



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERDE IŞINLAMA İLE OLUŞAN RADİKALLERİN ESR ANALİZİ

Sami BÜYÜKÇELEBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır
TEZ KABUL VE ONAYI

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Sami BÜYÜKÇELEBİ

Tarih: 29/01/2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERDE IŞINLAMA İLE OLUŞAN RADİKALLERİN ESR ANALİZİ

Sami BÜYÜKÇELEBİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN

2015, 46 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ayhan Özmen
Prof. Dr. Ercan Türkkan
Doç. Dr. Ülkü Sayın

Bu tezde biyolojik önem taşıyan cholesteryl caprylate molekülünde radyasyonun oluşturduğu hasarlar EPR spektroskopik tekniği kullanılarak incelenmiştir. Toz halde satın alınan örnekler laboratuarda kristallendirilmiş ve ^{60}Co gama kaynağıyla 110 kGy doz alacak şekilde ışınlanmıştır. Cholesteryl caprylate tek kristallerinin EPR spektrumları JEOL JESFA-300 EPR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Işınlama öncesi diyamanyetik özellik taşıyan moleküller ışınlama sonrası paramanyetik hale gelmiştir. Tek kristalin EPR spektrumları birbirine dik üç eksende 10^{o} aralıklarla, farklı mikrodalga güçlerinde ve farklı sıcaklıklarda alınmıştır. Anizotropik özellik taşıyan spektrumlar ve cholesteryl caprylate molekülünün kimyasal yapısı göz önüne alınarak ışınlanmış örneklerin yapısında kararlı R-ĊH3αCHβCH2γ radikali oluştuğu tespit edilmiştir. Spektrumlardan radikalin spektrokopik yarılma çarpanı değerleri (g-değeri) ve çiftlenimsiz elektron ile çekirdekler arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesinin parametresi olan aşırı ince yapı sabitleri elde edilmiştir. Ayrıca radikal için simulasyon yapılarak deneysel spektrumla uyum gözlenmiştir. Bu tez çalışması bir cholesteryl türevi olan ve insan yaşamında öneme sahip cholesterol caprylate molekülünde radyasyonun oluşturduğu kararlı paramanyetik merkezin gösterilmesi açısından önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), Cholesterol Caprylate, Işınlama Kusuru, g-Tensörü, Aşırı İnce Yapı Yarılma Tensörü

ABSTRACT

MS THESIS

ESR ANALYSIS OF RADICALS FORMED IN ORGANIC COMPOUNDS BY IRRADIATION

Sami BÜYÜKÇELEBİ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN PHYSICS

Advisor: Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN

2015, 46 Pages

Jury
Prof. Dr. Ayhan Özmen
Prof. Dr. Ercan Türkkan
Assoc. Prof. Dr. Ülkü Sayın

In this thesis, irradiation damages formed in cholesteryl caprylate molecules having biological significance have been investigated using EPR Spectroscopic Technique. Powder samples purchased were crystallized in our laboratory, and irradiated with ^{60}Co gamma source to be exposed 110 kGy doses. Single crystals being diamagnetic became paramagnetic after irradiation. EPR spectra ofcholesteryl caprylate single crystals were recorded with 10^{o} intervals at the each axis of the three perpendicular laboratory axis system at various microwave powers and temperatures. When they were taken into account that anisotropic properties of the spectra and chemical structure of cholesteryl caprylate molecule, stable.

R-ĊH3αCHβCH2γ radical has been identified to form in structures of samples irradiated. Spectroscopic splitting factor of the radical (g-value) and hyperfine structure constant which is being parameter of interactions between unpaired electron and nuclei have been evaluated from the spectra. Also it has been observed that spectrum which is performing simulation is compatible with experimental spectrum. This study is important in terms of indicating stable paramagnetic center formed aid of radiation in the cholesteryl caprylate molecule having importance in human life.

Key word: Electron Spin Resonance (EPR), Cholesteryl Caprylate, Irradiation Damage, g-Tensor, Hyperfine Splitting Tensor.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez projemin planlanması ile başlayan ve çalışmalarım boyunca devam eden dönemde destek ve yardımlarını gördüğüm danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN' e, yine bu süreç içerisinde desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Doç Dr. Ülkü SAYIN, Uzman Levent ATEŞ, Gamze BAKKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Sami BÜYÜKÇELEBİ
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **viii**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **2**

2.1 Paramanyetizma 2
2.2 Manyetik Moment 2
2.3 Manyetik Alanda Serbest Elektron Enerjisi 4
2.4 Rezonans Kavramı 5
2.5 Soğurulan Enerji 7
2.6 Spektroskopi 8
2.7 Atomik Hamiltoniyen 10
2.8 Elektron Zeeman Etkileşmesi 10
2.9 Aşırı ince yapı etkileşmesi 11

3. EPR SPEKTROMETRESİ **15**

4. DENEYSEL BİLGİLER **19**

4.1 Kristallendirme 19
4.2 Deneysel Eksen Takımının Seçilmesi 19

5. BULGULAR VE TARTIŞMA **22**

5.1 Işınlanmış CHOLESTERYL CAPRYLATE ($C_{35}H_{60}O_2$) Tek Kristalinin ESR Analizi 22

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **34**

KAYNAKLAR **35**

ÖZGEÇMİŞ **38**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\vec{A}$: Yüzey alan vektörü
Å : Angstrom
β_N : Nükleer magneton
E : Enerji
g : Spektroskopik yarılma çarpanı
g_e : Elektron için spektroskopik yarılma çarpanı
h : Planck sabiti
$\vec{H}$: Manyetik alan
$\mathcal{H}$: Hamiltoniyen
I : Akım
L : Açısal Momentum
$\vec{\mu}_S$: Spin manyetik momenti
m_e : Elektronun elektronun kütlesi
m_p : Protonun kütlesi
μ_B : Bohr manyetonu
μ_N : Çekirdek manyetonu
N : Spin sayısı
P : Spin geçiş olasılıkları
r : Yarıçap
$\vec{S}$: Spin açısal momentumu
ΔE : Enerji farkı
ψ : Dalga fonksiyonu
χ : Manyetik duygunluk
$|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$: Spinin özfonksiyonları
$\vec{v}$: Hız
$\vec{\mu}$: Manyetik moment
$\vec{\mu}_L$: Yörüngesel manyetik moment
β : Bohr magnetonu
$C_{35}H_{60}O_2$:Cholesteryl caprylate

Kısaltmalar

EPR : Elektron Paramanyetik Rezonans
kHz : Kilohertz
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
UV : Ultraviyole

1. GİRİŞ

Radikaller yaşamımızda çok önemli bir yer tutmaktadır. Nükleer radyasyon, ultraviyole ışınları ve hava kirliliği gibi olaylar serbest radikal oluşumuna sebep olurlar. Radyasyon kaynağına atom bombası denemeleri, nükleer atıklar, nükleer sızıntılar (kazalar), nükleer tıp (radyoloji, radyoterapi, radyoaktif araştırmalar); ultraviyole ışın kaynağına güneş ışığı (UV), evlerde veya sanayide kullanılan elektronik cihazlar; hava kirliliği kaynağına ise ısınma veya ısıtma amaçlı kullanılan yakıtlar (kalorifer dumanı vb.), egzoz gaz atıkları, sigara dumanı ve enerji santralleri atıkları örnek olarak verilebilir.

Serbest radikallerin insan hayatındaki öneminden dolayı, bu radikallerin tespit edilmesi, manyetik özelliklerinin ve oluşturdukları etkilerin araştırılması zorunlu hale getirmiştir. Serbest radikaller kanser, diyabetik hastalıklar, akciğer ve karaciğer bozuklukları, kas hastalıkları, göz hastalıkları, yaşlanma, bağ ve doku hastalıkları, hematolojik bozukluklar, hipertansiyon, infektif hastalıklar gibi ciddi hastalıklara neden olurlar.

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniği radikal tespitinde kullanılan tek yöntemdir. İlk kez 1945 yılında Rus fizikçi Zavoisky tarafından keşfedilmiştir (Zavoisky, 1945). Temelinde manyetik rezonans kavramı yatan bu teknik çiftlenimsiz elektronların manyetik alan içindeki yönelimini ve mikrodalga enerji bölgesindeki geçişlerini inceler.

Bu tez çalışmasında bir kolesterol esteri olan cholesteryl caprylate maddesi EPR tekniği ile incelenmiştir. Örneklerde ışınlama sonrası oluşan radikaller tespit edilmiş ve bu radikallerin özellikleri belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Paramanyetizma

Bir atom veya molekül sürekli bir manyetik momente sahipse, bu atom veya molekülün paramanyetik olduğu söylenir.

Değişken bir manyetik alanın etkisinde, paramanyetik madde içindeki dipoller farklı izimli yönelimler arasında geçişler yapabilir. Böyle geçişler paramanyetik rezonans olarak adlandırılır.

Paramanyetik rezonans çalışmaları ilgi alanlarına göre ikiye ayrılır. Bunlardan biri radyo frekans aralığı (10^6 – 10^9 Hz) içindeki enerji geçişlerini içerir. 10^6 – 10^9 Hz frekans aralığı çekirdek manyetik dipollerini etkilediği için bu aralıktaki rezonans Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) olarak adlandırılır. İkincisi mikrodalga frekans aralığındaki (10^9 – 10^{11} Hz) enerji geçişlerini içerir. 10^9 – 10^{11} Hz frekans aralığı elektronların manyetik dipollerini etkilediği için bu aralıktaki rezonans Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) olarak isimlendirilir.

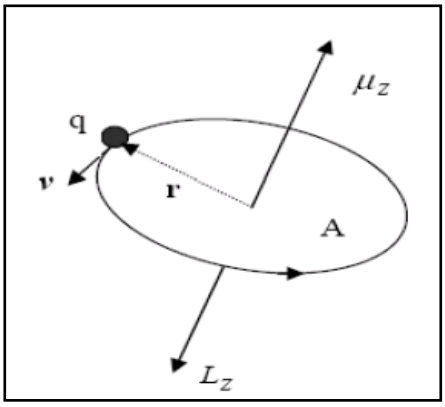
2.2 Manyetik Moment

r yarıçaplı kapalı bir iletken telden akan I şiddetinde bir akımın a>>r olmak şartıyla ilmeğin merkezinden a uzaklığında oluşturduğu manyetik alan, ilmeğin merkezinde bir dipolün oluşturacağı alanla aynıdır. Böyle bir manyetik dipolün $\vec{\mu}$ manyetik momenti, $\vec{A}$ ilmeğin yüzey alanı olmak üzere,

$$\vec{\mu} = I\vec{A} \tag{2.1}$$

biçimindedir. Görüldüğü gibi manyetik moment vektörü alanın normali doğrultusundadır. Diğer yandan r yarıçaplı bir daire üzerinde $\vec{v}$ hızıyla hareket eden m kütleli bir parçacığın açısal momentumu Denklem (2.2) de verilip Şekil 2.1 de gösterilmiştir.

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v} \tag{2.2}$$



Şekil 2.1. Manyetik dipol momentin gösterimi

Belli yörüngelerde dolanan elektronların akım etkisi bir akım ilmeği gibi düşünülebileceğinden bu elektronların bir yörüngesel manyetik momentleri ve yörüngesel açısal momentumları olmalıdır. Akım, birim kesitten birim zamanda akan yük miktarı olduğuna göre ve elektron yörüngede bir saniyede $v/2\pi r$ kez dolanacağından $I = ev/2\pi r$ olacaktır. Denklem (2.1)'e göre yörüngesel manyetik moment,

$$\vec{\mu}_L = -(e\vec{v} \times \vec{r})/2 \qquad (2.3)$$

olur. Denklem (2.2)' deki $\vec{r} \times \vec{v}$ Denklem (2.3) de yerine konursa elektronun yörüngesel manyetik momenti ile yörüngesel açısal momentumunun birbiriyle orantılı antiparalel olduğu görülebilir. g_L; orantı katsayısı olmak üzere,

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2m} \vec{L} \qquad (2.4)$$

biçiminde yazılabilir. Saf yörüngesel hareketler için $g_L = 1$ dir. Elektronun açısal momentumu $L = l\hbar$ ve Bohr magnetonu $\beta = \frac{|e|}{2m}$ olduğu göz önüne alınırsa Denklem (2.5)' deki gibi yazılabilir.

$$\vec{\mu}_L = -g_L \beta \vec{L} \qquad (2.5)$$

Elektronun, yörüngesel hareketinden başka kendi ekseni etrafında dönmesine karşılık gelen bir spin hareketi de yapar. Bu hareketten doğan spin açısal momentumunun büyüklüğü $(1/2)\hbar$ dir. Spin hareketinin sonucu olarak elektron, spin

açısal momentumuna ve spin manyetik momentine de sahiptir. Elektronun spin açısal momentumu $\vec{S}$ olmak üzere spin manyetik momenti,

$$\vec{\mu}_S = -g_e \frac{e}{2m}\vec{S} = -g_e \beta \vec{S} \tag{2.6}$$

olur. Benzer düşünceyle spin hareketi yapan çekirdek için de manyetik moment,

$$\vec{\mu}_N = -g_N \frac{e}{2m_p}\vec{I} = -g_N \beta_N \vec{I} \tag{2.7}$$

biçiminde yazılabilir. I çekirdeğin spin açısal momentumu ve β_N nükleer magnetondur. β_N elektron kütlesinin proton kütlesine oranı kadar β' dan küçüktür.

