

ÖZET

Asfalten süspansiyonlarını değişik sıcaklıklarda incelemek için 1.44 mT'lık zayıf manyetik alanda Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Overhauser Effect (OE) tipi Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP) kullanıldı. Çözgen ortamın çekirdek spinleri ile asfalten misellerinde bulunan çiftlenmemiş elektron spinleri arasında moleküller arası spin-spin etkileşmesi gözlenir.

Bu çalışmada 60-70 penetrasyon dereceli asfalt çimentosundan elde edilen asfalten kullanıldı. Saf çözgen ortam olarak klorobenzen (ChB) ve piridin (Pyd), karışık çözgen ortam olarak da bunların çeşitli oranlarda (%80 ChB+%20 Pyd, %60 ChB+%40 Pyd, %40 ChB+%60 Pyd, %20 ChB+%80 Pyd) karışımları kullanıldı. Her bir çözgen ortam için vakum sisteminde sabit konsantrasyonlu örnek hazırlandı ve zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde dört farklı sıcaklıkta (-10°C, 7°C, 23°C, 38°C) saturasyon deneylerine tabi tutuldu. ESR frekansına bağlı olarak tek bir çözgen ortamda EPR spektrumu elde edildi. Her bir çözgen ortam için dört farklı sıcaklıkta sinyal büyüme faktörleri hesaplandı. Tüm ortamlar için, negatif sinyal büyümelerinden dolayı, dipol-dipol etkileşmesi baskındır. Tüm sıcaklıklarda, büyüme faktörü, en zayıf elektrik dipol momente sahip olan, saf piridin çözgen ortamı için en küçük değere, saf klorobenzen çözgen ortamı için en yüksek değere ve karışık çözgen ortamları için bu sınırlar arasında kalan değerlere sahiptir.

Sıcaklığın ve çözgen ortamın sinyal büyüme faktörüne etkisi tartışıldı.

ANAHTAR KELİMELELER: Dinamik Nükleer Polarizasyon, çift rezonans, asfalten, moleküller arası spin-spin etkileşmesi

**Dynamic Nuclear Polarization in Suspensions
Consisting Pure and Mixed Chlorobenzene and Pyridine and
Asphaltene Extracted from Asphalt with Penetration Grad 60-70**

ABSTRACT

The Overhauser Effect Type Dynamic Nuclear Polarization experiments were performed to study suspensions of asphaltene in pure and mixed Chlorobenzene and Pyridine at a low magnetic field 1,44 mT and in different temperatures. Intermolecular spin-spin interaction occur between nuclear spins in the solvent medium and the unpaired electron spins in the asphaltene micelles.

The asphaltene was extracted from asphalt with penetration grad 60-70. Chlorobenzene (ChB) and pyridine (Pyd) have been used as the pure solvent medium. For the mixed solvent media, chlorobenzene and pyridine have been mixed in constant ratio. (%80 ChB+%20 Pyd, %60 ChB+%40 Pyd, %40 ChB+%60 Pyd, %20 ChB+%80 Pyd). For every solvent medium, the samples have been prepared in the same concentration in vakum and the saturation experiments were applied to the samples in four different temperatures (-10°C, 7°C, 23°C, 38°C). The electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum of the asphaltene was obtained, depending on ESR frequency for the single solvent medium. Signal enhancement factors have been calculated in four different temperatures. For all media, the dipole-dipole interactions is predominant due to the negative signal enhancement. In all temperatures, the signal enhancement factor has the smallest value for pure pyridine solvent medium which has the lowest electrical dipole moment and the highest value for pure chlorobenzene solvent medium and the values between these two limits for the mixed solvent media.

The effects of temperature and solvent medium to the signal enhancement factor have been discussed.

KEYWORDS: Dynamic Nuclear Polarization, double resonance, asphaltene, intermolecular spin-spin interaction.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	2
2.1 Manyetik Rezonans.....	2
2.2 Rezonans Koşulu.....	6
2.3 RF Alanında Soğurulan Güç.....	11
2.4 Dinamik Nükleer Polarizasyon.....	14
2.5 Sıvılarda DNP.....	16
2.5.1 Skaler Çiftlenme (Etkileşme).....	18
2.5.2 Dipol-Dipol Çiftlenmesi.....	22
2.5.3 Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1 Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi.....	28
3.2 Asfalten Süspansiyonlarında Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP).....	33
3.3 Asfaltenin Yapısı.....	34
3.4 Örneklerin Hazırlanması.....	36
3.4.1 Vakum Sistemi.....	37
3.4.2 Kullanılan Çözgenler.....	39
3.4.3 Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi.....	39
3.5 Otomatik Sıcaklık Kontrolü.....	40
3.6 Sinyal Alma Tekniği (P_o ve P_z 'nin Ölçülmesi).....	41
3.6.1 Çift Rezonans NMR Sinyalinin (P_z) Çizdirilmesi.....	41
3.6.2 Saf NMR Sinyalinin (P_o) Çizdirilmesi.....	43

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI (BULGULAR).....	44
4.1 ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (EPR Spektrumu).....	44
4.2 A_{∞} Parametresinin Elde Edilmesi (Sinyal Büyüme Faktörü).....	45
5. TARTIŞMA.....	61
5.1 Genel Gözlemler.....	61
5.1.1 EPR Spektrumu.....	61
5.1.2 Asfaltın Süspansiyonları.....	61
5.2 Çözgen Etkileri.....	62
5.3 Sıcaklık Etkisi.....	63
KAYNAKLAR.....	66
TEŞEKKÜR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER DİZİNİ

- M** : Manyetizasyon vektörü
 γ : Jiromanyetik oran
I : Çekirdek spin açısal momentum vektörü
 h : Planck sabiti
H : Manyetik alan vektörü
 μ : Manyetik moment vektörü
k : z yönündeki birim vektör
 ν : Frekans
 m_l, m_s : Çekirdek ve elektron için manyetik kuantum sayıları
 ΔE : İki enerji düzeyi arasındaki fark ($\Delta E = E_2 - E_1$)
 E : Enerji
 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$: Belirli bir enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu
 ω : Açısal frekans
 N_{m_l} : Spin sayısı
 k : Boltzmann sabiti
 T : Mutlak Sıcaklık
 t : Sıcaklık
 χ : Manyetik alınganlık (süseptibilite)
 T_1 : Spin-örgü ya da boyuna durulma zamanı
 T_2 : Spin-spin ya da enine durulma zamanı
 L : İndüktans
 η : Viskozite katsayısı
 \mathcal{H} : Etkileşme hamiltoniyeni
S : Elektron spin açısal momentum vektörü
 $J(\omega)$: Spektrum yoğunluk fonksiyonu
 $G(\tau)$: Otokorelasyon fonksiyonu
 w_i : Geçiş olasılıkları
 τ_c : Korelasyon zamanı
 P_o, P_z : Çekirdek spinleri için sırasıyla ısı denge ve dinamik polarizasyonlar
 Π_o, Π_z : Serbest elektronlar için sırasıyla ısı denge ve dinamik polarizasyonlar

- f : Kaçak faktörü
s : Doyma faktörü
 T_{10} : Saf çözgenin spin-örgü durulma zamanı
 T_1' : Çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanı
 ρ : Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi
 V_{et} : Uygulanan ESR gücü
 A_∞ : Sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü
 R^2 : Lineer regresyon katsayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	Bir topacın düşey eksen etrafındaki hareketi.....4
Şekil 2.2.	Manyetik momentlerin gelişigüzel dağılımı.....7
Şekil 2.3.	Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.....8
Şekil 2.4.	$I=1/2$ olan çekirdekler için enerji düzeyleri ($\gamma_1>0$, $E_2>E_1$ 'dir. $ \alpha\rangle$ ve $ \beta\rangle$ mümkün durumların spin ketleridir).....8
Şekil 2.5.	(a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi. (b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum.....9
Şekil 2.6.	χ' ve χ'' 'nün $T_2(\omega-\omega_0)$ 'a göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için).....12
Şekil 2.7.	İki spin sisteminde Overhauser etkisinin (OE) açıklanmasına ilişkin (a) düzeylerin enerjileri, (b) ısı dengede halinde düzeylerin nüfusları (c) ω_s frekansında ESR'nin doygun hale getirilmesiyle n_1+n_2 , n_3+n_4 'e eşit olur, fakat w_0 durulma geçişi nedeniyle (I ve S spinleri arasında zamana bağlı bir değme çiftlenmesi olduğu varsayılıyor) n_1 ile n_4 arasındaki oran 1 ve 4 düzeyleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar.....20
Şekil 2.8.	Spektrum yoğunluk fonksiyonu J'nin ya da çekirdek elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun elektron spin rezonans frekansı ω_s ya da sıcaklığın tersi $1/T$ 'ye bağlı davranışı.....27
Şekil 3.1.	Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinin blok diyagramı.....29
Şekil 3.2.	Örneğin konulduğu bobin sistemi.....30
Şekil 3.3.	(a) Rezonans eğrisi (v modu) (b) Rezonans eğrisinin türevi.....32
Şekil 3.4.	Altamirano ve ark. tarafından önerilen Maya ham petrolünden elde edilmiş Meksika kaynaklı asfalten molekülünün yapısı.....36
Şekil 3.5.	Carbognani tarafından önerilmiş Venezuela ham petrolünden elde edilmiş 510C için asfaltenin molekül yapısı...36

Şekil 3.6.	Vakum sistemi şeması.....	38
Şekil 3.7.	Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_z sinyali.....	42
Şekil 3.8.	Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_o sinyali.....	43
Şekil 4.1.	Asfalten'in saf klorobenzen (%100 ChB) çözügen ortamındaki süspansiyonundan elde edilen EPR spektrumu.....	45
Şekil 4.2.	Asfalten'in karışık çözügen ortamındaki (%40 ChB+%60 Pyd) süspansiyonunun $t=22.5^{\circ}\text{C}$ 'deki P_o saf NMR sinyalleri.....	46
Şekil 4.3.	Asfalten'in karışık çözügen ortamındaki (%40 ChB+%60 Pyd) süspansiyonunun $t=22.5^{\circ}\text{C}$ 'deki P_z çift rezonans sinyalleri.....	47
Şekil 4.4.	Asfalten'in %100 klorobenzen çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (-10°C , 7°C , 23°C , 38°C) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi.....	49
Şekil 4.5.	Asfalten'in %80 klorobenzen+%20 piridin karışık çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (-10°C , 7°C , 23°C , 38°C) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi.....	51
Şekil 4.6.	Asfalten'in %60 klorobenzen+%40 piridin karışık çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (-10°C , 7°C , 23°C , 38°C) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi.....	53
Şekil 4.7.	Asfalten'in %40 klorobenzen+%60 piridin karışık çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (-10°C , 7°C , 23°C , 38°C) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi.....	55
Şekil 4.8.	Asfalten'in %20 klorobenzen+%80 piridin karışık çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (-10°C , 7°C , 23°C , 38°C) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi.....	57
Şekil 4.9.	Asfalten'in %100 piridin çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (-10°C , 7°C , 23°C , 38°C) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi.....	59
Şekil 5.1.	Asfalten süspansiyonlarında A_{∞} parametrelerinin klorobenzen ve piridin oranına bağlılığı.....	64
Şekil 5.2.	Asfalten süspansiyonlarında A_{∞} parametrelerinin sıcaklığa bağlılığı.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Seçilen çözümlerin bazı karakteristik özellikleri.....	39
Çizelge 4.1. Asfaltin %100 ChB çözümler ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\left[\frac{P_o}{(P_z-P_o)}\right]$ değerleri.....	48
Çizelge 4.2. Asfaltin %80 ChB+%20 Pyd çözümler ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\left[\frac{P_o}{(P_z-P_o)}\right]$ değerleri.....	50
Çizelge 4.3. Asfaltin %60 ChB+%40 Pyd çözümler ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\left[\frac{P_o}{(P_z-P_o)}\right]$ değerleri.....	52
Çizelge 4.4. Asfaltin %40 ChB+%60 Pyd çözümler ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\left[\frac{P_o}{(P_z-P_o)}\right]$ değerleri.....	54
Çizelge 4.5. Asfaltin %20 ChB+%80 Pyd çözümler ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\left[\frac{P_o}{(P_z-P_o)}\right]$ değerleri.....	56
Çizelge 4.6. Asfaltin %100 Pyd çözümler ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\left[\frac{P_o}{(P_z-P_o)}\right]$ değerleri.....	58
Çizelge 4.7. Asfaltin süspansiyonlarında dört farklı sıcaklıkta elde edilmiş A_∞ parametreleri.....	60

1. GİRİŞ

Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP) olayı; eş zamanlı olarak bir maddenin etkileştiği paramanyetik maddenin Elektron Spin Rezonansının (ESR) uyarıldığı anda Nükleer Manyetik Rezonansının (NMR) gözlemlendiği bir çift manyetik rezonans tekniğidir. Çekirdek-elektron çift rezonansı ya da çekirdek-elektron Overhauser etkisi ifadeleri aynı anlamda kullanılmaktadır. Çekirdek spinleri çözücü molekülüne elektron spinleri paramanyetik madde molekülüne aittir. Eğer paramanyetik maddenin ESR'si uyarılırsa, çözgen ortamın NMR spektrum çizgilerinde önemli değişiklikler oluşur. NMR sinyali büyüyebilir ya da terslenerek büyüyebilir (pozitif ya da negatif DNP). Bu durum, çekirdek ve elektron arasındaki etkileşmenin baskın türüne bağlıdır (dipolar veya skaler). Deneysel olarak, Boltzmann denge dağılımı çok güçlü bir polarizasyona karşılık gelen dinamik dağılıma dönüşür. Çekirdek spinlerinin enerji düzeylerine dağılımının bu değişimi NMR rezonans sinyallerinin değişimine sebep olur. Büyüyen NMR sinyallerinin işareti, şiddeti ve yapısı çekirdek elektron etkileşmesi ve durulma hakkında bilgi verir.

DNP kuramsal olarak 1953'te Overhauser ve 1955'te Abragam ile başladı. Carver ve Slichter ile Abragam ve arkadaşları deneysel olarak devam ettiler.

DNP'de moleküler hareketin karakteristikleri, kompleksleşmeye doğru eğilim de dahil olmak üzere moleküller arası etkileşmeler ve ince yapı çiftlenmesi, tüm gözlenen olayların kimyasal yapıya bağlılığı zayıf alan ölçümleriyle ve polarizasyonun frekans (ya da manyetik alan) ve sıcaklık bağımlılığı çalışmaları ile elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan materyal, bir kolloidal sistem olan ve çoğu kez paramanyetik kısımları kendinde varolan asfalt ve asfaltendir. Gutowsky ve ark. (1958) tarafından asfalt örnekleri üzerinde gerçekleştirilen ESR deneyleri, bu örneklerin kuvvetli ESR sinyali verdiklerini ve paramanyetizmanın büyük ölçüde serbest radikallerden ileri geldiğini göstermiştir. Serbest radikal, asfaltten parçacıklarının (misel) yoğun aromatik yapısındaki tamamlanmamış karbon bağları nedeniyle meydana gelir. Yani çiftlenmemiş elektronlar tamamlanmamış karbon bağları üzerinde delokalize olmuşlardır. Asfalt örneklerinden elde edilen

rezonans sinyal şekli örnekteki spin yoğunluğuna, H/C oranına, karbonlaşma sıcaklığına ve oksijenin varlığına oldukça duyarlıdır. Bu değişkenler asfaltların oluşum koşullarına ve yerel özelliklerine bağlı olduğundan ayrı yerlerden alınan asfalt örneklerinin farklı sonuçlar vermesini beklemek doğaldır.

Farklı bölgelerden elde edilen asfalt ve asfaltten serbest radikal olarak kullanarak, zayıf alan çift rezonans NMR spektrometreleri ile protonlarda (^1H çekirdeği) DNP çalışmaları Poindexter (1965, 1972), Gülsün ve Yalçiner (1980), Gülsün (1981), Yalçiner (1981), Yalçiner ve ark. (1996) tarafından yapılmıştır.

Asfalt süspansiyonlarında DNP, ilk olarak Poindexter (1959) tarafından 1,86 mT'lık sabit manyetik alanda ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarda gerçekleştirilmiş ve asfalt süspansiyonlarının DNP çalışmaları için uygun olduğu, proton durulma hızlarının konsantrasyona çizgisel bağlı olduğu ve dipolar çekirdek-elektron etkileşmesinin baskın olduğu belirtilmiştir. Ayrıca belirli bir asfalt konsantrasyonu için sinyal büyümesinin radyo frekans alanının frekansına göre, ESR absorpsiyon çizgisine benzeyen bir eğri verdiği belirtilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, 60-70 penetrasyon dereceli asfalt çimentosundan elde edilmiş asfalttenin iki farklı saf ve bunların çeşitli oranlarda karışımı ile oluşturulan karışık çözügen ortamlarda hazırlanan süspansiyonlarında, çözügen ortamındaki proton spinlerinin asfaltten serbest radikalleri ile zayıf manyetik alanda etkileşmelerine sıcaklık değişiminin etkisini, DNP tekniği kullanılarak incelemektir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Manyetik Rezonans

Bir atomda her bir elektron, spin ve yörünge hareketi olmak üzere iki dönüş hareketine sahiptir. Spin ve yörünge hareketinden doğan açısal momentumlara birer manyetik moment karşı gelir.

Bütün atom çekirdekleri protonlar ve nötronlardan oluşmuştur. Protonlar pozitif yüklü parçacıklardır. Oysa nötronlar yaklaşık olarak protonlarla aynı kütleyle sahip olmalarına rağmen, herhangi bir elektriksel yüke sahip değildir. En küçük çekirdek, tek bir protona sahip olan hidrojendir. Hem

protonlar hem de nötronlar, spin veya açısal momentum olarak adlandırılan bir özelliğe sahiptir. Bu kuantum fiziğine ait gizemli bir özellik olmasına rağmen, spin dünyanın kendi eksenini etrafında dönmesine benzer şekilde gerçek bir fiziksel dönme gibi düşünülebilir.

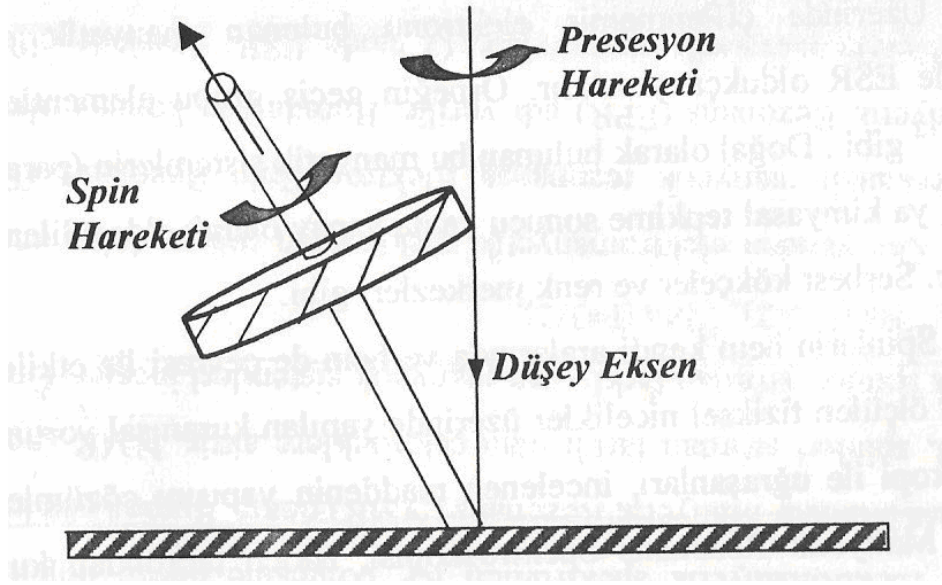
Proton, spine ek olarak mıknatıs gibi davranış gösteren bir manyetik momente de sahiptir. Protona küçük bir mıknatıs olarak bakılabilmesinin sebepleri şöyle sıralanabilir: (1) Protonun bir elektrik yüküne sahip olması, ve (2) Protonun kendi eksenini etrafında dönmesi ile yaptığı spin adı verilen hareketi. Elektrikle yüklü hareket eden maddeyi bir manyetik alan sarar ve hareket bir spin hareketi olduğunda madde bir manyetik dipol olarak ifade edilir. Kısaca proton bir manyetik dipol olmaktadır. Böylece protonun manyetik alanı, kuzey ve güney kutuplu küçük bir çubuk mıknatısa benzer biçimde bir konfigürasyona sahip olacaktır.

Bir manyetik dipol sadece bir manyetik alan üretmekle kalmayıp, diğer kaynaklardan ileri gelen herhangi bir manyetik alana karşı da duyarlılık gösterir.

Bir proton topluluğunun manyetik momenti, her bir protonun manyetik momentlerinin vektörel toplamı olarak ifade edilir (Smith ve Ronallo 1989).

Çekirdek, dönen yüklü bir cisimdir ve dolayısıyla manyetik momenti vardır. Organik kimyada özel önemi olan birçok çekirdeğin nükleer spin değeri $\frac{1}{2}$ 'dir. Spini $\frac{1}{2}$ olan çekirdekleri, klasik olarak üzerinde düzgün yük dağılımı bulunan ve topaç gibi dönen küresel cisimler olarak kabul edebiliriz. Nasıl ki dönen bir topacın dönme eksenini düşey doğrultusundan ayırıldığı zaman topaç düşey doğrultu etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönme hareketini (presesyon) sürdürmeye çalışıyorsa bir $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$ manyetik alanı içine yerleşmiş makroskobik bir örnekteki çekirdeklere karşı gelen \mathbf{M} toplam mıknatıslanma vektörü de z ekseninden ayırıldığı zaman bu eksen etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönmesine devam eder. \mathbf{M} mıknatıslanma vektörünün yaptığı bu harekete Larmor presesyon hareketi denir. Bu hareket Şekil 2.1.'de verilen bir topacın hareketine benzer. Dönen bu çekirdekler, dönen yüklere sahiptir ve dönen bu yükler bir manyetik alan meydana getirir; dolayısıyla çekirdeğin bir manyetik momenti vardır. Bu çekirdeklerin $\frac{1}{2}$ spinine sahip olmasının anlamı, bir

deneme yükü yaklaştığı zaman, yaklaşma doğrultusuna bağlı olmayan bir elektrostatik alanın etkisinde kalması ve dönmeyen çekirdeklerde olduğu gibi elektrik kuadropol momentin yine sıfır olmasıdır. Spini $\frac{1}{2}$ olan çekirdekler arasında ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P vardır, bu çekirdekler nükleer rezonans deneylerinde özellikle kolaylık sağlar.



Şekil 2.1. Bir topacın düşey eksen etrafındaki hareketi

Açısal momentuma ve manyetik momente sahip sistemlerde görülen manyetik rezonans, manyetik sistem üzerine uygulanan manyetik alan ile, sistemin sıfırdan farklı manyetik momentinin etkileşmesinden doğan fiziksel olayları inceler. Burada rezonans sözcüğü bir dış etkenin manyetik sistemin doğal frekansı ile uyumunu belirtmek için kullanılmaktadır. Sözü edilen doğal frekans, dış manyetik alan içindeki manyetik momentlerin Larmor presesyon frekansı ile uyum içinde olan radyo frekans (RF) ya da mikro dalga (MD) frekansıdır.

