

T.C.
ProjMARMARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



**Pozitron Annihilasyon Spektroskopisi Kullanılarak PAMAM
Dendrimerlerinin Boşluk Yapısının İncelenmesi**

Proje No: FEN-A-110718-0395

Proje Türü: FEN

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Uğur YAHŞİ
Fizik Bölümü

Araştırmacılar:

Hümeyra KILIÇ
Cumali TAV
Ayşe YUMAK YAHŞİ
Fizik Bölümü

KASIM 2021

İSTANBUL

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya FEN-A-110718-0395 numaralı projeler kapsamında destek veren Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (BAPKO)' ya katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Proje çalışmalarımızda kullandığım malzemelerin hazırlanmasındaki desteklerinden dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi'nden Prof. Dr. Metin Tülü ve öğrencilerine teşekkürü bir borç biliriz.

Kasım 2021

Prof. Dr. Uğur YAHŞİ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
SEMBOLLER.....	viii
KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Amaç	2
1.2. Dendrimerin Temel Mimarisi.....	3
1.3. Tarihçe-Çağlayan Moleküller ve Dendrimerler	4
1.4. PAMAM Dendrimerler	5
1.5. PAMAM Dendrimerlerin Jenerasyonu	7
1.6. Pamam Dendrimerlerin Yüzey Modifikasyonu	10
1.6.1. İlaç Taşınımı	11
1.6.2. Gen terapisinde dendrimerler	12
1.6.3. Çözünürlük Arttırıcılar Olarak Dendrimerler.....	13
1.6.4. Nötron Yakalama Terapisi	13
1.6.5. Fotodinamik tedavide PAMAM.....	13
1.6.6. Tanı ve Görüntüleme	14
1.7. Pozitron ve Pozitron Teknikleri	14
1.7.1. Pozitron.....	14
1.7.2. Pozitronyuma kuantum elektrodinamiksel bakış.....	15
1.7.3. Pozitronun tarihçesi	17
1.8. Pozitronyum	18

1.8.1. Ore Gap Modeli	23
1.8.2. Öbek (Spur) Modeli.....	25
1.9. Pozitron Kaynakları.....	25
1.9.1. Çift Oluşumu	26
1.9.2. Radyonüklitler	26
1.10. Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS)	29
1.11. Bozunumun Matematiksel Modeli Ve Spektrum Analizi	33
1.12. Temel Eşitlikler	35
2. MATERYAL VE YÖNTEM	41
2.1. PAMAM Dendrimer Sentezi.....	41
2.2. Pozitron Kaynağının Hazırlanması ve Kaynak Katkısı.....	45
2.3. Referans Kaynak Çalışması.....	46
2.4. Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi Deneyi	47
2.4.1. Deneysel Girdiler.....	48
2.4.2. Pozitron yok olma ömür spektroskopisinin çözünürlüğü	51
2.4.3. Orto-Pozitronyumun (o-Ps) ömürünün ve şiddetinin hesaplanması	52
2.4.4. Boşluk yarıçapı, boşluk kesri ve serbest hacmin hesaplanması	53
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
3.1. PAMAM Dendrimerlerin Ester ve Asit Sonlandırılmış Olarak Sentezlenmesi ..	53
3.1.1. Ester sonlu dendrimerlerin genel sentez yöntemi:.....	55
3.1.2. Asit sonlu PAMAM türü dendrimerlerin genel sentez yöntemi.....	57
4. SONUÇLAR.....	61
4.1. TREN PAMAM Dendrimerlerin PALS Sonuçları.....	61
4.1.1. Ester Sonlandırılmış TREN PAMAM.....	61
4.1.2. Asit Sonlandırılmış TREN PAMAM	69

KAYNAKLAR.....	75
EKLER.....	78

ÖZET

POZİTRON ANNİHİLYASYON SPEKTROSKOPİSİ KULLANILARAK PAMAM DENDRİMERLERİNİN BOŞLUK YAPISININ İNCELENMESİ

Bu proje çalışmasında incelediğimiz dendrimerler, poli(amidoamin)(PAMAM) dendrimerlerinin Tris(2-aminoethyl)amin (TREN) olup, ilk üç jenerasyonlu (0.5, 1.5, 2.5 jenerasyon) ester ve asit sonlu PAMAM dendrimerlerdir. Pozitron Yokolma (Annihilasyon) Ömür Spektroskopisi (PALS) kullanılarak bu dendrimerlerin yapısal ve termal olarak oluşan serbest hacim boşluk boyutları ve serbest hacim boşluk kesirleri, 10°C'den 80°C'ye sıcaklık aralıklarında incelenmiş ve tartışılmıştır.

PAMAM TREN 0.5, 1.5 ve 2.5 jenerasyonlu ester sonlu malzemelerde orto-pozitronyum (o-Ps) ömrü ve boşluk hacim değerleri, 20°C'den 80°C'ye kadar sıcaklıkla termal genleşmenin sonucu olarak doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Fakat 10°C'den 20°C'ye artışta o-Ps ömrü ve boşluk serbest hacim değeri ani yükselmektedir. Ester sonlu PAMAM TREN dendrimerlerinin boşluk hacim kesrinin, 0.5 ve 1.5 ile verilen dendritik jenerasyonla azalırken, 2.5 jenerasyonda biraz artmıştır. Diğer taraftan 1.5 jenerasyonda boşluk açısından yapının termal olarak daha düzenli bir yapıya geçtiğini söyleyebiliriz.

PAMAM TREN 0.5, 1.5 ve 2.5 jenerasyonlu asit sonlu malzemelerde jenerasyon artarken o-Ps şiddetinde düzenli bir artış görülmektedir. Jenerasyon artışıyla birlikte yapısal kusurlarında sayısal artış görülmektedir. Bunu jenerasyonla artan yapısal boşluk boyutlarının, o-Ps oluşumunu artırmasına neden olacağı için o-Ps şiddetinde bir artış olarak yorumlayabiliriz. Aynı zamanda jenerasyon arttıkça yapısal boşlukların artmasından dolayı serbest hacimdeki artma şeklinde kendini göstermektedir. Jenerasyon arttıkça yapısal esnekliğinin artması ve asit sonlu uçların yapısal boşlukları kısmen işgal etmesi dolayısıyla yapısal boşlukları PALS tekniğiyle tam ölçülmesi mümkün olmamaktadır.

ABSTRACT

HOLE STRUCTURE INVESTIGATION OF PAMAM DENDRIMERS USING POSITRON ANNIHILATION LIFETIME SPECTROSCOPY

In this project, the dendrimers are Tris(2-aminoethyl)amine (TREN) of poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers and the first three-generation (0.5, 1.5, 2.5-generation) ester and acid-terminated PAMAM dendrimers are used. Using positron annihilation life spectroscopy (PALS), structural and thermally formed free volume hole dimensions and free volume gap fractions were investigated and discussed at temperature ranges from 10°C to 80°C.

Ester terminated PAMAM TREN materials with generation of 0.5, 1.5 and 2.5 were observed that the lifetimes of ortho-positronium (o-Ps) and hole volume values have increased linearly as a result of thermal expansion with temperature from 20°C to 80°C. However, with an increase from 10°C to 20°C, o-Ps lifetime and hole free volume values have abrupt increase. The variation of the free volume fraction of ester terminated PAMAM TREN dendrimers is observed to decrease from 0.5 to 1.5 by dendritic generation and slightly increase in 2.5 generation. In 1.5 generations, we can say that the structure in terms of holes has tendency to a more stable structure termally.

For acid terminated PAMAM TREN materials with generation of 0.5, 1.5 and 2.5, o-Ps intensity increases steadily while the generation increases. Numerical increase of structural defects is observed with generation increase. This manifests itself as an increase in the intensity of o-Ps, since the increase in structural cavity (hole) dimensions increase the formation of o-Ps. It also manifests itself as an increase in free volume due to the increase in structural cavities as the generation increases. As the generation increases, its structural flexibility increases and acid terminated dendrimers partially occupy the structural cavities, so it is not possible to measure the structural cavities with the PALS technique.

SEMBOLLER

$\mathbf{a_0, a_1, a_2}$	: Modelden Gelen Sabitler
$\mathbf{a_j}$	: j' inci Bozunma Fonksiyonu
$\mathbf{\beta}$	: Bozunma Fonksiyonu
$\mathbf{c}$	: Işık Hızı (299.792 km/s)
$\mathbf{e^+}$	: Pozitronun Yüğü ($63 \times 10^{-19} \text{ C}$)
$\mathbf{e^-}$	: Elektronun Yüğü ($-1.602 \text{ } 176 \text{ } 53(14) \times 10^{-19} \text{ C}$)
$\mathbf{E}$	: Pozitronun Kinetik Enerjisi (eV)
$\mathbf{E_i}$	: İyonlaşma Enerjisi (eV)
$\mathbf{E_{ps}}$	: Pozitron Atomunun Bağlanma Enerjisi (eV)
$\mathbf{E_{ex}}$	: En Düşük Elektronik Uyarılma Enerjisi (eV)
$\mathbf{E_\gamma}$	: İstemli Foton Enerjisi (eV)
$\mathbf{f(t)}$	: Bozunma Fonksiyonu
$\mathbf{f_{of}}$	: Serbest Hacim
$\mathbf{FWHM}$	: Gauss'un σ_k Standart Sapması Yarı Maksimumdaki Tam Genişliği
$\mathbf{g^+}$	: Pozitron İçin Gyromanyetik ($Hz/gauss$)
$\mathbf{g^-}$	: Elektron İçin Gyromanyetik ($Hz/gauss$)
$\mathbf{h}$	: Serbest Hacim Kesri
$\mathbf{\hbar}$	: Plank Sabiti ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)
$\mathbf{I_1}$	: Parapozitronyumun Şiddeti (%)

I_2	: Doğrudan Yok Olmanın Ömrü (%)
I_3	: Orthopozitronyumun Ömrü (%)
M	:G jenerasyonundaki PAMAM moleküler ağırlığı
M_c	:Çekirdeğin moleküler ağırlığı
M_{RU}	:169'a eşit olan PAMAM tekrar biriminin moleküler ağırlığı
M_E	:Tüm jenerasyon türleri için 59'a eşit olan son grupların moleküler ağırlığı
m^+	: Pozitronun Kütlesi ($9.1093826(16) \times 10^{-31} \text{ kg}$)
m^-	: Elektronun Kütlesi ($9.109 3826(16) \times 10^{-31} \text{ kg}$)
$1. N$	: Mevcut Elektron Sayı Yoğunluğu
$n_+ (\vec{r})$	: Pozitron Yoğunluğu
$n_- (\vec{r})^{20}$	: Elektron Yoğunluğu
N	: Bozunmada j'inci Bozunma Bileşeni Tarafından Yok Olma Olayının Bağlı Yoğunluk Sayısı
N_n	: N'inci Kanal Numarası
P	: Basınç (Pa)
P_1	: Bir Pozitron Sitesinde Ortaya Çıkabilecek Elektron Olasılık Yoğunluğu
r_c	: Elektron ve Pozitron Çiftinin Potansiyel Enerjinin Termal Enerjiye kT ' ye Eşit Olduğu Mesafe (m)
r_t	: Elektrik Sabiti ϵ Olan Ortamda Pozitronun Oluşturduğu Mesafe (m)
r_0	: Elektron Yarıçapı (Å)
r_0	:Boşluk yarıçapı (Å)

$\vec{r}$	: Yer Vektörü
R	: Serbest Hacim Boşluk Çapı (Å)
$R(t)$	: Çözünürlük Fonksiyonu
S	: Spin
T	: Sıcaklık (K)
v_f	: Serbest Hacim (Å ³)
V	: Özgül Hakim (m ³ /mol)
V_f	: Serbest Hakim (m ³ /mol)
V_0	: Sıcaklığın Fonksiyonu Olarak İşgal Edilen Hakim (m ³ /mol)
V^*	: Karakteristik Parameter (m ³)
Z	: Atom Numarası
α	: İnce Yapı Sabiti
α_0	: Bohr Yarıçapı (Å)
ϵ	: Dielektrik Sabiti
λ_i	: i-foton Yok Olması İçin Positron Yok Olma Hızı (s ⁻¹)
λ	: Üst Üste Binme Fonksiyonu
v	: Yok Olan Pozitronun Hızı (s ⁻¹)
σ	: İyonik İletkenlik
σ_k	: Standart Sapma
σ_1	: Bir Foton Yok Olması İçin Etkin Kesit

σ_2	: İki Foton Yok Olması İçin Etkin Kesit
σ_3	: Üç Foton Yok Olması İçin Etkin Kesit
μ^+	: Pozitronun Manyetik Moment
μ^-	: Elektronun Manyetik Moment
Φ	: Temel Hal Dalga Fonksiyonu
γ	: Gamma Işınımı
γ	: Korelasyon Fonksiyonu
Δn_-	: Elektron Yoğunluğundaki Artış
ρ_0	: Pozitronyumun Boşluk Yarıçapı (Å)
τ_1	: Parapozitronyumun Ömrü (ns)
τ_2	: Doğrudan Yok Olmanın Ömrü (ns)
τ_3	: Orthopozitronyumun Ömrü (ns)
w_k	: Ağırlık Faktörü
Ψ_{ps}	: Ps' in Kütle Merkezi İçin Dalga Fonksiyonu

KISALTMALAR

BaF₂	: Baryum Floride
BNCT	: Bor Nötron Yakalama Terapisi
CFDD	: Sabit kesirli diferansiyel ayırıcı
CsF₂	: Sezyum Floride
DDM	: Kusur Difüzyon Modelleri
CFDD	: Sabit Kesirli Diferansiyel Ayırıcı
FMT	: Foto Çoğaltıcı Tüp
FVT	: Free Volume Theory
LLD	: Lower Level Discriminatör
MCA	: Çok Kanallı Analizör
NCT	: Nötron yakalama terapisi
PALS	: Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi
PAMAM	: Poliamidoamin
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PMT	: Foto Çoğaltıcı Tüp
Ps	: Pozitronyum
p-Ps	: Parapozitronyum
SCA	: Tek Kanallı Analizör
SS	: Simha-Somcysky
o-Ps	: Orthopozitronyum

TAC : Zaman Genlik Dönüştürücü

ULD : Upper Level Discriminatör

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Dendrimerlerin kullanım alanları [1].	2
Şekil 1.2. Temel Dendrimer Mimarisi [4].	4
Şekil 1.3. Dow laboratuvarındaki dendrimer araştırma ekibi [6].	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 1.4. PAMAM dendrimer yapısı [4].	6
Şekil 1.5. PAMAM dendrimerlerinin jenerasyonları [4].	8
Şekil 1.6. PAMAM dendrimerlerinin jenerasyonun bir fonksiyonu olarak periyodik özellikleri [4].	9
Şekil 1.7. Dendrimerlerin farklı jenerasyonları [10].	10
Şekil 1.8. PAMAM dendrimerin 3, 4, 5. nesili, boyut ve şekil olarak benzerlikleri. Sırasıyla insüline (30), sitokrom C (40) ve hemoglobın (55) [9].	11
Şekil 1.9. PAMAM dendrimer-DNA komplekslerinin lizozomal parçalanması [4].	12
Şekil 1.10. Ps'nin hidrojen atomlarına kıyasla temel fiziksel özellikleri [13].	18
Şekil 1.11. Bir yapıda pozitronyumun kapkaç (pick-off) ve doğrudan yok olması [14].	20
Şekil 1.12. Pozitronyum atomlarının temel seviye halleri [14].	21
Şekil 1.13. Serbest hacimde (boşlukta) pozitronyumun (Ps) konaklaması	23
Şekil 1.14. Ore Gap modelinde pozitron enerjisinin fonksiyonu olarak Ps oluşum olasılığı.	24
Şekil 1.15. ^{22}Na için bozunma geçişleri [15].	28
Şekil 1.16. ^{22}Na 'den yayınlanan pozitronun enerji dağılımı [18].	29
Şekil 1.17. Pozitron yok olma ömür spektroskopisi düzeneği [13].	31
Şekil 1.18. BaF ₂ sintilatörlü dedektörden ^{22}Na enerji spektrumu [13].	32
Şekil 1.19. Poliüretan malzemenin deneysel pozitron yok olma ömür spektrumu [13].	33
Şekil 1.20. Örgü modelinde pozitronyumun yoğunluk dağılımı [12].	36
Şekil 1.21. Kare kuyu potansiyeli yaklaşımı kullanılarak pozitronyumun örgü etkileşimi şematik gösterimi [12].	37

Şekil 1.22. Serbest hacim boşluk çapı R ve elektron tabakası ΔR 'nin Ps dalga fonksiyonun temel hali ile birlikte şematik gösterimi. Taralı bölge elektron ve pozitron yoğunlukları arasındaki çakışmayı göstermektedir [12].	38
Şekil 1.23. o-Ps ömrü ile serbest boşluk hacmi boyutu arasındaki ilgileşim eğrisi [18]. Kalın çizgi (1.42) denklemi ile elde edilen en uygun eğridir.	40
Şekil 2.1. PAMAM dendrimer sentezi.	41
Şekil 2.2. Jenerasyonlara göre son grup numarası ile nominal molekül ağırlığının düşüşü.	44
Şekil 2.3. PAMAM dendrimerlerin yapısal temsili [20].	44
Şekil 2.4 Si referans kaynağının spektrumu	47
Şekil 2.5 PALS (Pozitron Annihilasyon Ömür Spektroskopisi) deney sisteminin görünümü	48
Şekil 2.6 PALS deneyi için kaynak hazırlanması, malzemenin sistemdeki kullanımı.	49
Şekil 2.8 Pozitron yok olma ömür spektrumu.	52
Şekil 3.1 Ester sonlu dendrimerlerin genel yapısı	55
Şekil 3.2 Ester sentezinin takibi ATR spektroskopisi ile yapıldı	57
Şekil 3.3 Asit sonlu dendrimerlerin genel yapısı	58
Şekil 3.4 Dendrimerlerin genel sentezi.	59
Şekil 3.5 Esterin asite dönüşüm reaksiyonu ATR ile takip edildi (1720 cm^{-1} deki ester peakinin kaybolması)	59
Şekil 3.6 TREN çekirdekli asit sonlu PAMAM dendrimerin NMR spektrumu (D ₂ O).	60
Şekil 4.1 TREN 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun ömrünün 10, 20, 40, 60, 80 °C sıcaklıkları için değişimi.	64
Şekil 4.2 TREN 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun şiddetinin 10, 20, 40, 60, 80 °C sıcaklıkları için değişimi.	66
Şekil 4.3 TREN 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu dendrimerlerde serbest hacim kesrinin sıcaklıkla değişimi.	67
Şekil 4.4 PAMAM TREN 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu dendrimerlerde boşluk (serbest) hacim kesrinin jenerasyonla değişimi.	68

Şekil 4.5 TREN 0.5, 1.5, 2.5 jenereasyonlu asit sonlu malzemelerde orto- pozitronyumun ömrünün 10, 20, 40, 60, 80 °C sıcaklıkları için değişimi.	71
Şekil 4.6 TREN 0.5, 1.5 ve 2.5 jenereasyonlu asit sonlu malzemelerde orto- pozitronyumun şiddetinin sıcaklıkla değişimi	72
Şekil 4.7 TREN 0.5, 1.5 ve 2.5 jenereasyonlu asit sonlu denrimerlerinin serbest hacim kesrinin sıcaklıkla değişimi.	73
Şekil 4.8 TREN 0.5, 1.5 ve 2.5 jenerasyonlu asit sonlu denrimerlerinin serbest hacim kesrinin jenerasyona bağlı değişim grafiği.	74

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Pamam Dendrimerlerin Yaklaşık Çapları (Gen = 0–7) [4].	7
Tablo 1.2 Elektron ve Pozitronun Karşılaştırılması.....	15
Tablo 1.3 Çeşitli Radyoaktif Pozitron Kaynaklarının Listesi [15].	27
Tablo 2.1 Amin ile Sonlandırılmış EDA Çekirdekli Pamam Dendrimerlerin Moleküler Özellikleri	43
Tablo 3.1 Tren Çekirdekli Yarım Jenerasyonlu Pamam Türü Dendrimerlerin Hazırlanması.....	56
Tablo 4.1 Tren Pamam Ester Numüneleri için Ömür (τ_2 , τ_3) ve Şiddetleri (I_2 ve I_3) Verilmektedir. $\tau_1=125$ Ps Alınmıştır. $I_1 + I_2 + I_3 = 100$	62
Tablo 4.2 Tren Pamam Ester Numüneleri için R_0 , $v_F(\text{\AA}^3)$, F_{vF}	62
Tablo 4.3 Tren Pamam Asit Numüneleri İçi Ömür (τ_2 , τ_3) ve Şiddetleri (I_2 ve I_3) Verilmektedir. $\tau_1=125$ Ps Alınmıştır. $I_1 + I_2 + I_3 = 100$	69
Tablo 4.4 Tren Pamam Asit Numüneleri için $R_0(\text{\AA})$, $v_F(\text{\AA}^3)$, F_{vF} Değerleri.	70

GİRİŞ

Dendrimerler, monodispers polimerik malzemelerin yeni bir sınıfıdır. Belirli bir şekli, boyutu ve topolojisiyle yüksek mertebede dallanmış fractal yapılardır. Dendrimerler, yapısal fiziksel ve kimyasal özellikleriyle nanoteknolojide, biyoteknolojide, eczacılıkta, aşılama ve ilaç taşıyım süreçlerinde, elektronik cihazlarda, fotonik, mühendislik ürünlerde, katalizlerde, sensörlerde ve çevresel uygulamalarda önemli çalışma ve uygulama alanı bulmaktadır [1].

Polifenilin ve Poly(amidoamine) (PAMAM) gibi dendrimerler, dendritik yapıları arasında belirli boyutlarda kararlı büyük “boşluklar” içermektedir. Bu boşlukların boyutları dendrimerin jenerasyonu ile değişmektedir ve her bir jenerasyon katmanında farklı boşluk boyutlarını içermektedir. Bu boşluklar ise çeşitli taşınılacak molekülleri seçici olarak içine alarak taşıyım sürecinde kullanılmaktadır [2].

Yüksek dallanmış ve uçları isteğe göre fonksiyonel dendrimerlerin kontrollü sentezlenmesiyle çok farklı uygulama potansiyeline sahiptir. Bunlar yapısal özellikleriyle ilişki olan moleküler kalıplama, MRI için kontrast ajanı, viral olmayan gen taşıyımıyla kontrollü gen terapisi, gen terapi vektöründe, aşı ve ilaç taşıyım çerçevesinde ajan olarak kullanılır. Dendrimerlerin kullanım alanı Şekil 1.1’ de özetlenmiştir.



Şekil 1.1 Dendrimerlerin kullanım alanları [1].

1.1. Amaç

Bu proje çalışmasındaki amacımız PAMAM dendrimelerinin yapısal iyi tanımlanmış nano boyuttaki boşluklarının eşsiz bir teknik olan Pozitron Yokolma Ömür Spektroskopisi (PALS) yöntemiyle bulmaktır. PALS moleküler yapıdaki boşlukları, kusurları ölçmek için kullanılan yöntemler arasında en yeni ve en eşsiz olanıdır. Zeolit ve benzeri yapılarda olduğu gibi iyi tanımlanmış boşluk boyut ve miktarlarını PALS tekniğiyle ölçülebildiği gibi PAMAM dendrimerlerinin yapısal ve jenerasyonuna bağlı olan boşluk yapılarının ölçülmesi de mümkün olabilmelidir.

Bu çalışmada sunulan ve gerçekleştirilmesi düşünülen çalışmalar, PAMAM için geniş sıcaklık aralığında boşluk hacmi/kesri PALS tekniği ile incelenecektir. Bu teknikte boşluk hacmi/kesrinin sıcaklık ile olan ilişkisi incelenecektir. Bu parametrelerden serbest hacim ve serbest hacim kesri nicelikleri hesaplanacaktır.

Dendrimerler, nanoteknolojide, biyomedikal uygulamalarda, çevresel nano boyutta atık temizleme, viral veya antiviral gen taşıma süreçlerinde, ilaç ve aşı taşıma mekanizmaları gibi çeşitli teknolojik uygulamalardan dolayı günümüzde bu konunun araştırma ve uygulama alanları büyük bir hızla artmaktadır. Bu çok dallanmış makromoleküler yapıların yapısal karakterizasyonu da önemli olmaktadır. Özellikle taşınım süreçlerinde yapısal serbest hacim önemli rol almaktadır. Bu yapıların içerisinde çok iyi tanımlanmış yapısal boşlukların jenerasyona bağlı olarak boşluk kesirlerinin ölçülmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmadaki amaç ise PAMAM dendronlarının jenerasyona bağlı olarak PALS kullanılarak yapısal nano boşluklarının boyutlarının veya diğer bir değişle serbest hacimlerin ölçülmesi ve tayin edilmesidir. Sunulan proje çalışmasının amacı ise şu şekilde özetlenebilir:

PAMAM dendrimer makromolekülün farklı jenerasyonu için yapısal boşluk hacimlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) tekniği ile incelenecektir. PALS tekniğinde, gözlenen spektrum üç bileşene ayrılacak, bu bileşenlerden en uzun ömürlü olanı moleküler yapı boşluklarındaki serbest hacimde tuzaklanma sonucu pick-off yokolması ile oluşan orto-pozitronyum ($o\text{-Ps}$; τ_3 ömürlü ve I_3 şiddetli) dur. Orto-pozitronyumun ($o\text{-Ps}$) sıcaklıkla olan ilişkisi incelenerek, özellikle camsı geçiş sıcaklığındaki değişimi gözlemlenerek, $o\text{-Ps}$ yok olma parametreleri, ısıtma ve soğutma süreçlerindeki farklılığı incelenecektir. Sonuç olarak literatürde PAMAM ile ilgili olası çalışmalarla serbest hacim arasında bağıntı kurulmaya çalışılacaktır.

1.2. Dendrimerin Temel Mimarisi

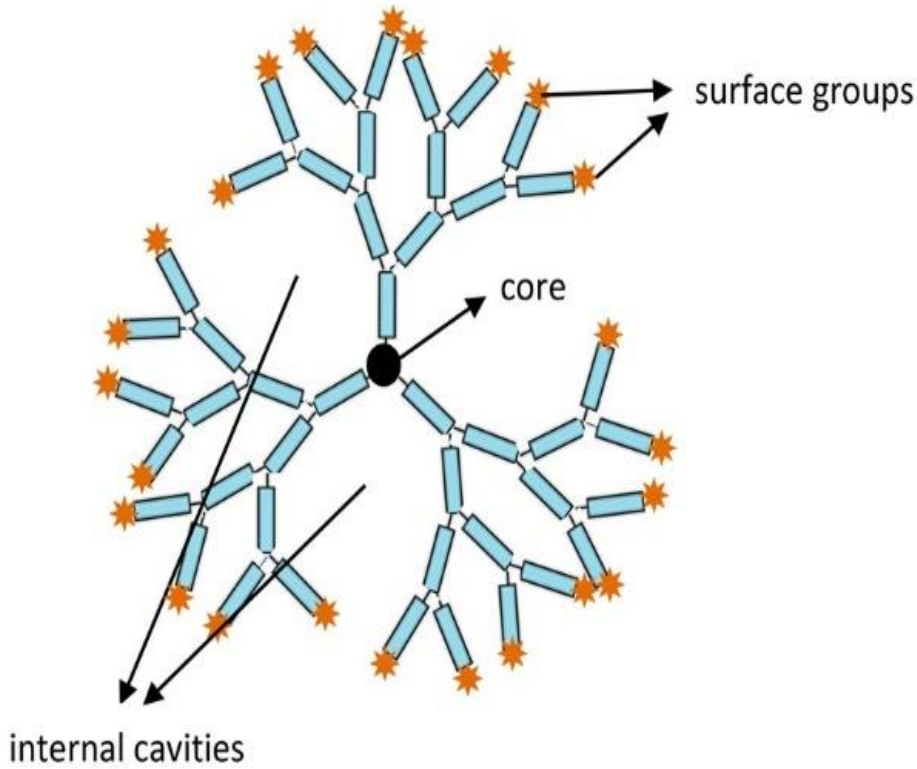
Dendrimerler tekrarlanan reaksiyon adımları ile sentezlenen mimariler olarak tanımlanmış sentetik makro moleküllerdir. Üç işlevli monomer çekirdeği üzerindeki bir sonraki nesillerin oluşumu ağaç benzeri bir yapıya yol açar. Bu nedenle, bu makro moleküller “dendrimerler” olarak adlandırılmıştır. Ağaç için Yunanca dendron kelimesinden ve uygun son gruplar tarafından modifiye edilebilen terminal gruplar için ise ; kısım anlamına gelen ‘meros’ kelimelerinden gelmektedir .

Dendrimerler 3 farklı özellik tarafından karakterize edilirler.

1-Merkezi çok işlevli çekirdek,

2-Çekirdeğin etrafındaki tekrarlayan iç tabakalar,

3-Son gruplar [3].



Şekil 1.2. Temel Dendrimer Mimarisi [4].

1.3. Tarihçe: Moleküller ve Dendrimerler

İlk dendrimerler 1978 yılında Vögtle ve arkadaşları tarafından ‘çağlayan moleküller’ olarak çalışılmıştır (Almanya, Bonn üniversitesi). Ancak, bu çalışma çok az ilgi görmüş olup sonradan ‘Dendrimer’ terimi Tomalia ve arkadaşları tarafından yapılmış ve zaman içerisinde de dendrimerler üzerine araştırma yapmanın temelini oluşturmuştur [5].

PAMAM dendrimerlerin hazırlanışını ayrıntılı olarak açıklayan ilk makale 1985'te yayınlamıştır. Akrilat monomerlerine dayanan farklı metodoloji 1979'da keşfedildi ve 1979-1985 döneminde Dow laboratuvarlarında geliştirildi. Vögtle'in “çağlayanında” karşılaştığı düşük verim, saflık veya saflaştırma problemlerinden kaynaklanan bir sorun olmadı ve iyi karakterize edilmiş dendrimerlerin ilk ailesini oluşturmuşlardır. Yüzlerden 1 milyon Dalton arasında değişen moleküler ağırlıklara sahip PAMAM dendrimerler yüksek verimlerde (yani jenerasyon 1-13) hazırlanmıştır. Bu orijinal metodoloji o kadar

başarılıydı ki; bugün hala markalı Starburst® dendrimer ailesinde tercih edilen ticari yolu oluşturmaktadır [6].

Starburst dendrimerler, PAMAM'ın bir alt sınıfı için ticari marka adı olarak uygulanır. Bir trisaminoetilenimin çekirdeğe dayalı dendrimerlerdir. Bu isim iki-boyutlu olarak bu türün yüksek kuşak dendrimerlerinin yapısına bakıldığında gözlenen yıldız benzeri deseni ifade eder. Bu dendrimerler genellikle PAMAM veya sadece yıldız büyümesi (starburst) kısaltması altında bilinir [7].

Laboratuvarı, (1710 Bldg, Midland,) PAMAM dendrimerlerinin (G1–G7) ilk tam dizisinin sentezi yapıldı [6].