$\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24} erg\ G^{-1}$

$\beta = 9.27408 \times 10^{-21} erg\ G^{-1}$

Saf spin hareketi yapan serbest elektron için $g_e = 2$ dir. Fakat rölativistik etkilerden dolayı $g_e = 2.0023$ olur. Rölativistik Dirac denklemlerinin çözümünden kuramsal olarak $g_e = 2.002319288$ olarak bulunmuştur (Harriman, 1978).

Kuantum mekaniğinde türetilen elektron ve çekirdek açısal momentum vektörleri $\hbar$ cinsinden kuantumludur. Yani $\vec{S}$ ve $\vec{I}$ açısal momentum vektörleri kesikli değerler aldığı için bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri de kesikli değerler alır. Başka bir deyişle manyetik moment kuantumludur.

2.3 Manyetik Alanda Serbest Elektron Enerjisi

Parçacığın spin manyetik momenti ile içinde bulunduğu manyetik alanın etkileşmesi sonucu parçacık bir enerjiye sahiptir. Klasik olarak bir H alanındaki μ manyetik momentinin enerjisini Denklem (2.8)'deki gibi verebiliriz.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \tag{2.8}$$

Kuantum mekaniksel hamiltoniyeni elde etmek için $\beta = \mu_B/\hbar$ olmak üzere $\vec{\mu}$ yerine spin açısal momentumlu ifadesi yazılır.

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \tag{2.9}$$

Burada g_e, elektron için spektroskopik yarılma çarpanıdır. Alanın z yönünde olduğu varsayılırsa, $\vec{H} = H_0 \hat{k}$ sonucuna varılır. Buna göre hamiltoniyen ifadesi Denklem (2.10)'a dönüşür.

$$\mathcal{H} = g_e \beta S_z H_0 \tag{2.10}$$

Hamiltoniyen sadece spin operatörlerini içerir. S_z spin açısal momentumunun iki özdeğeri $+1/2$ ve $-1/2$ şeklindedir. Öz fonksiyonları ise $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ olarak verilir. Bu eşitlik yalnızca spin bileşenine etki eden operatör içerir ve spin hamiltoniyeninin mümkün olan en basit örneğidir. Denk.(2.10)' un özdeğerleri yalnızca S_z özdeğerlerinin çarpımından ibarettir.

$$E = (\pm \tfrac{1}{2}) g_e \beta H_0 \tag{2.11}$$

Bu enerji ifadelerinin en düşük değeri negatif işaretli olanıdır. Bu sonuç ise manyetik moment ile manyetik alan doğrultusunun aynı yönde paralel olarak yöneldiği zaman ortaya çıkar. Böyle durumda spin manyetik alan doğrultusuna antiparalel yönde şekil alır. İki enerji seviyesi arasındaki fark; $\Delta E = g_e \beta H_0$ şeklinde ifade edilir (Atherton, 1973).

2.4 Rezonans Kavramı

Manyetik momenti $\vec{\mu}$ olan bir sistem üzerine $\vec{H}$ manyetik alanı uygulanırsa manyetik moment vektörü manyetik alana göre belirli yönelmeler kazanır. Eğer sistem üzerine bu yönelmeler arasındaki ΔE enerji farkına eşit olacak şekilde bir mikrodalga enerjisi uygulanırsa, sistem net bir enerji soğurur. Soğurulan bu enerjinin bağıntısı manyetik rezonansta; $hv = \Delta E$ ***rezonans koşulu*** olarak ifade edilir.

Sabit z yönündeki H_0 manyetik alanına ek olarak xy düzleminde w frekansıyla dönen $H_1 \ll H_0$ olan küçük bir manyetik alan göz önüne alalım. Bu durumda toplam alan Denklem (2.12)' deki gibidir.

$$\vec{H} = H_1(\hat{\imath} \cos wt + \hat{\jmath} \sin wt) + H_0 \hat{k} \tag{2.12}$$

Böylece toplam hamiltoniyen ifadesi;

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H}$$

$$= g_e \beta H_1 \left[S_x cos wt + S_y sin wt \right] + g_e \beta S_z H_0 \qquad (2.13)$$

Serbest elektron için yaklaşık $g_e = 2$ düşünülerek;

$$\mathcal{H} = 2\beta H_1 \left[S_x cos wt + S_y sin wt \right] + 2\beta S_z H_0 \qquad (2.14)$$

elde edilir. Spinin özfonksiyonlarının $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ durumlarına karşılık gelen enerjiler $g_e = 2$ alınarak sırasıyla $E_\alpha = +\beta H_0$ ve $E_\beta = -\beta H_0$ olduğu bulunabilir. Hamiltoniyen H_1 alanından gelen katkı eklendiğinde enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları değişecektir. Denklem (2.14)' ün çözümü için zamana bağlı bir dalga fonksiyonu önerilir (Atherton, 1973).

$$\psi = C_\alpha |\alpha\rangle + C_\beta |\beta\rangle \qquad (2.15)$$

Burada Hamiltoniyen zamana bağlı olduğundan C katsayıları da zamana bağlıdır Zamana bağlı Schrödinger denklemi kullanılarak;

$$\mathcal{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \qquad (2.16)$$

$$\psi_\alpha = |\alpha\rangle exp\{-(i/\hbar) E_\alpha t\}$$

$$\psi_\beta = |\beta\rangle exp\left\{-(i/\hbar) E_\beta t\right\} \qquad (2.17)$$

elde edilir. Hamiltoniyenin dalga fonksiyonu;

$$\psi = C_\alpha \psi_\alpha + C_\beta \psi_\beta \qquad (2.18)$$

biçimindedir. Bu denklemlerin çözümü yapılır ve C_α ve C_β katsayıları bulunur (Apaydın, 1991). Bu katsayıların eşlenikleriyle çarpımı bir durumdan diğer duruma geçiş olasılığını verir. Yani H_1 alternatif alanı H_0 alanının yardığı enerji seviyeleri arasında geçişi sağlamaktadır. Ancak enerji seviyeleri arasındaki geçiş ***rezonans koşulu***;

$$\Delta E = hv = g_e \beta H_0 \tag{2.19}$$

sağlandığında ortaya çıkmaktadır (Atherton, 1973).

2.5 Soğurulan Enerji

Rezonans olayının gözlendiği sistem; manyetik spinlerin içinde bulunduğu yapının öteki elemanları ile yani örgü ile (*katı, sıvı, gaz*) etkileşmediği yalıtık bir sistem olsun. Ayrıca manyetik sistemin spin kuantum sayısı $1/2$ olsun. Böyle bir sistem bir dış manyetik alan içine yerleştirildiğinde spinler manyetik alan paralel ve antiparalel yönelecektir.

Manyetik alanla aynı yönde yönelme $|\alpha\rangle$ düzeyi, ters yönde yönelme ise $|\beta\rangle$ düzeyi olarak adlandırılsın. Ayrıca $|\alpha\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_α ve spin sayısı N_α olsun. Benzer şekilde, $|\beta\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_β ve spin sayısı N_β olsun. Manyetik sistemde ısıl denge kurulduğu zaman, spinlerin sayısı,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = exp\left[-(E_\alpha - E_\beta)/kT\right] = \exp(-\Delta E/kT) \tag{2.20}$$

Maxwell-Boltzmann yasası ile belirlenir. Bu ifadeyi yaklaşık olarak;

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 - \frac{\Delta E}{kT} \tag{2.21}$$

yazılabilir ve normal sıcaklıklarda $\Delta E \ll kT$ olduğu için iki düzey arasındaki spin farkı çok küçüktür. Şimdi sisteme, sistemin doğal frekansı ile eşit olabilecek bir frekansa sahip bir dış etken uygulayalım. Bu dış etken EPR' de mikrodalga enerjisidir.

Dış etken $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasındaki geçiş olasılıkları $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ olan geçişler oluşturur. Böylece $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeylerindeki spin sayılarında,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta}$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} \tag{2.22}$$

bağıntıları ile gerçekleşen değişimler olacaktır. Bu bağıntılara "Spin Değişim Denklemleri" denir. Buna göre bir dt süresi içinde $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının

değişimi, bu düzeye gelen spin sayısı ile bu düzeyden giden spin sayısının farkına eşit olacaktır. Sistemdeki toplam spin sayısı; $N = N_\alpha + N_\beta$, düzeyler arasındaki spin farkı; $n = N_\alpha - N_\beta$ ve geçiş olasılıkları; $P = P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha}$ olmak üzere; iki seviye arasındaki nüfus farkının değişimi,

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \tag{2.23}$$

bulunur. Böyle bir diferansiyel denklemin çözümü,

$$n = n(0)\exp(-2Pt) \tag{2.24}$$

dir. Burada $n(0)$, $t = 0$' da $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasındaki spin farkıdır. Öte yandan, geçiş olasılığı P olan bir tek spinin dış etkenden soğuracağı enerji $P\Delta E$' dir. $|\alpha\rangle$ düzeyinde N_α tane spin olduğuna göre bu düzeydeki tüm spinler $N_\alpha P\Delta E$ kadar enerji soğururlar. Enerjideki değişim ise;

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E P n(0)\exp(-2Pt) \tag{2.25}$$

olarak ifade edilir. Soğurulan enerjinin zamana göre değişimi düzeyler arasındaki spin sayısı farkına bağlıdır. Denklem (2.25)'den görüldüğü gibi bu bağlılık üstel fonksiyon şeklindedir. Yani başlangıçta düzeyler arasındaki spin farkı $n(0)$ olan bir sisteme dış etken uygulandığı zaman bu fark zamanla sıfıra gider. Buna bağlı olarak soğurulan enerjideki değişim de sıfıra gider. Bir süre sonra manyetik sistem dış etkenden net bir enerji soğurmaz ve rezonans olayı durur. O halde, manyetik rezonansda spin sisteminin dış etkenden net bir enerji soğurması için düzeyler arasında spin sayısı farklı olmalıdır. (Apaydın, 1991; Sayın, 2010).

2.6 Spektroskopi

Spektroskopi; ilke olarak, moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Düzeyler arasındaki olası geçişlere karşı gelen enerji farkı, incelenmekte olan sistem tarafından soğurulan ya da salınan ışımanın frekansı ile orantılıdır. Yani,

$$h\nu = E_1 - E_2 \tag{2.26}$$

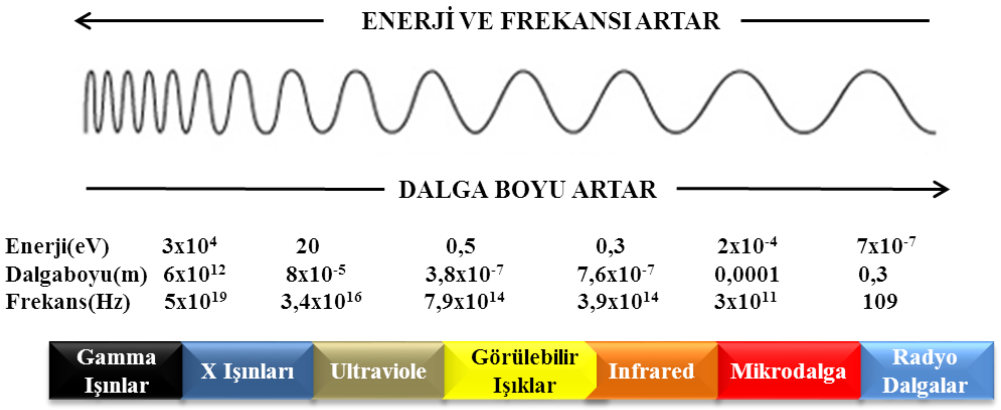
Burada; $h = 6.62x10^{-34}Js$ Planck sabiti olarak bilinir ve birim zamandaki soğurulan ya da salınan enerjiyi belirler. ν; ışımanın frekansıdır. E_1 ve E_2 ise sözü edilen iki düzeyin enerjileridir.

Deneysel olarak ölçülen frekanslardan yararlanarak atomlar, moleküller ya da çekirdekler arasındaki kuvvetleri, etkileşmeleri ve hatta söz konusu atom, molekül ya da çekirdeklerin yapılarını ortaya koyabilecek bilgiler toplanabilir.

İki düzey arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine bir 'spektral çizgi' ya da 'spektrum' denir. Spektroskopide, geçiş frekanslarına karşı gelen spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir.

Elektronların ya da çekirdeklerin farklı elektronik yapılarına göre farklı uyarılmış düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlere karşı gelen spektrum çizgileri, elektromanyetik spektrumun oldukça farklı aralıklarına düşerler. Bu aralığın büyüklüğü incelenmekte olan sistem içindeki atom, çekirdek ya da iyonlar üzerinde etkin rol oynayan etkileşmelere bağlıdır.

