T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK VE İNORGANİK MALZEMELER ÜZERİNDEKİ RADYASYON ETKİLERİNİN EPR YÖNTEMİYLE ANALİZ EDİLMESİ

Yusuf CEYLAN

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Nisan-2014
KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET
DOKTORA TEZİ

ORGANİK VE İNORGANİK MALZEMELER ÜZERİNDEKİ RADYASYON ETKİLERİNİN EPR YÖNTEMİYLE ANALİZ EDİLMESİ

Yusuf CEYLAN
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Ayhan USTA
Yrd.Doç.Dr. Fatih DURMAZ
2014, 88 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ülfet ATAV
Doç.Dr. Erdal ARAS
Doç.Dr. Aslı KARAKAŞ
Yrd.Doç.Dr. Ayhan USTA
Yrd.Doç.Dr. Nuretdin EREN

Bu çalışmada, polikristal formdaki bazı organik ve inorganik malzemeler ^{60}Co-γ radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) ölçümleri, X-band EPR spektrometresi kullanılarak alındı. Alınan spektrumların analizleri sonucunda yapılarda oluşan radikaller tespit edildi. İncelenen numunelerin EPR parametreleri bulundu. Ayrıca yapılarda bulunan paramagnetik merkezlerin sıcaklığa (120K-450 K) ve manyetik alanın yönüne bağlı olarak değişimi EPR spektrumları yardımıyla da incelendi.

Anahtar Kelimeler: Aşırı ince yapı sabiti, EPR, Organik ve İnorganik malzemeler, Radikal, Spektroskopik yarılma faktörü.

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

ANALYZE OF RADIATION EFFECTS ON ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS BY EPR METHODS

Yusuf CEYLAN

THE DEGREE OF DOCTOR OF PHYSICS OF SELCUK UNIVERSITY

Supervisor: Assist.Prof.Dr. Ayhan USTA

Assist.Prof.Dr. Fatih DURMAZ

2014, 88 Pages

Jury

Prof. Dr. Ulfet ATAV

Assoc.Prof.Dr. Erdal ARAS

Assoc.Prof.Dr. Aslı KARAKAS

Assist.Prof.Dr. Ayhan USTA

Assist.Prof.Dr. Nuretdin EREN

In this study, some organic and inorganic materials which have policrystal form were exposed to ^{60}Co-γ radiation and then EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spectra were taken by using X-band EPR spectrometer. As a result of the obtained spectra, it was detected that radicals were produced. EPR parameters of the analyzed samples were determined. Also change of paramagnetic centers with temperature (120K-450K) and direction of magnetic field were investigated by EPR spectra.

Keywords: Hyperfine Coupling constant, EPR, Organic and Inorganic materials, Radical, Spectroscopic splitting factor.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca deneysel ve teorik çalışmalarımda, yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocalarım, Yrd.Doç.Dr. Ayhan USTA ve Yrd.Doç.Dr. Fatih DURMAZ'a, kıymetli hocalarım Prof.Dr.Ülfet ATAV'a, Doç.Dr.Erdal ARAS'a, Doç.Dr.Hasibe Çingilli VURAL'a, Doç.Dr.Ahmet ÇOŞKUN'a, Yrd.Doç.Dr.Ahmet KUNDURACIOĞLU'na, Doç.Dr.Aslı KARAKAŞ'a, Yrd.Doç.Dr.Nuretdin EREN'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, doktora çalışmalarım esnasında değerli yardımlarını benden esirgemeyen, bana moral desteği veren sevgili aileme de çok teşekkür ederim.

Yusuf CEYLAN

Konya, Nisan 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ ..... **iii**

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **iii**

ÖNSÖZ ..... **iv**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **vii**

Kısaltmalar ..... **viii**

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI **1**

2. ELEKTROMANYETİK ALAN BÖLGELERİ VE İLGİLİ **2**

SPEKTROSKOPİ DALLARI **2**

2.1. EPR Spektroskopik Yöntemi **4**

2.2. Elektron Manyetik Momenti **4**

2.3. Manyetik Rezonans Kuramı **10**

2.4. Hamiltoniyen **11**

2.5. Zeeman Olayı **12**

2.6. g- Lande Faktörü **14**

2.7. Aşırı İnce Yapı **18**

3. ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS SPEKTROMETRESİ **24**

3.1. Mikrodalga Köprüsü **25**

3.2. EPR Spektrometre Kavitesi **28**

3.3. Spektrometre Sinyal Kanalı **32**

..... 33

3.4. Manyetik Alan Kontrolörü **35**

4. EPR SPEKTRUMU **35**

4.1. Çizgi Şekli ve Genişliği 35

4.2. Çizgi Şiddeti 37

5. IŞINLAMA 39

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 40

6.1. Işınlanan 4,4'-Bis(Chloroacetyl)Diphenylether Polikristal Örneği Üzerinde Oluşan Serbest Radikallerin EPR Çalısması ile Tespit Edilmesi 40

6.2. Işınlanan 1-pentamethylbenzyl-3-ethyleimidazoliumsilver(I)bromide ve 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide Örnekleri Üzerinde Oluşan Serbest Radikallerin Tanımlanması 48

6.3. Işınlanan Polikristal Adenin Üzerinde Oluşan Serbest Radikallerin Tanımlanması 58

..... 60

..... 68

7. SONUÇ VE TARTIŞMA 70

KAYNAKLAR 72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

I : Elektrik akım şiddeti

$\vec{\mu}$: Manyetik moment

μ_B : Bohr manyetonu

β_n : Çekirdek manyetonu

E : Enerji

g : Spektroskopik yarılma faktörü

$\vec{L}$: Yörünge açısal momentum vektörü

$\vec{S}$: Spin açısal momentum vektörü

$\vec{J}$: Toplam açısal momentum vektörü

$\hat{\mathcal{H}}$: Spin Hamiltonyen operatörü

$\vec{H}$: Sabit manyetik alan

$\vec{B}$: Sabit manyetik indiksiyon, Manyetik akı yoğunluğu

$\vec{H}_r$: Rezonansa sebep olan manyetik alan

γ : Jiromanyetik oran

$\vec{\tau}$: Manyetik alan içindeki manyetik dipole etkiyen tork

a_n : İzotropik aşırı ince yarılma sabiti

$\vec{\mu}_L$: Yörünge manyetik momenti

$\vec{\mu}_S$: Spin manyetik momenti

$\vec{\mu}_J$: Toplam manyetik moment

$\vec{\mu}_N$: Çekirdeğin manyetik momenti

$\vec{\mu}_F$: Atomun toplam manyetik momenti

m_p : Protonun kütlesi

m_e : Elektronun kütlesi

e : Elektronun yükü

ν : Mikrodalga frekansı

A : Aşırı ince yapı terimi

Kısaltmalar

ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
MD	: Mikrodalga
ENDOR	: Elektron Nükleer Çift Rezonans

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Rezonans kavramının temeli klasik mekanikten gelmektedir. Bu kavram basit bir şekilde şöyle açıklanabilir. Düşey olarak yan yana asılmış iki basit sarkaç düşünelim. Sarkaçlardan biri hareketli diğeri hareketsiz olsun. Hareketli sarkaçtan durgun sarkaça enerji aktarılır ve hareketsiz olan sarkaç harekete geçer. Sonra enerjisini tekrar ilk sarkaça aktararak durgun olan sarkacı harekete geçirir. Sönüm olmadığı durumlarda iki sarkaç arasındaki enerji akışı sürer gider. Sarkaçların doğal salınım frekansları birbirine eşit olduğu zamanlarda iki sarkaç arasındaki enerji alışverişi maksimum duruma ulaşır. Bu durum fizikte "Rezonans" olarak adlandırılır.

Kuantum mekaniksel sistem, klasik mekanikte tanımlanan düşey sarkaç sistemi gibi davranır. Yani elektromanyetik alandan atoma enerji aktarılır (enerji soğrulması) ya da başlangıçta uyarılmış durumda bulunan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarılır (enerji salınılması).

Elektron Paramanyetik Rezonans "EPR" ve Nükleer Manyetik Rezonans "NMR" teori ve tekniği, manyetik rezonans teorisi olarak bilinir. Hem EPR hem de NMR, manyetik moment ile iç ve dış manyetik alanların etkileşmesini inceler. Eğer elektronların spin manyetik momentleri ile manyetik alan etkileşiyorsa buna Elektron Spin Rezonans "ESR" veya EPR; çekirdek spin manyetik momenti ile manyetik alan etkileşiyorsa o zaman da bu etkileşmeye NMR spektroskopisi denir. Bu spektroskopi yöntemlerinden ayrı olarak hem elektron hem de çekirdek spin manyetik momentlerinin birlikte manyetik alan ile etkileşmesi sonucu oluşan spektroskopik yönteme, elektron nükleer çift rezonans "ENDOR" spektroskopisi denir.

ESR ilk zamanlar, kimya (kimyasal reaksiyonların takip edilmesi ve bu reaksiyonlar sırasında oluşan ara ürünlerin tespiti; polimer reaksiyonlarının izlenmesi vb.) (Shimada 1992, Faucitano 2003), fizik (yapı içindeki paramanyetik ve renk merkezlerinin, yapı kusurlarının tespiti) (Asik ve ark., 2008) ve jeofizik (elementer analiz yapılması) (Linga Raju ve ark., 2002) gibi alanlarda kendisine uygulama alanları bulmuştur. Yakın dönemde ise tıp gibi farklı alanlarda da kullanılmaya başlanan bir araç durumuna gelmiştir (Salikhov ve ark., 2005). Bunun nedenleri arasında, yapıdaki olumsuzlukların veya yapıda meydana gelen yapısal değişikliklerin çok kısa sürede tespit edilmesini ve bu analizin diğer bazı yöntemlere

göre daha ucuz maliyet ile gerçekleştirilebilmesini sayabiliriz. Özellikle 1960'lı yıllardan sonra EPR parametrelerinden olan durulma zamanlarının ölçülmesi ile normal ve hastalıklı ya da yapısal değişiklik oluşmuş örneğin hücre zarında meydana gelen zarın geçirme özelliğine dayalı olan değişikliklerin tespit edilmesinde başarılı sonuçlar alınmıştır (Sok ve ark., 1999; Puskin ve ark., 1982; Górnicki ve ark., 2001).

2. ELEKTROMANYETİK ALAN BÖLGELERİ VE İLGİLİ SPEKTROSKOPİ DALLARI

Elektromanyetik ışımanın madde ile etkileşmesi en genel anlamda spektroskopi olarak tanımlanır. Daha geniş manasıyla örnek içindeki atom, molekül elektromanyetik ışıma ile etkileşerek bir enerji düzeyinden diğerine geçiş yapması sırasında soğrulan ve yayınlanan ışımanın ölçülmesi ve yorumlanması şeklinde de tanımlanabilir.

Elektromanyetik ışıma; genlik, dalga boyu, frekans gibi parametreleri içeren sinüsel dalga modeli ile açıklanmaktadır. Burada dalga boyu, periyodik olarak ard arda gelen iki maksimum veya iki minimum arasındaki uzaklık iken frekans ise belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısı olarak tanımlanmaktadır.

En genel anlamda spektroskopi, Atomik Spektroskopi ve Moleküler Spektroskopi olmak üzere iki temel gruba ayrılır. Atomik Spektroskopi, elektronların bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeylerine geçişlerini içerir. Diğer temel spektroskopi ise Moleküler Spektroskopidir. Moleküler spektroskopide elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasında da geçişler olur. Enerji seviyesindeki geçişler sırasında molekülün toplam enerjisi, "$E_{toplam} = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme}$" şeklinde verilir. Bu açıdan moleküllerin spektrumları atomların spektrumlarına oranla daha fazla karmaşıktır. Kesikli enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı, atom veya molekülü uyarmak için dışarıdan madde üzerine gönderilen ve madde tarafından soğrulan elektromanyetik radyasyonunun hν enerjisi ile bağlantılıdır. Aradaki bu ilişki, Planck yasasına göre:

$$\Delta E = h\nu \tag{2.1}$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada h Planck sabiti, ν ise madde üzerine gönderilen elektromanyetik radyasyonun frekansıdır. Planck yasasına göre, numune üzerine gelen enerjinin büyüklüğü, atom veya molekülün kesikli enerji düzeyleri arasındaki farka eşit olduğu anda düşük enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçiş olur. Buna rezonans geçişi denir. Geleneksel spektrometrelerin çoğunda numune üzerine gelen elektromanyetik dalganın ν frekansı değiştirilerek geçiş sağlanır.

Elektromanyetik alan bölgeleri denilince gözümüzün önüne öncelikle bir elektromanyetik spektrum getirmeliyiz. Elektromanyetik alan bölgeleri frekans değerlerine göre, Radyo-Frekans Bölgesi (10^4 Hz) – Mikrodalga Bölgesi (10^8 Hz) – Kırmızıaltı Bölgesi (10^{12} Hz) – Görünür Bölge (10^{15} Hz) – Morötesi Bölge (10^{16} Hz) – X-Işınları Bölgesi (10^{18} Hz) – Gama Işınları Bölgesi (10^{20} Hz), şeklinde sıralanır. Şimdi kısaca bu bölgeleri inceleyelim.

Radyo Frekans Bölgesi: Çekirdek içinde bulunan proton yüklü parçacıklardan biridir ve aynı zamanda bir spine sahiptir. Dolayısıyla da bir manyetik dipol momente sahiptir. Bu bölgede uygun frekansta, elektromanyetik dalganın manyetik alanı ile manyetik dipol moment etkileşmesi olur. Bu etkileşme sonunda da spinin işareti değişir. Bu değişime bağlı olarakta enerjide meydana gelen değişim incelenir. Bu bölgede Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopi dalı çalışmaktadır.

Mikrodalga Bölge: Moleküler dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgeye düşmektedir. Moleküllerin dönmeleri düzenlidir ve bir elektrik alan oluşturur. Oluşan bu elektrik alan ile gelen elektromanyetik dalganın elektrik alanı etkileşir. Bu etkileşme sonunda elektron spininin yönelim değiştirmesiyle birlikte enerji değişimi olur. Bu enerji değişiminin incelenmesi bu bölgede gözlenir. Bu bölgede Elektron Spin Rezonans spektroskopi dalı çalışmaktadır.

Kırmızıaltı Bölge: Bu bölge moleküler titreşimin olduğu ve dolayısıyla da titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin olduğu bölgedir. Eğer molekülün titreşimi sırasında dipol moment değişimi (molekülün ana eksenine paralel veya dik) yoksa bu durum titreşim enerji enerji seviyeleri arasında bir geçiş olmayacağı şeklinde de yorumlanabilir. Bu durumda ise bu bölgede çalışan Infrared ve Raman Spektroskopilerinde henhangi bir spektrum gözlenmez.

Görünür ve Morötesi Bölge: Atom veya moleküllerdeki en dış kabukta yer alan elektronların uyarılması sonucu ortaya çıkan elektronik geçişler bu bölgelerde gözlenir.

X-Işınları Bölgesi: Atom veya molekülde iç kabukta yer alan elektronların koparılması ve oluşan bu boşluğun ise üst tabakadaki elektronla doldurulması sonucu bu iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit foton yayınlanır. Bu ışımalar, bu bölgede gözlenir.

Gama Işınları Bölgesi: Çekirdek içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler sırasında yayınlanan fotonlar bu bölgeye düşmektedir.

2.1. EPR Spektroskopik Yöntemi

EPR spektroskopi yöntemi ilk olarak 1944 yılında Kazan Üniversitesinden Evgeny K. Zavoisky tarafından, paramanyetik metal tuzların elektromanyetik enerjiyi soğurmasını incelemede kullanılmıştır (Zavoisky, 1945). Biyolojik alanda bu yöntemin kullanımının ilk öncülüğünü 1958 yılında Rusya'dan L. A. Blumenfeld ve A. E. Kalmanson yapmıştır (Blumenfeld ve ark., 1958). Bu çalışmalarda, proteinler üzerinde iyonlaştırıcı radyasyonun serbest radikal oluşturma mekanizmalarını EPR yöntemini kullanarak incelemişlerdir. EPR spektroskopik yöntemi kullanılarak incelenen tüm numunelerin genel özelliği yapının net bir manyetik momente sahip olmasıdır.

2.2. Elektron Manyetik Momenti

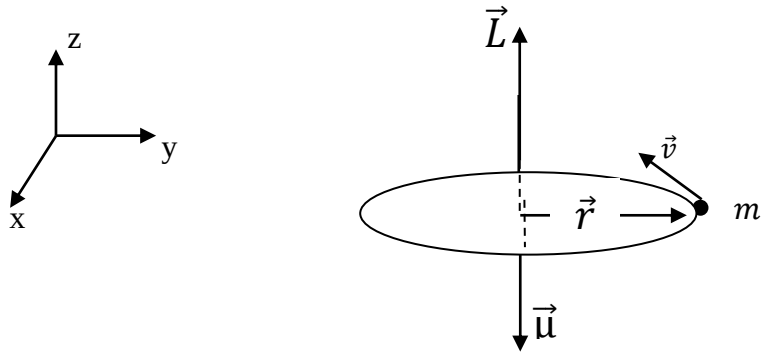
Klasik fizikte açısal momentum, sürekli değerler alabilen, yönü paçacığın dönme düzlemine dik olan ve ölçülebilen bir büyüklük olarak tanımlanmaktadır. Kuantum mekaniğinde ise açısal momentum ifadesi, ancak kuantumlu değerler alabilen vektörel bir büyüklük olarak tanımlanmaktadır. Göreceli olmayan bir hızla xy-düzleminde dönen bir parçacık için klasik açısal momentum,

$$\overrightarrow{L_z} = \overrightarrow{r_0} x\, m\vec{v} = mvr_0\hat{n} \tag{2.2}$$

biçiminde tanımlanır. Burada m parçacığın kütlesi, v çizgisel hızı ve r_0 ise dönme yarıçapıdır. Yörüngede dolanan parçacığın (elektron) bir q=(-e) elektrik yükü varsa, bu durumda parçacık yörüngede CGS biriminde

$$I = \frac{qv}{2\pi r_0} = \frac{(-e)v}{2\pi r_0} \tag{2.3}$$

büyüklüğünde bir akım oluşturur. Oluşan bu akımdan dolayı dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik dipol moment oluşur. Bu durum Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Akım ilmeğinde oluşan manyetik dipol momenti ve yörünge açısal momentum.

$q(-e)$ elektrik yüküne sahip m kütleli parçacık, xy-düzleminde yüzey alanı $\vec{A}$ olan bir yörüngede hareket ettiği düşünüldüğünde, z-doğrultusunda bir manyetik dipol moment oluşur. Oluşan manyetik dipol moment ve büyüklüğü,

$$\overrightarrow{\mu_z} = \frac{\vec{I}x\,\vec{A}}{c}$$

$$\mu_z = \frac{-ev}{2\pi r_0 c}\pi r_0^2 = \frac{-evr_0}{2c} \tag{2.4}$$

olur. Burada c, ışık hızıdır. Denk. (2.4) ün pay ve paydası m ile çarpılıp bölünürse

$$\mu_z = \frac{-emvr_0^2}{2mc} = \frac{-e}{2mc} L_z \qquad (2.5)$$

denklemi bulunur. Bohr magnetonun $\beta = \frac{(-e)\hbar}{2mc}$ tanımı göz önünde tutularak, Denklem (2.5)

$$\mu_z = g_l \beta \frac{L_z}{\hbar} \qquad (2.6)$$

biçiminde yazılır. Burada denklem MKSA birim sisteminde yazıldığı için "c" ışık hızı yazılmadı. Açısal momentum kuantumlu bir büyüklüktür ve z bileşeninin büyüklüğü $m_l\hbar$'dır. Burada m_l yörüngesel açısal momentum kuantum sayısıdır ve $+l$'den $-l$'ye kadar değerler alır. Açısal momentumun z-bileşeninin büyüklüğü Denk. (2.6) da yerine yazılırsa,

$$\mu_z = g_l \beta \frac{m_l \hbar}{\hbar} = g_l \beta m_l \;\; ; \;\; g_l \equiv 1 \qquad (2.7)$$

denklemi elde edilir. Burada g_l, g faktörü veya elektronun yörüngesine ait yarılma faktörü olarak adlandırılır.

Elektronlar, bir atomun çekirdeği etrafında dolanım hareketi yaparken aynı zamanda kendi iç özelliklerinden kaynaklanan spin hareketi yapar. Dolayısıyla da elektronlar yörüngesel açısal momentumun yanı sıra spin açısal momentumuna da sahiptirler. Yörüngesel dipol moment tanımından yararlanarak ve spin kuantum sayısı $s = \frac{1}{2}$ olarak alınarak, spin açısal momentumun z-bileşeninin büyüklüğü benzer şekilde

$$S_z = m_s \hbar \qquad (2.8)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada m_s spin kuantum sayısıdır ve $-s$'den $+s$'ye kadar toplam $(2s+1)$ tane değer alır. $\vec{S}$ spin açısal momentumu vektörü S_x, S_y, S_z bileşenlerine sahiptir. Olay kuantum mekaniksel olarak düşünüldüğünde, $\vec{S}$ spin açısal momentum vektörünün büyüklüğü

$$|\vec{S}| = \frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1)} \tag{2.9}$$

şeklinde ifade edilir. Hesinberg belirsizlik ilkesi gereği, büyüklüğü bilinen $\vec{S}$ spin açısal momentum vektörünün S_x, S_y, S_z bileşenlerinden yalnızca bir bileşeni tam olarak hesaplanabilir. Bu bileşende z-yönünde seçilir ve kuantum mekaniksel hesaplamalarda genellikle manyetik alanda bu doğrultusunda seçilir. Spin açısal momentum ile spin manyetik dipol momenti arasındaki bağlantı, spin açısal momentumun z-bileşenini kullanarak,

$$\mu_z = -g_s \frac{e\hbar}{2mc}\frac{S_z}{\hbar} = -g_s\beta\, m_s \;\; ; \; g_s \cong 2{,}0023 \tag{2.10}$$

şeklinde ifade edilebilir. Şu ana kadar yazdığımız spin manyetik moment ifadesinden yararlanarak çekirdek ve elektron için spin manyetik dipol moment ifadelerini genel olarak,

$$\overrightarrow{\mu_N} = g_N \frac{e\hbar}{2m_p c}\frac{\vec{I}}{\hbar} = g\beta_N \frac{\overrightarrow{I}}{\hbar} \tag{2.11}$$

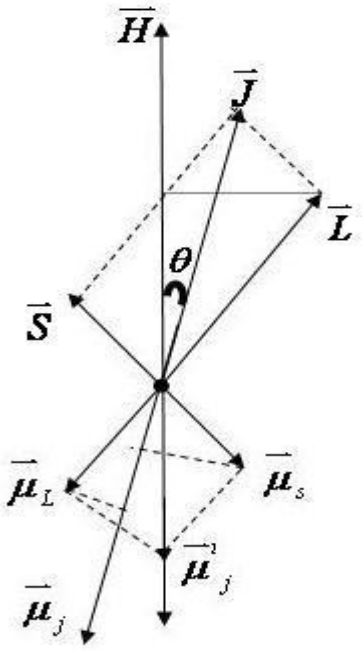
$$\overrightarrow{\mu_S} = -g_s \frac{e\hbar}{2m_p c}\frac{\vec{S}}{\hbar} = -g_s\beta \frac{\overrightarrow{S}}{\hbar} \tag{2.12}$$

biçiminde ifade edilebiliriz. Burada $\vec{S}$ elektronun spin açısal momentum vektörü, $\overrightarrow{I}$ ise çekirdeğin spin açısal momentum vektörü; g_N çekirdeğin, g_s ise elektronun

spinine ait yarılma faktörü; β_N çekirdeğin, β ise elektronun Bohr magnetonudur ve büyüklükleri $\beta_e = 9{,}27\frac{10^{-21}erg}{G}$, $\beta_N = 5{,}05095\frac{10^{-24}erg}{G}$, tur. Spin ve yörünge manyetik dipol momentlerin, yapı içindeki dizilişlerine ve çiftlenimlerine göre madde farklı manyetik özellikler kazanmaktadır. Madde, sahip olduğu manyetik özelliklerine göre ferromanyetik, paramanyetik, diamanyetik olarak adlandırılmaktadır. Elektronlar bağlı, yarı bağlı ve serbest elektronlar olmak üzere üç durumda bulunurlar. EPR'de spin manyetik dipol momente sahip olan elektronlar, bağlı ya da yarı bağlı elektronlardır. Manyetik dipol moment, $\vec{H}$ şiddetinde bir manyetik alan içine konulduğunda, küçük bir mıknatıs çubuğu gibi davranır ve dipol moment ile manyetik alanın etkileşmesi sonucu dipol momente

$$E = -\vec{\mu}.\vec{H} \quad = -\mu H cos\theta \tag{2.13}$$

büyüklüğünde bir enerji aktarımı olur. Bu dipol moment, uygulanan sabit manyetik alan çevresinde bir presesyon hareketi yapar. $\vec{H}$ manyetik alan vektörü ile dipol momentler arasındaki etkileşim Şekil 2.2 de görülmektedir.



Şekil 2.2. Manyetik dipol momentler ile manyetik alan arasındaki etkileşim.

Ferromanyetik maddeler, zayıf manyetik alan içinde bile birbirine ve uygulanan manyetik alana paralel olarak yönelmeye çalışan spin manyetik dipol momentlere sahiptir. Bu manyetik momentler bir kez paralel hale geldiler mi dış manyetik alan etkisi ortadan kalksa bile konumlarını yani mıknatıslanmış hallerini değiştirmezler. Bu maddeler mıknatıs tarafından kuvvetli bir şekilde çekilirler. Bu tür maddeler belirli bir sıcaklık üzerinde tekrar diamanyetik hale geçerler.

Paramanyetik maddeler net bir spin manyetik dipol momente sahip maddelerdir. Manyetik dipoller, uygulanan manyetik alan etkisinde manyetik alan ile aynı yönelime sahip olursa, bu durum maddenin manyetik alınganlığına pozitif katkı sağlar. Bu katkının oranı, oda sıcaklığında 10^{-4} den 10^{-3} e kadar değişmektedir. Manyetik momentlerin, manyetik alan yönüne yönelmesi durumunda, sisteme manyetik alan tarafından aktarılan pozitif enerji azalır (Van der Ziel, 1968).

Diamanyetik maddelerin net bir manyetik momenti yoktur. Bu tür maddeler bir manyetik alana maruz kaldıklarında, uygulanan manyetik alan madde içindeki elektronları uyararak bunların manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapmasına neden olur. Uyarılmış bu elektronların yapmış oldukları hareket sonucunda negatif işaretli bir yörüngesel manyetik dipol moment oluşur. Bu negatif işareti, manyetik dipol moment ile uygulanan manyetik alanın ters yönlü olduğunu gösterir. Oluşmuş olan manyetik dipol momentin negatif işaretli oluşu, Lenz kanunu ile açıklanabilir. Bu maddelerin devamlı bir manyetik momenti yoktur ve kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe itilirler (Van der Ziel, 1968).

Bilindiği üzere elektron hem bir çekirdek etrafında dolanırken hem de kendi ekseni etrafında dönmektedir. Bu durumda ise elektronun net manyetik moment ifadesinden bahsedilebilir. Elektronun spin manyetik moment vektörü ile yörünge manyetik moment vektörlerinin toplamı, elektronun net manyetik momentini verir ve $\vec{\mu}_j$ ile gösterilir. Toplam açısal momentum vektörü ise $\vec{J}$ ile verilir ve

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{2.14}$$

şeklinde tanımlanır. Elektronun net manyetik momenti ise

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \tag{2.15}$$

$$\vec{\mu}_j = -g_j \beta \frac{\vec{J}}{\hbar}$$

$$\left|\vec{\mu}_j\right| = -g_j \beta \sqrt{j(j+1)} \qquad (2.16)$$

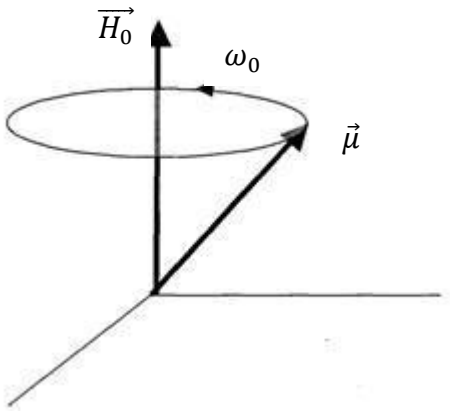
şeklinde ifade edilir. Burada j, toplam açısal momentum kuantum sayısını ifade eder ve

$$|l - s| \leq j \leq |l + s| \qquad (2.17)$$

aralığında değerler alır. Burada l, yörünge açısal kuantum sayısı; s ise spin kuantum sayısıdır.