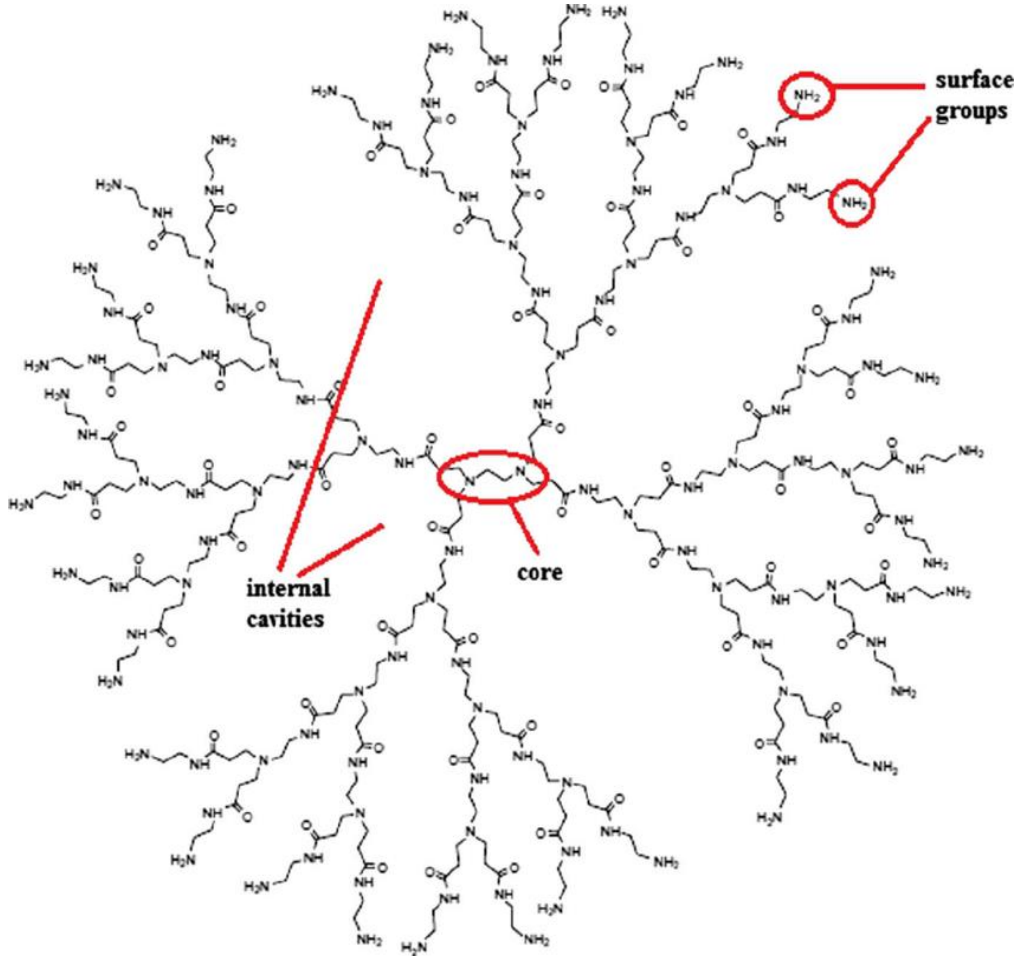
Çeşitli dendrimerler vardır;

- Poli (amidoamin-organosilikon) dendrimerler (PAMAMOS)
- Poli (amidoamin) dendrimerler (PAMAM)
- Poli (propilen imin) dendrimerler (PPI)
- Chiral dendrimerler
- Sıvı kristal dendrimerler
- Tecto dendrimerleri
- Hibrid dendrimerler
- Çok dilli dendrimerler
- Micellar dendrimers [4].

1.4. PAMAM Dendrimerler

PAMAM dendrimerleri küresel, simetrik dallanmış yapılar olup bir çekirdek polimer üzerine dallanarak artan ve yüzeyinde çeşitli moleküler yapıyla tamamlanmış yapılardır. Bu yapıların güzel tarafı çok iyi tanımlanmış iç boşluk yapısıdır. Bu boşluk yapının boyutu dendritik jenerasyon artıkça artmaktadır. Kimya, tıp, nanoteknoloji, biyomedikal, biyoteknoloji gibi alanlarda uygulama alanı bulmakta ve bulmaya devam etmektedir. Mesela bu yapıların içindeki boşluklar ve yüzey özellikleri kullanılarak çeşitli ilaç taşınım süreçlerinde, plazmit DNA, anti cisimlerin iletiminde kullanılabilir. PAMAM dendrimeriyle ağızdan ilaç taşınımının son zamanlarda ilerlemeler kaydedilmiş olup

özellikle toksitlik, epitel hücrelerinden taşınımı, dendrimerlerin gözlenmesi, ve yüzey modifikasyonları verilebilir [4, 8].



Şekil 1.4. PAMAM dendrimer yapısı [4].

PAMAM dendrimerlerin dallanma mimarisi doğal biyomoleküllere benzemektedir. Bu yakın benzerlikleri sebebiyle vücutta verimli şekilde seyahat edebilirler. Birçok dendrimer çeşidinden, Starburst™ PAMAM dendrimerler, Dendritech (Midland, MI, ABD) tarafından yaygın bir araştırmaya yol açacak şekilde ticarileştirilmiştir [9].

PAMAM dendrimerleri, PPI dendrimerleri olarak bilimde geniş yer tutmuş olup, genellikle metanol çözeltileri olarak ticari olarak temin edilebilir. PAMAM dendrimerler, terminal veya yüzey amino gruplarına (tam jenerasyonlara) veya karboksilik asit gruplarına (yarı-nesil) sahip olarak elde edilebilir olup, ticari olarak satılmaktadır [7] .

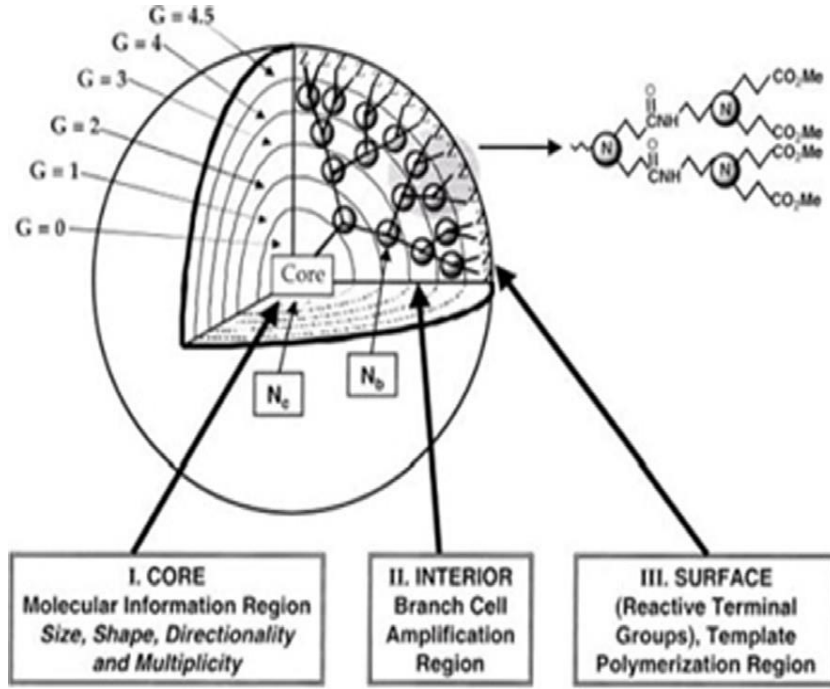
1.5. PAMAM Dendrimerlerin Jenerasyonu

Bu oldukça organize ve nispeten monodispers polimerlerin sentezi PAMAM, merkez çekirdekten başlar. Çekirdek seçimi önemlidir, çünkü molekül ve yüzey yükü yoğunluğunu etkileyebilir.

Tablo 1.1 PAMAM dendrimerlerin yaklaşık çapları (Gen = 0–7) [4].

Generation	Yüzeyinde NH ₂ grupları sayısı	Molecular formula	MW	Hydrodynamic diameter (nm)
0	4	C ₂₄ H ₅₂ N ₁₀ O ₄ S ₂	609	1.5
1	8	C ₆₄ H ₁₃₂ N ₂₆ O ₁₂ S ₂	1,522	2.2
2	16	C ₁₄₄ H ₂₉₂ N ₅₈ O ₂₈ S ₂	3,348	2.9
3	32	C ₃₀₄ H ₆₁₂ N ₁₂₂ O ₆₀ S ₂	7,001	3.6
4	64	C ₆₂₄ H ₁₂₅₂ N ₂₅₀ O ₁₂₄ S ₂	14,307	4.5
5	128	C ₁₂₆₄ H ₂₅₃₂ N ₅₀₆ O ₂₅₂ S ₂	28,918	5.4
6	256	C ₂₅₄₄ H ₅₀₉₂ N ₁₀₁₈ O ₅₀₈ S ₂	58,140	6.7
7	512	C ₅₁₀₄ H ₁₀₂₁₂ N ₂₀₄₂ O ₁₀₂₀ S ₂	116,585	8.1

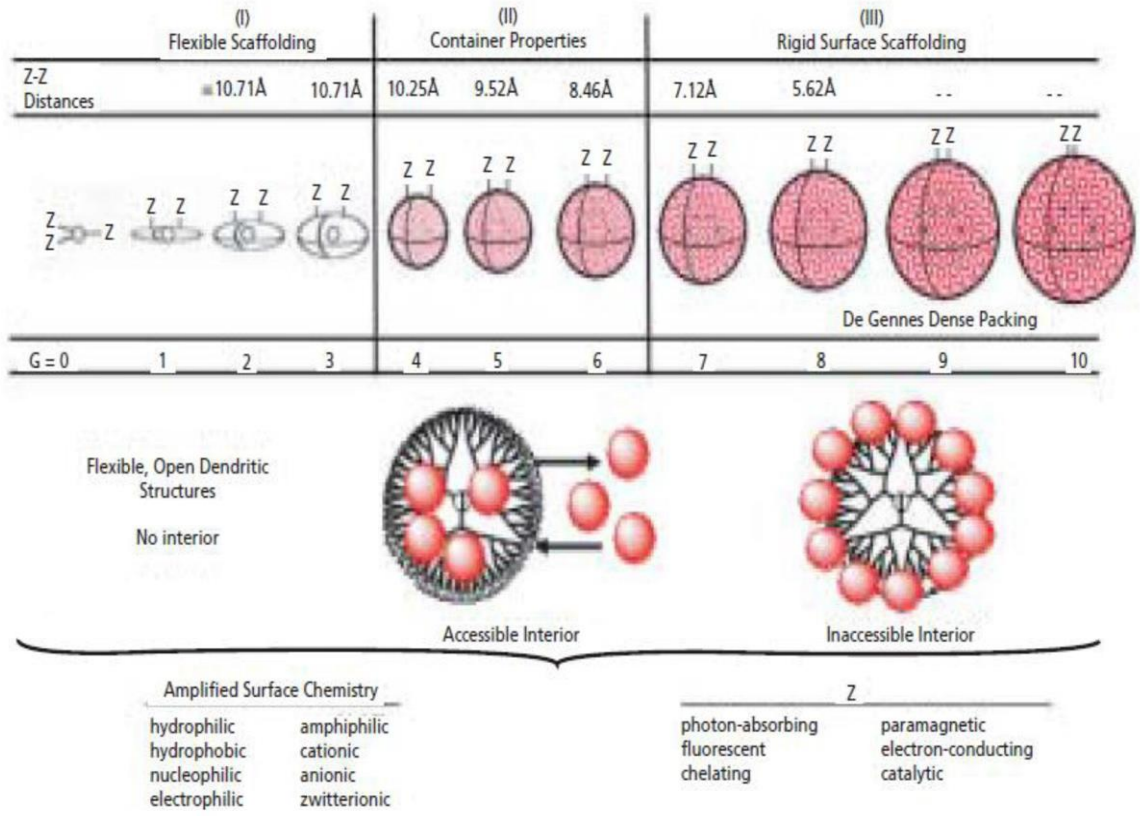
Bu merkez, çekirdekten dendronlar yayar. Her bir eş merkezli dallanma birimi katmanı tek nesil olarak kabul edilir ve özel nesil numarası vardır.



Şekil 1.5. PAMAM dendrimerlerinin jenerasyonları [4].

PAMAM dendrimerlerinin büyüklüğü, 0' dan (G0) , 10. nesile (G10) kadar çap olarak 10 °A' dan 130°A' ya kadar değişmektedir. Her bir jenerasyon değiştiği için molekül çapı yaklaşık 1 nm değişmektedir (Tablo 1.1'de görülmektedir). Ayrıntılı olarak, dendrimer çapı, kabaca doğrusal olarak üretim ile artarken, yüzeydeki fonksiyonel grupların sayısı, katlanarak artmaktadır [4].

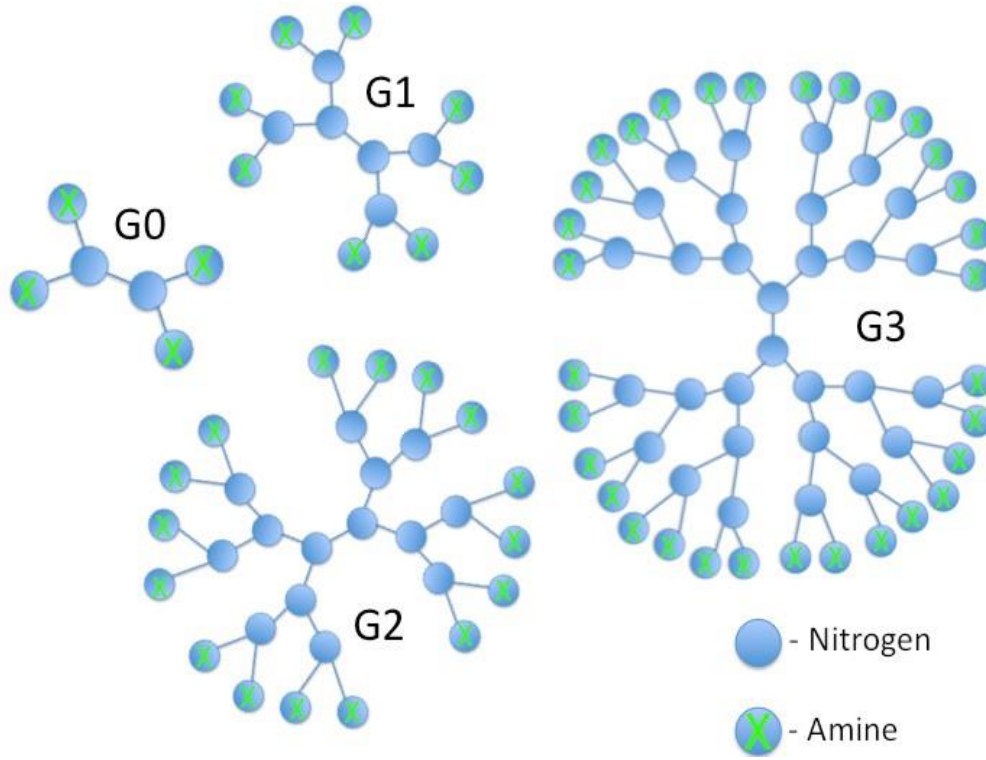
Nesil sayısı polimer şeklini etkiler. Alt kuşak dendrimerler (G0 ila G4) düzlemsel, eliptik bir şekle sahiptir, oysa daha yüksek kuşaklarda (G5 ila G10), yoğun şekilde paketlenmiş dallar polimeri küresel bir konformasyon oluşturmak üzere indükler. Molekül ağırlığı, büyüklüğü ve yüzey grubu sayısı da üretim sayısından etkilenmektedir. De Gennes 'yoğun paketlenme etkisi', dalların sterik kalabalıklığının yüksek kuşakların (G7-G10) gelişimini sınırladığı, hatalı dallanma yapılarına yol açabilir. Üretilen sterik engelleme G7 ile başlar ve sentetik verimi azaltır ve G10'a kadar devam eder ve bu fenomen nedeniyle daha yüksek nesiller sentezleyemez [4].



Şekil 1.6. PAMAM dendrimerlerinin jenerasyonun bir fonksiyonu olarak periyodik özellikleri [4].

PAMAM dendrimerlerinin daha düşük ve daha yüksek jenerasyonları arasında başka farklılıklar da vardır;

- Alt kuşaklarda kutupluluk daha yüksektir.
- Nesil sayısı ne kadar yüksek olursa, boşluğun boyutu o kadar büyür.
- PAMAM dendrimerleri ile proteinler arasındaki etkileşim, daha düşük kuşaklarda elde edilir [4].



Şekil 1.7. Dendrimerlerin farklı jenerasyonları [10].

1.6. Pamam Dendrimerlerin Yüzey Modifikasyonu

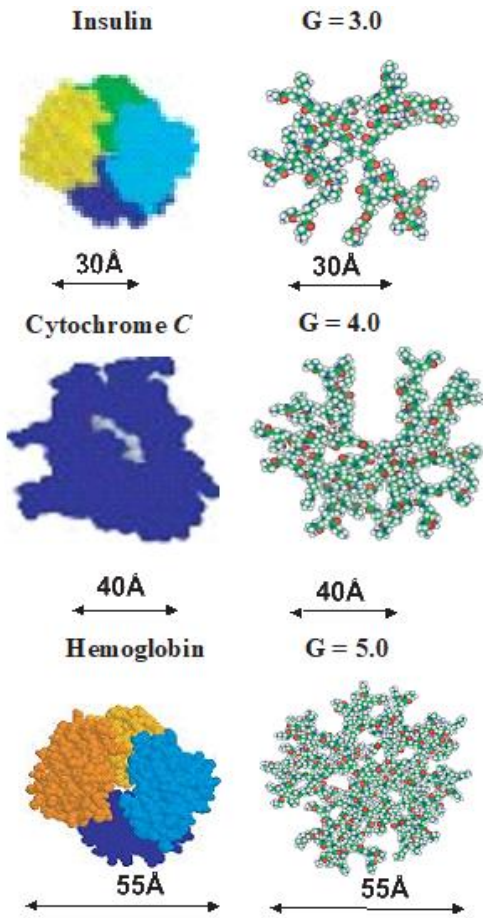
PAMAM dendrimerlerinin yüzey modifikasyonu son yıllarda, dendrimerler üzerinde ilaç taşıyıcıları, transfeksiyon ajanları veya manyetik rezonans görüntüleme ajanları olarak artan sayıda çalışma bulunmaktadır. Dendrimerlerin ciddi bir dezavantajı, esas olarak PAMAM dendrimerlerinin yüzey pozitif yüküne bağlı olarak toksisiteleridir. PAMAM dendrimerlerinin toksisitesini azaltmanın yollarından biri, bu yüzey gruplarının modifikasyonudur. Diğer bir deyişle, toksisite azaltımı ve biyo uyumluluğun düzelmesi, PAMAM dendrimerlerinin uygun yüzey modifikasyonlarının sonuçlarıdır [4].

Çeşitli dendrimer bazlı ürünler, hastalıkların tedavisi ve teşhisi için geliştirilmektedir. VivaGel™ (Star-pharma), HIV ve diğer cinsel yolla bulaşan hastalıkların bulaşmasını önlemek için tasarlanmış bir topikal polylysindendrimer-bazlı mikrop öldürücüdür. Qiagen tarafından geliştirilen SuperFect®, geniş bir hücre dizisinde gen transfeksiyonu için kullanılır. ABD ordusu araştırma laboratuvarı, şarbon tespiti için dendrimer tabanlı bir teşhis olarak Alert Ticket™ i geliştirdi. Kalp krizlerinin hızlı teşhisi için bir sistem

olan Stratus® CS, Dade Behring tarafından ticarileştirildi ve ayrıca dendrimerlere dayandırıldı [9].

1.6.1. İlaç Taşınımı

Dendrimer bazlı bir nano cihazın ilaç verme amacıyla yapılması, genellikle belirli bir ilacın veya terapötik moleküllerin, polimerin yüzeyine, kalıcı, bölünebilir bir kimyasal bağ ile eklenmesini içerir. Olguların çoğunda ilaç dendrimerin yapısında kaplanabilir. Çeşitli kısımların bağlanması, moleküller için hedefleme, izleme ve diğer özellikler sağlar [9].

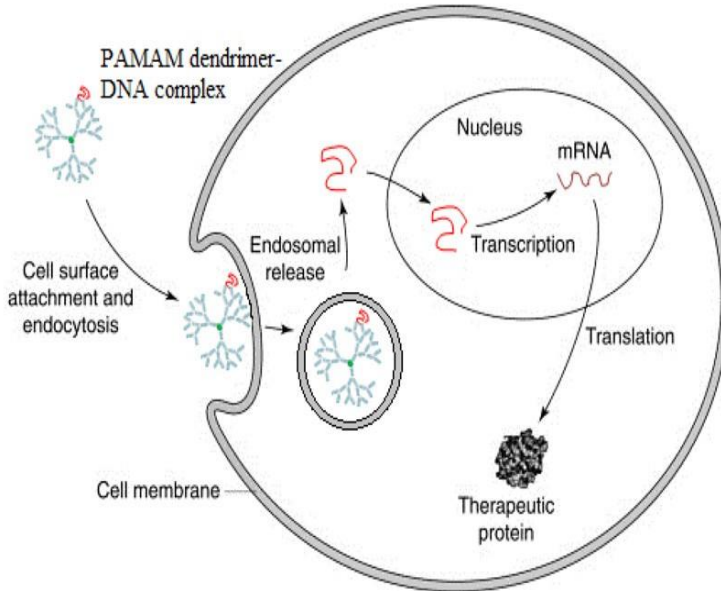


Şekil 1.8. PAMAM dendrimerin 3, 4, 5. nesili, boyut ve şekil olarak benzerlikleri. Sırasıyla insüline (30), sitokrom C (40) ve hemoglobın (55) [9].

1.6.2. Gen terapisinde dendrimerler

Gen terapisi, genetik hastalığı ortadan kaldırmak için umut verici bir yaklaşım sunan yeni bir teknolojidir. Dendrimerlerin gen dağıtım ajanları olarak potansiyeli birkaç yıldır araştırılmıştır. 1993 yılında, Haensler ve Szoka, PAMAM dendrimerlerinin kullanımının ilk raporunu yayınladı [4].

PAMAM dendrimerlerin, DNA'nın çeşitli kültürlenmiş memeli hücrelerine yüksek verimli transfeksiyonuna aracılık ettiğini ve transfeksiyonun hem dendrimer-DNA oranının hem de dendrimerlerin çapının bir fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır. Çeşitli raporlar, PAMAM dendrimerin, in vitro ve in vivo olarak farklı hücrelerde bir raportör geni başarılı bir şekilde tanıtabildiğini göstermiştir. Başka bir deyişle, gen terapisinde viral olmayan transfeksiyon ajanları olarak hareket edebilirler. Net yükleri fizyolojik koşullar altında pozitif olduğundan, DNA ile bir kompleks oluşturmak mümkündür. Daha sonra, bu kompleks, hücre zarı üzerinde negatif yüklü yüzey moleküllerine bağlanabilir. Spesifik olmayan endositoz yoluyla hücelere içselleştirme ile takip edilen PAMAM dendrimer-DNA komplekslerinin lizozomal parçalanması gerçekleşir. Hedefleme genini serbest bıraktıktan sonra, gen terapisinde rol oynamak için çekirdeğe girer [4].



Şekil 1.9. PAMAM dendrimer-DNA komplekslerinin lizozomal parçalanması [4].

1.6.3. Çözünürlük Arttırıcılar Olarak Dendrimerler

Güçlü bir terapötik aktiviteye sahip olan, ancak farmasötik olarak kabul edilebilir çözücülerdeki çözünürlük eksikliğinden dolayı, terapötik amaçlar için kullanılmamış olan birçok madde vardır. Suda çözünebilir dendrimerler, küçük asidik hidrofobik molekülleri antifungal veya antibakteriyel özelliklere bağlayabilir ve çözebilir. Başka bir deyişle, çözünürlüğü zayıf ilaçları dendritik yapı içinde kapsülleyerek çözerler. İç kapsülleme ile karşılaştırıldığında, yüzey iyonik etkileşimi PAMAM dendrimerin çözünme davranışı üzerinde ana faktör olarak bulunmuştur. PAMAM dendrimerlerinin farklı jenerasyonları (G2-G4), ilaçların çözünürlüğünü önemli ölçüde artırma potansiyeline sahiptir. Daha yüksek çözünürlük, daha yüksek bir ilaç biyo yararlanımına katkıda bulunabilir [4].

1.6.4. Nötron Yakalama Terapisi

Nötron yakalama terapisi (NCT), beyin tümörleri gibi inatçı tümörlerin tedavisi için uygun bir yöntemdir. Bor nötron yakalama tedavisi kullanılarak yapılan NCT, tümörlerin tedavisinde etkinliği göstermiştir [83]. Bor nötron yakalama terapisi (BNCT), tümör hücreleri tarafından yeterli miktarda stabil bir izotop seçici alımına dayanan yeni bir yöntem olup, bunu düşük enerji termal nötronlarla ışınlama izler. Elde edilen nükleer yakalama ve fisyon reaksiyonları, yüksek doğrusal enerji transferine sahip olan α -partikülleri ve 7 li çekirdekleri verir. Bu parçacıklar, dokuda ($<10 \mu\text{m}$) sınırlı yol uzunluklarına sahiptir ve enerjilerini bu hücreler içinde depolarlar ve böylece bunların toksisitesi, ^{10}B 'yi içselleştirmiş hücrelerle sınırlıdır. BNCT'nin etkinliği, bitişik normal hücreleri korurken, nispeten yüksek miktarda ^{10}B 'nin tümör hücrelerine selektif olarak verilmesine bağlıdır. Ölümcül tümör hücresi hasarını sürdürebilmek için, her bir gram tümöre $15 \mu\text{g}$ ^{10}B verilmesi gerektiği tahmin edilmektedir [4].

1.6.5. Fotodinamik tedavide PAMAM

PAMAM dendrimerler fotodinamik tedavi (PDT) son yıllarda yüzeysel tümörlerin yeni invazif olmayan klinik tedavisi olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntemde, foto-hassaslaştırıcılar olarak adlandırılan bazı terapötik moleküller genellikle intravenöz yoldan uygulanır ve malign dokuda biriktirilir. Daha sonra, bu ışığa duyarlılaştırıcıların uygun dalga boyunun ışığında aktivasyonu gerçekleştirilir ve hücreler ve dokular için

toksik olan tekli oksijen (1O) ve serbest radikaller gibi reaktif oksijen türleri oluşturmak için fazla enerjilerini yakındaki moleküler oksijene geçirirler. Etkili bir fotodinamik etki için, ışığa duyarlılaştırıcıların birkaç ideal özelliği gereklidir. Kimyasal açıdan bakıldığında, malzemeler saf olmalı ve tekli oksijen üretiminin yüksek bir kuantum verimine sahip olmalıdır. Biyolojik bakış açısından, hiçbir karanlık toksisiteye sahip olmamalı ve kolay uygulama için sulu bir ortamda yüksek çözünürlüğe sahip olmalıdır. Etkin tümör tedavisi için yüksek tümör lokalizasyonu ve uzun dalga boyu Emilimi de çok önemlidir [4].

1.6.6. Tanı ve Görüntüleme

Son yıllarda, PAMAM dendrimerler, diagnostik araçlar olarak klinik öncesi gelişme gösteren çok işlevli nanomalzemelerin montajı için heyecan verici bir polimer platform sınıfına dönüşmüştür. Biyo uyumlu PAMAM dendrimerler, kanserli hücreleri tespit etmek için manyetik rezonans görüntüleme (MRI) kontrastı, floresan boya ve radyonüklid gibi görüntüleme sondalarını taşıyabilir ve aynı zamanda antikanser ilaçları doğrudan hedeflenen hastalığa dağıtabilir. Çok işlevli bir iskele olarak PAMAM dendrimerler kullanılarak hedeflenen ilaç uygulaması, geleneksel kanser tedavisinin terapötik etkisini artırabilir, ilaçların ters etkilerini önleyebilir ve geliştirilmiş güvenliği ile basitleştirilmiş bir ilaç uygulama programını geliştirebilir. PAMAM dendrimer kimyası ve nanoteknoloji, bu PAMAM dendrimer bazlı ilaç taşıyıcı sistemlerinin oral, enjektabl, transdermal, oküler, nazal, kolon, rektal ve pulmoner dağıtım sistemleri gibi farklı yollarda uygulanmasına izin vermektedir [4].

1.7. Pozitron ve Pozitron Teknikleri

1.7.1. Pozitron

Pozitronun varlığı ilk olarak 1931 yılında Dirac tarafından, elektron enerjisinin negatif çözümünden kurumsal olarak ortaya atıldı ve bir yıl sonra, Anderson tarafından kozmik ışınların atmosferdeki etkileşimleri ile çift oluşumu olayı ile deneysel olarak kanıtlandı.

e^+ ile temsil edilen pozitron elektronun antiparçacığı olup, magnetik momenti elektronun taşıdığı manyetik momentin büyüklüğüne eşittir. Yükün işareti ve magnetik spininin elektronunkinden zıt yönlü olması özelliği dışında elektronunki ile neredeyse aynı tüm

diğer özelliklere sahiptir. Pozitron iki karakteristiğın tanımladığı lepton grubunun bir üyesidir ;

1. Fermi-Dirac istatistiğine uyar.
2. Güçlü etkileşimlere doğrudan katılmaz [11].

Pozitronun kaynağı birçok radyoaktif izotopun bozulmasında bulunmaktadır.

Tablo 1.2 Elektron ve pozitronun karşılaştırılması

	ELEKTRON	POZİTRON
Ailesi	Fermiyon	Fermiyon
Grubu	Lepton	Lepton
Etkileşim	Kütleçekim, Elektromanyetik, Zayıf	Kütleçekim, Elektromanyetik, Zayıf
Sembol	e	β^+ , (e ⁺)
Kütle	$9.109\,3826(16) \times 10^{-31} \text{ kg}$	$9.1093826(16) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Spin	1/2	1/2
Elektrik Yüğü	$-1.602\,176\,53(14) \times 10^{-19} \text{ C}$	$1.602176462(63) \times 10^{-19} \text{ C}$
Yük Oranı	$ e^- - e^+ / e^- < 1.3 \times 10^{-7}$	
Kütle Oranı	$(m^- - m^+) / m^- < (1.01 \pm 1.85) \times 10^{-4}$	
Manyetik Moment Oranı	$(\mu^- - \mu^+) / \mu^- < 1.2 \times 10^{-8}$	
Yük-Kütle Oranı	$(e^+ / m^+ - e^- / m^-) / (e^- / m^-) < 1.3 \times 10^{-7}$	
Gyromanyetik Oran	$(g^+ - g^-) / g^- \sim 1.0 \times 10^{-11}$	

1.7.2. Pozitronyuma kuantum elektrodinamiksel bakış

Pozitron bir elektron ile karşılaştığında yokolma (annihilasyon) meydana gelebilir ve $2mc^2$ 'lik enerji veya daha fazlası gamma ışıınıını formunda açığa çıkabilir,

$$e^+ + e^- \rightarrow n\gamma \quad (1.1)$$

burada n yokolma sürecinde oluşan foton sayısıdır.

Pozitron ve elektronun yokolma davranışı, kuantum elektrodinamiği ile izah edilebilir. Eşlenik parçacıkların spinlerine göre etkileşimleri sınıflandırılabilir. Eğer parçacıkların spinleri antiparalel ise tekli (singlet) (1S) ve paralel olduklarında ise üçlü (triplet) (3S)

halde bulunmaktadırlar. Şimdiye kadar deneysel olarak üç farklı yokolma gözlenmiştir, bunlar bir-foton, iki-foton, üç-foton yok olmalarıdır. Bir foton yokolması momentum korunumuna göre gerekli olan geri-tepme momentumunu soğuracak üçüncü bir cismin olması ile mümkündür.

Atom numarası Z olan bir atomun 1S elektronu ve serbest pozitron arasındaki bir-foton yok olması için kesit:

$$\sigma_1 = \frac{4\pi r_0^2 Z^5 \alpha^4}{(\gamma+1)^2 \sqrt{\gamma^2-1}} \left[\gamma^2 + \frac{2}{3} \frac{\gamma+2}{\sqrt{\gamma^2-1}} \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2-1}) \right] \quad (1.2)$$

burada $\gamma = 1/\sqrt{1-(v/c)^2}$, r_0 elektron yarıçapı, $\alpha = e^2/\hbar c$ ince-yapı sabiti ve v yok olan pozitronun hızıdır.

En yaygın yok olma olayları iki-foton yok olmalarında gözlenir. Bunun için etkin-kesit

$$\sigma_2 = \frac{\pi r_0^2}{\gamma+1} \left[\frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 1} \ln(\gamma^2 + \sqrt{\gamma^2-1}) \frac{\gamma+3}{\sqrt{\gamma^2-1}} \right] \quad (1.3)$$

ve üç-foton yok olması için etkin-kesit

$$\sigma_3 = \frac{4}{3\pi} (\pi^2 - 9) \alpha \sigma \approx 0.0027 \sigma_2 \quad (1.4)$$

ile verilir ki, bu iki foton yokolma kesiti ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Fakat üç-foton yokolması ortho-pozitronyum gibi spin-etkileşme hallerinde önemlidir.