Spektroskopik tekniklerden biri olan Elektron Spin Rezonansı (ESR) diğer bir adıyla Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR); 10^9 Hertz frekansına karşılık gelen mikrodalga bölgesinde çalışılır (Apaydın, 1991)



Şekil 2.2. Elektromanyetik Spektrum

2.7 Atomik Hamiltoniyen

Genel olarak paramanyetik rezonans spektrumu oldukça komplekstir. Çünkü olası yarılmalar elektronun farklı geçişlerinden kaynaklanıyor olabilir. Bir atom için en genel spin hamiltoniyen formu şu şekildedir;

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) + g_e\beta\vec{S}\cdot\vec{H} - g_N\beta_N\vec{I}\cdot\vec{H} + \xi(r)\vec{S}\cdot\vec{L} + a\vec{S}\cdot\vec{I} \qquad (2.27)$$

Bu hamiltoniyende ilk ve ikinci terim; kinetik ve potansiyel enerji terimleri olup merkezcil alan probleminde tam çözümleri bilinmektedir. Üçüncü terim; elektron Zeeman. dördüncü terim; çekirdek Zeeman. Beşinci terim; spin-yörünge ve son terim; aşırı ince yapı etkileşme terimidir (Aygün ve Zengin 1998). Bunlara ek olarak, Stark terimi, çekirdek-çekirdek etkileşme terimi, sıcaklığa bağlı spin-dönme ve kristal alan etkileri yazılabilir. Fakat bunların değerleri diğerlerine göre çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Gordy 1979).

2.8 Elektron Zeeman Etkileşmesi

1896 da P. Zeeman atomların spektrum çizgilerinin dış manyetik alanda yarıldıklarını gözlemiştir. Bu etkileşme, elektron Zeeman ya da manyetik alan-elektron etkileşmesi olarak bilinir. Elektronun spininden kaynaklanan manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesidir ve Denklem (2.28) gibi yazılır;

$$\mathcal{H} = g_e\beta\vec{S}\cdot\vec{H} \qquad (2.28)$$

Etkileşmede yönelimlerin önemli olduğu anizotropik durumlarda (tek kristal yapılarda) genel olarak bu hamiltoniyen,

$$\mathcal{H} = \beta(\vec{H}\cdot\vec{\vec{g}}\cdot\vec{S}) \qquad (2.29)$$

biçiminde tanımlanır (Abragam ve Bleaney 1970). Bu ifadeyi açık bir şekilde yazarsak,

$$\mathcal{H} = \beta[H_x \quad H_y \quad H_z]\cdot\begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \qquad (2.30)$$

elde edilir. Bu ifade de gösterilen g tensörü simetriktir. Yani; $g_{ij} = g_{ji}(i,j = x,y,z)$'dir. Herhangi bir koordinat sisteminde kurulan g_{ij} bir benzerlik dönüşümü ile köşegen olduğu esas eksen sistemine dönüştürülebilir (Aras, 2004).

g spektroskopik yarılma çarpanı; enerji seviyeleri hakkında, moleküller arasında etkileşme, moleküler dağılım, yerel simetri, komşu atomların yeri ve yapısı hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. Özellikle EPR için, katıda bulunan aktif ve kararsız radikalleri gösteren önemli kavramlardan biridir. Serbest elektron için $g = 2.0023$' tür. Farklı yapılarda bulunan çiftlenmemiş elektronlar farklı g değerlerine sahiptir**.**

2.9 Aşırı ince yapı etkileşmesi

Atom çekirdeklerinin yarıçapları 10^{-4} Å (10^{-10} m) mertebesindedir ve bunlar elektronun çekirdekten olan uzaklığına (~ 1Å) göre çok küçüktür. Çekirdekler, aynı zamanda, elektronlardan (yaklaşık 10^4 defa) daha ağırdır. Bu yüzden çekirdeği sonsuz kütleli pozitif bir nokta yük gibi düşünmek iyi bir yaklaşıklıktır. Bununla birlikte atom fiziğinde gerçekleştirilebilen yüksek duyarlıklı deneyler, çekirdeğin sonsuz kütleli nokta yük olduğu düşünüldüğünde elektronik enerji düzeyleri üzerinde açıklanamayan ufak etkilerin varlığını ortaya koymaktadır. İlk kez A. Michelson tarfından 1891' de, sonra C. Fabry ve A. Perot tarafından 1897' de gözlenen bu etkilere aşırı ince yapı etkileri denir, çünkü bunlar elektronik enerji düzeylerinde, incelenen ince yapıya karşılık gelenlerden genellikle çok daha küçük kaymalar verirler.

Aşırı ince yapı etkilerini, elektronik enerji düzeylerini yaran ve enerji düzeylerini yarmadan hafifçe kaymalarına neden olanlar olmak üzere sınıflamak uygundur. Bunlardan öncekine aşırı ince yapı etkileri denir ve sonrakiler ise izotop kaymaları olarak bilinir, çünkü bunlar, çoğu kez yalnız iki veya daha çok izotoplar arasındaki değişimleri inceleyerek algılanabilirler.

1924' de W. Pauli çekirdeğin bir I (çekirdek spini) toplam yörüngesel açısal momentumuna sahip olduğunu ve aşırı ince yapı etkilerinin, bu çekirdek spinin yönelmesine bağlı olarak çekirdek spini ile atomun hareket halindeki elektronları arasında manyetik etkileşmesinden ötürü olabileceğini ileri sürmüştür. I^2 işlemcisinin özdeğerleri, I çekirdek spinin kuantum sayısı veya başka bir deyişle belli bir doğrultuda (ħ cinsinden ölçülen) I nın maksimum mümkün bileşeni olmak üzere I (I+1)ħ olarak

yazılabilir. Çekirdek, içinde 1/2 öz spinine sahip ve yörünge hareketine katılabilen nükleonlardan (proton ve nötronlardan) oluşmuş bileşik bir yapıdır. Öyleyse, çekirdek spini nükleonların spinlerinden oluşmuştur ve yörngesel bileşeni de içerebilir. Buna karşılık gelen spin kuantum sayısı, I; tam ya da yarım değerler alabilir. Tam değerler durumunda; çekirdek (Bose-Einstein istatistiğine uyan) bir bozon, yarım değerler durumunda ise (Fermi-Dirac istatistiğine uyan) bir fermiyondur. I_z işlemcisinin özdeğerlerini $m_ı\hbar$ ile göstereceğiz. Yani $m_ı$ nın mümkün değerleri $m_ı$ = -I, -I+1,…, I dır.

Çekirdeği I spini ile orantılı bir $\vec{\mu}_N$ manyetik dipol momentine sahip bir nokta dipol olarak ele alalım.

$$\vec{\mu}_N = g_I \mu_N \vec{I}/\hbar \tag{2.31}$$

Burada g_I çekirdek spektroskopik yarılma çarpanı ve μ_N çekirdek manyetonudur. denir ve

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = \frac{m_e}{m_p}\mu_B \tag{2.32}$$

bağıntısı ile tanmlanır. Burada m_e; elektronun elektronun kütlesi, m_p; protonun kütlesi ve μ_B Bohr manyetonudur. Buna göre μ_N çekirdek manyetonu, μ_B Bohr manyetonundan $m_e/m_p = 1/1836.15$ çarpanı kadar daha küçüktür. Çekirdek manyetonunun sayısal değeri,

$$\mu_N = 5.05082x10^{-27} J/T \tag{2.33}$$

olarak verilir (F. Köksal, H. Gümüş).

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş bir elektron, sadece dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde, gözlenen EPR spektrumunda tek bir çizgi gözlenir. Bu spektrumdan sadece radikalin g değeri hakkında bilgi verebilir. Ama spektrum içinde birden fazla çizgi varsa, bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğunu söyler. Bu etkileşmelerin varlığını açıklayabilmek için eşlenmemiş bir elektron içeren molekülü göz önüne alalım. Böyle bir moleküldeki elektron için ilk etkileşme yakınındaki çekirdeklerden kaynaklanır. Bu çekirdekler iç açısal

momentumuna sahip olduklarından çekirdek spin kuantum sayıları 1/2, 1, 3/2, 2… değerlerinden biri olacaktır.

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

$$H_{et} = H + H_{ç} \tag{2.34}$$

olur. Burada H, dışardan uygulanan, $H_{ç}$ ise çekirdeğin oluşturduğu manyetik alandır.

Eşlenmemiş elektronun spin manyetik momenti ile çekirdek spin manyetik momenti arasındaki etkileşmeye *aşırı ince yapı etkileşmesi* denir. Aşırı ince yapı etkileşmesi **izotropik** olabileceği gibi **anizotropik** de olabilir. Aşırı ince yapı etkileşmesi incelenen örneğin manyetik alan içindeki yönelimine bağlı olarak değişmiyorsa izotropik (*Fermi-Etkileşmesi*), değişiyorsa anizotropik (*dipol-dipol etkileşmesi*) olarak tanımlanır. Açıya bağlı olarak aşırı ince yapı terimi;

$$A = A_s + A_p(3cos^2\theta - 1) \tag{2.35}$$

olarak verilir. Bu ifade de verilen A_s terimi; izotropik aşırı ince yapı sabiti, A_p ise anizotropik aşırı ince yapı sabiti olarak adlandırılır**.** θ; manyetik alanın yönü ile çiftlenimsiz elektronun üzerinde konumlandığı p orbitali arasındaki açıyı verir. Bu açıya göre aşırı ince yapı sabiti yorumlanır. Buna göre; $\theta = 0$ olması halinde yani manyetik alanın p orbitaline paralel olması halindeki aşırı ince yapı sabiti Denklem (2.36) gibi olur.

$$A_{\parallel} = A_s + 2A_p \tag{2.36}$$

$\theta = 90$ olması durumunda manyetik alan p orbitaline diktir ve aşırı ince sabiti;

$$A_{\perp} = A_s - A_p \tag{2.37}$$

Denklemiyle verilir. Diğer durumlarda ise dış manyetik alanın yönelimine bağlı olarak aşırı ince yapı sabiti $A_{\perp}$ ile $A_{\parallel}$ arasında değişim gösterir. A_s, elektronun çekirdek

üzerinde bulunma olasılığına, A_p ise elektron ve çekirdek spinleri arasındaki dipol-dipol etkileşmesine bağlı olduğundan aşağıdaki şekilde ifade edilebilirler.

$$A_s = (2\pi/3) g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (2.38)$$

$$A_p = (2/5) g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle \langle 3cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (2.39)$$

Denklem (2.38)' de verilen $|\psi(0)|^2$ ifadesi çekirdek merkezinde elektronun bulunma olasılığıdır. Denklem (2.39)' da ise r; çekirdek ile elektron arası uzaklığı, $\langle r^{-3} \rangle$ ve $\langle 3cos^2(\theta) - 1 \rangle$ terimleri de uzaysal elektron yoğunluğu kullanılarak alınan ortalama değerleri verir (Ikeya, 1993).

3. EPR SPEKTROMETRESİ

Deneylerimizde, Selçuk Üniversitesi İleri Araştırma Teknoloji ve Uygulama Merkezi (İLTEK) EPR laboratuvarında bulunan JEOL marka JES-FA300 model X-Band CW-EPR spektrometresi kullanılmıştır. Şekil (3.1)' de gösterilen bu spektrometrenin mikrodalga frekansı X-band bölgesinde ve modülasyon frekansı 100kHz' dir.



Şekil 3.1. Selçuk Ünv. İLTEK de bulunan JEOL JESFa-300 EPR spektrometresi

EPR spektrometresi $h\nu = g\beta H$ rezonans koşulunu sağlayacak biçimdedir. Bu ifadede *manyetik alan* (H) ve *mikrodalga frekansı* (ν) olmak üzere iki değişken vardır. EPR spektrometrelerinde teknik nedenlerden dolayı rezonans koşulunu sağlayabilmek için mikrodalga frekansı sabit tutularak manyetik alan taraması yapılır ve geçişler gözlenir.

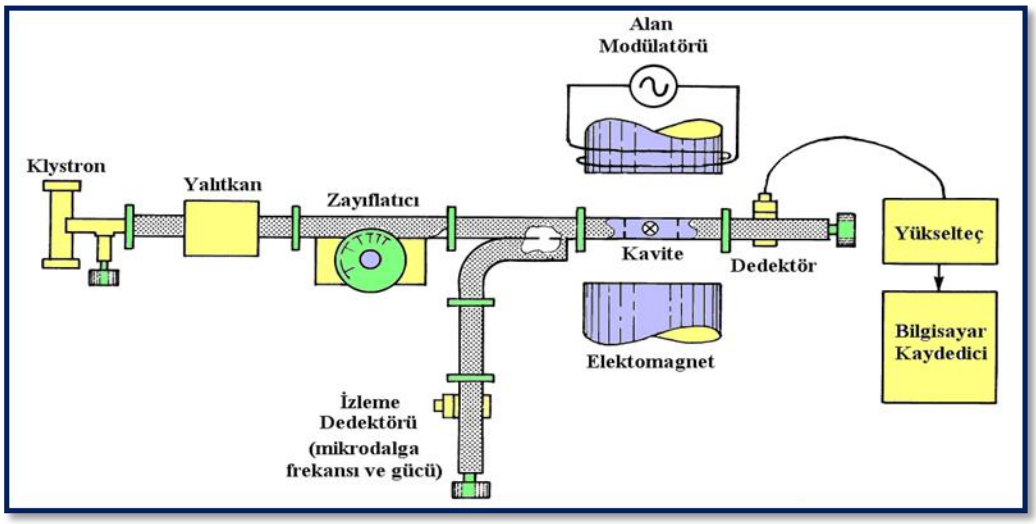
Günümüzde çok değişik çeşitte ve band aralığında çalışan EPR spektrometreleri mevcuttur. Tablo 3.1 de bu spektrometrelerin bandı, mikrodalga frekansı, rezonans alanı ve bu bantlarda uygulanan işlemler verilmiştir.

