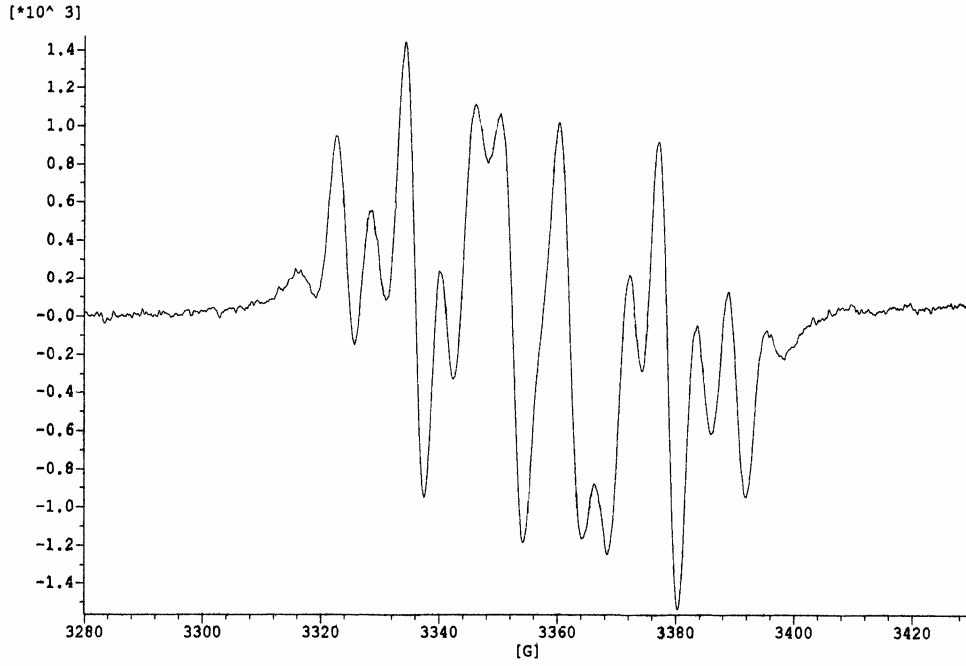
Çizelge 4.21 300 K'de 4-cholesten-3-one'de $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait g değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişiminin ölçülen ve teorik değerleri

Açılar(θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Teorik Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Teorik Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Teorik Değer (z-ekseni)
0	2,000022	2,000079	2,003980	2,003980	2,004883	2,005004
10	2,000154	2,000242	2,003999	2,004000	2,005091	2,005077
20	2,000726	2,000601	2,003988	2,003988	2,005008	2,004995
30	2,001108	2,001113	2,003947	2,003947	2,004778	2,004767
40	2,001664	2,001715	2,003881	2,003881	2,004429	2,004421
50	2,002303	2,002335	2,003798	2,003798	2,004004	2,003998
60	2,002890	2,002898	2,003709	2,003709	2,003553	2,003550
70	2,003401	2,003336	2,003623	2,003623	2,003150	2,003131
80	2,003553	2,003597	2,003552	2,003552	2,002768	2,002791
90	2,003677	2,003649	2,003504	2,003504	2,002566	2,002571
100	2,003522	2,003485	2,003484	2,003484	2,002493	2,002498
110	2,003168	2,003126	2,003496	2,003496	2,002576	2,002580
120	2,002541	2,002615	2,003537	2,003537	2,002806	2,002808
130	2,001872	2,002013	2,003603	2,003603	2,003155	2,003155
140	2,001489	2,001393	2,003686	2,003686	2,003538	2,003577
150	2,000917	2,000830	2,003775	2,003775	2,004112	2,004025
160	2,000375	2,000391	2,003861	2,003861	2,004458	2,004444
170	2,000092	2,000130	2,003932	2,003932	2,004796	2,004784
180	2,000154	2,000079	2,003980	2,003980	2,005018	2,005004

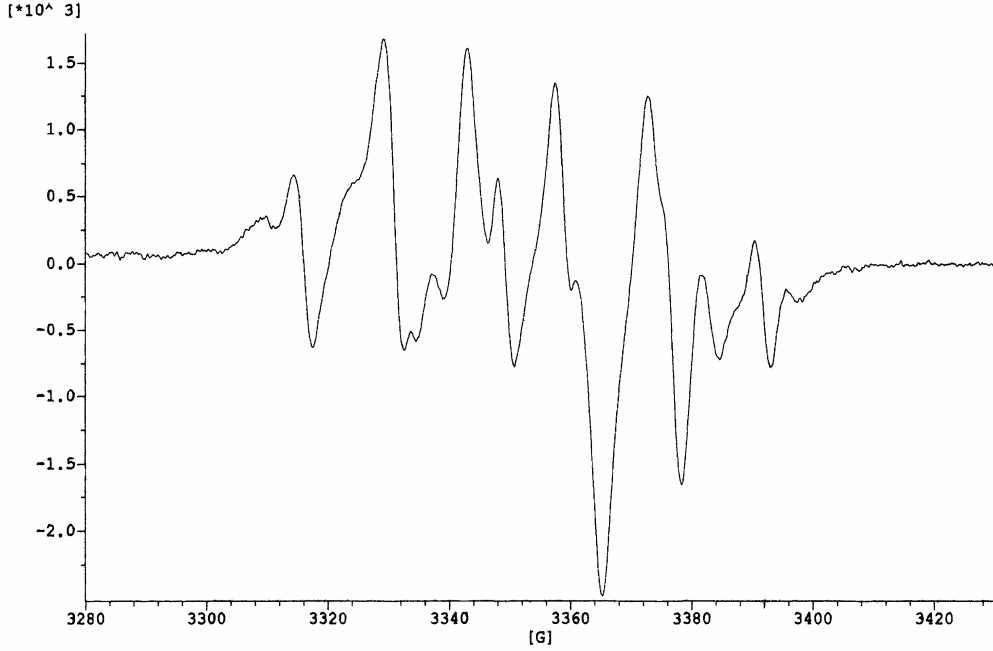


Şekil 4.57 300 K'deki 4-cholesten-3-one'deki $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikaline ait g değerinin θ° açısına göre x, y, z – eksenindeki değişimi

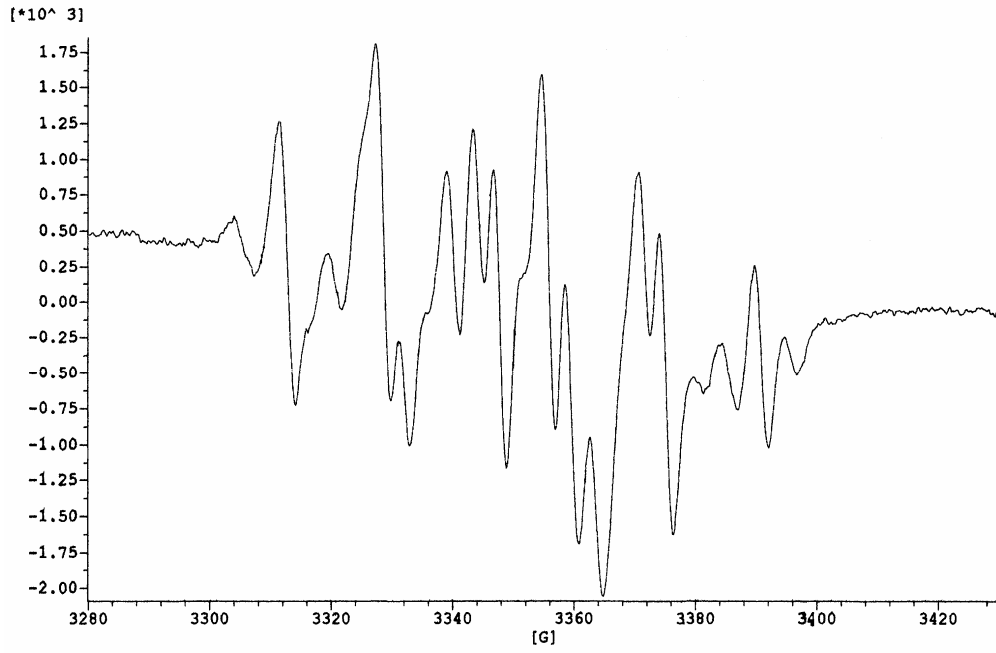
Seçilmiş spektrumlardan bazıları, Şekil 4.58-67'de gösterilmiştir.