Rezonans yönteminin üstünlüğü, ilgilenilen örnekte bütünüle karşılaştırıldığında çok zayıf olabilen bir katkıyı seçip ayırmayı mümkün kılmasıdır. En ilgi çeken örnek ise temel elektronik ferromanyetizmasına karşın, demirin zayıf paramanyetizmasının gözlenmesidir.

Elektromanyetik spektrumun RF bölgesine düşen doğal frekanslı manyetik rezonansa Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) denir. Burada söz konusu olan manyetik moment, spinleri sıfırdan farklı olan çekirdeklere aittir. NMR spektroskopisi yalnızca çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan manyetik sistemleri inceler. Örneğin ^1H ($I=1/2$), ^{19}F ($I=1/2$), ^{23}Na ($I=3/2$), ^{55}Mn ($I=3/2$).

Öte yandan elektromanyetik spektrumun mikro dalga enerji bölgesine düşen doğal frekanslı manyetik rezonansa Elektron Spin Rezonans (ESR) yada Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) adı verilir. Burada söz konusu olan manyetik moment ise elektronun manyetik momentidir. O halde ESR, üzerinde çiftlenmemiş elektronu bulunan manyetik sistemleri inceler.

Üzerinde çiftlenmemiş elektronu bulunan manyetik sistemlerin bolluğu nedeniyle ESR oldukça şanslıdır. Örneğin geçiş grubu elementlerinden Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ti^{+3} , Co^{+2} gibi. Doğal olarak bulunan bu manyetik sistemlerin (paramanyetik iyonların) yanında, ya kimyasal tepkime sonucu ya da yapay olarak elde edilen manyetik sistemler de vardır. Serbest kökçeler ve renk merkezleri gibi.

Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üzerinde yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürmüştür. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir (Apaydın 1983). Gerçekte NMR Spektroskopisinin çok karmaşık yapısal özelliklerini incelemedeki başarısı, biyolojik sistemlerin incelenmesine yansımıştır. Bunun sonucunda, artık günümüzde manyetik rezonans tıpta tanı amacıyla kullanılan vazgeçilmez yöntemlerden biridir ve geniş bir alanda devamlı olarak gelişimini sürdürmektedir.

2.2 Rezonans Koşulu

Atom çekirdeklerinin çoğunun, bir mekanik dönme impulsuna bağlı olan manyetik momentleri vardır (Yalçiner 1970). γ_1 jromanyetik oran olmak üzere,

$$|\text{Manyetik moment}| = \gamma_1 \cdot |\text{Mekanik dönme impulsu}| \quad (2.1)$$

yazılabilir. Kuantum mekaniğine göre spin durumları kuantumludur ve dönme impulsunun büyüklüğü için şu eşitlik geçerlidir:

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I \cdot (I + 1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2.2)$$

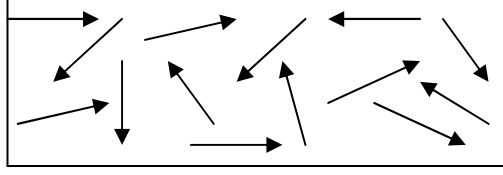
Burada I yarım ya da tam sayı olabilen “çekirdek dönme impulsu kuantum sayısı”dır, ancak, “çekirdek spin açısız momentum kuantum sayısı” ya da “çekirdek spini” adını alır ve h Planck sabitidir.

Manyetik momenti μ olan bir sistem üzerine \mathbf{H} manyetik alanı uygulanırsa manyetik moment vektörü manyetik alana göre belirli yönelmeler kazanır. Örneğin, spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan bir sistem düşünülürse manyetik momentler aralarında ΔE kadar bir enerji farkı olacak şekilde iki ayrı yönelme kazanırlar. Eğer sistem üzerine ΔE enerji farkına eşit olacak şekilde bir RF ya da bir MD enerjisi uygulanırsa, sistem dış etkenden net bir enerji soğurur. İşte net enerji soğurmasını yaratan ve,

$$h\nu = \Delta E \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilen koşula manyetik rezonansa rezonans koşulu denir.

Genelde sıfırdan farklı bir spine sahip çekirdeklerden oluşan makroskobik bir sistemde manyetik momentler gelişigüzel bir yönelme içindedirler (Şekil 2.2.). Ancak bu tip çekirdekler bir dış manyetik alan içine konulduğu zaman manyetik momentler, manyetik alan çizgileri boyunca bir yönelme kazanırlar.



Şekil 2.2. Manyetik momentlerin gelişigüzel dağılımı

μ manyetik moment vektörü, bir sabit $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$ manyetik alanı içinde bulunduğu Larmor presesyonu yapacaktır ve bir potansiyel enerjiye sahip olacaktır (Şekil 2.3.). Bu enerji şu şekilde ifade edilir:

$$E = - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = - \mu_z \cdot H_0 \quad (2.4)$$

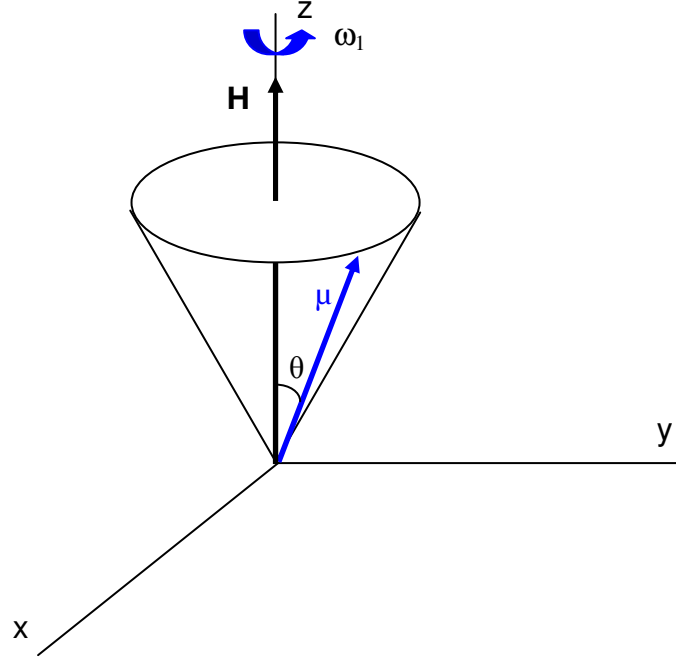
Manyetik momentin alan doğrultusundaki bileşeni ise

$$\mu_z = \mu \cdot \cos\theta = \gamma_I \cdot I \cdot \cos\theta = \gamma_I \cdot m_I \cdot \hbar \quad (2.5)$$

dır. Burada θ , $\boldsymbol{\mu}$ ile \mathbf{H} arasındaki açıdır. Kuantum mekaniğine göre, θ öyle değerler alabilir ki, alan yönündeki çekirdek spini bileşenleri $m_I \hbar$ değerini alırlar. m_I , mümkün $2I+1$ değer alabilir ($m_I = -I, -I+1, \dots, I$). Bu durumda manyetik yönelme enerjileri için de (2.4) eşitliği kullanılarak

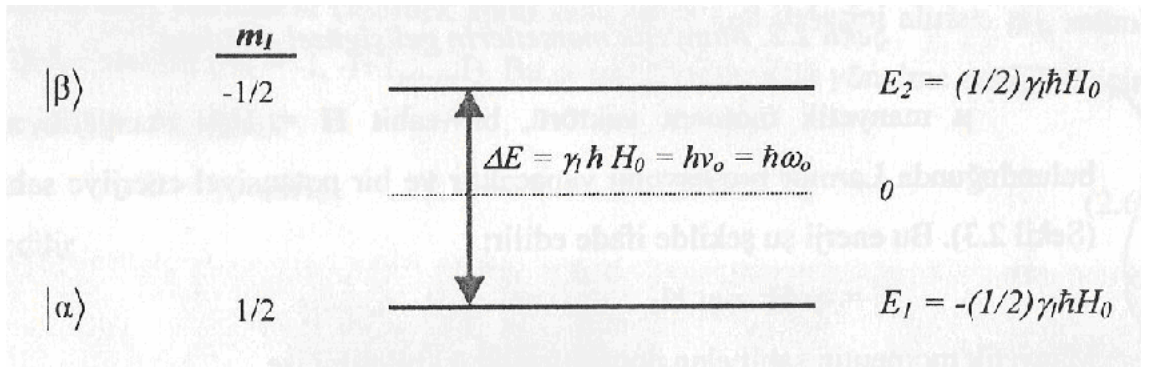
$$E = - \gamma_I \cdot m_I \cdot \hbar \cdot H_0 \quad (2.6)$$

elde edilir.



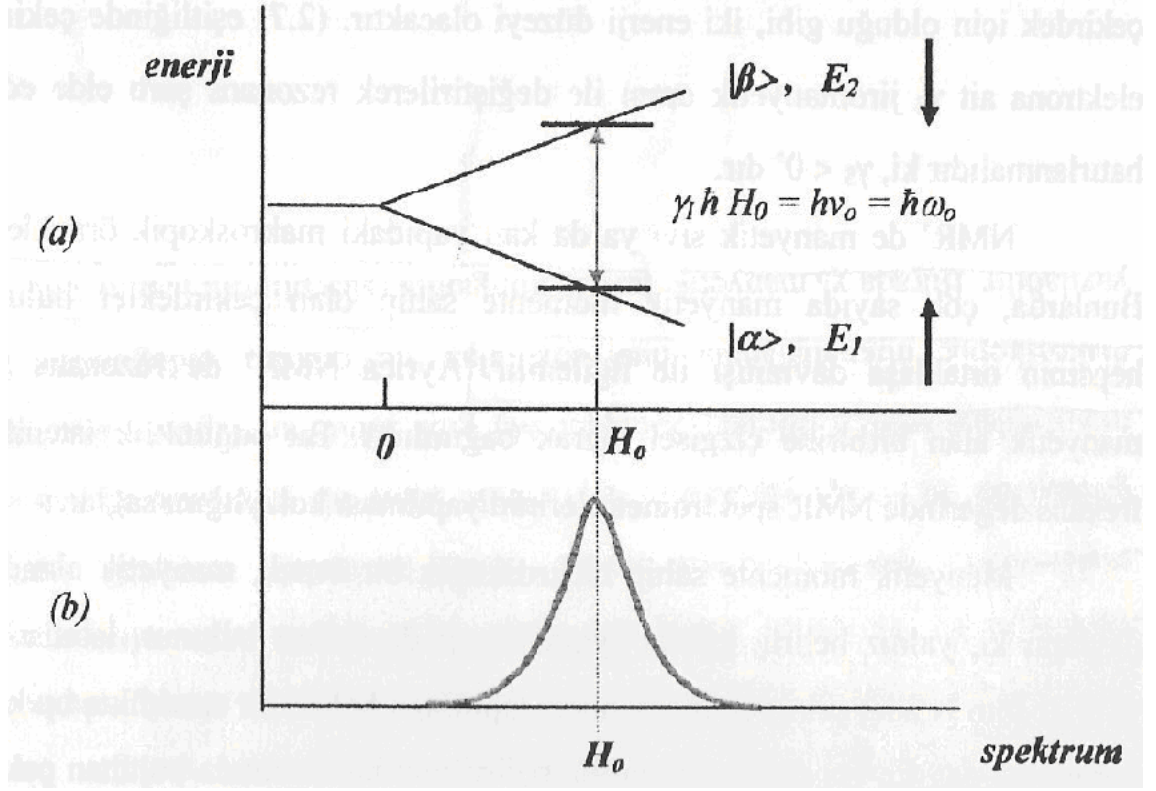
Şekil 2.3. Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi

Spini $1/2$ olan bir çekirdek için, $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$ sabit manyetik alanında m_I 'nin alabileceği değerler $\pm 1/2$ 'dir. Dolayısıyla Şekil 2.4'de gösterilen mümkün iki Zeeman enerji düzeyi olacaktır. Örnek olarak proton gibi çekirdekler ele alınırsa, bu iki yönelme arasındaki nüfus farkının toplam nüfusa oranı, manyetik alanla aynı yönde olanların sayısının daha fazla olması nedeniyle, yaklaşık olarak 10^{-6} 'dır. E_1 enerji düzeyindeki spinlerin sayısı E_2 enerji düzeyindeki sayıdan biraz daha fazladır (Boltzmann dağılımı)



Şekil 2.4. $I=1/2$ olan çekirdekler için enerji düzeyleri ($\gamma > 0$, $E_2 > E_1$ 'dir. $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ mümkün durumların spin kettleridir)

Bu iki enerji düzeyi arasındaki fark, sabit manyetik alan şiddeti ile doğru orantılıdır (Şekil 2.5_a, Şekil 2.5_b).



Şekil 2.5. (a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi.
(b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum

İki enerji düzeyi arasındaki spin geçişlerini sağlamak için, sistem üzerine, sabit $H_0 \mathbf{k}$ alanına dik olan (x-y) düzlemi içinde dönen bir manyetik alan uygulanmalıdır. Pratikte böyle bir alan, çekirdekleri içeren örnek üzerine sarılan ve bir RF kaynağı ile beslenen birkaç sarımlı bobinin oluşturduğu çizgisel kutuplanmış alanın iki dönel bileşeninden biridir. Bu alana RF alanı denir. RF alanının ω frekansının Bohr rezonans koşulunu sağlaması halinde $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine geçişler olacaktır.

$$\omega_0 = \gamma_1 H_0 \quad (2.7)$$

Bu iki enerji düzeyindeki spinlerin sayıları Boltzmann dağılımına uyar. Buna göre, $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spinlerin sayısı $|\beta\rangle$ düzeyindeki spinlerin sayısından fazla olduğundan RF alanından enerji soğurması gerçekleşebilir.

Rezonans koşulu, manyetik alan ile dış etkenin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeni ile pratikte ya manyetik alan değişmez alınarak, frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir ya da frekans değişmez alınarak, manyetik alan rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir.

Elektron spini için de $S=1/2$ olduğundan, çiftlenmemiş elektronu olan bir sistem (paramanyetik sistem) üzerine sabit manyetik alan uygulandığında, $1/2$ spinli çekirdek için olduğu gibi, iki enerji düzeyi olacaktır. (2.7) eşitliğinde çekirdeğe ait γ_I , elektrona ait γ_S jromanyetik oranı ile değiştirilerek rezonans şartı elde edilir. Ancak hatırlanmalıdır ki, $\gamma_S < 0$ 'dir.

NMR'de manyetik sıvı ya da katı yapıdaki makroskopik örnekler kullanılır. Bunlarda, çok sayıda manyetik momente sahip olan çekirdekler bulunduğu için, hepsinin ortaklaşa davranışı ile ilgilenilir. Ayrıca NMR'de rezonans frekansı ile manyetik alan birbirine çizgisel olarak bağımlıdır. Bu bağımlılık istenilen alan ve frekans değerinde NMR spektrometrelerinin yapılması kolaylığını sağlar.

Manyetik momente sahip makroskopik bir örnek, manyetik alanda o şekilde davranır ki, yalnız belirli, kurala uygun enerji durumları bulunur. İstatistik mekaniğe göre de tüm N adet çekirdek momentleri topluluğu belirli bir sıcaklıkta bu kurala uygun durumlara dağılır. Bu durumda m_I ile belirtilmiş bir durumda bulunan çekirdek sayısı için, T mutlak sıcaklık ve k Boltzmann sabiti olmak üzere,

$$N_{m_I} \propto \exp(-E_{m_I}/kT) \quad (2.8)$$

yazılabilir.

Isıl denge ya da Boltzmann dağılımının varlığı bir "çekirdek paramanyetizması" ile eş anlamlıdır. Isıl dengede, manyetik alan içinde bulunan spinler topluluğunun, alt enerji düzeyinde daha fazla sayıda spin olması nedeniyle bir makroskopik mıknatıslanması vardır. Birim hacimdeki manyetik

moment \mathbf{M} ile gösterilirse $\mathbf{M}=\Sigma\mu$ yazılabilir. z-yönünde sabit bir manyetik alanda makroskopik mıknatıslanmanın z bileşeni zamanla M_0 gibi sabit bir değere ulaşır. Genel olarak makroskopik mıknatıslanma manyetik alan ile orantılı olduğundan $M_0=\chi_0 H_0$ yazılabilir. Burada χ_0 manyetik durgun alınganlık (süseptibilite) adını alır.

2.3 RF Alanında Soğurulan Güç

Gerçekte çizgisel polarize $H_x=2H_1\cos\omega t$ alanı tarafından oluşturulan H_1 genlikli dönen alanın saat yönünde dönen bileşeninin, daha önce de belirtildiği gibi, önemsiz bir etkisi olduğu varsayalım (Abragam 1961).

Spin sisteminde soğurulan RF gücü şudur:

$$\bar{P} = -\overline{\mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{H}}{dt}} = -\overline{M_x \cdot \frac{dH_x}{dt}} \quad (2.9)$$

Eğer spin sisteminin $2H_1\cos\omega t$ R.F. uyarması yeterince küçükse, spin sisteminin $M_x(t)$ cevabı bununla orantılı varsayılabilir ve

$$M_x(t) = 2H_1 \{ \chi'(\omega) \cos\omega t + \chi''(\omega) \sin\omega t \} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir ki, burada $\chi'(\omega)$ ve $\chi''(\omega)$, H_1 'den bağımsız $\chi = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ RF alınganlığının gerçel ve sanal kısımlarıdır. Burada,

$$H_x(t) = 2H_1 \Re \{ e^{i\omega t} \} \quad (2.11)$$

$$M_x(t) = 2H_1 \Re \{ \chi e^{i\omega t} \} \quad (2.12)$$

eşitlikleri ile tanımlanmıştır. Bu eşitlikler (2.9) ifadesinde yerine konulursa,

$$\bar{P} = 2H_1^2 \omega \chi''(\omega) \quad (2.13)$$

bulunur. Öyleyse soğurulan gücün $\chi''(\omega)$ ile orantılı olduğu söylenebilir.

M mıknatıslanmasının x bileşeni M_x , Bloch denklemlerinin çözümünden (Abragam, 1961) bilinen

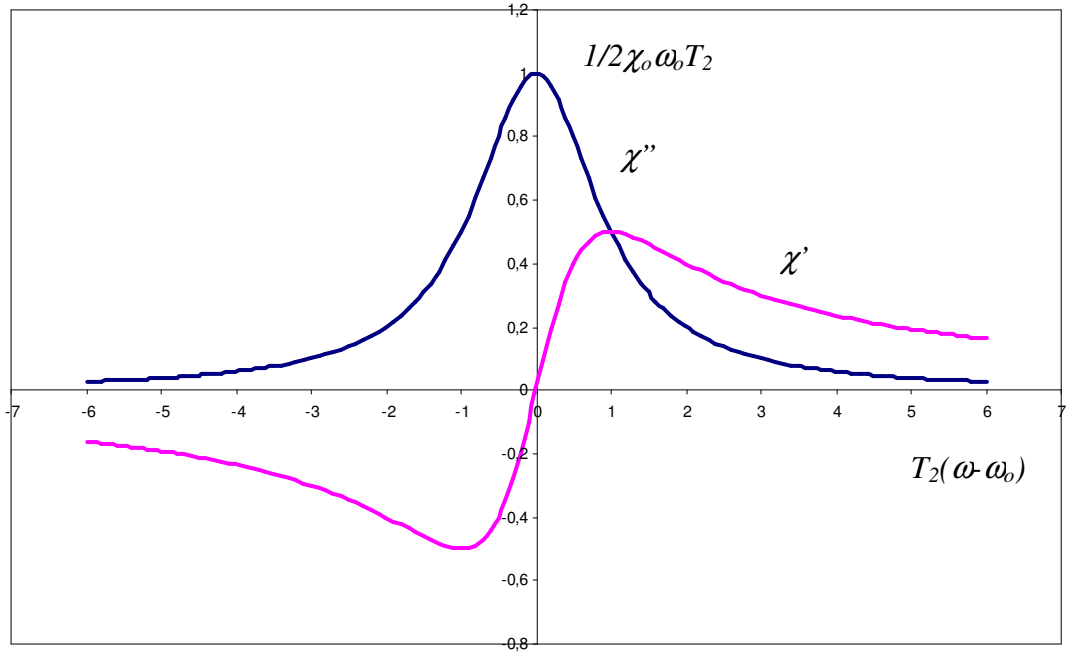
$$M_x = \frac{\Delta\omega \gamma H_1 T_2^2 \cos\omega t - \gamma H_1 T_2 \sin\omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.14)$$

eşitliğiyle verilebilir. Bu ifadede M_0 yerine $\chi_0 H_0$ konularak $\chi'(\omega)$ ve $\chi''(\omega)$ için

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{T_2(\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.15)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.16)$$

bağıntıları elde edilir. Burada χ'' soğurma alınganlığı, χ' de dağılma (dispersiyon) alınganlığıdır. Böylece karmaşık alınganlığın (χ), gerçel ve sanal kısımları bulunmuş olur. Bunlara “Bloch Alınganlıkları” da denir. Şekil (2.6)’da $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için adı geçen alınganlıkların $T_2(\omega - \omega_0)$ ’ın fonksiyonu olarak değişimi görülmektedir.



Şekil 2.6. χ' ve χ'' 'nin $T_2(\omega - \omega_0)$ 'a göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için)

$\omega = \omega_0$, yani rezonans durumunda $\chi' = 0$ olmasına karşın χ'' en büyük değerine ulaşır. χ'' enerji soğurmasına karşı gelir ve frekansla değişimi soğurma eğrisini oluşturur.

Gerçekte χ alınganlığı bir tensördür. Burada x-doğrultusunda uygulanan RF alanının x-doğrultusunda oluşturduğu miknatıslanmadan yola çıkılmıştır. Yani, burada kullanılan χ , aslında tensörün χ_{xx} bileşenidir.

Eğer, indüktansı L_0 olan bir bobin, manyetik durgun alınganlığı χ_0 olan bir maddeyle doldurulursa akı, aynı akım için $1+4\pi\chi_0$ çarpanı kadar arttığında indüktans $L_0(1+4\pi\chi_0)$ 'a yükselir (Slichter 1978). Benzer şekilde karmaşık alınganlık bir akı değişikliği oluşturur. Dolayısıyla ω frekansında indüktansın yeni bir L değerine,

$$L = L_0 [1 + 4\pi \chi(\omega)], \quad (2.17)$$

değiştirdiği kolayca görülebilir. Pratikte örnek, bobinin içini tamamen dolduramaz, doldurma çarpanı η tanımlanmalıdır. η 'nin hesaplanması, değişen alanın uzaysal değişimi üzerine bilgilere dayanır. O zaman (2.17) eşitliği, $L = L_0 [1 + 4\pi \eta \chi(\omega)]$ olur.