2.3. Manyetik Rezonans Kuramı

Manyetik rezonans, manyetik momentleri ve açısal momentumu olan sistemlerin manyetik alan içine konulması sonucu gerçekleşen bir olaydır. Çiftlenmemiş elektron spinine sahip olan bir paramanyetik örnek, sabit bir manyetik alan içine konulduğunda, Şekil 2.3 te görüldüğü gibi, manyetik momentler malzemeye özgün bir karakteristikle sabit manyetik alan etrafında, $\omega_0 (= \gamma H_0)$ Larmor frekansıyla presesyon hareketi yaparak dolanmaya başlar. Burada γ $\left(= \frac{-e}{2m_e c}\right)$, jiromanyetik oran olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. Manyetik momentin sabit manyetik alan etrafındaki presesyon hareketi

Serbest bir elektron, z-yönünde yönelmiş H_z büyüklüğünde statik bir manyetik alan içine konulduğunda, sahip olacağı enerji değerleri Denklem 2.13 ten

$$E_{m_s} = g\beta\vec{H}_z\frac{\vec{S}_z}{\hbar} = g\beta H_z m_s \qquad (2.18)$$

şeklinde elde edilir. $m_s = \pm\frac{1}{2}$ olduğundan, Denklem (2.18)

$$E_{+\frac{1}{2}} = \left(+\frac{1}{2}\right)g\beta H_z \qquad (2.19)$$

$$E_{-\frac{1}{2}} = \left(-\frac{1}{2}\right)g\beta H_z \qquad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Böyle bir sisteme dışarıdan, iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkına $(\Delta E_{m_s} = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g\beta H_z = h\nu)$ eşit bir büyüklükte bir enerji gönderildiğinde, enerji soğrulması gerçekleşir ve kesikli enerji seviyeleri arasında manyetik moment geçişleri meydana gelir. Fakat seviyeler arasında izinli geçişlerin olması için geçişlerin $\Delta m_s = \mp 1,\ \Delta m_I = 0$ seçim kuralını sağlaması gerekir. Burada m_s elektron spin kuantum sayısı, m_I ise çekirdek spin kuantum sayısıdır. Enerji düzeylerindeki yarılma ancak elektron sıfırdan farklı toplam açısal momentuma sahip olduğu bir durumda gerçekleşir. Serbest bir elektron için $g = 2{,}0023$ olup, $\nu = 9{,}4\ GHz$ frekanslı bir mikrodalga için EPR rezonans geçişi 3354 G' ta gerçekleşir (Atherton, 1973; Wertz and Bolton, 1973).

2.4. Hamiltoniyen

Klasik mekanik'te ölçülebilir herbir parametre kuantum mekaniğinde operatörler ile ifade edilir. Sistemin enerjisi ile ilgili operatörler Hamiltoniyen olarak adalandırılır. Hamiltoniyen kinetik ve potansiyel enerjilerle ilgili işlemler içerir. Hamiltoniyeninin birçok terimi olmasına rağmen, EPR çalışmalarında genelde aşağıdaki ifadede yer alan son dört terim göz önüne alınmaktadır.

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\frac{h^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) + g_e\,\beta_e\vec{H}\,.\,\vec{S} - g_n\beta_n\vec{H}.\vec{I} + a\,\vec{S}\,.\,\vec{I} + \xi(\vec{r})\vec{S}\,.\,\vec{L} \qquad (2.21)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada ilk birinci terim kinetik enerjiyi, ikinci terim potansiyel enerji terimini ifade etmektedir. Ayrıca a, aşırı ince yapı, ξ ise ince yapı sabitini ifade eder. Anizotropik etkileşmelerde, manyetik alan içine konulan numune belli açılarla kendi ekseni etrafında döndürüldüğünde yapı içinde bulunan paramanyetik merkezlerin manyetik alan ile etkileşimi farklı olur. Bunun neticesinde ise EPR spektrumunda açı değiştikçe görülen çizgilerin şekli ve sayısı değişir. İsotropik etkileşmelerde ise EPR spektrumunda görülen çizgilerin şekli ve sayısı numunenin manyetik alandaki yöneliminden bağımsızdır. Eğer yapıda Anizotropi varsa, Denk. (2.21) deki spin hamiltonyen ifadesi, tensör çarpımı formunda

$$\widehat{\mathcal{H}} = \beta_e\,\vec{H}\bar{\bar{g}}_e\,\vec{S} - \beta_n\,\vec{H}\bar{\bar{g}}_n\,\vec{I} + \vec{S}\,\bar{\bar{A}}\,\vec{I} + \xi(\vec{r})\vec{S}\,\vec{L} + \cdots \qquad (2.22)$$

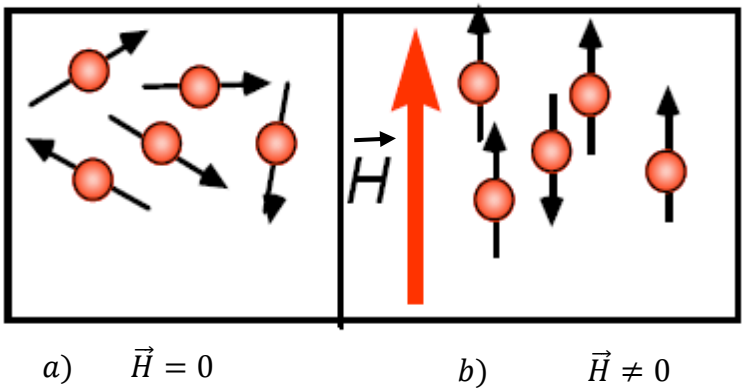
şeklinde yazılır. Denklem (2.21) de ifade edilen spin Hamiltoniyen terimleri sırasıyla,

$g_e\,\beta_e\vec{H}.\vec{S}$: Elektron Zeeman yarılma terimini,
$g_n\beta_n\vec{H}.\vec{I}$: Çekirdek Zeeman yarılma terimini,
$a\,\vec{S}.\vec{I}$: Aşırı ince yapı yarılma terimini,
$\xi(\vec{r})\vec{S}.\vec{L}$: İnce yapı yarılma terimini

ifade eder.

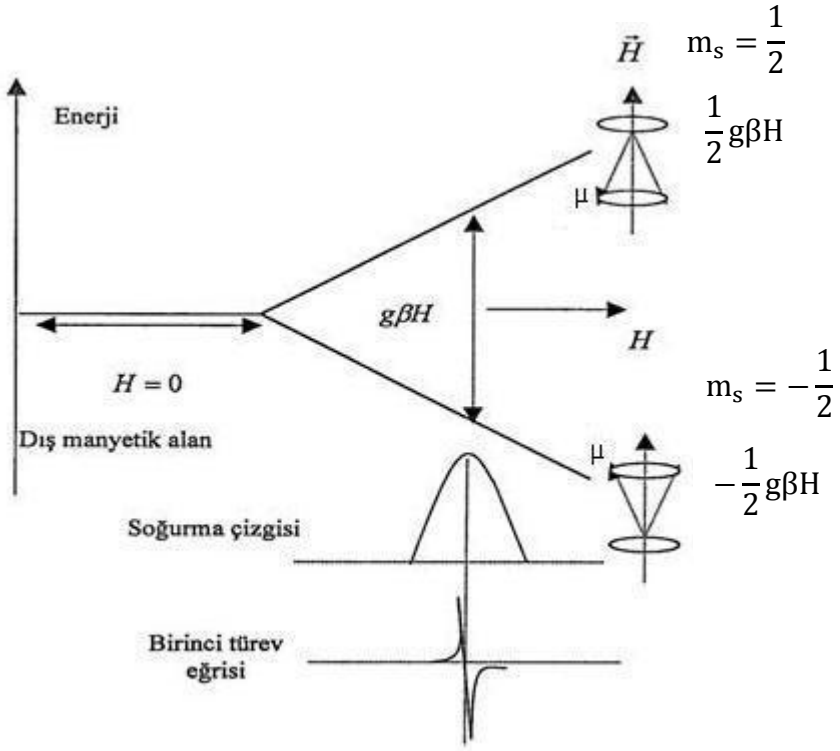
2.5. Zeeman Olayı

Manyetik alanın yokluğunda, elektronların spin manyetik momentleri rastgele yönelmiştir. Fakat bir dış manyetik alan uygulandığında, elektronların manyetik momentleri manyetik alan doğrultusunda, manyetik alana paralel veya anti paralel yönelmeye başlarlar. Bu durum, Şekil 2.4 de görülmektedir.



Şekil 2.4. Manyetik dipol momentlerin manyetik alana göre yönelimleri.

Numune, sabit bir manyetik alan içine konulduğu zaman, çiftlenmemiş elektronların (Şekil 2.4a) bu sabit manyetik alan ile etkileşmesi sonucu, atomun enerji seviyesi Denklem (2.19) ve (2.20) de görüldüğü gibi ikiye yarılır. Meydana gelen bu yarılma, Şekil 2.5 de görülmektedir.



Şekil 2.5. Serbest elektron için Zeeman yarılması.

Enerji seviyelerindeki bu yarılmalara Zeeman yarılmaları denir. Eğer manyetik alan elektronun hem yörünge manyetik momenti ile hem de spin manyetik momenti ile etkileşirse enerji seviyelerinde ilave (ekstra) yarılmalar gözlenir. Bu olaya Anormal Zeeman olayı denir.

Zeeman terimleri ikiye ayrılır. Atomun içine konulduğu manyetik alan ile çiftlenmemiş elektronun yörünge veya spin manyetik momentinin etkileşmesi olayına elektron Zeeman olayı ve bu yarılmaya elektron Zeeman yarılması denir. Eğer manyetik alan ile atomun çekirdek spin manyetik momenti etkileşirse bu olaya da çekirdek Zeeman olayı ve bu yarılmaya da çekirdek Zeeman yarılması denir.

Zeeman yarılması sonucu oluşan enerji seviyelerindeki elektron spinlerinin sayısı Boltzman dağılımı ile

$$\frac{n_{-\frac{1}{2}}}{n_{\frac{1}{2}}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{g\beta H}{kT}} \tag{2.23}$$

biçiminde verilir. Burada $n_{-\frac{1}{2}}$ düşük enerji seviyesindeki, $n_{\frac{1}{2}}$ ise yüksek enerji seviyesinde bulunan elektronların sayısını verir.

2.6. g- Lande Faktörü

Spektroskopik yarılma faktörü g, EPR çalışmalarında önemli bir parametredir. Farklı çevrelerde bulunan serbest elektronların g faktörü, çok az da olsa farklıdır. Bunun sonucu olarak da, EPR sinyalleri, spektrumda farklı manyetik alan bölgelerinde görülür. Bir elektronun serbest olması demek, atom içinde bulunan diğer kristal yapılar tarafından oluşturulan alanlardan etkilenmemesi demektir. Böyle bir ortam içerisinde spin ve yörüngesel açısal momentum ve toplam açısal momentum arasında bir bağlantı oluşur. Bu oluşum Russell-Saunders olarak adlandırılır. Bu durum göz önüne alınırsa, i elektronları üzerinden, toplam spin açısal momentum,

$$\vec{S} = \sum_{i} \vec{S}_i \tag{2.24}$$

biçiminde, toplam yörüngesel momentum,

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \tag{2.25}$$

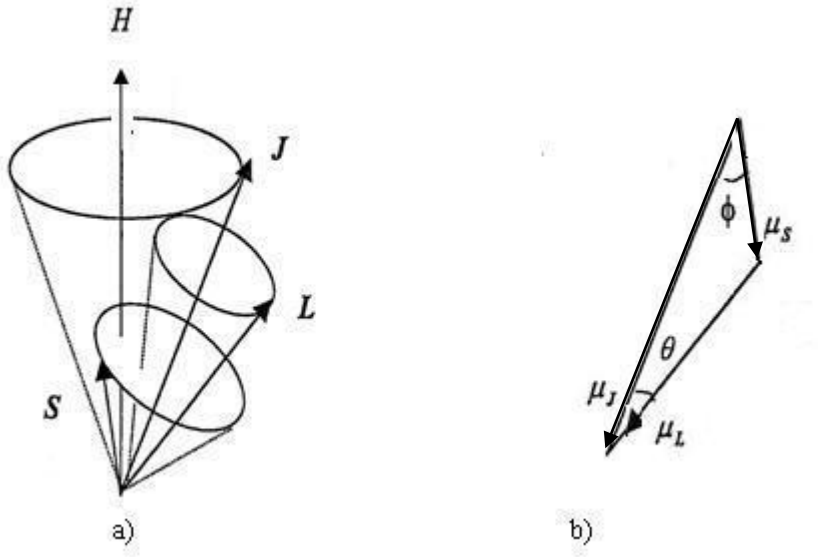
ve toplam açısal momentum ise

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{2.26}$$

olur. Dolayısıyla da serbest elektron için net manyetik momenti

$$\mu_j = \mu_L \cos(\vec{L},\vec{J}) + \mu_S \cos(\vec{S},\vec{J}) \tag{2.27}$$

biçiminde ifade edebiliriz. Burada $(\vec{L},\vec{J})$, $\vec{L}$ ile $\vec{J}$ arasındaki açı, $(\vec{S},\vec{J})$ ise $\vec{S}$ ile $\vec{J}$ arasındaki açıyı ifade etmektedir. $\vec{S}$, $\vec{L}$ ve $\vec{J}$ arasındaki bu ilişki Şekil 2.6 da görülmektedir.



Şekil 2.6. $\vec{H}$ manyetik alanı içindeki serbest bir elektronun (a) spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri, (b) momentum vektörlerine karşılık gelen manyetik moment vektörleri.

Yörüngesel açısal manyetik momenti $\mu_L = -g_L\beta L; (g_L = 1)$, spin manyetik momenti $\mu_S = -g_S\beta S\,; (g_S = 2)$ ve toplam açısal manyetik moment $\mu_J = -g_J\beta J$ olmak üzere, bu ifadeleri Denklem (2.27) de yerine yazarsak,

$$g_j.\vec{J} = \vec{L}\cos(\vec{L},\vec{J}) + 2\vec{S}\cos(\vec{S},\vec{J}) \tag{2.28}$$

elde edilir. Burada

$$\cos(\vec{L},\vec{J}) = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2LJ}$$
$$\cos(\vec{S},\vec{J}) = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2SJ}$$

$$S^2 = s(s+1)$$
$$L^2 = l(l+1)$$
$$J^2 = j(j+1)$$

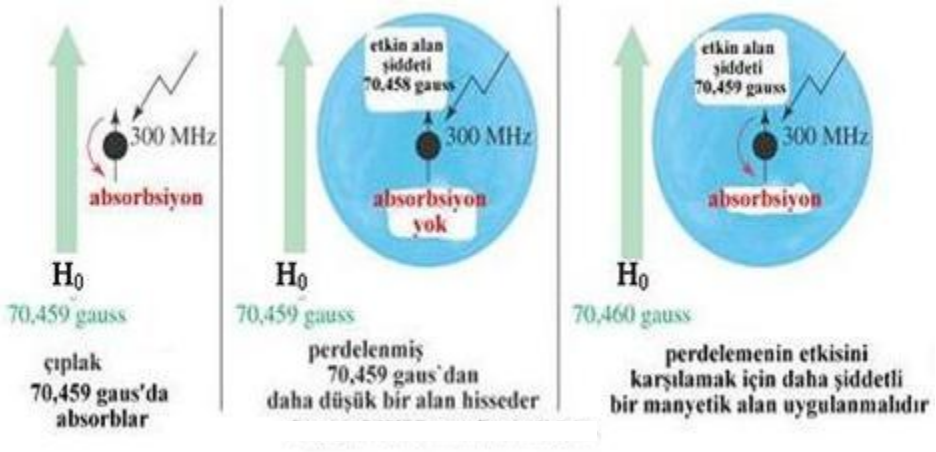
ifadeleri, Denklem (2.28) de yerine yazılırsa

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{2.29}$$

bağıntısı elde edilir (Wertz ve Bolton, 1973; Atherton, 1973). g- faktörünün değeri yalnızca izotropik sistemlerde manyetik alanın yöneliminden bağımsızdır. Anizotropik sistemlerde ise g, kristalin manyetik alana göre yönelimlerinde farklı değerler alır.

Yapı içerisinde, çiftlenmemiş elektronların çevreleri, atom çekirdekleri tarafından sarılmış durumdadır. Çekirdekler, sahip oldukları çekirdek spin manyetik momentinden dolayı elektron üzerinde bir manyetik alan oluştururlar. Oluşan bu

lokal manyetik alan, dışarıdan numune üzerine gelen manyetik alan şiddetini azaltacak yöndedir. Bu durumda, çiftlenmemiş elektron üzerine gelen manyetik alan şiddeti doğal olarak azalmış olur. Bu olaya, manyetik perdeleme denir. Bu durum, Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Elektronun, atomun çekirdeğinin sahip olduğu manyetik alanlar tarafından manyetik olarak perdelenmesi.

Numune üzerine, sistemin sahip olduğu kesikli enerji seviyeleri arasındaki farka eşit büyüklükte bir $h\nu$ enerjisi geldiğinde, sistem bu enerjiyi soğurur ve atomun enerji seviyeleri arasında manyetik moment geçişleri meydana gelir. Bu durum,

$$h\nu = \Delta E = g\beta H \tag{2.30}$$

eşitliği ile verilir. g-faktörü, 2.30 eşitliği kullanılarak, genel olarak,

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \tag{2.31}$$

biçiminde yazılır. Serbest elektronların g-değerleri 2,0023'tür. Bağlı çiftlenmemiş elektronların g-değeri ile serbest elektronların g-değeri birbirinden farklıdır.

Eğer sistem anizotropik davranış gösteriyorsa, bu durumda anizotropik g-faktöründen yani g-tensöründen bahsedilebilir. Anizotropik durumda, g-tensörünün bileşenlerinin, birbirleri ile olan ilişkileri sayesinde, numunenin hangi simetriye sahip olduğu tespit edilebilir. Örneğin, $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ ise Eksensel Simetriye; $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ ise Kübik veya Tetrahedral Simetriye; $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ durumunda ise molekülün hiçbir simetriye sahip olmadığı Ortorombik veya rombik simetriye sahip olduğu söylenebilir.

Eğer numune içindeki radikal oldukça hızlı ve çok serbest hareket ediyorsa sadece ortalama g-faktörü gözlemlenir. Böyle sistemler ortorombik simetriye sahiptir ve gözlemlenen ortalama g-faktörü,

$$g_{ort} = [\frac{g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2}{3}]^{\frac{1}{2}} \tag{2.32}$$

biçiminde yazılır. Eksensel simetriye sahip sistemlerde ise g_{ort},

$$g_{ort} = [\frac{g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2}{3}]^{\frac{1}{2}} \tag{2.33}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $g_{\perp}$, simetri eksenine dik g bileşenini; $g_{\parallel}$ ise simetri eksenine paralel bileşeni temsil etmektedir (Ikeya, 1993). EPR çalışmalarında simetri ekseni sabit manyetik alan doğrultusunda seçilir.

2.7. Aşırı İnce Yapı

g-değeri önemli bir parametredir ve ölçülmesi bize yapı hakkında faydalı bilgiler verir fakat bu bilgiler molekülü aydınlatmak için yeterli değildir. Aşırı ince yapı etkileşmeleri ise bizlere yapı hakkında daha fazla bilgi sunmaktadır.

Aşırı ince yapı etkileşmeleri genel olarak iki sınıfta toplanır. Bunlar Dipolar Aşırı İnce Yapı etkileşmeleri ve Fermi Kontakt Aşırı İnce Yapı etkileşmeleri olarak adlandırılır. İsotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmeleri olarak da adlandırılan Fermi Kontakt Aşırı İnce Yapı etkileşmeleri, çekirdekteki elektron yoğunluğu ile orantılıdır. Bu etkileşme, kristal veya molekülün ekseni ile uygulanan manyetik alan

arasındaki açıya bağlı değildir. Elektronun çekirdek etrafında küresel bir yörüngede (yani s-orbitalinde) dolandığını düşünürsek, bu elektronun çekirdek üzerinde herhangi bir noktada bulunma olasılığı, elektronun dalga fonksiyonu büyüklüğünün karesi ile orantılıdır. Bu durum, $|\psi(0)|^2$ şeklinde ifade edilir. *s*-orbitallerinde dolanan elektron magnetik momentleri izotropik özellikler sergiler. Bu durumda izotropik spin hamiltoniyen operatör ifadesi

$$\widehat{H}_{izotropik} = \left(\frac{8\pi}{3}\right) g_e g_N \beta_e \beta_N |\Psi(0)|^2 \hat{S}\,\widehat{I} \tag{2.34}$$

biçiminde yazılabilir. Daha genel halde ise

$$\widehat{H}_{izotropik} = A_s \hat{S}\,\hat{I} \tag{2.35}$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.34) ile (2.35) i karşılaştırdığımızda aşırı ince yapı terimine karşılık gelen izotropik katkının

$$A_s = \left(\frac{8\pi}{3}\right) g_e g_N \beta_e \beta_N |\Psi(0)|^2 \tag{2.36}$$

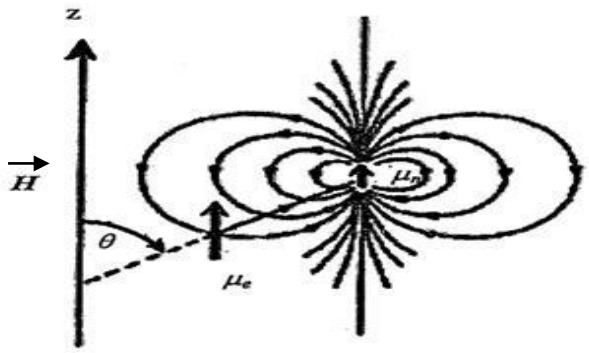
olduğu görülecektir. Fermi kontakt veya izotropik etkileşmelerde, enerji ifadesi

$$E_{iso} = \frac{8\pi}{3}\,|\psi(0)|^2 \mu_e \mu_N \tag{2.37}$$

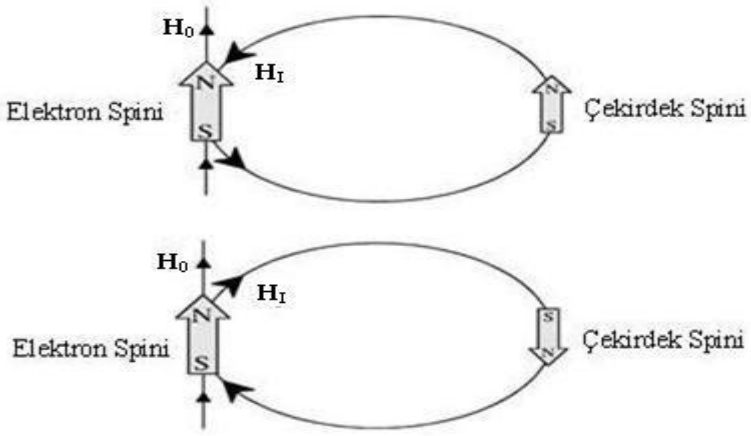
şeklindedir. *s*-orbitali, çekirdek etrafında küresel bir simetriye sahip olduğundan dolayı, elektronun çekirdek üzerinde herhangi bir yerde bulunma olasılığı hesaplanabilir. Fakat *p*-orbitalleri çekirdek çevresinde küresel bir simetri göstermediği için elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığı sıfırdır. Örneklerin sahip olduğu $|\psi(0)|^2$ parametresi farklı değerlerde olduğundan dolayı bu numunelerden alınan EPR spektrumlarındaki çizgiler farklı yerlerde ortaya çıkacaktır. $|\psi(0)|^2$ parametresinin, her bir molekülde farklı olmasının nedeni ise moleküllerin sahip olduğu orbital *s*-karakterlerinin farklı olmasından

kaynaklanmaktadır. $|\psi(0)|^2$ parametresinin büyüklüğü, yüksek oranda molekülün sahip olduğu *s* orbitalinin miktarına bağlıdır (Ikeya, 1993).

Dipolar Aşırı İnce Yapı etkileşmesinde (Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi) ise bir paramanyetik merkezde, çiftlenmemiş elektrona komşu çekirdek veya çekirdek grupları, sahip oldukları manyetik dipol momentlerinden dolayı dıştan uygulanan sabit manyetik alana ek olarak bir yerel manyetik alan oluştururlar. Elektronun bu yerel manyetik alan ile etkileşmesi veya daha basit bir şekilde, çekirdek manyetik dipol momenti ile elektronun spin veya yörünge manyetik dipol momentinin etkileşmesi sonucu oluşur. Bu klasik etkileşme Şekil 2.8 ve 2.9 da görülmektedir.

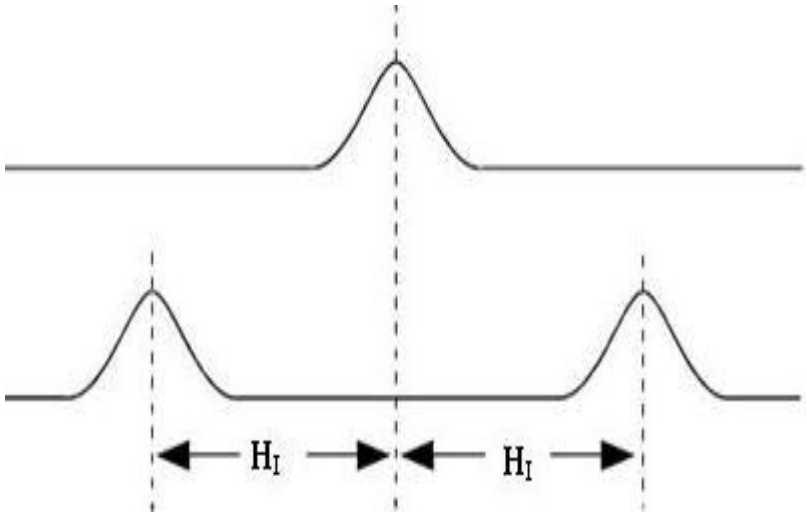


Şekil 2.8. $\vec{H}$ sabit manyetik alanında, belirli bir yönelime sahip olan $\vec{\mu}_e$ ve $\vec{\mu}_N$ manyetik dipolar momentlerinin etkileşmesi



Şekil 2.9. Çekirdeğin sahip olduğu lokal manyetik alan ile elektron arasındaki manyetik etkileşme

Şekil 2.9 da $\vec{H}_0$ elektronun içinde bulunduğu sabit manyetik alanı, $\vec{H}_I$ ise çekirdek spini tarafından oluşturulan lokal manyetik alanı temsil etmektedir. Örneğin, çekirdek spini 1/2 olan bir hidrojen atomunun oluşturacağı lokal manyetik alan, çiftlenmemiş elektron ile etkileşirse, çekirdek spin manyetik kuantum sayısının olası iki yönelime sahip bulunmasından dolayı EPR spektrometresinde Şekil 2.10 da görüldüğü gibi eşit şiddette iki EPR sinyali gözlemlenir. Eğer çiftlenmemiş elektron, birden fazla çekirdeğin lokal manyetik alanı ile etkileşirse, EPR spektrumunda gözlemlenen çizgi sayısı artar. Bazen sinyallerin bir kısmı üst üste gelir ve ekranda beklenenden daha az sayıda sinyal gözlenir hatta bazı durumlarda üst üste binmeler neticesinde yalnızca tek bir geniş sinyal gözlenir.



Şekil 2.10. Çekirdek spin magnetinin manyetik alanı ile serbest elektronun etkileşmesi sonucu meydan gelen EPR sinyalindeki aşırı ince yapı yarılması

Çekirdek, spin manyetik momenti ile çiftlenmemiş elektronun spin manyetik momenti, manyetik olarak etkileşir. Bu etkileşmenin dipolar Hamiltoniyen bileşeni

$$\widehat{H}_{dipolar} = -g_e\beta_e g_n\beta_N\left(\frac{\hat{S}.\hat{I}}{r^3} - \frac{3\left(\hat{S}.\vec{r}\right)(\vec{\mu}_N\,.\vec{r})}{r^5}\right) \tag{2.38}$$

şeklinde bir hamiltoniyen operatörü ile temsil edilir (Şekil 2.7). Bu ifade daha açık bir şekilde

$$\begin{aligned}\widehat{H}_{dipolar} = -g_e\beta_e g_n\beta_N[\,&\langle\frac{r^2-3x^2}{r^5}\rangle\,\hat{S}_x\hat{I}_x + \langle\frac{r^2-3y^2}{r^5}\rangle\,\hat{S}_y\hat{I}_y + \langle\frac{r^2-3z^2}{r^5}\rangle\,\hat{S}_z\hat{I}_z\\ &-\langle\frac{3xy}{r^5}\rangle\,\left(\hat{S}_x\hat{I}_y+\hat{S}_y\hat{I}_x\right) - \langle\frac{3xz}{r^5}\rangle\,\left(\hat{S}_x\hat{I}_z+\hat{S}_z\hat{I}_x\right)\\ &-\langle\frac{3yz}{r^5}\rangle\,\left(\hat{S}_y\hat{I}_z+\hat{S}_z\hat{I}_y\right)]\end{aligned} \tag{2.39}$$

biçiminde yazılabilir. z= r cosθ özel durumu için Denklem 2.39

$$\widehat{H}_{dipolar} = g_e\beta_e g_n\beta_N\,\langle\frac{3cos^2\theta-1}{r^3}\rangle\,m_s m_I \tag{2.40a}$$

$$= g_e\beta_e g_n\beta_N\,\langle\frac{3cos^2\alpha-1}{2r^3}\rangle\,(3cos^2\theta-1)\,m_s m_I \tag{2.40b}$$

$$= \hbar A_p(3cos^2\theta-1)m_s\,m_I \tag{2.40c}$$

olur. Spin hamiltoniyen operatörünün anizotropik durumlar için genel ifadesi

$$\widehat{H}_{dipolar} = \beta\hat{S}.\bar{\bar{g}}.\vec{H} + \hat{S}.\bar{\bar{A}}.\hat{I} - g_N\beta_N\vec{H}.\hat{I} \tag{2.41}$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.40b) ile (2.40c) yi karşılaştırdığımızda A_p aşırı ince yapı sabitinin

$$A_p = \hbar g_e\beta_e g_n\beta_N\,\langle\frac{3cos^2\alpha-1}{2r^3}\rangle \tag{2.42}$$

olduğu görülür. Burada α, p-orbitalinin ekseni ile r (çekirdek ve elektron spin magnetik dipolleri arasındaki uzaklık) arasındaki açıdır. Dipolar aşırı ince yarılmaların kaynağı, *s*-tipi orbital haricindeki (*p, d, f*) orbitallerden gelen katkı ile belirlenir. Genel formda aşırı ince yapı sabiti

$$A = A_s + A_p(3cos^2\theta - 1) \tag{2.43}$$

ifadesi ile verilebilir. Burada A_s, izotropik aşırı ince yapı sabiti; A_p, anizotropik aşırı ince yapı sabitini, θ ise çekirdek spin magnetinin oluşturduğu manyetik alanın doğrultusu ile çiftlenmiş elektronun yörünge ekseni arasındaki açıyı temsil etmektedir.

3. ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS SPEKTROMETRESİ

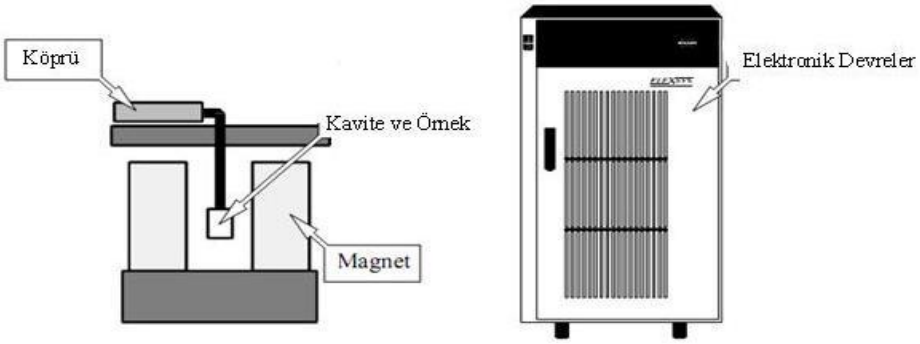
II Dünya savaşı yıllarından sonra EPR spektrometresini geliştirmek üzere yapılan araştırmalar ve çalışmaların hızlanması neticesinde şu anda günümüzde gördüğümüz spektrometreler ortaya çıkmıştır. Fakat daha mükemmel spektrometreler ortaya çıkartmak için araştırmalar bugün de devam etmektedir.

Deneysel çalışmalarımız esnasında kullandığımız, TAEK Sarayköy EPR laboratuarında bulunan EPR spektrometresi, Bruker tarafından üretilmiş bir spektrometredir. Bu cihaz Şekil 3. 1 de görülmektedir.



Şekil 3.1. TAEK Sarayköy laboratuarındaki EPR spektrometresi

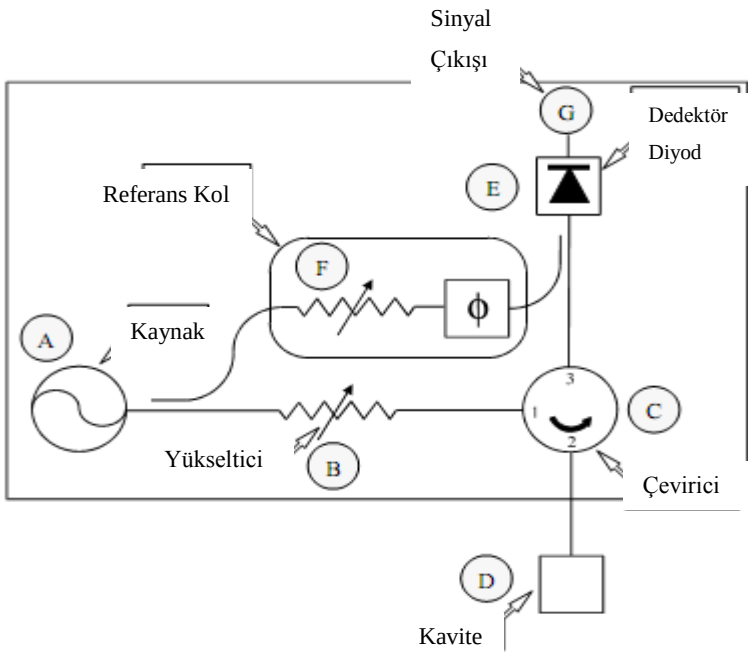
Bruker EPR spektrometresinin genel bir çizim şeması ise Şekil 3.2 de görülmektedir.



Şekil 3.2. EPR spektrometresinin genel hatları

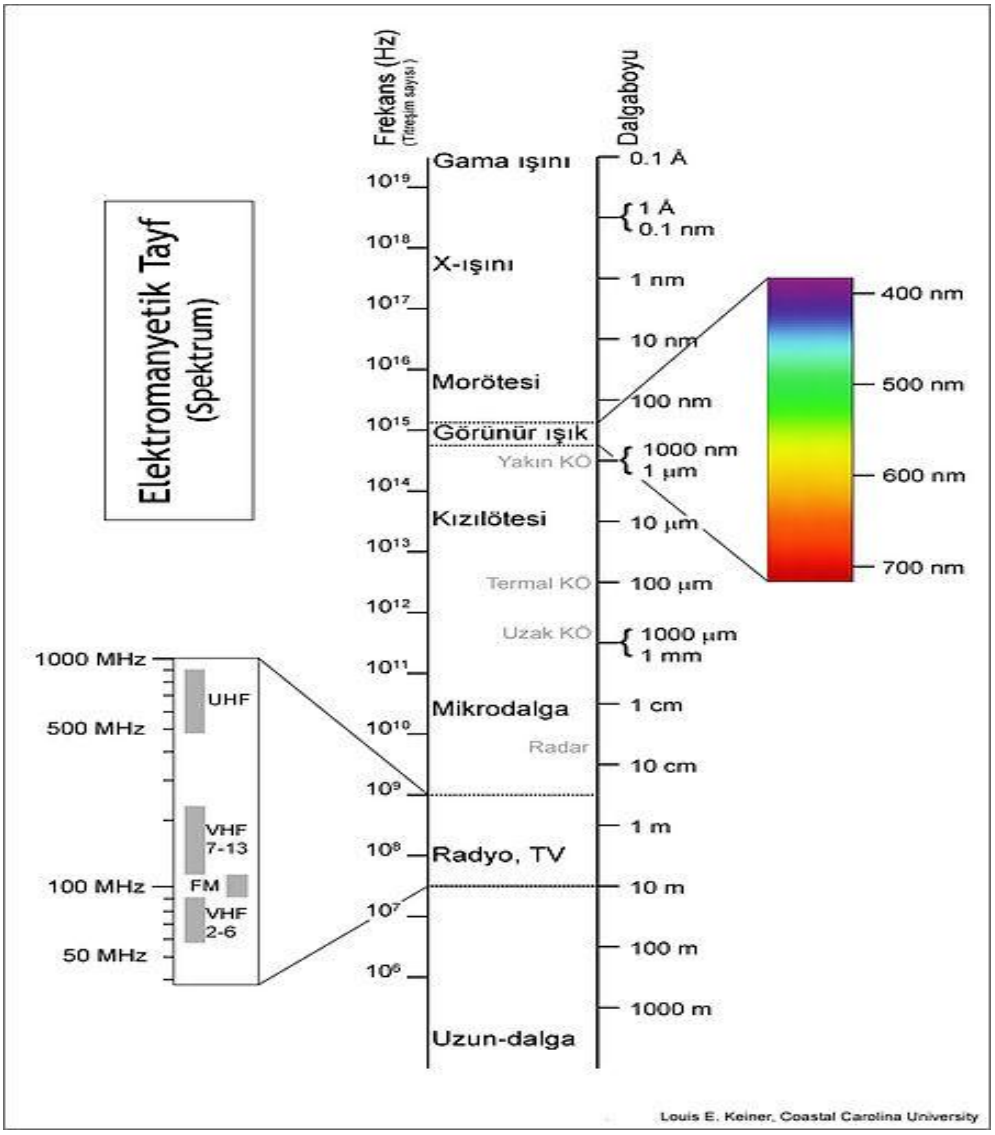
3.1. Mikrodalga Köprüsü

Mikrodalga kaynağı ve detektörün içinde bulunduğu kutu, Mikrodalga Köprüsü olarak adlandırılır. Mikrodalga köprüsünün genel diyagramı Şekil 3.3 de görülmektedir.



Şekil 3.3. Mikrodalga köprüsünün blok diyagramı

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları ile kızıl ötesi elektromanyetik dalgalar arasındaki bölümde kalırlar. Şekil 3.4'de elektromanyetik dalga spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.4. Elektromanyetik Dalga Spektrumu

Mikrodalga köprüsünde, mikrodalga kaynağının çıkış gücünü değiştirmek çok zor hatta imkânsız denilebilir. Bunun nedeni ise EPR spektrometrelerinde mikrodalga ışın kaynağı olarak KLYSTRON kullanılmasıdır. KLYSTRON çok dar bir frekans

aralığında, mikrodalga titreşimler üretebilen bir vakum tüpüdür. Birçok farklı mod da çalışabilir. Çalışma modu genellikle çok yüksek çıkış gücüne karşılık gelecek şekilde seçilir. Kavitenin enerji yoğunluğu, ışınlama olayının frekansına çok duyarlı olduğundan dolayı KLYSTRON frekansı sabittir.

Doyumdan bahsederken mikrodalga gücünü değiştirmekten söz edilir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, mikrodalganın gücü, mikrodalga kaynağından hemen sonra gelen ve mikrodalga sinyalinin genliğini zayıflatan Zayıflatıcı (Attenuator) ile değiştirilebilir.

EPR spektrometrelerinin çoğu, yansıma spektrometresi olarak adlandırılır. Bunlar, kavite içindeki örneğe gönderilen ve oradan yansıyarak gelen mikrodalganın miktarındaki değişiklikleri tespit ederler. Dolayısıyla da ölçümler esnasında biz kaviteden yansıyarak gelen mikrodalgayı ölçeriz.

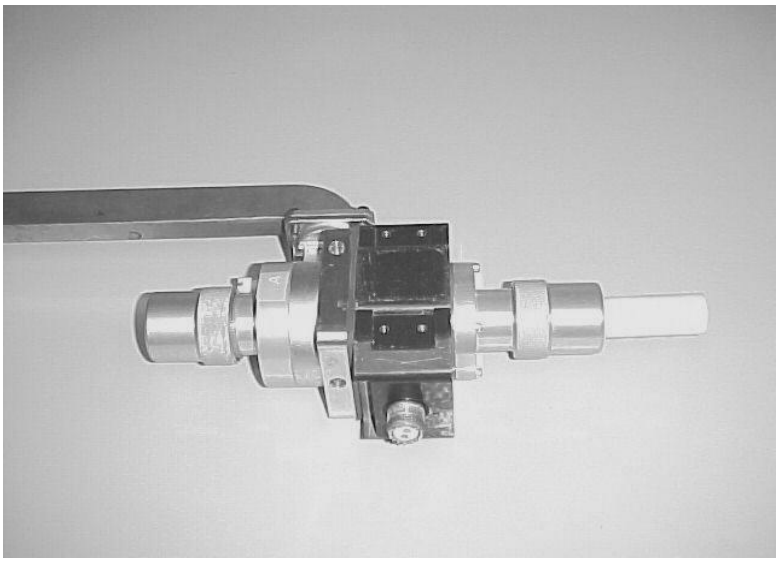
Mikrodalga köprüsü içinde, mikrodalga kaynağından çıkan elektromanyetik dalga, örnek üzerine bir Devirleyici ya da Dolaştırıcı (Circulator) olarak adlandırılan ve üzerinde 3 adet çıkış (port) bulunan mikrodalga cihazı üzerinden gönderilir. Şekil 3.3 deki 1 ve 2 no'lu çıkışlar, zayıflatıcıdan geçerek gelen mikrodalganın, örnek üzerine gelmesini sağlar. 3 no'lu çıkış ise örnekten yansıyarak gelen mikrodalganın, detektöre ulaşmasını sağlar. Bu 1, 2 ve 3 no'lu kapılar tek yönlü çalışır. Böylelikle örnekten çıkan mikrodalganın tekrar kaynağa geri dönmesi engellenmiş olunur. Dedektör Diyot sisteminin içinde, örnekten yansıyarak gelen mikrodalgaları tespit etmek için Schottky Barier diyotu kullanılmıştır. Bu diyot, gelen mikrodalga gücü, elektrik sinyallerine dönüştürür. Çok küçük mikrodalga güç seviyelerinde (1 mikrowatt'tan küçük), diyotta oluşan elektrik akımı mikrodalga güç ile orantılıdır. Bu durumda dedektör, karesel dedektör (square law) (eletriksel güç akımın karesi ile orantılıdır. $P=I^2 R$) olarak adlandırılır. Çok yüksek mikrodalga güçlerinde (1 miliwatt'tan büyük) ise diyot akımı, mikrodalga gücün karekökü ile orantılı olarak değiştiğinden dolayı, dedektör bu durumda doğrusal dedektör olarak adlandırılır. Sinyal şiddetinin nicel olarak en uygun şekilde ölçülmesi için diyodun doğrusal bölgede çalışması gerekir. EPR' de en iyi koşullar, diyot akımının yaklaşık olarak 200 mikroamper seviyesinde olduğu durumlarda alınır. Mikrodalga köprüsünün içinde ayrıca detektörün istenilen seviyede çalışabilmesini sağlamak için Referans Kol denilen birim vardır. Bu birim, mikrodalga vasıtasıyla dedektöre ilave

bir güç sağlar. Aynı zamanda bu birim içinde, mikrodalga gücün azaltılması gerektiği durumlarda kullanılmak üzere azaltıcı birim bulunur. Bu azaltıcı birim ile diyodun en uygun performansta çalışması sağlanmış olunur. Referans Kol'dan çıkan mikrodalga, Diyot Detektör devresine gider. Örnekten yansıyarak, diyot devresine gelen mikrodalga ile Referans Kol devresinden gelen mikrodalga arasında bir faz farkı oluşması gerekir ki diyot, önce numune üzerine uğramadan gelen ve genliği büyük mikrodalgayı algılar daha sonra ise numuneden yansıyarak gelen, düşük genlikli sinyali algılayarak aradaki farka göre soğrulan enerjiyi hesaplar ve EPR sinyalini oluşturur. Kaynaktan gelen sinyal ile yansıyarak gelen sinyal arasında bir faz farkının oluşması sağlamak için Referans Kol biriminin içinde bir Faz Değiştirici bulunmaktadır.

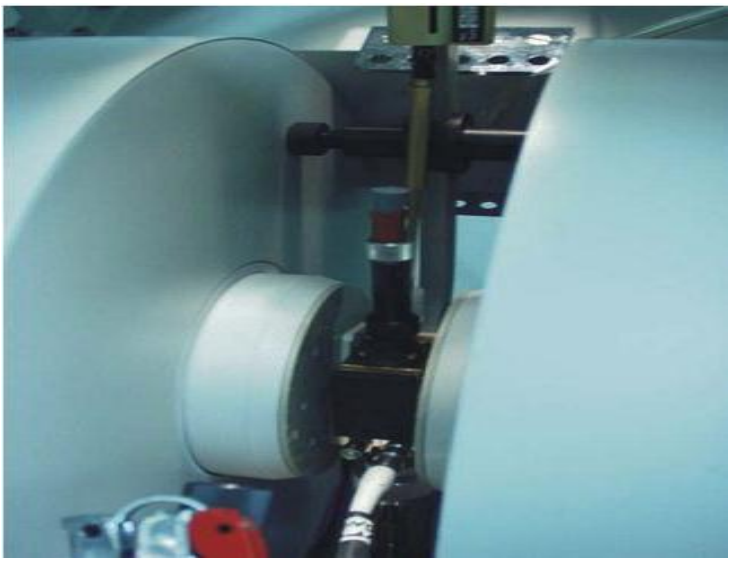
Dedektör diyotları oldukça hassastır ve aşırı mikrodalga güçlerde zarar görebilir ve hassaslığını kaybedebilir. Bu olayı engellemek için mikrodalga köprüsünün içine koruyucu bir devre konulmuştur. Diyot akımı, 400 mikroamperi aştığı anda koruyucu devre otomatik olarak devreye girer ve dedektör diyotu korur. Aynı zamanda da mikrodalga güç seviyesinin düşmesini sağlar.

3.2. EPR Spektrometre Kavitesi

Kavite, dikdörtgen veya silindir şekillerinde olabilen metal bir kutudur. Kavite, içinde mikrodalga enerjiyi depolar. Şekil 3.5 de tek başına, Şekil 3.6 da ise magnetler arasında kavite görülmektedir.



Şekil 3.5. EPR spektrometre kavitesi



Şekil 3.6. Magnetler arasına yerleştirilmiş kavite

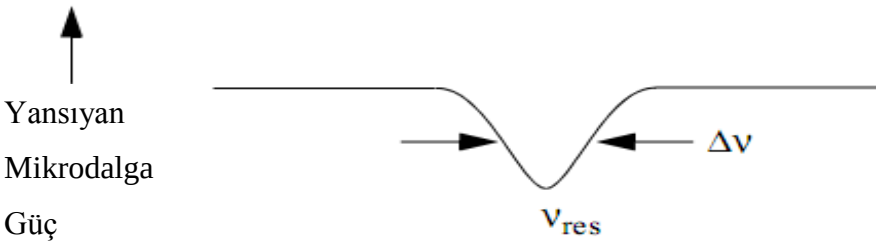
Kavite' de depolanan mikrodalga enerji, Q kalite faktörü ile karakterize edilir. Q faktörünün artması demek spektrometrenin hassaslığının artması demektir. Q kalite faktörü,

$$Q = \frac{2\pi.(Depolanan\ Enerji)}{Harcanan\ Enerji} \tag{3.1}$$

şeklinde verilir. Burada harcanan enerji, kavitenin duvarlarında harcanan enerjidir. Çünkü kavite içindeki mikrodalgalar, kavitenin duvarlarında elektrik akımı oluşmasına sebep olur ve bunun sonucunda da kavitenin duvarlarında ısınma meydana gelir. Bu kalite faktörü aynı zamanda

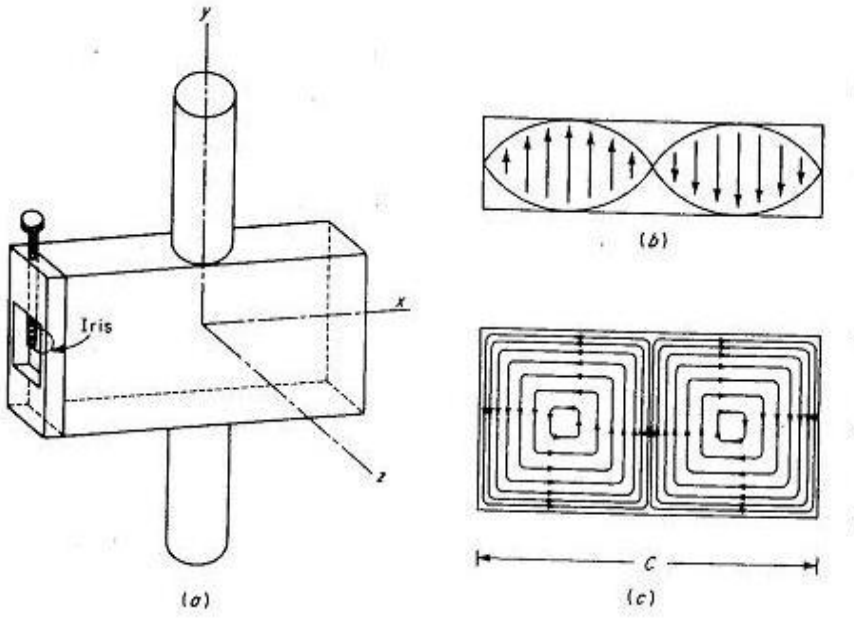
$$Q = \frac{\nu_{res}}{\Delta\nu} \tag{3.2}$$

ifadesinden deneysel olarak hesaplanabilir. Burada ν_{res} rezonans frekansı, $\Delta\nu$ ise rezonans çizgisinin yarı genişliğidir, bunlar Şekil 3.7 de gösterilmiştir.



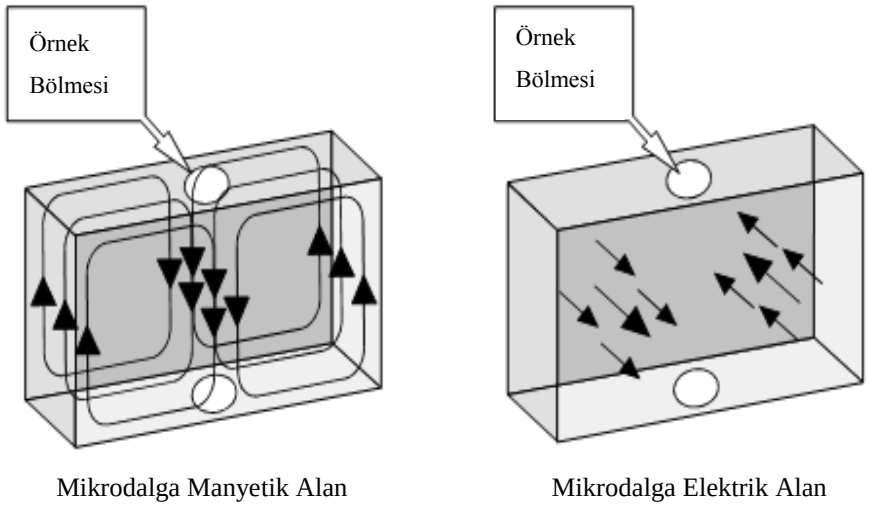
Şekil 3.7. Rezonansa gelmiş kaviteden yansıyan mikrodalga sinyali

Kavite içinde depolanan mikrodalga, bir elektromanyetik dalga olduğundan hem elektrik alana hem de manyetik alana sahiptir. Kavitenin merkezinde, mikrodalganın sahip olduğu elektrik alanı, manyetik alana göre büyüklük olarak çok küçük değerdedir. Elektrik ve manyetik alanın, kavite içindeki dağılımı Şekil 3.8 de görülmektedir. Burada şekilden de görüleceği gibi dikdörtgen TE_{102} tipi kavite kullanılmıştır. Kullanılan kavitenin şekli değiştikçe, kavite içinde oluşan magnetik ve elektrik alanların dolanım şekli değişir.



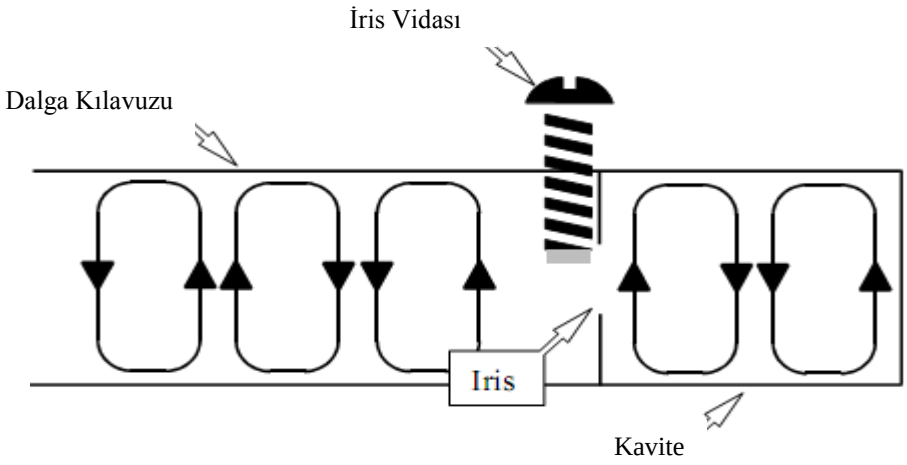
Şekil 3.8. (a) Dikdörtgen kavite, (b) kavite içindeki elektrik alan dolanımı, (c) kavite içindeki magnetik alan dolanımı.

Şekil 3.8 de görüldüğü gibi, kavitenin tam orta noktasında (örneğin takıldığı bölge) manyetik alan çizgileri üst üste gelerek maksimum bir manyetik alan bölgesi oluştururken, aynı bölgede elektrik alan çizgileri sönüme giderek minimum elektrik alan bölgesi oluşturur ve bu bölgede rezonans oluşması mümkün olmaz. Kavite içindeki alan vektörlerinin başka bir açıdan görünümü Şekil 3.9 da görülmektedir.



Şekil 3.9. Standart bir kavite içindeki elektrik ve manyetik alan vektörleri

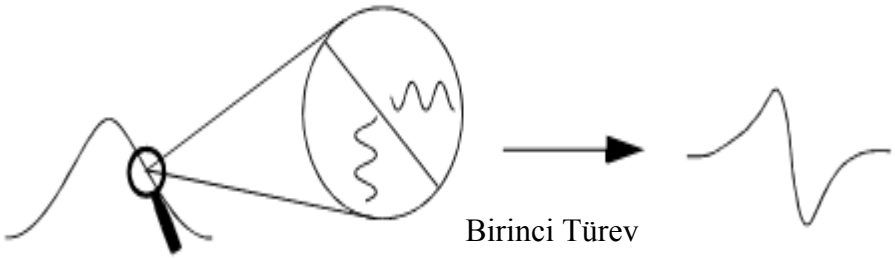
Mikrodalga, dalga kılavuzu adı verilen dikdörtgen şeklinde bakır veya pirinç borulardan oluşan bir kanal vasıtasıyla kaviteye dolayısıyla da numune üzerine gelir. Bu dalga kılavuzunun iç yüzeyleri, yüksek derecede iletkenliği sağlamak için iç yüzeyleri altın veya gümüş ile kaplıdır. Kavite içine giren ve örnekten yansıyarak gelen mikrodalga, dalga kılavuzu üzerinde bulunan ve İris vidası adı verilen bir vida ile kontrol edilir. Şekil 3.10 da kavite ile dalga kılavuzu arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Kavite ile Dalga kılavuzu arasındaki ilişki

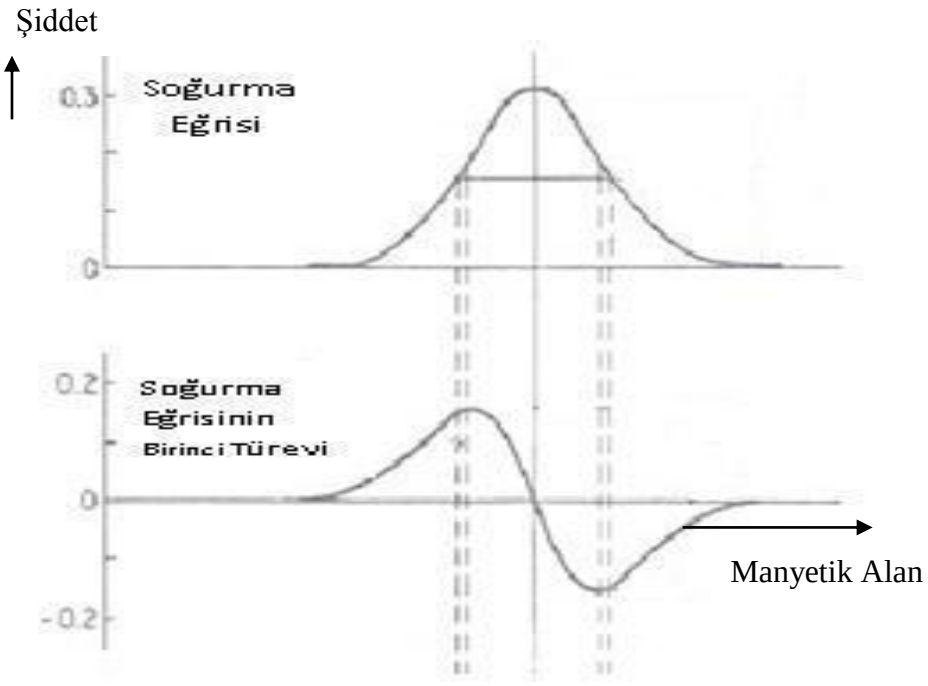
3.3. Spektrometre Sinyal Kanalı

Sinyal kanalı, spektrometre konsolu içinde yer alan ve faz değişimlerini algılamak için gerekli olan bir elektronik devredir. Bu sistemin çalışma şeması Şekil 3.11 de görülmektedir.