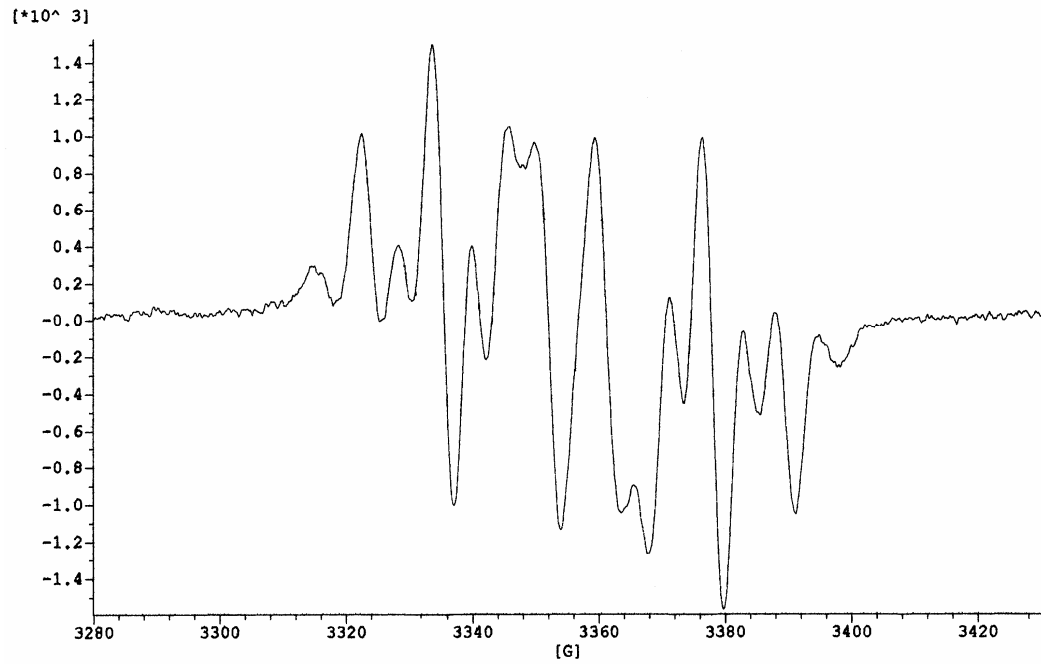
Şekil 4.58 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 0^0 'lik açı altında



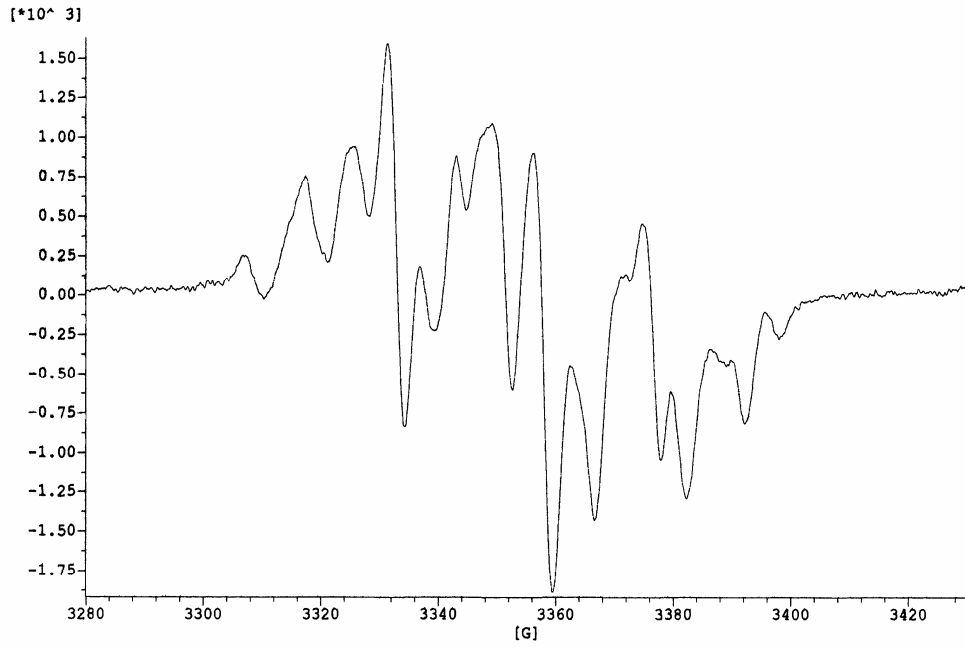
Şekil 4.59 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 50^0 'lik açı altında



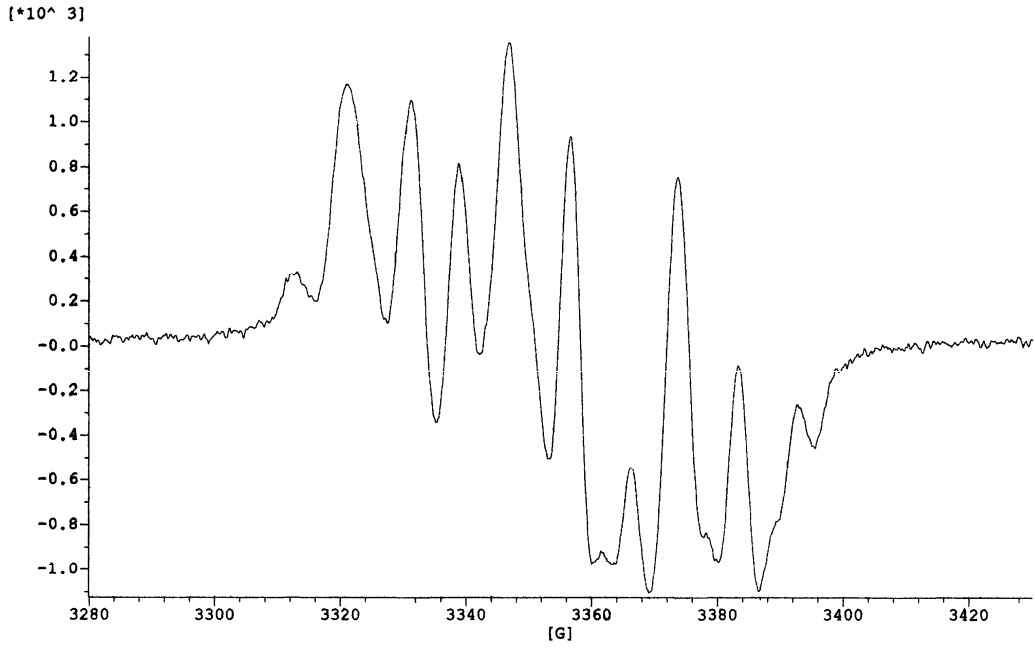
Şekil 4.60 ⁶⁰Co- γ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 90⁰'lik açı altında