İçinde örnek bulunmayan bobinin direnci R_0 ile gösterilirse bobin empedansı

$$\begin{aligned} Z &= iL_0\omega [1 + 4\pi\eta\chi'(\omega) - i4\pi\eta\chi''(\omega)] + R_0 \\ &= i\omega \underbrace{L_0 [1 + 4\pi\eta\chi'(\omega)]}_{L'} + \underbrace{L_0\omega 4\pi\eta\chi''(\omega)}_R + R_0 \\ &= R' + i\omega L' \end{aligned} \quad (2.18)$$

olur. Bundan ötürü alınganlığın gerçel kısmı $\chi'(\omega)$, indüktif reaktansı değiştirir. Oysa sanal kısmı $\chi''(\omega)$, direnci değiştirir. Dirençteki kesirsel değişim $\Delta R/R_0$

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{L_0 \omega}{R_0} 4\pi \eta \chi''(\omega) = 4\pi \eta \chi''(\omega) \cdot Q \quad (2.19)$$

olur. Burada Q kalite çarpanıdır ve radyo frekansında çalışan bobinler için 50 ile 100 arasında veya mikrodalga oyukları için 1000 ile 10000 arasındadır.

Düzgün manyetik alanın V hacmini kapladığı varsayılırsa, tepe değeri I_0 olan alternatif akımın oluşturduğu saklı enerjinin tepe değeri

$$\frac{1}{2} L_0 I_0^2 = \frac{1}{2\pi} H_1^2 V \quad (2.20)$$

dir. Çekirdeklerde harcanan ortalama güç \bar{P} ,

$$\bar{P} = 2\omega H_1^2 \chi''(\omega) V \quad (2.21)$$

olarak ifade edilir. Bu ifade, soğurulan güç, $\chi''(\omega)$ ve alternatif alanın şiddeti arasında bir bağıntı sağlar.

2.4 Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)

Birbirleriyle zayıf etkileşen **I** ve **S** gibi iki tip spinden oluşan bir sistem, $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$ sabit manyetik alanına konulduğunda, spin tiplerinden birinin manyetik rezonans spektrumu, diğer tip spinin rezonansı da aynı anda uyarılınca değişir. Örneğin sistemde n tane çekirdek spini (I, γ_I), N tane de serbest elektron spini (S, γ_S) bulunsun. I'nın enerji düzeylerinin polarizasyonu, eğer S'nin Zeeman düzeylerinin dengedeki spin sayılarının farkı $-\nu_S$ frekanslı bir r.f alanı uygulanarak- doyuma götürülürse, değişecektir. Başka bir deyişle, bir maddenin etkileştiği paramanyetik maddeye ESR uygulanırken aynı anda NMR gözlenirse, NMR sinyali değişecektir. Buna "Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)" adı verilir. DNP, **I** ve **S** spinlerinin her ikisini de içine alan durulma mekanizmalarından doğar. Çekirdek ve elektron spinleri arasında öyle bir çok

katlı etkileşme bulunur ki, bir çekirdek spininin terslenmesi, durulma nedeniyle eş zamanlı bir elektron spininin terslenmesine bağlıdır.

Yukarıda bahsedilen örnekte inceleme ilk defa Overhauser (1953) tarafından metaller için bulundu. Bu yüzden bu olay “Çekirdek –Elektron Çift Rezonansı” ya da “Çekirdek-Elektron Overhauser Etkisi (OE)” olarak da bilinmektedir. Yalçiner (1970)’in bildirdiğine göre bu etki, 1955’te Abragam ve Solomon tarafından da kullanıldı ve daha sonra protonlarda, flüorda ve başka çekirdeklerde, özellikle Müller-Warmuth, Poindexter, Richards, Yalçiner ve onların çalışma arkadaşları tarafından incelendi. Ayrıca yukarıda sözü edilenin dışında farklı iki tip çekirdek arasında da aynı olay ortaya çıkabilir. Örneğin, DNP, HF molekülündeki ^{19}F çekirdekleri ile protonlar arasında da gözlenmiştir.

DNP etkileri, **I**’ların çekirdek spini ve **S**’lerin de elektron spinleri olması halinde çok daha kolaylıkla gözlenebilir. Çünkü jromanyetik oranları arasında büyük fark vardır ($|\gamma_I| \ll |\gamma_S|$). Burada DNP, $I=S=1/2$ olan çekirdek ve elektron spinleri için ele alınacaktır. Diğer çekirdek sistemleri, daha derin bir görüş vermeksizin daha karmaşık notasyona gerek gösterir. Öte yandan $I \geq 1$ olan çekirdek spinleri, kuadrapol etkileşmelerinden dolayı DNP için daha az uygundur.

Spinler arasındaki zayıf etkileşmelerden ötürü her iki spinin aynı anda yönelme değiştirmesine yol açabilecek durulma süreçleri doğar. Yani, durulma süreçlerinden dolayı, **S** spininde herhangi bir yolla, örneğin **S** spinlerini uyararak, oluşturulan yönelme değişimi oluşturacaktır. Başlangıçta, yani ısı dengede durumunda, **S** ve **I** spinlerinin her ikisinde de üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine ve alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçen spin sayıları eşittir.

Şimdi **S** spinlerini uygun bir rezonans frekansı ile uyararak alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçişin ters yönde geçişten daha fazla olduğu bir durum yaratılmış olsun. Başka bir deyişle, **S** spinleri üzerine yeter derecede büyük bir H_1 alanı uygulanarak **S** spinlerinin neden olduğu elektron rezonansında doyma durumu elde edilsin. Bu durumda **S** spinlerinin sözü edilen enerji düzeylerindeki sayıları değişmiştir. Üst enerji düzeyindeki spin sayısı, alt enerji düzeyindeki spin sayısına eşit bir duruma gelmiştir. O halde kararlı denge

durumunda, üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçiş daha fazla olacaktır. Böylece **S** spinlerindeki durumun tersine **I** spinlerinde alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçiş daha fazla olacaktır (Apaydın 1996).

Sonuç olarak **S** spinlerinin neden olduğu elektron rezonansını doyum durumuna getirmekle, **I** spinlerinin denge durumundaki yönelmelerinde bir sapma oluşturulur, yani DNP doğar.

2.5 Sıvılarda DNP

DNP için gerek şart; örgünün, spin sistemi ile $\hbar(\omega_s \pm \omega_I)$ enerji kuantumlarını alıp verme yeteneğinde olmasıdır. Metallerle ilgili çalışmalarda gerekli serbestlik derecesi iletim elektronlarının ötelenme enerjileri ile sağlanmıştır. Sıvılarda bu serbestlik dereceleri çoğunlukla moleküler hareketler ve değiş-tokuş enerjileri ile sağlanır. Çiftlenmemiş elektronlar taşıyan serbest radikaller DNP araştırmaları için uygun sistemlerdir. Buna karşılık, paramanyetik geçiş metali iyonları bu iş için daha az uygundur. Çünkü bunların elektronik Zeeman enerji seviyelerini doyuma götürmek daha zordur ve ayrıca bu iyonları elde etmek için kullanılan polar çözümler, MD bölgesindeki kayıplardan ötürü güçlülere sebep olurlar (Hausser ve Stehlik 1968).

Bu zamana kadar olan araştırmalardan, DNP'ye konu olan **I** çekirdek spininin radikal çekirdeklerinin, çözümler çekirdeklerinin ya da diğer çözümler diyamanyetik molekül çekirdeklerinin spinleri olabileceği görülmüştür. Paramanyetik sıvılarda DNP ile çalışmanın iki tür yararı vardır. Birincisi, duyarlık nedeniyle gözlenmesi oldukça zor olan çekirdek polarizasyonunun DNP yardımıyla büyütülerek gözlenmesidir. İkincisi de çiftlenmemiş elektronlarla çekirdekler arasındaki etkileşmelerin türü ve büyüklüğü, moleküler hareketin zaman sabitleri, elektron değiş-tokuşu ve durulma hızları hakkında bilgi vermesidir. Örneğin, diyamanyetik sıvılardaki durulma zamanları, küçük bir miktar çözümler ilave edildiğinde dikkate değer bir şekilde etkilenir. Üzerinde çalışılan çekirdek spini ile çözümler maddedeki çiftlenmemiş elektron spini arasındaki etkileşmelerin detaylı incelenmesi, çekirdek manyetik çiftlenmeleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir. Rastgele hızlı moleküler hareket, zamana

bağlı olan çekirdek-elektron etkileşmesini ve durulma zamanı süresince birçok kez çözen moleküllerinin bir radikal yakınında olmasını sağlar. Bundan başka, çoğu deneyde radikal konsantrasyonunun düşük olmasına rağmen çözenin herhangi bir çekirdeğinin çiftlenmemiş elektron ile sürekli olarak etkileşmede olacağı göz önüne alınabilir.

Sıvılarda DNP ile moleküler hareketin karakteristikleri, kompleksleşmeye doğru eğilim de dahil olmak üzere moleküller arası etkileşmeler ve ince yapı çiftlenmesi, tüm gözlenen olayların kimyasal yapıya bağlılığı zayıf alan ölçümleriyle ve polarizasyonun frekans ve sıcaklık bağlılığı çalışmaları ile elde edilebilmektedir. Gözlenen dinamik çekirdek-elektron etkileşmeleri ve onların moleküler özellikler ile ilişkisi ya serbest radikallerin kendi çözeltilerinin yapı çalışmaları için, ya da etiketlenmiş ortaklar arasındaki hareketler ve etkileşmeler için bir araştırma olarak yararlıdır.

Her hidrojen çekirdeği ve elektron spininin sabit $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$ alanında iki yönelme olasılığı vardır. İki spin sisteminde manyetik etkileşme için Hamiltoniyen şu şekildedir (Kramer ve Müller-Warmuth 1964):

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t) \quad (2.22)$$

$$\mathcal{H}_0 = |\gamma_S| \hbar \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} - \gamma_I \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (2.23)$$

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}_{SI}(t) + \mathcal{H}_{SS}(t) + \mathcal{H}_{II}(t) + \mathcal{H}'_S(t) \quad (2.24)$$

Burada H_0 , zamana bağlı olmayan terim olup, sabit manyetik alanda her iki spin sisteminin öz değerlerini ifade eder (Zeeman terimleri). $\mathcal{H}'(t)$, spinlerin zamana bağlı tüm çiftlenmelerini içerir. $\mathcal{H}_{SI}(t)$, $\mathcal{H}_{SS}(t)$, $\mathcal{H}_{II}(t)$ terimleri farklı veya aynı tipten spinler arasındaki çiftlenmeleri göstermektedir. $\mathcal{H}'_S(t)$ ise elektronların spin-örgü çiftlenmesini göstermektedir.

Eğer \mathbf{S} ve \mathbf{I} spinleri farklı moleküller üzerinde ise, $\mathcal{H}_{SI}(t)$, terimi moleküller arası spin-spin çiftlenmesini gösterir. Böylece

$$\mathcal{H}_{SI}(t) = \mathcal{H}_{SI}^{\text{Sk}}(t) + \mathcal{H}_{SI}^{\text{D}}(t) \quad (2.25)$$

yazılabilir. Burada $\mathcal{H}_{SI}^{Sk}(t)$, skaler ve $\mathcal{H}_{SI}^D(t)$ ise dipolar çiftlenme kısımlarını göstermektedir.

2.5.1 Skaler Çiftlenme (Etkileşme)

Her iki spin çeşidi arasında zamana bağlı olarak değişen bir değme çiftlenmesi ya da skaler bir çiftlenme bulunuyorsa şu eşitlik yazılabilir (Yalçiner 1970):

$$\mathcal{H}_{SI}^{Sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (2.26)$$

Çiftlenme, molekül hareketlerine ya da değiş-tokuş süresine bağlı olarak değişir. Eşitlik şu şekilde de verilebilir:

$$\mathcal{H}_{SI}^{Sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A \left[I_z S_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+) \right] \quad (2.27)$$

bu çiftlenme, çekirdeğin koordinatlarında elektron dalga fonksiyonu kaybolmuyorsa, bir elektron ve bir çekirdek spini arasında mevcut olabilir. Bilinen en iyi örnek bir paramanyetik iyon, moleküle veya çiftlenmemiş elektron spinine sahip serbest radikale ait çekirdeğinkidir.

Burada zamana bağlılık iki şekilde ortaya çıkabilir: Birincisi, $A=A(t)$ 'dir (birinci çeşit skaler durulma). Durulma zamanları veya kimyasal yer değiştirme zaman sabiti τ_e , çiftlenme sabiti A 'nın tersine oranla uzundur. τ_e baskın ise, yani bir spinin T_1 'inden daha kısa ise, özel bir \mathbf{I} spininin verilen bir \mathbf{S}_i spini ile skaler çiftlenme sabiti sadece iki değeri olan zamanın rastgele bir $A_i(t)$ fonksiyonu olur. \mathbf{I} ve \mathbf{S}_i aynı moleküldeyseler A , değilse sıfır değerini alır. $\overline{|A_i(t)|^2} = P_i A^2$ 'dir; burada P_i , \mathbf{I} 'nin \mathbf{S} ile aynı molekülde bulunma olasılığıdır. $A_i(t)$ 'nin indirgenmiş korelasyon fonksiyonu $\overline{A_i(t)A_i(t+\tau)} / \overline{|A_i(t)|^2} = \exp(-\tau/\tau_e)$ şeklindedir ki bu, bir t anında \mathbf{I} ve \mathbf{S} spinleri aynı molekülde iseler $t+\tau$ anında da aynı molekülde olmaları olasılığıdır (Abragam 1961).

İkincisi ise, $\mathbf{S}=\mathbf{S}(t)$ 'dir (ikinci çeşit skaler durulma). Yani zamana bağıllık elektronların hızlı durulmasından kaynaklanır. \mathbf{I} ve \mathbf{S} spinleri arasındaki çiftlenim sabitinin zamana bağıllığına götüren, moleküller arasındaki kimyasal yer değiştirme gibi, sebepler yoktur. Hiç olmazsa yer değiştirme zaman sabiti τ_e , A'nın tersinden daha uzun olmalıdır. \mathbf{S} spin sistemi örgü ile kümelenmiştir ve kısa durulma zamanı nedeniyle ısı dengede kabul edilir (Abragam 1961).

Burada elektron spin durulma zamanlarının, çiftlenim sabitinin tersinden çok daha küçük ve hareketin korelasyon zamanlarından daha uzun olduğu öngörüsü geçerlidir. Bu öngörü genellikle serbest radikal çözeltilerinin tümünde geçerlidir.

Skaler çiftlenme nedeniyle durulma mekanizmasında; her elementer süreçte bir çekirdek ve bir elektron spini aynı anda ters döner, yani Şekil 2.7'ye göre $1 \rightarrow 4$ ve aksi geçişler olur (flip-flop). Belirli bir sıcaklık için bir makroskopik örnekte Boltzmann Dağılımı geçerlidir (Yalçın 1970),

$$\frac{n_a}{n_b} = \exp[-(E_a - E_b)/kT] \quad (2.28)$$

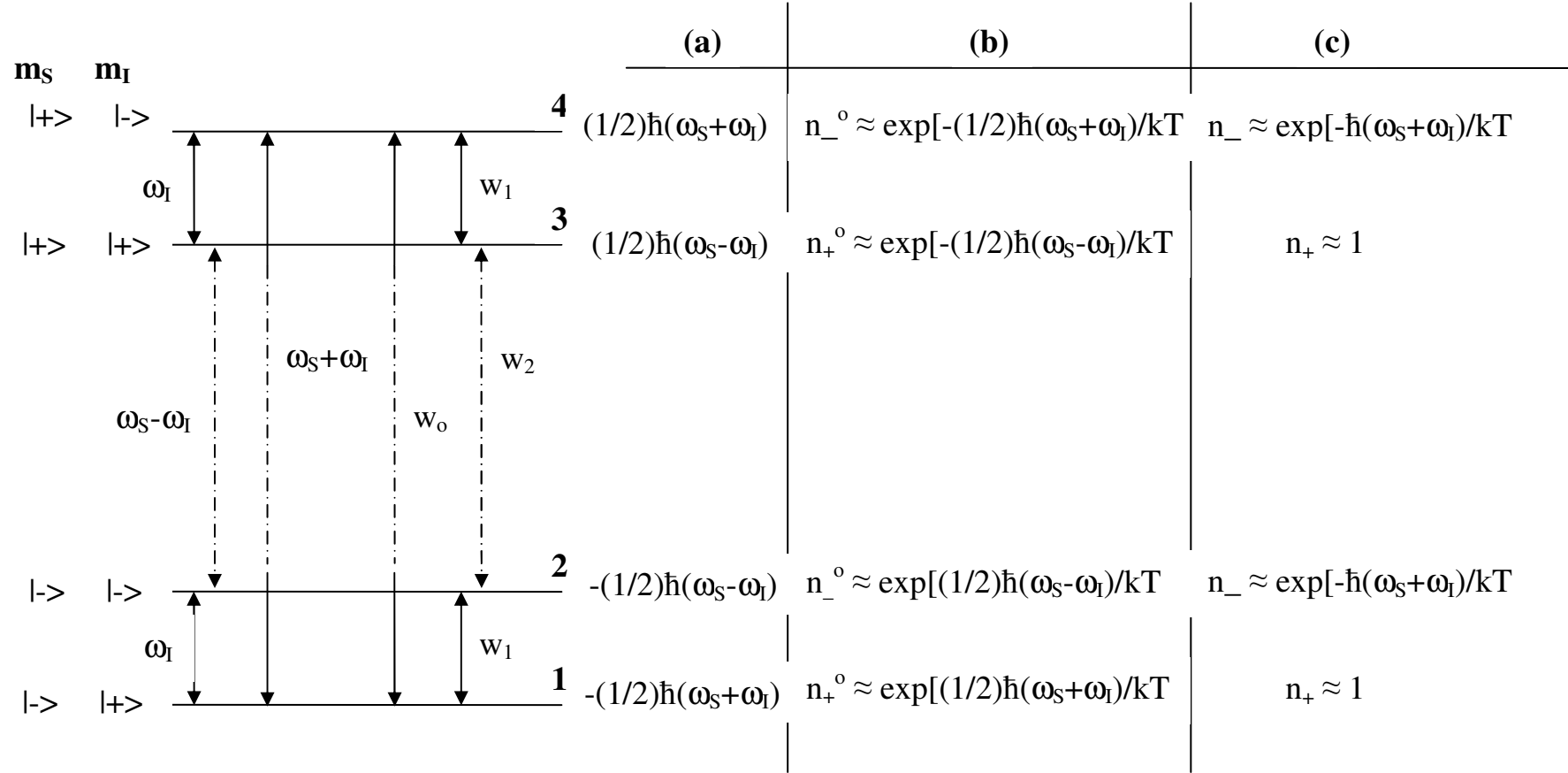
Burada E_a , E_b ve n_a , n_b Zeeman enerji düzeylerinin enerjileri ve nüfusları; k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Nükleer polarizasyon – ya da çekirdek kutuplanması- aşağıdaki gibi yazılır,

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (2.29)$$

ki burada $m_I = \pm 1/2$ olmak üzere n_+ ve n_- enerji düzeylerindeki spin sayılarıdır. Diğer taraftan ısı denge durumunda;

$$\frac{n_+^0}{n_-^0} = \exp(\hbar\omega_I/kT) \quad (2.30)$$



Şekil 2.7. İki spin sisteminde Overhauser etkisinin (OE) açıklamasına ilişkin. (a) düzeylerin enerjileri, (b) ısı denge halinde düzeylerin nüfusları, (c) ω_S frekansında ESR'nin doygun hale getirilmesiyle n_1+n_2, n_3+n_4 'e eşit olur, fakat w_0 durulma geçişi nedeniyle (I ve S spinleri arasında zamana bağlı bir değme çiftlenmesi olduğu varsayılıyor) n_1 ile n_4 arasındaki oran 1 ve 4 düzeyleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar. KAYNAK: Yalçiner, A., Doktora Tezi, 1970, s.25.

ve ısı denge polarizasyonu için

$$P_o = \frac{\exp(\hbar\omega_l/kT) - 1}{\exp(\hbar\omega_l/kT) + 1} = \tanh \frac{\hbar\omega_l}{2kT} \cong \frac{\hbar\omega_l}{2kT} \quad (2.31)$$

ifadeleri geçerlidir. Son oran için $\hbar\omega_l \ll kT$ koşulu vardır.

Bu aşamada elektron rezonansının doymun hale getirildiği varsayılırsa bunun sonucu şu olur:

$$n_1 + n_2 = n_3 + n_4 \quad (2.32)$$

Bu durumda çekirdek kutuplanması hesaplanırsa;

$$\begin{aligned} \frac{n_+}{n_-} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{n_3}{n_4} = m & \longrightarrow n_1 = mn_2, \quad n_3 = mn_4 \\ mn_2 + n_2 = mn_4 + n_4 & \longrightarrow n_2 = n_4, \quad n_1 = n_3 \end{aligned} \quad (2.33)$$

Bundan başka 1 ve 4 seviyeleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlayan bir durulma mekanizması vardır.

$$\frac{n_1}{n_4} = \exp[\hbar(\omega_s + \omega_l)/kT] \quad (2.34)$$

Keyfi standardizasyon şu şekilde yapılabilir:

$$n_1 \approx 1 \quad n_4 \approx \exp[-\hbar(\omega_s + \omega_l)/kT]$$

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{n_1}{n_4} = \exp[\hbar(\omega_s + \omega_l)/kT]$$

Böylece dinamik polarizasyon,

$$P_z = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} = \frac{\exp[\hbar(\omega_s + \omega_I)/kT] - 1}{\exp[\hbar(\omega_s + \omega_I)/kT] + 1}$$

$$P_z = \tanh \frac{\hbar(\omega_s + \omega_I)}{2kT} \cong \frac{\hbar(\omega_s + \omega_I)}{2kT} \quad (2.35)$$

olur. Doğal olarak burada da $\hbar\omega_s \ll kT$ olmalıdır. NMR sinyalinin büyümesi ise

$$\frac{P_z}{P_o} = \frac{\omega_s + \omega_I}{\omega_I} \cong \frac{\omega_s}{\omega_I} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.36)$$

olacaktır. Bu oran ^1H çekirdeği (proton) için +658 ve ^{19}F çekirdeği için +700'dür.

2.5.2 Dipol-Dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)

Her iki spin çeşidi arasında bu kez Brown molekül hareketleri nedeni ile zamana bağlı olarak değişen dipolar çiftlenmeler bulunuyor. Eşitlik (2.25)'teki

$\mathcal{H}_{SI}^D(t)$ terimi ile verilen bu etkileşmenin bilinen gösterimi;

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \left[\frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} \right] \quad (2.37)$$

şeklinde. Burada r , etkileşen iki spin arasındaki uzaklığı göstermektedir ($r=|\mathbf{r}|$).

Yalçiner (1970)'in bildirdiğine göre Abragam bu Hamiltoniyeni, A_j spin değişkenlerine etki eden hermitik olmayan operatörler ve F_j de iki spinin bağlı yerlerinin kompleks rasgele fonksiyonları olmak üzere şu şekilde vermiştir:

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \sum_j A_j F_j \quad (2.38)$$

Burada $F_j = F_{-j}^*$ ve $A_j = A_{-j}^\dagger$ 'dir. (*) kompleks eşleniği ve (†) hermitik eşleniği göstermektedir. Bu operatörler ve rasgele fonksiyonlar şunlardır:

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= \alpha \left[I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) \right], & F_0 &= \frac{1}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \\ A_{\pm 1} &= -\frac{2}{3} \alpha (I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z), & F_{\pm 1} &= \frac{1}{r^3} \sin\theta \cos\theta e^{\mp i\varphi} \\ A_{\pm 2} &= -\frac{3}{4} \alpha I_{\pm} S_{\pm}, & F_{\pm 2} &= \frac{1}{r^3} \sin^2\theta e^{\mp 2i\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (2.39)$$

Burada $\alpha = \gamma_I \gamma_S \hbar^2$ ve $F_j(t) = F_j\{r(t), \varphi(t), \theta(t)\}$ 'dir.