Şekil 3.11. Alan modülasyonu ve faza duyarlılığın tespiti

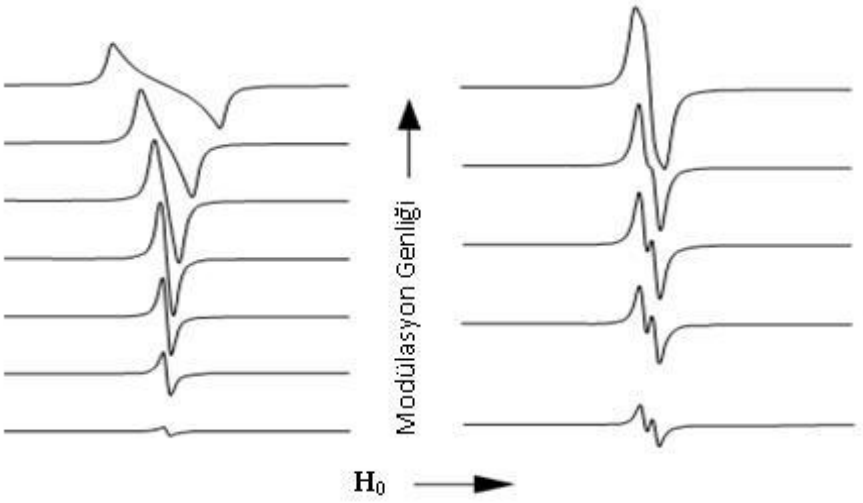
Kaydedicinin çizdiği eğri, soğurma eğrisinin birinci türevidir. Elde edilen pik'in orta noktasının tam olarak bilinmesi için elde edilen sinyalin birinci türevi alınır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. EPR Spektrometresinden elde edilen spektrumlar

Bu sinyal kanalı, modüle edilmiş EPR sinyalinin genliği ile orantılı olarak bir DC sinyali üretir. Üretilen sinyal ile modüle edilmiş sinyal aynı frekanstadır.

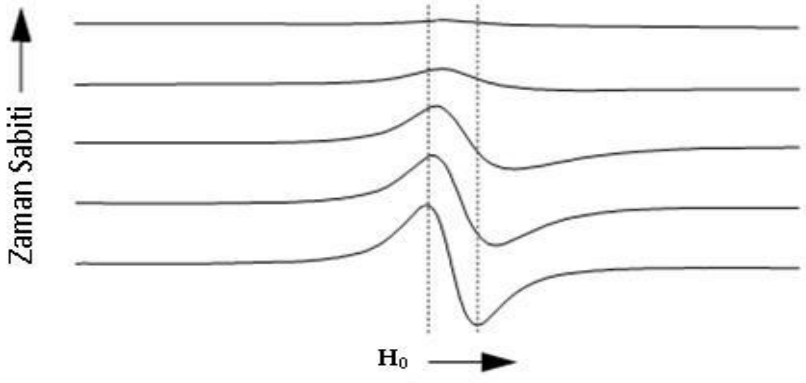
Spektrometrede modülasyon genliği, frekans ve zaman sabiti iyi ayarlanmazsa EPR sinyali bozulabilir. Bu durum Şekil 3.13 de görülmektedir.



Şekil 3.13. EPR sinyalinin modülasyon genliğine bağlı olarak bozulması

Eğer çok büyük manyetik alan modülasyonu uygularsak, tespit edilen EPR sinyalinin şiddeti azalır. Modülasyon genliği, çok daha fazla arttırılacak olursa (EPR sinyalinin çizgi genişliğinden çok büyük) bu durumda da tespit edilen EPR sinyali genişlemeye başlar ve daha sonra Şekil 3.14 te görüldüğü gibi bozularak gözden kaybolur.

Zaman sabiti gürültüyü süzer. Spektrometrede zaman sabiti arttırıldığında gürültü seviyesi düşer. Eğer zaman sabiti bizim manyetik alan taraması için seçtiğimiz süreden çok uzun olursa bu durumda da EPR sinyali bozulmaya başlar. Bu durumda da soğurma sinyalini gürültüden ayırt etmek çok zor olur (Şekil 3.14.).



Şekil 3.14. Zaman sabitinden dolayı EPR sinyalindeki bozunma

EPR çalışanları; DC elektrik akımındaki istenmeyen değişmelerden dolayı baseline (0 çizgisi) da meydana gelebilecek kararsız dalgalanmaları engellemede ve detektör diyotundan gelen gürültüleri en aza indirmede avantaj sağladığından dolayı, faza duyarlı EPR spektrometresi kullanmaktadırlar.

3.4. Manyetik Alan Kontrolörü

EPR çalışmalarında, spektrometrede manyetik alan tarama işlemleri sırasında manyetik alan kontrolörü kullanılır. İki parçadan oluşmaktadır. Birinci parçası manyetik alan değerini ve alan tarama zamanını ayarlar. İkinci parçası ise magnetlere gelen akımı düzenler.

Tüm bu parçaların birbiri ile uyumlu çalışması neticesinde, spektrometre ekranında soğurma sinyali gözlemlenir (Poole ve Farach, 1972; Wertz ve Bolton, 1973).

4. EPR SPEKTRUMU

4.1. Çizgi Şekli ve Genişliği

EPR soğurma çizgileri, homojen ve homojen olmayan çizgiler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Homojen çizgiler aynı çevreye sahip spinlerden kaynaklanır. Homojen olmayan çizgiler ise farklı çevrelere sahip spinlerden kaynaklanır. Homojen olmayan çizgiler genelde zarf olarak adlandırılan tek bir çizgi şeklinde görülürler. Homojen olmayan çizgi zarfının içinde, çok sayıda homojen olan çizgi vardır.

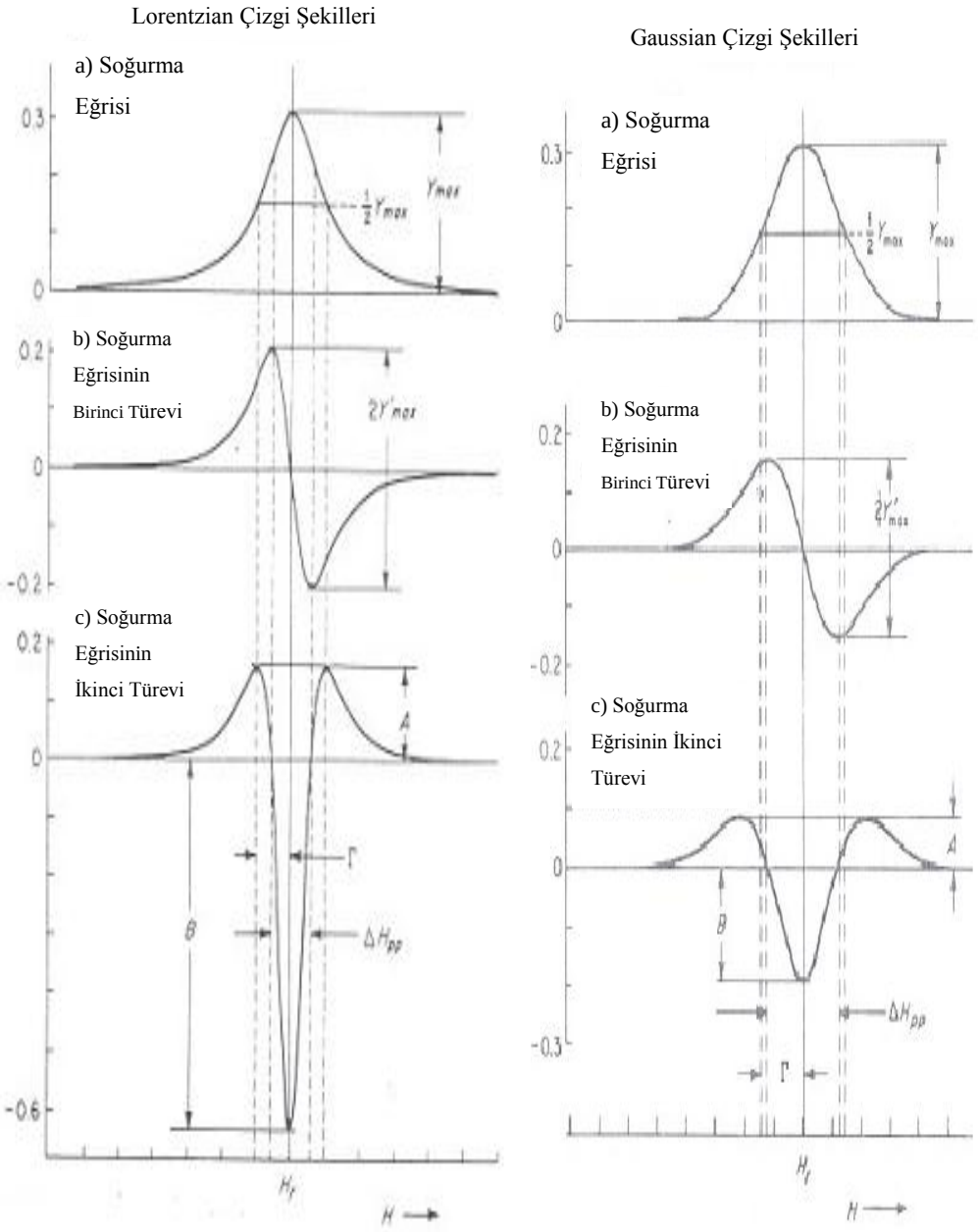
Homojen olan çizgilerin genişlikleri, aşağıda verilen Heisenberg Belirsizlik prensibi kullanılarak tahmin edilebilir.

$$\Delta E.\Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \qquad (4.1)$$

Burada ΔE, enerjideki belirsizliği, Δt ise spin durumunun süresini ifade eder. Eğer spin, rezonansa sebep olan manyetik alanın tesirinde çok uzun süre kalırsa enerjideki

belirsizlik (sapma) çok az olur. Bunun neticesinde de, spin durumunun yaşam süresi artar ve spektrumda çok dar bir EPR sinyali gözleneceğini ifade eder.

EPR çizgi şekilleri, spektroskopik anlamda genel olarak ikiye ayrılır. Bunlar Lorentzian ve Gaussian olarak adlandırılır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. EPR çizgi şekilleri a) Lorentzian, b) Gaussian

Lorentzian çizgi şekli, genellikle içerisinde çok az paramanyetik merkez bulunduran, sıvı haldeki sistemlerin EPR spektrumlarında görülen çizgi şeklidir. Eğer ortamdaki paramanyetik merkezler artmaya başlarsa, soğrulma pikleri üst üste binmeye başlar (katı haldeki sistemler) ve bu durumda da çizgi şekli Lorentzian çizgi şeklinden Gaussian çizgi şekline dönüşür (Wertz ve Bolton, 1973)

Çiftlenmemiş elektronun, çevresi ile olan etkileşmesi çizgi genişliğini etkiler. Elektronun çevresi ile etkileşmesi T_1 spin-örgü parametresi ile karakterize edilir. Dolayısıyla da çizgi genişliği bize elektronun çevresi hakkında bilgi vermektedir. T_1 parametresine Spin Örgü durulma parametresi de denir. Aynı zamanda manyetik alana paralel manyetik momentlerdeki değişmeyi diğer bir deyişle mıknatıslanmadaki değişme oranını da karakterize ettiğinden Boyuna Durulma zamanı olarak da adlandırılır. T_1 parametresi ne kadar büyük olursa, enerji seviyelerinde bulunan spin sayısındaki değişme o oranda az olur. Yani spin – örgü etkileşmesi yavaş olur. Bu durum

$$\frac{dE}{dt} = \Delta EPn = \Delta EPn_0 \left(1 - e^{\frac{t}{T_1}}\right) \tag{4.2}$$

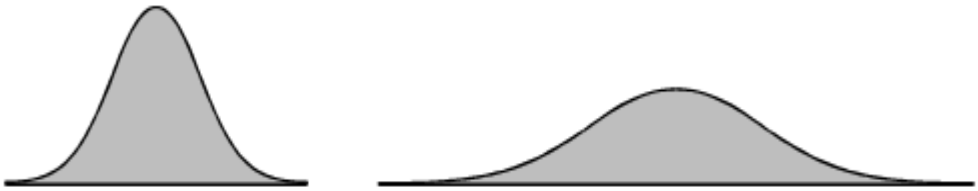
Denklemi ile verilir. Burada; P enerji seviyeleri arasındaki geçiş olasılığını, n_0 enerji seviyelerinde bulunan spin sayısı arasındaki farkı ifade eder.

4.2. Çizgi Şiddeti

Elektron spin rezonans sinyalinin şiddeti çeşitli iç faktörlerden etkilenmektedir. Örneğin deneyde kullanılan mikrodalga frekansı genellikle 9.5 GHz'dir. Frekans değerinde bir artış olduğunda sinyal şiddeti artar. Aynı şekilde, örnek içindeki paramanyetik merkezlerin artması, rezonansa sebep olan mikrodalga gücün artması, sıcaklık (sıcaklık değişimi ile ters orantılıdır) gibi faktörlerde şiddet artışına sebep olmaktadır. Eğer çok yüksek derecede mikrodalga güç kullanılmazsa, sinyal şiddeti mikrodalga gücün karekökü ile orantılı olarak artar. Mikrodalga gücü arttırıldığında sinyal şiddeti bu artışa bağlı olarak artar. Fakat mikrodalga gücü arttırılmaya devam

edildiğinde belli bir mikrodalga güç seviyesinden sonra güç artışına karşın sinyal şiddetinde zayıflama, genişlemeye başlar ve sinyal kaybolur. Bu olaya "doyum" denir. EPR sinyal genişliğini, çizgi şeklini, aşırı ince yapı yarılmasını tam olarak ölçmek istiyorsak doyumdan kaçınılması gerekiyor. Mikrodalga gücü azalttığınızda sinyal şiddetinin büyüklüğü mikrodalga gücün karekökü ile azalıyorsa burada doyum oluşmamıştır denilebilir.

Sinyal şiddeti, deneysel EPR rezonans eğrisinin altında kalan toplam alanı verir. Bu Şekil 4.2 de gösterilmektedir. Her iki sinyal de aynı şiddettedir.



Şekil 4.2. Soğurma sinyalinin şiddeti.

Gaussian soğurma çizgisinin şiddeti

$$I = I_0 e^{-c(H-H_{res})^2} \tag{4.3}$$

bağıntısı ile verilir. Birinci türevinin alınmış durumu ise

$$I_{1.türev} = \frac{dI}{dH} = -2cI_0(H - H_{res})\, e^{-c(H-H_{res})^2} \tag{4.4}$$

Denklemi ile verilir. Burada I_0, merkez çizgi üzerindeki (H_{res} rezonans alan çizgisi üzerindeki) sinyalin şiddet değerini, c ise pozitif sabit bir sayıyı ifade etmektedir.

Bazı malzemeler kendi yapısında paramanyetik merkez bulundurur ve bu malzemeler EPR spektrumunda belli bir şiddete sahip soğurma çizgileri (spektrum) oluştururlar.

Bazı malzemelerin yapılarında ise paramanyetik merkezler yoktur ve bunlar spektrometrede herhangi bir sinyal vermez. Bu durumda bu malzemeler üzerinde dış bir etki ile (ışınlama, sıcaklık vb.) paramanyetik merkezler oluşturulur.

5. IŞINLAMA

Işınlama, yüksek enerjili parçacıkların veya ışınların madde üzerine uygulanmasıdır. Bu yüksek enerjili parçacıklar madde içinden geçerken enerjilerini yavaş yavaş kaybederler. Kaybedilen bu enerji ya örgü konumlarındaki atomların yerlerinden kaymalarına sebep olur ya da atomun çevresindeki elektronlardan bir veya birkaç tanesini yörüngelerinden uzaklaştırarak atomu iyonlaştırır ve yapıda çiftlenmemiş serbest radikaller oluşturur. Sonuç olarak ışınlama ile yapıda kusurlar, paramanyetik merkezler oluşur.

Işınlamaların bazıları yüksüz nötronlar (reaktörlerde üretilir ve ilgili deneyler genellikle bu tesislerde kurulan laboratuarlarda yapılır. Nötronların enerjileri (1/40) eV mertebesindedir.), yüklü parçacıklar (elektron, pozitron, α gibi parçacıklar kullanılır.), gama ışınları (γ, nükleer enerjiye sahip tesislerde bazı nükleer dönüşümler ile ortaya çıkarlar) ile gerçekleştirilebilir. En uygun gama kaynağı ^{60}Co'dır.

Işınlama sonucunda örgü noktalarındaki atomların bazılarının yer değiştirmesi veya atomun orbitallerindeki elektron sayılarındaki değişme sonucunda ışınlanan malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişir. Örneğin elektriksel iletkenliği (birçok malzemenin elektriksel direnci ışınlama süresine bağlıdır), optik özellikleri, mekanik özelikleri, boyutundaki değişmeler (birçok malzemede ışınlamanın etkisi ile hacimsel küçülme meydana gelir), enerji depolanması (ışınlama sırasında örgüde enerji depolanır fakat daha sonra salınır), manyetik özellikleri (ışınlama ile paramanyetik merkezler oluşur ve bunlar malzemenin manyetik hassaslığına katkıda bulunur), kimyasal özellikleri (polimerik ve katalitik özellikleri ışınlama ile hassaslaşır) değişime uğrar.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

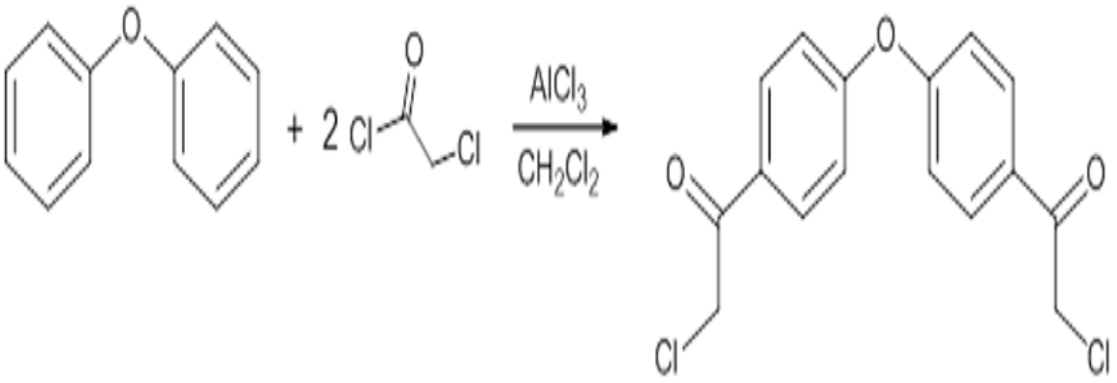
6.1. Işınlanan 4,4'-Bis(Chloroacetyl)Diphenylether Polikristal Örneği Üzerinde Oluşan Serbest Radikallerin EPR Çalısması ile Tespit Edilmesi

Diphenyl ether türevleri önemli bileşiklerdir. Bu bileşikler yaygın olarak tekstil ve bilgisayar malzemelerinin yapısında kullanılmaktadır. Özellikle de bu bileşiklerin Polibromin diphenyl ether türevleri, bazı polimer yapılara yanmaz özellik katmak içinde eklenmektedir. Bu önemli bileşik türevleri üzerine son zamanlarda yapılan çalışmaların bir kısmı bunların zararlı yapılar olduğunu söylemektedir.

Bilindiği üzere ışınlama, malzemeler üzerinde serbest radikallerin oluşmasına dolayısıyla da malzemenin bazı yapısal özelliklerinin değişmesine yol açmaktadır. Bu açıdan oluşan serbest radikalin tanımlanması önemlidir.

Biz bu çalışmamızda polikristal formda bulunan bu malzemeyi gama ışınlarına maruz bırakarak yapıda oluşması muhtemel yapısal değişikliği ESR yöntemini kullanarak tanımlaya çalıştık, SCI indeksli bir dergide yayınlandı (Y.Ceylan ve ark., 2013).

Işınlanan malzemenin molekül yapısı Şekil 6.1 de görülmektedir.

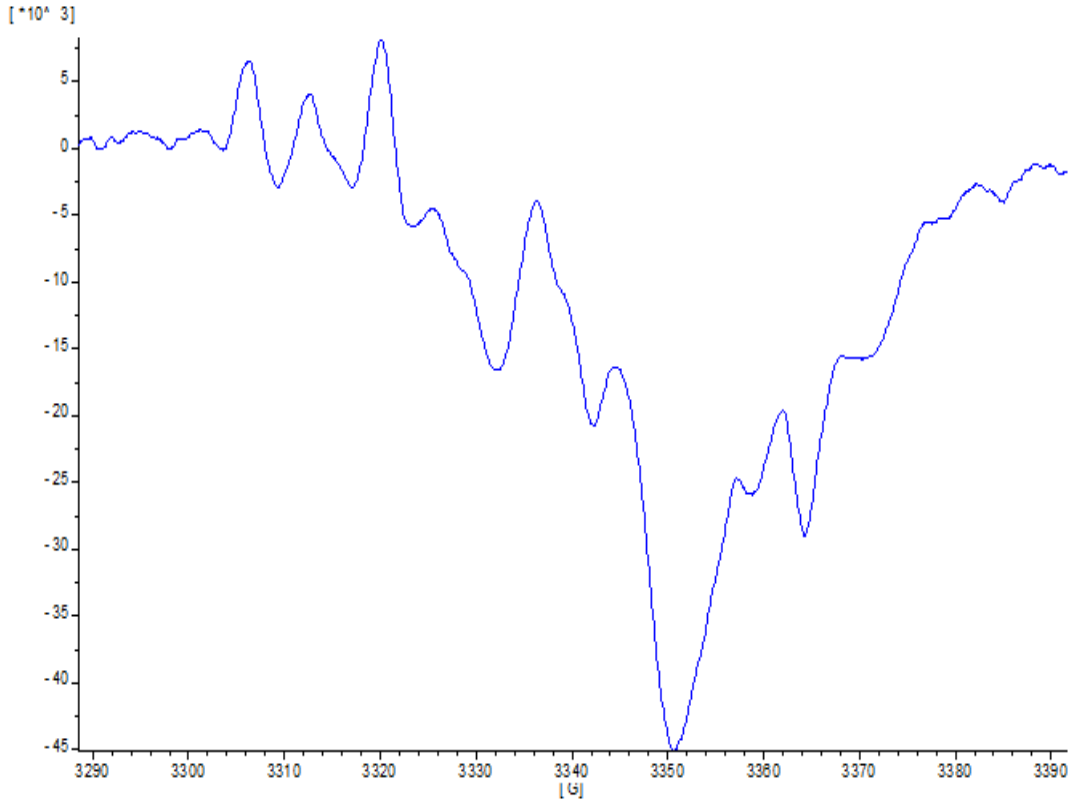


Şekil 6.1. 4,4'-bis(chloroacetyl)diphenylether polikristal örneğinin molekül yapısı

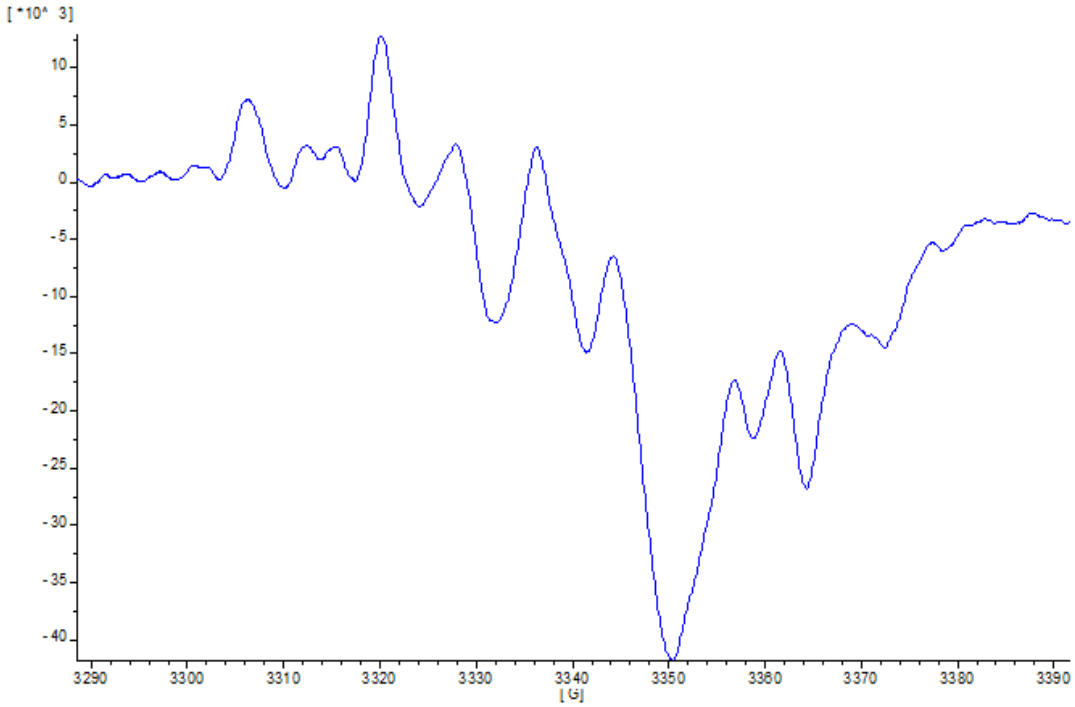
4,4'-bis(chloroacetyl)diphenylether malzemesi, Neville ve ark. (1967) nın kristallendirme yöntemleri dikkate alınarak kimya laboratuarında kristallendirildi. Elde edilen polikristal örnekler Kobalt 60 gama kaynağı kullanılarak ışınlandı. ESR

ölçümleri için TAEK'te bulunan X-band Bruker EMX 081 ESR spektrometresi kullanıldı.

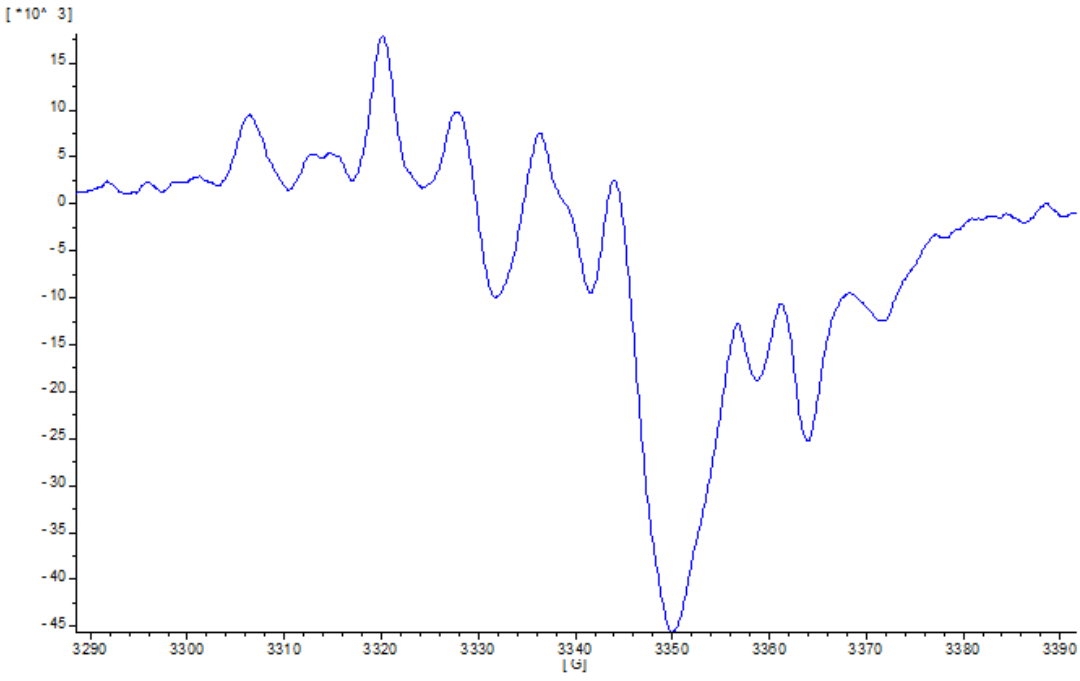
4,4'-bis(chloroacetyl)diphenylether polikristal örnekleri 48 ve 72 saat boyunca ışınlandı. Işınlanmayan kontrol numunesi ile 48 saat boyunca ışınlanan numuneden hiçbir ESR sinyali alınmadı. ESR ölçümleri 120 ile 450 K sıcaklık aralıklarında gerçekleştirildi. Elde edilen spektrumlardan bazıları aşağıda görülmektedir.