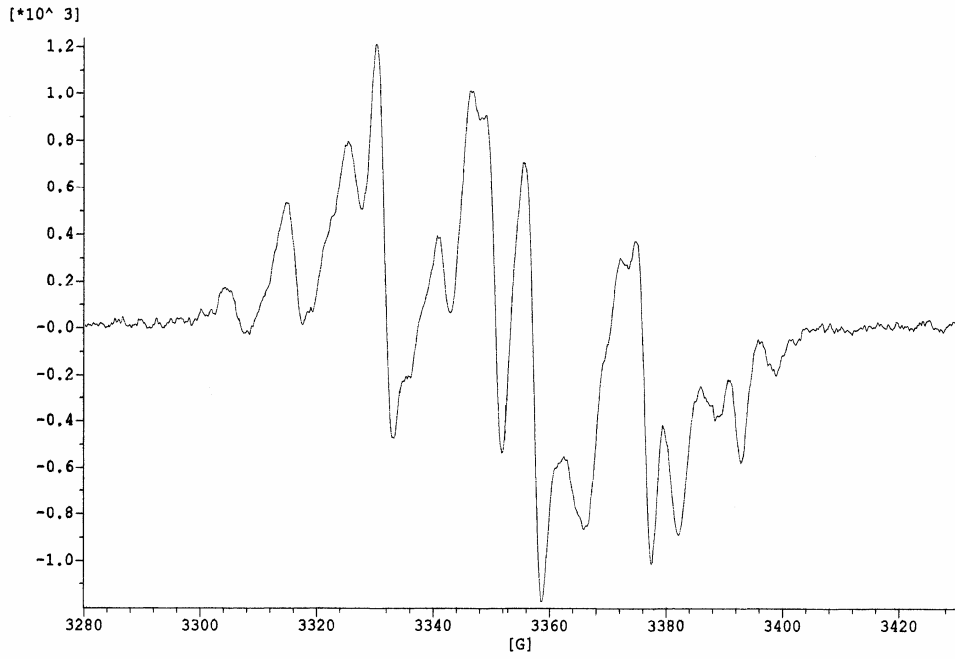
Şekil 4.61 ⁶⁰Co- γ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ab-düzleminde eksen ile 170⁰'lik açı altında



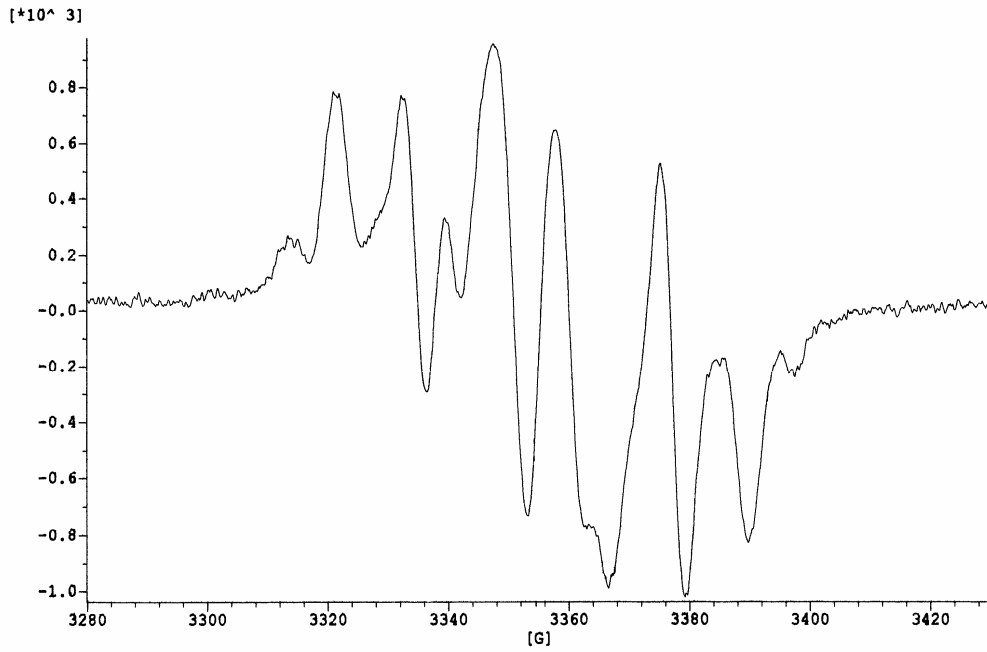
Şekil 4.62 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 60° 'lik açı altında



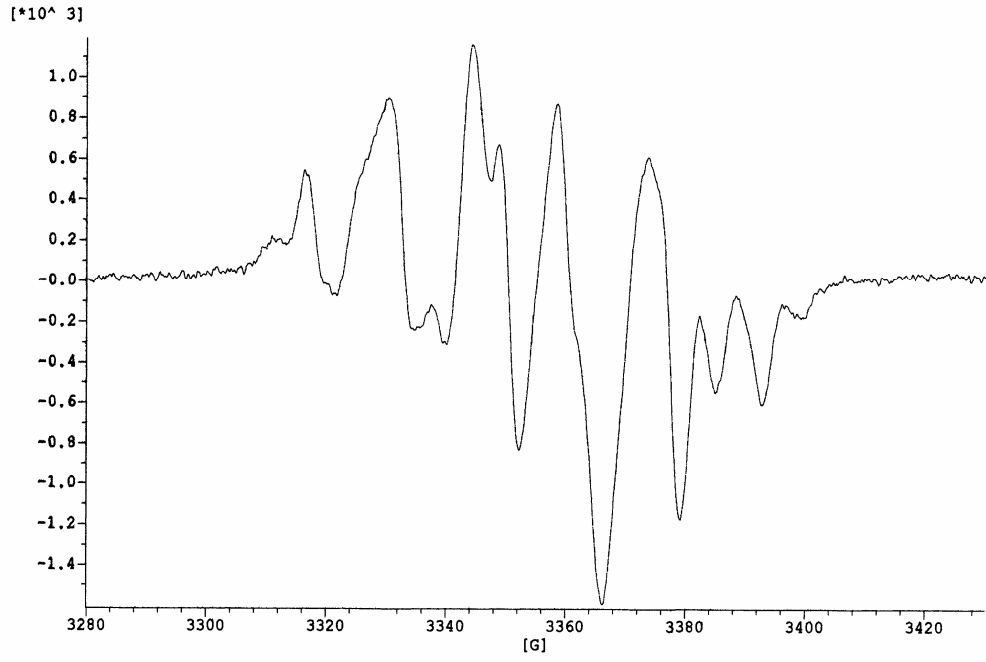
Şekil 4.63 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan ac-düzleminde eksen ile 100° 'lik açı altında