İki spini birleştiren \mathbf{r} vektörünün izotropik rasgele –tercihli olmayan– yönelimi söz konusu olduğunda şunlar yazılır:

$$\overline{F_j(t) F_k^*(t + \tau)} = \delta_{jk} G_j(\tau) \quad (2.40)$$

$$J_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_j(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.41)$$

Burada, $G_j(\tau)$, F_j rasgele fonksiyonun otokorelasyon fonksiyonu ve $J_j(\omega)$, $G_j(\tau)$ 'nin Fourier transformasyonu ya da spektrum yoğunluk fonksiyonudur. A_j operatöründen hangi geçişlerin olabileceği kolaylıkla görülür. Bu kez nükleer polarizasyon skaler çiftlenmedeki gibi kolayca hesaplanamaz. Çünkü Şekil 2.7.'de görülen düzeyler arasında birçok durulma geçiş olasılığı vardır. Bir başka düşünce ile, kararlı durumda enerji düzeylerinin her biri, birim zamanda izin verildiği kadar, eşit sayıda parçacığa ulaşır (Yalçiner 1970). Basitleştirmek için etkileşen çekirdek ve elektron sayılarının eşit olduğu ($n=N$) varsayılır (bir çekirdek spini bir elektron spini ile çiftleniyor). Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Kramer ve Müller-Warmuth 1964):

$$(w_0 + 2w_1 + w_2)(P_z - P_0) = (w_2 - w_0)(\Pi_z - \Pi_0) \quad (2.42)$$

Burada w_i 'ler aşağıdaki geçişlere aittirler:

$$\begin{array}{lll}
 & m_s \ m_1 & \Leftrightarrow \ m_s \ m_1 \\
 w_o = w_o^{Sk} + w_o^D & | + - \rangle & \Leftrightarrow | - + \rangle \quad \text{flip-flop } (\omega_s + \omega_I \text{ frekansında}) \\
 w_2 = w_2^D & | + + \rangle & \Leftrightarrow | - - \rangle \quad \text{flip-flip } (\omega_s - \omega_I \text{ frekansında}) \\
 w_1 = w_1' + w_1'' & | \pm - \rangle & \Leftrightarrow | \pm + \rangle \quad m_s \text{ de\u0131şmiyor } (\omega_I \text{ frekansında})
 \end{array}$$

Burada $w_1' = w_1'^D$ olup, çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle ve $w_1'' = w_{10}$ olup, burada göz önünde bulundurulmayan, başka mekanizmalar nedeniyle – serbest radikal çözeltileri için saf çözgenin $1/T_{10}$ durulma hızıdır- birim zamandaki geçiş olasılıklarıdır (Kramer ve Müller-Warmuth 1964).

Beyaz spektrum yaklaşımı halinde ($\omega\tau_c \ll 1$, aşırı daralma koşulu), τ_c korelasyon zamanının çok küçük olduğu ve tüm $J(\omega)$ spektrum yoğunluk fonksiyonlarının pratik olarak frekanstan bağımsız $J(0)$ 'a eşit olduğu beyaz spektrum durumu göz önüne alındığında geçiş olasılıkları arasında,

$$w_o^D : w_1' : w_2^D = 2 : 3 : 12 \quad (2.43)$$

bağıntı söz konusudur. ¹ Eğer bu, (2.42) eşitliğinde yerine konur ve elektron rezonansının doygun hale getirildiği durum ($\Pi_z = 0$) dikkate alınır,

$$P_z = P_o - \frac{1}{2} \Pi_o \quad (2.44)$$

bulunur. NMR sinyalinin büyümesi için ise

$$\frac{P_z}{P_o} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Pi_o}{P_o} \cong -\frac{1}{2} \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.45)$$

¹ Beyaz spektrum yaklaşımı, zayıf manyetik alan ve yüksek sıcaklıkta geçerlidir.

elde edilir. Burada ^1H çekirdeği için $\left| \frac{\gamma_s}{\gamma_1} \right| = +658$ olduğu hatırlanarak $P_z / P_0 = -329$

bulunur, yani sistem çekirdek rezonans frekansının yüksek frekans gücünü vermeye yeteneklidir (Yalçiner 1970). Bu ifade, NMR sinyalinin terslenerek büyümesi anlamına da gelmektedir (R.F. alanında MASER gösteren bir sistem)². Viskozluğu düşük olan bir sıvıda moleküler hareketten ötürü, spinleri birleştiren \mathbf{r} vektörünün, sabit dış manyetik alan, \mathbf{H} ile yaptığı θ açısı hızla değiştiğinden, etkileşmenin dipolar kısmının ortalaması sıfır olur. Dolayısıyla sistemin zamandan bağımsız etkileşmesine katkıda bulunmaz; yani enerji düzeylerini etkilemez. Fakat durulma ve DNP gibi zamana bağlı olayları etkiler (Hausser ve Stehlik 1968).

DNP, dipolar ve skaler çiftlenmelerdeki değişimlere duyarlı olarak tepki gösterir. Dipolar çiftlenmeler moleküllerin geometrisine ve moleküler hareketin karakteristiklerine bağlı iken, skaler çiftlenme her şeyden önce alıcı çekirdek ve çiftlenmemiş elektronun her ikisinin de kimyasal çevrelerini yansıtır.

2.5.3 Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler

Deney ile bulunan NMR sinyal büyümeleri, aslında yukarıda verilen değerlerden daha küçüktür. Bunun nedenleri aşağıda verilmiştir:

(a) Doyma faktörü: Elektron rezonansı tam olarak doymun hale getirilemez, yani elektron polarizasyonu Π_z , sıfırdan farklıdır. Bunun için bir doyma faktörü s tanımlanır:

$$s = \frac{\Pi_0 - \Pi_z}{\Pi_0} \quad 0 \leq s \leq 1 \quad (2.46)$$

Hemen görülebileceği gibi Π_z ne kadar küçük ise, doyma o kadar mükemmeldir, yani s bir (1)'e o kadar yakındır.

² MASER: Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation. LASER ismi, bundan esinlenerek ışık için verilmiştir.

(b) Kaçak faktörü: Çekirdek spinlerinin çiftlenmemiş elektron spinleriyle etkileşmelerinden kaynaklanan durulma mekanizmalarından ayrı olarak, başka mekanizmalarla da durulmaları söz konusu olabilir. Yalçiner (1970)'in bildirdiğine göre Müller-Warmuth T_1 durulma zamanının tersini şu şekilde vermiştir:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1'} + \frac{1}{T_{10}} \quad (2.47)$$

Çekirdek polarizasyonunun teorik büyüme oranı ile çarpılması gereken kaçak faktörü f ,

$$f = \frac{T_1}{T_1'} = 1 - \frac{T_1}{T_{10}} \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (2.48)$$

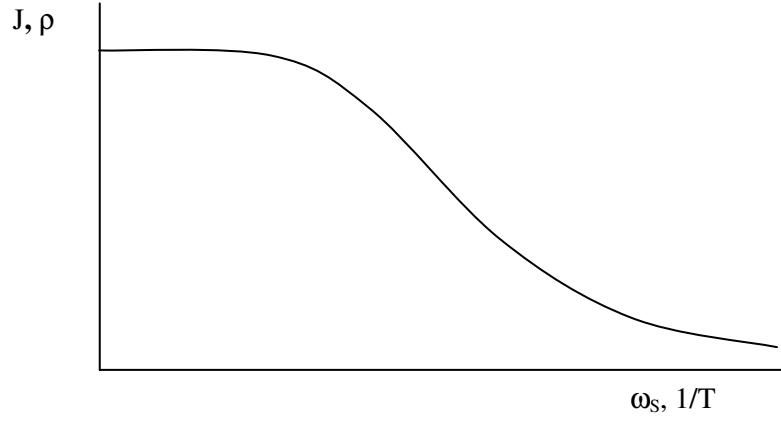
ile verilir. Çekirdek spinlerinin elektron spinleri tarafından ne kadar etkin olarak durulmaya uğratıldığıнын bir göstergesidir ve 0 (çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma yok) ile 1 (başka mekanizmalar nedeniyle durulma yok) arasında değer alabilir.

Burada T_1' , çiftlenmemiş elektron spinleri ile çekirdek spinlerinin çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanıdır ve T_{10} ise bunun dışında durulma mekanizmalarından ileri gelir (serbest radikal çözeltilerinde saf çözgenin durulma zamanıdır), çekirdek spinlerinin, aynı anda elektron spinlerinin tersine dönüşü olmaksızın, mümkün tersine bir dönüşünü temsil eder (Yalçiner 1970).

(c) Farklı çiftlenmeler: Çekirdek ve elektron spinleri arasında daha önce belirtilen dipolar ve skaler çiftlenmeler yan yana bulunabilirler. Yani etkileşme saf skaler veya saf dipolar olmayabilir. Bu durumda büyüme (2.36) ve (2.45) eşitlikleri ile verilen sınır değerleri arasında bulunmaktadır.

(d) Spektrum yoğunluk fonksiyonu: Durulma geçişleri için bir örgünün bulunması gereklidir. Sıvılarda bu, Brown molekül hareketlerinin spektrumu ile

gerçekleşir. Spektrum yoğunluk fonksiyonu esas olarak Şekil 2.8.'deki gibi bir davranış gösterir. ω_s ve $1/T$ 'nin küçük değerleri için spektrum beyazdır ve Overhauser etkisi en fazladır. Daha yüksek frekanslarda ya da daha alçak sıcaklıklarda büyüme küçülür. Şekil 2.8.'de görülen ρ , Kesim 2.5.4'te açıklanacak olan çekirdek-elektron çiftlenme parametresi adını alır.



Şekil 2.8 Spektrum yoğunluk fonksiyonu J 'nin ya da çekirdek elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun elektron spin rezonans frekansı ω_s ya da sıcaklığın tersi $1/T$ 'ye bağlı davranışı

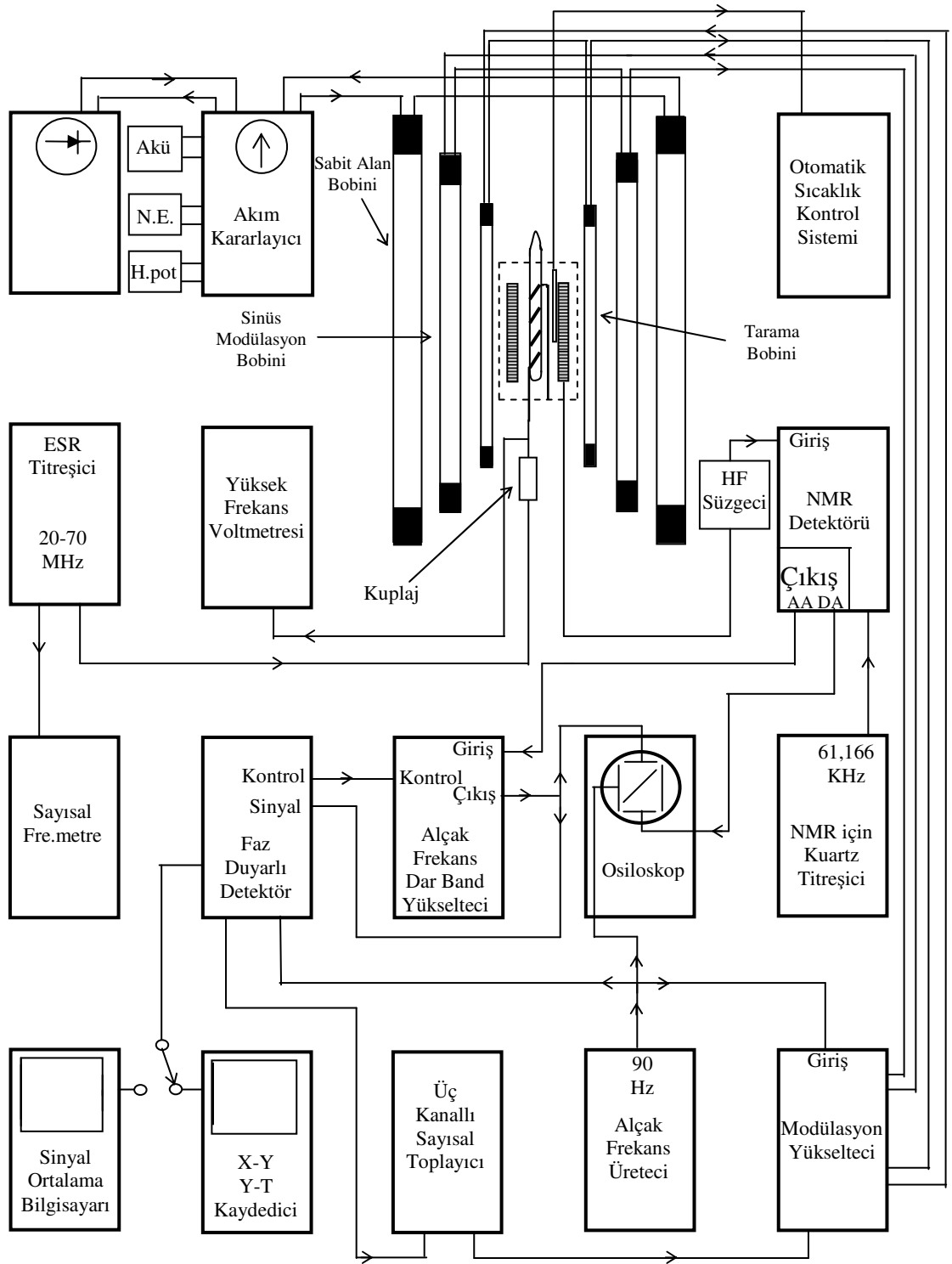
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi

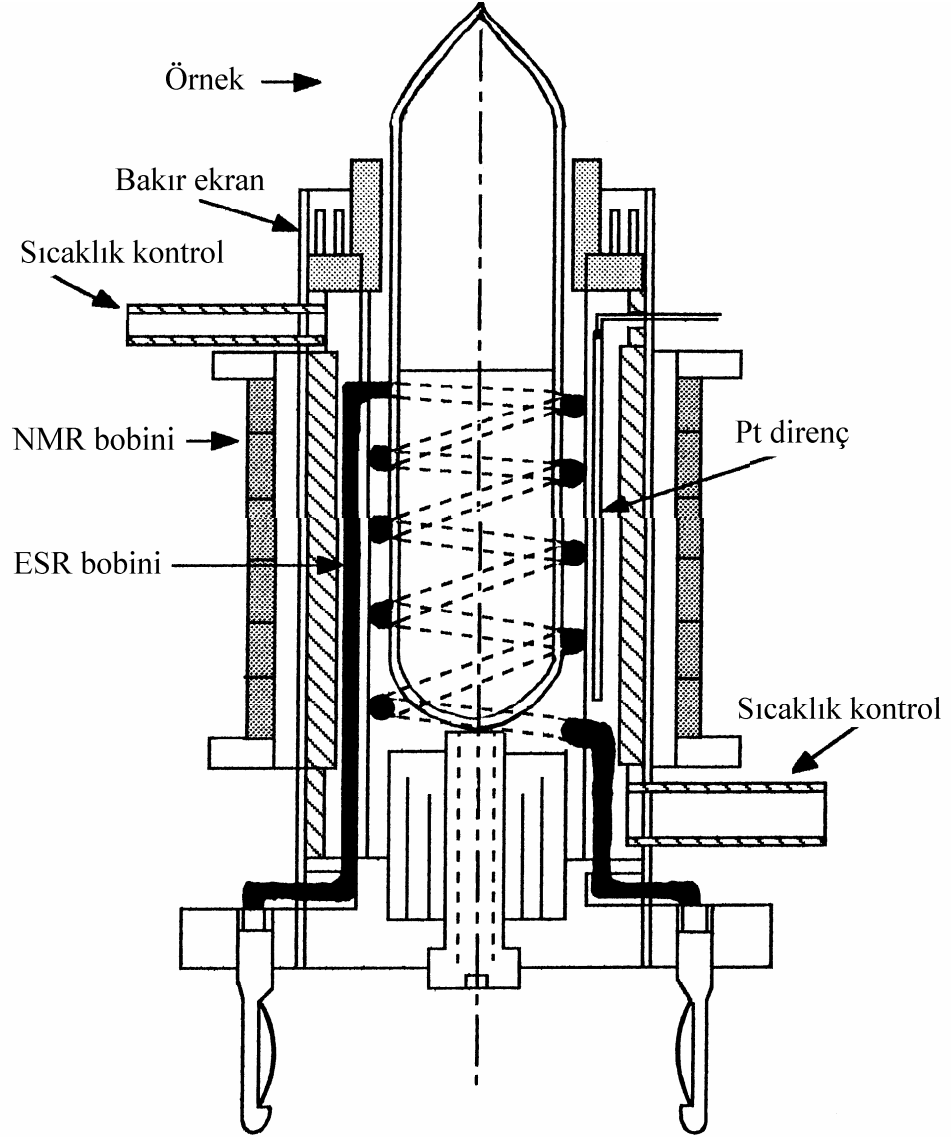
Bu çalışmada kullanılan spektrometre, sürekli dalga zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresidir. Proton rezonansı için 61,166 kHz'lik bir NMR frekansı ve 40,247 MHz'lik bir ESR frekansı ile 1,437 mT'lık bir sabit manyetik alan değerine sahiptir. Spektrometre, Yalçiner (1970) tarafından bildirildiğine göre Parikh ve Müller-Warmuth tarafından yapıldı ve daha sonra Haupt ve Müller-Warmuth tarafından geliştirildi. Bu çalışmada kullanılan spektrometre yeni bir anlayışla, günümüzün toplu devre tekniğine uygun olarak, Yalçiner ve grubu tarafından kurgulanmıştır (Akay ve Yalçiner 1995). Spektrometrenin blok diyagramı Şekil 3.1.'de görülmektedir.

Spektrometrede, H_0 sabit manyetik alanı yarıçapı 40 cm, direnci soğuk iken $13,1 \Omega$, ısı dengede $13,8 \Omega$ olan Helmholtz bobin takımı yardımıyla oluşturulmaktadır. Her bir bobin, 2 mm kalınlıklı bakır telden 300 sarımlıdır. Daha içte; bir sinüs modülasyon aleti ile beslenen, yarıçapı 30 cm, direnci $30,1 \Omega$ olan ve her bir bobini 1 mm kalınlıklı bakır telden 321 sarımlı ikinci bir Helmholtz bobin takımı, alan modülasyonu için alternatif akım uygulamasını mümkün kılar. En içte ise; 19 cm yarıçaplı, direnci $79,4 \Omega$ olan, her bir bobini 0,5 mm bakır telden sarılmış ve testere dişli alan taramasını mümkün kılan üçüncü Helmholtz bobin takımı bulunur. Sabit manyetik alanı elde etmek için ana akım, kararlılığı $(\Delta I/I)=10^{-6}$ mertebesinde olan bir akım kararlayıcı ünitiden alınır. Uygun bir NMR sinyali elde etmek için ana akımın uzaysal homojenliği ve stabilitesi çok önemlidir.

Bobin takımlarının merkezlerinden geçen eksenin ortasında, sabit manyetik alana dik konumda, emaye kaplı bakır telden $(30 \times 0,05)$ sarılmış, uzunluğu 40 mm, sarım sayısı 6×100 , indüktansı 15 mH ve direnci 43Ω olan ve 61,166 kHz'lik kuartz titreşici ile beslenen NMR bobini bulunur (Şekil 3.2). Bu sistem çekirdek enerji düzeyleri arasındaki geçişi sağlar. Bu bobinin iç kısmında, örnek tüpünü saran ESR bobini bulunmaktadır. 2 mm kalınlıklı,



Şekil 3.1. Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinin blok diyagramı.



Şekil 3.2. Orneğin konulduğu bobin sistemi.
KAYNAK: Yalçiner, A. 1970. Doktora tezi. s.22.

gümüş kaplı Cu telden yapılmış olan bobinin uzunluğu 40 mm, iç çapı 18,2 mm, sarım sayısı 4,5 ve indüktansı $\sim 0,43 \mu\text{H}$ olup, ESR titreşici ile beslenir ve elektron spinlerinin enerji düzeylerini doyuma götürmek amacıyla kullanılır. NMR ve ESR bobinleri arasında, üzerinde r.f alanının geçişine izin veren yarıklar bulunan topraklanmış bakır ekran bulunur. Bobinleri taşıyan gövde otomatik sıcaklık kontrolünü mümkün kılar ve bunun için duyar bir platin direnç (Fühler) taşır. En ortada ise, içinde yaklaşık 7 cm^3 çözelti bulunan 18 mm çapında özel camdan (jena ya da pyrex) yapılmış örnek tüpü bulunur. ESR titreşici 300V etkin değere kadar yüksek frekans gerilimi verir ve 20-70 MHz arasında çalışabilmektedir.

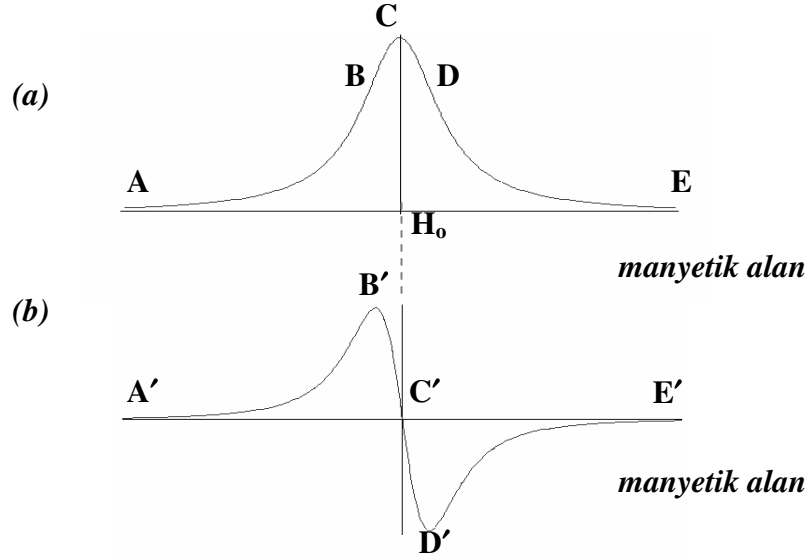
Eğer bir rezonans meydana gelmiş ise sinyal bir yüksek frekans (HF) süzgeç devresi üzerinden NMR detektörüne verilir. Detektör, hem alıcı ve hem de verici olarak kullanılan, NMR bobinindeki mikrovolt mertebesindeki değişimleri algılayabilmektedir. Bunun için Q-metre deteksiyonu yapılmakta ve LC rezonans devresi, proton rezonans frekansına sahip bir sinüzoidal dalga ile beslenmektedir. NMR sinyalini elde etmek için yavaşça taranmakta olan manyetik alan (yavaş geçiş), bu sırada hızlı modülasyon tekniği kullanılarak 90 Hz frekanslı sinüzoidal bir alan ile, modüle edilir. Bu sayede merkezi bandın yan bandlardan ayrılması sağlanır ($T_m \ll T_1, T_2$). 90 Hz'te elde edilen sinyalin genliği ve fazı Lorentz şekilli rezonans sinyalinin eğimi ile orantılıdır. 90 Hz'lik sinyali, taşıyıcı sinyal (61,166 kHz) modüle eder. Taşıyıcı sinyal yükseltilir, yüksek frekans süzülür ve 90 Hz sinyali NMR detektörünün A.A. çıkışından alçak frekans dar band yükseltecine verilir. NMR detektörünün D.A. çıkışından ise 90 Hz'lik sinyalin zarfı alınır.