Yavaş pozitronlar için, $v/c \ll 1$, $\gamma \rightarrow 1$

$$\sigma_1 \rightarrow \frac{4}{3} \pi r_0^2 Z^5 \alpha^4 \frac{v}{c} \quad (1.5)$$

$$\sigma_2 \rightarrow \pi r_0^2 \frac{c}{v} \quad (1.6)$$

$\sigma_2 \gg \sigma_1$ olduğundan dolayı iki-foton olarak yokolma baskındır. Bunu sayısal bir örnekle açıklamak için kinetik enerji yaklaşık 200 KeV olan ^{22}Na 'den yayınlanan pozitronunu ele alalım. Çoğu polimer malzemeler için Z atom numarasını 10 civarında alabiliriz. Basit bir hesaplama σ_1/σ_2 oranı yaklaşık 10^{-6} mertebesinde.

Hızlı pozitron için, $v/c \rightarrow 1$, $\gamma \rightarrow \infty$:

$$\sigma_1 \rightarrow 4\pi r_0^2 Z^5 \alpha^4 / \gamma \quad (1.7)$$

$$\sigma_2 \rightarrow \pi r_0^2 (\ln \gamma) / \gamma \quad (1.8)$$

Bu kesitler oldukça küçük değerlerdedir. Bundan dolayı, serbest pozitron yokolması için iki-foton yokolması düşünülmelidir.

i -foton yok olması için pozitron yok olma hızı λ_i , pozitron hızı v , mevcut elektron sayı yoğunluğu n ve ilgili etkin-kesit σ_i 'nin basit bir çarpımıdır:

$$\lambda_i = nv\sigma_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.9)$$

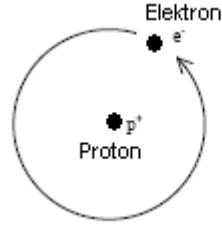
Pozitron yokolması, elektronca zayıf bölgedekine göre elektronca zengin olanında daha hızlıdır ve bu olay pozitronları maddedeki elektron yoğunluğunun tespitinde etkili bir ölçme tekniği yapar.

1.7.3. Pozitronun tarihçesi

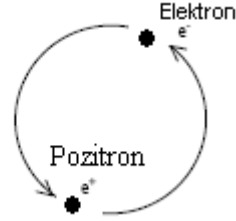
- ✓ 1896: Elektron'un keşfi (J. J. Thomson - corpuscles)
- ✓ 1928: P.A.M. Dirac tarafından antielektron (pozitron) önerildi, Kuantum Elektrodinamik Teorisi (1933 Nobel)
- ✓ 1932: Pozitron, C.D. Anderson tarafından kozmik ışınların Wilson Buhar Odasında tespit edildi.(1936 Nobel)
- ✓ 1946: M.Deutch pozitronyum atomunu (pozitron ve elektron bağ hali) gazların içerisinde pozitron yok olmasıyla saptadı.
- ✓ 1960: Katıhal Fiziği: Pozitronyum boşluk kusurları içerisinde saptandı; Örgü-Fermi yüzey kafeslerinde yerelleşememektedir.
- ✓ 1970: Nükleer Tıp: Pozitron Emisyon Tomografisi (PET)
- ✓ 1975: Yüzey Bilimi: Pozitron, negatif iş fonksiyonuna sahip olmasından derinlemesine boşluk kusur profili çıkarılmaktadır.
- ✓ 1980-Günümüze: Pozitron kimyasında, malzeme kusurları ve yüzey probu olarak çalışılmaktadır [12].

1.8. Pozitronyum

Pozitron ve pozitronyum (Ps)¹⁶ adı verilen elektron çifti nötr bir kombinasyon durumu vardır. Ps'nin varlığı ilk olarak Deutsch ve onun işbirlikçileri tarafından 1949'da bulunmuştur. Ps çoğu moleküler sistemde oluşturulabilir. Ps'nin yapısı, hidrojene benzer [13].



Hidrojen



Pozitronyum

Atomik Kütle	1,0080	0,0011
İndirgenmiş Kütle	1	1\2
Boyut <r>	1,5a ₀ (yarıçap)	3a ₀ (yarıçap)
İyonizasyon		6.803eV
Enerjisi	13.598 eV	
Spin Halleri	J=0(para), J=1(ortho)	S=0(para), S=1(ortho)
Magnetizma	paramagnetik	diamagnetik
Ömrü	∞	125 Ps (para), 142 ns (ortho)

Şekil 1.10. Ps'nin hidrojen atomlarına kıyasla temel fiziksel özellikleri [13].

Ps, hidrojen atomununkiyle aynı boyutlara ve benzer yapıya ve sahiptir . Bohr yarıçapının 2 katı olan bir çapı vardır.($2 a_0 = 1.06 A^0$). Şekil 1.10 hidrojen atomu ve pozitronyum atomu arasında bir şematik karşılaştırma vermektedir. Temel olarak Ps atomlarının oluşumu genellikle yapısında moleküller boşlukları ve açık alanları olan yerlerde meydana gelebilir. Ps'nin iki temel seviye hallerinde olabilir. Bunlar:

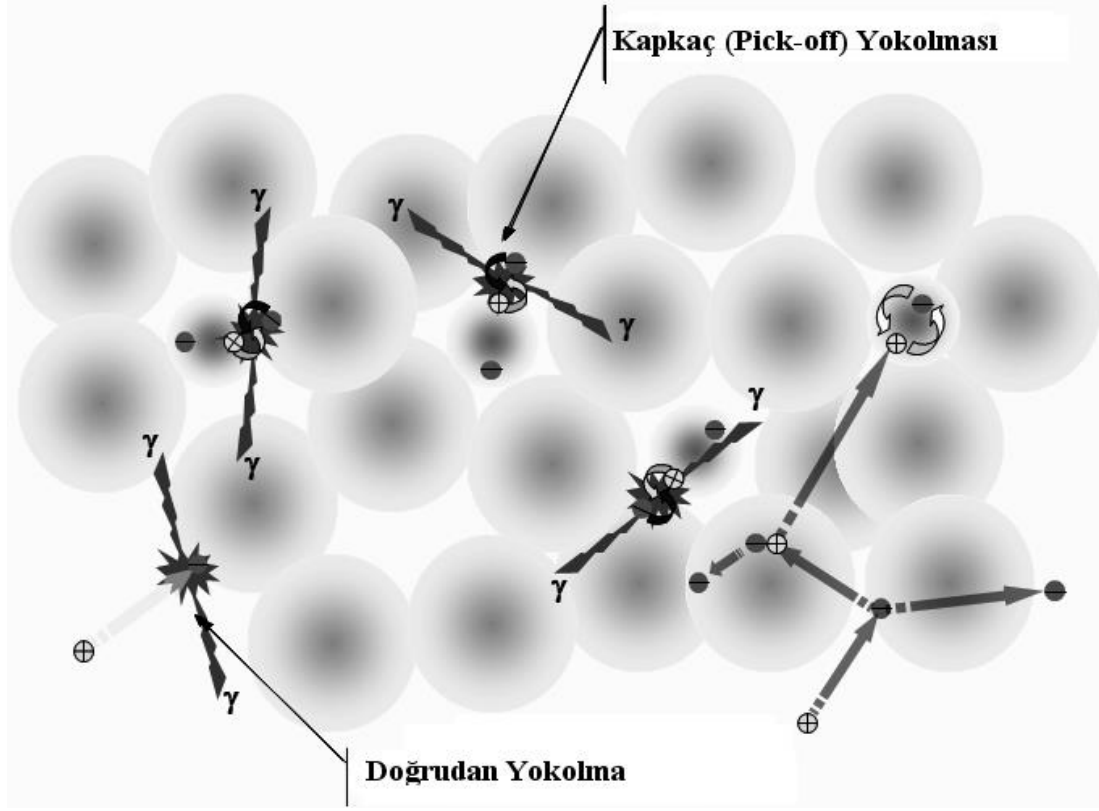
1. Bütün Ps atomlarının bir-çeyreği, parapozitronyum (p-Ps) adını verdiğimiz
2. Geriye kalanları orthopozitronyum (o-Ps) .

İki temel Ps durumu: Bu iki temel durumu pozitron elektron çiftinin farklı kombinasyonları oluşturur.

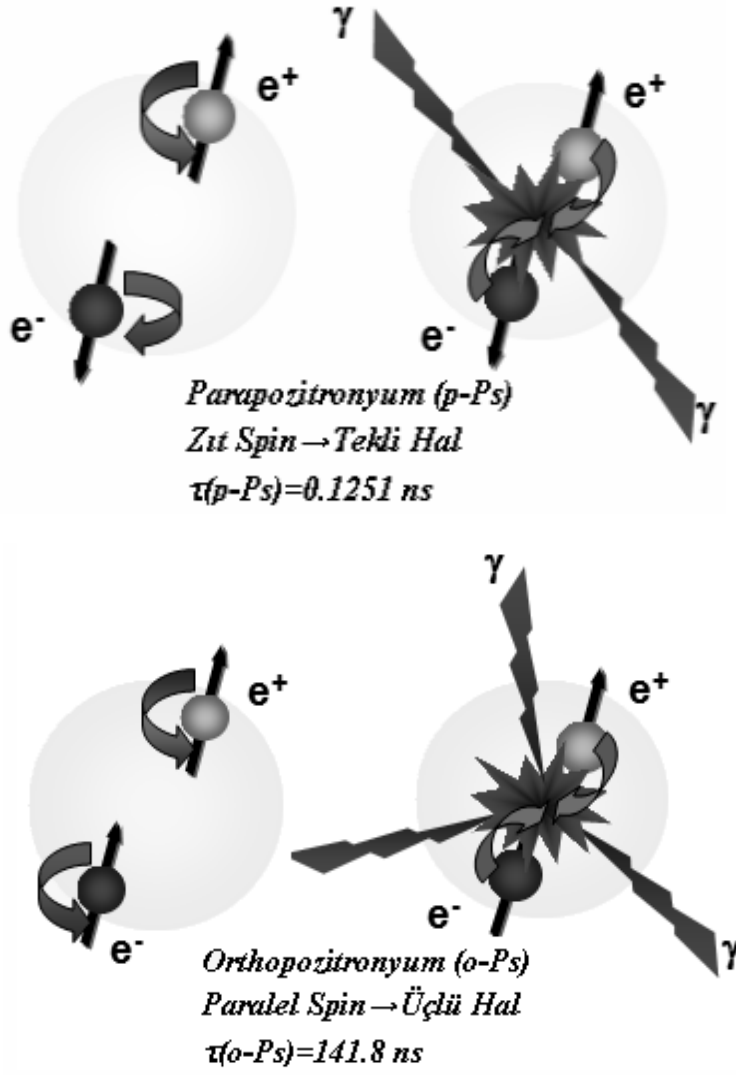
Paralel-karşıt spin kombinasyonundan para-Ps (p-Ps) 1^1S_0 tekli seviyede olabilir. Bu durumda elektron ve pozitron spinleri birbirine zıttır (anti paralellerdir). Bu nedenle toplam spin '0'dır. p-Ps atomlarının yok edilmesi iki foton ortaya çıkarmasını gerektirir. P-Ps'nin kendi ömrü 0.125 ns paralel spin kombinasyonundan orto-Ps (o-Ps). 1^3S_1 üçlü seviyede şekillenir ki bu durumda spinler paraleldir ve toplam spin 1 dir.

Bu iki enerji seviyesi halleri arasındaki fark sadece 8.4×10^{-4} eV'dir ve burada tekli hal enerji seviyesi daha düşüktür. o-Ps'nin yokolması üç foton yayıyor. o-Ps'nin içsel ömrü 142 ns^{19} dir. Bununla birlikte, yoğunlaştırılmış materyallerde (moleküler ortamlarda), o-Ps, atomu antiparalel dönüşe sahip olan komşu elektronu ile çarpışarak iki-foton yok edilmesine maruz kalır. Yaşam süresi, içsel yaşam süresinden çok daha kısalarak sadece birkaç nanosaniyeye düşer. Bu sürece "pick-off" yokolması veya "pick-off" (kapkaç yok olması) söndürme denir [13].

Pozisyon yokolma spektroskopisinin ana deneysel teknikleri, bir sonraki bölümde ele alınacak olan konum yokolma ömrü (PALS) spektroskopisi ve Doppler genişleme enerji spektroskopisi (DBES) 'dir [13].



Şekil 1.11. Bir yapıda pozitronyumun kapkaç (pick-off) ve doğrudan yok olması [14].



Şekil 1.12. Pozitronyum atomlarının temel seviye halleri [14].

Ps atomunun temel hal dalga fonksiyonu, Ps ve hidrojen atomu arasındaki benzerlikten kolayca elde edilebilir [19] :

$$\phi_{100}(r) = \pi^{-1/2} (2a_0)^{-3/2} e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (1.10)$$

burada $a_0 = \hbar^2 / mc^2$ Bohr yarıçapıdır. Bu nedenle, bir pozitron sitesinde ortaya çıkabilecek elektron olasılık yoğunluğu

$$P_l = |\phi_{100}^2(0)| = \frac{1}{\pi(2a_0)^3} \quad (1.11)$$

ile verilir.

Denklem 1.9’ daki olası elektron sayı yoğunluğu n ’ in yerine, elektron olasılık yoğunluğu P_l ’i yazdığımızda, Ps atomunda pozitron içinde geçerli olan 1.6 ile verilen yavaş pozitron limitinde, temel hal Ps’un vakumda iki ve üç fotonlu olarak kendi kendine yokolma teorik hızı

$$\lambda_2 = \sigma_2 v P_e = 2.008 \times 10^9 s^{-1} \quad (1.12)$$

$$\lambda_3 = \sigma_3 v P_e = 5.408 \times 10^6 s^{-1} \quad (1.13)$$

hesaplanabilir. Bu hesaplar p-Ps ve o-Ps’ in her ikisinin de katkısını içerir. Parapozitronyumum i foton yayınlayarak yokolma hızı λ_i (p-Ps) ve orthopozitronyumum i -foton yayınlayarak yokolma hızını λ_i (o-Ps) ile gösterirsek i -foton yayınlayarak yokolma hızı

$$\lambda_i = \frac{1}{4} \lambda_i(p - Ps) + \frac{3}{4} \lambda_i(o - Ps) \quad (1.14)$$

ile verilir. $\lambda_2(o - Ps) = 0$ ve $\lambda_3(p - Ps) = 0$ olduğundan dolayı

$$\lambda_2(p - Ps) = 4\lambda_2 = 8.032 \times 10^9 s^{-1} \quad (1.15)$$

$$\lambda_3(o - Ps) = \frac{4}{3} \lambda_3 = 7.211 \times 10^6 s^{-1} \quad (1.16)$$

bulunur. Yokolma hızının tersi pozitronyumun ömrünü vermektedir, bunlar:

$$\tau(p - Ps) = \frac{1}{\lambda_2(p - Ps)} = 0.1245 ns \quad (1.17)$$

$$\tau(o - Ps) = \frac{1}{\lambda_2(o - Ps)} = 138.7 ns \quad (1.18)$$

olarak bulunur. Yukarıdaki hesaplara radyasyon etkileri de katılarak daha detaylı hesaplar yapıldığında

$$\tau(p - Ps) = 0.1252 ns \quad (1.19)$$

$$\tau(o - Ps) = 142.1 ns \quad (1.20)$$

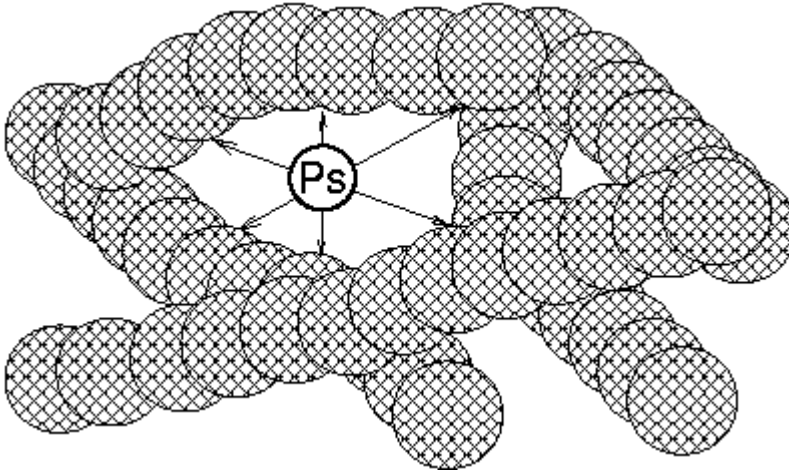
hesaplanmıştır [18].

En iyi deneysel değerler, p-Ps için yaşam süresi $\tau(p - Ps) = 0.1251 ns$ veya yokolma hızı

$$\lambda(p - Ps) = 7990.9 \pm 1.7 \mu s^{-1} \text{ ve o-Ps için yaşam süresi } \tau(o - Ps) = 141.8 ns \text{ veya yokolma}$$

hızı $\lambda(o - Ps) = 7.0516 \pm 0.0013 \mu s^{-1}$ ’dir [18].

Polimerik yapı içerisine enerjik pozitronlar girerse iyonlaştırma ve elektronik uyarma gibi elastik olmayan çarpışmalar yaparak moleküllere enerjilerini bırakır ve termal enerji seviyelerine pikosaniye mertebelerinde ulaşırlar. Başlangıçta yüksek enerjiye sahip pozitron bu enerjiyi genellikle elektron kopararak molekülleri iyonlaştırma şeklinde kullanır. Böylece hareket yolu boyunca oldukça küçük hacimsel boyutlar içerisine homojen olmayan iyonlaşmış bölgeler oluşturur. Bu iyonlaşma bölgeleri, radyasyon öbekleri (spur) olarak adlandırılır (Şekil 1.13). Makromoleküller yapılarında pozitronyumun oluşum mekanizması karışık ve açıkça anlaşılamamaktadır. Bu mekanizmayı açıklamak için Ore ve Öbek (Spur) olarak adlandırılan iki ana teorik model kullanılmaktadır.



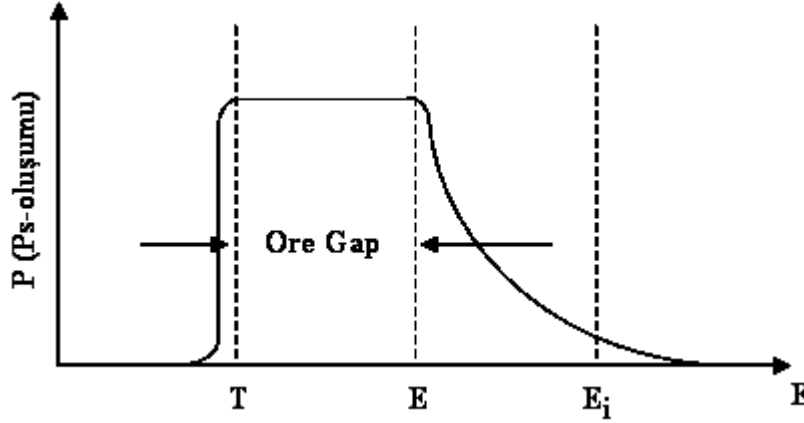
Şekil 1.13. Serbest hacimde (boşlukta) pozitronyumun (*Ps*) konaklaması

1.8.1. Ore Gap Modeli

Pozitronyumun oluşumu ile ilgili ilk teori gazlarda pozitron (e^+) yokolması üzerine yaptığı deneyle 1949 yılında Ore tarafından geliştirilmiştir [14]. Ore, ‘Ore gap’ lerde E^+ enerjilerinde pozitronların yavaşlaması sırasında pozitronyum oluştuğunu varsaymıştır. Yani enerjik pozitron, e^{+*} kinetik enerjiye sahiptir ve bu enerjiyle M molekülünden bir elektron koparır; bu sayede bir Ps atomu oluşur ve yerini pozitif yüklü radikal katyona M^+ bırakır:



Kısaca bu modele göre yavaşlayan (termal) pozitronun enerjisi, bir başka elektronik enerji transferi için yeterli olmadığı aralıkta Ps oluşumu olasıdır diyebiliriz. Aşağıdaki şekilde (Şekil 1.14) pozitronun kinetik enerjisinin bir fonksiyonu olarak pozitronyum oluşum olasılığı gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Ore Gap modelinde pozitron enerjisinin fonksiyonu olarak Ps oluşum olasılığı.

Pozitronyumun iyonlaşma enerjisi E_{Ps} , 6.8 eV'tur. Burada pozitronun kinetik enerjisi T ise, pozitronun iyonlaşma enerjisi E_i olan bir elektronu koparabilmesi için T 'nin $E_i - E_{Ps}$ farkından büyük olması gerekir. $T > E_i$ olduğunda, Ps atomu bağlanma enerjisinden daha büyük bir kinetik enerji ile oluşur ve çarpışmalarla süratle ayrışır. Ayrıca Ps oluşumu ve elastik olmayan çarpışmalar ile ayrışma, pozitronun kinetik enerjisi en düşük elektronik uyarılma enerjisi E_{ex} 'den daha küçük olana kadar devam eder. Böylece Ps oluşumu, enerjinin *Ore Gap* adı verilen

$$E_i - E_{Ps} < E < E_{ex} \quad (1.22)$$

değerleri arasında mümkündür. Yüksek enerjili pozitronun E_{ex} 'in altındaki herhangi bir enerji seviyesinde eşdeğer olasılıkta düştüğünü varsayarsak, Ps oluşumu olasılığı

$$\frac{E_{ex} - T}{E_{ex}} < P < \frac{E_i - T}{E_i} \quad (1.23)$$

aralığında olmalıdır [14].

1.8.2. Öbek (Spur) Modeli

Ps dağılımını Ore modeliden farklı olarak iki basamaklı metotla tanımlar. Bu modele göre pozitron yavaşlarken bir yayılma yolu oluşturur [14]. Yüksek enerjiye sahip pozitron elektron kopararak molekülleri iyonlaştırır; dolayısıyla hareket yolu boyunca küçük hacimsel boyutlar içerisine homojen olmayan iyonlaşmış bölgeler oluşturur. Bu iyonlaşma bölgeleri, radyasyon öbekleri (spur) olarak adlandırılır. Bu öbekler 100 Ev mertebesinde enerji bırakılması ile oluşmaktadır. Bu enerji iyon çiftleri üreten moleküllerin iyonlaşması harcanır. Pozitronun yolu üzerindeki son öbek, pozitronun termalize olduğu yerdir. Yeterli enerjisi kalmayan pozitron ikincil bir elektronun ana molekül katyonu ile tekrar birleşme olmadan önce yakalayabilirse bir *Ps* atomu oluşur. Öbek modelinde *Ps* oluşumu, pozitron tarafından indüklenen radyasyon etkisi ve moleküllerin elektromanyetik ve kimyasal özellikleri ile ilişkilidir. *Ps* oluşma olasılığı, son öbeğe hapsedilen yani öbekten kaçamayan pozitronun kesri ile ifade edilebilir [14]:

$$P = 1 - \exp(-r_c / r_t) \quad (1.24)$$

burada $r_c = e^2 / \varepsilon kT$, elektron ve pozitron çiftinin potansiyel enerjisinin termal enerji Kt 'ye eşit olduğu mesafedir ve r_t dielektrik sabiti ε olan ortamda pozitronun oluşturduğu ortalama termalize mesafesidir.

1.9. Pozitron Kaynakları

^{68}Ge , ^{58}Co , ^{64}Cu , ^{44}Ti ve ^{22}Na izotopları pozitron kaynakları olarak kullanılmaktadır. ^{22}Na kaynağı yaygın olarak kullanılır. Ömür spektroskopilerinde dikkat edilmesi gereken çok önemli bir özellik arka arkaya iki pozitron yayınlama süresinin pozitron ömründen çok daha büyük olmasıdır. Doppler genişleme spektroskopisi bir diğer pozitron tekniğidir. Her iki teknik de de yüksek enerjili beta emisyonu olan bir izotop seçilerek ölçülen spektrumdaki kaynak şiddeti (etkisi) azaltılabilir. Bu nedenle ^{44}Ti (yarı-ömrü 47 yıl, maksimum enerjisi 1.47 MeV, doğuş gama ışını 1.16 MeV) deneylerde kullanılabilecek mükemmel bir kaynaktır, fakat pahalı olması sebebiyle genellikle kullanılamamaktadır. ^{22}Na radyoizotopu zamanlama özelliğini sağlayan bozunum yarı

ömrünün uzun olmasının sabit kaynak şiddetini koruma açısından önemi gereği (2.6 yıl) sebebiyle en yaygın kullanılan kaynaktır [17].

1.9.1. Çift Oluşumu

Pozitronlar, iki farklı mekanizma, çift-üretim ya da radyoaktif bozunma ile oluşturulabilir. Yeterince yüksek enerjili foton-nükleus reaksiyonları, 1.02 MeV'den daha büyük pozitron-elektron çiftleri enerjileri oluşturmak için madde-antimadde çiftleri oluşturabilir. Bir proton fazlalığı olan nüklitler, alternatif bir pozitron kaynağı sağlar, bir proton, bir pozitron ve bir nötrino emisyonu ile bir nötrona dönüşür. Radyonüklitler, PALS için en yaygın kullanılan pozitron kaynaklarıdır.[15] Pozitronlar, yeterli enerjiye sahip bir gama ışını, bir atom çekirdeği ile etkileştiğinde oluşturulabilir. Yayılan parçacıklar madde-antimadde çiftleridir, böylece gelen gama ışınının diğer kütesinin enerji eşdeğerine sahip olması gerekir. sonuçta ortaya çıkan parçacıklar. Pozitron-elektron çifti üretimi için gereken enerji, 1.02 MeV'ye eşit veya daha büyük olmalıdır. Çift üretim, çeşitli araştırma reaktör tesislerinde, örneğin, Münih Teknik Üniversitesi tarafından işletilen araştırma reaktörü FRMII'de pozitronlar oluşturmak için kullanılır. FRMII yüksek yoğunluklu pozitron hüzmeye çizgisi NEPOMUC'da yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar bu çalışmaya dahil edilmiştir. Pozitron kaynağı, yüksek enerjili gama ışınlarının emisyonuna neden olan nötron yakalamasını arttıran zenginleştirilmiş kadmiyum-133'den yapılmıştır. Kaynak bir iç tüp ve bir dizi platin folyo içerir. Bu folyolar çift üretim için bir ortam sağlar ve ayrıca, Pt cinsinden pozitronlar için negatif çalışma fonksiyonu nedeniyle, Pozitron enerjilerini ılımlı hale getirir. Kaynak tüp yapısı pozitron ışınının üretimi için optimize edilmiştir [15].

1.9.2. Radyonüklitler

Tablo 2.2 pozitron yayıcı radyonüklitlerin bazılarını listelemektedir. PALS deneyi için, pozitron kaynağının ideal olarak yüksek verim, uygun bir uzun yarı ömür ve pozitron emisyonuna, bir gama fotonunun eşzamanlı emisyonu eşlik etmelidir. Uzun bir yarı ömre sahip radyoizotoplar, kaynakların birden çok kez kullanılmasına izin verirken, eşzamanlı bir gama foton, pozitronun "doğuşunu" bildiren uygun bir zamanlama sinyali

sağlar ve PALS deneyi için nispeten basit bir tasarım sağlar. Bozunma şeması Şekil 2.14 de gösterilmiştir [15].

NaCl'ün sudaki eriği şeklinde ticari olarak bu izotop temin edilebilmektedir. ^{22}Ne 'ye dönüşebilmek için ^{22}Na kaynağı bir pozitron yayınlayar ve 1.27 MeV enerjili bir γ -ışınımı 3×10^{-12} sn zaman aralığında yayınlanır:

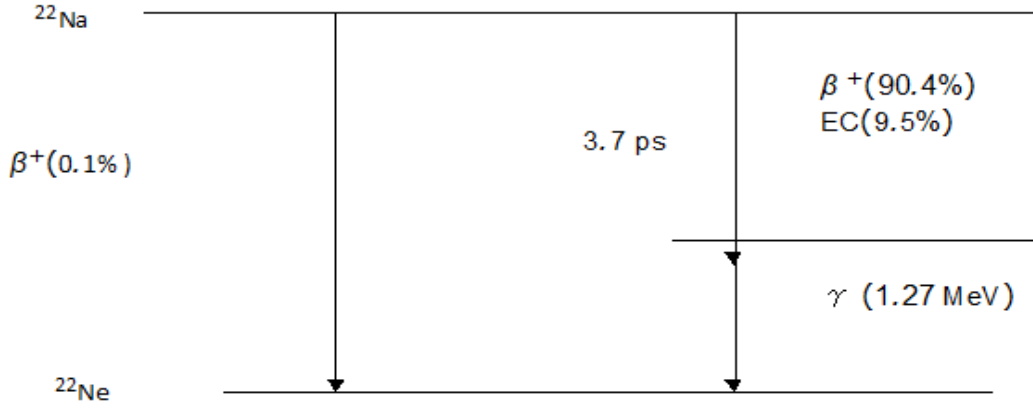


^{22}Na kaynağının %90'nı pozitron kaynağıdır ve gerisi elektron yakalanması (electron capture: EC) şeklindedir. Bozunumun yarı-ömrü 2.6 yıl civarındadır. (Endt and van der Leun, 1978) Bu da pozitron ömür spektrumunda verileri toplarken sabit kaynak şiddetini korumak açısından önemlidir. Şekil 1.15'de ^{22}Na 'nın bozunum şeması verilmiştir.

Tablo 1.3 Çeşitli radyoaktif pozitron kaynaklarının listesi [15].

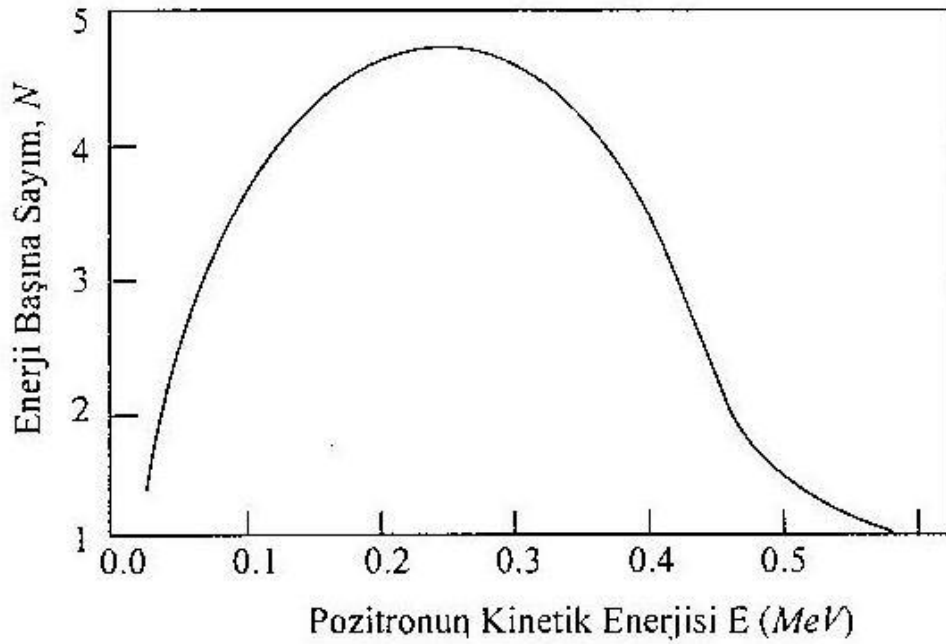
Nuclide	Half-life	f (%)	$E_\gamma(\text{MeV})$
^{14}O	70.6 s	100	2.313
^{22}Na	2.6 y	90	1.275
^{26}Al	7.5×10^5 y	82	1.809
^{48}V	16 d	50	1.312, 0.984
^{58}Co	70.9 d	15	0.811

Gösterilen ilgi parametreleri, yarı ömür, bozunumun (f) görelî pozitron verimi ve istemli foton enerjisidir (E_γ) [12, 13].



Şekil 1.15 ^{22}Na için bozunma geçişleri [15].