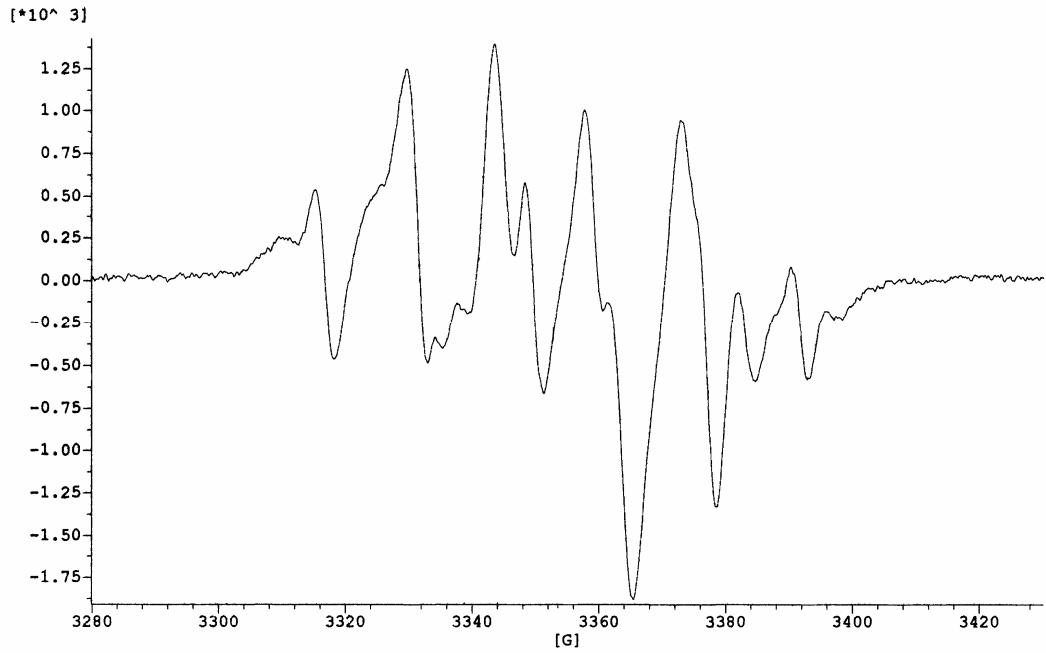
Şekil 4.64 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 40° lik açı altında



Şekil 4.65 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 90° lik açı altında



Şekil 4.66 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 120^0 'lik açı altında



Şekil 4.67 $^{60}\text{Co}-\gamma$ ışını ile ışınlanmış 4-cholesten-3-one tek kristalinin 300 K'de iken EPR spektrumu; manyetik alan bc-düzleminde eksen ile 140^0 'lik açı altında

4.5 ANTIOKSİDANLARIN RADİKAL HASARLARI ÜZERİNE OLAN SÖNDÜRÜCÜ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Serbest radikaller elektron düzenleri bozulduğu için kararlılıklarını kaybetmiş ve bu yüzden reaktif hal almış atom veya molekül formlarıdır. Kararlı bir molekülde elektronlar, dış orbitalde çift olarak bulunmakta, böylece her bir elektronun zıt spine sahip bir eşinin olması sağlanarak kararlı bir yapı oluşmaktadır (Reilly *et al.* 1991). Eğer molekülün dış katmanındaki orbital, bir elektron alırsa veya kaybederse, yapı bir serbest radikal halini alır. Ortaklanmamış elektron, molekülün stabilitesini bozup onu oldukça reaktif hale getirmektedir (Barber and Haris 1994).

Kararlı bir molekül üç yolla serbest radikal halini alabilmektedir (Basaga 1990, Cheeseman and Slater 1993);

-Kovalent bağın, bileşenlerinin her birinde ortaklanmamış elektron kalacak şekilde homolitik parçalanması ($X:Y \rightarrow X\cdot + Y\cdot$),

-Tek bir elektron kaybetmesi ($A: \rightarrow A\cdot + e^-$),

-Tek bir elektron alması ($A + e^- \rightarrow A\cdot^-$)

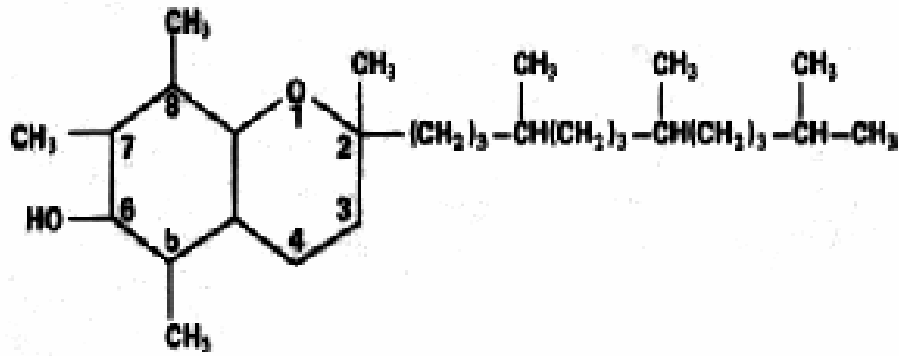
Biyolojik sistemlerde radikal üretimi daha çok elektron transferi ile olmaktadır. Çünkü ilk seçenekteki durum yüksek ısı, ultraviyole ışın veya iyonize radyasyondan sağlanabilecek yüksek enerji gerektirmektedir (Cheeseman and Slater 1993).

Biyolojik sistemlerde serbest radikal oluşma hızı, savunma mekanizmalarının gücünü aştığı zaman oksidatif stres ortaya çıkmaktadır (Poli 1993, Sies 1993). Organizmada açığa çıkan serbest radikallere karşı normal koşullarda endojen savunma mekanizmaları ile savunma yapılmaktadır. Ayrıca eksojen antioksidanlar da değişik mekanizmalarda savunmada rol alabildiklerinden kullanılabilir. Antioksidan, okside olabilen bir yapının oksidasyonunu önemli ölçüde geciktiren ya da inhibe edebilen herhangi bir madde olarak tanımlanmıştır (Sies 1993).

Genel olarak hücrelerin serbest radikallere karşı korunması dört şekilde gerçekleşmektedir (Reilly *et al.* 1991, Cheeseman and Slater 1993, Sies 1993).

- Radikal reaksiyonlarının sonlandırılması: E vitamini, lipid peroksidasyon zincirini kırarak reaksiyonu sonlandırmaktadır.
- Radikal oluşumunun sınırlandırılması;
- Oluşan radikallerin detoksifikasyonu: Serbest radikaller, çeşitli enzimlerle bu işlemi gerçekleştirirler.
- Oksidatif olarak hasarlanmış biyomoleküllerin tamiri ve uzaklaştırılması: Diğer mekanizmalar serbest radikallerin giderilmesine tamamen yeterli olmadıklarından hasarlanmış maddeler ortamda sürekli birikebilmektedir. Bu nedenle tamir süreçlerine ihtiyaç vardır.

E vitamini tokoferol yapısındadır. Alfa, beta, gama, delta, eta ve zeta gibi çeşitli doğal tokoferoller bulunmaktadır. Burada E vitamini olarak Şekil 4.68' de gösterilen α -tokoferol-OH kullanılmıştır.



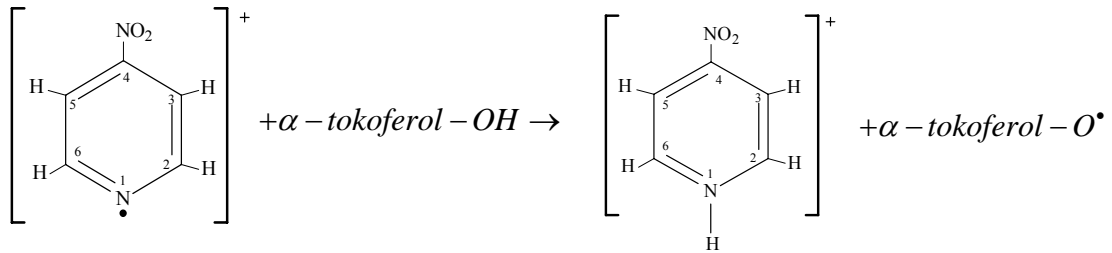
Şekil 4.68 α -tokoferol-OH'in yapısı

α -tokoferol-OH kullanılarak çalışılan dört maddenin radikal reaksiyonlarının sonlandırılması hedeflenmiştir. Bu maddelerin α -tokoferol-OH ile etkileşim durumları aşağıda özetlenmiştir.