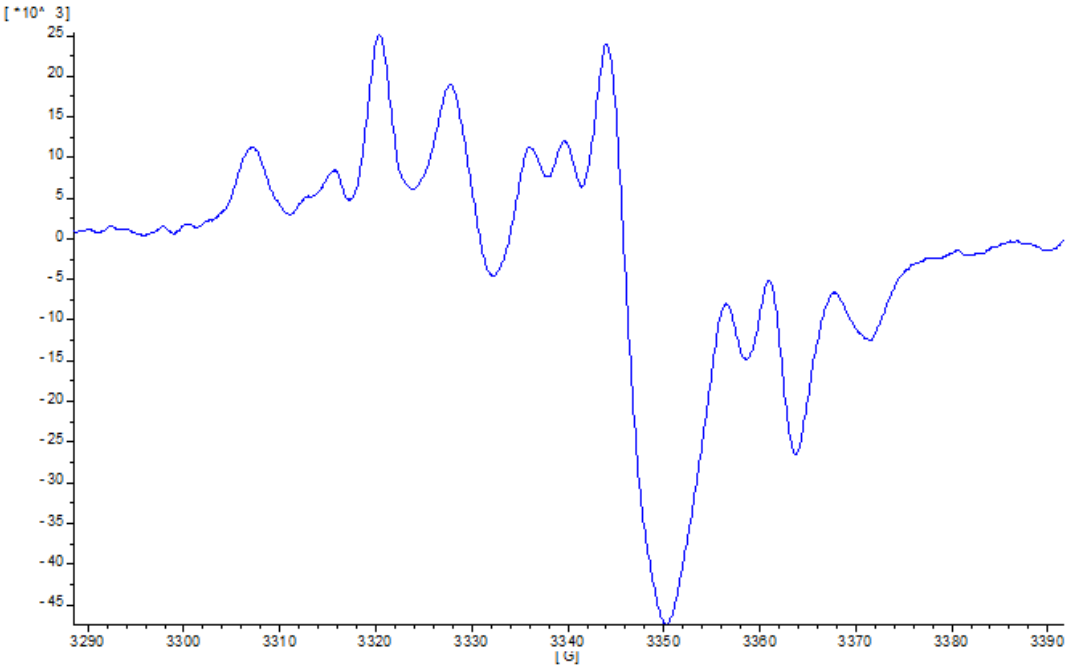
Şekil 6.2.1. 120 K sıcaklık altında alınmış ESR spektrumu



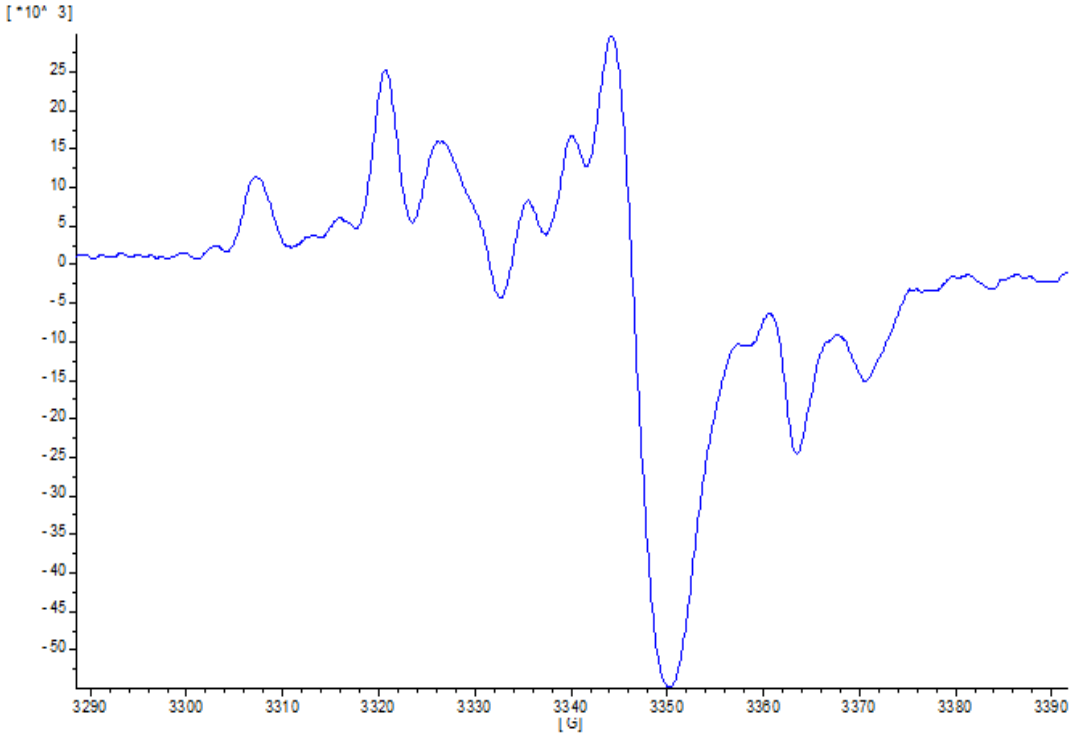
Şekil 6.2.2. 150 K sıcaklık altında alınmış ESR spektrumu



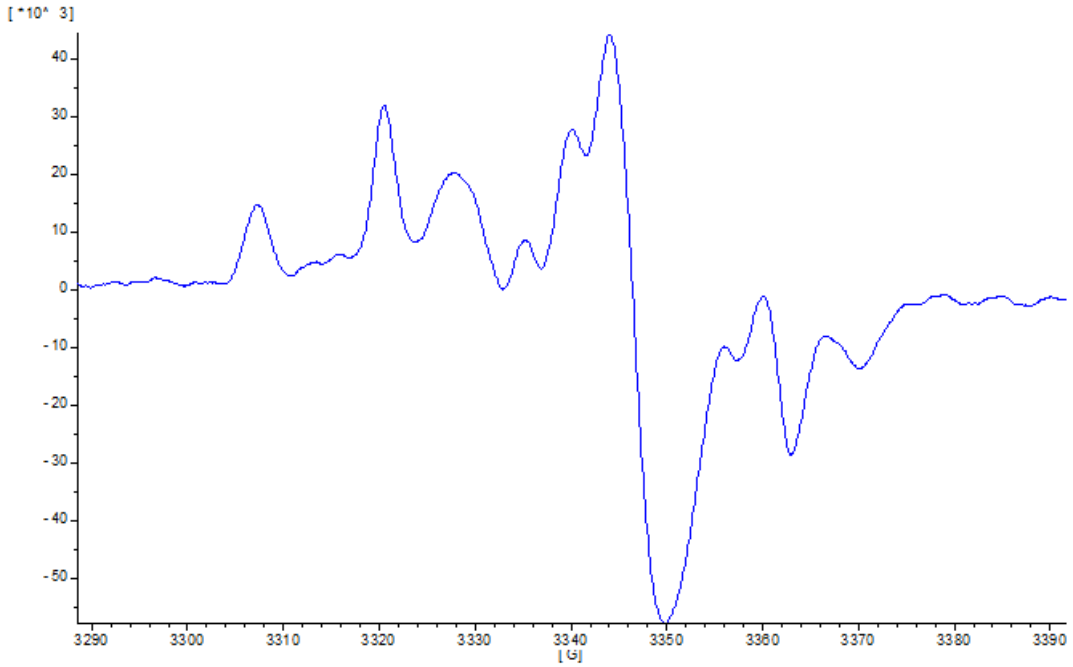
Şekil 6.2.3. 200 K sıcaklık altında alınmış ESR spektrumu



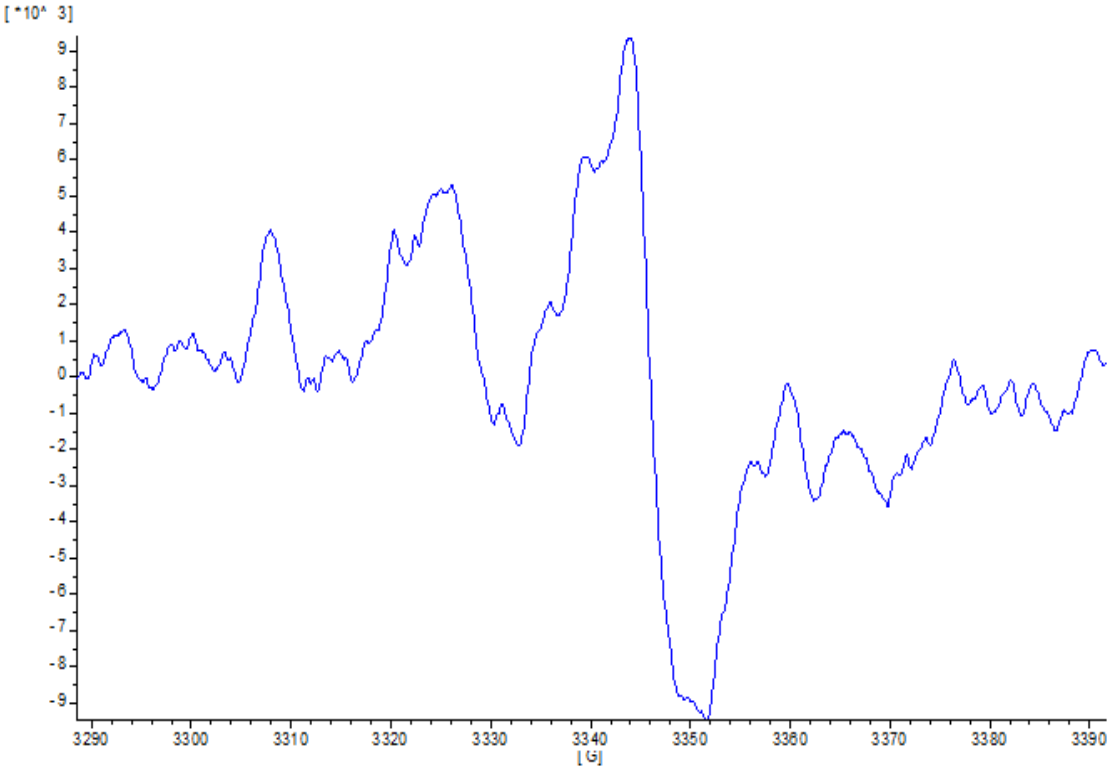
Şekil 6.2.4. 250 K sıcaklık altında alınmış ESR spektrumu



Şekil 6.2.5. 300 K sıcaklık altında alınmış ESR spektrumu

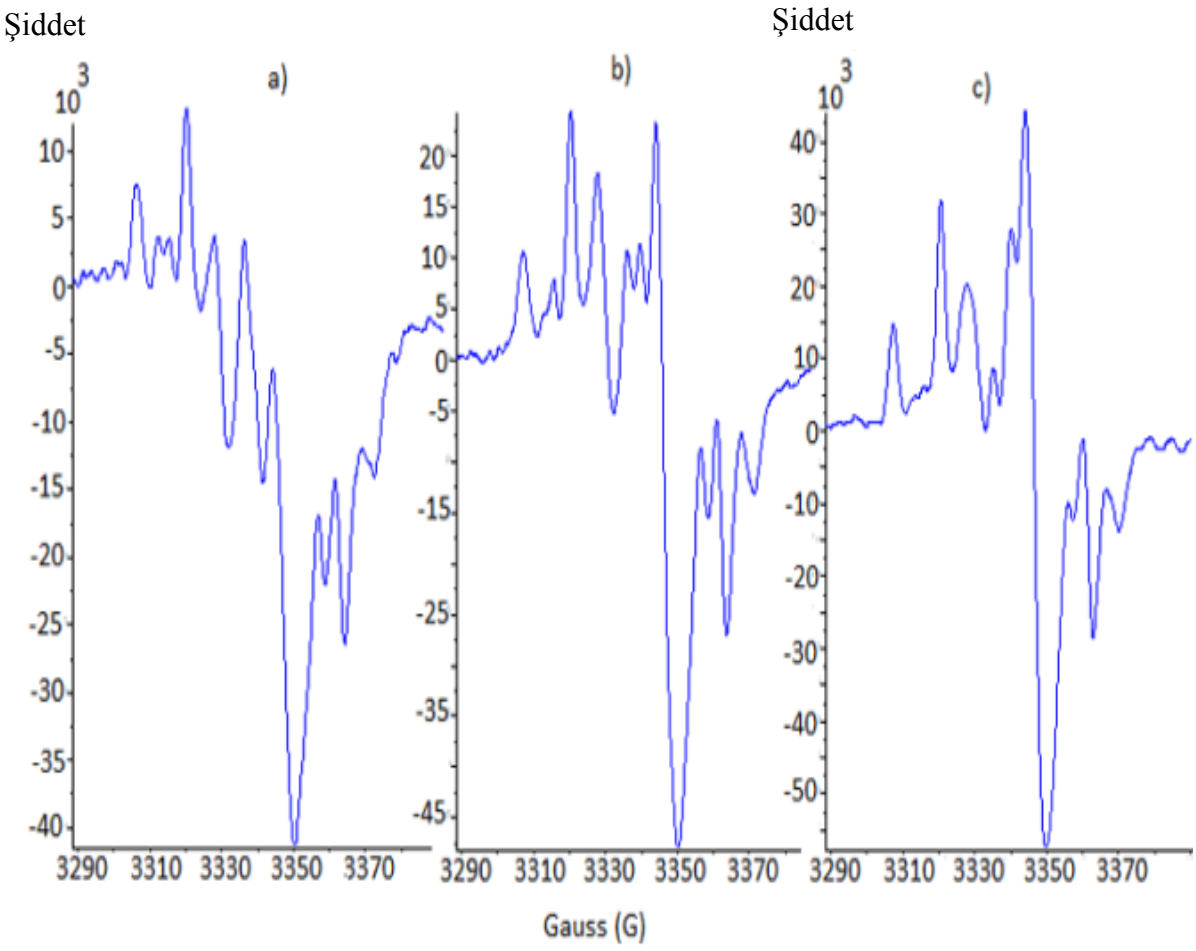


Şekil 6.2.6. 400 K sıcaklık altında alınmış ESR spektrumu



Şekil 6.2.7. 450 K sıcaklık altında alınmış ESR spektrumu

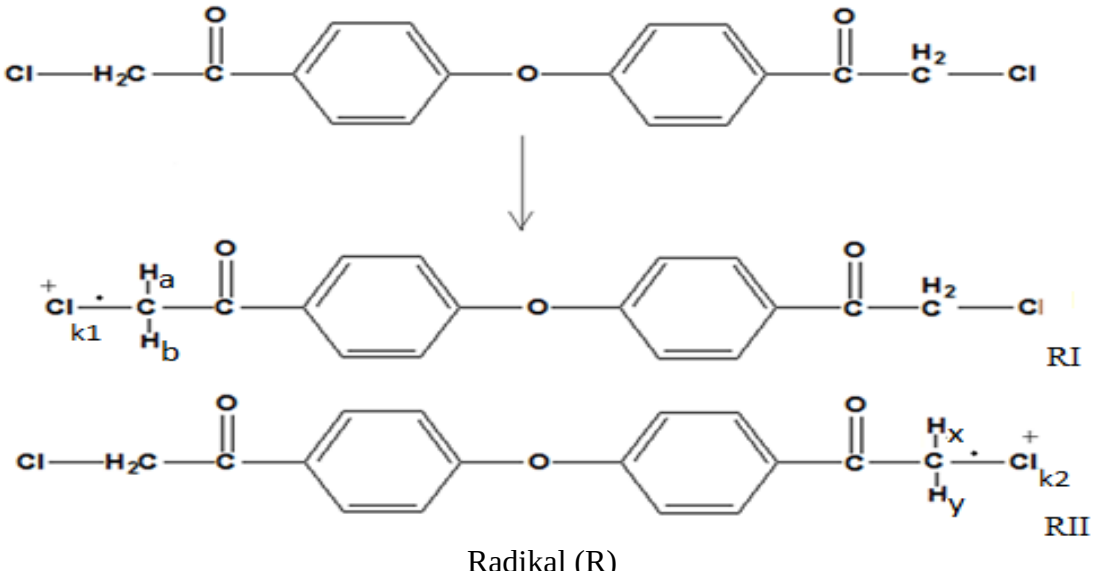
Sıcaklık ölçümleri sırasında alınan spektrumların şekillerinin ve şiddetlerinin değiştiği gözlendi. Bu değişmelerin net olarak gözlenmesi amacıyla sıcaklığa bağlı olarak alınan spektrumlardan üç tanesi tek bir şekil içinde olacak biçimde Şekil 6.3 de görüldüğü gibi düzenlendi. Spektrumlarda meydana gelen bu değişimlerin sebebi ise ışınlama sonucu oluşan serbest elektronun, düşük sıcaklıklarda hareketsiz olduğu fakat sıcaklık artması ile birlikte atomlar arasında gezmesi şeklinde yorumlandı.



Şekil 6.3. Farklı sıcaklıklardaki ESR sinyalleri (150K (a), 250K (b), 400K (c))

Elde edilen spektrumlar derinlemesine analiz edildiğinde pikler arasındaki uzaklıkların farklı olduğu tespit edildi. Bu sonuç bize ışınlama sonrasında yapıda iki radikalin oluştuğunu göstermektedir. Moleküler yapı ve elde edilen spektrumlar

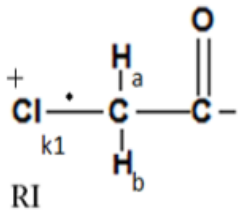
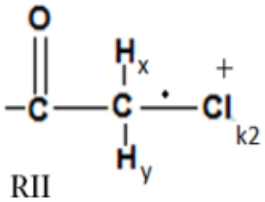
derinlemesine analiz edildiğinde, oluşmuş olan radikallerin farklı değil benzer iki radikal olduğu anlaşıldı. Fakat yapılan hesaplamalarda bu iki radikalin ESR parametrelerinin farklı olduğu ve serbest elektronun yapıda bulunan klorür atomunun sahip olduğu çiftlenmiş elektronlardan birinin ışınlama sonucu uzaklaştığı ve diğer elektronun klorür atomu üzerinde kaldığı tespit edildi. Dolayısıyla da bu serbest elektronun klorür atomu ile etkileşmesi sonucu spektrum, 1:1:1:1 şiddet oranlarında 4'e yarıldı. Daha sonra ise manyetik olarak eşdeğer olmayan her bir Hidrojen atomundan dolayı her bir çizgi 1:1 şiddet oranında ikiye yarıldı. Bu analizler sonucunda polikristal örnek ile gama ışınları arasındaki etkileşme Şekil 6.4 deki gibi tanımlandı.



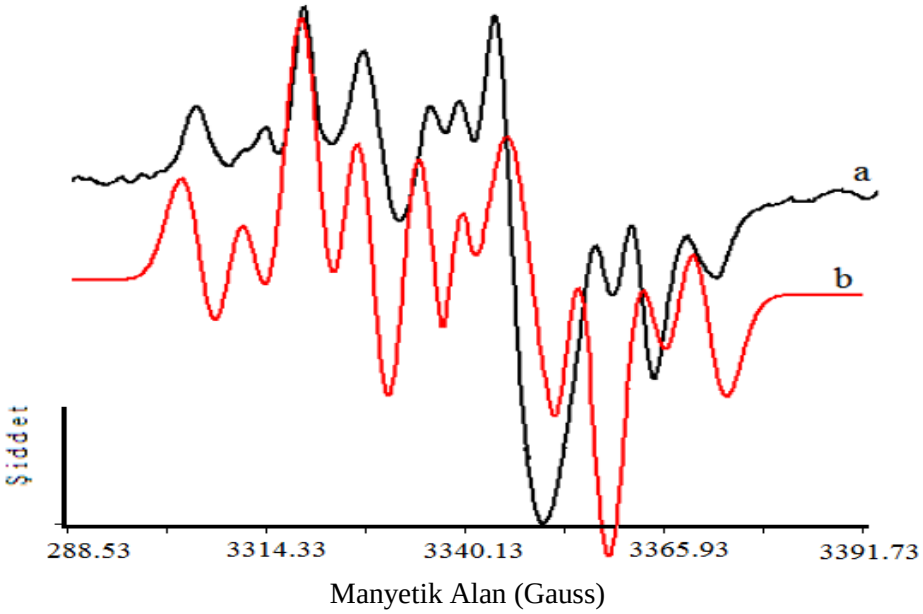
Şekil 6.4. 4,4'-bis(chloroacetyl)diphenylether polikristal örneğinin molekül (a) ve radikal yapıları (b)

Işınlanan 4,4'-bis(chloroacetyl)diphenylether radikalinin aşırı ince yapı, g değerleri ve spin yoğunlukları alınan deneysel spektrumlar kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan değerler Çizelge 6.1 de görülmektedir.

Çizelge 6.1. 4,4'-bis(chloroacetyl)diphenylether radikalinin ESR parametreleri

Radikal	Aşırı İnce Yapı Yarılmaları	Spin Yoğunluğu	g-Değerleri
 RI	$a_{Cl_{k1}} = 1.263$ mT $a_{H_a} = 1.486$ mT $a_{H_b} = 0.637$ mT	0.53 0.23	2.0115
 RII	$a_{Cl_{k2}} = 0.905$ mT $a_{H_x} = 0.615$ mT $a_{H_y} = 0.391$ mT	0.22 0.14	2.0383

Tüm bu analizlerin ve elde edilen değerlerin doğruluğu için simülasyon çalışmaları yapıldı. Elde edilen simülasyon çalışması Şekil 6.5 de görülmektedir.



Şekil 6.5. ESR spektrumu (a) ve simülasyonu (b).

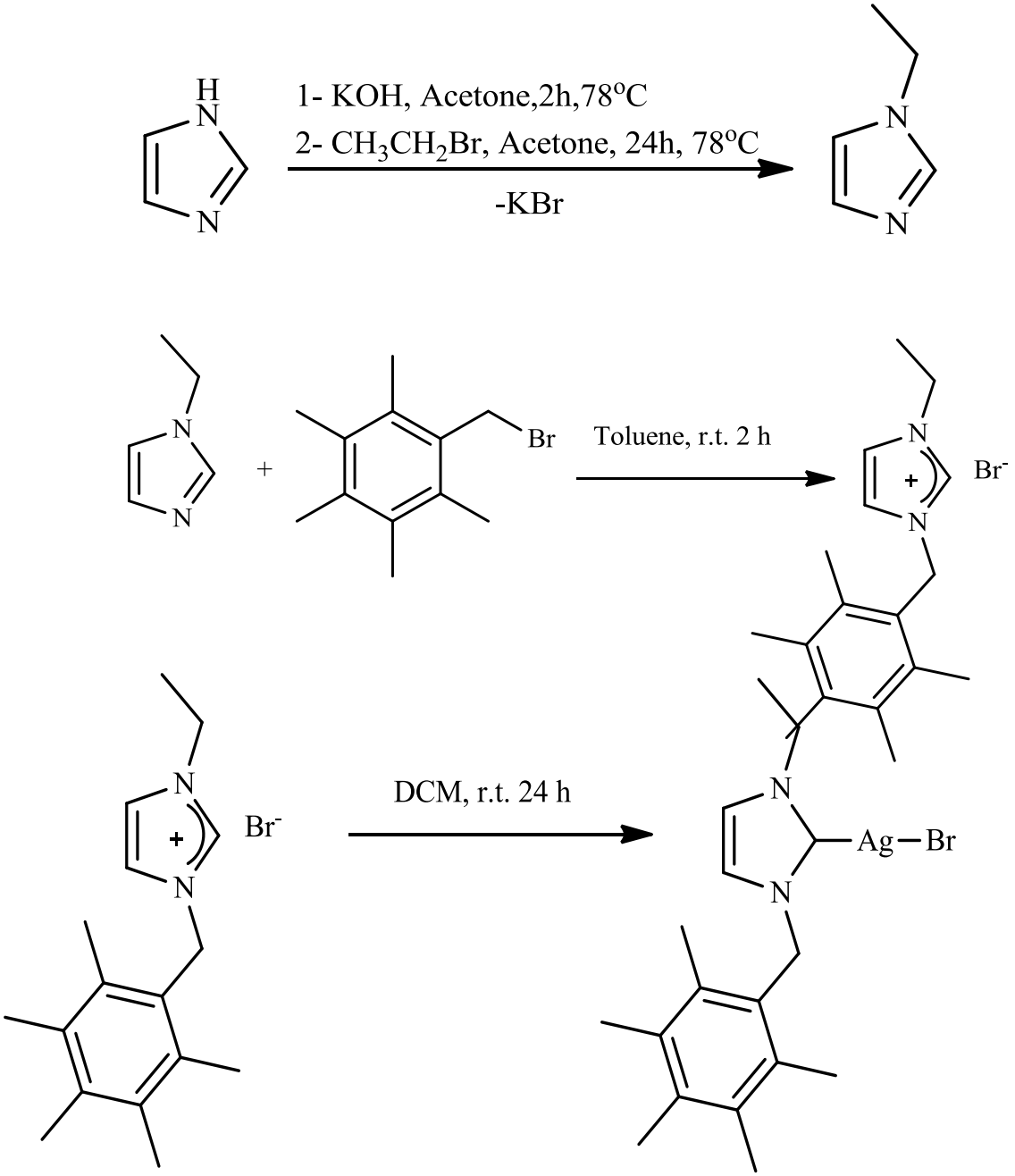
Işınlanan ve ESR ölçümü alınan örnek üzerinde 3 boyutta ölçümler alındı. Her ölçüm sırasında ESR sinyalleri gözlendi. Bu sonuçlar bize yapı üzerinde oluşmuş olan radikallerin kararlı yapıda olduğunu gösterdi.

6.2. Işınlanan 1-pentamethylbenzyl-3-ethyleimidazoliumsilver(I)bromide ve 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide Örnekleri Üzerinde Oluşan Serbest Radikallerin Tanımlanması

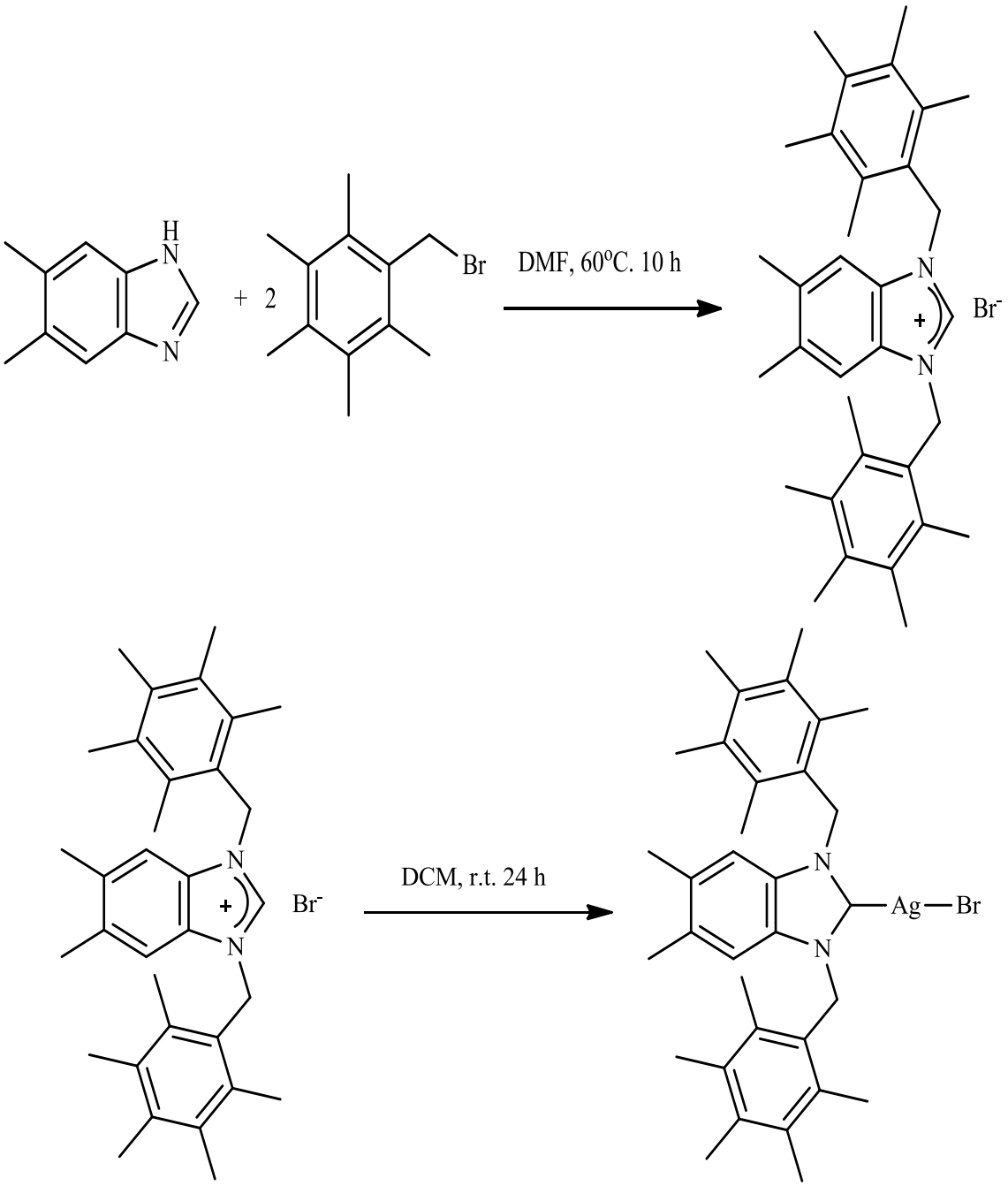
Gümüş ve Brom içeren bileşikler yakın zamanlarda birçok araştırmacının dikkatini çekmiş ve üzerlerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Nebioğlu (2007) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda Gümüş bileşiklerinin antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca son zamanlardaki araştırmalarda bu bileşiklerin katalitik aktiviteye de sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bu doktora tez çalışmasında, temel anlamda yapılar arasında çok büyük farklılıklar olmamasına rağmen bağ yapılarında ve sentezlenmesinde farklılıklar olan iki bileşiğin ışınlamaya maruz kaldıklarında ne tür tepki verecekleri ve oluşması muhtemel radikal yapılarının neler olacağı araştırıldı.