Pozitron kaynağı sıvı haldeki radyoaktif (pozitron) kaynağı, metalik folyo üzerine damlatılıp buharlaştırılması ile tekrar kullanılması mümkün hale gelir.. Bu metalik folyo nikel için 0.001 mm'den, alüminyum için 0.004 mm'den daha ince olması gerekmektedir. Diğer türlü pozitronların metalden kurtulup numuneye nüfuz etmeleri mümkün olmamaktadır. Özellikle sıvı bazlı çalışmalarda kapton ince levhada kullanılır. Kaynak etkisi olarak kullanılan metalin yokolmaya katkısının hesaplara eklenmesi gerekmektedir. Pozitronların mümkün olduğu kadar malzeme içerisinde yokolması için iki parça numune arasında sandviç yapılarak işlem yapılır. 0.511 MeV'lik γ -ışınımı pozitron yok olmasıyla oluşmuş olan “bitiş sinyali” dir.



Şekil 1.16 ^{22}Na 'den yayınlanan pozitronun enerji dağılımı [18].

1.10. Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS)

Doğal dünyada bir pozitron çok uzun süre var olmaz çünkü hemen bir elektronla yok olur. Pozitron-elektron yokolması, pozitron ve elektron çiftinin kütlelerinden enerjiye dönüşüm sürecidir. Einstein denklemine göre mc^2 'yi E' ye dönüştürmek doğrudan bir süreçtir. İmha etme işleminin tersine, yani E'den mc^2 'ye, pozitron laboratuvarında yoğunluk pozitron kaynağı olarak kullanılan çiftli üretim denir.

İmhalasyon gerçekleştiğinde, iki partikülün kütlesi fotonlar biçiminde enerjiye dönüştürülür. Fotonların sayısı ve enerjileri pozitron ve elektron çiftinin spin durumu ile belirlenir. Eğer anti-paralel ise (tekli seviye 1S_0), enerji, momentum ve paritenin korunmasına yönelik seçim kurallarına göre, her biri 0.511 MeV enerjisine sahip iki foton gönderir. Paralel ise (üçlü seviye 3S_1 seçim kuralları sadece tek bir foton (genellikle üç) sayısının emisyonu ile karşılanabilir. Üç foton yok edilmesinin kesiti, iki foton yok oluşundan çok daha küçüktür. Oran 1/372'dir. Yoğunlaştırılmış maddede, pozitron ve elektron çifti, yokolma sürecinden ötürü birkaç nanosaniye nin onda biri kadar yaşar [13].

Maddedeki pozitronun ömrü (gaz, sıvı veya katı), malzemenin mikroskopik yapısı hakkında bize çok şey söyleyen elektronik ortama bağlı olacaktır. Pozitronun yaşam

süresi τ , yokolma sahasındaki elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Pozitron ömrünün τ karşılık gelen yok etme oranı λ üst üste binme ile verilir. pozitron yoğunluğu $n_+(\vec{r})$ ve elektron yoğunluğu $n_-(\vec{r})$ ²⁰

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int n_+(\vec{r}) n_-(\vec{r}) \gamma d\vec{r} \quad (1.21)$$

r_0 =klasik elektronun yarıçapı

c = ışık hızı

$\vec{r}$ =yer vektörü

Korelasyon fonksiyonu $\gamma = \gamma[n_-(\vec{r})] = 1 + \frac{\Delta n_-}{n_-}$ pozitron ve elektron arasındaki coulomb etkileşimi sebebiyle elektron yoğunluğundaki

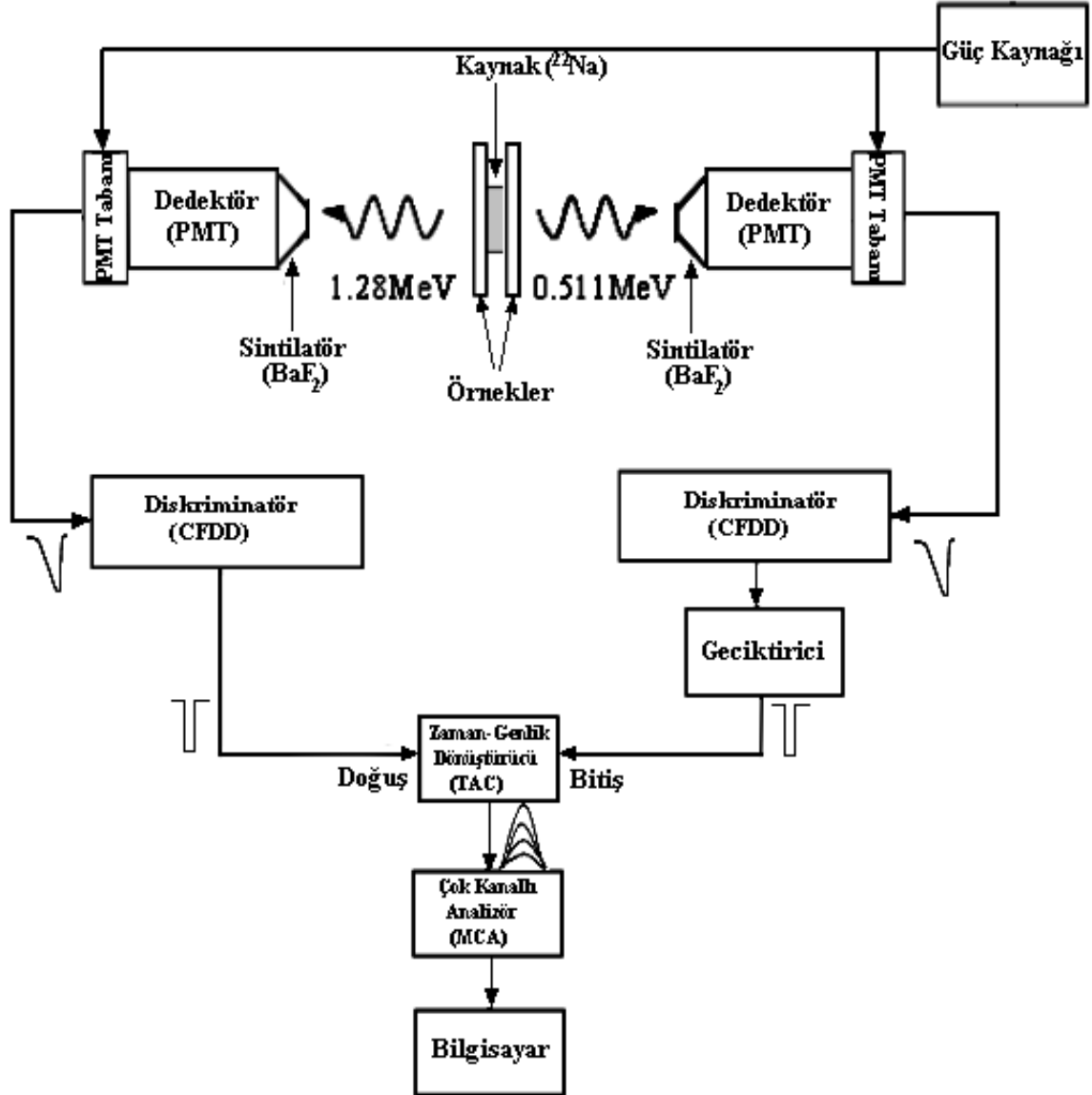
Δn_- artışını açıklar. Bu etki ‘Artırma’olarak bilinir.

Pozitronlar boşluk hacim kusurlarında, örneğin boş konumlara gibi hapsedildiğinde, pozitronun ömrü kusursuz numuneye göre artacaktır. Bu, kusurdaki lokal olarak azalmış elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, boşluk hacmin büyüklüğünün bir ölçüsü olan daha uzun ömürlü bir bileşen görüntülenir. Bu bileşenin gücü, yani yoğunluğu, doğrudan kusur konsantrasyonu ile ilgilidir. Kusurun türü ve konsantrasyonu, ömür spektrumundan bağımsız olarak elde edilebilir [13].

Geleneksel pozitron yaşam ömrü ölçümü 1.27 Mev enerjili gama fotonu pozitron ile neredeyse eş zamanlı olarak Na^{22} kaynağından yayınladığından beri mümkündür. 540 keV a kadar çıkan pozitron enerjisi termalleşmeye ulaşmak için nonelastik etkileşimler ile pikosaniyeler içinde azalır. Bu süre pozitron ömrüne kıyasla nispeten çok küçüktür ve ihmal edilebilir. Tek bir olayın pozitron ömrü doğan γ fotonu ve yokolma fotonu diyebileceğimiz anihilasyon sonucu oluşan gama fotonları arasındaki zaman farkı tespit edilerek ölçülebilir [13].

Pozitron yaşam ömrünün ölçülmesi Şekil 1.17’ de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi bu tipik düzenek öncelikle bir pozitron kaynağı, hızlı-hızlı sinyal çakışması ve iki gamma detektörü sisteminden oluşmaktadır. Bu hızlı-hızlı sinyal çakışması sistemi ise bir zaman-

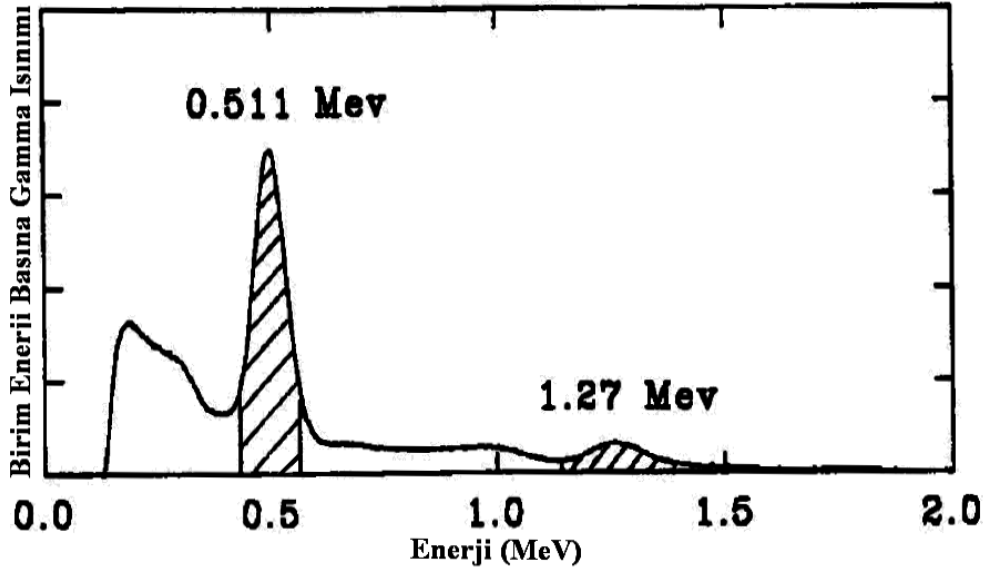
genlik dönüştürücü (Time To Amplitude Converter TAC), çok kanallı analizör (Multichannel Analyzer MCA) ve sabit kesirli iki adet diferansiyel ayırıcıdan (Constant Fraction Differential Discriminator CFDD) oluşmaktadır. γ -ışınımı detektörleri, bir foto-çoğaltıcı tüp (PMT) , bir sintilatör, ve PMT bazından oluşur.



Şekil 1.17. Pozitron yok olma ömür spektroskopisi düzeneği [13].

Folyo kaynağının, numunelerin ve detektörlerin özel bir "sandviç" şeklinde düzenlenmesi, kaynaktan gönderilen tüm pozitronların numune malzemesine olabildiğince nüfuz etmesini garanti eder. Ayrıca 1.27-MeV (doğuş sinyali) ve 0.51-MeV (bitiş sinyali)'luk gamma ışınları yalnızca uygun kanallarda kabul edilmesini garanti

etmektedir. BaF_2 , Sezyum Floride (CsF_2) veya plastik sintilatörler ve foto çoğaltıcı tüpler (PMT) kısa doğuş sinyali süresi ile yüksek zaman çözünürlüğü elde etmek için kullanılır.

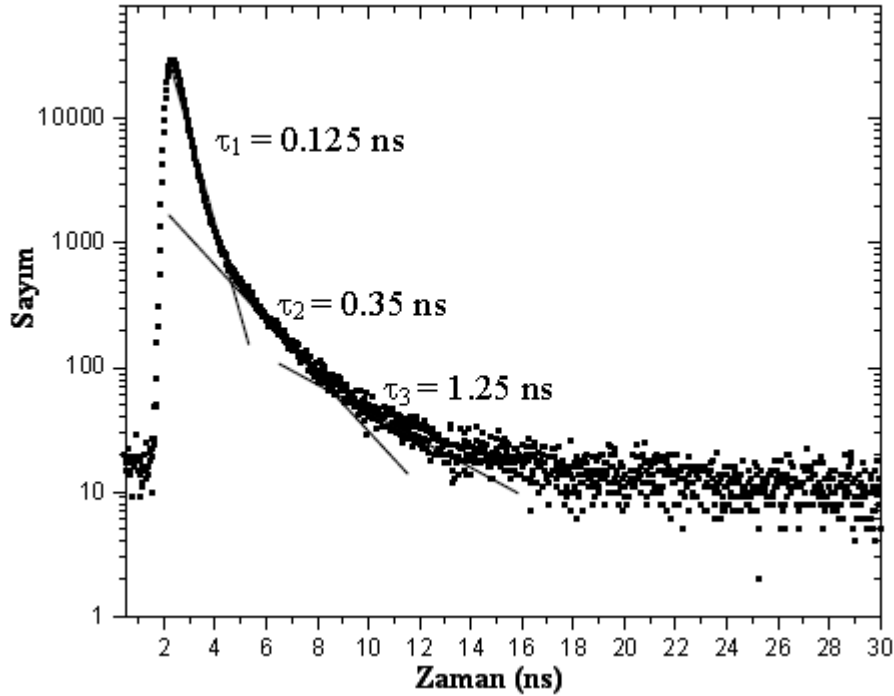


Şekil 1.18. BaF_2 sintilatörlü dedektörden ^{22}Na enerji spektrumu [13].

Şekilde görülen taralı bölgeler CFDD üzerinde bulunan LLD (Lower Level Discriminator) ve ULD (Upper Level Discriminator) ayarlarının yapıldığı bölgeleri temsil etmektedir. [13]

Ayırıcılar (diskriminatörler) gürültüleri bastırır ve sürekli ayırmacılık ilkesi ile standart zaman sinyalleri üretirler. Ayırıcılar diferansiyel tipte (tek kanallı analizör) ve ayarlanabilir bir enerji penceresinde giriş sinyallerini kabul ederler. Şekil 1.18’de gösterilen taralı kısımdaki değerler enerji spektrumunda girildiğinde, enerji spektrumunda detektörlerin başlangıç ve bitiş sinyalleri ayrılmaktadır. Diskriminatörün görevi ise bu noktada zaman sinyallerini, TAC için “başla” ve ”bitiş” sinyalleri olarak adlandırılan hızlı-sinyaller olarak, mantıksal sinyallere çevirmektir. Zamanlama sinyalleri, zaman-genlik çeviricisinde (TAC) bir kapasitörün yüklenmesini başlatmak ve durdurmak için kullanılır. Zaman doğrusallığı, yok olma γ -kuantumundan kaynaklanan durma sinyalinin varışı sırasında durdurulan sabit akım şarjı ile sağlanır. Zaman spektrumu TAC'nin doğrusal bir bölgesine kaydırmak için durdurma sinyali geciktirilir. Spektrum, analog-dijital dönüşümden sonra, çok kanallı bir analiz cihazının belleğinde saklanır. Kanal numaraları zaman ölçeğini temsil eder. Tam bir yaşam ömrü spektrumu

elde etmek için, 10^6 dan fazla sayım kaydedilmelidir. Şekil 1.19' da örnek bir pozitron ömür spektrumu görülmektedir



Şekil 1.19. Poliüretan malzemenin deneysel pozitron yok olma ömür spektrumu [13].

1.11. Bozunumun Matematiksel Modeli Ve Spektrum Analizi

Elektron pozitron yok olması farklı yollarda olmaktadır. Serbest pozitron yok olması, pick off yok olması, para pozitronyum ve orthopositronyum yok olması vs örnek verilebilir.

Bozunma bileşeni j için bozunma fonksiyonu

$$a_j = \begin{cases} A_j \exp(-t/\tau_j), & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (1.22)$$

formunda verilebilir. Burada A_j bir sabit ve τ_j, j' inci bozunma elemanının ömrüdür. Bozunmada j bileşeninin katkıda bulunduğu yok olma olaylarının toplam sayısı

$$N = \int_0^{\infty} a_j(t) dt = A_j \tau_j \quad (1.23)$$

ve j' inci bozunma bileşeni tarafından yok olma olaylarının bağıl yoğunluk sayısı

$$I_j = A_j \tau_j / \sum_{j=1}^{j_0} A_j \tau_j \quad (1.24)$$

ile verilir.

Deneysel pozitron yok olma ömür spektrumunda, bozunma fonksiyonu $f(t)$, ömür spektrumunun çözünürlük fonksiyonu R ile etkinleştirilmiş eksponansiyel bozunum $a_j(t)$ ' in J_0 ' a kadar toplamı ve eşik değeri B katsayısının ilavesinden ibarettir.

$$f(t) = \sum_{j=1}^{j_0} (a_j \otimes R)(t) + B \quad (1.25)$$

ve burada $\otimes$ sembolü entegral olarak hesaplanabilen bir çevrim (konvolusyon) operatörünün temsili olarak kullanılmıştır.

$$(a_j \otimes R)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} a_j(\nu) R(t - \nu) d\nu \quad (1.26)$$

Çözünürlük fonksiyonu $R(t)$, k_0 Gauss fonksiyonlarının toplamı olduğunu varsayarsak

$$R(t) = \sum w_k G_k(t) \quad (1.27)$$

burada w_k bir ağırlık faktörüdür:

$$\sum_{k=1}^{k_0} w_k = 1 \quad (1.28)$$

$$G_k(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_k} \exp\left[-\frac{(t-t_k)^2}{2\sigma_k^2}\right] \quad (1.29)$$

Yukarıdaki eşitlikteki her Gauss fonksiyonu t_k değerinde ortalanmıştır. Gauss' un σ_k standart sapması yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) ile

$$FWHM_k = 2(2\ln 2)^{1/2} \sigma_k \quad (1.30)$$

formülü ile ilişkilidir. Ömür spektrumu çok kanallı analizör kanallarıyla kaydedilirken bozunum fonksiyonu zamanın sürekli bir fonksiyonudur. Eğer kanal genişliğini zaman birimi olarak kullanırsak n' inci kanal numarası;

$$N_n = \sum_{j=1}^{j_0} F_{jn} + B \quad (1.31)$$

ve burada;

$$\begin{aligned} F_{jn} &= \int_{t_{n-1}}^{t_n} (a_j * R)(t) dt \\ &= \int_{t_{n-1}}^{t_n} \sum_{k=1}^{k_0} w_j \int_{-\infty}^{+\infty} A_j \exp\left(-\frac{\nu}{\tau_j}\right) G(t-\nu) d\nu dt \\ &= \sum_{k=1}^{k_0} \frac{w_j A_j}{\sqrt{2\pi\sigma_k}} \int_{t_{n-1}}^{t_n} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\nu}{\tau_j} - \frac{(t-\nu-t_k)^2}{2\sigma_k^2}\right) d\nu dt \end{aligned} \quad (1.32)$$

ile verilir.

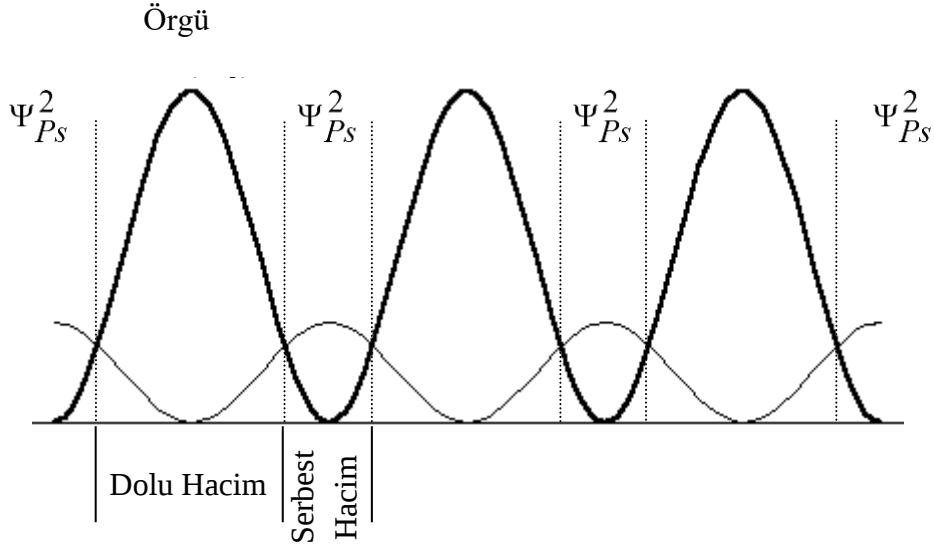
Yukarıdaki model en az kareler tekniği kullanılarak deneysel spektruma uygulanabilir. Sabit parametreler olan I_j , τ_j , FWHM_k ve önceden belirlenmiş w_j değiştirilerek, ağırlıklı hata fonksiyonunun

$$\phi = \sum_{n=1}^{n_0} w_n (y_n - N_n)^2 \quad (1.33)$$

PATFIT-88 (Kirkegaard, et al., 1989a) olarak adlandırılan program kodu sınırlı sayıdaki bileşenler için yukarıda bahsedilen temele dayandırılarak çalıştırılmaktadır. Sağlıklı ve güvenilir deney sonuçları elde etmek için bir milyondan fazla sayım yapılmış bir spektrum olması gerekmektedir. Kaynağın kullanılmasından kaynaklanan yok olma süreçlerine etki eden katkıda hesaba katılarak kaynak düzeltme terimi olarak hesaplara katılmalıdır. Önceden belirlenmiş Gauss fonksiyonlarının toplamı veya bir uyarlama parametresi sistemin zaman çözünürlüğü olabilir [18].

1.12. Temel Eşitlikler

Pozitron verilerinin değerlendirilmesi için uygun denklemleri inceleyecek olursak; p-Ps yokolma ömrü τ_1 , o-Ps pick-off yokolma ömrü τ_3 ve serbest pozitronların doğrudan yokolma ömrü τ_2 olsun. I_1 , I_2 ve I_3 ise, yok olma olaylarına karşılık gelen sayı kesri şiddetleri olup toplamı 100'dür.



Şekil 1.20. Örgü modelinde pozitronyumun yoğunluk dağılımı [12].

Termal Ps'in de Broglie dalga boyu büyüklüğü, tipik moleküler kafesin serbest hacim boyutundan birkaç $\text{\AA}$ daha büyük mertebesindeydir. Bundan dolayı Ps dalga fonksiyonu Şekil 1.20'de gösterildiği gibi lokalize olmamış olarak tanımlanabilir. o-Ps olarak şekillenen pozitronlar için olası elektron sayı yoğunluğu sembolik olarak kafes elektronu ψ_L ve o-Ps'deki pozitron ψ_+ dalga fonksiyonlarının üst üste çakışma entegrali

$$n = \int_L \psi_L^*(\vec{r}) \psi_+^*(\vec{r}) \psi_+(\vec{r}) \psi_L(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.34)$$

ile ifade edilebilir. örgü etkileşmelerini kare kuyu potansiyeli yaklaşımıyla, Ps'in iç yapısından kaynaklanan katkılar ihmal edilerek (Şekil 1.21) ve kuyular arasındaki elektron yoğunluğu ρ_0 sabiti olarak alınırsa, (1.34) basitleştirilerek

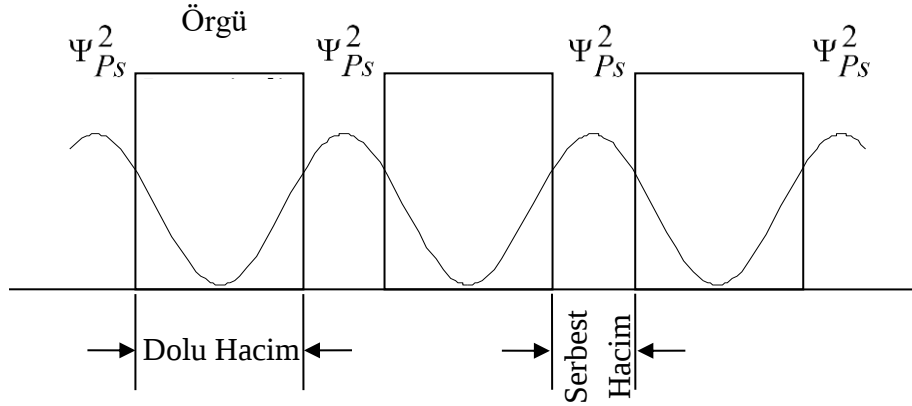
$$n = \rho_0 \int_{v_0} \psi_{Ps}^* \psi_{Ps} d\vec{r} \quad (1.35)$$

formunu alır. Burada v_0 , kuyuların haricindeki hacim ve ψ_{Ps} , kuyulardaki Ps'in kütle

merkezi hareketi için dalga fonksiyonudur. (1.6), (1.9) ve (1.35) eşitliklerinin birleşimiyle o-Ps atomu için pick-off yokolma hızı:

$$\lambda_{pick-off} = \pi r_0^2 c \rho_0 \int_{V_0} \psi_{Ps}^* \psi_{Ps} d\vec{r} \quad (1.36)$$

elde ederiz.



Şekil 1.21. Kare kuyu potansiyeli yaklaşımı kullanılarak pozitronyumun örgü etkileşimi şematik gösterimi [12]

(1.36)'daki integrali hesaplamak için basit bir model olarak Ps'in R_0 yarıçaplı sonsuz küresel potansiyelli bir kuyuda olduğu inceleyeceğiz. Ps'in dalga fonksiyonunu çıkarmak için Ps 'in kütle merkezi hareketi için Schrödinger denkleminin küresel polar koordinatlarda ifadesi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2d}{rdr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) - E_n \right] \psi_{Ps}(r) = 0 \quad (1.37)$$

yazılabilir. Burada

$$V(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < R_0 \\ \infty & r > R_0 \end{cases} \quad (1.38)$$

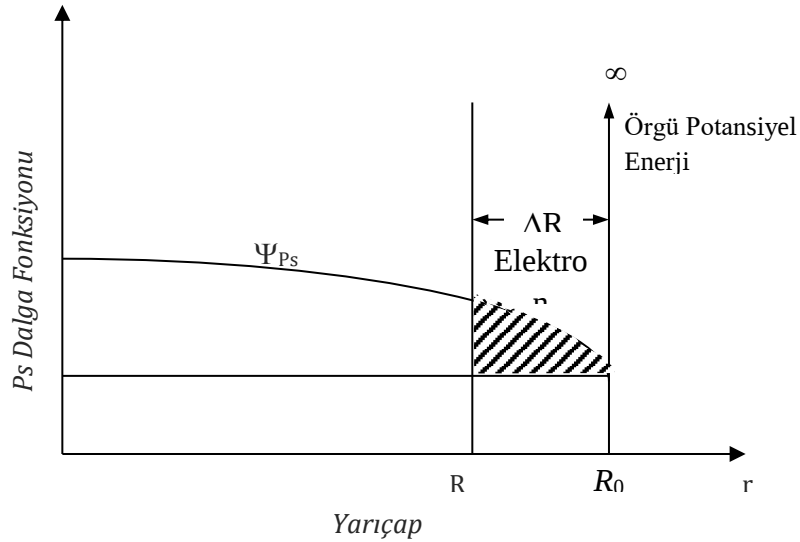
Temel hal dalga fonksiyonu çözümü:

$$\psi_{Ps} = \begin{cases} \frac{\sin(\pi r / R_0)}{(2\pi R_0)^{1/2} r} & 0 < r < R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases} \quad (1.39)$$

ve Ps 'in n 'inci hal enerji özdeğeri:

$$E_n = n^2 \hbar^2 \pi^2 / 2mR_0^2. \quad (1.40)$$

Yokolma hızı hesabı, elektron yoğunluğu ρ_0 'ı gerektirir, fakat ρ_0 'ı hesaplamak yerine yarı deneysel bir uygulama kullanacağız. Bu uygulamada Şekil 1.22'de gösterildiği gibi potansiyel küre duvarında $\Delta R = R_0 - R$ kalınlığında homojen bir elektron bulutunu varsayıyoruz.



Şekil 1.22. Serbest hacim boşluk çapı R ve elektron tabakası ΔR 'nin Ps dalga fonksiyonunun temel hali ile birlikte şematik gösterimi. Taralı bölge elektron ve positron yoğunlukları arasındaki çakışmayı göstermektedir [12].

o-Ps yok olma hızı bu elektron bulutunda 2.0 ns^{-1} 'dir. Bundan dolayı pick-off hızı:

$$\lambda_{\text{pick-off}} (\text{ns}^{-1}) = 2 \int \psi^*_{Ps} \psi_{Ps} d\vec{r} = 2 \times 4\pi \int |\psi_{Ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.41)$$

olarak bulunur. (1.39)'da bulduğumuz dalga fonksiyonunu (1.41)'de uygulayacak olursak:

$$\lambda_{pick-off} (ns^{-1}) = 2 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R_0} \right) \right] \quad (1.42)$$

elde edilir. Deneysel parametre ΔR , bilinen o-Ps ömrü $\tau_3 (= 1/\lambda_{pick-off})$ 'ün moleküler maddelerde bilinen boşluk ve oyuk boyutları ile korelasyonundan elde edilebilir. Bütün bilinen veriler için ΔR 'in en iyi uyum değeri 1.656 Å olarak bulunmuştur.

(1.42) ifadesi o-Ps pick-off yokolma hızı ile serbest hacim yarıçapı arasında nicel bir ilişkiyi kurar ve pozitron yokolma ömür metodunun esasını oluşturur. Polimer malzemelerde pozitron ömür spektroskopisi ile elde edilen Ps ömründen serbest hacim boşluk yarıçapına dönüştürebiliriz. Ortalama boşluk hacmi:

$$\langle v_f(\tau_3) \rangle = 4\pi R^3 / 3 \quad (1.43)$$

τ_3 ve serbest hacim arasındaki ilişki Şekil 1.23'de gösterilmiştir [17].

$\Delta R = R_0 - R = 1.656 \text{ Å}$ Kalın çizgi (1.42) denklemi ile elde edilen en uygun eğridir.

Bir o-Ps atomunun ömrü boyunca bir çok boşluğu örneklediğini Kobayashi ve arkadaşları (Kobayashi, et al., 1989) tarafından varsayılmıştır. Bu yüzden, boşluklar farklı boyutta olsa bile bütün o-Ps atomlarının ömür süreleri aynıdır. Deng ve arkadaşları (Deng, et al., 1992) ise, tam zıt olarak, bir epoxy polimerde τ_3 değerlerinin bir dağılımını gözlemleyerek, her o-Ps'in yaşam süresi boyunca tek bir boşlukta olduğunu varsaymıştır. Tek o-Ps ömür modelinde, p-Ps bozunma şiddeti I_1 ve o-Ps bozunma şiddeti I_3 arasındaki ilişki teorik çerçevede $I_1 = I_3 / 3$ olarak göz önüne alınır.