4-Nitropyridine N-oxide ($C_5H_4N_2O_3$), örneğinde ^{60}Co - γ radyasyonu sonucu oluşan 4-nitropyridinium katyon radikali üzerine antioksidan özellikli E vitamininin söndürücü etkisine bakılmıştır.

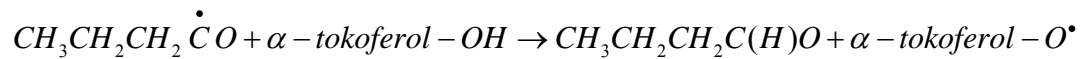
Işınlanmış 4-Nitropyridine N-oxide örneği etanolde çözülmüş ve kristallendirildikten sonra EPR spektrumu alınmıştır. Spektrumların 4-nitropyridinium katyon radikalinin özelliklerini taşıdığı gözlenmiştir.

Daha sonra α -tokoferol-OH ve örnek birlikte etanolde çözüldükten sonra tekrar kristallendirilmiştir ve 4-nitropyridinium katyon radikalinin EPR spektrumlarının izlerini taşımadığı görülmüştür. Bu olay antioksidan özellikli E vitaminin radikal söndürücü etkisinin olduğunu göstermiştir ve reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



S-butrylthiocholine iodide ($C_9H_{20}INOS$), örneğinde ^{60}Co - γ radyasyonu sonucu oluşan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikali üzerine antioksidan özellikli α -tokoferol-OH'ın söndürücü etkisine bakılmıştır.

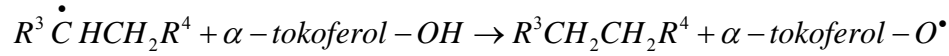
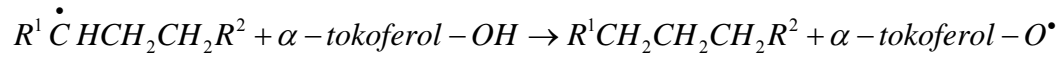
Işınlanmış S-butrylthiocholine iodide örneği saf suda çözülmüştür ve kristallendikten sonra EPR spektrumu alınmıştır. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikalinin özelliğini taşıdığı gözlenmiştir. Sonra α -tokoferol-OH ile birlikte kristallendirilmiştir ve $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikalinin izlerini taşımadığı görülmüştür. Bu etkileşimin reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Bu etkileşim reaksiyonu sonucu, S-butyrylthiocholine iodide örneğinde oluşan radikalik özelliğın ortadan kaybolduğu görölmektedir.

Cholesteryl benzoate ($C_{34}H_{50}O_2$), örneğinin ^{60}Co - γ radyasyonu sonucu oluşan $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ ve $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikalleri üzerine antioksidan özellikli E vitamininin söndürücü etkisine bakılmıştır.

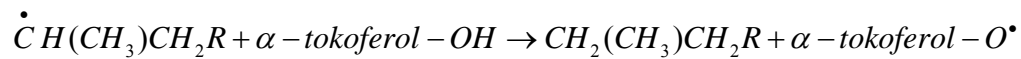
Işınlanmış cholesteryl benzoate ($C_{34}H_{50}O_2$), örneği bütanolde çözülmüştür ve kristallendikten sonra EPR spektrumu alınmıştır. $R^1 \dot{C}HCH_2CH_2R^2$ ve $R^3 \dot{C}HCH_2R^4$ radikallerinin özelliğini taşıdığı gözlenmiştir. Daha sonra bu madde α -tokoferol-OH ile kristallendirilmiş ve bu radikallerin izlerini taşımadığı görölmüştür.



Yukarıdaki etkileşim reaksiyonu ile radikalın söndüğu açıkça görölmektedir.

4-Cholesten-3-one ($C_{27}H_{44}O$), örneğinin ^{60}Co - γ radyasyonu sonucu oluşan $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikali üzerine antioksidan özellikli α -tokoferol-OH'ın söndürücü etkisine bakılmıştır.

4-Cholesten-3-one ($C_{27}H_{44}O$), örneği izobütılalkolde çözülmüştür ve kristallendikten sonra EPR spektrumu alınmıştır. $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikalının özelliğini taşıdığı gözlenmiştir. Daha sonra bu madde α -tokoferol-OH ile yeniden kristallendirilmiş ve alınan spektrumlara göre radikalın söndüğu anlaşılmıştır.



Yukarıda gösterilen reaksiyon mekanizması ile bu radikalın söndüğü açıkça görülmektedir.

Böylece antioksidan olarak E vitamini olan α -*tokoferol-OH* kullanılarak radikal hasarlarının nasıl yokedildiği gözlenmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada dört farklı toz numunenin tek kristalleri elde edilerek, ^{60}Co - γ ışınları ile ışınlanmış ve oluşan serbest radikallerin EPR spektrumları çekilmiştir. Bu maddeler sırası ile, 4-nitropyridine N-oxide ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$); S-butrylthiocholine iodide ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{INOS}$); cholesteryl benzoate ($\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$) ve 4-cholesten-3-one ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$) toz örnekleridir.

4-nitropyridine N-oxide ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$) tek kristalinde ışınlama sonrası oluşan radikal, 4-nitropyridinium katyon radikalidir. 120-450 K aralığında incelenen tek kristallerin spektrumlarının sıcaklığa bağlı bir değişim göstermediğine karar verilmiştir. Spektrumların çözümündeki güçlük, benzetim yönteminin kullanılmasını zorunlu kılmıştır. $a_{\text{N}1}$, $a_{\text{H}2} = a_{\text{H}6}$, $a_{\text{H}3} = a_{\text{H}5}$ ve g değerlerinde anizotropik durum gözlenmiştir.

S-butrylthiocholine iodide ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{INOS}$) tek kristalinde oluşan paramanyetik merkezin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikali olduğuna karar verilmiştir. 120-455 K sıcaklık aralığında sıcaklık taraması yapılmıştır ve sıcaklıktan bağımsız olduğuna karar verilmiştir. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$ radikalindeki CH_3 protonları ile çiftlenmemiş elektronun uzak mesafe etkileşimi yaptığına karar verilmiştir. Bu radikaldeki $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ protonları üzerinde çiftlenmemiş elektronun anlokale olduğuna karar verilmiştir. a_{CH_3} değeri izotropik bir değer gösterirken, $a_{\text{C}_2\text{H}_4}$ değeri anizotropik bir durum sergilemiştir. g_{CH_3} ve $g_{\text{C}_2\text{H}_4}$ değerlerinde de anizotropiklik gözlenmiştir.

Cholesteryl benzoate ($\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$) tek kristalinde ışınlamanın etkisi ile oluşan paramanyetik merkezin 123 K'de $\text{R}^1\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{R}^2$; 300 K'de ise $\text{R}^3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{R}^4$ radikali olduğu tespit edilmiştir. Her iki radikalın a_{CH_α} değerleri anizotropik bir değişim gösterirken, diğer değerlerinde izotropik bir değişim gözlenmiştir. 123 K ile 300K

sıcaklık aralığında sıcaklık taraması yapılmış ve sıcaklık ile spektrumlarda bir değişiklik oluşmadığına karar verilmiştir.