Tablo 3.1 EPR spektrometrelerinin çalışma bandları ve mikrodalga frekansları

Frekans		**Tipik EPR Alanı (B_0)**	**Operasyonun şekli**
Band	**Aralık/GHz**	**$g = 2$ için**	
L	1-2	500 G	*CW*
S	2-4	1000 G	*CW*
X	9-10	3400 G	*CW, Trans., Pulse*
K	24	8500 G	*CW*
Q	34	12100 G	*CW, Trans.*
W	94	33500 G	*CW, Pulse*

Şekil 3.2 de EPR spektrometresinin blok diyagramı görülmektedir. Bir EPR spektrometresi, sabit frekansta mikrodalga oluşturabilen bir kaynak (klystron veya gunn diyodu), örnek üzerine ve örnekten yansıyan dalgayı da kristal algıca taşıyabilen bir dalga klavuzu ve bu klavuz boyunca taşınan mikrodalgayı incelenen örnek üzerinde yoğunlaştıran kavite, değeri çizgisel olarak değiştirilebilen kararlı ve homojen dış manyetik alan yaratan elektromıknatıs, bir çift modülasyon bobini, kristal algıç, sinyal yükseltici, faz duyarlı algıç ve kaydediciden oluşan algılama sisteminden oluşur (Weil ve ark., 1993, Weber ve ark., 1998).

Elektromanyetik dalga kaynağı ve algılayıcı; mikrodalga köprüsü adı verilen kutu içindedir. İncelenecek örnek mikrodalga kavitesine uzun bir teflon çubuğa yapıştırılmak suretiyle yerleştirilir. Kavitenin merkezinde manyetik alan en büyük değerini alır. Mıknatıs, enerji seviyeleri ile uyumu (*tune*) sağlamaktadır. Bunlara ilaveten, bir de kasa vardır. Kasada; spektrum işlemleri yapılır, elektronik kontrolü sağlayan parçalar ve bilgisayar vardır. Bilgisayar, verilerin analizi için de kullanılır.



Şekil 3.2 EPR spektrometresinin blok diyagramı

Bir EPR spekrometresinde bulunan en önemli bileşenleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- **Elektromıknatıs:** Kutupları arasında olabildiğince düzgün, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan üreten bir çift bobinden oluşmuştur. Bir yüksek akım kaynağı bu bobinlerce değiştirilebilen akım sağlar ve manyetik alanın büyüklüğü bu akımla oldukça hassas biçimde kontrol edilebilir.
- **Mikrodalga Köprüsü:** İçerisinde, mikrodalga kaynağı ve dedektörü bulundurur.
- **Mikrodalga Kaynağı:** JEOL JESFA-300 EPR spektrometrelerde mikrodalga Gunn diyotla üretilmektedir.
- **Dalga Kılavuzu:** Kullanım amacına bağlı olarak değişik geometrik şekillerde ve iyi iletken metal ya da alaşımlardan yapılmış tüpler oldukları için en iyi iletim elemanı görevini yerine getirirler.
- **EPR Kavitesi:** İncelenecek örneğin içine konulduğu ve mikrodalga ile etkileşmesini sağladığı rezonans kaviteleridir. Rezonans kavitesi dalga kılavuzu boyunca taşınan mikrodalga enerjisinin manyetik alanını incelenecek örnek üzerinde yoğunlaştırır. Kaynağın frekansını kavitenin uygun frekansına ayarlar. Karşılıklı gelen rezonans dalga boylarını kavitenin boyutları ile ilişkilendirir.
- **Köprü Düzeneği (Sihirli T):** Diğer bir ismi ise dalga söndürücüdür. Klystrondan gelen mikrodalganın rezonans kavitesine yönelmesi ve kavitede örnekle etkileştikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalganın kristal dedektöre yönelmesini sağlayan elemandır.

- **Manyetik Alan Kontrol Edici:** Manyetik alan kontrol edici, ESR spektrumu elde etmek için kontrollü bir şekilde manyetik alan taramasına olanak sağlar. İki kısımdan oluşur. 1. kısım; alan değerlerini ve alan taramasının zamanlamasını kurar. 2. kısım ise; gerekli zaman değerlerine ulaşmak için mıknatıstaki akımı ayarlar.
- **Kristal Dedektör:** Dedektör sistemi sayesinde kristal dedektör üzerinde düşen mikrodalgayı akıma çevirir. Bu sistem katkılandırılmış yarı iletken kristalden yapılmış bir elemandır.
- **Otomatik Frekans Kontrolü:** Mikrodalga kaynağının sabit bir frekans üretmesini sağlar.
- **Algılama Sistemi:** İncelenen örnek tarafından soğurulan mikrodalga enerjisi bu sistem tarafından algılanır.
- **Sıcaklık Ünitesi:** Spektrometrenin hiçbir kısmını etkilemeden sadece kavite içindeki örneğin sıcaklığını istenilen sıcaklığa getirmek için geliştirilmiş ünitedir. Sıcaklık değişim ünitesi düzgün gaz akışı ilkesine göre çalışır.
- **Bilgisayar Sistemi:** Ölçümlerin alındığı JEOL JES-FA300 CW-ESR spektrometresinde otomatik frekans yükseltme, ofset, diyot akımı, mikrodalga güç, sıcaklık, açı ve manyetik alan gibi parametrelerin oluşturulmasında ve sonuçların kayıt altına alınmasında kullanılır.

4. DENEYSEL BİLGİLER

4.1 Kristallendirme

Kristal yapılar toz örneklere göre paramanyetik özellikleri hakkında daha ayrıntılı bilgi verirler. Bu nedenle ışınlamanın yapıda oluşturduğu paramanyetik merkezleri tanımlarken maddenin kristal biçimi tercih edilir.

Kristallendirme, katı maddelerin beraberlerinde bulundurdukları safsızlıklardan kurtularak saf halde elde edilme yöntemidir. Bu yöntem birkaç basamaktan oluşmaktadır;

- Katı karışımın veya katı bileşiğin sıcak çözücüde çözünmesi,
- Eğer çözünmeden kalan katı kısımlar varsa bunların sıcakken süzülmesi,
- Süzüntünün kristallendirme tamamlanıncaya kadar kendi haline bırakılarak soğutulması,
- Kristallerin süzülerek çözücüden ayrılması ve
- Kristallerin uygun bir ortamda kurutulması

Yukarıda sıralanan kristallendirme işlemi birkaç kez yapılırsa daha saf madde edilir. Kristallendirme için gerekli olan uygun çözücünün bulunması bazen çok zor olabilir. Çözücü seçiminde bazı teorik yaklaşımlar bulunabilir. Polariteleri birbirine yakın olan maddeler birbirlerini çözerler. Su ile hidrojen bağı yapabilen bileşikler (-OH.-NH, -COOH grubu içerenler) su ve alkol gibi polar çözücülerde çözünüp apolar çözücülerde çözünmezler. Bunun için aşağıdaki işlemler uygulanmaktadır (www.kimyaevi.org),

- Maddeyi sıcakken çok çözüp, soğukta hiç çözmemeli,
- Maddeyle tepkimeye girmemeli,
- Kaynama noktası düşük olmalıdır.

4.2 Deneysel Eksen Takımının Seçilmesi

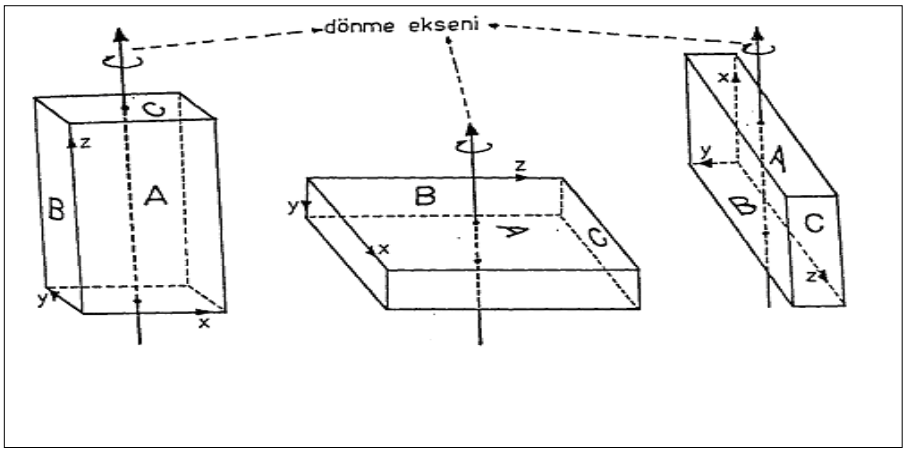
Kristal simetrisi önceden bilinen tek kristalin deneysel eksen takımı bu kristal simetrilerinden birine göre seçilir. İncelenecek kristal orthorombik, tetragonal ya da kübik ise, deneysel eksen takımı doğrudan (a,b,c) eksen takımı olur. Bu gibi kristal

sistemlerinde eksen takımları birbirine doksan dereceyle yönelirler yani birbirlerine diktirler. Monoklinik kristal simetri yapısına bir sistemde b ve c kristal eksenleri birbirine dik olduğu için bu eksenler deneysel eksen takımının iki eksenini oluşturur ve üçüncü eksen olarak da (bc) düzlemine dik doğrultu seçilir. Bu doğrultu da a^* olarak tanımlanırsa deneysel eksen takımı (a^*bc) olur. Triklinik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbiri deneysel eksen takımı olarak seçilemezler. Bu durumda kristalin b eksenini içeren düzlemde b'ye dik doğrultuda a^* ekseni olarak belirlenir.(ba^*) düzlemine dik doğrultu da c^* olarak alınır. Bu sayede triklinik bir sistemde de deneysel eksen takımı (ba^*c^*) olarak tanımlanır (Ozmen, 1993).

Uygun deneysel eksen takımı seçildikten sonra izotropik yarılma çarpanını (g) ve aşırı ince yapı (A) sabitini bulunması için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılır.

- Deneysel eksen takımından g ve A tensörlerinin elemanları bulunur.
- Bu tensör elemanları köşegen yapılarak g ve A tensörlerinin esas değerleri bulunur.
- Bu değerlere karşılık gelen esas eksenlerin deneysel eksen takımı kristal sistemine göre yön kosinüsleri bulunur.

Bu işlemlerin yapılabilmesi için, EPR spektrometresi ile gözlenen EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini ölçmek gerekir. Burada göz önüne alınması gereken nokta, g ve A değerlerinin kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlı olmasıdır.



Şekil 4.1. Tek kristalin manyetik alan içinde yönlendirilmesi

Deneysel eksen takımı Şekil (4.1) deki gibi seçilirse, g^2 tensörünün birinci düzlemde alanın yönlendirilmesiyle g^2_{xx} ve g^2_{yy}, ikinci düzlemde g^2_{zz} ve g^2_{xx}, üçüncü düzlemde ise g^2_{yy} ve g^2_{zz} elemanları elde edilecektir. Buradan bir terimin iki farklı eksende aynen tekrarlandığı görülür. Hesaplama yapılırken bu eksenlerde tekrarlanan değerlerin ortalamaları dikkate alınmalıdır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı üç eksendeki üç farklı çizgi aynı siteye ait olacaktır.