Alçak frekans dar band yükseltecine verilen NMR sinyali 12 kademeli bir ön yükselteç tarafından yükseltilir. Ana yükselteç, 1 Hz band genişlikli, 90 Hz'e ayarlı, aktif süzgeçli olup sadece 90 Hz frekanslı işaretler yükseltilir. Bu aşamada, faz duyarlı detektörün referans sinyali ile iyi bir eş zamanlılık sağlamak için faz kaydırıcı ile sinyalin fazını değiştirmek mümkündür (0° - 360°). Sinyal faz kaydırıcının çıkışından faz duyarlı detektöre verilir.

Faz duyarlı detektörde 90 Hz'lik bir sinüzoidal işaret referans sinyali olarak kullanılır. Detektör, giriş ve referans sinyalleri aynı fazda iseler pozitif bir

D.A. zıt fazda iseler negatif bir D.A. çıkışına sahiptir. Detektör çıkışında, rezonans eğrisinin (soğurma sinyali, v-modu) genlik modülasyonundan elde edilen merkezi ve yan bandların türevi ile doğru orantılı bir D.A. sinyali elde edilir (Şekil 3.3)

İyi bir sinyal / gürültü (S/ N) oranı elde etmek için detektör çıkışındaki RC süzgecin zaman sabitinin yeterince uzun olması gereklidir (Horowitz ve Hill 1980).



Şekil 3.3. (a) Rezonans eğrisi (v modu), (b) Rezonans eğrisinin türevi

Faz duyarlı detektörün çıkışında elde edilen sinyal bir X-Y ya da Y-T kaydediciye çizdirilir. Bu yöntemde NMR sinyali alçak frekans gürültüsüne oldukça duyarlıdır ve S/N oranının yüksek olması istenir. Bu gürültüyü elimine etmek için bir üç kanallı sayısal toplayıcı kullanılabilir. Tek bir taramada gürültü içerisinde kaybolabilecek sinyaller söz konusu olduğunda ise sinyal ortalama bilgisayarı kullanılarak S/N oranı iyileştirilebilir (Yalçınar ve ark. 1998).

3.2 Asfaltın Süspansiyonlarında Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)

Dinamik nükleer polarizasyon bugüne kadar birçok serbest kökçe çözeltilisinde gözlenmiştir. Gözlenen NMR sinyali büyümesi, çözeltideki çiftlenmemiş elektronlar ile çözücü protonları arasındaki etkileşiminin (skaler ve dipolar) niteliğine, etkileşiminin modülasyonunun frekans spektrumuna ve çekirdeğin diğer durulma mekanizmalarının bağlı şiddetine bağlıdır.

GUTOWSKY ve arkadaşları tarafından 1958 yılında petrol örnekleri üzerinde yapılan elektron spin rezonans deneyleri, bu örneklerin kuvvetli ESR sinyalleri verdiklerini gösterdi. Ölçülen Landé faktörü, g değerinin $2,0030 \pm 0,0005$ olarak çıkması, paramanyetizmanın büyük ölçüde serbest radikallerden geldiğini göstermiştir.

Asfaltın örneklerinden elde edilen rezonans sinyali şekli ve örnekteki spin konsantrasyonu şu değişkenlere oldukça duyarlıdır: C/H oranı, karbonlaşma sıcaklığı ve oksijenin varlığı. Bu değişkenler asfaltın oluşum koşullarına ve yerel özelliklerine bağlı olduğundan ayrı yerlerden alınan asfaltlardan elde edilen asfaltın örneklerinin farklı sonuçlar vermesini beklemek doğaldır.

Asfaltın asetonda yada petrol eterinde çöktürülmesi ile elde edilen asfaltın uygun çözücülerdeki süspansiyonları kolloid karakterdedirler. Böyle bir süspansiyonda çözücü moleküllerinin bir kısmı, serbest elektronu taşıyan kolloid parçacığa nispeten bağlanırlar ve moleküllerdeki çekirdekler elektronla doğrudan etkileşirler, bir kısmı ise çözelti içerisinde serbestçe difüze olurlar.

Asfaltın süspansiyonlarının gözlenen saf NMR sinyali, hemen hemen yalnız çözücünün ve asfaltik maddenin, çözücü içerisinde tamamen dağılmış bulunan diğer hareketli moleküllerdeki protonlarından (hidrojen çekirdeği) elde edilir. Asfaltik maddedeki protonlar ise iki sebepten ötürü önemli sinyal vermezler. Birincisi, onlar ortamın çok küçük bir kesrini oluştururlar ve ikincisi, asfaltındaki serbest elektrona yakın olan moleküllerden elde edilen saf NMR sinyali spektrometre tarafından detekte edilemeyecek kadar geniştir (Poindexter 1959). Bu bağlı molekül grubu biraz çözücü molekülü içerse de onlar serbest

kökçe yakınında kuvvetlice hapsolmuşlardır. Buradan denilebilir ki, saf NMR sinyali için gözlemler asfalten misellerinden çoğunlukla uzakta olan ve serbestçe difüze olan çözgen molekülleri üzerinde yapılmaktadır. Bununla beraber, serbest elektron ile olan etkileşme, geniş çözgen bölgesinde maruz kalınan çekirdekler arası etkileşmeden çok daha kuvvetlidir. DNP'nin kaynağı olan bu etkileşmeler büyük öneme sahiptirler. Çekirdek ile elektron, çözgen molekülleri ile misellerin difüzyonu ve yuvarlanmaları sebebiyle birbirlerine göre hareket halindedirler. Doğada rasgele olan bu hareket çekirdek ile elektron arasındaki dipolar etkileşmeyi modüle eder. Skaler etkileşme ise çarpışmalar sonucu modüle edilir. Bileşke modülasyon; akışkan içerisinde çoğunlukla spin sisteminin enerji düzeyleri arasındaki farka denk olan ($E=h\nu$) frekans bileşenleri içerir ve böylece düzeyler arasındaki geçişler indüklenir.

Asfalten süspansiyonları üzerine zayıf alan DNP çalışmalarında gözlemler, örnekteki tüm çekirdek rezonanslarından kaynaklanan saf ve çift rezonans NMR sinyallerinin, kullanılan çözügene bağlı olarak, genlik değişimlerinin incelenmesine dayanır.

3.3 Asfaltenin Yapısı

Gülsün'ün (1981) bildirdiğine göre, Pfeiffer ve Saal, doğal ham petrolde bulunan asfaltenlerin, çöktürme işleminin birinci basamak ürünü olarak meydana geldiklerini, yağlarda çözünmediklerini, yüzeylerinde adsorblanan asfaltik reçinelerin peptizasyon etkisinden dolayı asfalt içerisinde bir misel dağılımı teşkil edecek şekilde bulduklarını ve misellerin merkezi kısmını oluşturduklarını belirtmişlerdir.^{3,4} Böyle bir miselin yapısı şöyledir: En büyük

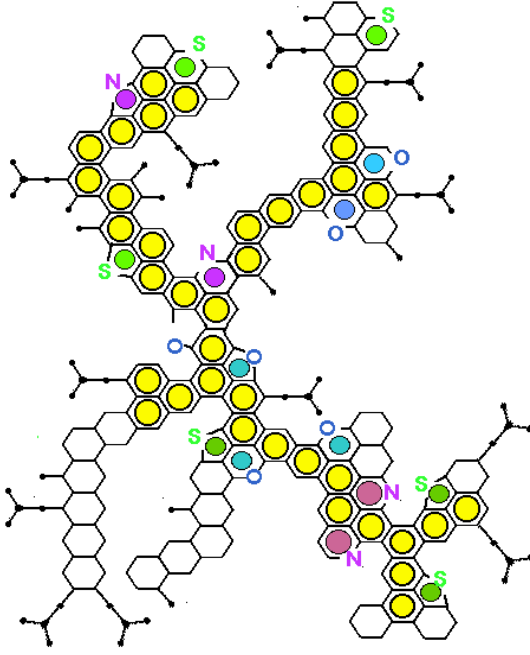
³Baysal (1956) tarafından bildirildiğine göre, Staudinger kolloidleri, yapı bakımından, misel tipi kolloidler ve moleküler kolloidler şeklinde ayırmıştır. Her ikisi de organik veya anorganik olabilirler. Moleküler kolloidler tek başına büyük bir moleküldür. Atomların kimyasal bağlarla birleşmesinden oluşur. Misel tipi kolloidler atom veya küçük moleküllerin kümeleşmesinden oluşur ve moleküllerden çok daha kompleks yapıdadırlar (Baysal 1956).

²Peptizasyon: Kolloidal çözeltilerde bir tür pıhtılaşma şekli.

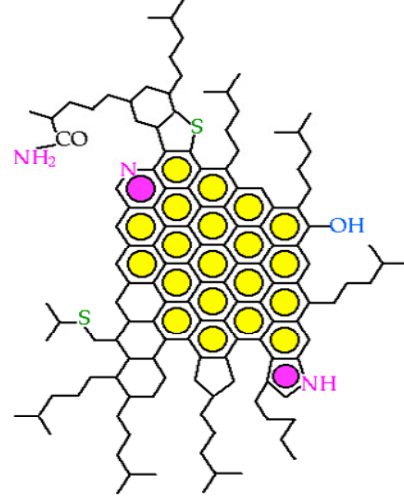
molekül ağırlıklı ve çoğunlukla aromatik karakterde olan maddeler çekirdeğe en yakın dizilmişlerdir. Bunlar tekrar daha az aromatik tabiatlı ve daha hafif maddeler tarafından sarılmışlardır ve bu şekilde kademe kademe miseller arası sıvı fazına geçinceye kadar devam eder. Ancak, miselin dışında veya merkezi civarında bu tabakaları birbirinden ayıran kesin sınır yoktur. Tüm sistemde miseller arası bölge uygun şekilde oluşmuşsa, asfalttenler tamamen peptize olurlar ve miseller arası fazın viskozitesinin izin verdiği ölçüde asfalt içinde serbestçe hareket etme yeteneği kazanırlar. Bununla beraber eğer asfaltik reçineler herhangi bir yolla uzaklaştırılırsa, misel oluşumuna sebep olan kuvvetlerin bir kısmı, artık reçinelerin adsorbsiyonu sayesinde dengelenemeyecek ve miseller karşılıklı çekime maruz kalacaklardır. Böylece miseller, karşılıklı itme ve çekme kuvvetlerinin dengelenmesi ile aralarında minimum bir potansiyel enerji oluşacak şekilde birbirlerine yaklaşırlar ve bir çeşit bağ oluştururlar (Gülsün 1981).

Ul-Hasan ve ark.'nın (1988) bildirdiğine göre, Sill ve Yen asfalttenlerin tüm ham petrolerin önemli bileşenleri olduğunu ve amorf (şekilsiz) yapıda olduklarını, kahverengiden siyaha kadar renk alabildiklerini, kesin bir yapıya veya erime noktasına sahip olmadıklarını ve ısı yoluyla parçalanamadıklarını, heteroatomlar (O, N, S) ile birlikte uzun alifatik ve alisiklik ilaveleri taşıyan oldukça yoğun poliaromatik birimlerden ibaret olduklarını belirtmişlerdir. Bu sebeple molekül ağırlıkları yaklaşık olarak 1 000 ile 2 000 000 gibi çok geniş bir aralıkta değişmektedir.

Altamirano ve ark. tarafından önerilen Maya ham petrolünden elde edilmiş Meksika kaynaklı asfaltten molekülünün yapısı Şekil 3.4.'te, Carbognani tarafından önerilmiş Venezuela ham petrolünden elde edilmiş 510C için asfalttenin molekül yapısı Şekil 3.5.'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Altamirano ve ark. tarafından önerilen Maya ham petrolünden elde edilmiş Meksika kaynaklı asfaltin molekülünün yapısı [IMP Bulletin, 1986]



Şekil 3.5. Carbognani tarafından önerilmiş Venezuela ham petrolünden elde edilmiş 510C için asfaltin molekül yapısı [INTEVEP S.A. Tech. Rept., 1992]

3.4 Örneklerin Hazırlanması

Asfaltin için kesin bir kimyasal formül ve molekül ağırlığı olmadığından, hazırlanan örneklerin konsantrasyonlarının molar olarak verilmesi mümkün değildir. Bundan dolayı örnekler, mg/cm^3 birimi kullanılarak, her bir çözgen ortam için hazırlanmıştır.

Asfaltin örnekleri için saf çözgen ortam olarak Klorobenzen (ChB) (Aldrich,%99), Piridin (Pyd) (Aldrich,99+%) ve bunların farklı oranlarda karışımından oluşan karışık çözgen ortamlar kullanılmıştır. Klorobenzen ve Piridin %100 oranında kullanılmıştır. Karışık çözgen ortamlar için ise; hacimce %80ChB+%20Pyd, %60ChB+%40Pyd, %40ChB+%60Pyd, %20ChB+%80Pyd şeklinde oluşturulmuştur.

Asfaltin örneklerinin hazırlanmasında; her bir çözgen ortamdaki asfaltin miktarı her defasında aynı kütlede olacak şekilde, elektronik terazide

10^{-1} mg hassasiyetle, genelde 49,0 mg şeklinde tartıldı. Aydınlar kağıdı üzerinde tartılan asfaltın, dikkatle örnek hazırlama kabına alındı. Önceden bürete konulmuş çözgen ortam, her defasında 7 cc olmak üzere örnek hazırlama kabına boşaltıldı ve örnek hazırlama kabındaki miktar bagetle karıştırıldı.

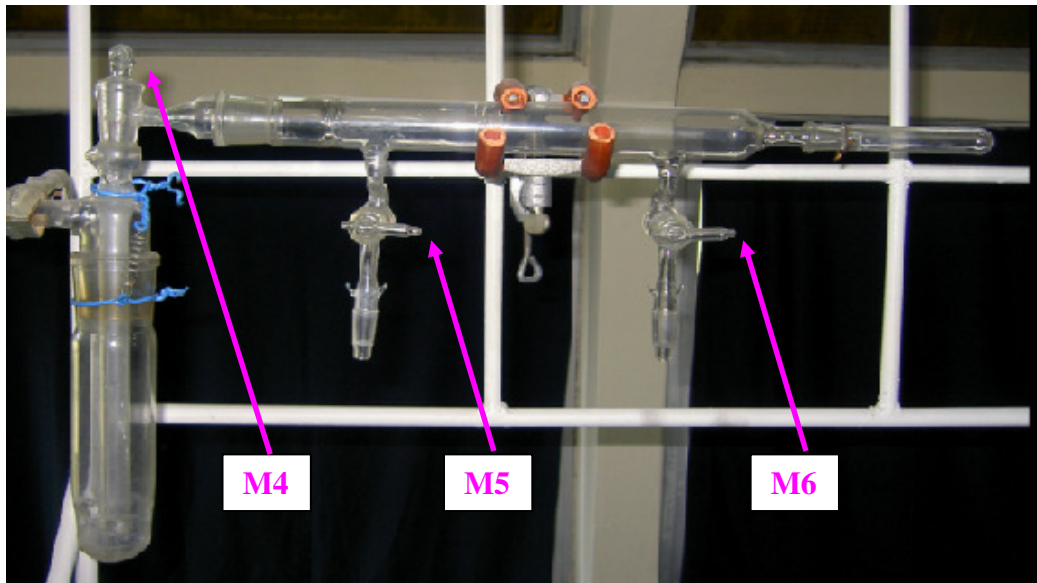
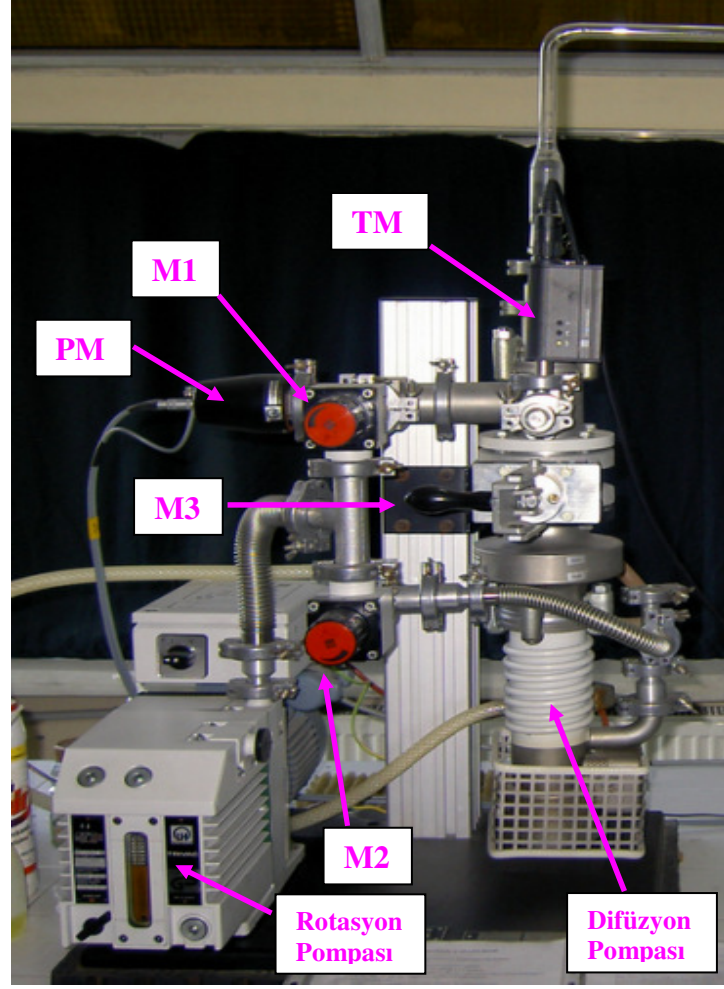
Örnek hazırlama kabındaki her bir çözelti, ucu kılcal bir pipetle alınarak dikkatli bir şekilde, özel imal edilmiş örnek tüpüne aktarıldı ve rodajından vakum sistemine bağlanarak degaze edildi.

3.4.1 Vakum Sistemi

Normal bir deney tüpündeki örnek en azından hava molekülleri ile etkileşme halindedir. Bilhassa oksijenin varlığı çoğalma faktörünü etkiler (Grucker ve ark. 1995). Hava molekülleri ile etkileşmeleri minimuma indirmek, EPR çizgisini kolay doyuma götürmek ve örneğin uzun ömürlü olmasını sağlamak için degaze işlemi yapılmalıdır.

Şekil 3.6.'da görülen Leybold-Heraues vakum sisteminde vakum, kaba ve ince olmak üzere iki kısımda yapılır. Kaba vakum rotasyon pompası ile sağlanır ve tüp içerisindeki havanın boşalması çevrim ile doğru orantılıdır. Bu şekilde yapılan degaze işlemi ile 10^3 mbar (10^5 Pa, 1 Atm)'dan, 4×10^{-3} mbar (4×10^{-1} Pa) basınca kadar inilir. Bu değere kadar olan basınç değişimi termovac (TM) ile ölçülür.

Daha düşük basınç değerlerine inmek için difüzyon pompası çalıştırılır. Bu pompanın altında bulunan yağ, yine altta bulunan bir ısıtıcı ile buharlaştırılır. Buharlaşarak yükselen yağ molekülleri, su ile soğutulmuş saçaklardan aşağı düşerlerken beraberlerinde ortamdaki hava moleküllerini de aşağı çekerek vakum yapılan ortamdaki molekül sayısında azalmaya sebep olurlar. Bu azalma basıncın 10^{-7} mbar (10^{-5} Pa)'a kadar düşmesini sağlayabilir. Bu arada, içerideki vakum seviyesini ölçmek için, penningvac (PM) ile, ortamda çok yüksek bir gerilim oluşturularak, moleküller iyonize edilir ve molekül sayısı ile doğru orantılı bir akım oluşturulur. Gerek termovac ve gerekse penningvac, Leybold Heraues'un Combitron CM 350 elektronik ölçme cihazına bağlıdır.

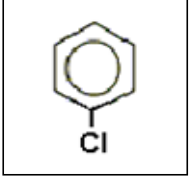
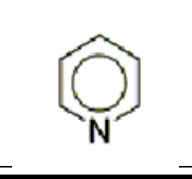


Şekil 3.6. Vakum sistemi şeması

3.4.2 Kullanılan Çözgenler

Bu çalışmada kullanılan çözgenlerin bazı karakteristik değerleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Seçilen çözgenlerin bazı karakteristik değerleri

Çözgen	Açık Formül	Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	Viskozite η (cP)	Donma Noktası (°C)	Yoğunluk (g.cm ⁻³)	NMR Duyarlılığı (x10 ²² spin.cm ⁻³)
KLOROBENZEN C ₆ H ₅ Cl		112,56	0,80	-45	1,106	2,96
PIRIDİN C ₅ H ₅ N		79,10	0,97	-42	0,978	3,74

3.4.3 Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi

Her bir örnek, örnek tüpü vakum sisteminde en az beş kez degaze edilerek DNP deneyleri için hazır hale getirilmiştir. Degaze işlemi için aşağıdaki süreç uygulanmıştır:

- 1) Örnek tüpü, aseton ya da benzeri bir çözgen ve saf su ile iyice yıkanmış, etüvde kurutulmuş (150 °C) ve 40 °C'ye kadar yavaş yavaş soğutulmuştur.
- 2) İçine çözelti yerleştirilmiş örnek tüpü vakum sistemine rodajından bağlanır (bu işlem için önce bir miktar silikon vakum yağı rodaja sürülür).
- 3) Şimdi çözelti dıştan, sıvı azot dolu Dewar kabı vasıtasıyla, dondurulur; 2 dakika içinde çözelti sıvı azot sıcaklığına (-195 °C) ulaşır.
- 4) Örnek tüpündeki havayı boşaltmak için M3 ve M2 kapatılır, M1 açılır, M5 (ikinci bir örnek tüpü bağlanmışsa M6) açılır ve 1 dakika beklenir. M1 kapatılır, M2 ve M3 açılır, 1-2 dakika beklenir.
- 5) M5 (gerekiyorsa M6) kapatılır. Çözeltinin yeniden sıvı hale geçmesi için sıvı azot dolu Dewar kabı uzaklaştırılır. 1,0 lt'lik su dolu bir beher alttan

aniden örneği saracak şekilde yerleştirilir ve altına Jack sürülür. Bu sırada çözelti içinde kalmış hava kabarcıkları üstteki boşlukta toplanır.