Çalışılan bu bileşikler Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümünde üretildi ve hemen sonrasında kristallendirme çalışmalarına başlandı. Ortak olarak yürütülen uzun çalışmalar neticesinde tek kristal yapılar elde edilemedi fakat numunelerin polikristal formları elde edildi. Bileşiklerin sentezlerine ait şemalar aşağıda Şekil 6.6 ve 6.7 de görülmektedir.



Şekil 6.6. 1-pentamethylbenzyl-3-ethyleimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğin sentezi



Şekil 6.7. 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin sentezi.

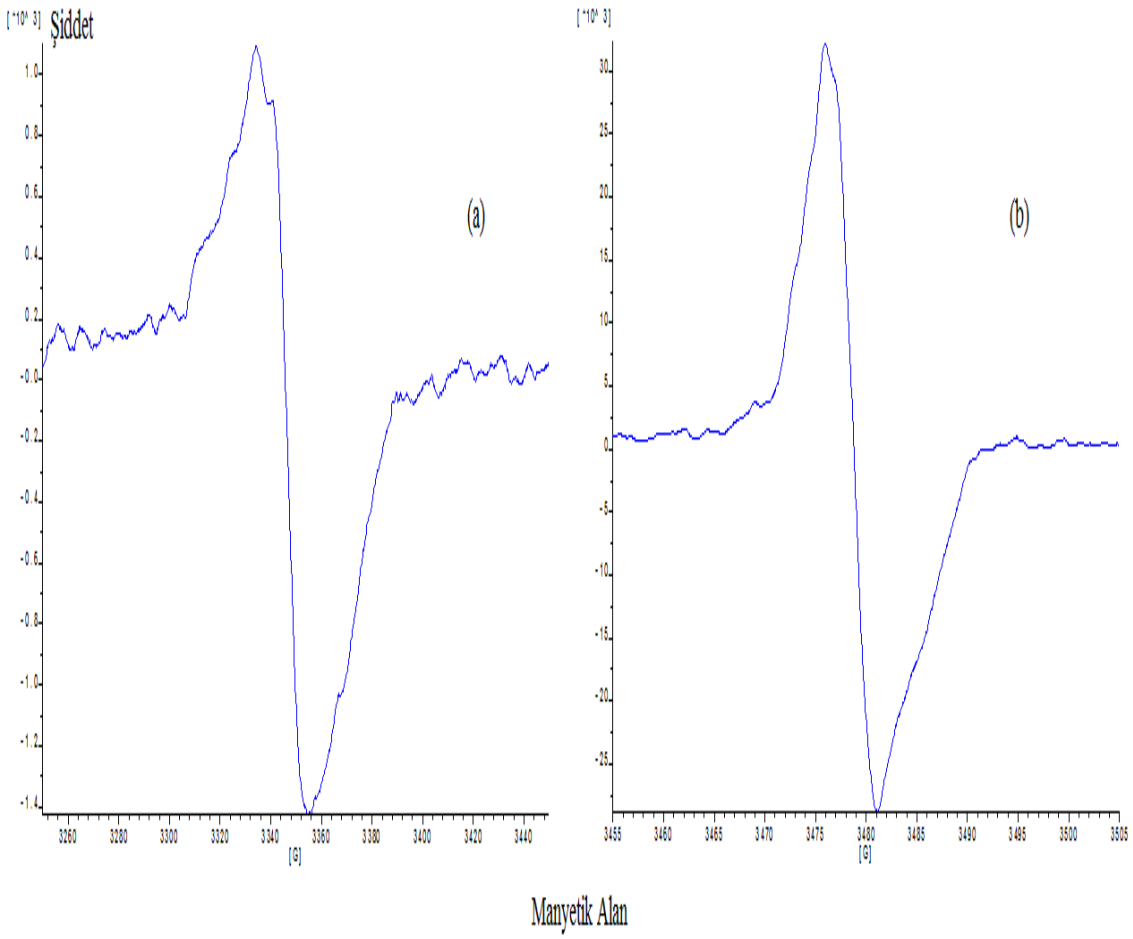
Polikristal örnekler saatte 0.680 kGy doz hızı bulunan kobalt 60 gama kaynağında 48 ve 72 saat ışınlandı. Işınlanan numunelerin ESR ölçümleri Türkiye Atom Enerji Kurumunun Sarayköy ESR laboratuvarında yapıldı. ESR ölçümleri 200 K ile 450 K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde spektrumların birbirine çok benzediği görüldü (Şekil 6.8). Fakat iki bileşikten alınan spektrumlarda,

1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide

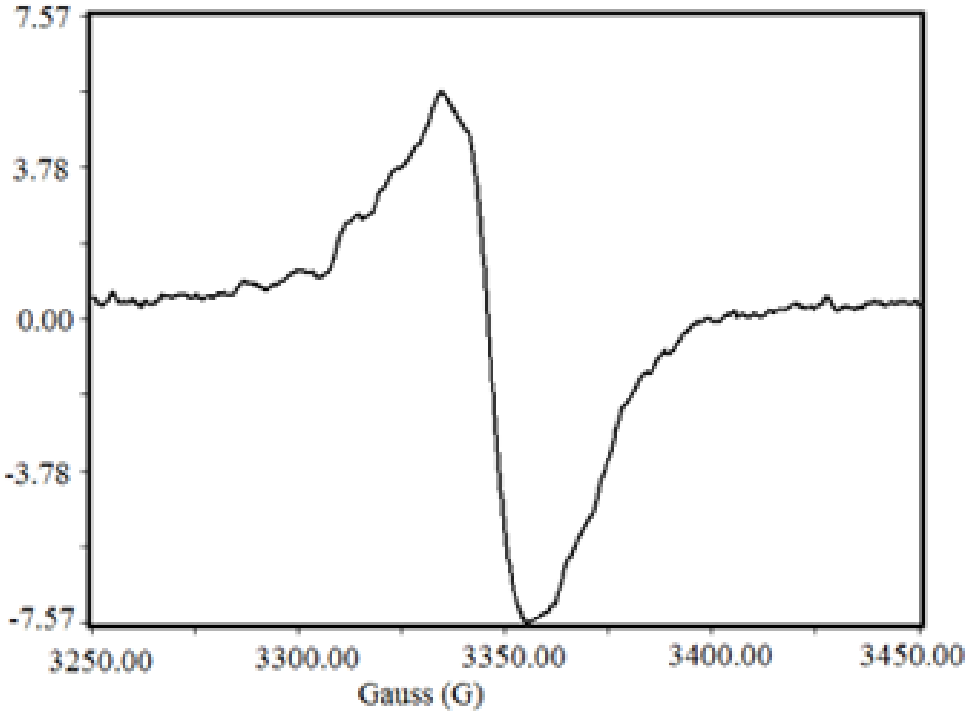
bileşiğinde 400K sıcaklıkta spektrum bozulmaya başlarken 1-pentamethylbenzyl-3-ethyleimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinde 450K sıcaklıkta spektrum bozulmaya başladı. Bu durum bize

1-pentamethylbenzyl-3-ethyleimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin sıcaklık artışında daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Aşağıda 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide

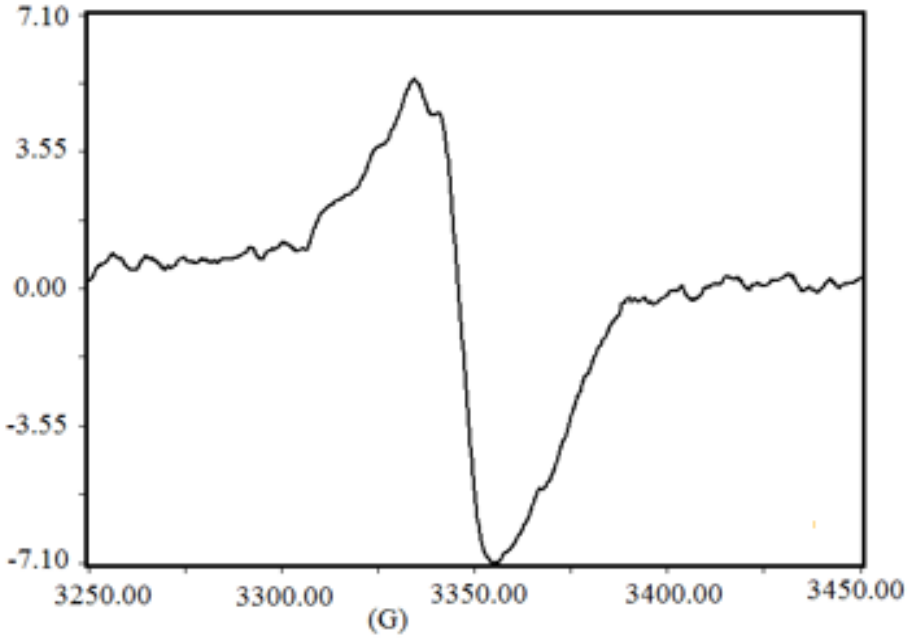
numunesinden alınan spektrumlar görülmektedir (Şekil 6.8).



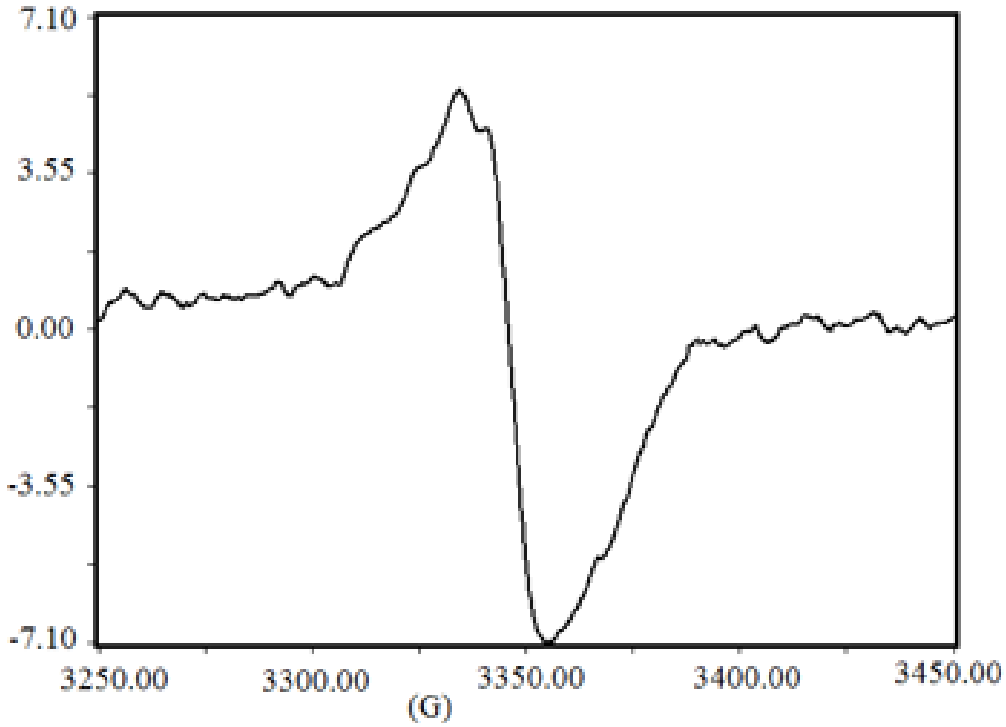
Şekil 6.8. 320K sıcaklık altında alınmış ESR spektrumları (a) 1,3-bis(pentamethylbenzyl) -4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide (b) 1-pentamethylbenzyl-3-ethyleimidazoliumsilver(I)bromide



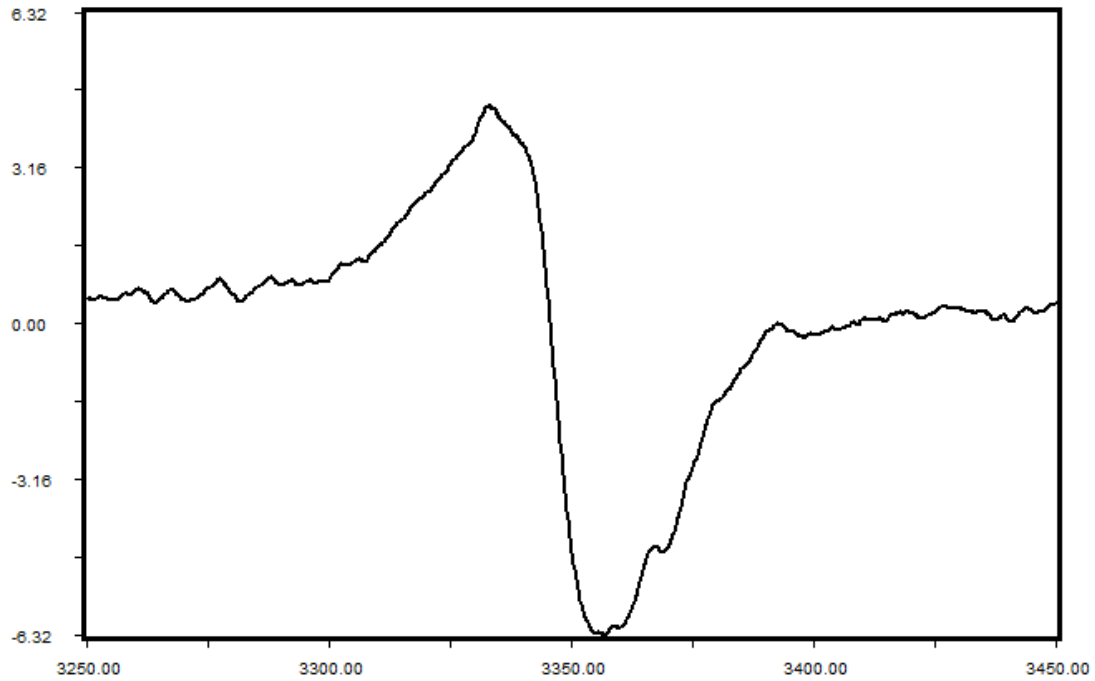
Şekil 6.8.1. 240K sıcaklık altında alınmış 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin ESR spektrumu.



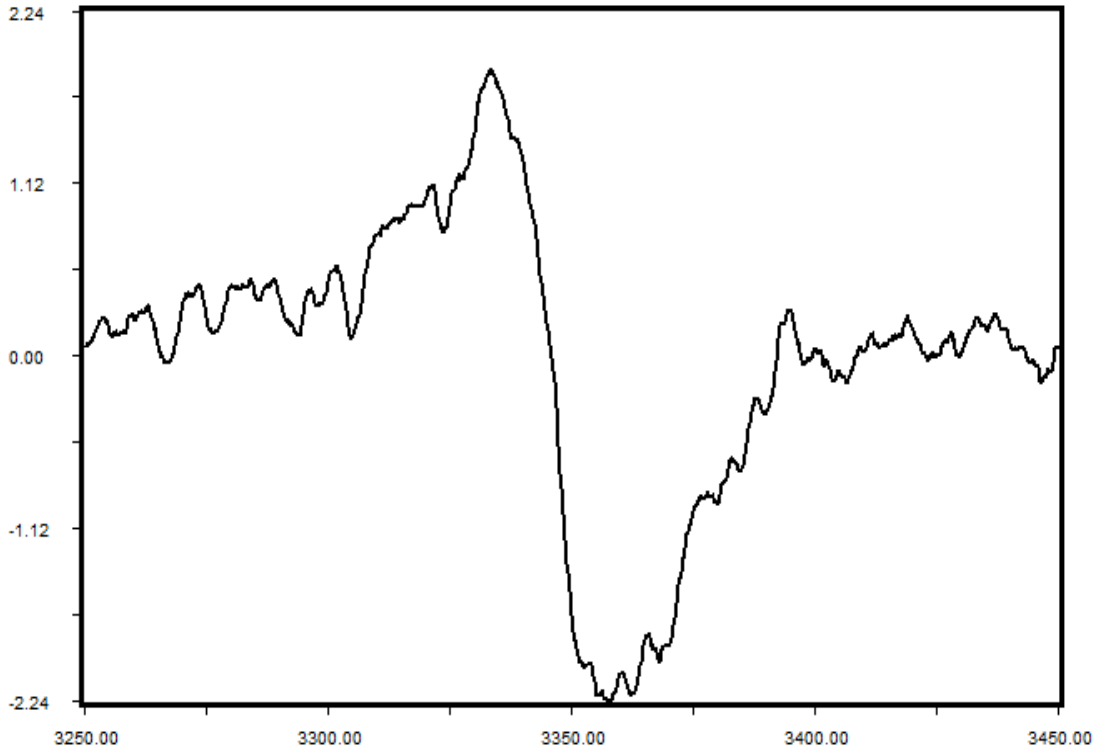
Şekil 6.8.2. 260K sıcaklık altında alınmış 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin ESR spektrumu.



Şekil 6.8.3. 320K sıcaklık altında alınmış 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin ESR spektrumu.



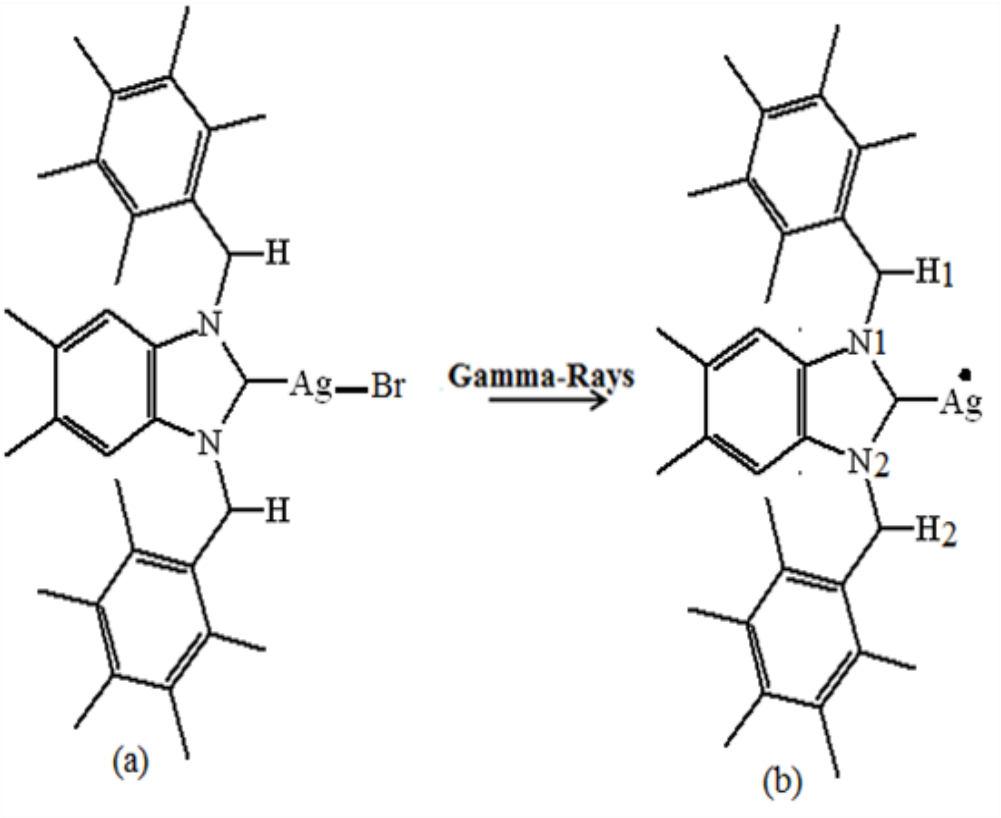
Şekil 6.8.4. 350K sıcaklık altında alınmış 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin ESR spektrumu



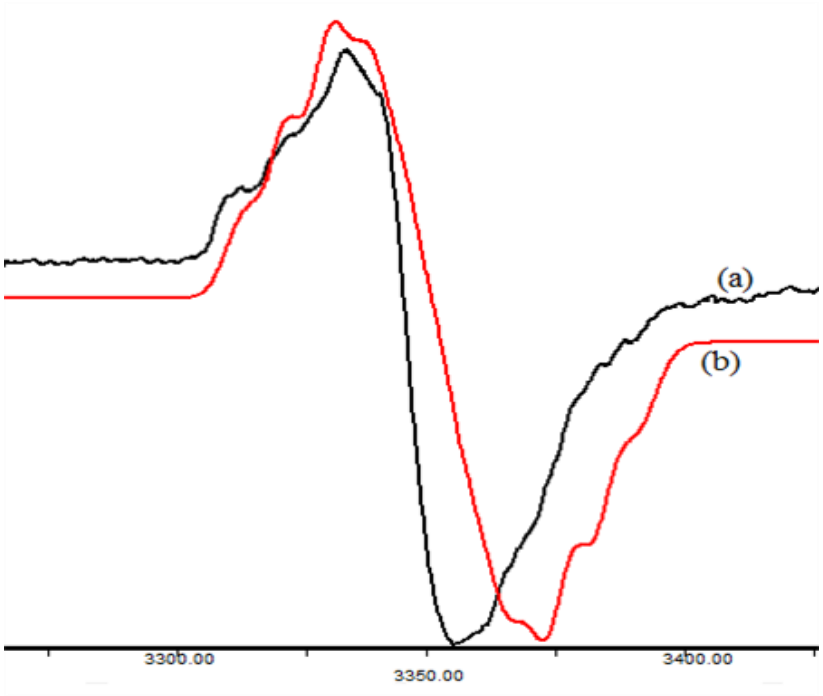
Şekil 6.8.5. 400K sıcaklık altında alınmış 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin ESR spektrumu

Sıcaklığa bağlı olarak alınan bu spektrumlar incelendiğinde sıcaklık değişmeleri karşısında spektrumlarda göze batan ciddi değişiklikler gözlenmemektedir. Alınan spektrumlar ve molekül yapı derinlemesine analiz edildiğinde, ışınlama sonucunda molekül yapılarda tek bir radikal oluştuğu, her iki molekülde benzer radikallerin oluştuğu ve oluşmuş olan serbest elektronun Gümüş atomu üzerinde tutunduğu kanaatine varıldı. Kaydedilen spektrumlar dikkatlice incelendiğinde, serbest elektronun Gümüş atomu ile etkileşmesi sonucunda ESR spektrumunun 1:1 şiddet oranlarında ikiye yarıldığı daha sonra ise magnetik olarak eşdeğer olmayan iki Azot atomundan dolayı her bir çizginin 1:1:1 şiddet oranlarında üç'e yarıldığı görülmüştür. Daha sonra ise tekrar her bir çizginin yine manyetik olarak eşdeğer olmayan iki Hidrojen atomundan dolayı 1:1 şiddet oranlarında ikiye yarıldığı anlaşıldı. Fakat spektrumlara bakıldığında bu yarılmalar çizgilerin üste üste binmesinden dolayı net olarak algılanamamaktadır. Analiz sonuçlarına dayalı olarak gama ışınları ile molekül yapılar arasındaki etkileşme Şekil 6.8.6 da görüldüğü gibi

tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçlar bilgisayar simülasyonu programı kullanılarak doğrulanmıştır. Yapılan bilgisayar simülasyonu Şekil 6.8.7 de görülmektedir



Şekil 6.8.6. 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin ışınlanmadan önceki (a) ve sonraki (b) molekül yapısı.



Şekil 6.8.7. Işınlanan 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinden kaydedilen ESR spektrumu (a) ve simülasyonu (b).

Elde edilen spektrumlar kullanılarak radikal yapıya ait ESR parametreleri, A_{Ag} = 15.30 Gauss (G), A_{N1}= 9.05 G, A_{N2}= 11.62 G, A_{H1}= 6.37 G, A_{H2}= 8.04 G şeklinde hesaplandı. Bu çalışmalar sırasında ışınlanan numunelerden 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin rengi ışınlamanın akabinde oda sıcaklığında beyaz renkten yeşil renge dönerken, 1-pentamethylbenzyl-3-ethyleimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinde herhangi bir renk değişimi gözlenmedi. Yapılan bu çalışmalar sonucunda simetrik bir yapıda olan 1,3-bis(pentamethylbenzyl)-4,5-dimethylbenzimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğinin, ışınlamaya karşı simetrik bir yapısı bulunmayan 1-pentamethylbenzyl-3-ethyleimidazoliumsilver(I)bromide bileşiğine göre daha az dayanıklı bir yapıya sahip olduğu anlaşıldı.

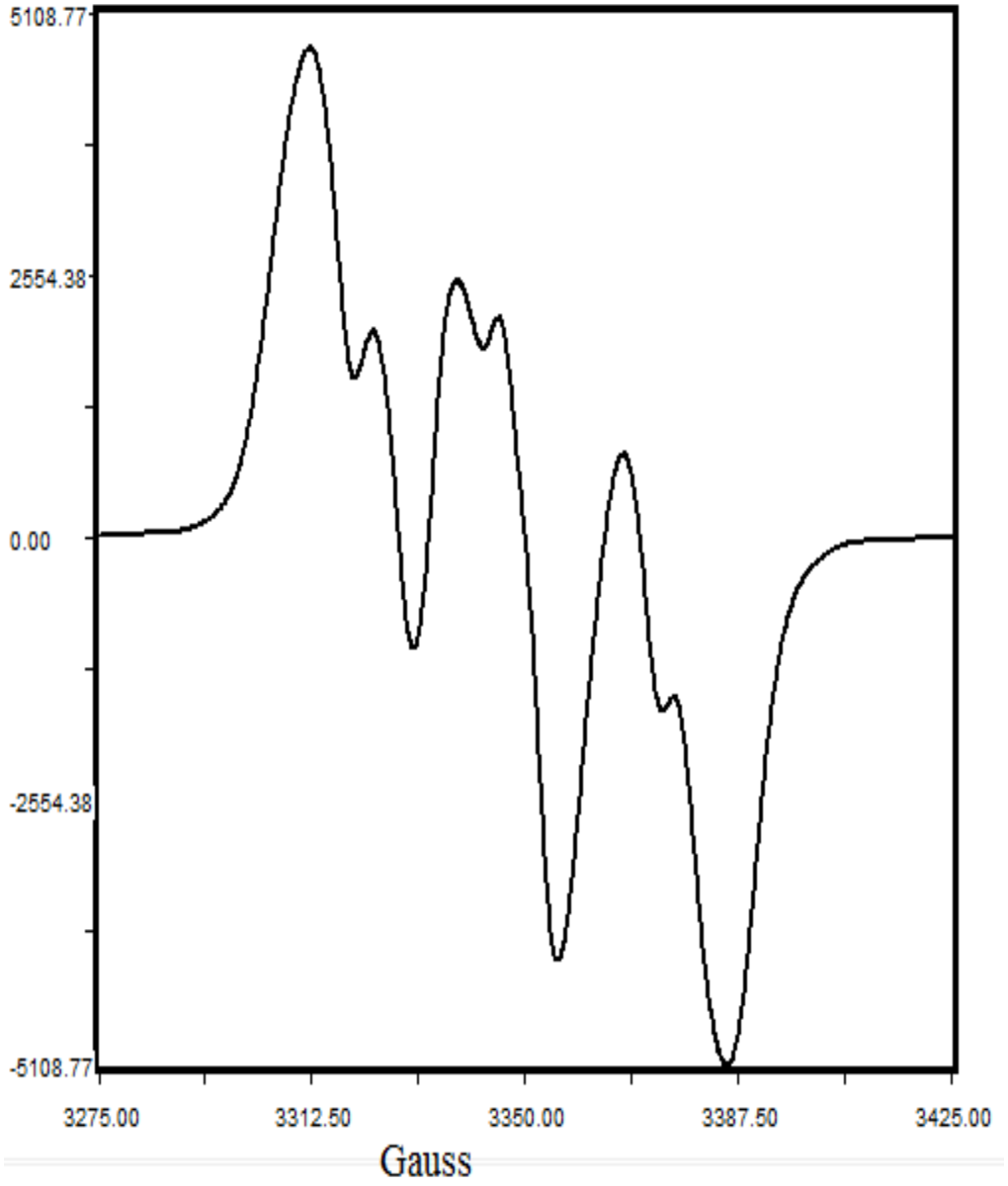
6.3. Işınlanan Polikristal Adenin Üzerinde Oluşan Serbest Radikallerin Tanımlanması

Adenin, DNA ve RNA da bulunan iki pürin bazdan biridir. Bu baz biyolojik sistemlerde büyük bir rol oynamaktadır. Adenin üzerine yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların bazıları, adeninin doğal ve yabancı metaller ile etkileşimi ve adeninin oksidasyon mekanizması üzerine olmuştur. Oksidasyon mekanizmasının tespit edilmesine yönelik çalışmalarda genellikle karbon elektrotlar kullanılmış ve yöntem olarak da elektrokimyasal yöntemler tercih edilmiştir.