Simha ve Somcynsky (SS)(McKinney and Simha, 1974, 1976, Simha and Somcynsky, 1969), polimer malzemelerin termodinamik davranışlarıyla ilgili istatistiksel bir teori geliştirmişlerdir. Bu teoriye göre serbest hacmin bir ölçüsü boşluk kesri fonksiyonu h_{th} , deneysel P-V-T verilerinden çıkartılabilir. Fiziksel olarak bu niceliği:

$$h_{th} = \int n(v_f) v_f dv_f = N \langle v_f \rangle \quad (1.44)$$

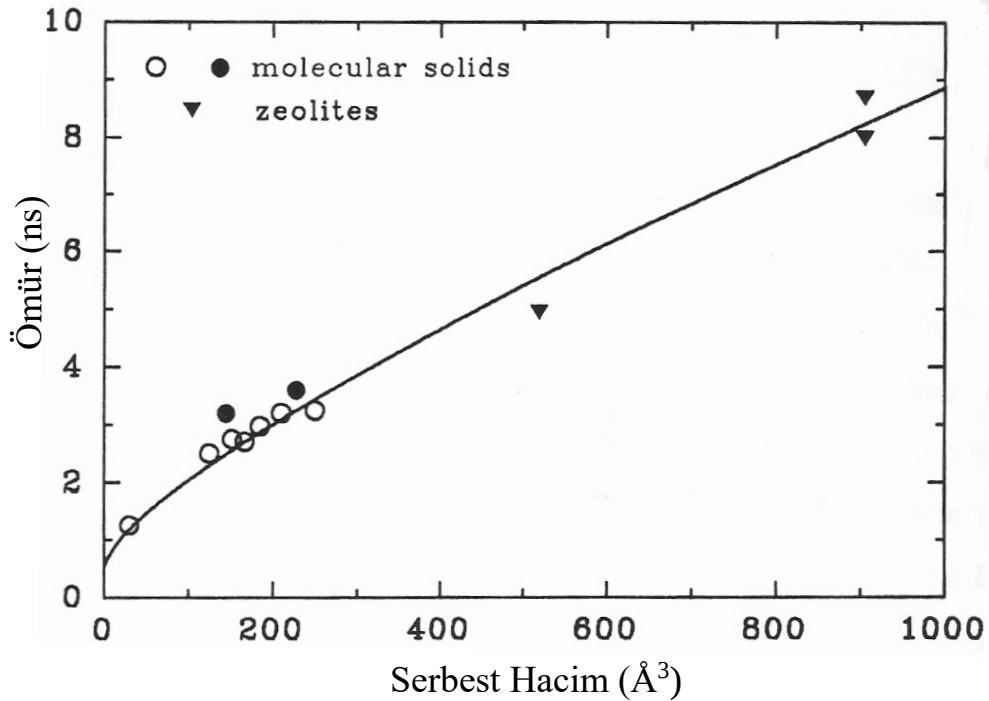
şeklinde ifade ederiz. Burada $n(v_f)dv_f$, v_f ve $v_f + dv_f$ hacim aralığındaki boşluk sayı

yoğunluğu; $N = \int n(v_f)dv_f$, birim hacimdeki boşlukların sayısı ve $\langle v_f \rangle$, ortalama serbest hacim boşluk boyutudur.

Kobayashi'nin (Kobayashi, et al., 1989) PVAc'ler üzerindeki pozitron deneyleri $\langle \tau_3 \rangle$ 'ün $\langle v_f \rangle$ ile ilişkili olabileceğini önermekte olup I_3 , serbest hacim boşluk yoğunluğu N ile orantılı olarak alınabilir. Buradan h_{ps} miktarı

$$h_{ps} = CI_3 \langle v_f(\tau_3) \rangle \quad (1.45)$$

ile ifade edilebilir ve burada C , o-Ps I_3 şiddeti ve boşluk yoğunluğu arasındaki bir orantı sabitidir. Açıkça C , $h_{ps} = h_{th}$ eşitliğinden bulunabilir. Bu da $\langle v_f(\tau_3) \rangle$ ile (1.43) eşitliğindeki termodinamik ortalama boşluk boyutu $\langle v_f \rangle$ ile orantılıdır [16]. Burada $C = 0.0018$ değeri kullanılmıştır [22].



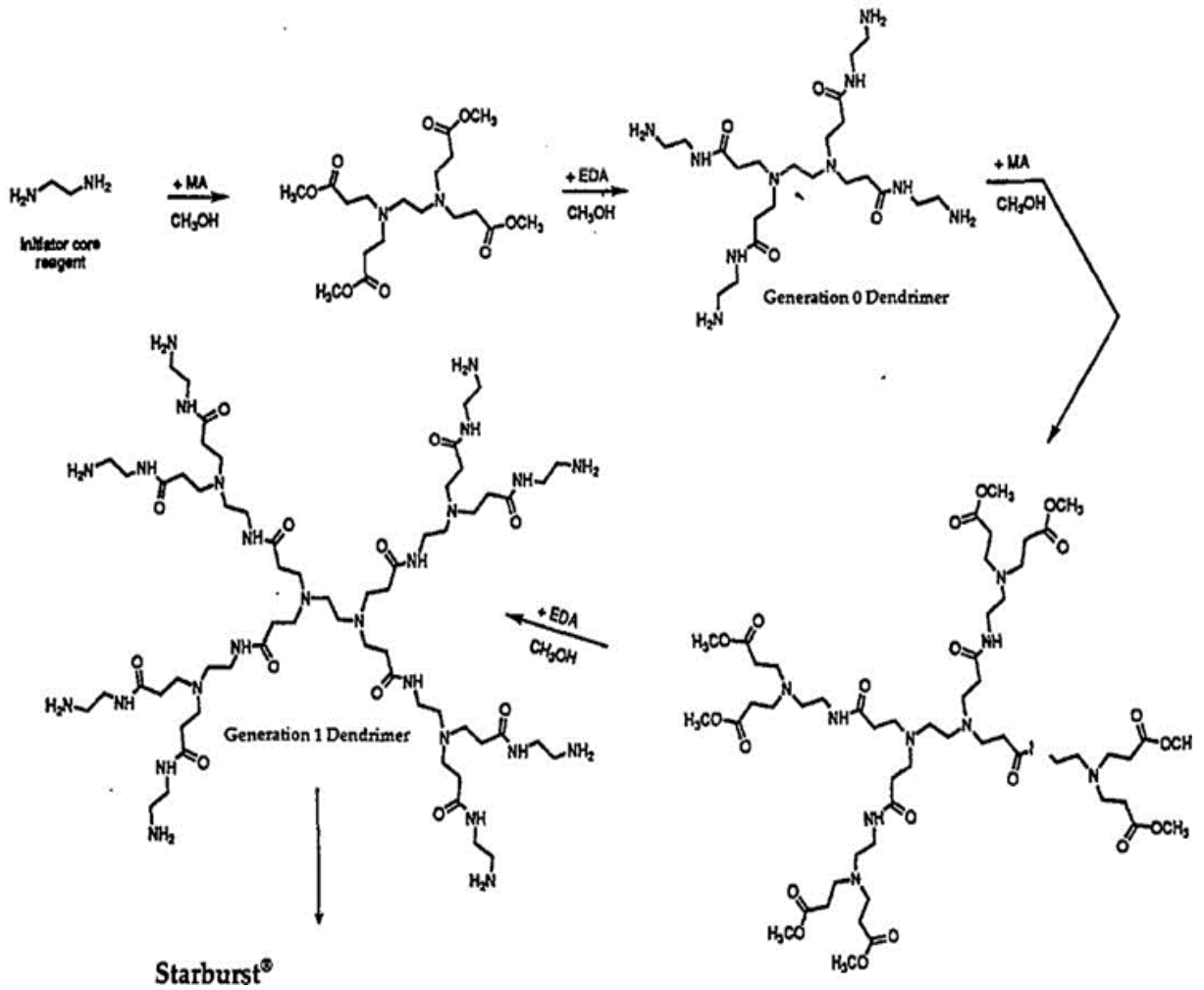
Şekil 1.23. o-Ps ömrü ile serbest boşluk hacmi boyutu arasındaki ilişileşim eğrisi [18].

Kalın çizgi (1.42) denklemi ile elde edilen en uygun eğridir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. PAMAM Dendrimer Sentezi

Poli (amidoamin) (PAMAM) dendrimerlerin hazırlanması, COCH₃'ün etilendiamin (EDA) ile ara ürün olması ile amidasyonu ardından çift bağlı metil akrilat (MA) amino gruplarının Michael ilave reaksiyonundan oluşan iki aşamalı bir büyüme dizisi yoluyla tipik farklı sentezleri içerir. Başlatıcı reaktif çekirdek olarak EDA kullanıldığında sentez, Şekil 2.1' de gösterildiği gibi temsil edilebilir [20].



Şekil 2.1. PAMAM dendrimer sentezi.

İlk adımda EDA'nın inert bir azot atmosferi altında 48 saat boyunca 25°C' de yüzde 20 molden fazla MA ile reaksiyona girmesine izin verilir. Meydana gelen tetra ester 0.5 jenerasyon PAMAM olarak adlandırılır. Bir sonraki adım, bu tetra esterin fazla EDA ile reaksiyona sokulmasını içerir. Sonucunda da 0. Jenerasyon PAMAM tetramin üretilir. Bu amidasyon reaksiyonu ayrıca metanolde inert azot altında da gerçekleştirilir ve tamamlanması için 0°C'de yaklaşık 48 saat gerektirir [20].

Tetramin hazırlanması 0. jenerasyon PAMAM dendrimer üretmek için olan farklı sentezlerin ilk tam reaksiyon dizisinin parçasıdır. Bu reaksiyon dizisinin daha fazla tekrarlanması bir dizi daha yüksek nesil türün oluşumu ile sonuçlanır. Yarım ve tam reaksiyon sekansları, yarım ve tam jenerasyon ara ürünleri üretir (yani, sırasıyla esterandamin ile sonlandırılmış PAMAM'lar). Verimler esas itibarıyla jenerasyon 10'a doğru niceldir [20].

İdeal moleküler karakterdekilerden ,1 ila 10. jenerasyonlarından seçilmiş, EDA çekirdekli PAMAM dendrimeler Tablo 2.1 de listelenmiş olup Şekil 2.2 de gösterilmiştir.

Molekül başına nominal son grup (N_{EG}) ve nesil başına moleküler ağırlıklar (G), aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanır.

$$N_{EG} = N_c N_b^G \quad (2.1)$$

$$M = M_c + N_c \left[M_{RU} \left(\frac{N_b^G - 1}{N_b - 1} \right) + M_E \left(\frac{N_b^G}{N_b - 1} \right) \right] \quad (2.2)$$

M = G jenerasyonundaki PAMAM moleküler ağırlığı,

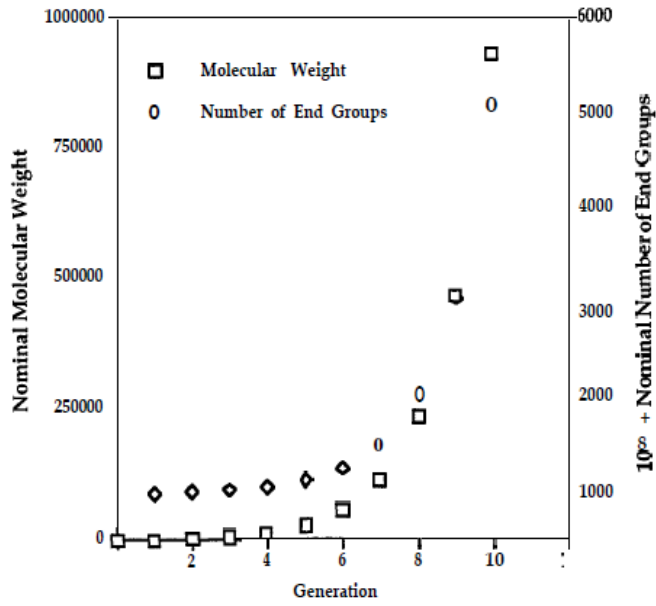
M_c = Çekirdeğin moleküler ağırlığı ,

M_{RU} = 169'a eşit olan PAMAM tekrar biriminin moleküler ağırlığıdır.

M_E = Tüm jenerasyon türleri için 59'a eşit olan son grupların moleküler ağırlığıdır.

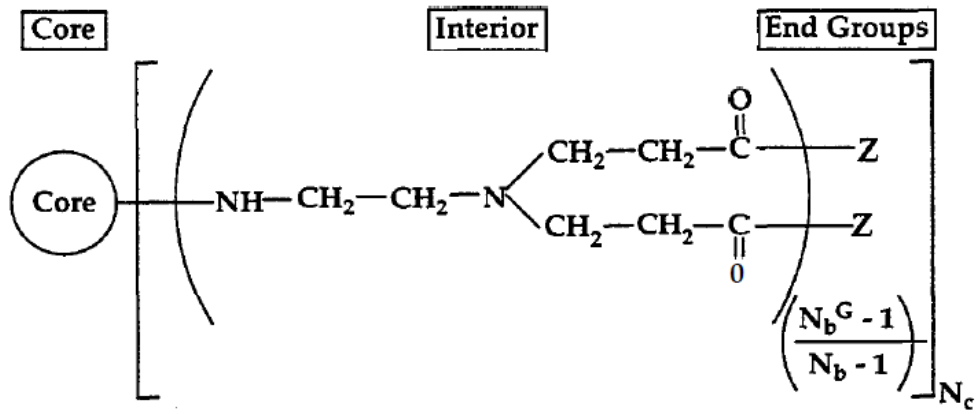
Tablo 2.1 Amin ile sonlandırılmış EDA çekirdekli PAMAM Dendrimerlerin Moleküler Özellikleri

JENERASYON	MOLEKÜLER FORMÜLÜ	SON GRUP NUMARASI	MOLEKÜLER AĞIRLIĞI
0	$C_{22}H_{48}N_{10}O_4$	4	517
1	$C_{62}H_{128}N_{26}O_{12}$	8	1,430
2	$C_{142}H_{288}N_{58}O_{28}$	16	3,256
3	$C_{302}H_{608}N_{122}O_{60}$	32	6,909
4	$C_{622}H_{1248}N_{250}O_{124}$	64	14,215
5	$C_{1262}H_{2528}N_{506}O_{252}$	128	25,826
6	$C_{2542}H_{5088}N_{1018}O_{508}$	256	58,048
7	$C_{5102}H_{10208}N_{2042}O_{1020}$	512	116,493
8	$C_{10222}H_{20448}N_{4090}O_{2044}$	1024	233,383
9	$C_{20462}H_{40928}N_{8186}O_{4092}$	2048	467,162
10	$C_{40942}H_{81888}N_{16378}O_{8188}$	4096	934,720



Şekil 2.2. Jenerasyonlara göre son grup sayısı ile nominal molekül ağırlığının düşüşü.

Starburst PAMAM dendrimerlerin genelleştirilmiş yapısal formülü Şekil 2.3’de gösterilmiştir [20].



Şekil 2.3 PAMAM dendrimerlerin yapısal temsili [20].

Bu yapıda çekirdek bir EDA türevi ise $-\text{[CH}_2\text{N[CH}_2\text{CH}_2\text{CO]}_2\text{]}_2$ işlevselliği, N_c 4, dallanma noktalarının işlevselliği, N_b 2'dir. G, çekirdeği çevreleyen ve tekrarlayan birimleri $[\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N[CH}_2\text{CH}_2\text{CO]}_2]$ içeren kuşakların sayısıdır. 2, PAMAM dendrimerler için $-\text{OCH}_3$ veya $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ olan terminal gruplarını temsil eder [20].

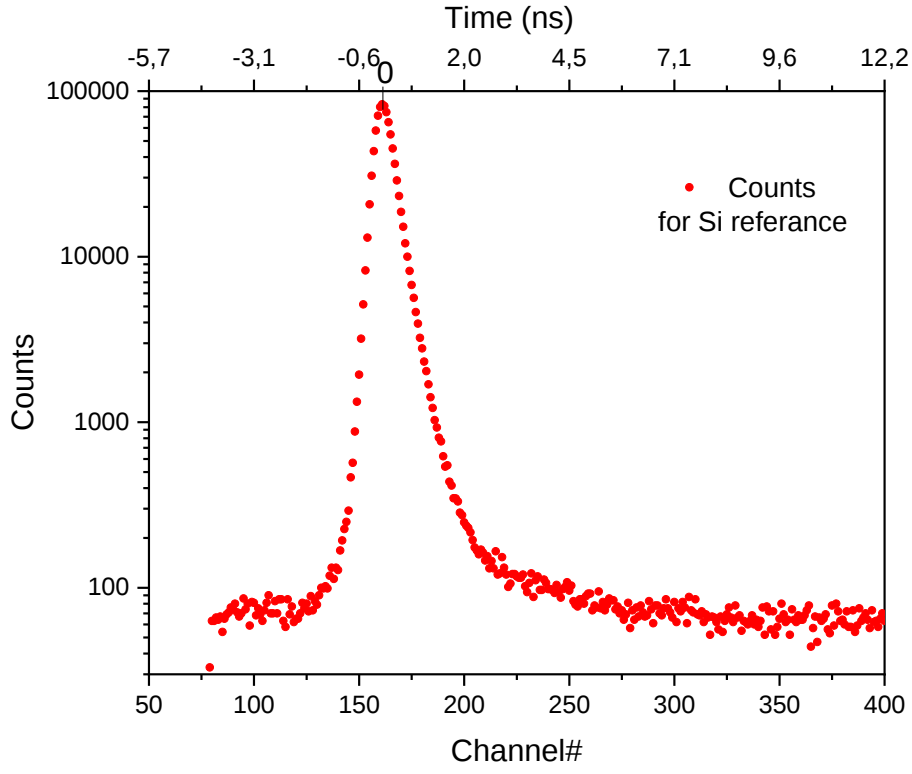
2.2. Pozitron Kaynağının Hazırlanması ve Kaynak Katkısı

Pozitron kaynağı olarak kullanılmakta olan NaCl'ünün 2 mililitre sudaki eriğinde 2 mCi aktivitesinde bulunmaktadır. Deneylerimizde 20-30 μCi kullanmak yeterli olmaktadır. Aliminyum veya kapton folyo üzerine bir damla damlatılıp buharlaştırılarak bu aktivite elde edilmektedir. Kaynaklar (Al veya Kapton) kalın olursa bu pozitronun malzeme içerisinde yokolması demek olacağından hatta çok daha kalın olduğunda komple soğurulmasına sebebiyet vereceğinden kullanılacak olan Al veya Kapton kalınlıkları önemlidir. Kısacası kaynak katkısı %20'yi aşmaması gerekir. Aliminyum için 6 μm (1.7 mg/cm)²'nin altında ve Kapton için 12 μm altında olması gerekir. İnceleyeceğimiz malzeme viskoz bir sıvı malzeme olduğu için aliminyum yerine kapton kullanılmıştır. Bu kaynak malzemenin arasına konulacağı için kaynaktaki pozitron kaynağı malzemeye geçecektir. Bunu engellemek için kaynak kapton kullanılmıştır. Kullanılan kaptonun yüzey alanı 5x5 mm² olup NaCl çözeltisi mikrosiringa ile 3 mikrolitre bir damla olarak ortasına damlatılmıştır. Kapton üzerindeki kaynağın suyu buharlaşana kadar bir lamba altında bekletilmiş olup pozitron kaynağı ²²Na ortasında deposite olmuştur. Benzer boyutta bir başka kapton, bir jel yapıştırıcıyla kenarlarına sürerek üstüste yapıştırılmıştır. Bu vesileyle kapton içinde ²²Na kaynağı hapsedilmiş oldu. Bu kalınlıkta pozitronun %10 kadarı kapton kaynak tarafından yutulmaktadır. Pozitron ömür spektrumunda bu katkının etkisi söz konusu olduğu için "SOURCE EFFECT" etkisi olarak hesaplarda PATFIT (Kirkegaard, et al., 1989a) (pozitronun ömür ve miktarını veren) programında göz önüne alınacaktır. Ek E 'de PATHFIT üzerinde hesaba katılmış olan kaynak katkısına dair hesaplamalarımız gösterilmiştir. Kapton katkısı için kullandığımız kapton için kaptonun iki pozitron ömrü değerleri 0.12 ns ve 0.34 ns olup bunların şiddetleri sırasıyla %35 ve %65 değerlerindedir. Toplam spektruma katkısı %10 kadardır.

2.3. Referans Kaynak Çalışması

Kaynaklarımızı oluşturduktan sonra sistemin kalibrasyonu ve çözünürlüğünü tespit etmek için Si (Silikon) referans kaynağı incelenmiştir. Si kaynağı kristal yapıda olup boşluk açısından kusursuz varsayacağımız bir malzemedir. İki Si malzemenin arasına 30 mikroCi pozitron kaynağı sandiviç yapıp aliminyuma sarılarak iki sintilasyon detektörü arasına konulmuştur. Si için yapılan deneyde iyi bir istatistik için bir milyon sayım alınmıştır. Elde edilen spektrum Şekil 2.4’ de verilmiş olup logaritmik ekseninde sayım sayısına karşın kanal (alt eksen) veya zamana (üst eksen) karşı çizilmiş grafikdir. Zaman eksenini pikin maksimumu sıfır zamanda başlatılmıştır. Spektrumda sıfır zamanı bu değer civarında başlamaktadır. Gerçek değeri hesaplamalarda bulunmuş olup Ek E çıktılarında verilmiştir.

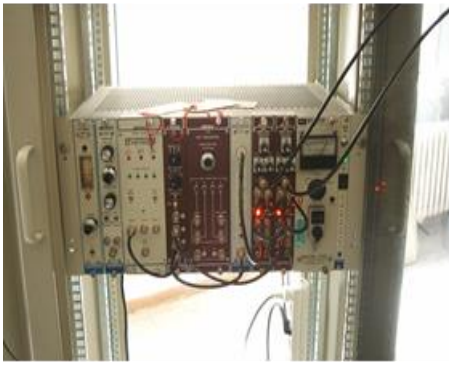
RESOLUTION kod programı kullanılarak Si için sistemin çözünürlüğü ve olası pozitronların ömürleri ve şiddeti üzerine bilgileri elde edelim. Ek-1’de RESOLUTION kodunun girdileri olurken Ek-2’de çıktıları verilmiştir. Ek-2’den sistemin çözünürlüğü 358 ps bulunmuş olup makul değerler içindedir. Aynı zamanda Si’da pozitron ömürlerini de vermektedir. Bu değerler Si ve Kapton katkısından kaynaklanan değerlerdir. Yapısal boşluk kusurları beklemediğimizden ortho-pozitronyum olmadığı varsayımıyla iki pozitron ömrü için simülasyonu yapıp fit edilmiştir. Pozitron ömürleri 0.218 ns ve 0.691 ns ve şiddeti sırasıyla %93.8 ve %6.16 bulunmuştur. Silikonun literatürde rapor edilen değeri 0.22 ns’dir. Ağırlıklı olarak %93 değeriyle Si katkısının ağırlığı görülmektedir. Her ne kadar bunun içinde kapton katkısı az da olsa % 4 civarı olduğu görülmektedir. İkinci bileşen hem Si hem de kapton için ortalama bir değerdir ki %6.2 oranında bir katkı olmuştur. Bulduğumuz değerle literatürle uyumlu olduğu göstermektedir.



Şekil 2.4 Si referans kaynağının spektrumu

2.4. Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi Deneyi

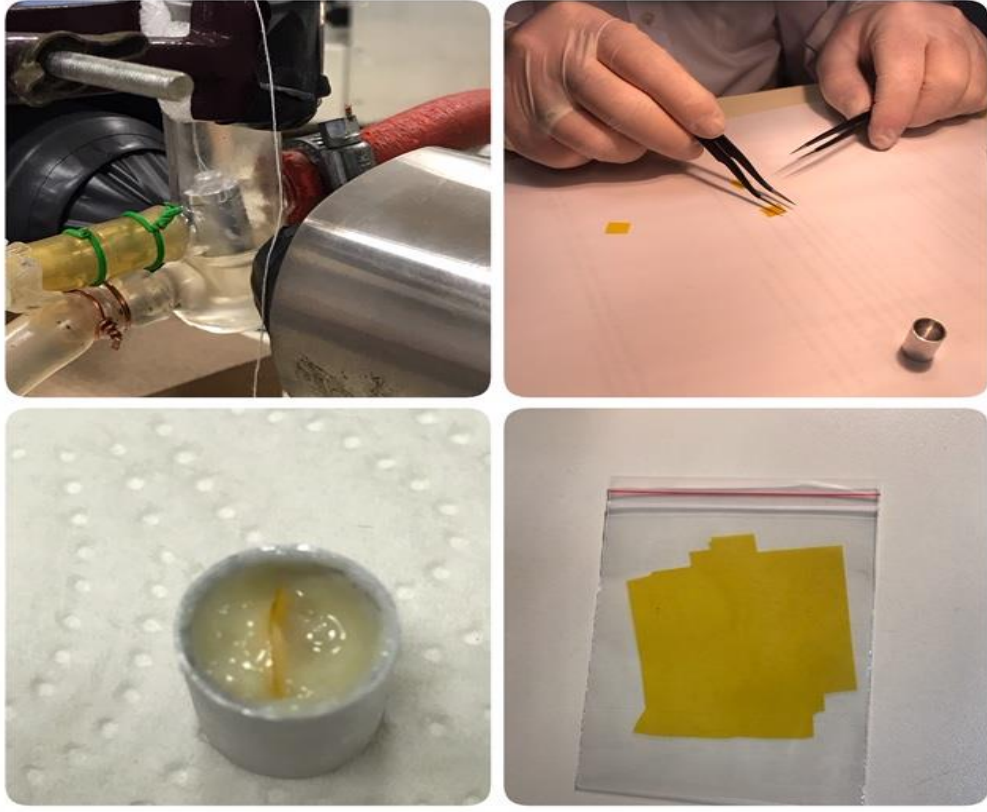
PALS (Pozitron Annihilasyon Ömür Spektroskopisi) deney sisteminin değişik açılardan görünümü Şekil 2.5’ de gösterilmektedir.



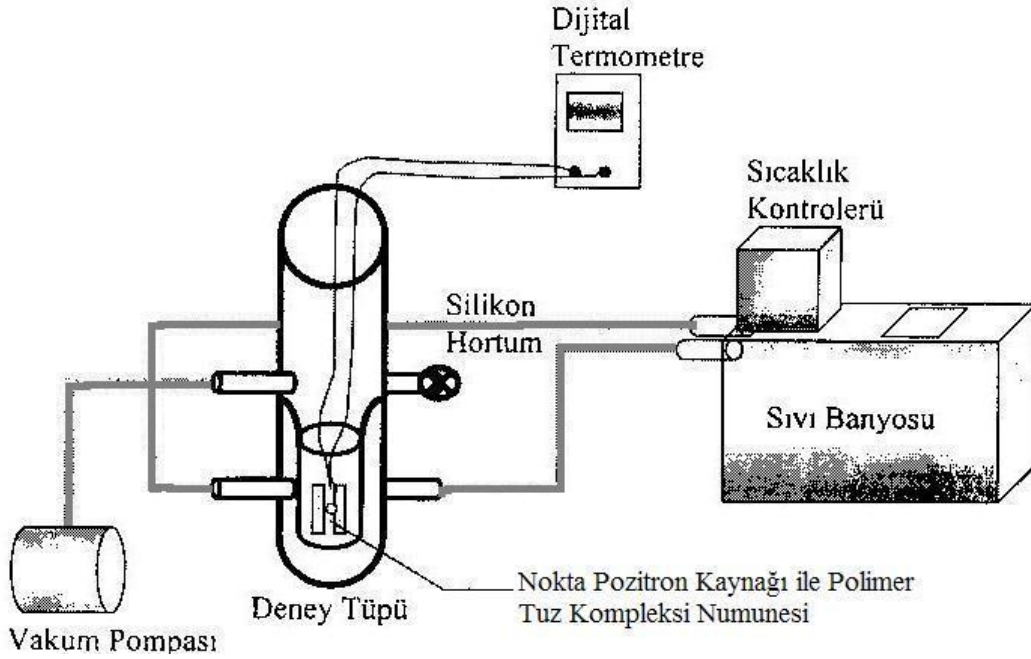
Şekil 2.5 PALS (Pozitron Annihilasyon Ömür Spektroskopisi) deney sisteminin görünümü

2.4.1. Deneysel Girdiler

PAMAM dendrimer numunelerimiz için numune $5 \times 8 \times 15 \text{ mm}$ boyutlarında aliminyum malzemeden yapılmış kapaklı bir silindirik hazne içerine yerleştirilmiş olup hazırlanan kaynağımız ise numuneyle birlikte haznenin içerisine hapsedilmiş halde deney tüpünün içerisine konulmuştur. Şekil 2.6’ da görülmektedir. Yaklaşık $30 \mu\text{Ci}$ ($1 < \text{MBq}$) pozitron kaynağı iki kapton numune arasında kalacak şekilde hazırlanmıştır. İki numune arasına sandviç yapmamızın nedeni pozitron kaynağından çıkan pozitronların numunenin içerisinde hapsedilmesidir, yoksa pozitronu numune dışındaki ortamla etkileşmesi ve istenmeyen katkıları da spektruma girmesi demektir. Geniş sıcak aralığını incelediğimizden yüksek sıcaklıklar için sıvı banyosu sistemi ile deneyler yapılmıştır. Sıvı banyosu çevrim sistemi Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir. Deney tüpü pyreksden yapılmış cam tüptür. İki tüp arasından numunenin ısıtma işlemlerini sağlamak için sıvı banyosundan sağlanan silikon yağ (50 cS vizkoziteli) geçirilmektedir.



Şekil 2.6 PALS deneyi için kaynak hazırlanması, malzemenin sistemdeki kullanımı.



Şekil 2.7 Deney Tüpünün ve Numune Tutucusunun Şeması. Deney Tüpü

Deneylerimizde numunenin gerçek sıcaklığı bir termokupl ile ölçölüp dijital termometre ile okunup deney boyunca sabit tutulmuştur.

Her iki gamma ışıınıını (1.28 MeV doğuş sinyali ve 0.511 MeV bitiş sinyalini) saptamak için 2 ve 2.5 cm uzunluğunda plastik sintilatörler kullanılmıştır. Hamamatsu fotoçoğaltıcı kullanarak kristaller ile optik bağlantı (coupling) yapılmış ve siyah selobandı ile kristal ve bütün tüp yüzeyi bantlanarak kapatılmıştır. Fotoçoğaltıcılara 2050 V gerilim uygulanmıştır.

Her bir detektörün anodundan çıkan sinyaller Sabit Kesirli Diferansiyel Ayırıcı (CFDD)(NIM Module Model 683, EG&G Ortec) modölüne gönderilmiştir. CFDD ise özellikle zaman ölçümlerinde çok hassas şekilde ölçmek için geliştirilen bir birimdir. Çünkü CFDD modölü SCA girişine verildiği için tek kanallı analizör görevi görebilmektedir. Bu birimden gelen sinyalin belirli fraksiyonu DELAY brimi bağlandığı için ters çevrilip ötelenebilir ve geri kalan sinyal ile örtüştürölmektedir. CFDD üzerindeki LLD ve ULD potansiyometresi ile sırasıyla 0.511 Mev ve 1.27 Mev enerji seviyelerini belirleyerek gelen sinyal filtrelenebilir. Dolayısıyla LLD ve ULD pencereleri yardımı ile her bir detektörden istenilen sinyallerin ölçümü yapılmış olur. Bu ise hem sistemin

özünürlüğünü belirlemede hem de veri toplama süresi noktasından çok zorlu bir ayar gerektiren bir süreç olarak arşımıza çıkar.

Doğuş sinyali ile bitiş sinyalleri CFDD’de işlendikten sonra oluşan kare sinyal sinyaller zaman-genlik dönüştürücü (TAC)(NIM Modülü model 566, EG&G Ortec)’ye gönderilmektedir. Çakışan iki sinyal arasındaki zaman farkı genlik olarak çok kanallı analizöre (MCA) (NIM modülü model 919E Multichannel Buffer, EG&G Ortec) gönderilir. MCA’dan alınan sinyal Ethernet bağlantısı ile bir PC’ye işlenir. MCA-Emülasyon programı (MAESTRO, EG&G Ortec) ile elde edilen verilerle tüm spekturum elde edilmiştir. MCA’nın 2048 kanal olarak belirlenmesi ve tüm kanal boyunca 100 ns olması TAC’de seçilmiştir.