Tablo 4.1. Çeşitli kristal sistemlerinin rastgele yönelim, birim hücre eksen doğrultusu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları

Kristal Sistemi	Kristal Sınıfı	Özelliği	Site sayıları							
			Rastgele Yönelim	Eksen Boylarında				Düzlemlerde (abc)		
				[100][001][110][111]				(100) (100) (111)		
Triklinik	1 $\bar{1}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1
Monoklinik	2 m 2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^0$ $\neq \beta$	2	1	1	2	2	2	2	2
Ortorombik	222 mm2 2/m 2/m 2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^0$	4	1	1	2	4	2	2	4
Tetragonal	4 $\bar{4}$ 4/m 422	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^0$	4	2	1	2	4	4	2	4
	4mm $\bar{4}$ 2m 4/m 2/m 2/m	//	8	2	1	2	4	4	4	4
Trigonal	3 $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\langle 120^0 \neq 90^0$	3	3	1	-	-	3	3	-
	32 3m $\bar{3}$ 2/m	//	6	3	1	-	-	3	3	-
Hegzagonal	6 $\bar{6}$ 6m	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$	6	3	1	-	-	6	3	-
	622 6mm $\bar{6}$ m2 6/m 2/m 2/m	//	12	3	1	-	-	6	6	-

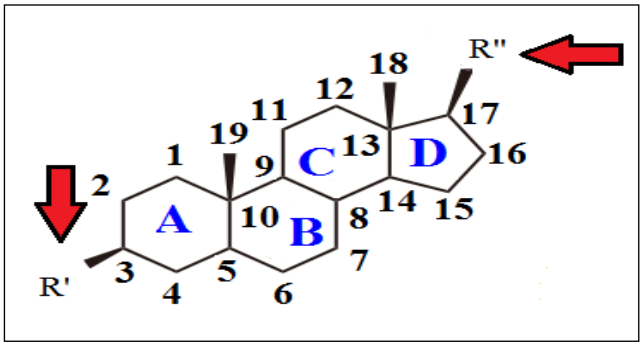
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Işınlanmış CHOLESTERYL CAPRYLATE ($C_{35}H_{60}O_2$) Tek Kristalinin ESR Analizi

Kolesterol, yaşam için gerekli olan mum kıvamında yağımsı bir maddedir. İlk defa 1754' de safra taşlarında kolesterol bulunduğu için bu maddenin ismi Yunanca chole- (safra) ve steros (katı) sözcükleri ile kimyadaki -ol ekinden türetilmiştir. Kolesterol, beyin, sinirler, kalp, bağırsaklar, kaslar, karaciğer başta olmak üzere tüm vücutta yaygın olarak bulunur. Vücut kolesterolü kullanarak hormon, D vitamini ve yağları sindiren safra asitlerini üretir. Kolesterol hücre zarlarının inşası ve bakımı için gereklidir.

Kolesterol esteri kolesterolün üçüncü karbon atomuna bağlı hidroksil grubuyla herhangi bir yağ asidinin karboksil grubu arasında bir mol su çıkmasıyla oluşur. Kolesterol ve kolesterol esterlerinin biyolojik mekanizmalardaki işlevi nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Goheen ve ark. 1977, Faiman ve Larsson 1976, Di Vizio ve ark. 2008, Ikonen 2008).

Kolesterol türevlerinin molekül yapısı oldukça büyüktür, Şekil 5.1' de gösterilen A, B, C ve D benzen halkası gruplarına farklı R' ve R'' molekül grupları bağlanır ve farklı kolesterol türevleri oluşur. Farklı esterler için bu halkalara bağlanan hidrojen sayıları da farklı olabilir.



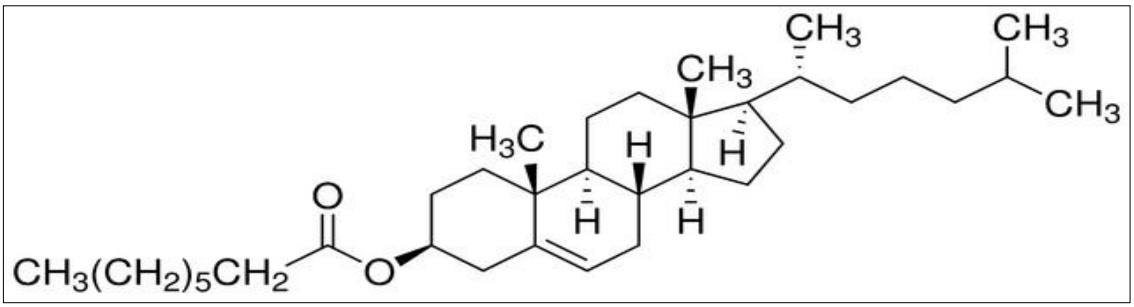
Şekil 5.1. Kolesterol türevlerinin genel moleküler yapısı

Kolesteroller çoğunlukla manyetik momente sahip olan yapılar değildir yani diyamanyetik özellik taşırlar. Ancak kolesterol molekülleri gama radyasyonuna maruz

kalırlarsa kimyasal bağları oluşturan çiftlenmiş elektronlardan biri uzaklaşarak tek elektrona sahip serbest radikaller meydana gelir. Kolesterollerde oluşan bu serbest radikaller uzun ömürlü ve yüksek konsantrasyona sahipse çok zararlı yapısal bir hasar olduğu anlamına gelir. Kolesterol ve türevleri halkalı yapıya sahip ve radyasyona karşı yüksek duyarlılık gösteren yapılardır. Gama radyasyonuna maruz kalan kolestrol moleküllerinde uzun ömürlü serbest radikallerin oluştuğu ile ilgili çok sayıda çalışma vardır. X ışınlarıyla ışınlanmış bazı lipid, hormon ve vitaminlerin toz ESR spektrum analizleri ilk kez 1959 yılında Rexroad ve Gordy tarafından yapılmış ve kararlı radikaller tespit edilmiştir. Rexroad ve Gordy ışınlanmış kolesterol tozlarında 3 protondan kaynaklanan bir triplet ve bunları yaran bir dublet olduğunu gözlemiştir (Rexroad ve Gordy, 1959). Kolesterol türevleri üzerine son yıllarda yapılan ESR çalışmalarında da benzer radikaller tespit edilmiş ve literatüre bilgi olarak sunulmuştur (Sevilla ve ark. 1986, Krzyminiewski ve ark. 1982, 1983, 1987, 1990, Hafez ve ark. 1985; Szyczewski ve ark., 1986, 1988, 1998, 2005, Yigit ve ark., 2003, Çaliskan ve ark., 2004).

Bu çalışmada Şekil 5.2' de kimyasal yapısı verilen ve moleküler ağırlığı 512.86 g/mol olan kolesterol esteri cholesteryl caprylate ($C_{35}H_{60}O_2$) maddesinin manyetik özellikleri ESR tekniği kullanılarak incelenmiştir. Çoğu yerde cholesteryl octanoate olarak da isimlendirilen maddenin erime noktası 110^oC dir.

Toz halde Sigma-Aldrich şirketinden satın alınan ve etanol çözeltisinde yavaş buharlaşmayla 1 haftada kristallendirilen örneğin kristalleri, renksiz ve diktörtgenler prizması biçiminde oluşmuştur.



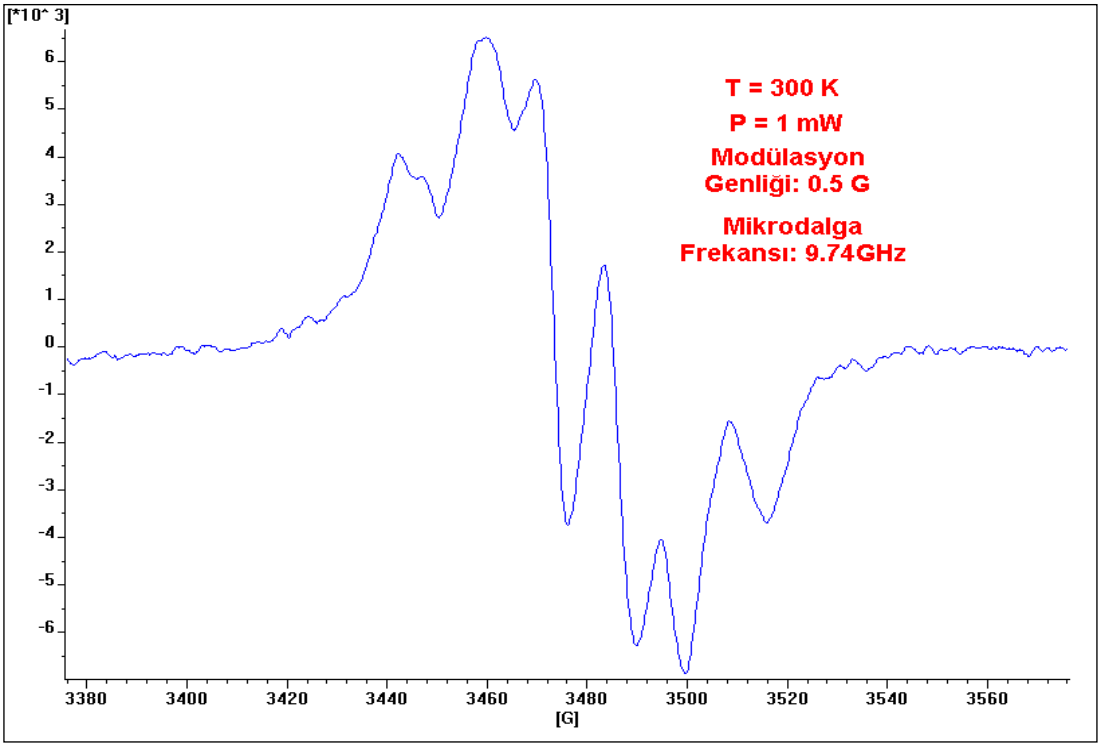
Şekil 5.2. Cholesteryl caprylate maddesinin kimyasal yapısı

Elde edilen kristaller Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM)' de bulunan doz hızı 0,99 kGray/saat olan

$^{60}Co-\gamma$ Cell Px-γ -30 "ISSLODOVATEL" kaynağıyla oda sıcaklığında toplam 110kGy doz alacak şekilde ışınlanmıştır. Işınlama sonrası kristal rengi değişmemiştir.

Kristal yapıda ışınlamanın oluşturduğu paramanyetik merkezlerin tespiti için ışınlanan kristal kuvars ESR tüpüne konularak en uygun spektrometre şartları belirlenmiştir. Bunun için spektrumlar farklı mikrodalga güçlerinde, farklı modülasyon genliklerinde, farklı spektrometre sıcaklıklarında kaydedilmiştir. Spektrumun en keskin, en açık ve en şiddetli olduğu şartlar aranmıştır. En uygun parametreler tespit edildikten sonra kristalin birbirine dik üç ekseni belirlenmiştir. ESR spektrumları kristal kaviteye sırasıyla bu üç eksende takılarak 10^o açı aralıklarla TAEK SANAEM, ESR Laboratuarında bulunan Bruker EMX-081 model X-band ESR spektrometresi kullanılarak alınmıştır.

Toz cholesteryl caprylate örneğinin oda sıcaklığında ve 1mW mikrodalga gücünde kaydedilen ESR spektrumu Şekil 5.3' de verilmiştir. Işınlamadan önce diyamanyetik özellik taşıyan örnek ışınlama sonrası paramanyetiktir.



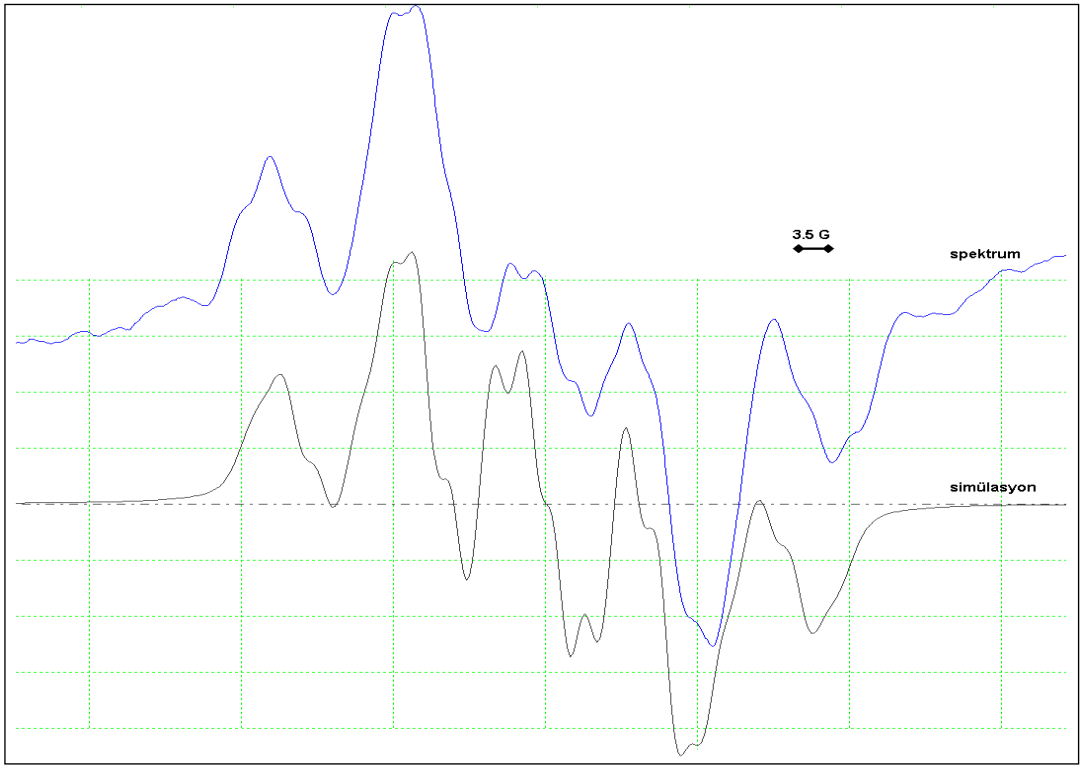
Şekil 5.3. Cholesteryl caprylate toz örneğinin ışınlama sonrası ESR spektrumu