- 6) (3), (4) ve (5) en az üç defa tekrarlanır.
- 7) (3) uygulanır, M5 (gerekiyorsa M6) açılır, 1-2 dakika beklenir. M5 (gerekiyorsa M6) kapatılır.
- 8) (5) uygulanır.
- 9) (7) uygulanır.
- 10) Örneği örnek tüpünün boğazından ayırmak için, çözelti sıvı azot ortamında iken, M5 (gerekiyorsa M6) musluğunun kapalı olmasına dikkat edilerek, 5 mm çaplı ince mavi hamaç alevi (LPG+O₂) ile boğaz ısıtılıp, eritilerek kesilir, kapatılır ve yavaş soğuma için isli alev ile ısılandırılır.
- 11) Örnek sıvı azot içinde iken, aleve maruz kalan üst kısmın soğuması beklenir. Örnek oda sıcaklığında su dolu kaba konularak çözelti sıvı hale getirilir ve gerekli bilgiler üzerine etiketlenir. Şimdi örnek DNP ölçümleri için hazırdır.

Örnek tüpündeki çözelti donmadan M5 (gerekiyorsa M6) açılmamalıdır ve M5 (gerekiyorsa M6) kapatılmadan sıvı azot kabı çekilmemelidir. Ayrıca, basınç değeri 3×10^{-1} mbar (3×10^1 Pa)'ın altına inmeden difüzyon pompası çalıştırılmamalı ve degaze işlemi sırasında M2 ve M3 açılmamalıdır.

3.5 Otomatik Sıcaklık Kontrolü

Otomatik sıcaklık kontrol sistemi NMR spektrometresinin parçalarından biridir. İncelenen örneğin ölçüm boyunca sabit bir sıcaklıkta tutulmasını sağlar.

İncelenen örneğin belirli sıcaklıklarda tutulması için sistemde, kollarından birini örneğin yakınlarında bulunan bir duyar direncin oluşturduğu Wheatstone köprüsü kullanılmaktadır [Demir (1990), Çimenoğlu (1991)] Köprünün çıkışı besleme gerilimi ile aynı fazda ya da zıt fazda bir A.A gerilimidir. Bu gerilim faza duyar detektör kısmında algılanarak aynı fazda olma

durumunda pozitif, zıt fazda olma durumunda negatif bir D.A. gerilimine dönüşür. Bu gerilim daha sonra güç kısmına verilir, fark yükseltici düzeneği yardımıyla 200 Watt'lık konstantan dirençlerden maksimum 5A akım geçirecek duruma erişir ve duyarganın (föhler, sensor) bulunduğu ortam ısıtılır ya da soğutulur. 200W'lık dirençlerden biri 10 lt'lik bir Dewar kabının içinde olup, soğutma sıvı azotun buharlaştırılması ve buharın örneğin bulunduğu bobin sistemine gönderilmesiyle gerçekleştirilir. İkinci direnç bir cam odacık içine yerleştirilmiştir ve ısıtma, bu direnç üzerine basınçlı hava gönderilmesi, bu havanın ısıtılarak bobin sistemine gönderilmesi ile gerçekleştirilir. Dolayısıyla örneğin bulunduğu ortam istenilen sıcaklık derecesine geldiğinde köprü dengelenir ve köprü çıkışında bir gerilim oluşmaz. Böylece güç katına bir işaret gelmeyeceğinden 200 W'lık dirençlerden geçen akım sınırlanır ve soğutma ya da ısıtma işlemi durur.

Bu sistem; köprü kısmı, faz duyarlı detektör kısmı, redresör ve otomatik kontrol kısmı ile güç kısmı olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır.

3.6 Sinyal Alma Tekniği (P_o ve P_z 'nin Ölçülmesi)

3.6.1 Çift Rezonans NMR Sinyalinin (P_z) Çizdirilmesi

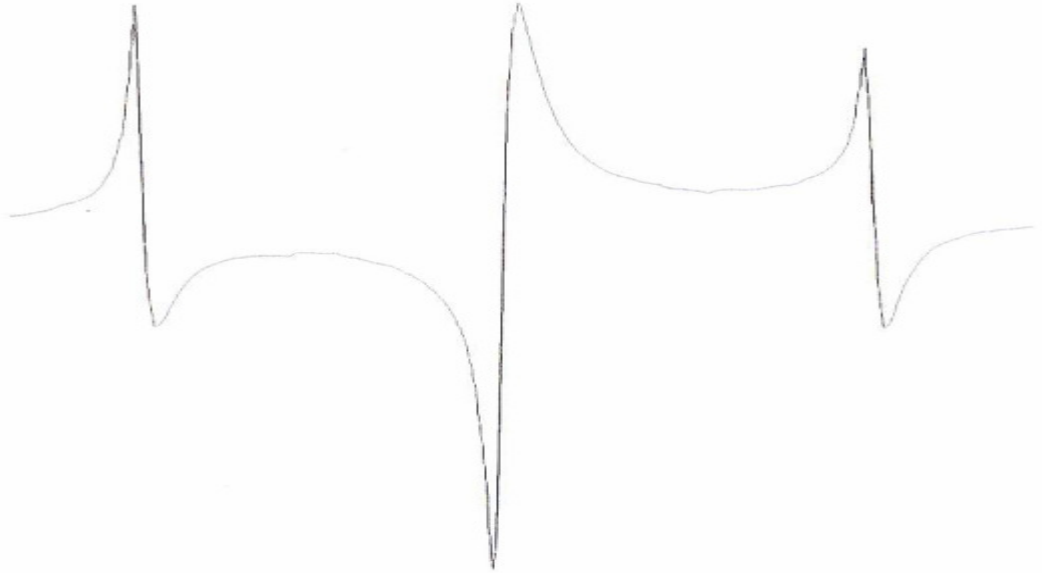
ESR de uyarıldığında büyütülmüş NMR sinyalinin çizdirilmesi aşağıdaki gibidir:

- 1) Örnek tüpü bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Kuartz titreşicide μ A-metre 20 gösterecek şekilde ince ayar yapılır.
- 3) NMR detektöründe; kaba yükselteç kademe-5'te iken, ince ayar potansiyometresi ile Q-metre'de (son rezonansa bakmak koşulu ile) 35 μ A civarında rezonans bulunur. Çıkış; eğer kuvvetli bir sinyal bekleniyor ise 1/100, aksi taktirde 1/1 konumuna getirilmelidir.
- 4) Modülasyon yükseltecinde; sinüs genliği, ampermetre 1,5 mA değerini gösterecek şekilde ayarlanır.
- 5) Delay düğmesi 1/16 pozisyonuna, tarama genliği 1 kademesine getirilir. Testere dişli tarama süresi sinyalin tarama bölgesinde olup olmadığına

bakmak için önce 27 s değerine, kaydediciye sinyal çizdirilirken 531 s ya da 819 s değerine ayarlanır.

- 6) Alçak frekans dar band yükseltecinde; ön yükselteç kademesi, optimum bir sinyal çizimi elde edecek şekilde, uygun bir kazanç değerine ayarlanmalıdır.
- 7) ESR titreşici uygun frekans değerine getirilerek, $V_{et} = 80-150$ V arasında istenen değerine ayarlanır.
- 8) Kaydedicide; tarama süresine uygun olarak, çizim süresi ve kazanç ayarları yapılır.
- 9) Tüm bu işlemler yapıldıktan sonra, aynı anda, tarama düğmesi ve kaydedici ON konumuna getirilerek sinyal çizdirilmeye başlanır.
- 10) Tarama ve sinyal çizimi gerçekleştirilirken, spektrometre bileşenlerine ait olan tüm göstergeler dikkatle takip edilmelidir.

Şekil 3.7'de spektrometreden elde edilmiş olan bir P_z sinyali görülmektedir.

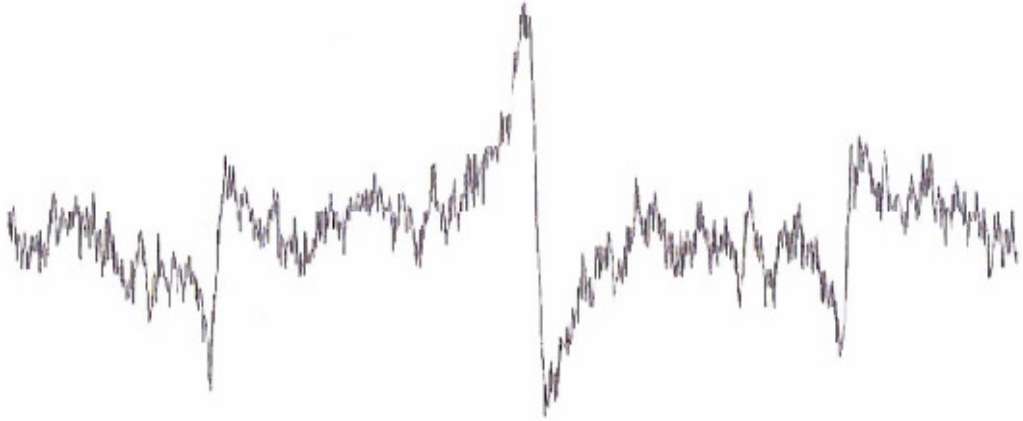


Şekil 3.7. Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_z sinyali (Örnek:BDPA/Toluen- $9,05 \times 10^{-3}$ M, ön yükselteç:1/100, kademe-6, tarama gen. kademe: 4, sinüs mod. genl.: 1,48 mA, Q-metre: kademe-5/35, kuartz titr.: kademe-4/20 μ A, delay: 1/16, faz duy. det.: $\tau=5,64$ s, tarama sür.: 800 s, ESR titr.: $\nu_S=40,5$ MHz, $V_{et}= 100$ V, kaydedici: Y: 1V/cm, T= 50 s/cm).

3.6.2 Saf NMR Sinyalinin (P_0) Çizdirilmesi

ESR titreşici tamamen kapatılır (bütün düğmeler). NMR detektörünün çıkışı 1/1 konumuna getirilir. Ön yükselteç kademesi uygun bir kazanç değerine getirilir. Diğer tüm ayarlar P_z sinyalinin çizdirilmesindeki gibidir.

Şekil 3.8'de spektrometreden elde edilmiş olan bir P_0 sinyali görülmektedir.



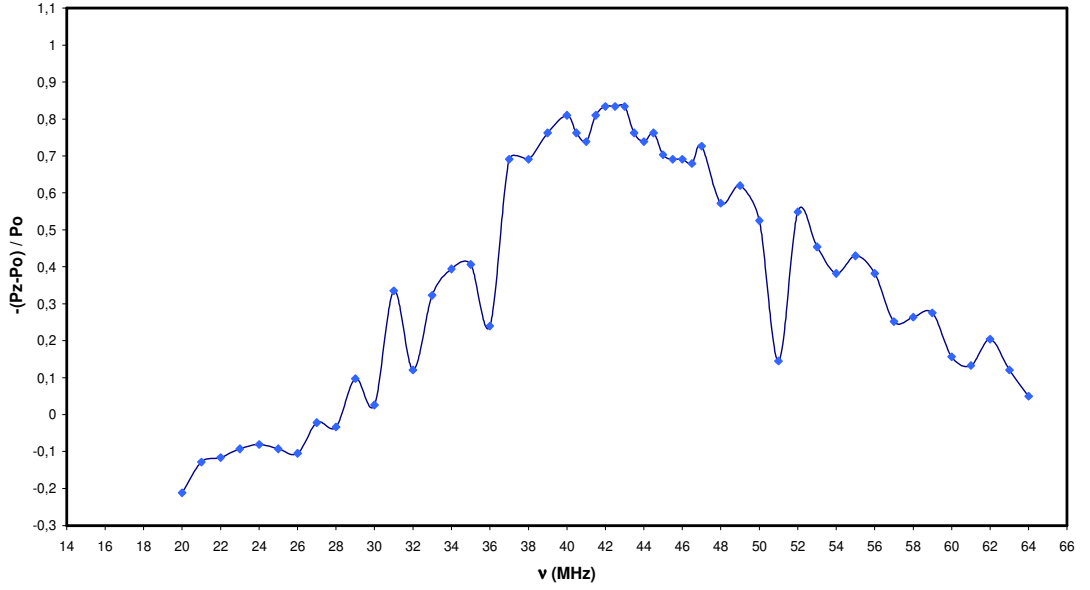
Şekil 3.8. Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_0 sinyali (Örnek:BDPA/Toluen- $9,05 \times 10^{-3}$ M, ön yükselteç:1/1, kademe-6, tarama gen. kademe: 4, sinüs mod. genl.: 1,48 mA,Q-metre: kademe-5/35, kuartz titr.: kademe-4/20 μ A, delay: 1/16, faz duy. det.: $\tau=5,64$ s, tarama sür.: 800 s, kaydedici: Y: 1V/cm, T= 50 s/cm).

4. BULGULAR

4.1 ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (EPR Spektrumu)

DNP'de doyma deneylerinin hangi frekans veya frekanslarda gerçekleştirileceğinin belirlenmesi için ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörlerinin elde edilmesi gereklidir. Bu amaçla; bu çalışmada 60-70 penetrasyon dereceli asfaltın %100 klorobenzen çözügen ortamındaki 48,9mg/7cc (6,99 mg.cm⁻³) konsantrasyonlu süspansiyonunda ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edilmiştir.

Bu aşamada; başlangıçta iki P₀ sinyali alınmıştır. P_z sinyalleri ise 20 MHz'ten 64 MHz'e kadar 1 MHz aralıkla (40-47 MHz arası 0,5 MHz aralıkla) taranarak alınmıştır. Bu sinyallerin elde edilmesi sırasında doyma durumundan uzak kalmak için v_s (MHz)/ V_{et} (V) oranının yaklaşık 6,5 olması sağlanmıştır. Sonunda iki P₀ sinyali daha çizilmiş ve hesaplamalarda başta ve sonda elde edilen P₀ sinyal büyüklüklerinin ortalaması kullanılmıştır. Deneyler sırasında, 20-55 MHz ve 55-80 MHz frekans bölgesi, iki adet kuplaj kutusu kullanılmış, kuplaj kutusu değişiminden kaynaklanan sinyal şiddetindeki değişimler hesaplamalarda göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 4.1. Asfaltın saf klorobenzen (%100ChB) çözgen ortamındaki süspansiyonundan elde edilen EPR spektrumu

Hesaplamalarda; P_o ve P_z büyüklükleri, her bir sinyalin merkezi bandının türev eğrisinin tepe değerleri arasındaki fark kaydedici kağıdından birim olarak okumak ve gerekli yükseltme faktörleriyle çarpmak suretiyle elde edilmişlerdir.

Şekil 4.1.'de yapılan çalışma sonucu elde edilen EPR spektrumu verilmiştir.

4.2 A_∞ Parametresinin Elde Edilmesi

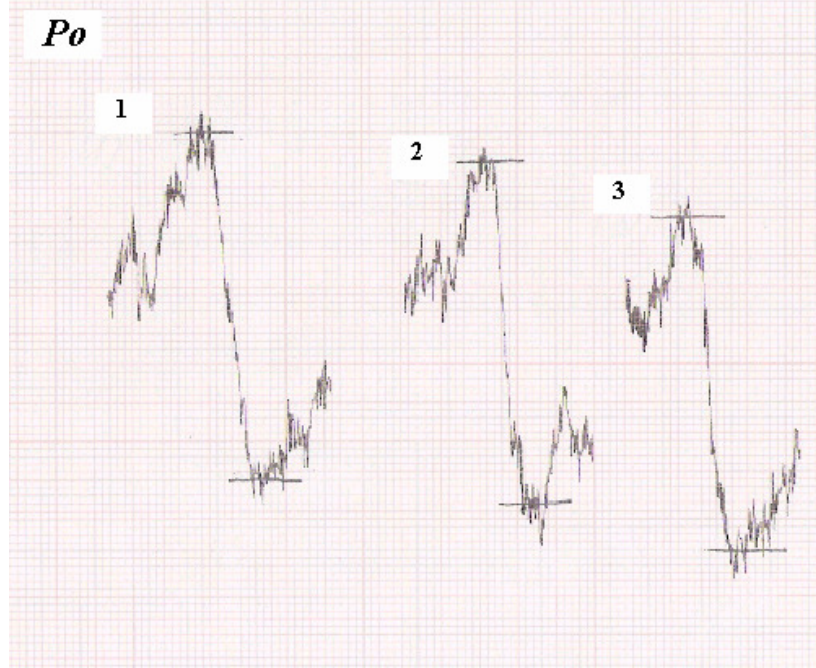
Her bir örnek için, dört farklı sıcaklıkta, A_{∞} değerleri, ESR gücünün tersi ile orantılı olan, yüksek frekans geriliminin karesinin tersi V_{et}^{-2} 'nin fonksiyonu olarak, büyüme faktörlerinin terslerinin (yani $[(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$) elde edilmesiyle çizilen en uygun fit doğrulardan sonsuz güce ($V_{et}^{-2}=0$) ekstrapolasyon yapmak suretiyle tayin edilmiştir.

A_{∞}^{-1} değerleri, deneysel olarak elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının $V_{et}^{-2}=0$ doğrusu ile kesişme noktalarına karşılıktır.

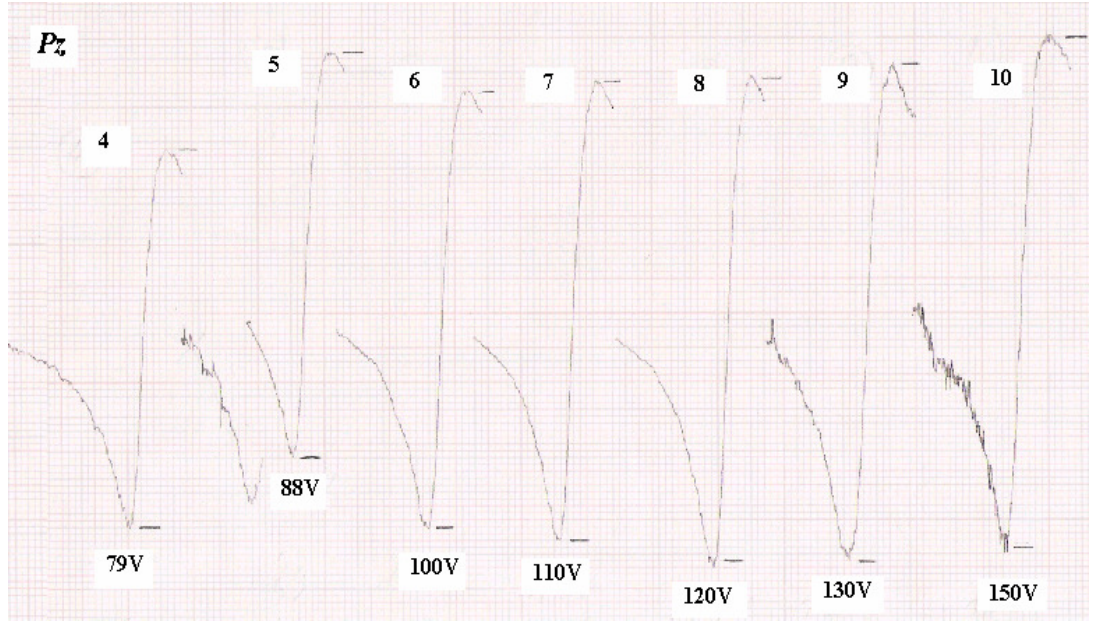
Her bir çözügen ortam için, dört farklı sıcaklıkta (38°C , 22°C , 7°C , -10°C) doyma deneyleri yapılmıştır ve o çözügen ortam için dört farklı sıcaklıkta A_{∞} değerleri elde edilmiştir.

Doyma deneyleri, EPR spektrumlarının tepe bölgesinde kalan, $42,5$ MHz'lik tek bir ESR frekansında gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için, dört farklı sıcaklıkta yapılan doyma deneylerinin her birinde, P_0 sinyali başta ve sonda birkaç defa çizdirilmiş (genelde 3 adet başlangıçta ve 3 adet deney sonunda) ve hesaplamalarda bu değerlerin ortalamaları kullanılmıştır. P_z sinyalleri ise, yüksek frekans gerilimi V_{et} 'in 80V , 90V , 100V , 110V , 120V , 130V , 150V değerleri için alınmıştır.

P_0 ve P_z sinyalleri alınırken sadece merkezi band çizdirilmiş ve sinyal büyüklükleri, kaydedici kağıdı üzerinde, sinyalin türev eğrisinin tepe değerleri arasındaki farkın ölçülmesiyle tayin edilmiştir (Şekil 4.2 ve 4.3).