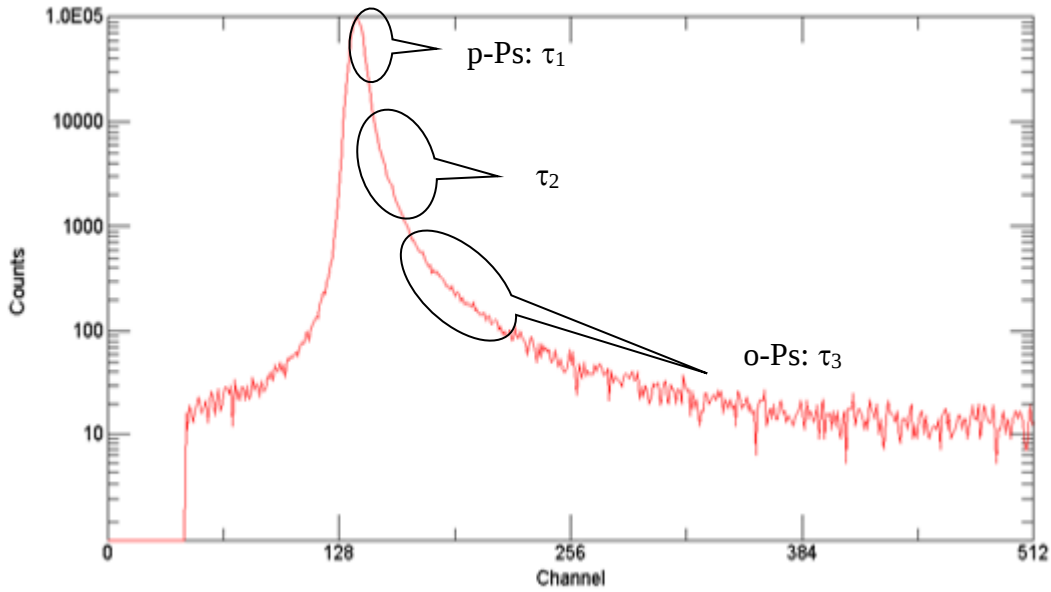
Bu durumda MCA’de her kanal başına 0.0495 ns düşmektedir. Kanal başına düşen bu zaman farkı DELAY biriminde farklı gecikmelere tabi tutarak spektumdaki kanal sayısındaki yer değıştirmenin DELAY birimindeki geciktirme değışimine oranı şeklinde kolayca kanal başına düşen zaman farkı hesaplanabilmektedir. Deneylerimiz tüm malzemelerimiz ve tüm sıcaklık değıerlerimiz için yeterli olan bir milyon sayım için yapılmıştır ve 2.0-2.5 saat civarında sürmüştür.

2.4.2. Pozitron yok olma ömür spektroskopisinin özünürlüğü

Pozitronyum atomunun beklenen ömrünün mertebesi kadar, pozitronyum ömür spektroskopisinin çözünürlüğü olması beklenmektedir. Parapozitronyumun ömrü 0.125 ns mertebesinde olması demek çözünürlüğünün de bu mertebe ile kıyaslanabilir olması demektir. Genel olarak kullanılan PALS sistemlerinin çözünürlükleri 200-400 ps mertebelerindedir. Orto-pozitronyumun ömrü ise vakumda 142 ns iken polimer yapılar içerisinde 1-5 ns mertebelerinde bulunmaktadır. Bu ömür ise yapı içi nanometrik boşlukların ölçülmesinde önemli bir veri olmaktadır. Daha önceki konularda bahsettiğimiz gibi Parapozitronyumun yapı boşluklarına hassas olmadığı kabul edildiğinden, hesaplarımızda parapozitronyumun ömrünün 0.125 ns olarak sabitlenecektir.

Çözünürlüğü hesaplamak için “RESOLUTION” kod programı kullanılmaktadır. (Kirkegaard, et al., 1989b) özünürlük hesaplamak için ACCESS programı ile *.chn uzantılı spekturum dosyaları *.dat uzantılı dosyalara çevrilmiştir. RESOLUTION

programında bu *.dat dosyaları işlenmiş olup sistemin çözünürlüğü bulunmuştur. Bu programın çıktısı Ek C’de verilmiştir. Çözünürlükler hesaplandıktan sonra her malzeme için sıcaklığa bağlı olarak PALS spektrumu incelemeye hazırdır. Alınan bir spektrum aşağıda gösterilmiştir. Şekil 2.8’ den de görüleceği gibi üç eksponansiyel bozunum içermektedir. İlki para-pozitronyum (p-Ps: ömrü τ_1), ikincisi doğrudan yok olma (ömrü τ_2), ve sonuncusu orto-pozitronyum (o-Ps: ömrü τ_3) olmaktadır.



Şekil 2.8 Pozitron yok olma ömür spektrumu.

2.4.3. Orto-Pozitronyumun (o-Ps) ömürünün ve şiddetinin hesaplanması

Deneyler sıvı banyosu sistemi kullanılarak 10-80 °C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Veriler ise MAESTRO programında.chn uzantılı dosyalar olarak saklanmış olup, AXCESS programı ile .dat uzantılı dosyalara çevrilmiştir. Tipik bir spektrum veri dosyası EK D’de gösterilmiştir. Şekil 2.8’ de verilen pozitron ömür spektrumu üç farklı mekanizmayı içermektedir, diğer bir deyişle birbirinden farklı üç ömürlü mekanizmayı içermektedir ve bunun analizi sonucu bu üç ömür bileşeninin ayrıştırılması için ve bu amaç için geliştirilmiş PATFIT (Kirkegaard, et al., 1989a) programı kullanılmaktadır. Ek A’ da PATFIT için çözünürlük, başlangıç koşulları gibi temel girdileri tanımladıktan sonra, her aldığımız ölçüm için bu programla Şekil 2.8’ de görülen bir spektrum ortaya çıkmıştır ve kaydedilmiştir. ve EK B’ de ise PATFIT’in verilen veriler altında sonuç çıktıları gösterilmiştir. p-Ps’in ömrü (τ_1) madde içinde ve vakumda değişmediği kabul

edildiğinden dolayı 125 ps olarak sabit alınmıştır. Bölüm 2.11 de bahsedildiği gibi o-Ps'in ömrü ve şiddeti yapı içerisindeki moleküler boşlukların boyutları ve şiddeti hakkında yorum yapmamızı sağlamaktadır.

2.4.4. Boşluk yarıçapı, boşluk kesri ve serbest hacmin hesaplanması

FRACTION adlı program kullanılarak serbest hacim hesabı yapılmıştır. Boşluk yarıçapı (r_0), boşluk kesri (f_{vf}) ve serbest hacim (v_f) gibi nicelikler ve bu hesaplamalardaki hata payları hesaplanmıştır. Elde edilen o-Ps ömür ve şiddet değerleri fraction.ti3 adlı programda kayıt altına alınır. FRACTION programı da girilen bu değerlerden yapı içindeki moleküler boşlukların boyutları ve yoğunlukları hakkında çıktıları vermektedir. Bu program ile elde edilen r_0 , $v_f(\text{\AA}^3)$, f_{vf} ve bunların hata değerleri Table 4.2' de ester numuneleri için, Tablo 4.4' de asit numuneleri için gösterilmektedir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

BAPKO tarafından talep ettiğimiz PAMAM dendrimerlere dolardaki artış nedeniyle bütçe yetmeyince ek bütçetalep edildi ve bu talebe resmi bir cevap alamadım. Gerek BAPKO biriminin yeni sisteme geçişi hemde arkasından pandemi başlaması proje inkitaya uğramıştır. Bunun yerine alternatif olarak bu malzemeleri sentezleyecek Üniversitelerde öğretim üyesi ve laboratuvarı araştırdık. Bölüm 3.1' de belirtilen PAMAM ester ve asit sonlandırılmış malzemeleri Yıldız Teknik Üniversitesi Laboratuvarı'nda sentezlenme yapılmıştır. Burada yapılan PALS çalışmaları bu laboratuvardan temin edilen PAMAM (Polyamidoamine) malzemeleri üzerine yapılmıştır. Burada dendrimerleri sonlandıran iki farklı grup -O- sonlandırılmış esterler ve hidrojenize edilmiş -OH sonlandırılmış asitler ayrı ayrı incelenecektir. İlk önce YTÜ Dendrimer laboratuvarında yapılan sentezlemeden bahsedilecektir.

3.1. PAMAM Dendrimerlerin Ester ve Asit Sonlandırılmış Olarak Sentezlenmesi

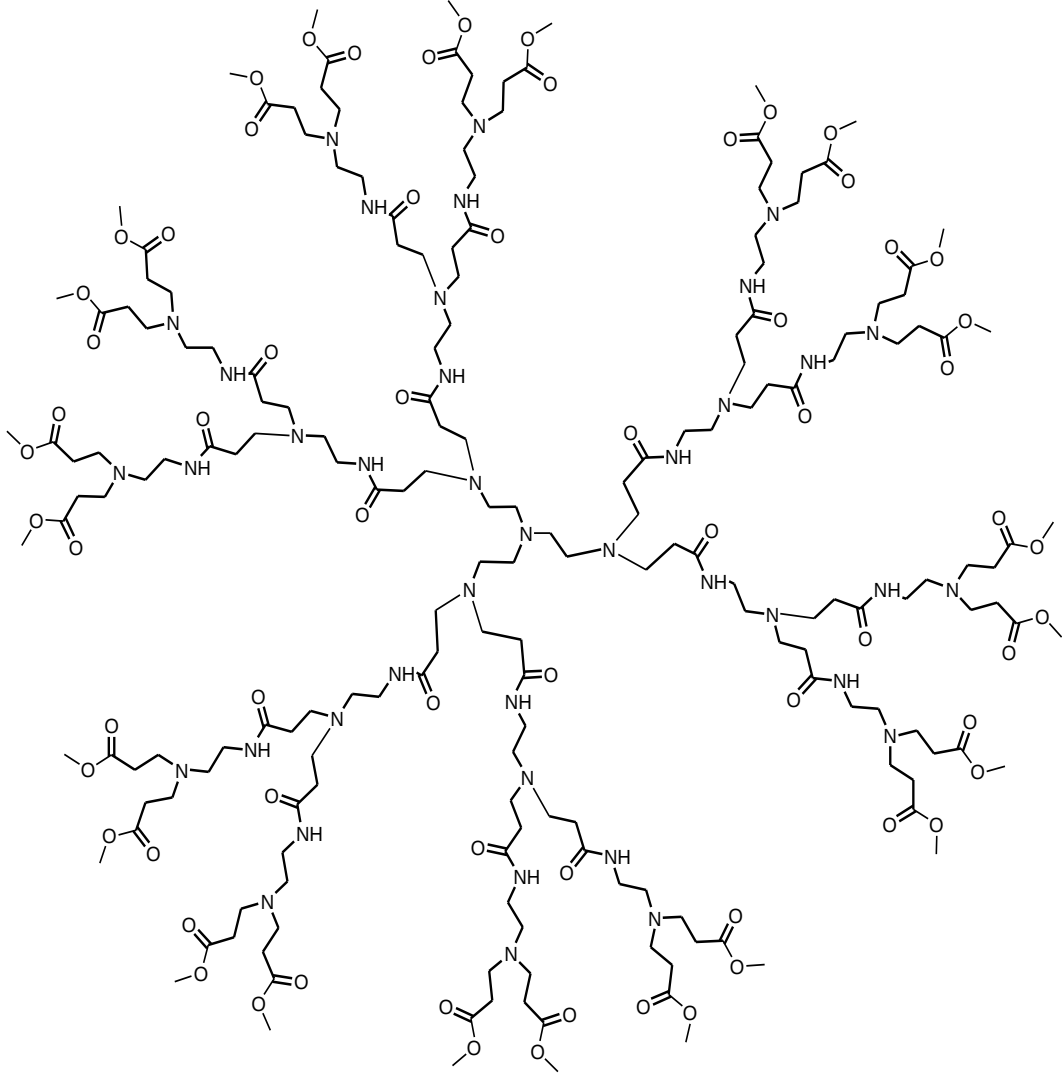
Iraksak ve yakınsak yöntem olmak üzere dendrimerlerin iki farklı yöntem ile sentezlenmesi mümkündür. Bu iki üretim yönteminde yapısal farklar mevcuttur.

Iraksak yöntem: Bu yöntem de dendrimer, çekirdek molekülünden dışarı doğru büyüme eğilimi göstermiş olduğundan adını buradan almaktadır. Dendrimerin daha ilk kez

meydana gelmesini sağlamak için, bu çekirdek ile bir aktif ve iki hareketsiz grup taşıyan monomer etkileşime girmesi gerekmektedir. Ardında oluşan yeni molekül ise ilkinden daha fazla monomer ile etkileşime girecektir. Ard arda tekrar eden bu işlemlerin ardından basamak basamak dendrimer oluşumu sağlanmış olur. Dendrimerlerin çokça büyük miktarda üretimi için uygun bir yöntem olarak belirtilebilir. Aynı zamanda bahsettiğimiz ıraksak yöntemin dezavantajları vardır. Yan reaksiyonlar görülmesi bunlardan biridir. Ortaya çıkan yan reaksiyonların tamamlanmaması sonucu da yapısal bozuklukların ortaya çıkması da diğer bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu dezavantajlardan kurtulmak için çok fazla miktarda reaktif kullanılarak yan reaksiyonların oluşması önlenabilir ve tamamlanmayan reaksiyonlarda tamamlanmaya zorlanabilir. Fakat bu durumda oluşan ürünün saflaştırılıp öznel hale getirilmesi de zorlaştırmaktadır [21] .

Yakınsak yöntem: ıraksak yöntemdeki eksiklerin giderilmesi sonucu geliştirilmiştir. Büyüme olayının kontrollü sağlanabilir olması, özelliklerinden ve yapısından dolayı en iyi yaklaşım olarak görülmektedir. Bahsedilen yöntemde, en sonda bulunan molekül başlangıç olarak kabul edilerek içe doğru büyüme sağlanmaktadır. Büyüyen dendronlar (dallanmış olan polimer kollar da diyebiliriz), olması gereken büyüklüğe ulaştığında çok fonksiyonlu çekirdek molekülüne eklenmek için hazırdır. Bu olay sonucunda kullanılmış olan reaktiflerin oranlarının fazla derecede azaltılmasına olanak sağlanmış olur. Aynı zamanda, büyümenin her adımında normal seviyede bir saflaştırma işlemi de sağlanmış olur. Böylelikle sonuçta ortaya çıkan üründe meydana gelmesi olası olan yapısal bozukluk minimum seviyede tutulmuş olur. Bu yöntem belirli basamaklarda büyümenin kontrol altında tutulabilmesine olanak sağladığı için en önemli etkidir. Sonuç olarak çeşitli, enkapsüllenmiş çeşitli fonksiyonel birimlere, kimyasal tabakalara, değiştirilmiş yüzey özelliklerine sahip dendrimerlerin sentezlenmesi mümkün hale gelir. Bu yönteminde bir dezavantajı vardır. Yakınsak yöntem kullanılarak büyük miktarlarda dendrimer üretimi pek mümkün değildir. Dendronlar ile çekirdek molekülü arasında sterik sorunlar oluşabileceğinden dolayı pek mümkün değildir [21] .

3.1.1. Ester sonlu dendrimerlerin genel sentez yöntemi:



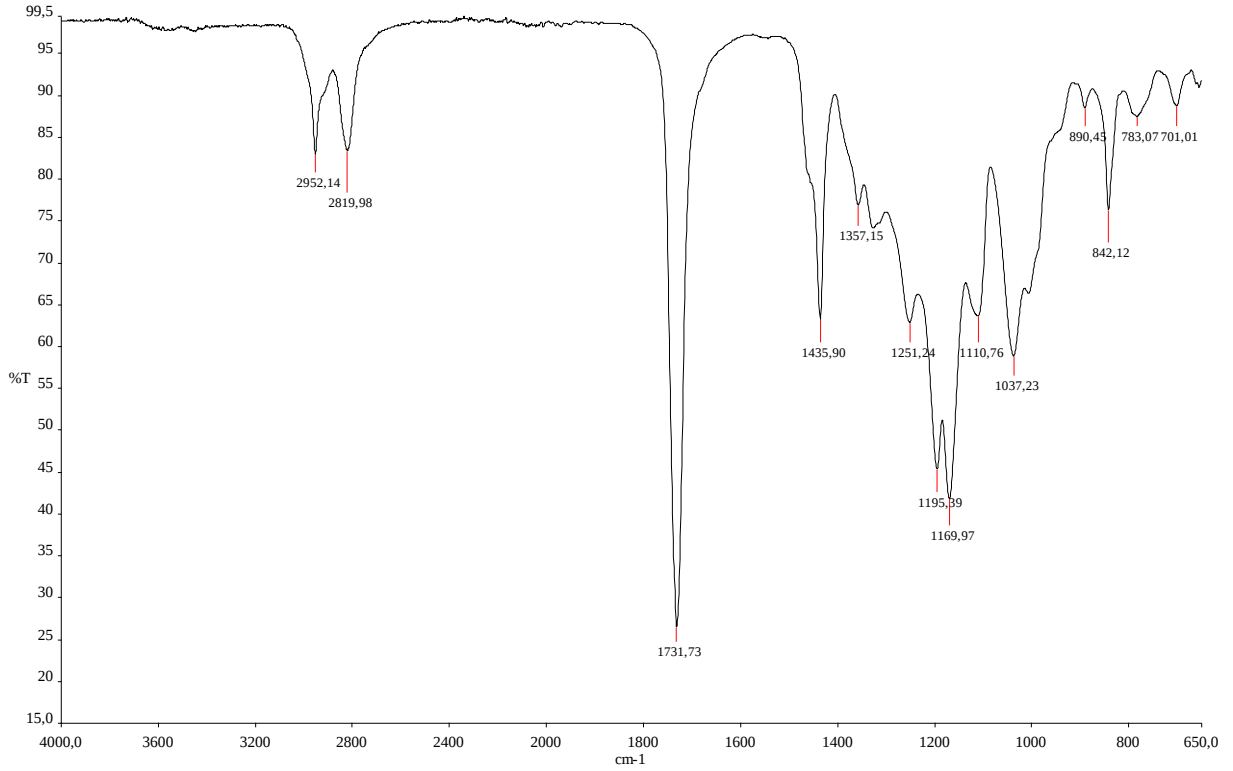
Şekil 3.1 Ester sonlu dendrimerlerin genel yapısı

(0.5-4.5) Metanol (20 mL) içerisindeki amin sonlu PAMAM çözeltilerinin (0-4) üzerine metanol (20 mL) içerisindeki metilakrilat (tersiyer amin sayısının 2.5 katı) ilavesi yapılır. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon durdurulur, çözücü ve ihtiyaç

fazlası metil akrilat döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılır. Elde edilen verim % 90-98 olup Tablo 4.1’de detaylar verilmiştir.

Tablo 3.1. Tren çekirdekli yarım jenerasyonlu PAMAM türü dendrimerlerin hazırlanması

Jenerasyon	R-Amin g (mmol)	MA g (mmol)	MeOH (mL)	Zaman (h)	Verim (%)
Ester T0.5	2.22 (15.18)	9.8 (113)	30	24	98
Ester T1.5	8.31 (9.99)	12.9 (149)	30	24	96
Ester T2.5	9.52 (4.32)	11.16 (129)	30	24	93



Şekil 3.2 Ester sentezinin takibi ATR spektroskopisi ile yapıldı

NMR çözümlemesi (Ester için)

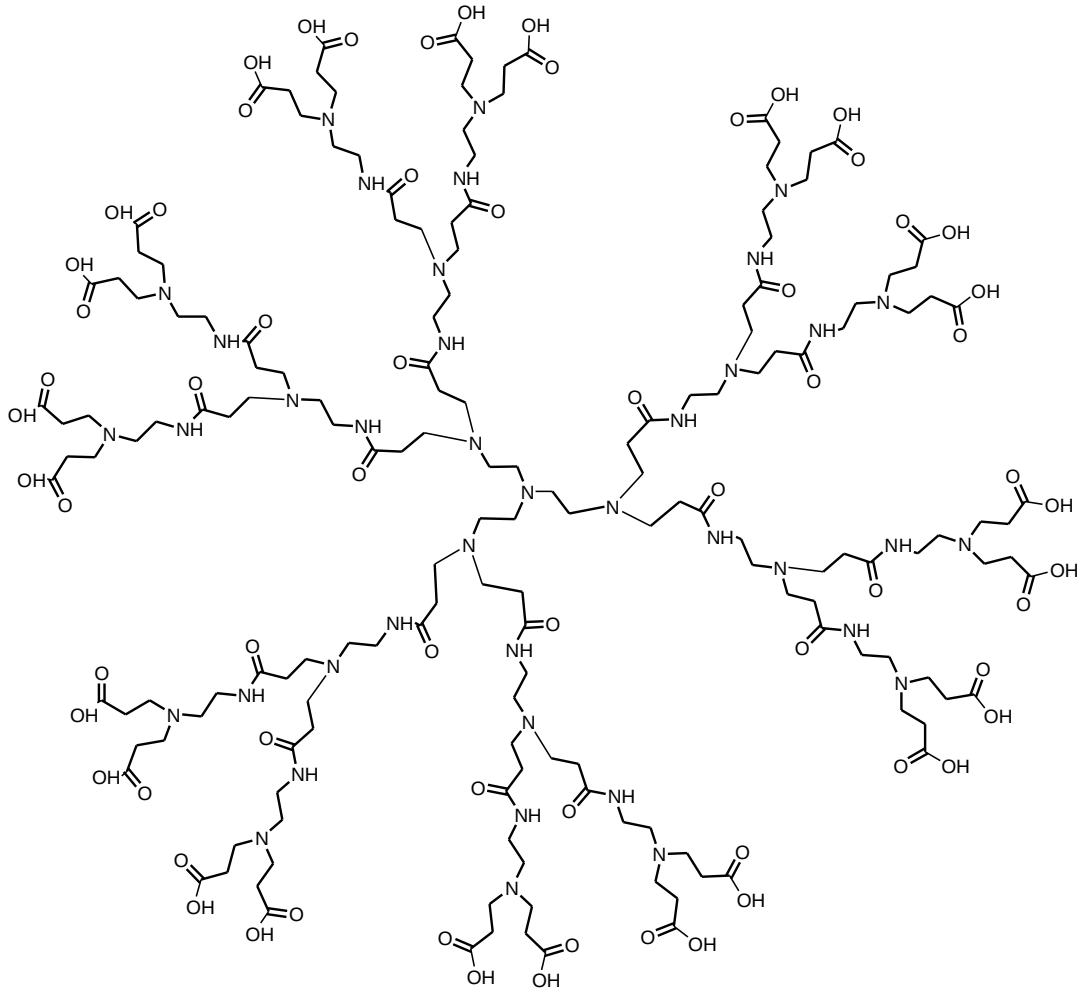
Ester T0.5: Sarımsı sıvı elde edildi (9.85 g, % 98). ATR-IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 1731 (C=O). ^1H -NMR $\delta\text{H}(500\text{MHz}; \text{CDCl}_3)$ 2.41 (12H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.47 (12H, s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.74 (12H, t, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$), 3.63 (18H, s, COOCH_3). ^{13}C -NMR $\delta\text{C}(125 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 172.90 (COOCH_3), 53.32 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$), 52.09 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$), 51.52 (COOCH_3), 49.68 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 32.48 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$).

Ester T1.5: Sarımsı sıvı elde edildi (17.88 g, % 96). ATR-IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3311 (NH), 1731 (C=O), 1659 (HNC=O), 1543 (HNC=O). ^1H -NMR $\delta\text{H}(500 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 2.38 (24H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.48 (24H, bm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.71 (12H, bm, $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 3.23 (12H, bm, $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 3.62 (36H, t, COOCH_3). ^{13}C NMR $\delta\text{C}(125 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 172.97 (COOCH_3), 172.05 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$), 51.59 (COOCH_3), 49.18 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 32.61 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$).

Ester T2.5: Sarımsı sıvı elde edildi (17.16 g, % 93). ATR-IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3299 (NH), 1731 (C=O), 1646 (HNC=O), 1553 (HNC=O). ^1H -NMR $\delta\text{H}(500 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 2.37 (48H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.48 (48H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.70 (24H, bm, $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 3.22 (24H, bm, $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 3.61 (72H, s, COOCH_3). ^{13}C NMR $\delta\text{C}(125 \text{ MHz}; \text{CDCl}_3)$ 173.03 (COOCH_3), 172.04 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$), 51.59 (COOCH_3), 49.17 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 32.61 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$).

3.1.2. Asit sonlu PAMAM türü dendrimerlerin genel sentez yöntemi

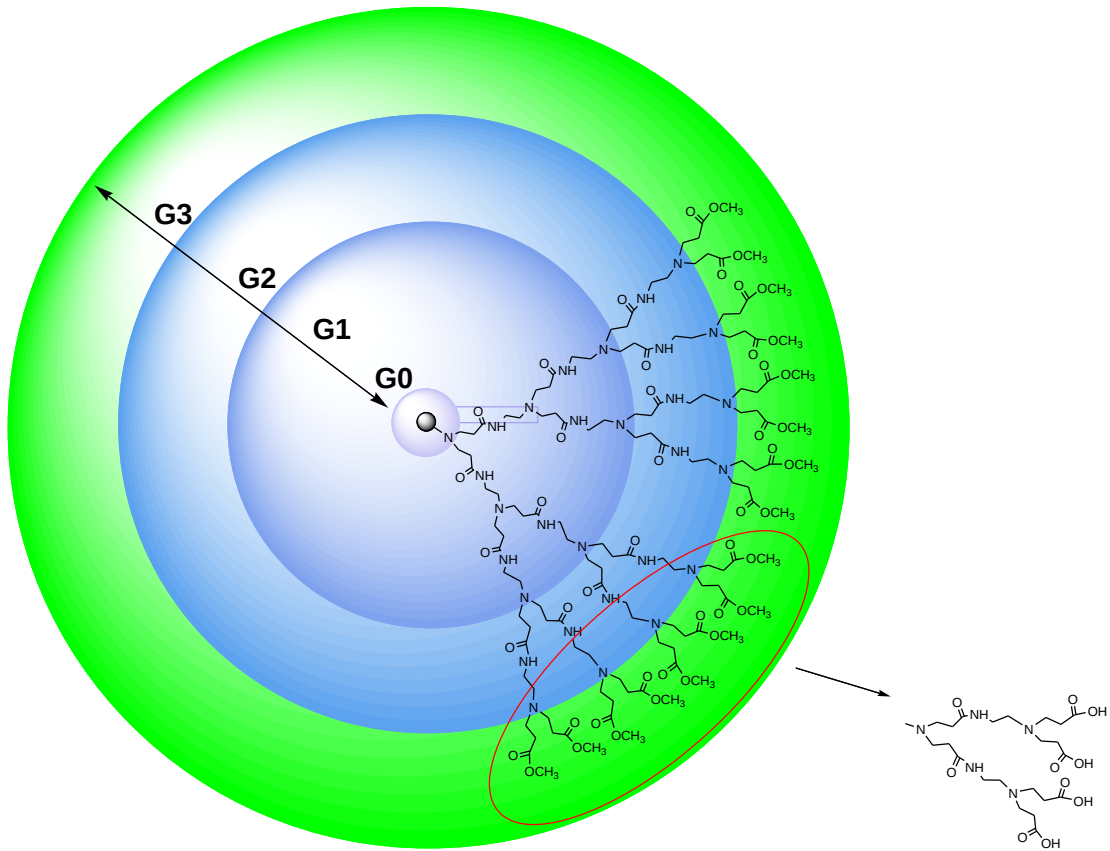
Metanol çözeltisi içerisindeki yarım jenerasyonlu PAMAM tipi dendrimer çözeltileri **(1.5-2.5)** NaOH (ester sayısının 1.5 katı) ile 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Verim % 100 olup detaylar Tablo 4.2’de verilmiştir.



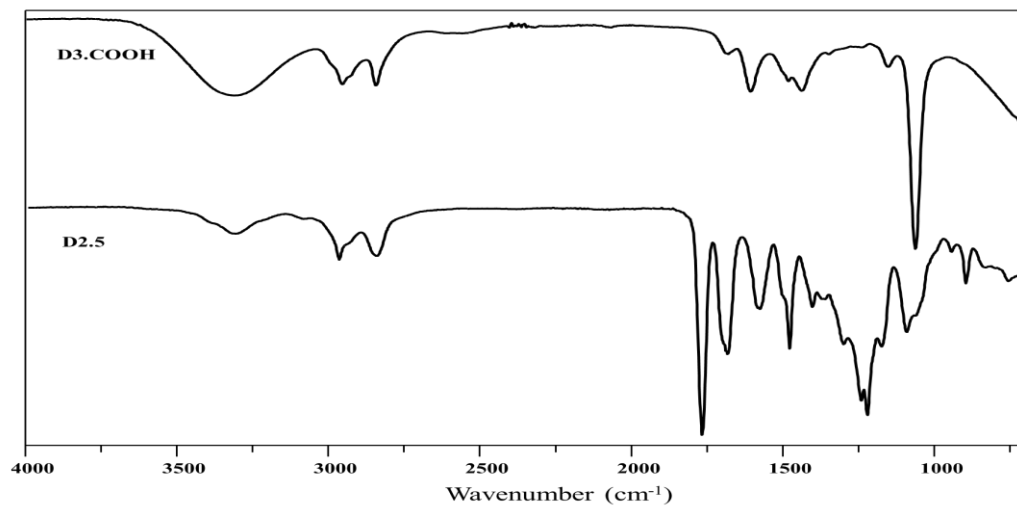
Şekil 3.3 Asit sonlu dendrimerlerin genel yapısı

Tablo 3.2. Asit sonlu dendrimerlerin sentezi

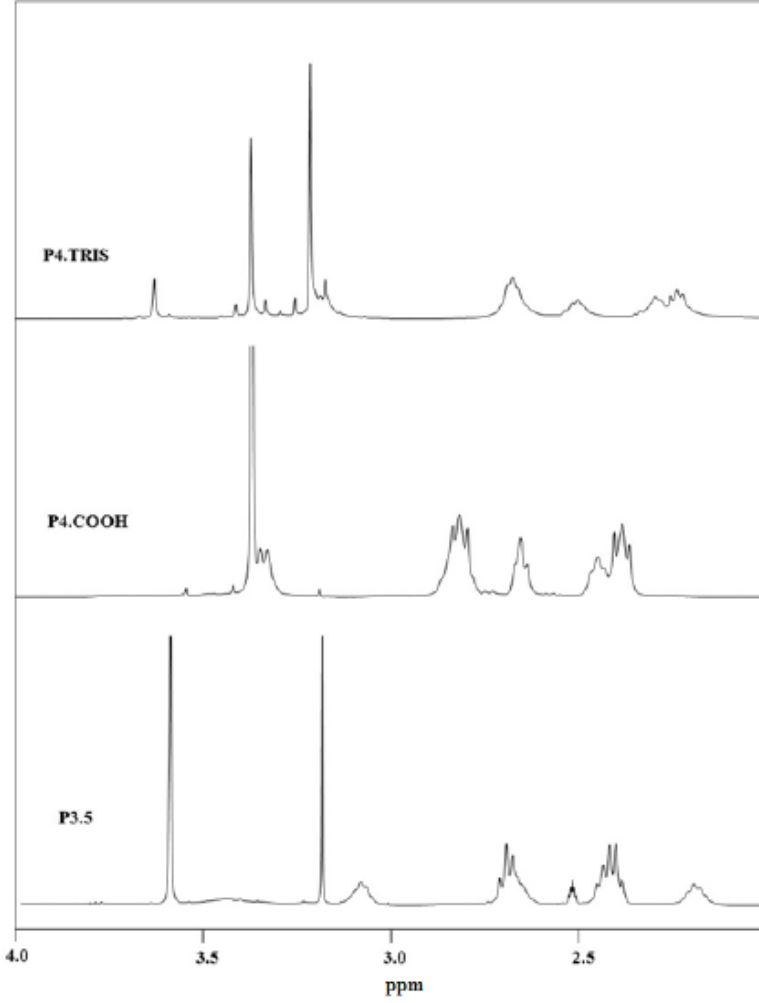
Jenerasyon	R-Amin g (mmol)	MA g (mmol)	MeOH (mL)	Zaman (h)	Verim (%)
Asit T0.5	0.84 (0.45)	0.27 (6.95)	5	24	100
Asit T1.5	0.86 (0.2)	0.27 (6.95)	5	24	100
Asit T2.5	0.79 (0.08)	0.19 (4.75)	5	24	100



Şekil 3.4 Dendrimerlerlerin genel sentezi.