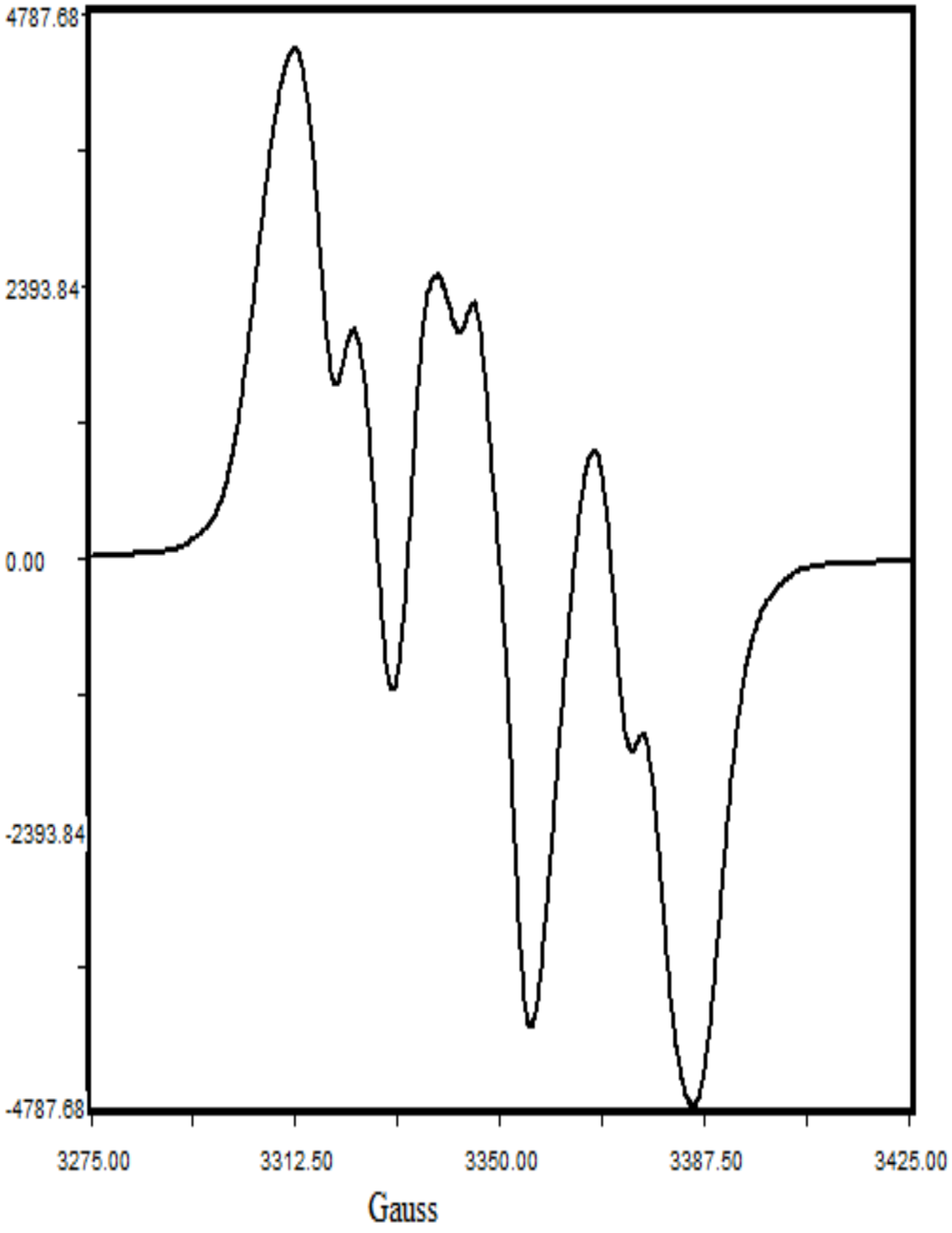
Işınlama, canlı dokular üzerinde anormal değişikliklere sebep olmaktadır. Biyolojik sistemlerde meydana gelen değişiklikler mutasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu mutasyon ise çeşitli kanser hastalıklarının başlamakta olduğuna bir işarettir. Bu sebepten dolayı da yapıda oluşması muhtemel yapısal değişikliklerin en kısa sürede tespit edilip tanımlanması büyük önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında DNA ve RNA'nın yapı taşlarından olan adenin bazının kimyasal formu satın alınmıştır. Bu toz form haldeki malzeme, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü ile yapılan ortak çalışma sonucu polikristal forma getirilmiştir. Polikristal formdaki numune Kobalt 60 Gama kaynağı kullanarak ışınlanmıştır. Bu yapı üzerinde oluşması muhtemel yapısal değişikliklerin tespit edilmesi, doku içinde bulunan adenin bazı üzerinde oluşması muhtemel anormal değişikliklere bir nebze olsun ışık tutacaktır.

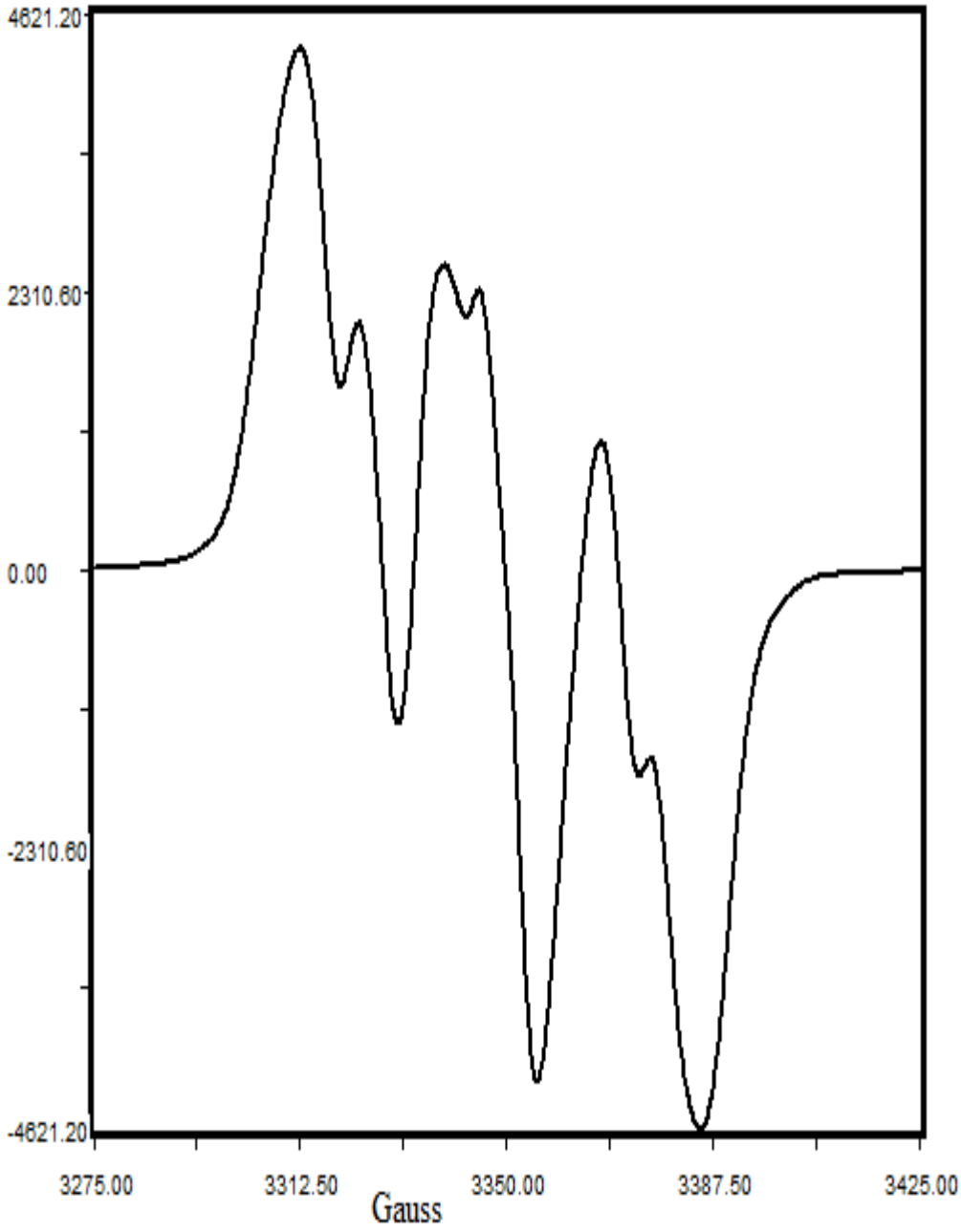
Adenin polikristral numuneleri saatte 0.680 kGy doz hızına sahip Kobalt 60 gama kaynağı kullanılarak 24, 48 ve 72 saat süreyle ışınlandı. 240 K ile 400 K sıcaklık aralığında ölçümler alındı. Kaydedilen spektrumlardan bazıları aşağıda görülmektedir.



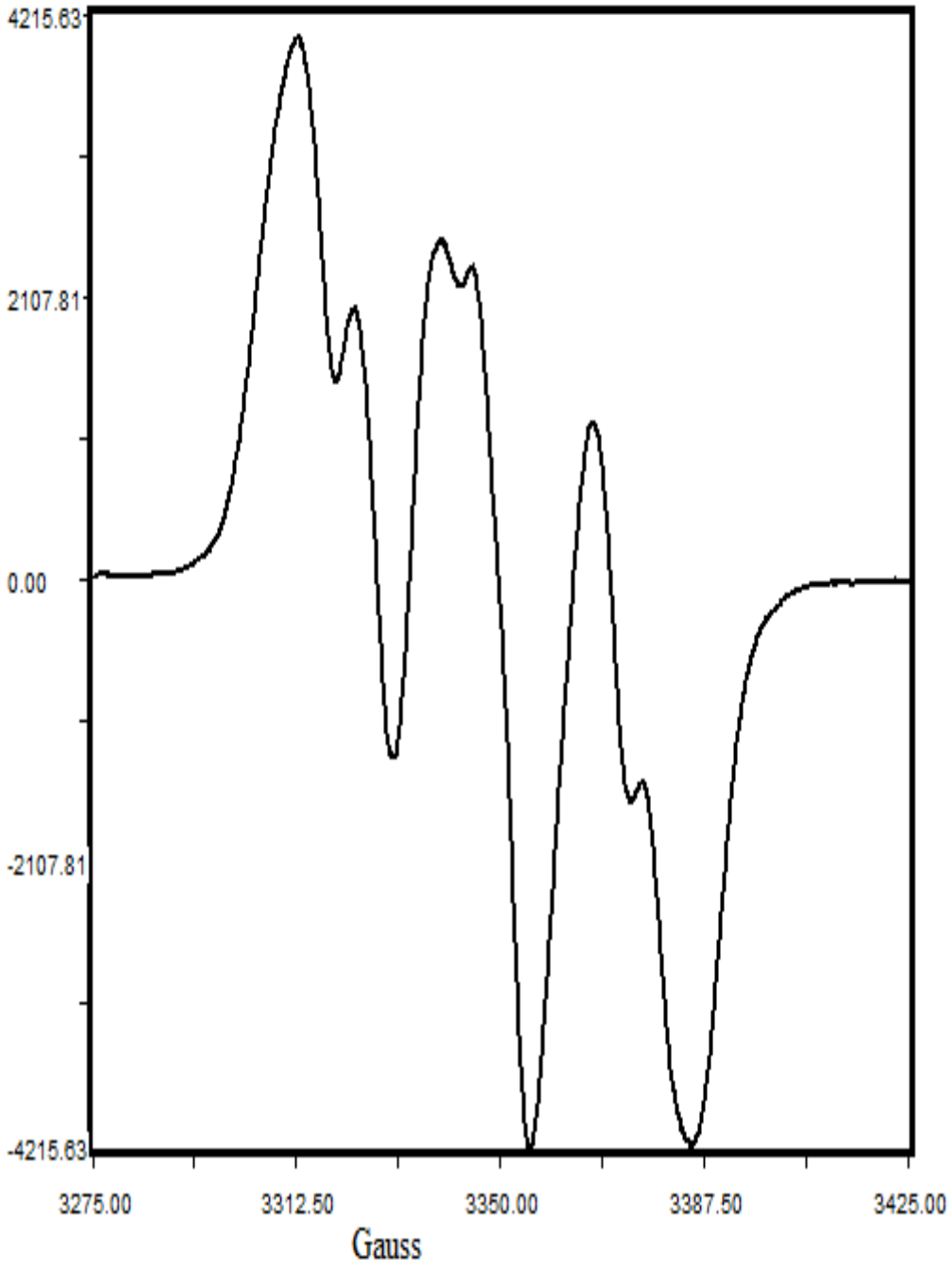
Şekil 6.9.1. 240K sıcaklık altında adenin polikristalinden kaydedilen ESR spektrumu.



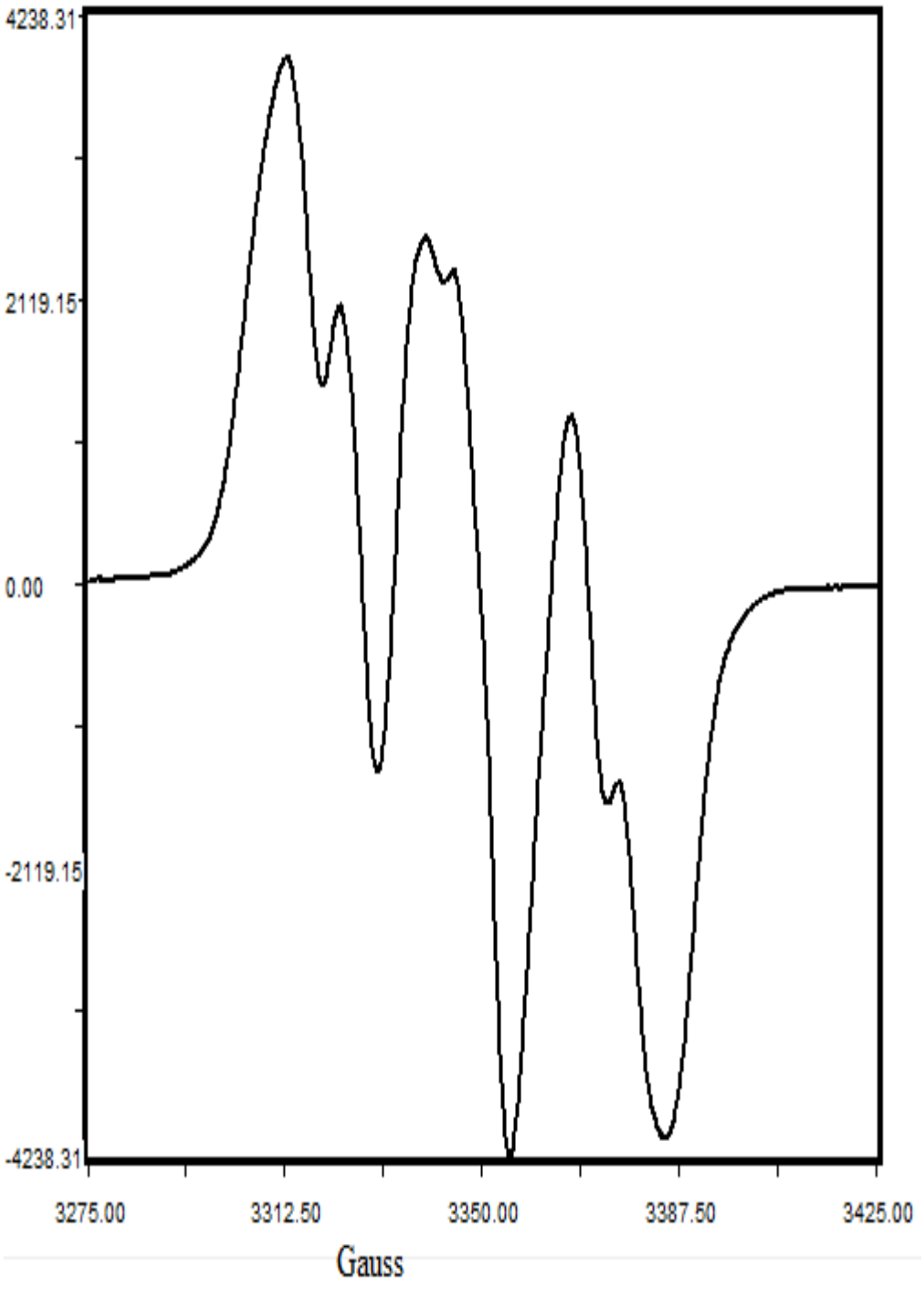
Şekil 6.9.2. 260K sıcaklık altında adenin polikristalinden kaydedilen ESR spektrumu.



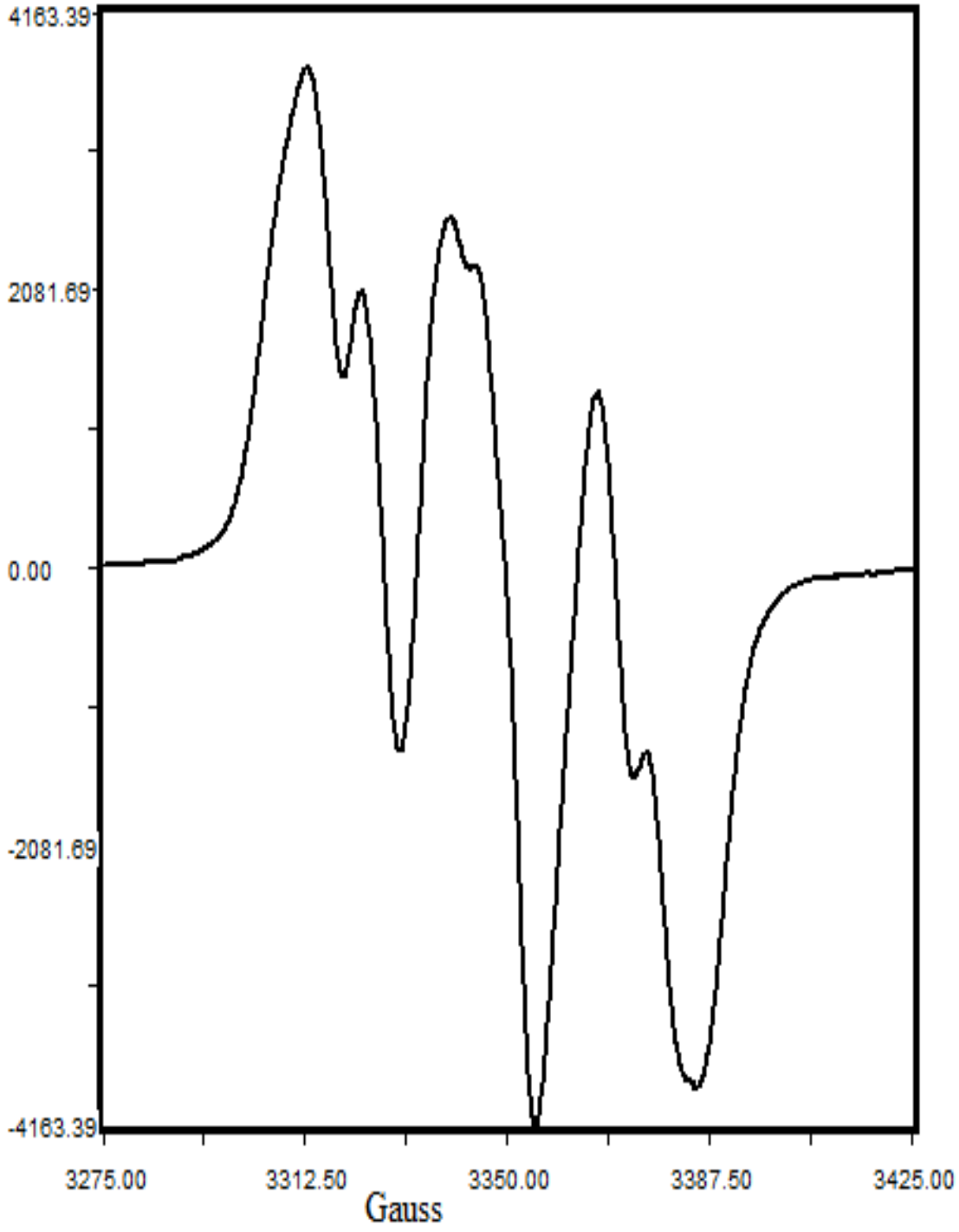
Şekil 6.9.3. 273K sıcaklık altında adenin polikristalinden kaydedilen ESR spektrumu.



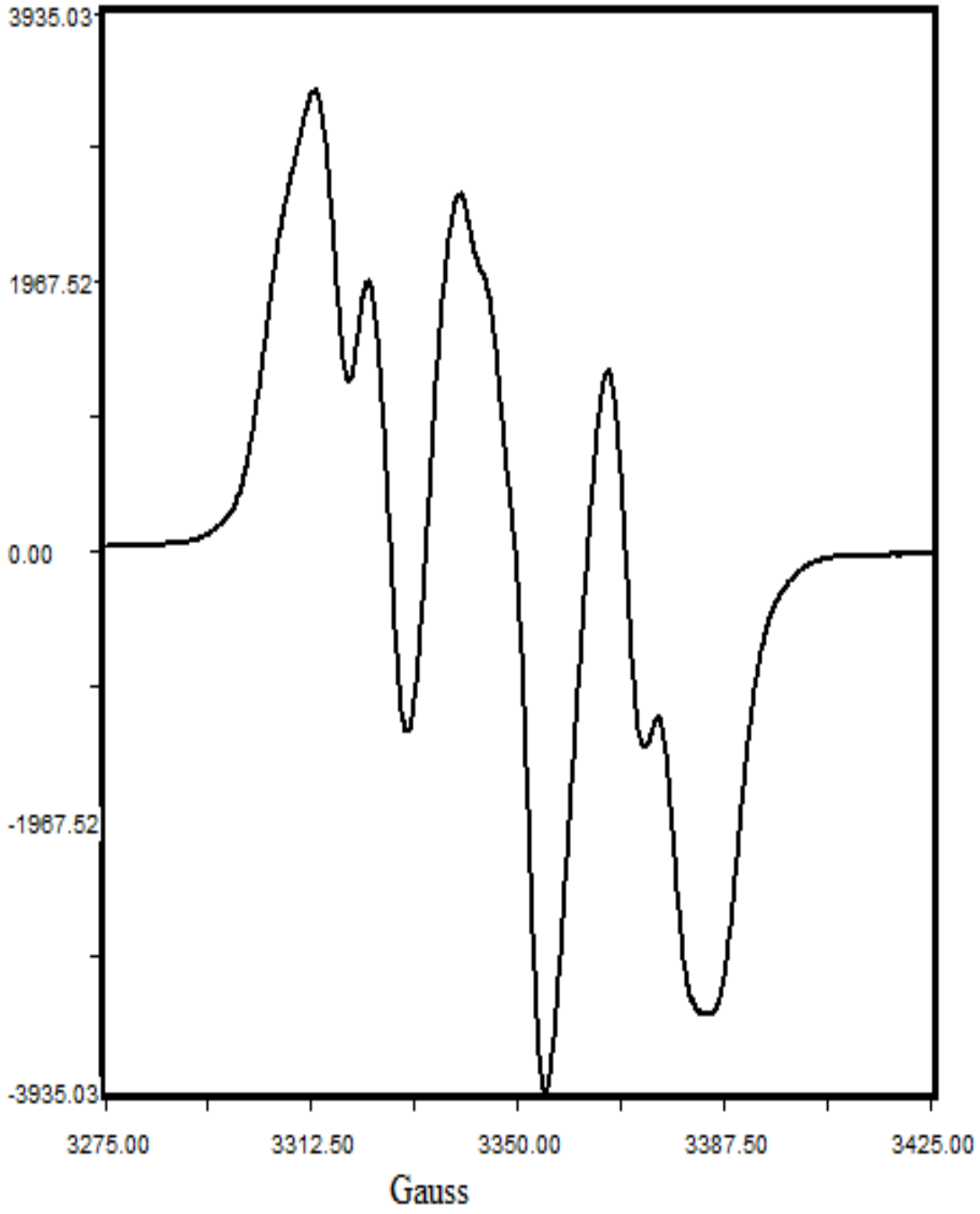
Şekil 6.9.4. 298K sıcaklık altında adenin polikristalinden kaydedilen ESR spektrumu



Şekil 6.9.5. 320K sıcaklık altında adenin polikristalinden kaydedilen ESR spektrumu

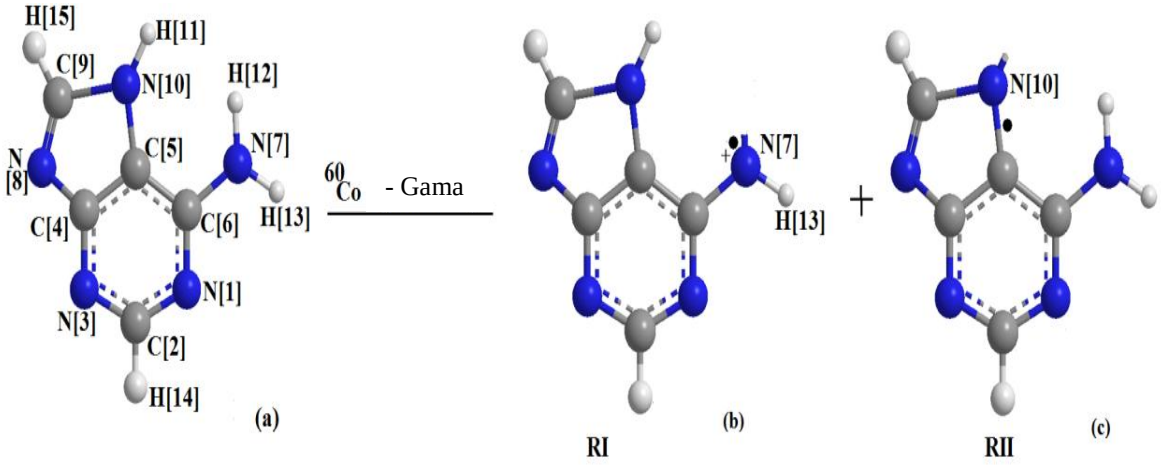


Şekil 6.9.6. 350K sıcaklık altında adenin polikristalinden kaydedilen ESR spektrumu



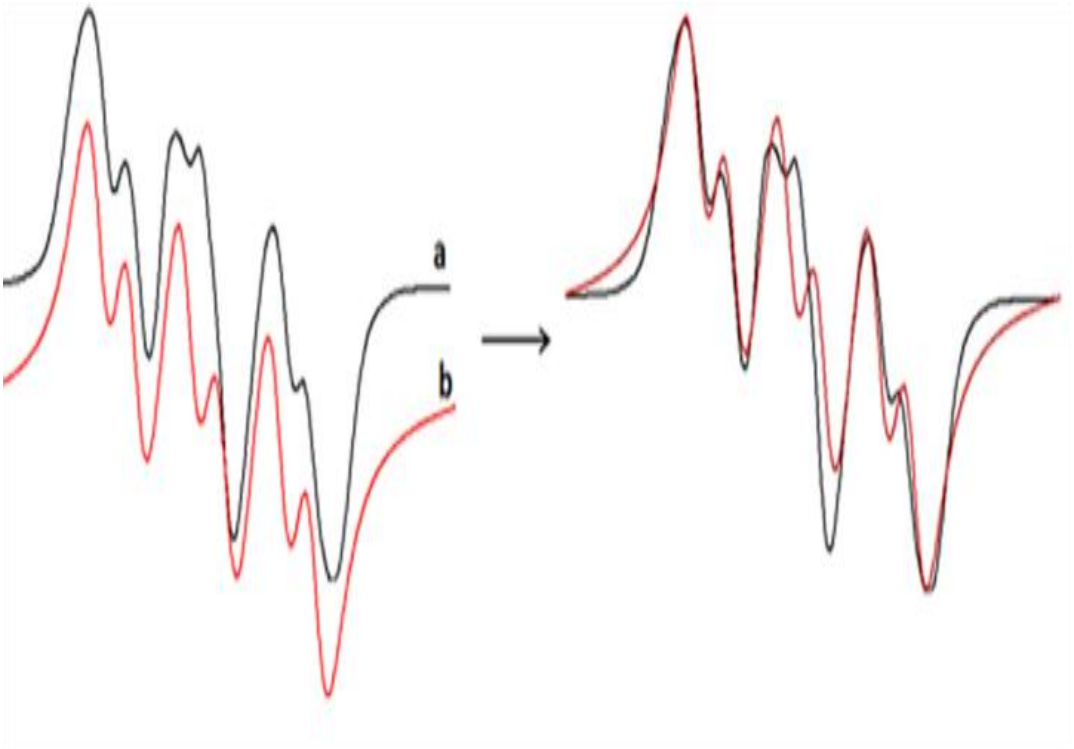
Şekil 6.9.7. 400K sıcaklık altında adenin polikristalinden kaydedilen ESR spektrumu

Kaydedilen spektrumlar dikkatlice incelendiğinde, sıcaklık değişimlerine karşın spektrum yapılarında ve şiddetlerinde yüzeysel bir değişikliğin olduğu ve ayrıca spektrumdaki çizgiler arasındaki mesafelerin farklı olduğu gözlendi. Bu çizgiler arası farklılık bize yapı üzerinde iki farklı radikalin oluştuğunu göstermektedir. Alınan spektrumlar ve moleküler yapı (Şekil 6.10a) analiz edildiğinde ilk radikalin azot-hidrojen bağının kopması sonucu oluştuğu ve meydana gelen serbest elektronun 7 ve 13 numaralı etiketli atomlar ile etkileştiği görülmüştür. Bu etkileşmeler sonunda da spektrumun öncelikle 1:1:1 şiddet oranlarında üç'e yarıldığı daha sonra ise 1:1 şiddet oranında her bir çizginin ikiye yarıldığı anlaşıldı. Yapıdaki ikinci radikalin ise 10 numaralı azot atomuna bağlı hidrojen atomunun ayrılması sonucu oluştuğu anlaşıldı. Meydana gelen çiftlenmemiş elektron ile 10 numaralı azot atomunun etkileşmesi sonucu spektrumun 1:1:1 şiddet oranlarında üç'e yarıldığı anlaşıldı. Tüm bu analizler ışığı altında adenin polikristali ile gama ışınlarının etkileşmesini Şekil 6.10 da görüldüğü gibi tanımladık.