Şekil 4.2. Asfaltinin karışık çözügen ortamındaki (%40 ChB+%60 Pyd) süspansiyonunun $t=22,5^{\circ}\text{C}$ 'deki P_0 saf NMR sinyalleri

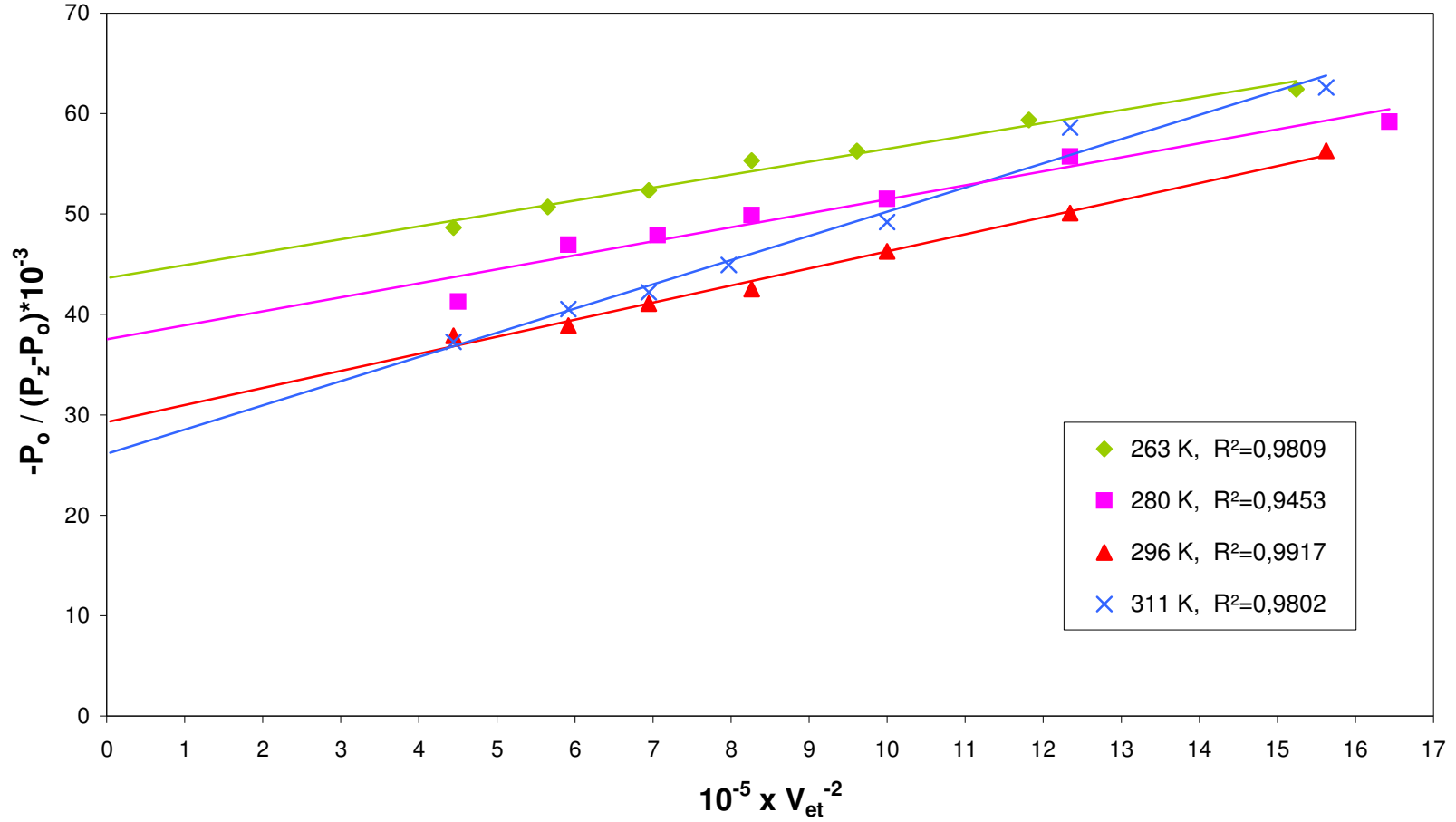


Şekil 4.3. Asfaltenin karışık çözügen ortamındaki (%40 ChB+%60 Pyd) süspansiyonunun $t=22,5^{\circ}\text{C}$ 'deki P_z çift rezonans sinyalleri

Dört farklı sıcaklıkta ve altı farklı çözügen ortam için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen V_{et}^{-2} ve $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da görülmektedir. Her bir çözügen ortamda ve dört farklı sıcaklıkta A_{∞}^{-1} değerlerini elde edebilmek için çizelgelerdeki bilgiler kullanılarak çizdirilen grafikler Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görüldüğü gibidir. Tüm çözügen ortamlar için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen A_{∞} değerleri Çizelge 4.7'de toplu olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Asfaltinin %100 ChB çözügen ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri

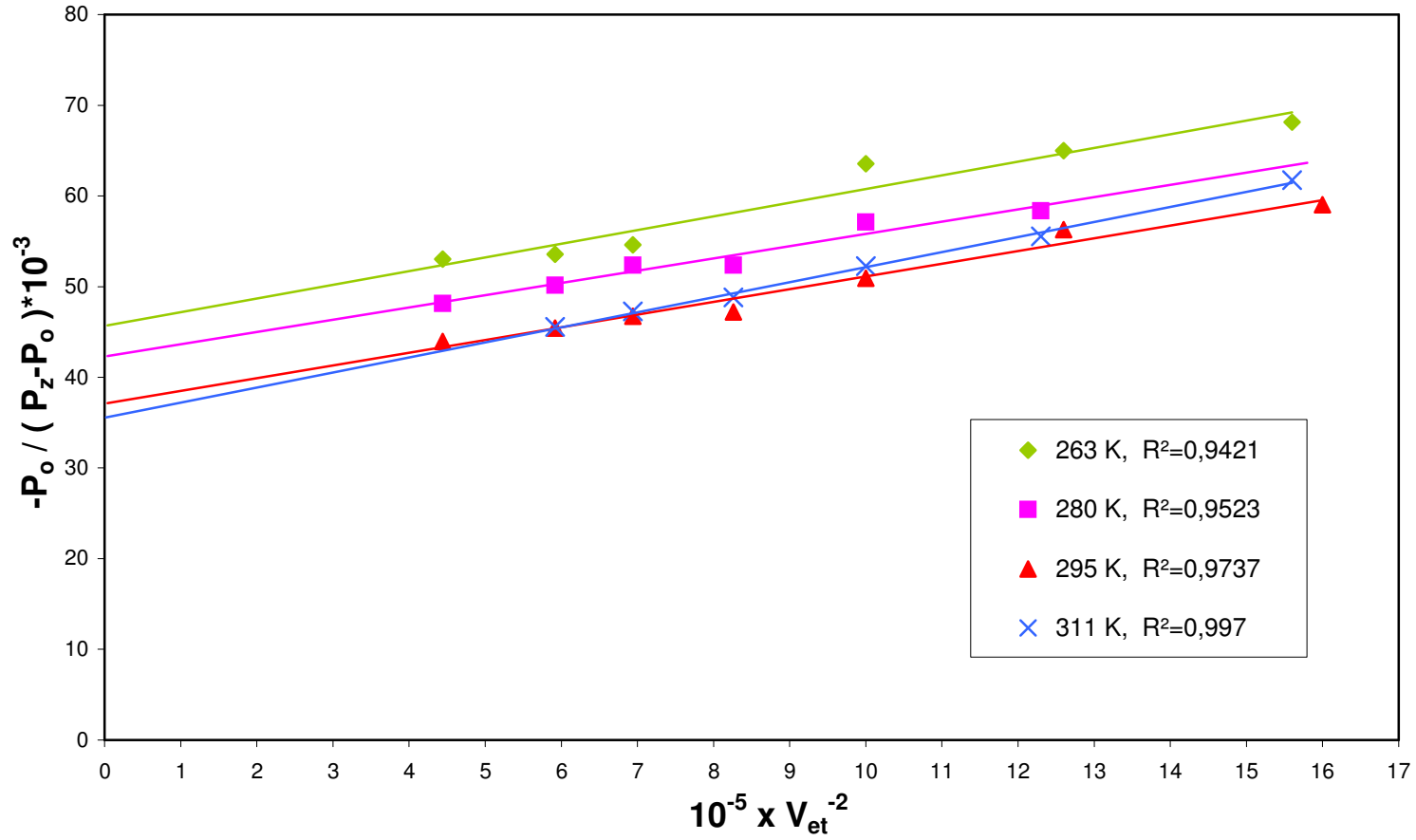
t = -10 °C			t = 7 °C			t = 23 °C			t = 38 °C		
V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)
(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)
81	15,2	62,4	78	16,4	59,2	80	15,6	56,3	80	15,6	62,6
92	11,8	59,4	90	12,3	55,7	90	12,3	50,1	90	12,3	58,6
102	9,61	56,9	100	10,0	51,5	100	10,0	46,3	100	10,0	49,2
110	8,26	55,3	110	8,26	49,9	110	8,3	42,5	112	7,97	44,9
120	6,94	52,3	119	7,06	47,9	120	6,9	41,1	120	6,94	42,2
133	5,92	50,7	130	5,92	47,0	130	5,9	38,9	130	5,92	40,5
150	4,44	48,7	149	4,50	41,3	150	4,4	37,9	150	4,44	37,3



Şekil 4.4. Asfaltın %100 klorobenzen çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (263 K, 280 K, 296 K, 311 K) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi (lineer regresyon katsayısı, $0,9453 < R^2 < 0,9917$ olarak bulunmuştur).

Çizelge 4.2. Asfaltinin %80 ChB+%20 Pyd çözügen ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri

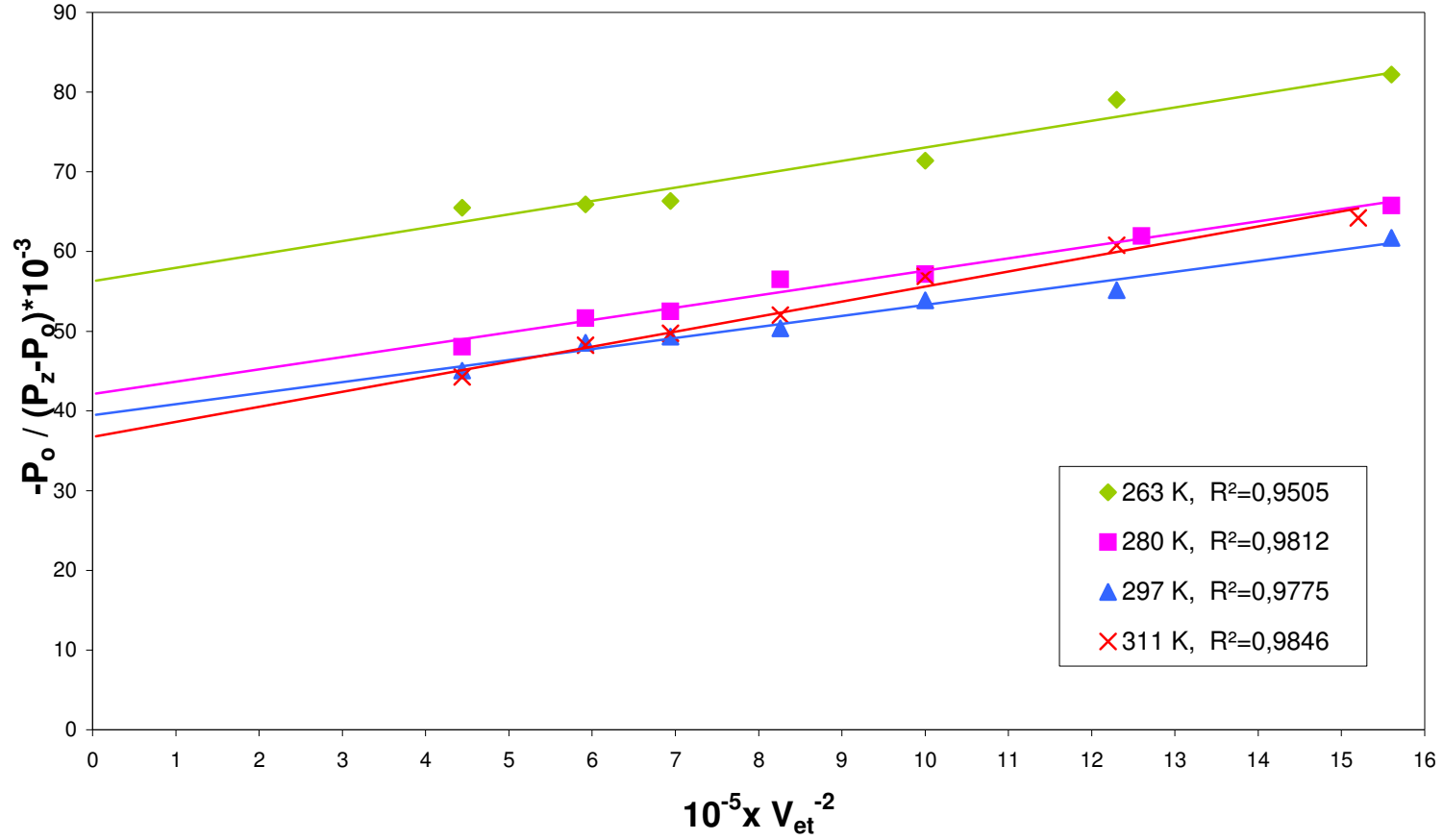
t = -10 °C			t = 7 °C			t = 22 °C			t = 38 °C		
V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)
(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)
80	15,6	68,1	-	-	-	79	16,0	59,0	80	15,6	61,7
89	12,6	65,0	90	12,3	58,3	89	12,6	56,3	90	12,3	55,5
100	10,0	63,5	100	10,0	57,1	100	10,0	50,9	100	10,0	52,3
-	-	-	110	8,26	52,4	110	8,3	47,2	110	8,26	48,8
120	6,94	54,6	120	6,94	52,4	120	6,9	46,7	120	6,94	47,3
130	5,92	53,6	130	5,92	50,2	130	5,9	45,4	130	5,92	45,6
150	4,44	53,0	150	4,44	48,1	150	4,4	44,0	-	-	-



Şekil 4.5. Asfaltinin %80 klorobenzen+%20 piridin çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (263 K, 280 K, 295 K, 311 K) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi (lineer regresyon katsayısı, $0,9421 < R^2 < 0,997$ olarak bulunmuştur).

Çizelge 4.3 Asfaltinin %60 ChB+%40 Pyd çözügen ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri

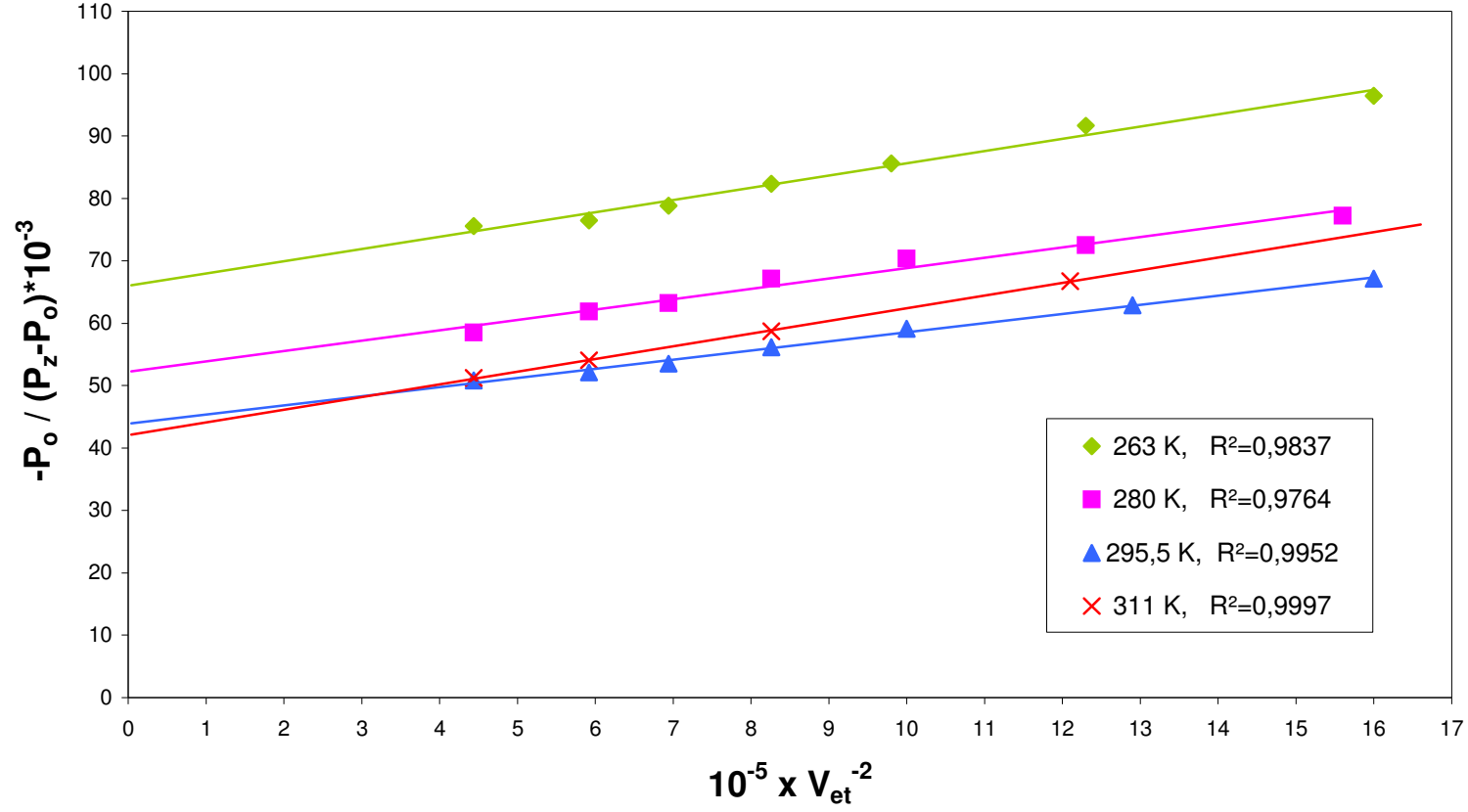
t = -10 °C			t = 7 °C			t = 24 °C			t = 38 °C		
V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)
(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)
80	15,6	82,2	80	15,6	65,7	80	15,6	61,7	81	15,2	64,2
90	12,3	79,0	89	12,6	61,9	90	12,3	55,2	90	12,3	60,8
100	10,0	71,4	100	10,0	57,2	100	10,0	53,9	100	10,0	56,9
-	-	-	110	8,26	56,5	110	8,26	50,4	110	8,26	52,0
120	6,94	66,3	120	6,94	52,5	120	6,94	49,3	120	6,94	49,8
130	5,92	65,9	130	5,92	51,7	130	5,92	48,6	130	5,92	48,3
150	4,44	65,5	150	4,44	48,0	150	4,44	45,0	150	4,44	44,2



Şekil 4.6. Asfaltın %60 klorobenzen+%40 piridin çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (263 K, 280 K, 297 K, 311 K) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi (lineer regresyon katsayısı, $0,9505 < R^2 < 0,9846$ olarak bulunmuştur).

Çizelge 4.4 Asfaltinin %40 ChB+%60 Pyd çözgen ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri

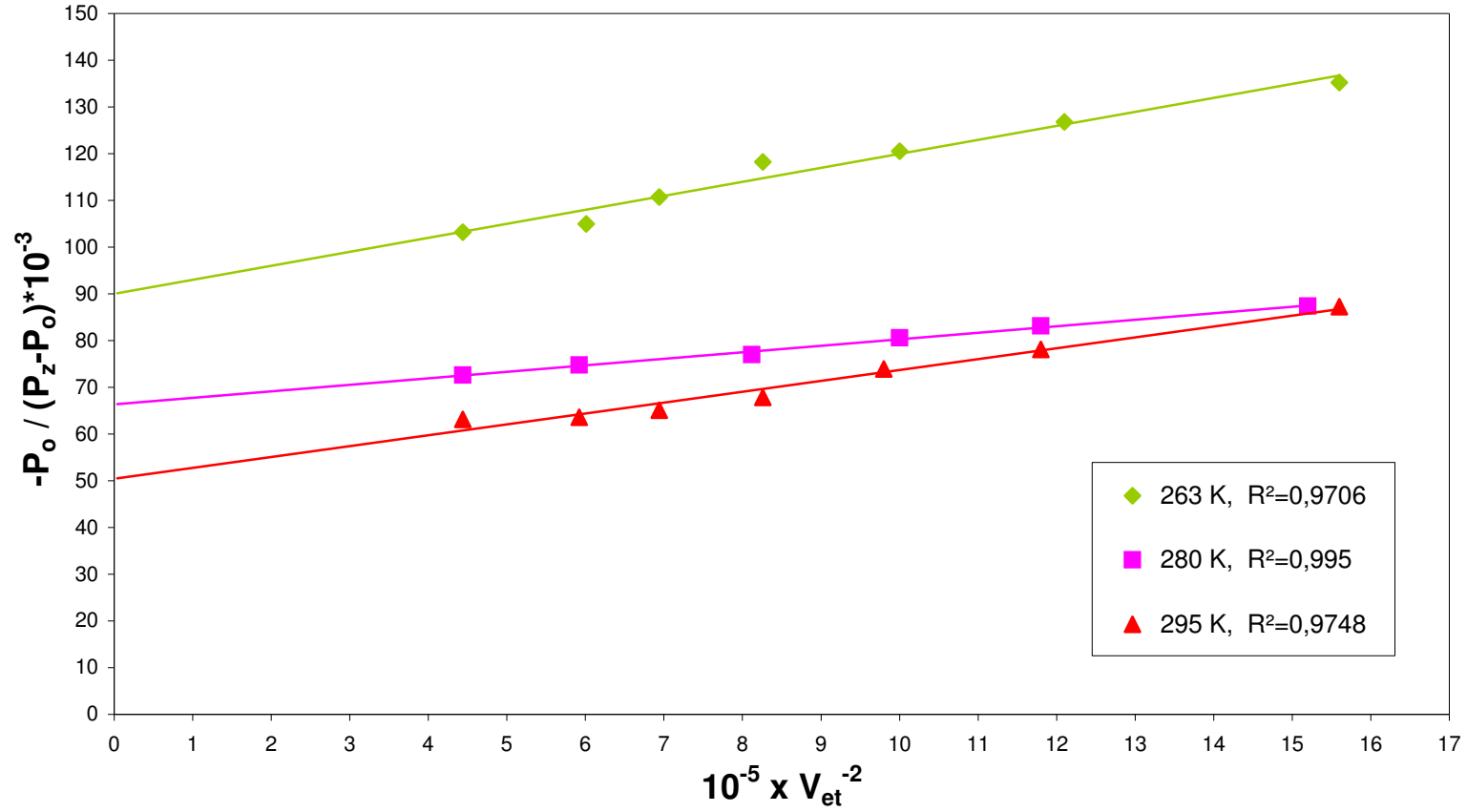
t = -10 °C			t = 7 °C			t = 22,5 °C			t = 38 °C		
V_{et}	V_{et}^{-2}	$-P_o/(P_z-P_o)$	V_{et}	V_{et}^{-2}	$-P_o/(P_z-P_o)$	V_{et}	V_{et}^{-2}	$-P_o/(P_z-P_o)$	V_{et}	V_{et}^{-2}	$-P_o/(P_z-P_o)$
(V)	($\times 10^{-5} V^{-2}$)	($\times 10^{-3}$)	(V)	($\times 10^{-5} V^{-2}$)	($\times 10^{-3}$)	(V)	($\times 10^{-5} V^{-2}$)	($\times 10^{-3}$)	(V)	($\times 10^{-5} V^{-2}$)	($\times 10^{-3}$)
79	16,0	96,5	80	15,6	77,2	79	16,0	67,2	-	-	-
90	12,3	91,7	90	12,3	72,5	88	12,9	62,9	91	12,1	66,8
101	9,80	85,6	100	10,0	70,6	100	10,0	59,1	-	-	-
110	8,26	82,3	110	8,26	67,4	110	8,26	56,4	110	8,26	58,7
120	6,94	78,8	120	6,94	63,2	120	6,94	53,5	-	-	-
130	5,92	76,5	130	5,92	61,9	130	5,92	52,1	130	5,92	54,1
150	4,44	75,6	150	4,44	58,7	150	4,44	50,8	150	4,44	51,2



Şekil 4.7. Asfaltın %40 klorobenzen+%60 piridin çözügen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (263 K, 280 K, 295,5 K, 311 K) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi (lineer regresyon katsayısı, $0,9764 < R^2 < 0,9997$ olarak bulunmuştur).