Şekil 3.5 Esterin asite dönüşüm reaksiyonu ATR ile takip edildi (1720 cm^{-1} deki ester peakinin kaybolması)



Şekil 3.6 Tren çekirdekli asit sonlu PAMAM dendrimerin NMR spektrumu (D₂O)

NMR Çözümlemesi (Asit için) :

Asit T0.5: Beyaz katı madde elde edildi (0,76 g, % 100). ATR-IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3292 (COOH), 1650 (HNC=O), 1569 (HNC=O), 1404 (O-H). ^1H NMR $\delta\text{H}(500 \text{ MHz}; \text{D}_2\text{O})$ 2.31 (24H, bm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.63 (24H, bm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). ^{13}C NMR $\delta\text{C}(125 \text{ MHz}; \text{D}_2\text{O})$ 181.26, 181.13 (COOH), 174.53 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$), 48.58 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 34.22 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

Asit T1.5: Beyaz katı madde elde edildi (0,78 g, % 100). ATR-IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3292 (COOH), 1650 (HNC=O), 1569 (HNC=O), 1404 (O-H). ^1H NMR $\delta\text{H}(500 \text{ MHz}; \text{D}_2\text{O})$ 2.31 (48H, bm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.66 (48H, bm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). ^{13}C NMR $\delta\text{C}(125 \text{ MHz}; \text{D}_2\text{O})$ 181.46, 181.31 (COOH), 174.71 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}$), 48.90 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 34.13 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

Asit T2.5: Beyaz katı madde elde edildi (0.73 g, % 100). ATR-IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3292 (COOH), 1650 (HNC=O), 1569 (HNC=O), 1404 (O-H). ^1H NMR $\delta\text{H}(500 \text{ MHz}; \text{D}_2\text{O})$ 2.28 (96H, bm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.62 (96H, bm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). ^{13}C NMR $\delta\text{C}(125$

MHz; D₂O) 181.41, 181.22 (COOH), 174.62 (NCH₂CH₂CONH), 48.86 (CH₂CH₂COOH), 34.09 (CH₂CH₂COOH).

4. SONUÇLAR

4.1. TREN PAMAM Dendrimerlerin PALS Sonuçları

Pozitron yok olma ömür spektroskopisi (PALS) ile TREN PAMAM dendrimerleri asit ve ester sonlandırılmış olarak iki farklı grup mazlemeler incelenmiştir. Her bir gruptaki PAMAM'ların jenerasyonları 0.5, 1.5 ve 2.5 olarak incelenmiştir. Her iki gruptaki numunemiz için 10°C, 20°C, 40°C, 60°C ve 80°C sıcaklıklarında ölçümler alınmıştır. Her bir sıcaklık için PALS ölçümü ortalama 2-2.5 saat sürmüştür. Tüm ölçümlerde PATHFIT (referans) ile elde ettiğimiz yarı ömür (τ_2 , τ_3) ve şiddetlerine ait (I_2 and I_3) bulduğumuz değerler esterler için Tablo 4.3 ve asitler için olanları Tablo 4.5'de değerleri ve her bir değerdeki hata paylarıyla birlikte verilmiştir.

4.1.1. Ester Sonlandırılmış TREN PAMAM

Ester sonlandırılmış TREN PAMAM dendrimerleri için elde edilen spektrumlarının PATHFIT ömür spektroskopisi analizi programıyla elde edilen pozitron ömür (τ_2 , τ_3) ve şiddetleri (I_2 , I_3) ile ilgili sayısal çıktılar Tablo 4.1'de TREN PAMAM Ester numüneleri için verilmektedir. Bu değerler kullanılarak FRACTION programı vasıtasıyla r_0 , $v_f(\text{\AA}^3)$, f_{vf} değerleri ve hata paylarıyla bulunmuş olup Tablo 4.2'de listelenmiştir. r_0 , ve $v_f(\text{\AA}^3)$, değerleri Altbölüm 1.13'de denklem 1.42 ve denklem 1.43 kullanılarak elde edilmektedir. Serbest hacim kesri f_{vf} değerleri ise Kobayshi'nin önerdiği bir yaklaşım olan Denklem (1.45) ile verilen ifadeyle elde edilmiştir. Denklem (1.45)'de $C=0.0018$ alınmıştır [22].

Tablo 4.1 TREN PAMAM Ester numüneleri için ömür (τ_2, τ_3) ve şiddetleri (I_2 and I_3) verilmektedir. $\tau_1=125$ ps alınmıştır. $I_1 + I_2 + I_3 = 100$.

Numune	T(°C)	$\tau_2 \pm \Delta\tau_2$ (ns)	$I_2 \pm \Delta I_2$ (%)	$\tau_3 \pm \Delta\tau_3$ (ns)	$I_3 \pm \Delta I_3$ (%)
Tren 0.5 Ester	10	0.445±0.005	26.13±0.29	2.37±0.02	10.11±0.12
	20	0.440±0.005	26.54±0.30	2.45±0.02	10.27±0.12
	40	0.415±0.005	28.48±0.35	2.47±0.02	10.95±0.10
	60	0.423±0.005	28.16±0.33	2.54±0.02	10.91±0.10
	80	0.439±0.005	25.10±0.30	2.58±0.02	10.10±0.10
Tren 1.5 Ester	10	0.362±0.004	27.95±0.44	2.26±0.03	6.99±0.08
	20	0.376±0.004	26.84±0.40	2.41±0.03	6.73±0.08
	40	0.351±0.004	30.15±0.47	2.45±0.03	6.56±0.07
	60	0.350±0.004	29.01±0.46	2.56±0.03	5.87±0.07
	80	0.347±0.004	30.71±0.46	2.60±0.03	5.61±0.06
Tren 2.5 Ester	10	0.405±0.005	32.62±0.39	2.04±0.02	8.38±0.12
	20	0.415±0.005	33.62±0.38	2.23±0.03	8.18±0.11
	40	0.405±0.005	29.28±0.38	2.29±0.03	8.18±0.10
	60	0.405±0.005	29.22±0.38	2.40±0.03	8.33±0.10
	80	0.401±0.005	29.99±0.39	2.43±0.03	8.48±0.09

Tablo 4.2 TREN PAMAM Ester numüneleri için r_0 , $v_f(\text{\AA}^3)$, f_{vf}

Numune	T(°C)	$r_0(\text{\AA})$	$f_{vf}(\%)$	$v_f(\text{\AA}^3)$
Tren 0.5 Ester	10	3.16±0.02	2.41±0.06	132.3±1.8
	20	3.22±0.01	2.60±0.06	140.8±1.8
	40	3.25±0.01	2.82±0.06	143.2±1.7
	60	3.30±0.01	2.95±0.06	149.9±1.8
	80	3.33±0.01	2.81±0.06	154.5±1.9
Tren 1.5 Ester	10	3.07±0.02	1.53±0.04	121.4±1.9
	20	3.20±0.02	1.66±0.05	136.9±2.1
	40	3.23±0.02	1.66±0.04	140.6±2.1
	60	3.31±0.02	1.61±0.04	152.2±2.3
	80	3.35±0.02	1.58±0.04	156.8±2.5
Tren 2.5 Ester	10	2.88±0.02	1.51±0.05	100.2±1.9
	20	3.05±0.02	1.74±0.05	118.4±2.0
	40	3.10±0.02	1.83±0.05	124.5±2.0
	60	3.19±0.02	2.03±0.05	134.5±2.0
	80	3.21±0.02	2.12±0.05	138.9 ±2.0

Şekil 4.1’de PAMAM 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun ömrünün (sol düşey eksen) sıcaklıkla nasıl değiştiğini görmekteyiz. O-pozitron ömründen Denklem 1.42 kullanılarak elde edilen küresel varsaydığımız yapısal boşlukların hacimsel boyutları diğer bir değişle $v_f(\text{\AA}^3)$ boşluk serbest hacim değerleri Şekil 4.1’de sağ düşey ekseninde verilmiştir. Gerek o-Ps ömrü ve gerekse boşluk serbest hacim değerleri 20°C’den 80°C’ye kadar sıcaklıkla hemen hemen lineer olarak artmaktadır. Bu ise PAMAM dendrimerdeki termal genişlemenin sonucu beklenen bir durumdur. Fakat, 20°C’den 10°C’ye düşüşte o-Ps ömrü ve boşluk serbest hacim değeri ani düşüş göstermiştir. Artış yönünde bakacak olursak, boşluk serbest hacim değeri 10°C’den 20°C’ye artışta PAMAM 0.5 için 132.2 $\text{\AA}^3$ ’den 140.8 $\text{\AA}^3$ ’e artmış olup, 8.6 $\text{\AA}^3$ ’lük bir boşluk hacim artışına neden olmuştur. Aynı durum PAMAM 1.5 için 121.1 $\text{\AA}^3$ ’den 136.9 $\text{\AA}^3$ ’e 15.8 $\text{\AA}^3$ ’lük ve TREN 2.5 için 100.2 $\text{\AA}^3$ ’den 118.4 $\text{\AA}^3$ ’e 18.2 $\text{\AA}^3$ ’lük artışa neden olmuştur. 20°C’den sonra 80°C’ye kadar lineer değişimin görülmesi 10°C’den 20°C’ye olan artışın hacimsel olarak yapısal bir değişime işaret etmektedir. Çoğu zaman beklenti olabilecek 20°C civarındaki sıcaklıklarda bir faz değişimi olabilir mi? Bunun üzerine rapor edilmiş bir çalışmaya tarafımızdan rastlanmamıştır. Bu durumu belki şu şekilde yorumlayabiliriz: 10°C’de donmuş fazda birbiriyle kenetlenmiş ve özellikle her bir dendrimerin yapısal boşluklarının diğer dendrimerlerin kolları tarafından işgal edilip doldurulmuş olabilir. Sıcaklık artışıyla bu kollar yapıdan gevşemesi sonucu yapısal var olan boşlukların açığa çıkması şeklinde yorumlanabilir. 20°C’den sonra termal genişleme sonucu hacim artışı şeklinde doğrusal bir davranış gözlemlemekteyiz. Bu doğrusal kısımdaki (20°C - 80°C arası) boşluk serbest hacminin sıcaklıkla değişimini her bir dendrimer için

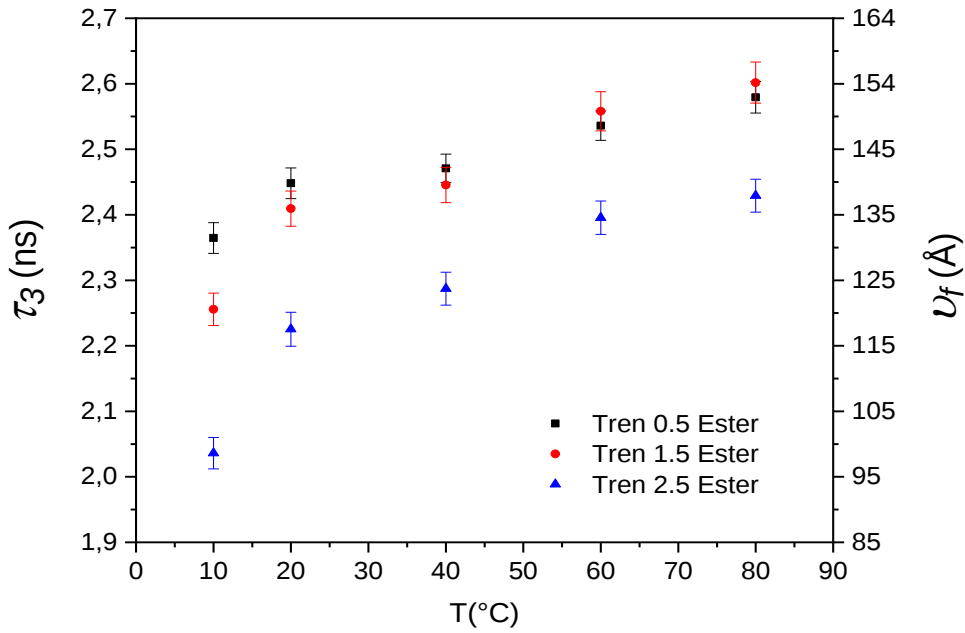
$$v_f(\text{\AA}^3) = (135.2 \pm 1.6) + (0.239 \pm 0.029)T(^{\circ}\text{C}), \quad \text{TREN 0.5 Ester için} \quad (4.1a)$$

$$v_f(\text{\AA}^3) = (128.8 \pm 2.9) + (0.357 \pm 0.053)T(^{\circ}\text{C}), \quad \text{TREN 1.5 Ester için} \quad (4.1b)$$

$$v_f(\text{\AA}^3) = (111.2 \pm 2.0) + (0.358 \pm 0.036)T(^{\circ}\text{C}), \quad \text{TREN 2.5 Ester için} \quad (4.1c)$$

ifadeleriyle verebiliriz. Denklem 4.1’ de sıcaklık katsayısı boşluk serbest hacminin termal genişleme katsayısı olup PAMAM 1.5 ve 2.5 esterleri için birbirlerine çok yakın olup sıcaklıkla bu yapılarda moleküller arası boşlukların hacminin sıcaklıkla değişimi hemen hemen aynı kaldığı şekliyle yorumlayabiliriz. Fakat PAMAM 0.5 Ester’i 0.239 $\text{\AA}^3/^{\circ}\text{C}$

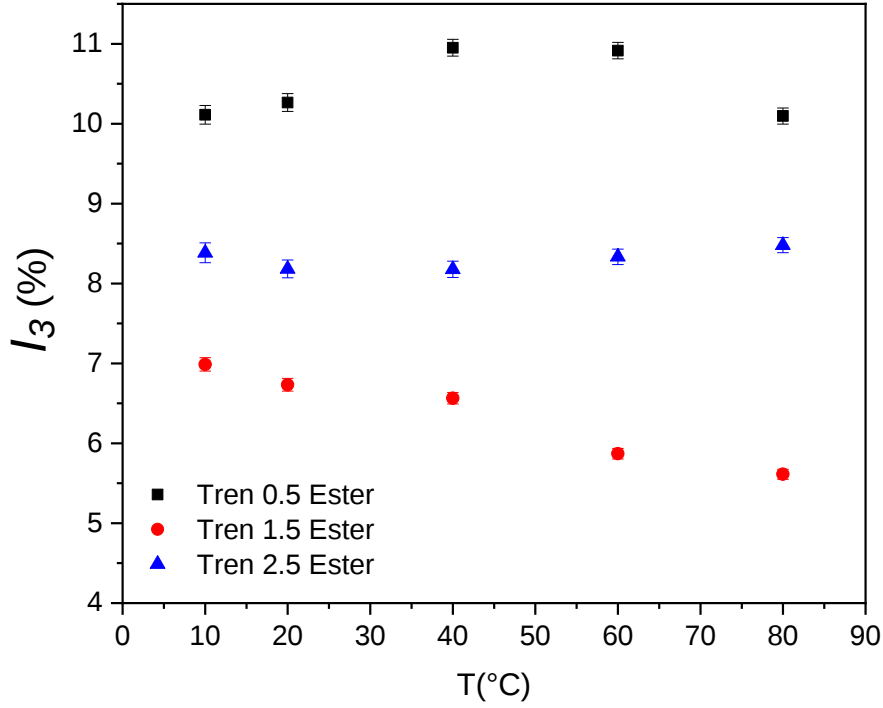
değeri, diğerlerinin $0.357 \text{ Å}^3/\text{°C}$ ile kıyaslandığında düşük kalmaktadır. PAMAM 0.5 Ester'in daha yüksek jenerasyonlu yapılarına göre moleküller arası boşluk boyutları sıcaklıkla daha yavaş büyüdüklarini söyleyebiliriz. Bunu molekülün küçük topaklığına verebiliriz. Yapı içerisinde boşlukları doldurmaya yapısal küçüklükleri daha elverişli olacaktır. Bu ise termal boşluk yapısının sıcaklıkla büyümesinde yavaşlığını gösterir. Diğer taraftan molekül büyüdüğüce bunun etkisinin artmasını beklerken PAMAM 1.5 Ester ve PAMAM 2.5 Esteri aynı mertebelerinde olduğunu tartıştık. Bunu jenerasyon büyüdüğüce molekül kollarının esnekliği dolayısıyla moleküller arası termal boşlukların değişmemesine neden olabileceği şeklinde yorumlayabiliriz. Denklem 4.1b ve 4.1c'deki sabit değerler $T = 0\text{°C}$ 'deki ekstrapolasyon değeri gibi görünse de bu denklemler, 20°C yukarısı değerler için bulunmuştu. Yukarıda tartıştığımız gibi 20°C altında doğrusal değişiminin bozulduğu, diğer bir değişle bir düşüş olduğunu biliyoruz.



Şekil 4.1 Tren 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun ömrünün 10, 20, 40, 60, 80 °C sıcaklıkları için değişimi.

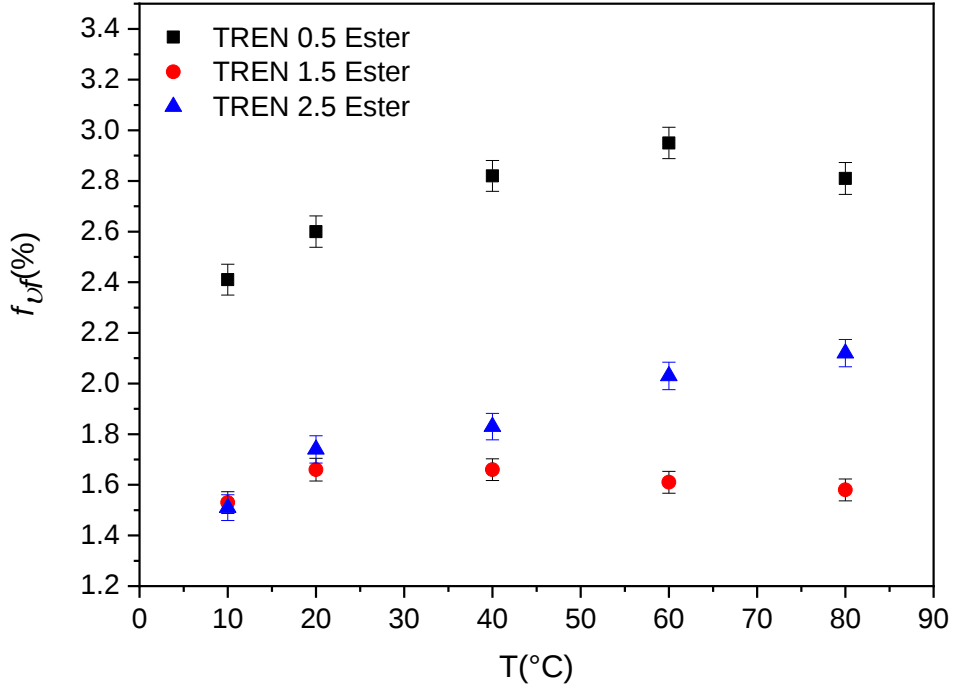
Jenerasyon arttıkça o-Ps ömründe azaldığı görülmektedir. Düzensizlikle boşluk hacmi artar. Ester sonlu malzemelerde jenerasyon arttıkça malzemeler daha düzenli bir yapıya ulaşıyor yorumu yapılabilir.

Şekil 4.2' de PAMAM 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun (o-Ps) şiddetinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini verilmiştir. O-Ps şiddeti yapısal boşlukların sayısındaki değişimin bir ölçüsü olarak bakılmaktadır. PAMAM 0.5 ester numunesi için I_3 değerleri, %10-11 aralığında sıcaklıkla artıp azalmaktadır; detaylı olarak 10°C'den 40°C'ye kadar %0.84 oranında artmakta olup, 40°C'den 80°C'ye doğru %0.81 oranında tekrar azalma eğilimi göstermiştir. PAMAM 1.5 ester için ise sıcaklık arttıkça o-Ps şiddeti %7'den %5.6'ya bir azalış eğilimindedir; 10°C'den 80°C'ye doğru %1.38 oranında düzenli bir azalış görülmektedir. PAMAM 2.5 Ester bütün sıcaklık sınırlarında çok ciddi bir değişim göstermemektedir. Bundan dolayı sıcaklıkla değişmiyor diyebiliriz. Bütün ele alınan jenerasyonlar için sıcaklıkla belirli bir yönelim olmayıp jenerasyona bağlı olarak %1.4 altında bir aralıkla artma veya azalma göstermektedir. Bu çerçevede sıcaklıkla bu kadar düşük değişimin olduğu fakat küçükte olsa farklı jenerasyonlar için farklı davranış meyili göstermesini yorumlamaktan ziyade sıcaklıkla bir sabit değer civarında değişiklik göstermekte olarak yorumlayabiliriz. Dendrimerler sıcaklıkla genişirken serbest hacim boşluk boyutları artarken, boşluk sayı miktarı değişmemiş olarak yorumlayabiliriz. Diğer bir değişle sıcaklıkla yeni boşluklar üretilmemektedir. Sadece boşluk boyut hacmi değişim arz etmektedir.



Şekil 4.2 Tren 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun şiddetinin 10, 20, 40, 60, 80 °C sıcaklıkları için değişimi.

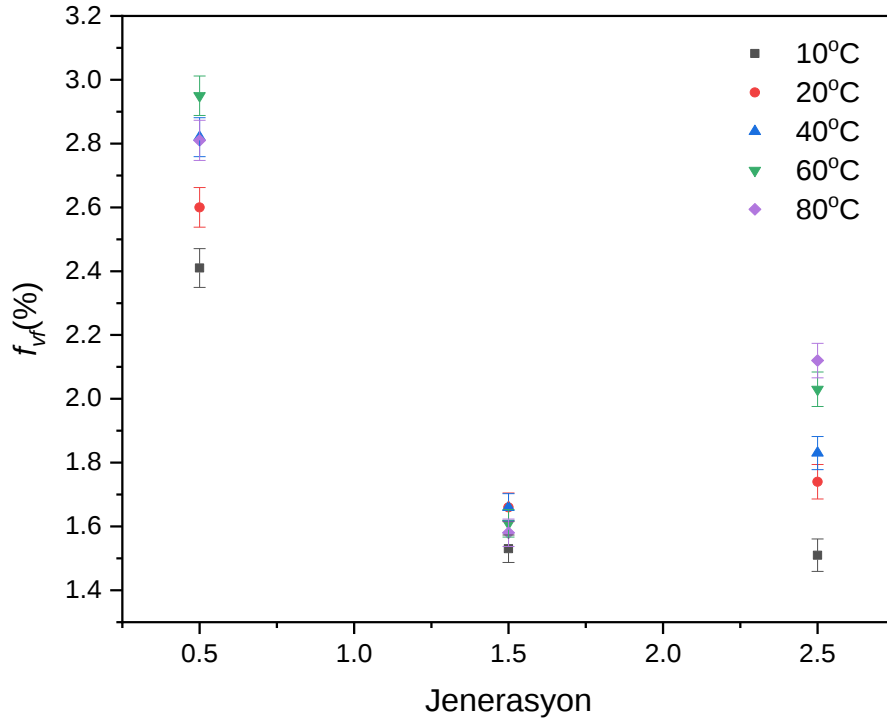
PAMAM 0.5 Esterden PAMAM 1.5 Ester'e jenerasyon artarken o-Ps şiddetinde %10 civarlarından %7 altına azalmaktadır; %3'lük bir azalma olmuştur. Dendrimerin bu verilen jenerasyon artışı yapısal boşluk sayısında %3 gibi bir azalmayla kendini göstermektedir. PAMAM 1.5 Esterden PAMAM 2.5 Estere çıkıldığında o-Ps I₃ şiddeti ortalama %8.3 değeriyle tekrar bir artış söz konusu olmuştur; %1.3 gibi bir artış olmaktadır. İlk düşüş (0.5'den 1.5'e) dendrimerin yapısal boşluklarında boyutça büyürken bu boşluklar dendrimerlerin ester uçları tarafından işgal edilerek boşluk boyutlarında ortalamada azalmaya neden olurken boşluk sayılarında da azalmayla kendini gösterecektir. Diğer taraftan 1.5'den 2.5'a jenerasyon artışı yapısal boşluk boyutunun artışı söz konusu olsa da ester uçlarının boşluklarının içerisinde boşluk boyutu azalmakta fakat bu sefer boşluk sayısının ölçüsü şiddetinde az da olsa bir artış görülmektedir.



Şekil 4.3 Tren 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu dendrimerlerde serbest hacim kesrinin sıcaklıkla değişimi.

PALS sistemi ile elde ettiğimiz o-Ps ömür ve şiddeti verilerinden Denklem 1.45 kullanılarak hesaplanan diğer bir parametre serbest hacmin bir ölçüsü boşluk kesri $f_{vf}(\%)$ olup TREN PAMAM Esterleri için bulduğumuz değerler Tablo 4.2’de verilmiştir. Buradan PAMAM 0.5, 1.5 ve 2.5 jenerasyonlu esterleri için boşluk kesrinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.13’de verilen grafikte gösterilmiştir. Boşluk kesri, o-Ps ömrü ile o-Ps ömrü şiddetinin çarpımı ile ilişkili olduğu için o-Ps ömrü gibi boşluk kesri de sıcaklıkla artmaktadır. PAMAM 0.5 Ester için 10°C’den 60°C’ye kadar sıcaklıkla hemen hemen lineer olarak artmaktadır. Bu ise PAMAM dendrimerdeki termal genişlemenin sonucu beklenen bir durumdur. PAMAM 1.5 Ester için boşluk kesri değerleri sıcaklıkla bakıldığında 10°C’den 20°C’ye %1.53’den %1.66’ya artarken, sonrasında hafif bir azalma eğilimiyle %1.66’dan %1.58’e doğrusal olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum sadece PAMAM 1.5 ester için gözlemlenmiş olup, 2.5 ester jenerasyonunda boşluk

kesrinin sıcaklıkla 20°C'den sonra lineer olarak arttığını görmekteyiz. Bu noktadan PAMAM 0.5 ve 2.5 ester yapıları birbirine sıcaklıkla paralellik göstermektedir.



Şekil 4.4 PAMAM Tren 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu ester sonlu dendrimerlerde boşluk (serbest) hacim kesrinin jenerasyonla değişimi.

Şekil 4.4' de ester sonlu TREN PAMAM dendrimerlerinin f_{vf} boşluk hacim kesrinin dendritik jenerasyonla değişimi bütün sıcaklık değerleri için verilmiştir. Yapısal boşluk kesri 0.5 kesrinden 1.5'a azaldığı görülmektedir ve 2.5 jenerasyonda biraz artış göstermektedir. 1.5 jenerasyonda boşluk açısından yapının daha düzenli bir yapıya geçtiğini söyleyebiliriz. Belki bundan dolayı sıcaklıkla yapısal boşluk kesri de çok az değişim göstermektedir; diğer bir değişle sıcaklıkla boşluk kesri çok ayırt edici bir farklılık göstermemektedir. Ester sonlu TREN PAMAM 1.5 dendrimeri için termal ve yapısal en kararlı yapı olarak bakılabilir. Yalnız bunun için yapılabilecek çalışmalarla destek verilmesi gerekir. Fakat 0.5 jenerasyonunda yapısal düzensizlik en yüksek değerdedir ve dendritik jenerasyonla bu düzensizlik azaldığı yönünde bir eğilim

göstermektedir. Belki daha yüksek jenerasyonlu yapıları inceleyerek jenerasyon arttıkça termal ve yapısal düzensizlik nasıl değişiyor bakılması gerekebilir.

4.1.2 Asit Sonlandırılmış TREN PAMAM

Asit sonlandırılmış TREN PAMAM dendrimerleri için elde edilen spektrumlarının PATHFIT ömür spektroskopisi analizi programıyla elde edilen pozitron ömür (τ_2 , τ_3) ve şiddetleri (I_2 , I_3) ile ilgili sayısal çıktılar Table 4.3’de TREN PAMAM asit numüneleri için verilmektedir. Bu değerler kullanılarak FRACTION programı vasıtasıyla r_0 , $v_f(\text{\AA}^3)$, f_{vf} değerleri ve hata paylarıyla bulunmuş olup Tablo 4.4’de listelenmiştir. r_0 , ve $v_f(\text{\AA}^3)$, değerleri Altbölüm 1.13’de Denklem 1.42 ve Denklem 1.43 kullanılarak elde edilmektedir. Serbest hacim kesri f_{vf} değerleri ise Kobayshi’nin önerdiği bir yaklaşım olan Denklem 1.45 ile verilen ifadeyle elde edilmiştir.

Tablo 4.3 TREN PAMAM Asit numüneleri içi ömür (τ_2 , τ_3) ve şiddetleri (I_2 and I_3) verilmektedir. $\tau_1=125$ ps alınmıştır. $I_1 + I_2 + I_3 = 100$.

Numune	T(°C)	$\tau_2 \pm \Delta\tau_2$ (ns)	$I_2 \pm \Delta I_2$ (%)	$\tau_3 \pm \Delta\tau_3$ (ns)	$I_3 \pm \Delta I_3$ (%)
Tren 0.5 Asit	10	0.493 $\pm$ 0.102	16.98 $\pm$ 0.24	1.71 $\pm$ 0.03	6.17 $\pm$ 0.22
	20	0.462 $\pm$ 0.008	19.95 $\pm$ 0.26	1.75 $\pm$ 0.03	7.07 $\pm$ 0.18
	40	0.523 $\pm$ 0.009	18.83 $\pm$ 0.21	1.91 $\pm$ 0.03	7.22 $\pm$ 0.20
	60	0.515 $\pm$ 0.009	18.32 $\pm$ 0.22	1.93 $\pm$ 0.03	7.92 $\pm$ 0.19
	80	0.506 $\pm$ 0.009	17.93 $\pm$ 0.22	1.92 $\pm$ 0.03	8.65 $\pm$ 0.19
Tren 1.5 Asit	10	0.444 $\pm$ 0.005	24.89 $\pm$ 0.29	2.96 $\pm$ 0.03	8.27 $\pm$ 0.08
	20	0.451 $\pm$ 0.005	23.93 $\pm$ 0.28	3.07 $\pm$ 0.03	8.36 $\pm$ 0.80
	40	0.459 $\pm$ 0.005	24.01 $\pm$ 0.28	3.12 $\pm$ 0.03	8.30 $\pm$ 0.08
	60	0.444 $\pm$ 0.005	25.71 $\pm$ 0.29	3.25 $\pm$ 0.03	8.46 $\pm$ 0.07
	80	0.443 $\pm$ 0.005	24.72 $\pm$ 0.30	3.04 $\pm$ 0.03	8.25 $\pm$ 0.08
Tren 2.5 Asit	10	0.458 $\pm$ 0.004	35.15 $\pm$ 0.31	2.95 $\pm$ 0.03	9.69 $\pm$ 0.09
	20	0.454 $\pm$ 0.004	35.60 $\pm$ 0.31	3.07 $\pm$ 0.03	9.69 $\pm$ 0.09
	40	0.456 $\pm$ 0.004	36.00 $\pm$ 0.31	3.14 $\pm$ 0.03	9.91 $\pm$ 0.09
	60	0.460 $\pm$ 0.004	36.23 $\pm$ 0.31	3.26 $\pm$ 0.03	9.86 $\pm$ 0.08
	80	0.463 $\pm$ 0.003	36.10 $\pm$ 0.30	3.33 $\pm$ 0.03	10.01 $\pm$ 0.08

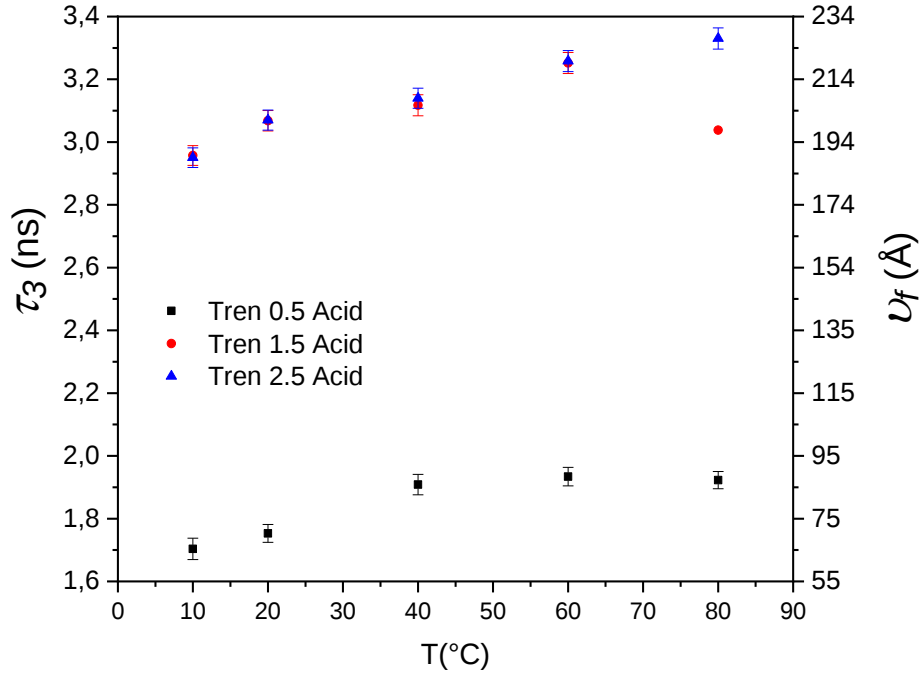
Tablo 4.4 TREN PAMAM Asit numüneleri için $r_0(\text{\AA})$, $v_f(\text{\AA}^3)$, f_{bf} değerleri.