Şekil 6.10. Gama ışınları ile adenin molekül yapısının etkileşimi

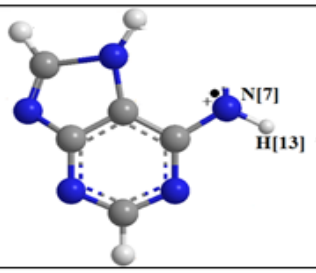
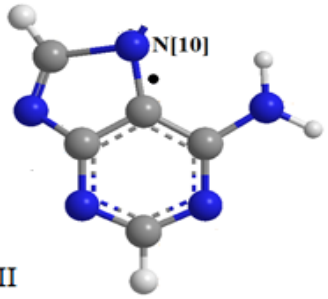
Tespit edilen radikal yapılar NH ve N radikalleri olarak tanımlandı. Literatür taraması yapıldığında elde edilen NH radikal yapısı Close ve ark. (1994) ile Nelson ve ark. (1998) çalışmaları ile örtüşmektedir. Kaydedilen spektrumlardan hesaplanan ESR parametreleri literatür değerleri ile uyum içindedir. Tüm bu çalışmalar bilgisayar simülasyonu ile desteklenmiştir (Şekil 6.11).



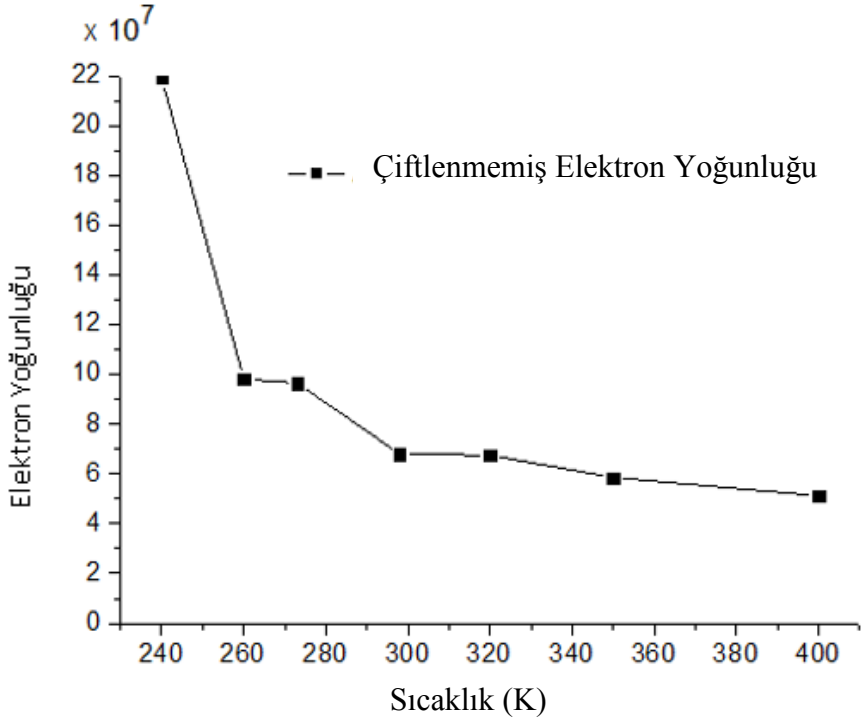
Şekil 6.11. ESR spektrumu (a) ve simülasyonu (b)

Ölçümler sırasında ışınlanan adenin polikristal numunesinin rengi beyazdan gri renge dönüştüğü gözlendi. Deneysel spektrumlardan hesaplanan aşırı ince yapı sabiti, g-değerleri ve spin yoğunlukları Çizelge 6.2 de görülmektedir.

Çizelge 6.2. Işınlanan adenin polikristalinden hesaplanan parametreler

Radikal	Aşırı İnce Yapı Yarılmaları	Spin Yoğunluğu	g-Değeri
 RI	$a_{N[7]} = 2.7$ mT $a_{H[13]} = 1.061$ mT	0.96 0.33	2.0110
 RII	$a_{N[10]} = 1.687$ mT	0.82	2.0189

Buradaki çalışmamızda ışınlanan adenin polikristal numunesinin sahip olduğu çiftlenmemiş elektron yoğunluğunu da hesapladık. Çiftlenmemiş elektron yoğunluğunun sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 6.12 de görülmektedir.



Şekil 6.12. Çiftlenmemiş elektron yoğunluğunun sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Şekil 6.12 de ışınlanan adenin polikristal numunesi içindeki çiftlenmemiş elektron yoğunluğunun sıcaklık artışına karşın azalmakta olduğu görülmektedir. Işınlanan numune üzerinde düzenli olarak iki gün boyunca ESR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sırasında ESR spektrumları kaydedilmiştir. Bu durum bize adenin üzerinde kararlı radikal yapıların oluştuğunu göstermektedir.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bilindiği üzere ışınlama, malzemeler üzerinde serbest radikallerin oluşmasına dolaysıyla da malzemenin bazı yapısal özelliklerinin değişmesine yol açmaktadır. Bu açıdan oluşan serbest radikalin tanımlanması önemlidir. Yaygın olarak tekstil ve bilgisayar malzemelerinin yapısında kullanılmakta olan Diphenyl ether türevleri önemli bileşiklerdir. Deneysel çalışmalar sırasında polikristal haldeki malzemenin üzerinde herhangi bir dış etki (sıcaklık, gama ışıması vb.) bulunmadığı ve iki gün boyunca gama ışınına maruz kalmış bulunan numunelerin ESR sinyali vermediği tespit edildi. Bu durum bize numune yüksek enerjiye maruz kalmadığı sürece yapısında herhangi bir serbest radikalin oluşmadığını göstermektedir. Fakat 3 gün boyunca (72 saat) ışınlanan örnekten, ölçümler sırasında ESR sinyalleri kaydedildi. 72 saat boyunca ışınlanan örneğin 120K-450K arasında alınan spektrumlarında göze çarpan değişiklikler gözlendi. Işınlama sonrasında yapı üzerinde benzer iki radikal oluştuğu tespit edildi. Işınlanan numunenin farklı günlerde alınan ölçümleri sırasında oluşan radikal yapıların kararlı bir forma sahip olduğu gözlendi. Radikal yapılara ait aşırı ince yapı etkileşme sabiti ve spektroskopik yarılma faktörü hesaplandı.

Gümüş ve Brom içeren bileşikler yakın zamanlarda birçok araştırmacının dikkatini çekmiş ve üzerlerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Nebioğlu ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda Gümüş bileşiklerinin antimicrobik aktiviteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışmada, temelde aynı fakat bağlanma düzeni farklı olan iki moleküler yapı deneysel çalışmalar sırasında polikristal halde ve beyaz renkliydi. Fakat ışınlamadan sonra simetrik yapıya sahip olan numunenin rengi beyazdan sarı renge dönerken, antisimetrik yapıda olan numunenin rengi ise ışınlamadan sonra değişmedi. Işınlanmamış örnekte ESR sinyalleri gözlenmedi. 48 ve 72 saat ışınlanan örneklerde genel anlamda birbirine yakın ESR sinyalleri kaydedildi. Bu durum, farklı sürelerde gama ışınına maruz bırakılan örneklerde benzer serbest radikallerin oluştuğunu göstermektedir. 72 saat ışınlanan örnekten alınan ESR spektrumlarının çizgi sayıları sıcaklık ile değişmezken çizgi şiddetlerinin sıcaklığa bağlı oldukları bulundu. Kaydedilen spektrumlar analiz edildiğinde ışınlanan her iki molekül yapıda Gümüş-Brom bağının kırıldığı ve serbest elektronun Gümüş atomu üzerinde lokalize olarak Gümüş radikalini oluşturduğu anlaşılmıştır. Işınlanan numunelerin radikal yapılarına ait ESR parametreleri hesaplanmıştır.

DNA ve RNA'nın temel bazlarından olan ve adenin bazının kimyasal formu satın alınan ve mikrobiyoloji laboratuvarında çeşitli yöntemler kullanılarak toz halden polikristal forma dönüştürülen adenin numunesi belli bir süre gama kaynağına bırakıldıktan sonra ESR yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan analiz neticesinde ışınlanmış yapı içinde iki tür radikal yapının oluştuğu tespit edilmiş fakat ışınlanmamış örnek içinde ise hiçbir radikal yapıya rastlanmamıştır. Adenin polikristalinin 240K-400K arasında ESR spektrumları alınmış (Şekil 6.10.1-7) fakat bu spektrumların sıcaklığa yüzeysel olarak bağlı olduğu görülmüştür. ^{60}Co-γ ışınlarının, adenin polikristalinde NH ve N radikallerini oluşturduğu gözlenmiştir. Serbest radikalin aşırı ince yapı etkileşme sabiti ve spektroskopik yarılma faktörü hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

Abuja, P. M., Liebmann, P., Hayn, M., Schauenstein, K., Erstebauer, H., 1997, Antioxidant role of melatonin in lipid peroxidation of human LDL, *FEBS Letters* 413, 289 -293.

Adler, G. and Petropoulos, J.H., 1965, Electron Spin Resonance Spectroscopy of Irradiated Acrylamide, *The Journal of Physical Chemistry*, 69, 3712.

Arcon, D., Zorko, A., Pregelj, M., Dolinsek, J., Berger, H., Ozarowski, A., Tool, H.V., Brunel, L.C., 2007, High-field ESR in a two-dimensional S = 1 spin system $Ni_5(TeO_3)_4Br_2$. *J. Magn. Magn. Mater.,* 316, e349-e351

Asik, B., Aras, E., Birey, M., Eken M., 2008, EPR study of gamma-irradiated N-hydroxysuccinimide. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 163 (1), 71-77.

Atherton, N.M., 1973, Electron Spin Resonance Theory and Application, *John Wiley and Sons*, New York.

Ayhan USTA, 2010. Bazı Monomer ve Polimer Yapıların Elektron Paramanyetik RezonansTekniği İle İncelenmesi.

Badrossamay, M.R., Sun, G., 2008, Preparation of rechargeable biocidal polypropylene by reactive extrusion with diallylamino triazine, *European Polymer Journal*, 44, 733–742.

Bartlett, P.N., Farrington, J., 1989, The electrochemistry of cytochrome C at a conducting polymer electrode, *J. Electroanal. Chem*, 261, 471.

Battistuzzi, G., Cacchi, S., Fabrizi, G., 2002, The Aminopalladation/Reductive Elimination Domino Reaction, *Eur. J. Org. Chem.*, 2671-2681.

Beller, M., Breindl, C., Riermeier, T.H., Eichberger, M., Trauthwein, H., Angew., 1998, Base-Catalyzed Synthesis of N-(2-Arylethyl)anilines and Base-Promoted Domino Synthesis of 2,3-Dihydroindoles, *Chem. Int. Ed. Eng,*. 37, 3389-3391.

Biedermann-Brem, S., Grob, K., Fjeldal, P., 2008, Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: mechanisms of formation and investigation of worst case scenarios, *Eur Food Res Technol*, 227, 1053–1060.

Blumenfeld L.A, Kalmanson A.E., 1958, Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 22,524

Boxue D., Yu G., 2009, Dynamic behavior of surface charge on gamma-ray irradiated polybutylene Naphthalate, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 139–143.

Bruemmer, S.M., Simonen, E.P., Scott, P.M., Andresen, P.L., Was, G.S., Nelson, J.L.,1999, Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals, *J. Nucl. Mater*, 274, 299-314.

Chan, T.Y., Tang, P.L., 1996, Characterization of the antioxidant effects of melatonin and related indoleamines in vitro, *J. Pineal Res*, 20, 187–191.

Chonghuan Xia, James C.W. Lam, Xiaoguo Wu, Liguang Sun, Zhouqing Xia, Paul K.S. Lam, 2011, Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fishes from Chinese coastal waters, *Chemosphere*, 82, 18–24.

Close, D.M., Nelson, W.H., Sagstuen, E., Hole E.O., 1994, ESR And ENDOR Study Of Single-Crystals Of Deoxyadenosıne Monohydrate X-Irradiated At 10 K, *Radiat. Res*., 137, 300-309.

Conlay JJ., 1963, Effect of ionizing radiation on adenine in aerated and deaerated solutions, *Nature*, 197, 555–557.

Costantino HR, Langer R, Klibanov AM., 1995, Aggregation of a lyophilized pharmaceutical protein, recombinant human albumin: effect of moisture and stabilization by excipients, *Biotechnology*, 13, 493-496.

Deo, P., Somasundaran, P., 2005, Interactions of hydrophobically modified polyelectrolytes with nonionic surfactants, *Langmuir*, 21(9), 3950-3956.

Deutsch SI, Long KD, Rosse RB, Mastropalo J, Eller J., 2005, Hypothesized deficiency of guanine-based purines may contribute to abnormalities of neurodevelopment, neuromodulation, and neurotransmission in Lesch-Nyhan syndrome, *Clin. Neuropharmacol*, 28(1), 28-37.

Di, W., Petr, A., Kvarnstrom, C., Dunsch, L., Ivaska, A., 2007, Charge carrier transport and optical properties of poly[N-methyl(aniline)], *Journal of Physical Chemistry* 111(44), 16571-16576.

Drozdzewska, K., Ksiazczak A., Boniuk, H., 2004, Thermal degradation of triazine herbicides substituted by Cl.Identification of triazine degradation products, *Thermochimica Acta*, 424, 123–129.

Dryhurst G., 1971, Adsorption of guanine and guanosine at the pyrolytic graphite electrode: implications for the determination of guanine in the presence of guanosine, *Anal. Chim. Acta,* 57, 137–149.

El-Khodary, A., Oraby, A.H., Abdelnaby, M.M., 2008, Characterization, electrical and magnetic properties of PVA films filled with FeCl3–MnCl2 mixed fillers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 320(11), 1739-1746.

Eriksson, J., Eriksson, L., Hu, J., 2002, 2,4-Dibromophenyl 2,6-dibromophenyl ether, *Acta Cryst. E*, 58, o347–o349.

Faucitano, A., Buttafava, A., Montanari, L., Cilurzo, F., Conti, B., Genta, I., Valvo, L., 2003, Radiation-induced free radical reactions in polymer/drug systems for controlled release: an EPR investigation, *Radiation Physics and Chemistry,* 67(1), 61-72.

Furukawa, T., Matsui, H., Hasegawa, H., Karuppuchamy, S., Yoshihara, M., 2007, Electronic behaviours of calcined materials from a (S-nickel-S-phenylene-O)-strontium-(O-phenylene-S-selenium-S) hybrid copolymer, *Solid State Communications*, 142, 99–103.

Gilmartin MAT, Hart JP., 1992, Comparative study of the voltammetric behaviour of guanine at carbon paste and glassy carbon electrodes and its determination in purine mixtures by differential-pulse voltammetry, *Analyst*, 117,1613.

Gordy, W., 1980, Theory and Applications of Electron Spin Resonance, *John Wiley& Sons*, New York- Toronto.

Górnicki, A., Gutsze, A., 2001, Erythrocyte membrane fluidity changes in psoriasis: an EPR study, *Journal of Dermatological Science*, 27(1), 27-30.

Gunay, M.E., Gumusada, R., Ozdemir, N., Dinçer, M.., Çetinkaya, B., 2009, Synthesis, X-ray structures, and Catalytic Activities of (kappa-C,N)-palladacycles bearing imidazol-2-ylidenes, *J. Organomet. Chem.*, 694, 2343-2349.

Hill, For D.J.T.; Thurecht, K.J.; Whittaker, A.K., 2003, New Structure Formation on g-irradiation of Poly(chlorotrifluoroethylene), *Radiat. Phy. Chem.*, 67, 729-736.

Hoog, P., Gamez, P., Lüken, M., Roubeau, O., Krebs, B., Reedijk, J., 2004, Hexanuclear copper(II) complex of a novel poly(pyridine) ligand exhibiting unique long distance ferromagnetic interactions through a nitrato-O,O′ bridge. *Inorg. Chim Acta* 357, 213–218.

Huang KJ, Niu DJ, Sun JY, Han CH, Wu ZW, Li YL, Xiong XQ., 2011, Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA, *Colloids and Surfaces B*, 82,543–549.

Ikeya, 1993, New Applications of Electron Spin Resonance, *World scientific publishing Co. Ltd.*

Indira, S.; Sanjeeva, B.; Sridhar, V.; Punnaiah, G., 2005, Radiation-induced changes in GMA-AMPS copolymer, *Radiat. Eff. Defects Solids*, 160 (3-4), 145.

International Agency for Research on Cancer (IARC), 1997, *Summaries & Evaluations*, 70, (p. 47).

Jain, S., Yamgarb, R., Jayarama, R.V., 2009, Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon, *Chemical Engineering Journal*,148, 342–347.

Jiwei Hu, Lars Eriksson, Ake Bergman, Erkki Kolehmainen, Juha Knuutinen, Reijo Suontamo, Xionghui Wei, 2005, Molecular orbital studies on brominated diphenyl ethers. Part I-conformational properties, *Chemosphere*, 59,1033–1041.

Klasson-Wehler, E., Hovander, L., Bergman, A., 1997, New organohalogens in human plasma—identification and quantification, *Organohalogen Comp.*,33, 420–425.

Koç, Z.E., and Ucan, H.İ., 2008, Complexes of Iron(III) and Chrom(III) Salen and Saloph Schiff Bases with Bridging 2,4,6-tris(4-nitrophenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45, 1072–1077.

Koyama S, Kodama S, Suzuki K, Matsumoto T, Miyazaki T, Watanabe M., 1998, Radiation-induced long-lived radicals which cause mutation and transformation, *Mutat. Res.*, 421(1), 45-54.

Kumagai J, Nakama M, Miyazaki T, Ise T, Kodama S, Watanabe M., 2002, Scavenging of long-lived radicals by (-)-epigallocatechin-3-O-gallate and simultaneous suppression of mutation in irradiated mammalian cellsRadiat, *Phys. Chem.*, 64: 293-297.

Kuzuya, M., Kondo, S., and Sasai, Y., 2005, Recent advances in plasma techniques for biomedical and drug engineering, *Pure Appl. Chem.*, 77(4), 667–682.

Lanyi, K., Dinya, Z., 2003, Photodegradation study of some triazine-type herbicides, *Microchemical Journal*, 75, 1–14.

Lara DR, Schmidt AP, Frizzo ME, Burgos JS, Ramirez G, Souza DO. 2001. Effect of orally administered guanosine on seizures and death induced by glutamatergic agents. Brain Res 912: 176-180.

Linga Raju, Ch., Narasimhulu, N.O., Rao, Reddy, B.C.V., 2002, Electron paramagnetic resonance, optical and infrared spectral studies on the marine mussel Arca burnesi shells. Journal of Molecular Structure. 608: 201-211.

Maher, I., Klaus Roth, H., Schroedner, M., Konkin, A., Zhokhavets, U., Gobsch, G., Scharff, P. and Steffi Sensfuss. 2005 The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells. Organic Electronics 6(2): 65-77.

Marshall, K.A., Reiter, R. J., Poeggeler, B., Aruoma, O. I., Halliwell, B. 1996 Evaluation of the antioxidant activity of melatonin in vitro. Free Radic. Biol. Med. 21: 307–315.

Matsuura, K., Liu, M., Hoshino, M., Hase, H., Arai, S., Miyatake, Y., 1999, Optical and ESR studies of radiolytically reduced species of Ag(I) complexes in organic solid solutions at 77 K. Chem. Phys. Lett.. 301(3), 401-406.

Matuszak, Z., Reszka, K.J. And Chignell, C.F. 1997 Reaction Of Melatonin And Related Indoles With Hydroxyl Radicals: EPR And Spin Trapping Investigations. Free Radical Biology & Medicinel. 23(3): 367–372.

McCamey, D.R., Seipel, H.A., Paik, S.Y., Walter, M.J., Borys, N.J., Lupton, J.M., Boehme, C., 2008, Spin Rabi flopping in the photocurrent of a polymer light-emitting diode. Nature Materials 7(9): 723-728.

Nakai, T., Sato, K., Shiomi, D., Takui, T., Itoh, K., Kazaki, M. and Okada, K., 1999, ESR Study of High-Spin Nitrenes with s-Triazine Skeleton Synthetic Metals 103: 2265-2266.

Nebioglu, A. K., Panzer, M.J., Tessier, C.A., Canon, C.L., Youngs, W.J., 2007, N-Heterocyclic carbine-silver complexes: A new class of antibiotics. *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 884-895.

Nelson, W.H., Sagstuen, E., Hole, E.O., Close, D.M., 1998, ESR and ENDOR Study of X-Irradiated Deoxyadenosine: Proton Transfer Behavior of Primary Ionic Radicals *Radiat. Res*. 149, 75-86.

Neville, R.G.; Mahoney, J.W., 1967, Bis[4(1-methyl-1,2-epoxyethyl)] Derivatives of Phenyl Ether, 1,4-Diphenoxybenzene and Bis(4-phenoxyphenyl)ether, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 2029.

Ottaviani, M. F., Fiorini, A., Mason, P.N. and Corvaja, C., 1992, Electron spin resonance studies of dental composites: effects of irradiation time, decay over time, pulverization, and temperature variations, *Dent. Mater*., 8, 118-124.

Pandey, P.C., 1988, A new conducting polymer coated glucose sensor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, I. 84, 2259–2265.

Patel, H.S., Patel, V.C., 2001, Polyimides containing s-triazine ring, *Eur. Polym. J.*, 37(11), 2263–2271.

Peng L, Huang R, Yu AC, Fung KY, Rathbone MP, Hertz L., 2005, Nucleoside transporter expression and function in cultured mouse astrocytes, *Glia*, 52(1), 25-35.

Pereira, S.G., Telo, J.P., Nunes, T.G., 2008, Towards a controlled photopolymerization of dental dimethacrylate monomers: EPR studies on effects of dilution, filler loading, storage and aging, *J Mater Sci: Mater Med.*, 19,3135–3144.

Pindur, U., Adam, R.,1988, Synthetically attractive indolization processes and newer methods for the preparation of selectively substituted indoles, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 25(1), 1-8.

Poole,C.P., Farach, H.A., 1972, The Theory of Magnetic Resonance, *Willey Interscience*-Newyork.

Puskin, J.S., Wiese, M.B., 1982, A spin label study of human lens membranes, *Experimental Eye Research.*, 35(3), 251-258.

Raucher, S., Koolpe, G.A., 1983, Synthesis of Substituted Indoles via Meerwein Arylation, *J. Org. Chem.*, 48, 2066-2069.

Rhodes, C.J. and Moynihan, H.A., 2001, Self-reactivity of s-triazine and its radical cation:an electron/proton transfer process driven by ionizing radiation, *Magn. Reson. Chem.*, 39, 133–136.

Salahuddin, N.A., El-Barbarya, A.A. and Abdo, N.I., 2009, Delivery systems for some biologically active 1,2,4-triazine derivatives:synthesis and release, *Polym. Adv. Technol.*, 20, 122–129.

Salikhov, T., Walczak, P., Lesniewski, N., Khan, A., Iwasaki, R., Comi, J., Buckey,and Swartz, H. M., 2005, EPR spectrometer for clinical applications. *Magnetic Resonance in Medicine*, 54, 1317-1320.

Samokhvalov, A., Nair, S., Duin, E. C., Tatarchuk, B. J., 2010, Surface Characterization of Ag/Titania adsorbents, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 3647-3652.

Senay Yurdakul, 2010, *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri*.

Shimada, S., 1992, ESR studies on molecular motion and chemical reactions in solid polymers in relation to structure, *Progress in Polymer Science*, 17(6), 1045-1106.

Sok, M., Marjeta, S., Schara, M., 1999, Membrane fluidity chracteristics of human lung cancer, *Cancer letters.*, 139, 215-220.

Suarez, J.C.M., Elzubair, A., Bonelli, C.M.C., Biasi, R.S., Mano, E.B., 2005, Correlation of mechanical and chemical changes in gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene, *Journal of Polymer Engineering*, 25, 277-304.

Subbarami, N.; Peer Sanjeeva, B.; Jadhav, A.; Punnaiah, G.; Sridhar, V.; Veera, S., 2002, Identification of free radicals in irradiated MA-AMPS copolymer, *Radiat. Eff. Defects Solids*, 2002, 157, 411-415.

Summa, C.A., Calle, B., Brohee, M., Stadler, R.H., 2007, Anklam, E. Impact of the roasting degree of coffee on the in vitro radical scavenging capacity and content of acrylamide. *LWT* 40, 1849–1854.

Sustercic, D., Cevc, P., Funduk, N., 1997, Determination of curing time in visible-light-cured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance, *Journal of materıals science: materials in medicine*, 8, 507-510.

Tasci, Z., Kunduracıoğlu, A., Kani, I., Cetinkaya, B., 2012, A New Application area for Ag-NHC: CO2 fixation catalyst. *ChemCatChem*. 4 (6), 831-835.

Truffier-Boutry, D., Demoustier-Champagne, S., Devaux, J., Biebuyck, J.J., Mestdagh, M., Larbanois, P., Leloup, G., 2006, A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins, *Dental Materials*, 22, 405–412.

Ceylan, Y., Usta, A., Usta, K., Durmaz, F., Coskun, A., 2013, Determination of free radical on polycrystal of 4,4′-bis(chloroacetyl)diphenylether: An ESR study, *Journal of Molecular Structure*, 1050, 69-72

Van Der Ziel A., 1968, *Solid State Physical Electronics (Second Edition)*, By Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.

Vinade ER, Schmidt AP, Frizzo ME, Izquierdo I, Elisabetsky E, Souza DO., 2003, Chronically administered guanosine is anticonvulsant, amnesic and anxiolytic in mice, *Brain Res.*, 977(1), 97-102.

Wagaw, S., Yang, B.H. and Buchwald, S.L., 1998, A Palladium-Catalyzed Strategy for the Preparation of Indoles: A Novel Entry into the Fischer Indole Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6621-6622.

Wang HS, Ju HX, Chen HY., 2002, Simultaneous determination of guanine and adenine in DNA using an electrochemically pretreated glassy carbon electrode, *Anal. Chim. Acta*, 461, 243–250.

Watanabe, N., Horikoshi, S., Hidaka, H., Serpone, N., 2005, On the recalcitrant nature of the triazinic ring species, cyanuric acid, to degradation in Fenton solutions and in UV-illuminated TiO2 (naked)and fluorinated TiO2 aqueous dispersions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174: 229–238.

Wertz, J.E., Bolton, J.R., 1973, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. Mc-Graw-Hill, New York.

World Health Organization (WHO), 1994. *Environmental Health Criteria*, 162, Brominated Diphenyl Ethers

Ya.Pshezhetskii, S.; Kotov, A.G., 1973, *EPR of Free Radicals in Radiation Chemistry*, John Wiley& Sons, New York.

Yokoyama, M.T., Carlson, J.R., 1979, Microbial metabolites of tryptophan in the intestinal tract with special reference to skatole, *Am. J. Clin. Nutr.*, 32, 173–178.

Yordanov, N.D., Aleksieva, K., 2009, Preparation and applicability of fresh fruit samples for the identification of radiation treatment by EPR. *Radiat. Phy. Chem.*, 78, 213-216.

Zavoisky, E., 1945, *J. Phys. USSR, G*, 211- 245.

Zezin, A.A., Feldman, V.I., 2002, Formation and reactions of paramagnetic species in irradiated microheterogeneous copolymer systems with different electronic characteristics of components, *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 75–80.

Zhu H, Zhao GC., 2009, Fabrication of CdSe and methylene blue multilayer film for the determination of adenine and guanine in DNA, *Microchimica Acta* 165, 329–334.

Zotti, G., Zecchin, S., Schiavon, G., Seraglia, R., Berlin, A., Canavesi, A., 1994, Structure of polyindoles from anodic coupling of indoles; An electrochemical approach. *Chem. Mater.*, 6, 1742–1748.