Tek kristal cholesteryl caprylate molekülünün ESR spektrumları üç eksende 10^o aralıklarla kaydedilmiş ve spektrumların manyetik alanın yönelimine bağlı olarak değiştiği anlaşılmıştır. Hem spektrumun merkezi hem de piklerin birbirlerine olan

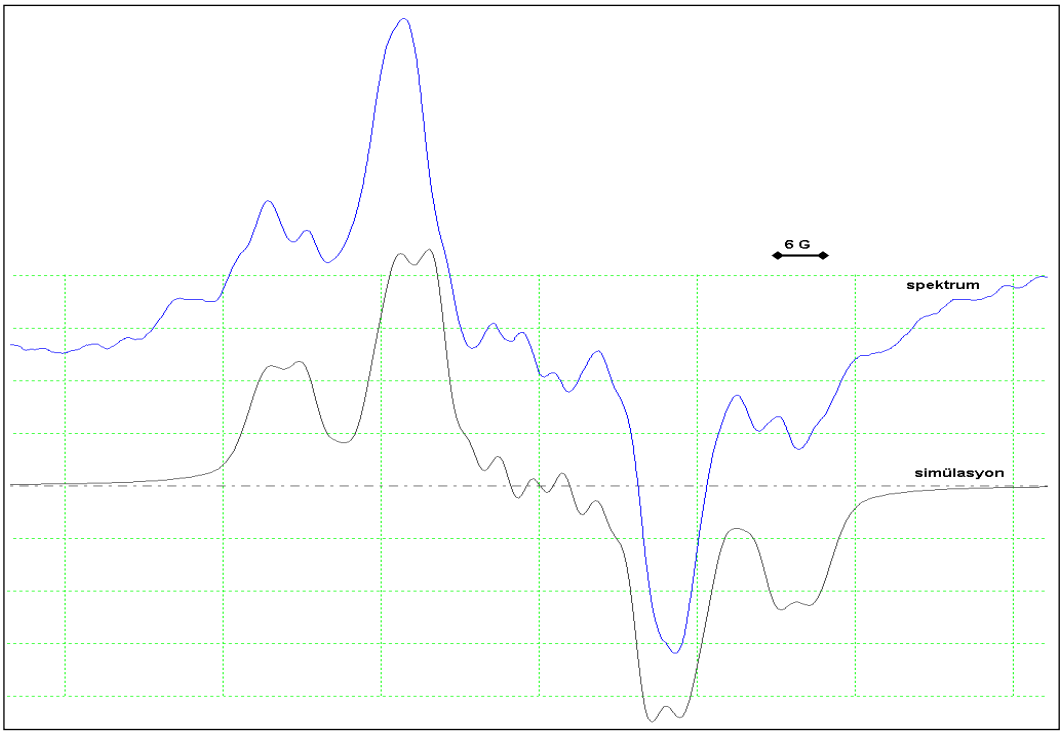
mesafeleri değişmektedir yani hem spektroskopik yarılma çarpanı, g, hem de aşırı ince yapı sabiti, a, değerleri anizotropiktir.

İncelenen örneğin kristal yapısı ve üç eksende alınan toplam 57 adet ESR spektrumu incelendiğinde ışınlama sonrası yapıda R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikali oluştuğu tespit edilmiştir. Çiftlenimsiz elektron üç farklı hidrojen grubu ile aşırı ince yapı etkileşmesinde bulunmuştur. Önce manyetik eşdeğer üç alfa hidrojeni nedeniyle 1:3:3:1 şiddet oranında yarılmış daha sonra her bir pik beta hidrojeni nedeniyle 1:1 şiddet oranında ikiye yarılmıştır. Bu pikler ise özdeş iki gama hidrojeni nedeniyle 1:2:1 şiddet oranında yeniden yarılmıştır. Her üç eksende alınan spektrumlarda alfa ve beta hidrojenlerinin aşırı ince yapı sabitleri hesaplanmış ve tensör oluşturularak izotropik ve anizotropik değerler belirlenmiştir. Ancak piklerin üst üste gelerek zarf oluşturması nedeniyle gama hidrojenlerine ait aşırı ince yapı yarılma sabitleri her üç eksende ölçülememiştir.

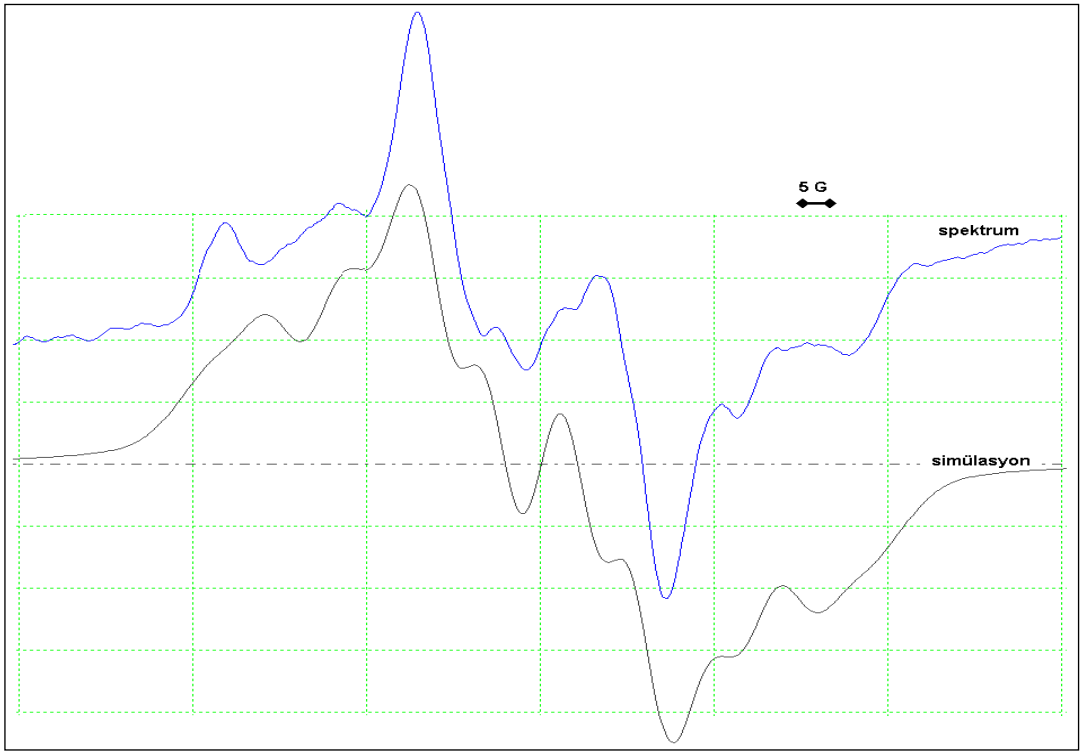
Kristal yapıda ışınlama sonrası oluştuğu düşünülen radikal göz önüne alınarak ve deneysel olarak ölçülen g değerleri ve aşırı ince yapı sabitleri kullanılarak ESR spektrumları simüle edilmiştir. Simulasyon için JEOL izotropik simülasyon programı kullanılmıştır. Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 de farklı eksenlerde ve açılarda 120K sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumları ve bu spektrumlar için yapılan simülasyonlar verilmiştir. Spektrumlar 1mW mikrodalga gücü, 9.41 mikrodalga frekansı, 100kHz modülasyon frekansı, 3354G merkez alanı, 156G tarama alanı ve 2G modülasyon genliğinde kaydedilmiştir. Her spektrum için yapılan simülasyonlarda kullanılan aşırı ince yapı sabitleri Tablo 5.1’ de verildiği gibidir. Yapılan simülasyonlar ile kaydedilen spektrumlar arasındaki uyum radikal tespitini desteklemektedir.



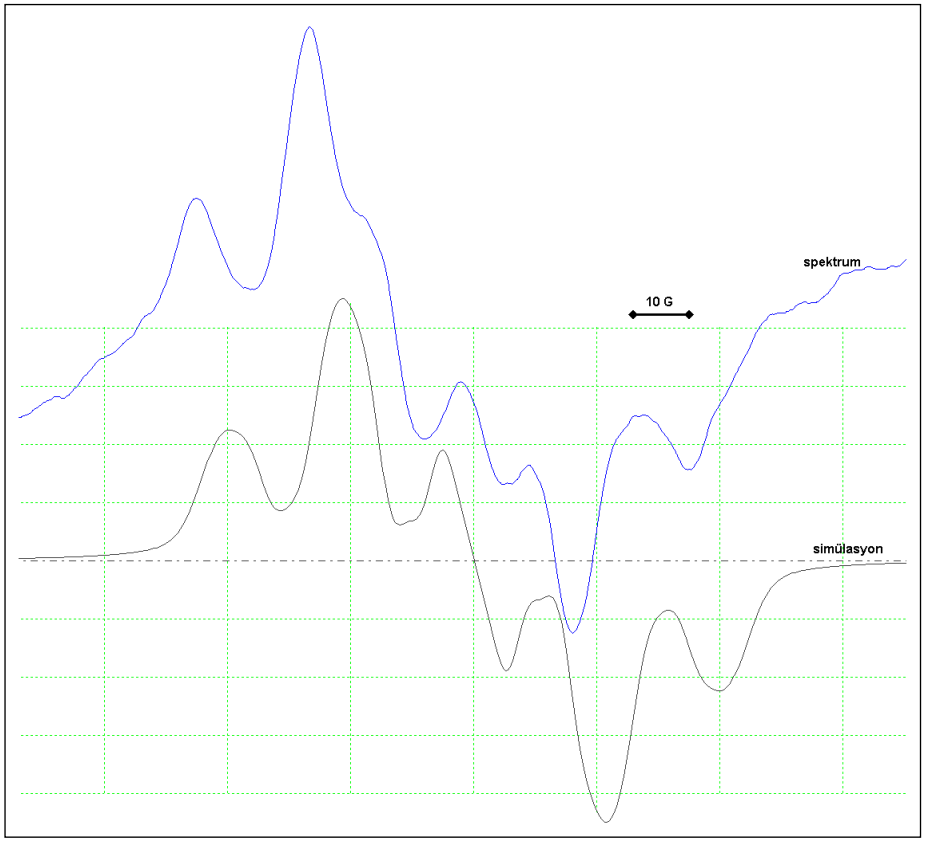
Şekil 5.4. Cholsteryl caprylate x ekseni 90^{o} spektrumu ve simülasyonu