Numune	T(°C)	$r_0(\text{\AA})$	$f_{bf}(\%)$	$v_f(\text{\AA}^3)$
Tren 0.5 Asit	10	2.560±0.003	0.78±0.01	70.3±2.6
	20	2.610±0.003	0.94±0.01	74.5±2.2
	40	2.763±0.003	1.15±0.01	88.4±2.5
	60	2.787±0.002	1.29±0.01	90.7±2.3
	80	2.777±0.002	1.40±0.01	89.7±2.1
Tren 1.5 Asit	10	3.599±0.002	2.91±0.01	195.3±2.5
	20	3.674±0.001	3.13±0.01	207.7±2.5
	40	3.706±0.001	3.19±0.01	213.3±2.9
	60	3.793±0.001	3.48±0.01	228.7±2.6
	80	3.654±0.001	3.04±0.01	204.4±2.5
Tren 2.5 Asit	10	3.595±0.001	3.39±0.01	194.5±2.4
	20	3.675±0.001	3.63±0.01	207.8±2.5
	40	3.721±0.001	3.85±0.01	215.9±2.5
	60	3.796±0.001	4.07±0.01	229.4±2.6
	80	3.843±0.001	4.28±0.01	237.7±2.7

Şekil 4.5’de Tren 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu asit sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun ömrünün (sol düşey eksen) sıcaklıkla nasıl değiştiğini görmekteyiz. O-pozitron ömründen Denklem 1.42 kullanılarak elde edilen $v_f(\text{\AA}^3)$ boşluk serbest hacim değerleri Şekil 4.5’de sağ düşey ekseninde verilmiştir. Artış yönünde bakacak olursak, o-Ps ömrü veya boşluk serbest hacim değeri 10°C’den 40°C’ye doğrusal davranış gösterip sonra 80°C’ye kadar hemen hemen değişmemiş davranmaktadır. Sıcaklığın 10°C’den 40°C’ye artışta PAMAM 0.5 için 70.3 $\text{\AA}^3$ ’den 88.4 $\text{\AA}^3$ ’e artmış olup, 18.1 $\text{\AA}^3$ ’lük bir boşluk hacim artışına neden olmuştur ve daha sonra 88-91 $\text{\AA}^3$ mertebelerinde kalmıştır. Asit sonlu PAMAM 1.5 ve 2.5 jenerasyonları grafikleri hemen hemen çakışık olup liner olarak artmaktadır. Termal genleşmenin sonucu olarak boşluk hacmi artmaktadır. Dikkate değer iki farklı 1.5 ve 2.5 jenerasyonlarının aynı boşluk hacim değerlerine sahip olmasıdır. PAMAM 1.5’un 80°C’deki değeri bir düşüş gösterdiğine de dikkat edelim. PAMAM 1.5 ve 2.5, PAMAM 0.5 jenerasyonundan radikal bir boşluk hacim değişimine maruz kalmıştır. 20°C’de PAMAM 0.5, 74.5 $\text{\AA}^3$ ’lük boşluk hacmine sahipken PAMAM 1.5 ve 2.5 ise 207.7 $\text{\AA}^3$ ’lük boşluk hacim değerine sahip olup üç kat kadar artmış görülmektedir.

Boşluk hacminin bir fonksiyonu olan o-Ps ömrü, sıcaklıklarla artmaktadır. Jenerasyon arttıkça o-ps ömründe arttığı görülmektedir. Düzensizlikle boşluk hacmi artar.

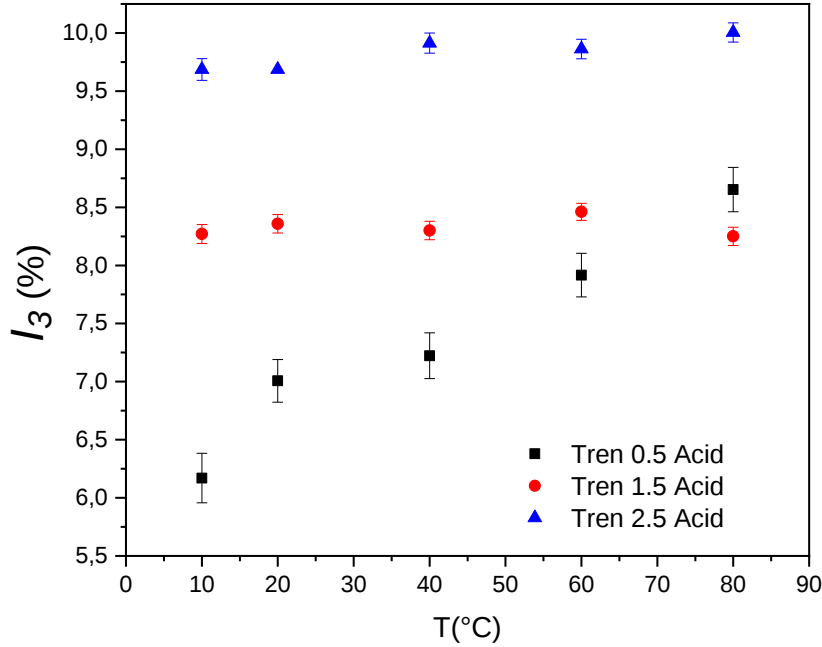
Dolayısıyla bu serbest boşluk hacmin artmasına paralel olarak o-Ps ömründe artma olması beklenen bir sonuçtur. Dolayısıyla o-Ps ömrü artar.



Şekil 4.5 TREN 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu asit sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun ömrünün 10, 20, 40, 60, 80 °C sıcaklıkları için değişimi.

Şekil 4.6’da PAMAM 0.5, 1.5, 2.5 jenerasyonlu asit sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun şiddetinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini görmekteyiz. PAMAM 0.5 Asit sonlu numunesi için I_3 değerleri, 10°C’den 80°C’ye sıcaklık artışı olurken , %2.48 ile lineer artmıştır. PAMAM 1.5 Asit için 10°C’den 80°C’ye kadar %0,19 lik küçük bir artış göstermiştir. PAMAM 2.5 Asit için 10°C’den 80°C’ye kadar %0,32 lik küçük bir artış göstermiştir. Buradan PAMAM 0.5’in aksine Tren 1.5 ve 2.5 için serbest boşluk hacminde büyük değişimin olmadığı hemen hemen sabit kaldığını söyleyebilir. Diğer taraftan, jenerasyon artarken orto pozitronyum şiddetinde düzenli bir artış görülmektedir. Jenerasyon artışıyla birlikte yapısal kusurlarının sayısal artışının gözlemlendiği görülmektedir. Bu ise jenerasyonla yapısal boşluk boytlarının artması ve buna paralel olarak boşluk sayısında artış şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Bunu yapısal boşluk

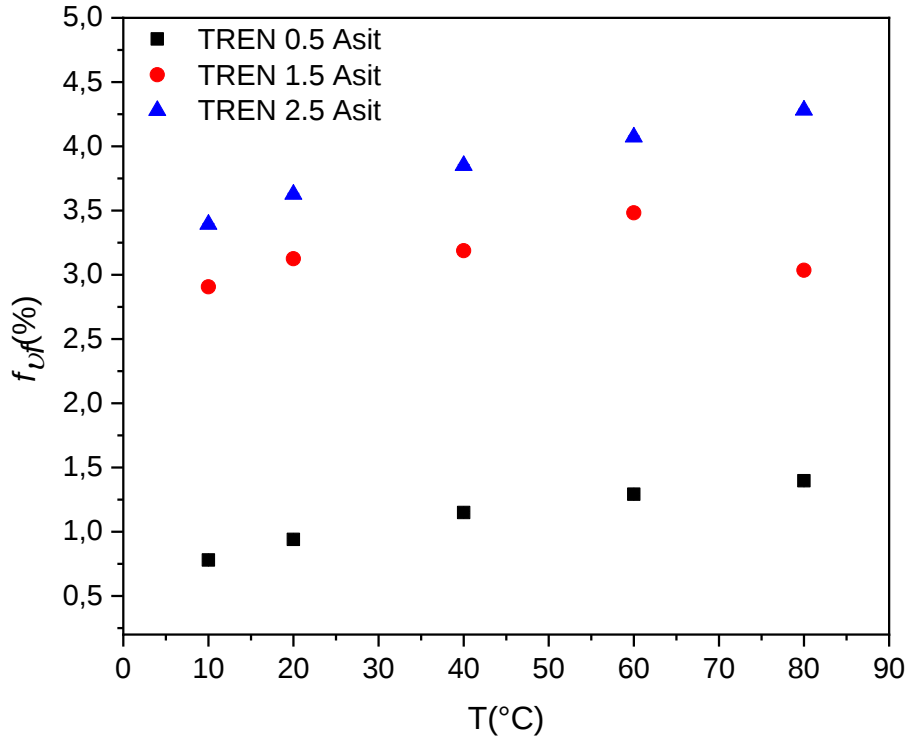
boyutlarının artmasının o-Ps oluşumunu artırmasına neden olacağı için o-Ps şiddetinde bir artış olarak kendini göstermektedir.



Şekil 4.6 TREN 0.5, 1.5 ve 2.5 jenerasyonlu asit sonlu malzemelerde orto-pozitronyumun şiddetinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.7' de PALS sistemi ile elde ettiğimiz spektrumlar doğrultusunda asit sonlu TREN PAMAM numuneleri için hesaplanan diğer bir parametre $f_{vf}(\%)$, boşluk kesrinin (serbest hacmin kesri) sıcaklıkla değişimini görmekteyiz. Boşluk kesri, o-Ps ömrü gibi boşluk kesri de sıcaklıkla artmaktadır. Tren 0.5 asit için 10°C'den 80°C'ye kadar sıcaklıkla hemen hemen lineer olarak % 80'lik bir oranda artmaktadır. Tren 1.5 asit için %4.5 ve

PAMAM 2.5 Asit için ise %26.2 oranında bir artış görülmektedir. Bu ise asit sonlu PAMAM dendrimerdeki termal genişlemenin sonucu beklenen bir durumdur.



Şekil 4.7 TREN 0.5, 1.5 ve 2.5 jenerasyonlu asit sonlu dendrimerlerinin serbest hacim kesrinin sıcaklıkla değişimi.

Serbest hacim kesrinin sıcaklıkla (20°C - 80°C arası) değişimini her bir dendrimer için doğrusal varsayarak en uygun denkleme uyarlırsak

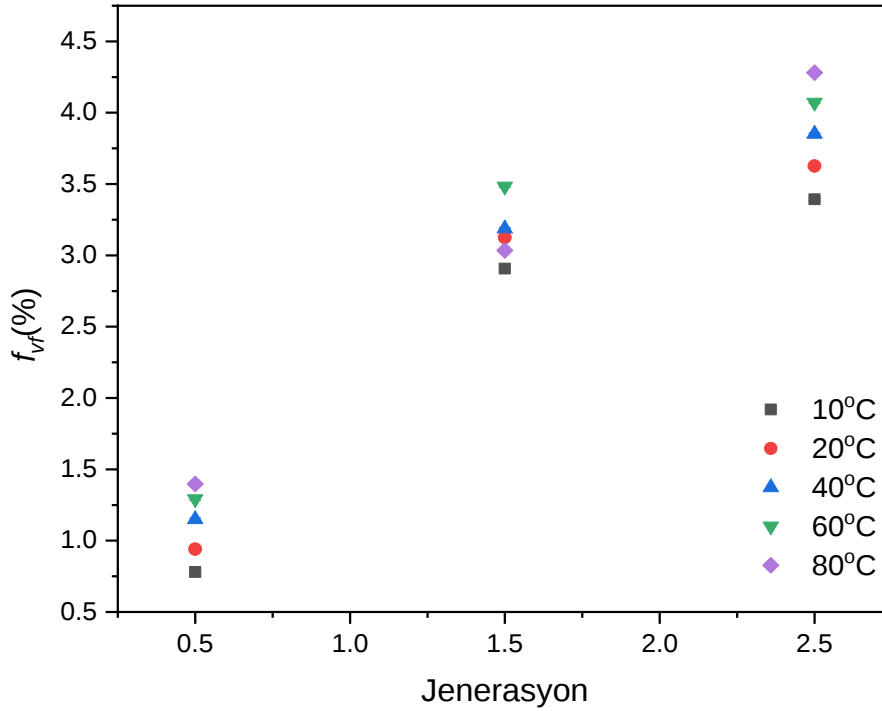
$$f_{v_f}(\%) = (0.75 \pm 0.05) + (0.0087 \pm 0.0009)T(^{\circ}\text{C}), \quad \text{TREN 0.5 Asit sonlu için} \quad (4.2a)$$

$$f_{v_f}(\%) = (2.85 \pm 0.06) + (0.0099 \pm 0.0011)T(^{\circ}\text{C}), \quad \text{TREN 1.5 Asit sonlu için} \quad (4.2b)$$

$$f_{v_f}(\%) = (3.33 \pm 0.05) + (0.0122 \pm 0.0009)T(^{\circ}\text{C}), \quad \text{TREN 2.5 Asit sonlu için} \quad (4.2c)$$

ifadeleri elde edilir. Denklem 4.2’de sıcaklık katsayısı serbest hacim kesrinin termal genişleme katsayısı olup PAMAM 0.5, 1.5 ve 2.5 esterleri için sırasıyla 0.0087, 0.0099 ve 0.0122’dir. Asit sonlu dendrimerin jenerasyonu arttıkça termal genişleme katsayısı da

artmaktadır. Bunu moleküller arası termal olarak genişletikçe, yapısal boşluk yapısının katkısının daha da artırmaya yönelik olduğu şeklinde yorumlayabiliriz.



Şekil 4.8 PAMAM 0.5, 1.5 ve 2.5 jenerasyonlu asit sonlu denrimerlerinin serbest hacim kesrinin jenerasyona bağlı değişim grafiği.

Şekil 4.8’ de PAMAM 0.5, 1.5 ve 2.5 jenerasyonlu asit sonlu denrimerlerinin serbest hacim kesrinin jenerasyona bağlı değişimi 10°C’den 80°C’ye kadar sıcaklıklar için grafiğini göstermektedir. Jenerasyon arttıkça serbest hacim kesri artmaktadır. Burada jenerasyonla artan boşluk yapısının etkisini görmekteyiz. PAMAM 0.5 için %0.74-%1.4 arasındayken PAMAM 1.5’da %2.91-3.04 arasındaki değerlerine artmaktadır, fakat bu artış PAMAM 2.5’a gittiğimizde %3.39-4.28 arasındaki daha düşük değerlerle doğrusal devam etmemektedir. Burada jenerasyon arttıkça yapısal boşlukların artmasından dolayı serbest hacimdeki artma şeklinde kendini göstermektedir. Jenerasyon arttıkça yapısal esnekliğinin artması ve asit sonlu uçların yapısal boşlukları kısmen işgal etmesi dolayısıyla yapısal boşlukların PALS tekniğiyle tam ölçülmesi mümkün olmamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Nasibullah, M., Hassan, F., Ahmad, N., Khan, A.R., Rahman, M., (2013). Dendrimers as Novel Polymeric Material: A Review on Its Synthesis, Characterization and Their Applications, American Scientific Publishers, 1, 200-201.
- [2] Marek, T., Süvegh, K., Vertes A., Ernst, A., Bauer, R., Weil, T., Wiesler, U., Klapper, M., Müllen, K., (2003). Positron annihilation study of polyphenylene dendrimers. Radiation Physics and Chemistry, 67, 325-330.
- [3] Parry, Z.A., R. Pandey, (2017). Dendrimers In Medical Science, Apple Academic Press, Canada.
- [4] Pourianazar, N.T., P. Mutlu, U. Gunduz, Bioapplications of poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers in nanomedicine. Journal of Nanoparticle Research, 1-5
- [5] Ballauff, M., Likos, C.N., (2004). Dendrimers in solution: Insight from theory and simulation. Angewandte Chemie-International Edition, 43(23), 2998-3020.
- [6] Fréchet, J.M.J., Tomalia, D.A., (2001). Dendrimers and other dendritic polymers. Wiley series in polymer science, New York.
- [7] Boas, U., J.B., (2006). Christensen, and P.M.H. Heegaard, Dendrimers in medicine and biotechnology : new molecular tools., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K.,
- [8] Yellepeddi, V.K. and H. Ghandehari (2016). Poly(amido amine) dendrimers in oral delivery. Tissue Barriers, 4(2).
- [9] Majoros, I.J., Baker J.R, (2008). Dendrimer-based nanomedicine, Pan Stanford Publishing, Singapore.
- [10] Ağırman, N. 2013, Investigation of Chondrogenic Properties of Bone Marrow Derived Mesenchymal Stem Cells On Pamam Dendrimer Incorporated Incorporated Chitosan Scaffolds. Yüksek Lisans Tezi, Fatih University, İstanbul, Türkiye, 12-13.

- [11] YU, Z. (1995) , Positron and Positronium Annihilation Lifetime, and Free Volume In Polymers, in Department of Physics. Case Western Reserve University, Cleveland, USA, 1-29.
- [12] Erdemci, G.,(2009). Pozitron Teknikleriyle Polimer Elektrolitlerin İletkenlik-serbest Hacim İlişkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Türkiye, 4-15
- [13] Chen, H.,(2003). Durability of Polymeric Coatings Studied By Positron Annihilation Spectroscopy, in Chemistry and Software Architecture.Doktora Tezi, University of Missouri, Kansas City, 11-27.
- [14] Yahşi,U.,Tav,Cumali.,Ulutaş, K.(2010) : Polimer-İyonik Tuz Elektrolitlerinin: (I) İletkenlik-Serbest Hacim İlişkilerinin Pozitronyum Annihilasyon Tekniği (PALS) ile İncelenmesi ve (II) PEM tipi Yakıt Hücrelerinde Kullanımı, TUBİTAK: İstanbul ,Türkiye.
- [15] Kanda, G.S. (2015) Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Methodology and Application to Perovskite Oxide Materials. Doktora Tezi, University of Dundee School of Engineering Physics and Mathematics,Scotland,UK, 2-29.
- [16] Kobayashi,Y.,Zheng,W.,Meyer,E.,McGervey,J.D.,Jamieson,A.M.,Simha R.,(1988). Free Volume and Physical Aging of Poly(vinyl acetate) Studied by Positron Annihilation. Departments of Physics and Macromolecular Science, Case Western Reserve University, 2302.
- [17] Jean, Y. C.,Mallon, P.E.,Schrader, D.M., (2002). Positron and Positronium Chemistry, World Scientific, New Jersey, USA.
- [18] Yahşi, U., Tav, C.(2005) : Pozitronyum Annihilasyon Spektroskopisi Kullanılarak Makromoleküler Yapıların Nanometrik İncelenmesi Raporu, TBAG-1942 (100T052),TUBİTAK, İstanbul.
- [19] McGervey, J. D. (1983) Introduction to Modern Physics, Academic Press, Orlando, US.
- [20] Uppuluri, S., Dvornic, P.R., Tan, N.C., Hagnauer, G. (1999) : The Properties of Dendritic Polymers II: Generation Dependence of the Physical Properties of

Poly(amidoamine) Dendrimers. Army Research Laboratory Teknik Rapor, ARL-TR-1774, Adelphi, USA.

[21] Karabulut, B., Kerimoğlu, O., Uğurlu, T., (2015). Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Cilt: 5, (1), 32.

[22] Schrader, D.M., Jean, Y.C., (1988). Positron and positronium chemistry. Studies in physical and theoretical chemistry, 57, Elsevier, Amsterdam The Netherlands ; New York

EKLER

EK A PATFIT analizi için girdi dosyası

EK B Asit Sonlu PAMAM 0.5 için 10 derecedeki girdiler ile PATFIT ile analizi sonucu çıktısı

EK C RESOLUTION programı kullanılarak zaman spektrumunun elde edilen çözünürlüğü

EK D Asit Sonlu PAMAM 0.5 için 10 derecede aldığımız verilerin kanallara göre dağılımını gösteren tipik bir spektrum veri dosyası

EK E POSITRONFIT programında kaynak katkısı hesaplaması.

EK A PATFIT analizi için girdi dosyası.

POSITRONFIT DATA BLOCK: OUTPUT OPTIONS

00000

POSITRONFIT DATA BLOCK: SPECTRUM

1024

! Kanal sayısı

(8X, 8F7.0)

C:\Yahsi\PALS Results\UPUUP3.DAT ! Verilerin bulunduğu dosya

P

! Verilerin ilk satırı p ile başlıyor

POSITRONFIT DATA BLOCK: CHANNEL RANGES. TIME SCALE. TIME ZERO.

100

! Başlangıç kanalı

1000

! Bitis Kanalı

160

! Spektrumun başlangıcı

800

! Spektrumun bitisi

0.0495

! Kanal başına düşen zaman dilimi (ns)

G

! Zaman sıfır girdisinin sabit olup

olmadığı. F evet ve G hayır

164.000

! Zaman sıfır (Time zero) kanalı başlangıç
degeri

POSITRONFIT DATA BLOCK: RESOLUTION FUNCTION

1

! Çözünürlük için verilen veri adedi

0.367 0.9724

! Çözünürlük degerleri (ns)

100.0000 40.0000

! Çözünürlüğe yüzde katkıları

0.0000 -0.0430

POSITRONFIT DATA BLOCK: LIFTIMES AND INTENSITY CONSTRAINTS

3 ! Beklenen pozitron ömür sayısı

FGG ! Bunlar biliniyor mu? F evet ve G hayır.

0.1250 0.7 1.54 ! Bu ömürlerin başlangıç değerleri (ilki
sabit F verilmiş)

0

POSITRONFIT DATA BLOCK: BACKGROUND CONSTRAINTS

0

POSITRONFIT DATA BLOCK: AREA CONSTRAINTS

0

POSITRONFIT DATA BLOCK: SOURCE CORRECTION

1 ! Spektruma kaynak katkısı adedi

0.385 0.4 ! Kaynak katkılarının ömürleri (ns)

100.00 20.00 ! Yüzde düzeltme etkileri

10.00 ! Yüzde toplam etkisi

0

EK B : Asit Sonlu TREN PAMAM 0.5 için 10 derecedeki girdiler ile PATFIT ile analizi sonucu çıktısı.

POSITRONFIT/2 Ver Mar89/Jul95.JOB TIME 16:28:59 17-APR-19

L T I B Z A G

3 1 0 0 0 0 1

TIME SCALE NS/CHANNEL : .0450

AREA RANGE STARTS IN CH. 100 AND ENDS IN CH.1000

FIT RANGE STARTS IN CH. 160 AND ENDS IN CH. 800

RESOLUTION FWHM (NS) : .3670

FUNCTION INTENSITIES (%) : 100.0000

SHIFTS (NS) : .0000

INITIAL TIME-ZERO (CH.NO): 164.0000G

PARAMETERS LIFETIMES (NS) : .1250F .7000G 1.5400G

----- R E S U L T S B E F O R E S O U R C E C O R R E C T I O N ---

CONVERGENCE NOT OBTAINED AFTER 25 ITERATIONS

CHI-SQUARE = 1243.11 WITH 634 DEGREES OF FREEDOM

LIFETIMES (NS) : .1250F .4034 1.5648

INTENSITIES (%) : 70.8623 22.8693 6.2683

BACKGROUND COUNTS/CHANNEL : 28.5690

TIME-ZERO CHANNEL NUMBER : 162.2001

TOTAL-AREA FROM FIT : 9.65196E+05 FROM TABLE : 9.99261E+05

----- S O U R C E C O R R E C T I O N -----

SOURCE LIFETIMES (NS) : .3850

CORRECTION INTENSITIES (%) : 100.0000

TOTAL (%) : 10.0000

F I N A L R E S U L T S

L T I B Z A G

3 1 0 0 0 0 1

CONVERGENCE OBTAINED AFTER 5 ITERATIONS

VARIANCE OF THE FIT = 1.965 WITH STANDARD DEVIATION .056
 CHI-SQUARE = 1246.12 WITH 634 DEGREES OF FREEDOM
 SIGNIFICANCE OF IMPERFECT MODEL = 100.00 %

LIFETIMES (NS)	:	.1250	.4167	1.5684
STD DEVIATIONS	:	FIXED	.0108	.0258
INTENSITIES (%)	:	78.6157	14.4520	6.9323
STD DEVIATIONS	:	.3671	.2929	.1886
BACKGROUND COUNTS/CHANNEL	:	29.5971		
STD DEVIATIONS	:	.2562		
TIME-ZERO CHANNEL NUMBER	:	162.1967		
STD DEVIATIONS	:	.0098		
TOTAL-AREA FROM FIT	:	8.72927E+05	FROM TABLE :	9.05315E+05

P O S I T R O N F I T

Ek C. RESOLUTION kodu girdileri

RESOLUTION DATA BLOCK: OUTPUT OPTIONS

RESOLUTION DATA BLOCK: SPECTRUM

1024

(8X,8F7.0)

C:\Users\uyahsi\Desktop\PATHFIT\SIREF.dat

p

RESOLUTION DATA BLOCK: CHANNEL RANGES. TIME SCALE. TIME-ZERO.

100

1000

155

700

0.0510

160.0000

RESOLUTION DATA BLOCK: RESOLUTION FUNCTION

1

GG

0.3000 0.4500

100.0000 15.0000

FG

0.000 0.02

RESOLUTION DATA BLOCK: LIFTIMES AND INTENSITY CONSTRAINTS

2

GGG

0.125 0.5

RESOLUTION DATA BLOCK: BACKGROUND RANGE

700

1000

Ek C. RESOLUTION kodu çıktıları

R E S O L U T I O N / 2 Ver Mar89/Jul95 ... JOB TIME 12:42:07 07-MAY-19

TIME SCALE NS/CHANNEL : .0510

AREA RANGE STARTS IN CH. 100 AND ENDS IN CH.1000

FIT RANGE STARTS IN CH. 155 AND ENDS IN CH. 700

INITIAL FWHM (NS) : .3000G

RESOLUTION INTENSITIES (%) : 100.0000

FUNCTION SHIFTS (NS) : .0000F

OTHER INIT. TIME-ZERO (CH.NO): 160.0000G

PARAMETERS LIFETIMES (NS) : .1250G .5000G

BACKGROUND FIXED TO MEAN FROM CH. 700 TO CH.1000 = 65.8804

F I N A L R E S U L T S

CONVERGENCE OBTAINED AFTER 15 ITERATIONS

VARIANCE OF THE FIT = 2.185 WITH STANDARD DEVIATION .061

CHI-SQUARE = 1180.17 WITH 540 DEGREES OF FREEDOM

SIGNIFICANCE OF IMPERFECT MODEL = 100.00 %

RESOLUTION FUNCTION:

FWHM (NS) : .3581

STD DEVIATIONS : .0012

INTENSITIES (%) : 100.0000

SHIFTS (NS) : .0000

STD DEVIATIONS : FIXED

LIFETIME COMPONENTS:

L T I 2 0 0

LIFETIMES (NS) : .2175 .6909

STD DEVIATIONS : .0012 .0165

INTENSITIES (%) : 93.8378 6.1622

STD DEVIATIONS : .3107 .3107

TIME-ZERO CHANNEL NUMBER : 158.9241

STD DEVIATIONS : .0107

TOTAL-AREA FROM FIT : 9.83207E+05 FROM TABLE : 9.98524E+05

PEAK POSITION IS IN CHANNEL # 158.9241

R E S O L U T I O N

EK D. Asit Sonlu TREN PAMAM 0.5 için 10 derecede aldığımız verilerin kanallara göre dağılımını gösteren tipik bir spektrum veri dosyası. İlk sütun kanal sayısının başlangıcı ve sonraki sekiz sütun bu kanallardaki sayım sayısıdır.

Kanal No	0	1	2	3	4	5	6	7
73	0	0	0	0	0	1	11	32
81	32	31	33	27	32	36	34	26
89	44	30	39	35	43	42	30	46
97	30	54	44	39	36	44	42	40
105	43	37	34	42	50	33	44	34
113	36	40	52	48	49	46	34	45
121	47	58	62	46	54	58	62	51
129	56	75	58	70	85	73	81	114
137	82	85	110	111	119	131	180	155
145	179	169	229	255	330	478	821	1355
153	2307	4170	7292	11934	18596	27374	38472	51262
161	63541	73708	80185	82349	79585	72345	62690	51960
169	41767	32636	24767	18999	14475	11480	9288	7780
177	6687	5886	5104	4571	3960	3717	3275	3030
185	2695	2380	2241	2002	1866	1698	1543	1409
193	1343	1270	1151	1059	995	959	830	878
201	782	766	721	686	605	648	565	542
209	532	535	461	464	469	434	384	393
217	421	350	372	349	356	352	300	297
225	321	264	262	259	274	248	245	250
233	239	214	205	184	211	201	218	175
241	196	173	156	174	169	143	154	160
249	162	140	142	125	145	123	131	116
257	112	136	107	122	112	118	95	117
265	104	122	97	101	99	81	92	73
273	80	85	91	81	71	87	64	83
281	91	73	50	71	70	60	68	49
289	53	64	59	71	51	48	57	73
297	57	59	61	56	50	47	51	60
305	48	50	35	40	43	50	37	36
313	59	51	45	47	56	39	40	43
321	47	38	39	65	48	40	36	36
329	31	32	35	33	35	31	51	29

EK E POSITRONFIT programında kaynak katkısı hesaplaması.

P O S I T R O N F I T / 2 Ver Mar89/Jul95 . JOB TIME 20:05:01 06-MAY-19

p 14:50 19/Apr/19

TIME SCALE NS/CHANNEL : .0510

AREA RANGE STARTS IN CH. 120 AND ENDS IN CH.1000

FIT RANGE STARTS IN CH. 150 AND ENDS IN CH. 800

RESOLUTION FWHM (NS) : .4050

FUNCTION INTENSITIES (%) : 100.0000

SHIFTS (NS) : .0000

INITIAL TIME-ZERO (CH.NO): 160.0000G

PARAMETERS LIFETIMES (NS) : .2200F .5000G

----- R E S U L T S B E F O R E S O U R C E C O R R E C T I O N -----

CONVERGENCE OBTAINED AFTER 8 ITERATIONS

CHI-SQUARE = 4684.67 WITH 646 DEGREES OF FREEDOM

LIFETIMES (NS) : .2200F .9802

INTENSITIES (%) : 96.6428 3.3572

BACKGROUND COUNTS/CHANNEL : 64.1171

TIME-ZERO CHANNEL NUMBER : 158.9230

TOTAL-AREA FROM FIT : 9.88359E+05 FROM TABLE : 9.97047E+05

----- SOURCE CORRECTION -----

SOURCE LIFETIMES (NS) : .1200 .3400

CORRECTION INTENSITIES (%) : 35.0000 65.0000

TOTAL (%) : 10.0000

NORMAL CONTINUATION

F I N A L R E S U L T S

CONVERGENCE OBTAINED AFTER 6 ITERATIONS

VARIANCE OF THE FIT = 7.451 WITH STANDARD DEVIATION .056

CHI-SQUARE = 4813.64 WITH 646 DEGREES OF FREEDOM

SIGNIFICANCE OF IMPERFECT MODEL = 100.00 %

LIFETIMES (NS) : .2200 1.2102

STD DEVIATIONS : FIXED .0281

INTENSITIES (%) : 97.4035 2.5965

STD DEVIATIONS : .0647 .0647

BACKGROUND COUNTS/CHANNEL : 64.9034

STD DEVIATIONS : .3536

TIME-ZERO CHANNEL NUMBER : 158.9161

STD DEVIATIONS : .0058

TOTAL-AREA FROM FIT : 9.00048E+05 FROM TABLE : 9.03860E+05

P O S I T R O N F I T