4-Cholesten-3-one ($C_{27}H_{44}O$) tek kristali 120-380 K aralığında taranmış ve sıcaklık ile spektrumda bir değişiklik olmadığına karar verilmiştir. 4-Cholesten-3-one tek kristalinin ışınlanması ile oluşan radikalın $\dot{C}H(CH_3)CH_2R$ radikali olduğuna karar verilmiştir. a_{CH_α} , $a_{CH_3(\beta)}$, $a_{CH_2(\gamma)}$ ve g değerlerinin anizotropik bir durum gösterdiği gözlenmiştir.

Spektroskopik yarıma faktörü ve aşırı ince-yapı sabitindeki anizotropik değişmeden dolayı, en küçük kareler metodu kullanılarak bu parametrelerin esas eksen değerleri, doğrultu kosinüsleri ve spin yoğunlukları hesap edilmiştir. Spin yoğunlukları hesap edilirken Mc Connell eşitliği kullanılmıştır. Ayrıca; aşırı ince yapı sabiti $A(\theta)$ ve spektroskopik yarıma sabiti $g(\theta)$ 'nın θ 'ya bağlı değişimlerinin grafikleri çizdirilmiştir. Literatürdeki değerler ile elde edilen değerlerin uyum içinde olduğuna karar verilmiştir.

KAYNAKLAR

- Albini, A. and Pietra, S. 1991. "Heterocyclic N-oxide". CRC Press, 263, Boca Raton.
- Apaydın, F. 1991. "Magnetik Rezonans". Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 16, Ankara.
- Atherton, N.M. 1973. "Electron Spin Resonance Theory and Applications". John Wiley and Sons Inc., U. S. A.
- Atkins, P. W. and Symons, M. C. R. 1967. "The Structure of Inorganic Radicals" First Edition, Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Ayscough, P.B. and Thomson, C. 1962. "Electron Spin Resonance Spectra of Alkyl Radicals In γ -Irradiated Alkyl Halides". The Faraday Society and Contributors, 49; 1477-1494.
- Bales, B. L., Schwartz, R. N. and Hanna, M. W. 1969. "ESR Studies of Radical Fragments Produced in X-Irradiated Disodium Succinate". Journal of Chemical Physics, 51(5); 1974-1978.
- Balzarini, J., Stevens, M., De Clercq, E., Schols, D. and Pannecouque, C. 2005. "Pyridine N-Oxide Derivatives: Unusual Anti-HIV Compounds With Multiple Mechanisms of Antiviral Action". J Antimicrob Chemother, 55(2); 135-138.
- Ban-Oganowska, H. 1999. "Electronic Spectra and Structure of 2,6-Dimethyl-3-halo-4-nitropyridine N-Oxides". Chem Papers, 58(1); 69-74.
- Barber, D. A. and Haris, S.R. 1994. "Oxygen free radicals and antioksidants: a review". Am. Pharm. NS, 34(9); 26-35.
- Barzaghi, M., Gamba, A., Morosi, G. and Simonetta, M. 1978. "An Electron Spin Resonance Investigation of Substituted 3-Nitropyridines Radical Anions". The Journal of Physical Chemistry, 82(19); 2105-2114.
- Basaga, H.S. 1990. "Biochemical aspects of free radicals". Biochem Cell Biol., 68(7-8); 989-998.
- Birey, M., Aktaş, H., Alicılar A. and Gürü, M. 1993. "ESR Spectroscopics Study of Radicals Formed From Methoxycarbonylcholine Picrate Hemihydrate". Radiation Effects and Defects in Solids, 140; 365-371.
- Birey, M. 2002. "Electron Spin Resonance of Gamma Irradiated Single Crystals of Methyl Glycinate Hydrochloride". Z. Naturforsch, 57 a; 36-38.
- Bower, H. J., McRae, J. A. and Symons, M. C. R. 1968. "An Electron Spin Resonance Study of The Radicals Formed By γ -Irradiation of Pyridine and Some of Its Derivatives". J. Chem. Soc. (A), 2696-2699.
- Breit, G. and Rabi, I. I. 1931. "Comparison of Viscosity and Molecular Arrangement in Twenty-two Liquid Octyl Alcohols". Phys. Rev., 38; 2082-2087.
- Bush, S.F., Levin, H. and Lewin, I.W. 1980. "Cholesterol-Lipid Interactions: An Infrared and Rman Spectroscopic Study of The Carbonyl Stretching Mode Region of 1,2-dipalmitoyl phosphatidylcholine bilayers". Chem Phys. Lipids, 27; 101-111.
- Carrington, A. 1974. "Microwave Spectroscopy of Free Radicals". Academic Press, London.
- Cheeseman, K.H. and Slater, T.F. 1993. "An introduction to free radical biochemistry". Br. Med. Bull., 49(3); 481-493.

- Çalışkan, B., Aras, E., Aşık, B., Büyüm, M. and Birey, M. 2004. "EPR of Gamma Irradiated Single Crystals of Cholesteryl Benzoate". *Radiation Effects and Defects In Solids*, 159;1-5.
- Çalışkan, B., Çivi, M. and Birey, M. 2006a. "Electron Paramagnetic Resonance Analysis of Gamma Irradiated 4-Nitropyridine N-Oxide Single Crystal". *Radiation Effect and Defects in Solids*, 161(5);313-317.
- Çalışkan, B., Çivi, M. and Birey, M. 2006b. "Electron Paramagnetic Resonance Characterization of Gamma Irradiation Damage Centers In S-Butyrylthiocholine Iodide Single Crystal". *Radiation Effects and Defects In Solids* (In Print).
- David, C., Gueskens, G., Verhasselt, A., Jung, P. and Oth, J. F. M. 1966. "E.S.R. Study of The Free Radicals Produced By The γ -irradiation of Pyridine". *Molecular Physics*, 11(3); 257-263.
- Dixon, W.T., Norman, R.O.C. and Buley, A. L. 1964. "Electron Spin Resonance Studies of Oxidation. Aliphatic Acids and Substituted Acids". *Journal of Chemical Society*, 3625-3632.
- Dohrmann, J.K. and Kieslich, W. 1978. "Electron Spin Resonance Study of some p-substituted 1-hydropyridinyl radicals in solution". *Journal of Magnetic Resonance*, 32(3); 353-366.
- Eichhorn, E.L. 1956. "On The Structure of 4-Nitropyridine-N-Oxide". *Acta Cryst.*, 9; 787-793.
- Faiman, R., Larsson, K.J. and Long, D.A. 1976. "A Raman Spectroscopic Study of The Effect of Hydrocarbon Chain Length and Chain Unsaturation On Lecithin-Cholesterol Interaction". *Raman spectroscopy*, 5(1);3-7.
- Fessenden, R.W. and Schuler, R.H. 1963. "Electron Spin Resonance Studies of Transient Alkyl Radicals". *J. Chem. Phys.*, 39(9); 2147-2195.
- Fischer, H. 1964. *Z. Naturforsch.*, 199; 267.
- Gamba, A., Malatesta, V., Morosi, G., Oliva, C. and Simonetta, M. 1973. "Ultraviolet and Electron Spin Resonance Spectra of Nitropyridines and Nitropyridine N-Oxides". *The Journal of Physical Chemistry*, 77(23); 2744-2752.
- Ghoshal, A.K. 1995. "New Insight Into The Biochemical Pathology of Liver In Choline Deficiency". *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, 30(4); 263-273.
- Ghoshal A.K. and Farber, E. 1993. "Choline Deficiency, Lipotrope Deficiency And The Development of Liver Disease Including Liver Cancer: A New Perspective". *Lab. Invest.*, 68(3); 255-260.
- Goheen, S.C., Lis, L.J. and Kauffman, J.W. 1977. "Structural Studies of Cholesteryl Acetate-Phosphatidylcholine Complexes". *Chem. Phys.Lipids* 20(3); 253-262.
- Gordy, W. 1980. "Theory and Applications of Electron Spin Resonance". John Wiley and Sons Inc., 1, U. S. A.
- Hafez A.M., Krzyminiewski, R., Szyzewski, A. and Pietrzak, J. 1985. "An EPR Study of γ -Irradiated Single Crystals of Cholesta-4,6-diene-3-one". *J. Mol. Struct.*, 130; 301-307.
- Haret, J.C.R., Combier, A.L. and Chatcaty, C. 1974. "Electron Spin Resonance of γ Irradiation Induced Free Radicals in Polyvinylpyridines". *The Journal of Physical Chemistry*, 78(9); 899-907.
- Harriman, J.E. 1978. "Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance". Academic Pres, 1, New York.