Şekil 5.5. Cholesteryl caprylate x ekseni 140^{o} spektrumu ve simulasyonu



Şekil 5.6. Cholesteryl caprylate y ekseni 80^{o} spektrumu ve simülasyonu

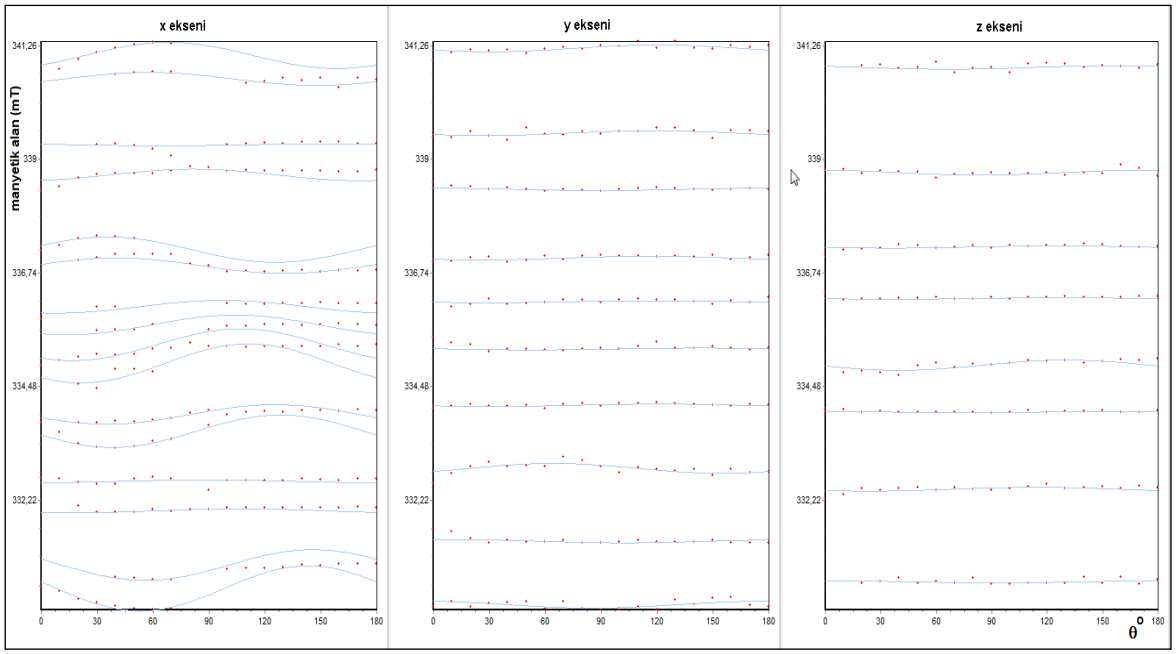


Şekil 5.7. Cholsteryl caprylate z ekseni 10^{o} spektrumu ve simülasyonu

Tablo 5.1 Şekillerde verilen simülasyonlar için aşırı ince yapı yarılmaları

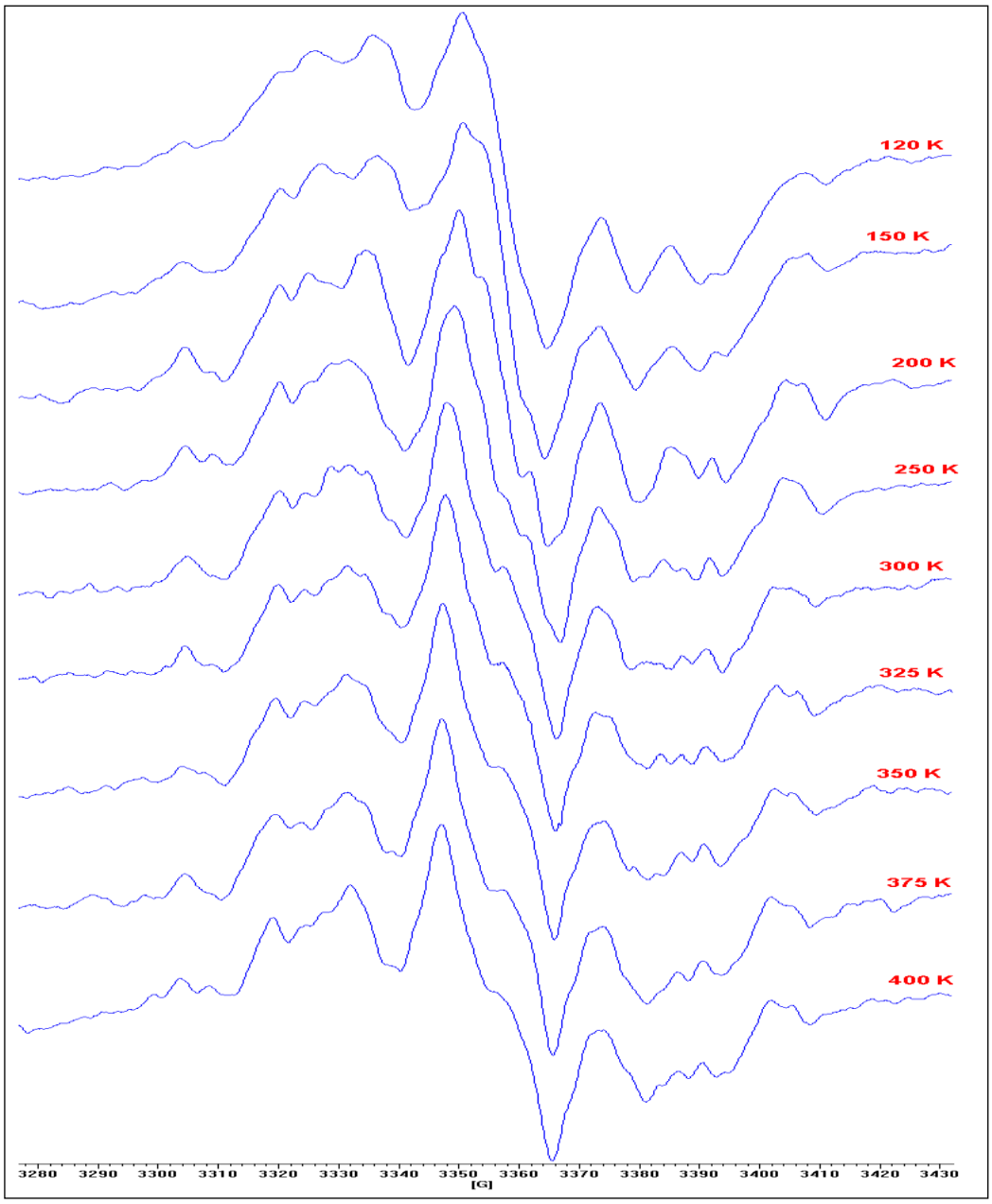
Şekil 5.4	$a_{(CH3)}$ = 28 G, $a_{(CH)}$ = 16 G, $a_{(CH2)}$ = 6 G
Şekil 5.5	$a_{(CH3)}$ = 26 G, $a_{(CH)}$ = 13 G, $a_{(CH2)}$ = 7 G
Şekil 5.6	$a_{(CH3)}$ = 27 G, $a_{(CH)}$ = 11 G, $a_{(CH2)}$ = 11 G
Şekil 5.7	$a_{(CH3)}$ = 31 G, $a_{(CH)}$ = 17 G, $a_{(CH2)}$ = 8 G

Radikal tespiti ve/veya tespit edilen radikalin doğrulanması için ESR spektrumunda ortaya çıkan piklerin manyetik alana bağlı davranışlarını belirlemek gerekebilir. Bu çalışmada cholesteryl caprylate tek kristalinin spektrumuna ait piklerin manyetik alana bağlı değişimlerini anlamak üzere EPRES programı (*EPR Resolution Program*) kullanılarak pik takibi yapılmıştır (Bıyık, 2009), Şekil 5.8' de EPRES' de çizdirilen pikler gözlenmektedir. Yalnızca bazı açılarda gözlenen ve sinyal şiddeti zayıf olan pikler karışıklığa sebep olamamak için verilmemiştir. Bu piklerin varlığı yapılan simülasyonlarla doğrulanmıştır.



Şekil 5.8. Cholesteryl caprylate tek kristalinin ESR spektrumuna ait pik takibi (EPRES)

Tespit edilen radikalin sıcaklığa bağlı değişimini incelemek üzere ESR spektrumları farklı spektrometre sıcaklıklarında kaydedilmiştir. Şekil 5.9' da verilen bu spektrumlar incelendiğinde radikale ait aşırı ince yapı değerlerinin ve g faktörlerinin sıcaklığa bağlılık göstermediği, radikalin 400K sıcaklığına kadar kararlı kaldığı ve ışınlama ile yapıda yalnızca tek radikal türü oluştuğu söylenebilir. Ayrıca spektrumun en iyi gözlendiği sıcaklığın 120K olduğu belirlenmiş ve tek kristal çalışmaları bu sıcaklıkta yapılmıştır.

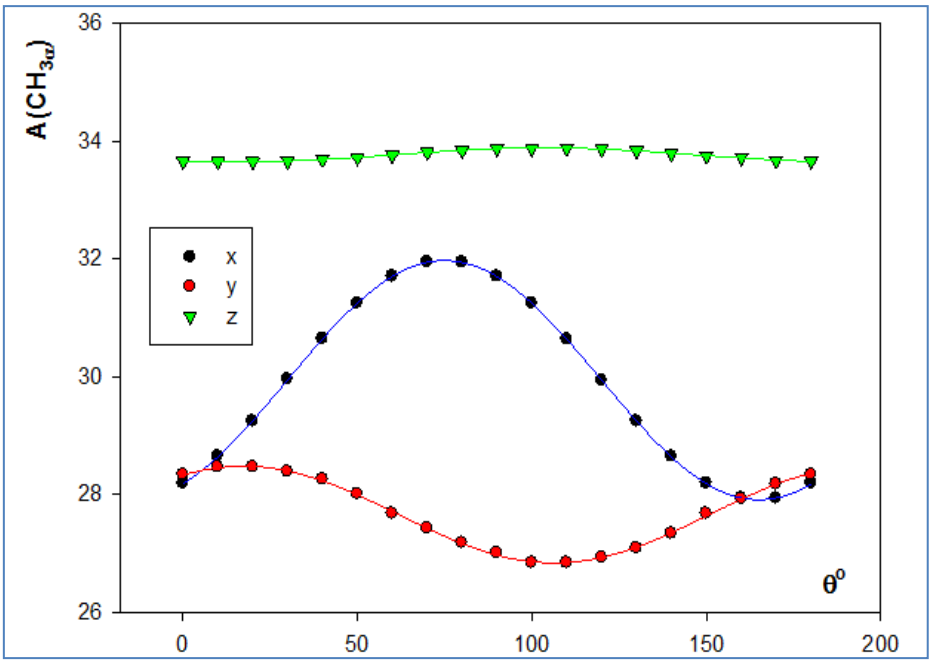


Şekil 5.9 Cholestryl caprylate x ekseni 0^{o} farklı sıcaklıklarda kaydedilen spektrumlar

Alfa ve beta hidrojenleri için her bir açıda hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g değerleri sırasıyla; Tablo 5.2, Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'de ayrıca bu değerler kullanılarak hesaplanan anizotropik ve izotropik parametreler ve yön kosinüsleri Tablo 5.5' de verilmiştir. Her bir ESR parametresi için açıya bağlı değişimlerin gösterildiği grafikler ise sırasıyla Şekil 5.10., Şekil 5.11 ve Şekil 5.12' de yer almaktadır.

Tablo 5.2. R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikaline ait A($CH_{3\alpha}$) g değerinin θº açısına göre x, y ve z eksenindeki değişiminin ölçülen değerleri

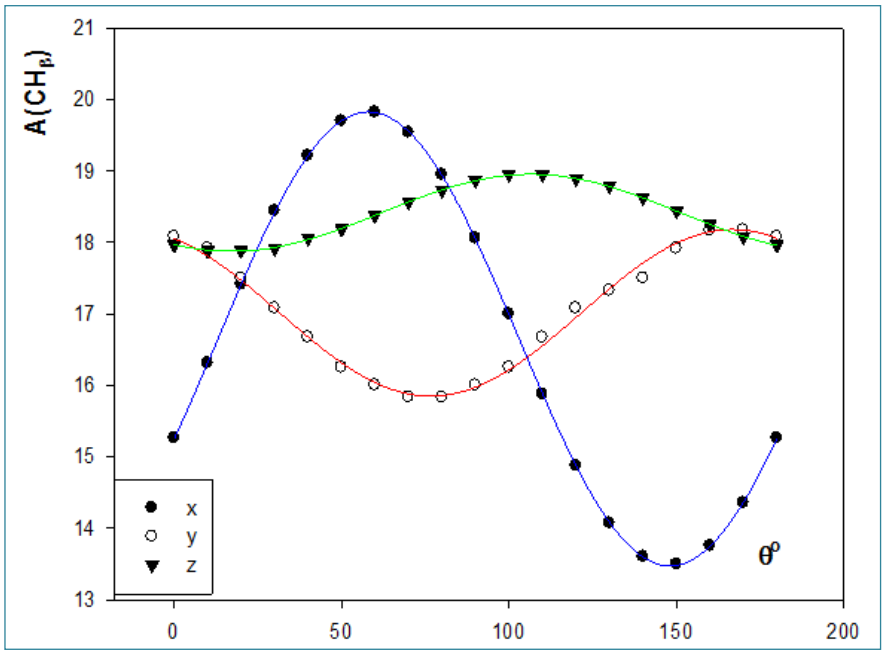
Açı (θº)	x ekseni	y ekseni	z ekseni
0	28.18	28.33	33.66
10	28.64	28.46	33.65
20	29.24	28.46	33.65
30	29.95	28.38	33.66
40	30.64	28.25	33.69
50	31.24	28.00	33.72
60	31.70	27.67	33.76
70	31.94	27.42	33.81
80	31.94	27.17	33.84
90	31.70	27.00	33.87
100	31.24	26.83	33.88
110	30.63	26.83	33.88
120	29.93	26.92	33.87
130	29.24	27.08	33.84
140	28.64	27.33	33.79
150	28.18	27.67	33.75
160	27.93	27.92	33.72
170	27.93	28.17	33.67
180	28.18	28.33	33.66



Şekil 5.10. R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikaline ait $A(CH_{3\alpha})$ g değerlerinin açıya bağlı değişimi

Tablo 5.3. R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikaline ait $A(CH_{\beta})$ g değerinin θº açısına göre x, y ve z eksenindeki değişiminin ölçülen değerleri

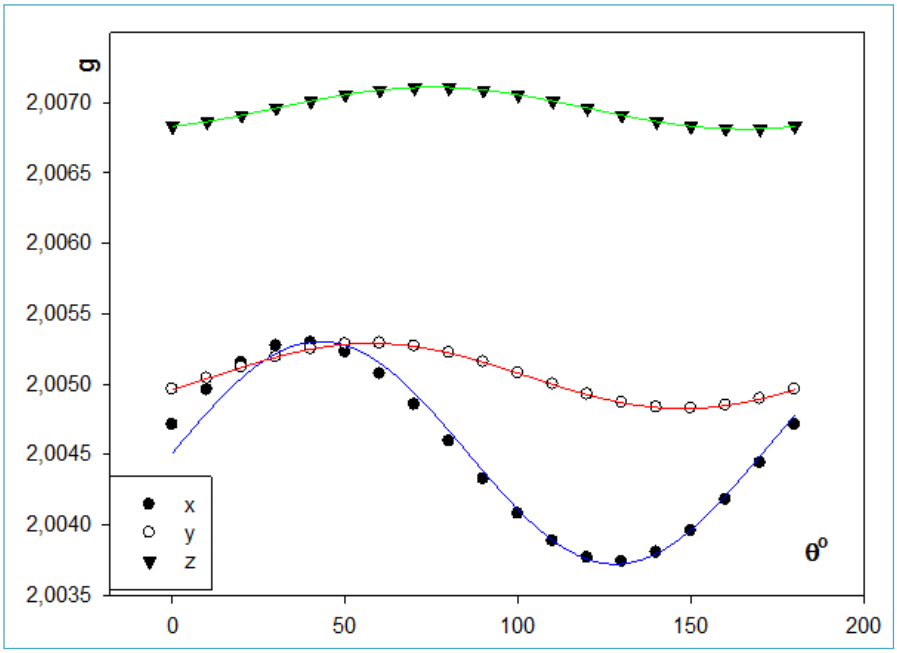
Açı (θ°)	x ekseni	y ekseni	z ekseni
0	15.26	18.08	17.97
10	16.31	17.92	17.89
20	17.41	17.50	17.89
30	18.44	17.08	17.92
40	19.21	16.67	18.06
50	19.70	16.25	18.19
60	19.82	16.00	18.38
70	19.54	15.83	18.57
80	18.95	15.83	18.73
90	18.06	16.00	18.87
100	17.00	16.25	18.95
110	15.87	16.67	18.95
120	14.87	17.08	18.89
130	14.07	17.33	18.79
140	13.60	17.50	18.63
150	13.49	17.92	18.44
160	13.75	18.17	18.25
170	14.35	18.17	18.08
180	15.26	18.08	17.97



Şekil 5.11. R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikaline ait $A(CH_{\beta})$ g değerinin açıya bağlı değişimi

Tablo 5.4. R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikaline ait g değerinin θº açısına göre x, y ve z eksenindeki değişiminin ölçülen değerleri

Açı (θº)	x ekseni	y ekseni	z ekseni
0	2.004709	2.004960	2.006833
10	2.004956	2.005038	2.006866
20	2.005150	2.005118	2.006911
30	2.005267	2.005191	2.006961
40	2.005292	2.005247	2.007012
50	2.005225	2.005281	2.007057
60	2.005071	2.005288	2.007090
70	2.004852	2.005267	2.007107
80	2.004591	2.005220	2.007107
90	2.004322	2.005154	2.007090
100	2.004076	2.005076	2.007057
110	2.003881	2.004997	2.007012
120	2.003763	2.004924	2.006961
130	2.003735	2.004867	2.006911
140	2.003801	2.004833	2.006866
150	2.003954	2.004826	2.006833
160	2.004175	2.004848	2.006815
170	2.004437	2.004894	2.006815
180	2.004709	2.004960	2.006833



Şekil 5.12. R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikaline ait g değerinin açıya bağlı değişimi

Tablo 5.5. Cholesteryl caprylate tek kristalinde gözlenen R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikalinin ESR parametreleri

ESR parametreleri	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
$A(CH_{3\alpha})$	A_{xx} = 32.9 G A_{yy} = 31.3 G A_{zz} = 27.3 G a_{ort} = 30.5 G	0.0092 -0.9941 -0.1081 0.9821 0.0293 -0.1861 0.1882 -0.1044 0.9766
$A(CH_{\beta})$	A_{xx} = 19.9 G A_{yy} = 18.3 G A_{zz} = 13.5 G a_{ort} = 17.2 G	0.3299 0.9423 0.0563 -0.7796 0.3056 0.5467 -0.5324 0.1365 0.8354
$A(CH_{2\gamma})$	$a_{ort} \cong$ 9 G	a değeri bütün açılarda ölçülemediği için yön kosinüsleri hesaplanmadı.
g	g_{xx} = 2.0062 g_{yy} = 2.0059 g_{zz} = 2.0044 g_{ort} = 2.0055	0.6641 -0.7428 -0.0845 0.5952 0.5938 -0.5414 0.4523 0.3093 0.8365

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında radyasyonun biyolojik öneme sahip cholesteryl caprylate tek kristali üzerine etkisi araştırılmıştır. Türkiye Atom Enerjisi Kurumu' nda bulunan 60Co gama kaynağı ile 110 kGy doz alacak şekilde ışınlanan kristaller Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi' nde bulunan JEOL JESFA-300 ESR spektrometresi ile incelenmiştir.

Farklı spektrometre sıcaklıklarında ve mikrodalga güç değerlerinde kaydedilen spektrumlar incelenerek tek kristal çalışması için en uygun sıcaklığın ve mikrodalga gücünün sırasıyla 120K ve 1 mW olduğu anlaşılmış ve bu şartlarda 10' ar derece aralıklarla kristalin birbirine dik üç ekseni için ESR spektrumları alınmıştır.

Işınlanmış cholesteryl caprylate tek kristalinin moleküler yapısı ve kaydedilen ESR spektrumları incelenerek yapıda R-$\dot{C}H_{3\alpha}CH_{\beta}CH_{2\gamma}$ radikali oluştuğu tespit edilmiş ve ESR parametreleri deneysel olarak belirlenmiştir. Radikalin ESR parametreleri kullanılarak bazı açılar için spektrum simulasyonları yapılmış ve deneysel spektrumlarla uyum gözlenmiştir. Çiftlenimsiz elektron ile manyetik olarak eşdeğer davranan üç α protonunun, bir β protonunun ve yine manyetik eşdeğer iki γ protonunun aşırı ince yapı etkileşme sabitlerinin izotropik değerleri sırasıyla; $(a_{CH3\alpha})_{ort}$ = 30.5G, $(a_{CH\beta})_{ort}$ = 17.2G ve $(a_{CH2\gamma})_{ort}$ = 9G olarak ölçülmüştür. Radikalin spektroskopik yarılma faktörünün izotropik değeri ise g_{ort} = 2.0055 olarak hesaplanmıştır. Çiftlenimsiz elektron delokalizedir, ESR parametreleri kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlıdır yani anizotropiktir. Sıcaklık çalışması, güç çalışması ve eksen çalışması yapıda tek radikal oluştuğunu doğrulamaktadır. Tespit edilen radikal için hesaplanan değerler literatürde benzer yapılar ile uyum içindedir (Sevilla ve ark. 1986, Krzyminiewski ve ark. 1982, 1983, 1987, 1990, Hafez ve ark. 1985; Szyczewski ve ark., 1986, 1988, 1998, 2005, Yigit ve ark., 2003, Çaliskan ve ark., 2004).

Bu çalışmayla cholesteryl caprylate maddesinde radyasyonun oluşturduğu paramanyetik merkezler ilk kez incelenmiştir. İncelenen maddenin biyolojik ve tıbbi özellikleri çalışmanın önemini vurgulamaktadır. Elde edilen ESR parametreleri literatüre kazandırılmak üzere yayın haline getirilecektir.

KAYNAKLAR

Abragam, A., and Bleaney, B., 1970, Electron Paramagnetic Resonance Of Transition Ions, Clarendon Press, Oxword, 910p.

Anonim, www.kimyaevi.org

Aras, E., 2004, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 107s, Ankara

Apaydın, F., 1991, Manyetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 600s, Ankara

Atherton, N.M., 1973, Electron Spin Resonance Theory And Applications, John Wiley&Sons Inc., 435p., New York

Aygün, E., Zengin M.D., 1998, Atom Ve Molekül Fiziği, 273s, Ankara

Biyik, R., Cemberci, M., Tapramaz, R., 2009, A Computer Program to Help Resolution of Complex and Poorly Resolved Cu^{2+} and Vo^{2+} Ions Doped Single Crystals Electron Paramagnetic Resonance Spectra, *Spectrosc. Lett.* 42, 8, 436

Çaliskan, B., Aras, E., Aşik, B., Büyüm, M., Birey, M., 2004, EPR of gamma irradiated single crystals of cholesteryl benzoate, *Rad. Eff. Def.*, 159, 1-5

Di Vizio, D, Solomon, K.R. and Freeman, M.R., 2008, Cholesterol and cholesterol-rich membranes in prostate cancer: an update, *Tumori* , 5, 633-639

Faiman, R., Larsson, K., 1976. A raman spectroscopic study of the effect of hydrocarbon chain length and chain unsaturation on lecithin-cholesterol interaction, *J.Raman. Spectrosc*., 5, 3-7

Fevzi Köksal, Hasan Gümüş, Atom ve Molekül Fiziği, Samsun, 1999

Gordy, W., 1979, Theory and Applications of Electron Spin Resonance, , A Wiley – Interscience Publication, New York, 624p

Gordy, W., 1980, Theory and applications of electron spin resonance, A Wiley – Interscience Publication, New York, 624p,

Goheen, S.C., Lis, L.J., Kauffman, J.W., 1977, Structural Studies of Cholesteryl Acetate - Phosphatidylcholine Complexes, *Chem. Phys. Lipids*, 20, 253-262

Hafez, A.M., Krzyminiewski, R., Szyczewski, A. and Pietrzak, J., 1985. An EPR study of γ-irradiated single crystal of cholesta-4,6-dien-3-one, *J. Mol.Struct.*, 130, 301-307

Harriman, J.E., 1978, The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance, *J. Phys. Chem.*, 37

Ikonen, E., 2008. Cellular cholesterol trafficking and compartmentalization, *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 9, 125-138

Ikeya, M., 1993, New applications of electron spin resonance dating, Dosimetry and Microscopy, World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd

Krzyminiewski, R., Masiakowski, J., Pietrzak, J. and Szyczewski, A., 1982, EPR study of the stable radical in a γ-irradiated single crystal of progesterone, *Journal of Magnetic Resonance*, 46, 300-305

Krzyminiewski, R., Hafez, A.M., Pietrzak, J. and Szyczewski, A., 1983, EPR study of the stable radical in a γ-irradiated single crystal of cholest-4-en-3-one, *Journal of Magnetic Resonance*, 51(2), 308-312

Krzyminiewski, R., Hafez, A.M., Szyczewski, A. and Pietrzak, J., 1987, Radiation damage in androst-4-en-3, 17-dione molecules: an ESR study of free radicals in single crystals, *Journal of Molecular Structure*, 160, 127-133

Krzyminiewski, R., Pietrzak, J. and Konopka, R., 1990, An ESR study of the stable radical in a γ-irradiated single crystal of 17α-OH-progesterone, *Journal of Molecular Structure*, 240, 133-140

Özmen, A., 1994, Kristal yapılarda ışınlama hasarlarının ESR ile incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 149s.

Rexroad, H.N. and Gordy, W., 1959, Electron spin resonance studies of radiation damage to certain lipids, hormones and vitamins, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A 45,

Sayın, Ü., 2010, Organik, İnorganik Ve Biyoorganik Maddelerde Elektron Spin Rezonans (Esr) Uygulamaları, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 165s.

Sevilla, C.L., Becker, D. and Sevilla, M.D., 1986, An electron spin resonance investigation of radical intermediates in cholesterol and related compounds, *J. Phys.Chem.*, 90(13), 2963-2968

Szyczewski, A., Krzyminiewski, K., Hafez, A.M. and Pietrzak, J., 1986. EPR study of hydrated testosterone monoclinic and orthorhombic single crystals γ-irradiated at 295 K, *Int. J. Radiat. Biol.*, 50(5), 841-852

Szyczewski, A. and Krzyminiewski, R., 1988, Radical structure in γ-irradiated single crystal of 17α-hydroxyprogesterone, Organic Free Radicals, H. Fischer, H. Heimgarten (Eds), Springer, Berlin, 201p

Szyczewski, A., Endeward, B. and Möbius, K., 1998, ENDOR study of γ-irradiated hydrated testosterone orthorhombic single crystals, *Appl. Radiat. Isot.*, 49, 1-2, 59-65

Szyczewski A., Pietrzak J. and Möbius K., 2005, Structure of free radical in γ-irradiated 21-hydroxyprogesterone (deoxycorticosterone) single crystals. ESR/ENDOR and DFT studies, *Acta Phys. Pol. A*, 108(1), 119-126

Weber, R. D., Jiang, J. and Barr, D.P., 1998, Bruker EMX User's Manual, Bruker Instruments, Inc., Billerica, MA USA, 2.Bölüm, 10-23.

Weil, J. A., Bolton, J.R. and Wertz, J.E., 1993, Electron Paramagnetic Resonance, Elemetary Theory And Practical Applications, *John Wiley and Sons Inc., USA*, 471-515.

Yiğit, B.T, Özmen, A., Ercan, İ., Eken, M., Birey, M., 2003. ESR of gamma irradiated single crystals of cholesteryl acetate and cholesteryl chloroformate, *Rad. Eff .Def.* 158, 833-837

Zavoisky, E., 1945, Spin-magnetic Resonance in Paramagnetic Substances. *J. Phys. (USSR)*, 9: 245-7

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sami Büyükçelebi
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya - 1956
Telefon : 533 343 61 02
e-mail : samibcelebi@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Karatay Lisesi, Karatay, Konya	1974
Üniversite	:	Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çankaya, Ankara	1980
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2015

YABANCI DİLLER

İngilizce