- Hartmann, P. 1973. "Crystal Growth an Introduction". North Holland Publishing Company", 325, Amsterdam.
- Heller, C.1962. "Electron Spin Resonance and Internal Rotation of the Methyl Group In The $CH_3\dot{C}(COOH)_2$ Radical". Journal of Chemical Physics, 36(1);175-181.
- Hellinger, O. 1969. "Electron Spin Resonance of Free Radicals In X-Irradiated Cholesterol and 5,6-dihydrocholesterol". Biophysick, 6(1); 63-68.
- Henriksen, T. and Sagstuen, E. 1985. "An ENDOR Study of Radiation Induced Molecular Damage To Progesterone". J. Magn. Reson., 63; 333-342.
- Karabulut, B. 1998. "Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO^{+2} ve Cu^{+2} Komplekslerinin EPR İncelemesi" Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 44, Samsun.
- Kartal, İ. 1996. "Cu⁺² ve VO⁺² Katkılandırılmış Cd(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O Tutton Tuzu, VO⁺² Katkılandırılmış CdK₂(SO₄)₂.2H₂O Tuzu; γ ile Işınlanan L-Valin ve L-Lösin Metil Ester Hidroklorür, (CH₃)₃NHBF₄, [(CH₃)₄N]₂ZnCl₄, [(CH₃)₄N]₂CaCl₄ Tuzlarının EPR ile İncelenmesi" Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 38, Samsun.
- Köksal, F., Birey, M., Tapramaz, R. and Çelik, F.1990. "Electron Spin Resonance of Gamma Irradiated Single Crystals of Acetylcholine Iodide and Bromide". J. Molec. Struc., 221; 283-288.
- Köksal, F. and Çelik, F.1988. "Electron Spin Resonance of A Gamma-Irradiated Single Crystal Of Carbamylcholine Chloride". J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 84(7); 2305-2309.
- Krzyminiewski, R., Masiakowski, J., Pietrzak, J. and Szyzewski, A. 1982. "EPR Study of The Stable Radical In A γ -Irradiated Single Crystal of Progesterone". J. Magn. Reson., 46; 300-305.
- Krzyminiewski, R., Hafez, A.M., Pietrzak, J. and Szyzewski, A. 1983. "EPR Study of The Stable Radical In A γ -Irradiated Cholest-4-en-3-one Single Crystal". J. Magn. Reson., 51; 308-312.
- Krzyminiewski, R., Hafez, A.M., Szyzewski, A. and Pietrzak, J. 1987. "Radiation Damage In Androst-4-en-3,17-dione Molecules: An ESR Study of Free Radicals In Single Crystals". J. Mol. Struct., 160; 127-133.
- Krzyminiewski, R., Pietrzak, J. and Konopka, R. 1990. "An ESR Study of The Stable Radical In A γ -Irradiated Single Crystal of 17 α -hydroxy-progesterone". J. Mol. Struct., 240; 133-140.
- Lemmon, R.M., Parsons, M.A. and Chin, D.M. 1955. "Effect of Ionizing Radiation On Choline Chloride and Its Analogs". J. Am.Chem. Soc., 77; 4139-4142.
- Lindblom, R.O., Lemmon, R.M. and Calvin, M. 1961. "Kinetic and Electron Spin Resonance Studies of The Radiation Decomposition of Crystalline Choline Chloride". J. Am.Chem. Soc., 83;2484-2489.
- McLachlan, A.D. 1960. "Self consistent field theory of the electron spin distribution in π electron radicals" Mol. Phys., 3; 233-252.
- Metosh-Dickey, C.A., Mason, R.P. and Winston, G.W. 1997. "Single Electron Reduction of Xenobiotic Compounds by Glucose Oxidase From Aspergillus Niger". Free Radical Biology and Medicine, 24(1); 155-160.
- Morton, J.R. and Preston, K.F. 1983. "EPR Spectroscopy of Single Crystals Using a Two-Circle Goniometer". Journal of Magnetic Resonance, 52; 457-474.

- Nath, A., Agarwal, R. and Lemmon, R. M. 1974. "Further Studies On The Solid State Chemistry of Irradiated Choline Chloride". *J. Chem. Phys.*, 61(4); 1542-1547.
- Osmanoğlu, Ş., Başkan, M. H. and Güner, T. 2002. "EPR of Gamma Irradiated Single Crystal of 2,2-Dimethyl Succinic Acid". *Z. Naturforsch.*, 57a; 909-911.
- Osmanoğlu Ş. and Başkan, M.H. 2003. "Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiation Damage Centers In Acetyl and Carbamyl- β -methyl choline chloride". *J. Chem. Research (S, Short Paper)*, 2-3.
- Pauling, L. 1960. "The Nature of The Chemical Bond". Cornell University Press, Ithaca, 3rd ed., Chap. 8, New York.
- Poli, G. 1993. "Liver damage due to free radicals". *British Med. Bulletin*, 49; 604-620.
- Poole, C.P. 1967. "Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques". John-Wiley and Sons., New York.
- Poole, C.P. and Farach, H.A. 1972. "The Theory of Magnetic Resonance". John Wiley and Sons Inc., U. S. A.
- Reilly, P.M., Schiller H. J. and Bulkley G. B. 1991. "Pharmacologic approach to tissue injury mediated by free radicals and other reactive oxygen metabolites". *Am. J. Surg.*, 161(4); 488-503.
- Rexroad, H.N. and Gordy, W. 1959. "Electron Spin Resonance Studies of Radiation Damage to Certain Lipids, Hormones and Vitamins". *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 45(2); 256-269.
- Saxebol, G., Melo, T. and Henriksen, T. 1972. "Electron Spin Resonance Studies and INDO MO-calculations of Electron Irradiated Peptides. A Single Crystal of N-Acetylglycine". *Radiat. Res.*, 51(1); 31-44.
- Sheard, N.F. and Zeisel, S. H. 1989. "Choline: An Essential Dietary Nutrient?". *Nutrition*, 5(1), 1-5.
- Sheldrick, G.M., Oeser, E., Caira, M.R., Nassimbeni, L.R. and Pauptit, R.A. 1976. "The Crystal and Molecular Structure of Cholest-4-en-3-one". *Acta Cryst.*, B32; 1984-1987.
- Shronts, E.P. 1997. "Essential Nature of Choline With Implications For Total Parenteral Nutrition". *J. Am. Diet Assoc.*, 97(6); 639-649.
- Sies, H. 1993. "Strategies of antioksidant defense". *Eur. J. Biochem.*, 215(2); 213-219.
- Sinclair, J. and Codella, P. 1973. "Radiation Damage Produced In Single Crystals of N-Acetyl Glycine". *J. Chem. Phys.*, 59(4); 1569-1576.
- Slichter, C.P. 1984. "Katihal Fizikinden Örneklerle Manyetik Rezonansın İlkeleri". Ankara Üniversitesi Basımevi, 5, Ankara.
- Smaller, B. and Matheson, M.S. 1958. "Paramagnetic Species Produced By γ Irradiation of Organic Compounds". *Journal of Chemical Physics*, 28(6); 1169-1178.
- Smith, P., Pearson, J.T., Wood, P.B. and Smith, T.C. 1965. "EPR Spectroscopic Study of Radicals Formed From Aliphatic Carboxylic Esters and Related Compounds". *J. Chem. Phys.*, 43(5); 1535-1544.
- Suzuki, K. 1993. "Anti-Obesity Effect of Cholest-4-en-3-one, An Intestinal Catabolite of Cholesterol, On Mice". *J. Nutr Sci Vitaminol (Tokyo)*, 39(5); 537-543.
- Svinning T. and Sørum H. 1975. "Crystal Structure of Butyrylthiocholine iodide". *Acta Cryst. A*, 31; 101.

- Symons, M.C.R. 1959. "Proton Interaction In Aliphatic Free Radicals". *Journal of Chemical Society*, 48; 277-287.
- Szyczewski, A., Krzyminiewski, R., Hafez, A.M., and Pietrzak, J. 1986. "EPR Study of Hydrated Testosterone Monoclinic and Orthorhombic Single Crystals Irradiated at 295 K". *Int. J. Radiat. Biol.*, 50; 841-850.
- Szyczewski, A. and Möbius, K. 1994. "An ENDOR Study of The Radicals In A γ - Irradiated Single Crystal of 17 α ,21-Dihydroxyprogesterone". *J. Mol. Struct.*, 318; 87-93.
- Szyczewski, A. 1996. "ESR/ENDOR Investigations of γ -Irradiated Steroid Hormone Single Crystals". *Applied Radiation and Isotopes*, 47; 1675-1681.
- Szyczewski, A., Endeward, B. And Möbius, K. 1998. "ENDOR Study of γ -Irradiated Hydrated Testosterone Orthorhombic Single Crystals". *Applied Radiation and Isotopes*, 49; 59-65.
- Szyczewski, A., Pietrzak, J. and Möbius, K. 2005. "Structure of free radical in γ - irradiated 21-hydroxyprogesterone (Deoxycorticosterone) single crystals. ESR/ENDOR and DFT studies". *Acta Physica Polonica A*, 108(1); 119-126.
- Şenvar, C.1982. "Atom, Molekül ve Çekirdek". Hacettepe Üniversitesi Yayınları A 42, 381, Ankara.
- Tapramaz, R. 1991. "Kükürt-Oksi, Metil Sülfenil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile İncelenmesi" Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 50, Samsun.
- Tolbert, B.M., Adams, P.T., Bennett, E.L., Hughes, A.M., Kirk, M.R., Lemmon, R.M., Noller, R.M., Ostwald, R. and Calvin, M. 1953. "Observations On The Radiation Decomposition of Some C¹⁴-Labeled Compounds". *J. Am.Chem. Soc.*, 75; 1867-1868.
- Tomkiewicz, Y., Agarwal, R. and Lemmon, R.M. 1973. "Solid- State Chemistry of Irradiated Choline Chloride". *J. Am.Chem. Soc.*, 95; 3144-3149.
- Tsuji, K., Yoshida, H. and Hayashi, K. 1966. "ESR study of Irradiated Pyridine". *J. Chem. Phys.*, 45(8); 2894-2897.
- Tsuji, K., Yoshida, H. and Hayashi, K.1967. "ESR Study On Irradiated Pyridine: Effect of Iodine Addition". *J. Chem. Phys.*, 46(7); 2808-2810.
- Walker, S. and Straw, H. 1961. "Spectroscopy" Volume I. Great Britain University Pres, 1, Aberdeen.
- Weil, J.A., Bolton, J.R. and Wertz, J.E. 1994. "Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Applications". A Wiley-Interscience Publication, 3, Canada.
- Wood, D.E. and Lloyd, R.V.1970. "EPR of Free Radicals In An Adamantane Matrix. I. Aliphatic Aminoalkyl Radicals". *J. Chem. Phys.*, 52, 3932-3942.
- Yiğit, B. T., Özmen, A., Ercan, İ., Eken, M. and Birey, M. 2003. "ESR of Gamma Irradiated Single Crystals of Cholesteryl Acetate and Cholesteryl Chloroformate". *Radiat. Eff. Def. Solids*, 158;833-837.
- Zavoisky, E. 1945. "Paramagnetic Relaxation". *J. Phys.*, 9; 211-245.
- Zeisel, S.H. 1992. "Choline: An Important Nutrient In Brain Development, Liver Function and Carcinogenesis". *J. Am. Coll. Nutr.*, 11(5); 473-481.
- Zeisel S.H. and Blusztajn, J.K. 1994. "Choline and Human Nutrition". *Annu. Rev. Nutr.*, 14; 269-296.

- Zeisel, S.H.1996. “Choline: A Nutrient That Is Involved In The Regulation of Cell Proliferation, Cell Death, And Cell Transformation”. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 399; 131-141.
- Zeisel, S.H. 1997. “ Choline : Essential for Brain Development and Function”. *Adv Pediatr.*, 44; 263-95.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Betül ÇALIŞKAN
Doğum Yeri : Kars-Merkez
Doğum Tarihi : 31.07.1975
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kars Alpaslan Lisesi -1992
Lisans : Atatürk Üniversitesi K. K. Eğitim Fakültesi-1996
Yüksek Lisans : Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Eğitimi Anabilim Dalı (İngilizce Hazırlık) -1997
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı-1999

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
1996-1999

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi 1999-

Yayınları (SCI ve Diğer):

- 1) Betül ÇALIŞKAN, Mehmet ERTUĞRUL, Elif ÖZ, Hasan ERDOĞAN
“Measurement of radiative vacancy distributions for the L_2 , L_3 subshell and M shell of some elements with atomic range $41 \leq Z \leq 68$ ”
Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 74;139-146, (2002).
- 2) Betül ÇALIŞKAN, Erdal ARAS, Biray AŞIK, Muharrem BÜYÜM and Mehmet BİREY
“EPR of gamma irradiated single crystals of cholesteryl benzoate”
Radiation Effects and Defects in Solids,159;1-5,(2004)
- 3) Biray AŞIK, Erdal ARAS, Betül ÇALIŞKAN, Mahmut EKEN and Mehmet BİREY
“EPR study of irradiated 4-chloromethyl pyridinium chloride”
Radiation Effects and Defects in Solids,159;55-60,(2004)

4) Erdal ARAS, Biray AŞIK, Betül ALIŐKAN, Muharrem BÜYÜM and Mehmet BİREY

“Electron Paramagnetic Resonance study of irradiated tetramethyl-4-piperidion”
Radiation Effects and Defects in Solids,159;353-358,(2004)

5) Betül ALIŐKAN, Mehmet İVİ and Mehmet BİREY

“Electron Paramagnetic Resonance analysis of gamma irradiated 4-nitropyridine N-oxide single crystal”
Radiation Effects and Defects in Solids,161(5);313-317,(2006)

6) Betül ALIŐKAN, Mehmet İVİ and Mehmet BİREY

“Electron Paramagnetic Resonance characterization of gamma irradiation damage centers in S-butrylthiocholine iodide single crystal”
Radiation Effects and Defects in Solids, (2006) (Basım AŞamasında)