Çizelge 4.5 Asfaltinin %20 ChB+%80 Pyd çözgen ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\left[P_o/(P_z-P_o)\right]$ değerleri

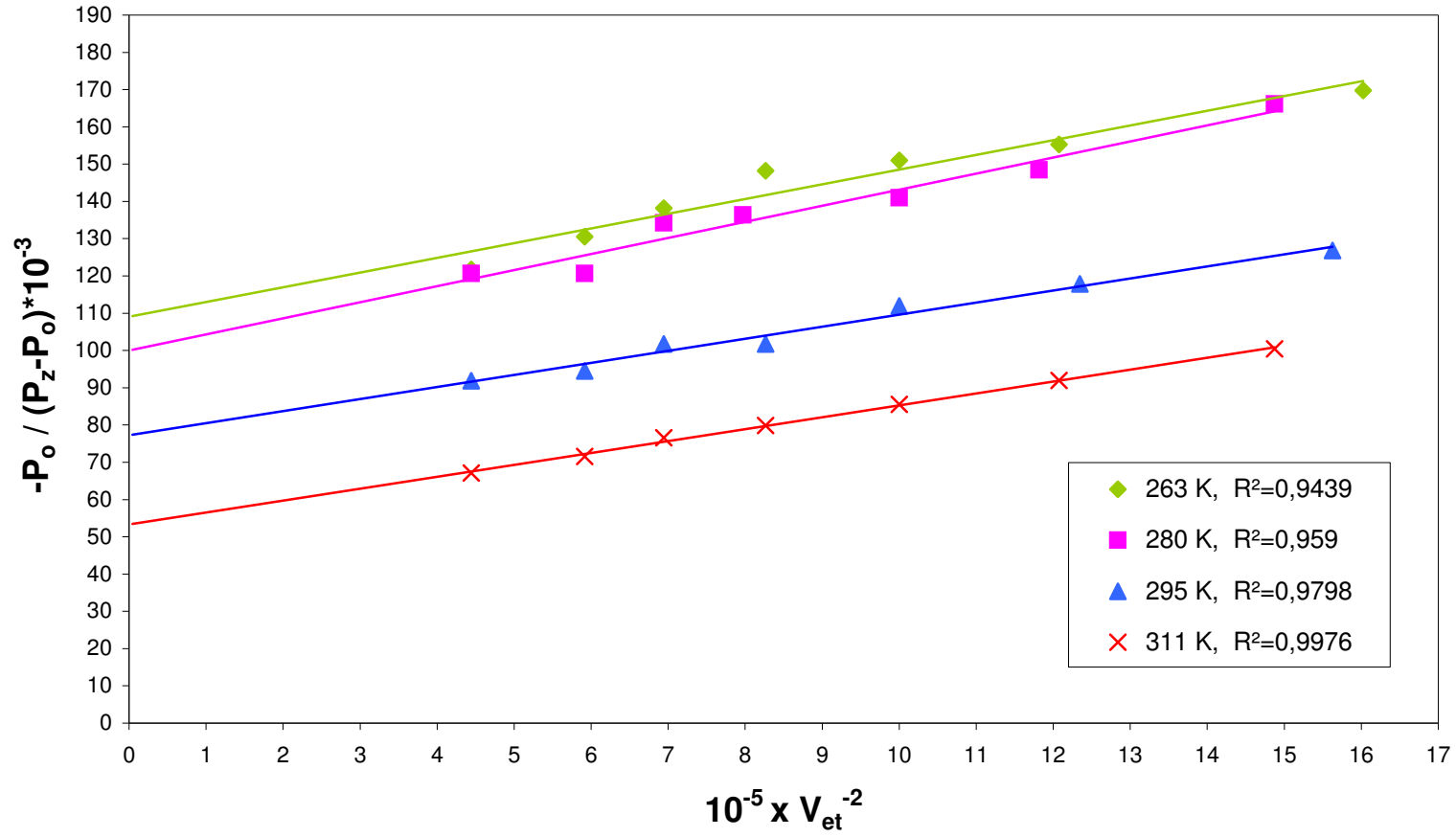
t = -10 °C			t = 7 °C			t = 22 °C		
V_{et}	V_{et}^{-2}	$-P_o/(P_z-P_o)$	V_{et}	V_{et}^{-2}	$-P_o/(P_z-P_o)$	V_{et}	V_{et}^{-2}	$-P_o/(P_z-P_o)$
(V)	($\times 10^{-5} V^{-2}$)	($\times 10^{-3}$)	(V)	($\times 10^{-5} V^{-2}$)	($\times 10^{-3}$)	(V)	($\times 10^{-5} V^{-2}$)	($\times 10^{-3}$)
80	15,6	135,3	81	15,2	87,4	80	15,6	87,2
91	12,1	126,8	92	11,8	83,2	92	11,8	78,1
100	10,0	120,6	100	10,0	80,6	101	9,80	73,9
110	8,26	118,2	111	8,12	77,0	110	8,26	67,8
120	6,94	110,7	-	-	-	120	6,94	65,1
129	6,01	105,0	130	5,92	74,7	130	5,92	63,6
150	4,44	103,2	150	4,44	72,6	150	4,44	63,1



Şekil 4.8. Asfaltinin %20 klorobenzen+%80 piridin çözügen ortamındaki süspansiyonunda üç farklı sıcaklıkta (263 K, 280 K, 295 K) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi (lineer regresyon katsayısı, $0,9706 < R^2 < 0,995$ olarak bulunmuştur).

Çizelge 4.6 Asfaltinin %100 Pyd çözügen ortamında hazırlanan süspansiyonları için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri

t = -10 °C			t = 7 °C			t = 22 °C			t = 38 °C		
V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)	V _{et}	V _{et} ⁻²	-P _o /(P _z -P _o)
(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)	(V)	(x10 ⁻⁵ V ⁻²)	(x10 ⁻³)
79	16,0	169,8	82	14,9	166,2	80	15,6	126,8	82	14,9	100,4
91	12,1	155,3	92	11,8	148,5	90	12,3	117,9	91	12,1	92,0
100	10,0	151,0	100	10,0	141,0	100	10,0	111,9	100	10	85,5
110	8,26	148,2	112	7,97	136,4	110	8,26	101,7	110	8,26	78,7
120	6,94	138,2	120	6,94	134,2	120	6,94	101,7	120	6,94	76,5
130	5,92	130,5	130	5,92	120,7	130	5,92	94,5	130	5,92	72,5
150	4,44	121,8	150	4,44	120,7	150	4,44	91,9	150	4,44	67,1



Şekil 4.9. Asfaltın %100 piridin çözgen ortamındaki süspansiyonunda dört farklı sıcaklıkta (263 K, 280 K, 295 K, 311 K) A_{∞} değerlerinin elde edilmesi (lineer regresyon katsayısı, $0,9439 < R^2 < 0,9976$ olarak bulunmuştur).

Çizelge 4.7. Asfaltın süspansiyonlarında dört farklı sıcaklıkta elde edilmiş A_{∞} parametreleri

ÇÖZGEN ORTAM	c (mg – cm ⁻³)	$-A_{\infty}$	t (°C)	T (K)	10 ³ / T (K ⁻¹)
% 100 Klorobenzen	6,99	38,2	38	311	3,22
		34,1	23	296	3,38
		26,7	7	280	3,57
		22,9	-10	263	3,80
% 80 Klorobenzen % 20 Piridin	7,00	28,2	38	311	3,22
		27,4	22	295	3,39
		22,3	7	280	3,57
		21,9	-10	263	3,80
% 60 Klorobenzen % 40 Piridin	7,04	27,3	38	311	3,22
		25,4	24	297	3,37
		23,8	7	280	3,57
		17,8	-10	263	3,80
% 40 Klorobenzene % 60 Piridin	6,96	23,8	38	311	3,22
		22,8	22,5	295,5	3,38
		19,2	7	280	3,57
		15,2	-10	263	3,80
% 20 Klorobenzen % 80 Piridin	7,00	21,4	38	311	3,22
		19,8	22	295	3,39
		15,1	7	280	3,57
		11,1	-10	263	3,80
% 100 Piridin	7,00	18,7	38	311	3,22
		12,9	22	295	3,39
		10,0	7	280	3,57
		9,17	-10	263	3,80

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Genel Gözlemler

5.1.1 EPR Spektrumu

Şekil 4.1'de verilen, aşırı ince yapı göstermeyen, EPR spektrumu Asfaltın 60-70'in %100 Klorobenzen çözügen ortamındaki $6,99 \text{ mg.cm}^{-3}$ konsantrasyonlu süspansiyonundan elde edilmiştir.

Yalçiner (1978), serbest radikallerin EPR spektrumlarının çözügen ortamdan bağımsız olduğunu ve radikallerin en yakın kendi protonlarının spektrumun yapısından sorumlu olduğunu belirtmiştir. Bundan dolayı bu çalışmada asfaltın için tek bir çözügene ait EPR spektrumu elde edilmiştir.

Bir manyetik alandaki EPR spektrumunu elde etmek, bulunacak olan DNP parametreleri için gerekli ve önemlidir. Bir EPR spektrumundaki ayırık pikler ayrı ayrı doyuma götürülmelidir. Bu çalışmada elde edilen EPR spektrumu, çeşitli Lorentzianların bir birleştirimi olan tek çizgili Gaussian formundadır. Spektrumun tepe bölgesi geniştir. Doyma deneyleri tepe bölgesinde kalan 42,5 MHz'lik tek bir ESR frekansında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen EPR spektrumu için doyma deneyleri 1,437 mT sabit manyetik alanda yapılmıştır.

5.1.2 Asfaltın Süspansiyonları

Çizelge 4.1.'den görüldüğü üzere tüm A_{∞} değerleri negatiftir. Bu, sinyalin terslenerek büyümesinden kaynaklanmakta ve çekirdek-elektron etkileşmesinde dipolar kısmın baskın olduğunu göstermektedir.

Büyüme faktörü olan $|A_{\infty}|$ değeri, belirli bir sıcaklıkta en büyük değerini %100 Klorobenzen çözügen ortamında, en küçük değerini ise %100 Piridin çözügen ortamında almıştır.

Klorobenzen ve Piridin'in dört farklı oranda karıştırılmasıyla oluşturulmuş karışık çözen ortamlarında, azalan klorobenzen ve artan piridin konsantrasyonu için (%80 ChB+%20 Pyd, %60 ChB+%40 Pyd, %40 ChB+%60 Pyd, %20 ChB+%80 Pyd) $|A_{\infty}|$ değerleri de azalma göstermiştir.

5.2 Çözgen Etkileri

Paramanyetik çözeltilerde DNP, çözelti içerisindeki moleküllerin çeşitlerinin hareketlerine ve çarpışmalarına kritik olarak bağlıdır. DNP bu nedenle komplekslerin ve kolloidlerin molekül hareketlerinin araştırılmasında kullanışlı bir yoldur. Bölüm 3.2.'de belirtildiği gibi, asfaltin uygun bir çözücüde çözündürülmesi sonucu elde edilen süspansiyonlar kolloid karakterdedirler. Böyle bir süspansiyonda çözen moleküllerinin iki şekilde bulunabildiği kabul edilmiştir: Birincisi, kolloid asfaltin parçacığına bağlananlar ve ikincisi kolloid parçacıkları arasındaki ortamda serbestçe difüze olanlar. Çekirdek ve elektron, çözen moleküllerinin ve serbest elektronu taşıyan kolloid parçacıklarının (misellerin) ötelenme ve yuvarlanma hareketleri nedeniyle birbirlerine göre hareket halindedir. Bu, dipolar etkileşmeyi, çarpışmalar ise skaler etkileşmeyi modüle edebilir.

DNP deneylerinde NMR sinyal büyümesi, $2w_1'$, w_0 ve w_2 geçiş olasılıklarına bağlıdır ve çözelti içerisindeki hareket spektrumlarının bir fonksiyonudur. Bu hareketler, baskın olarak çözen moleküllerinin başlı başına difüzyon hareketi ve asfaltin misellerinin yuvarlanma hareketidir. Düzgün difüzyon modeli, asfaltin kolloidlerine bağlanmayan çözen moleküllerinde geçerlidir. Geçiş manyetik rezonans frekansı, moleküllerin hareket spektrumlarının frekansına denk olduğu zaman, ilgili geçiş olasılığı bir maksimuma varır. Hareketler bundan daha yavaş veya daha hızlı olursa söz konusu geçiş olasılığı azalacaktır (Poindexter 1972).

Bu çalışmada çözen ortam olarak daha önceki çalışmalardan iyi çözücü olduğu bilinen klorobenzen ve kötü çözücü olduğu bilinen piridin ve bunların çeşitli oranlarda karışımları kullanılmıştır.

Bu nedenle bu çalışmada, asfaltten kolloidlerini etkin şekilde dağıtan çözünenin (klorobenzen) hızlı molekül hareketleri nedeniyle büyük sinyal büyümelerine yol açacağı umulmuştur. Tersine zayıf çözünen (piridin) ise büyük kolloid parçacıklarına, yavaş hareketlere ve küçük sinyal büyümelerine yol açacaktır.

Şekil 5.1.'de görüldüğü gibi dört farklı sıcaklıkta da asfaltten süspansiyonlarındaki klorobenzen oranı azaldıkça (piridin oranı arttıkça) A_{∞} değerleri azalmaktadır. Bu sonuçlardan da klorobenzen çözünen ortamının asfaltten misellerini daha iyi dağıttığı söylenebilir. Yani klorobenzen piridine göre daha etkili bir çözücüdür.

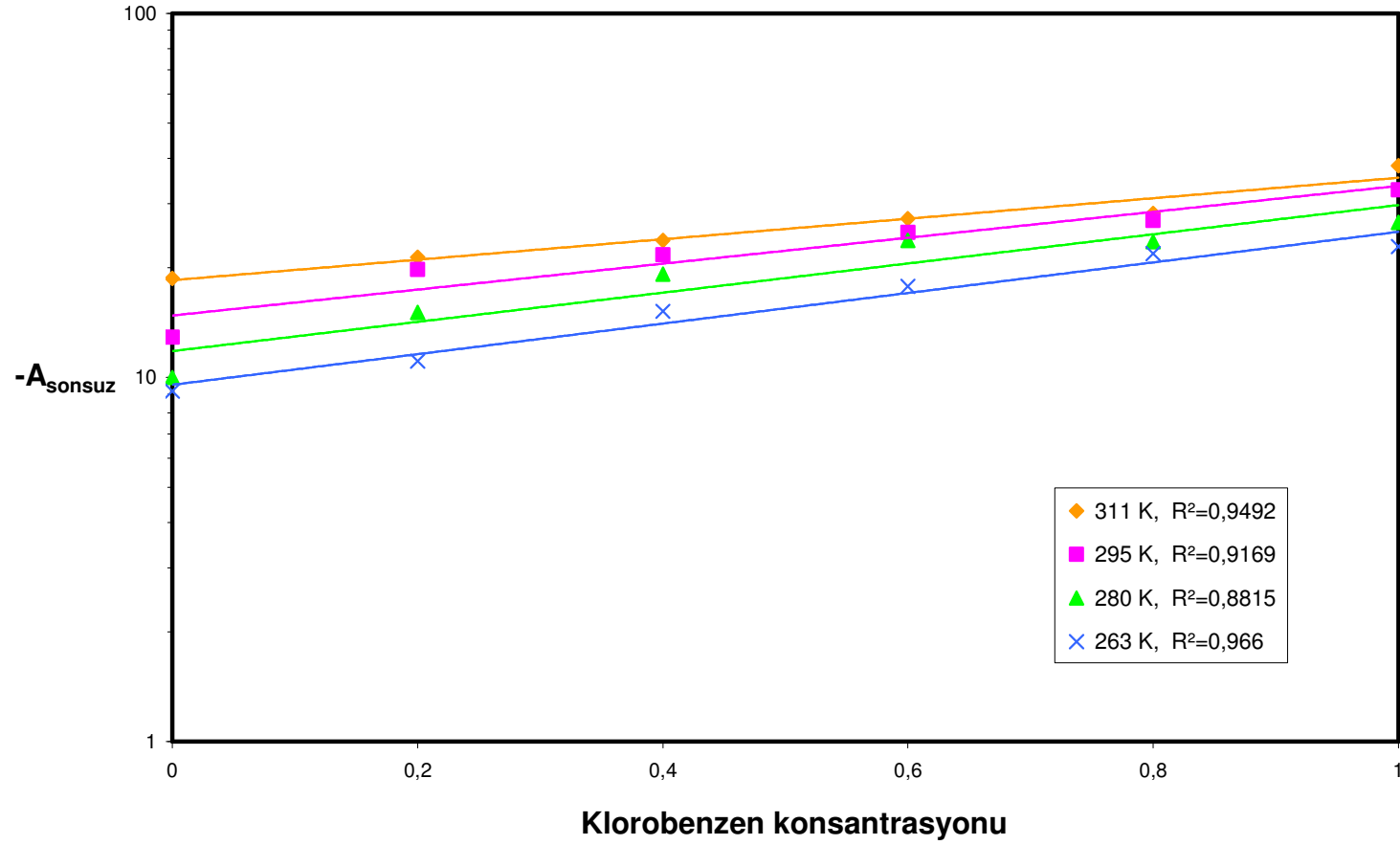
5.3 Sıcaklık Etkisi

Bu çalışmada çözünen ortam olarak %100 Klorobenzen, %100 Piridin ve bunların karışımlarından oluşan %80 Klorobenzen+%20 Piridin, %60 Klorobenzen +%40 Piridin, %40 Klorobenzen +%60 Piridin, %20 Klorobenzen +%80 Piridin dört farklı karışık çözünen ortam kullanılmıştır.

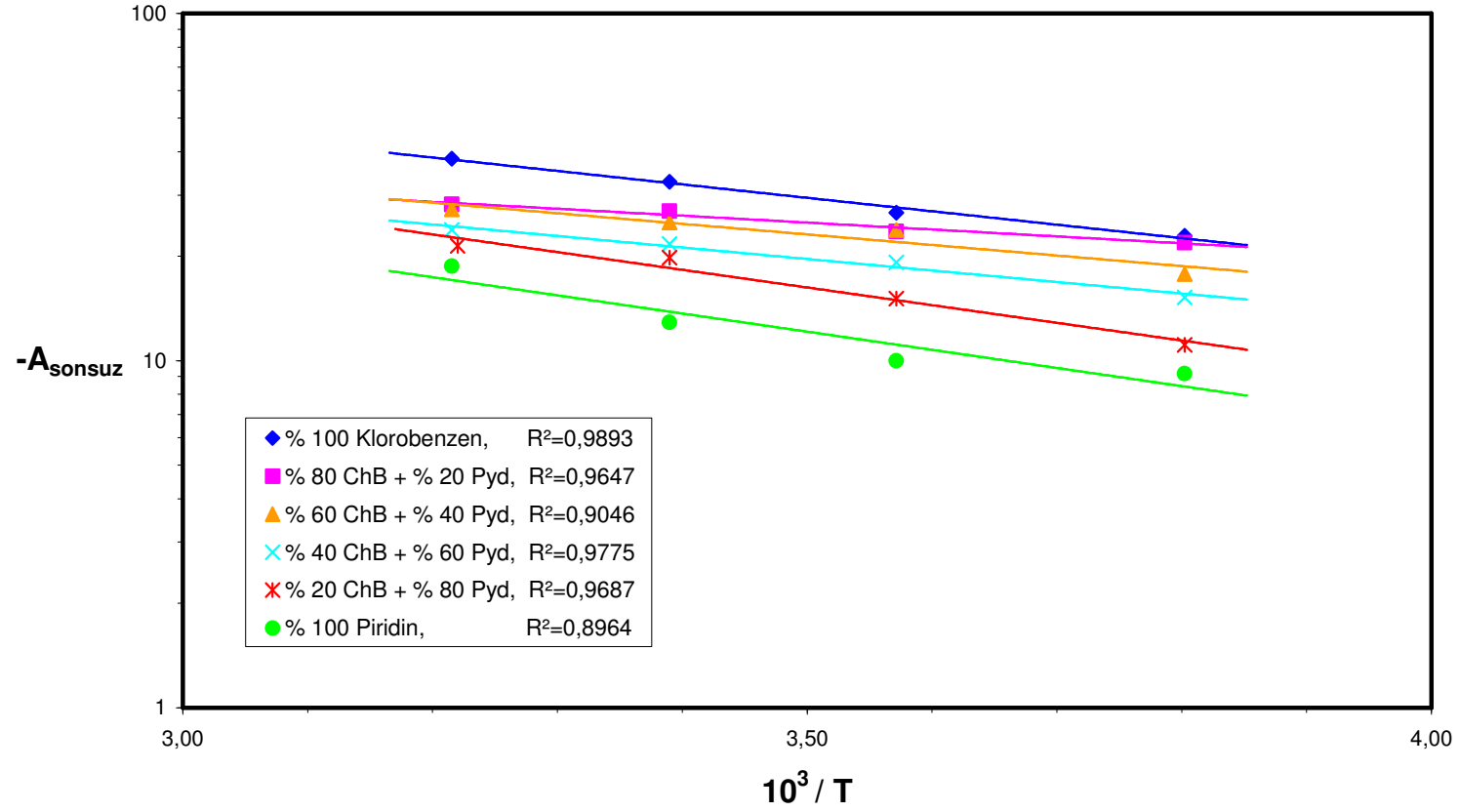
Bu altı farklı ortam kullanılarak hazırlanan asfaltten süspansiyonlarının her biri dört farklı sıcaklıkta (38°C, 22°C, 7°C, -10°C) doyma deneylerine tabi tutulmuştur.

Sıcaklığa bağlı olarak bir örnekteki molekül hareketleri etkilenir. Molekül hareketlerine bağlı olarak da sinyal büyümeleri etkilenir. Yüksek sıcaklıkta molekül hareketleri hızlandığından büyük sinyal büyümesi, dolayısıyla büyük $|A_{\infty}|$ değerleri gözlenmesi beklenir. Düşük sıcaklıkta ise molekül hareketleri yavaşladığından küçük sinyal büyümesi ve küçük $|A_{\infty}|$ değerleri gözlenmesi beklenir.

Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi her bir çözünen ortam için yüksek sıcaklıklarda daha büyük A_{∞} değerleri, düşük sıcaklıklarda da daha küçük A_{∞} değerleri elde edilmiştir.



Şekil 5.1. Asfalten süspansiyonlarında A_{∞} parametrelerinin klorobenzen ve piridin oranına bağıllığı (lineer regresyon katsayısı, $0,8815 < R^2 < 0,966$ olarak bulunmuştur)



Şekil 5.2. Asfaltın süspansiyonlarında A_{∞} parametrelerinin sıcaklığa bağlılığı (lineer regresyon katsayısı, $0,8964 < R^2 < 0,9893$ olarak bulunmuştur)

KAYNAKLAR

ABRAGAM, A. 1961. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, London. 599p.

AKAY, C. and A. YALÇINER. 1995. A new Weak Field Double Resonance NMR Spectrometer. Z. Naturforschg, 50a: 177-185.

ALTAMIRANO, ET AL. 1986. IMP Bulletin.

APAYDIN, F. 1983. NMR Görüntüleme: Tomografi. Çağdaş Fizik Dergisi, s.15-29.

APAYDIN, F. 1996. Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Deney Düzenekleri, Ölçüm Düzenekleri. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları No:3. Ankara. 600s.

BAYSAL, B. Modern Kolloidler, Ankara Üniv. Fen Fak. Yayınları (çeviri. Yazan: R. B. DEAN). Um 76, Fiz-Kim 3, İstanbul. 322s.

CARBOGNANI. 1992. INTEVEP S. A. Tech. Rept.

ÇİMENOĞLU, M. A. 1991. Otomatik Sıcaklık Kontrol Sistemi (Güç Kısmı). Bitirme Çalışması, Uludağ Üniversitesi, Bursa. 48s.

ÇİMENOĞLU, M. A. 1999. Sıvı Asfaltların ve Bunlardan Elde Edilen Asfaltların Süspansiyonlarında Dinamik Nükleer Polarizasyon. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa. 118s.

DEMİR, A. 1990. Otomatik Sıcaklık Kontrol Sistemi. Bitirme Çalışması, Uludağ Üniversitesi, Bursa. 34s.

ENGİN, H. 2004. Asfalt Süspansiyonlarında Örnek Yaşının Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametrelerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa. 65s.

GRUCKER, D. T. GUIBERTEAU, B. ECLANCHER. 1995. Oximetry By Dynamic Nuclear Polarization. *Magn. Res. in Medicine*, 34: 219-226.

GUTOWSKY, H. S., B. R. RAY, R. L. RUTLEDGE, R. R. UNTENBERGER. 1958. Carbonaceous Free Radicals in Crude Petroleum. *J. Chem. Phys.*, 28: 744-745.

GÜLSÜN, Z. 1981. Dynamic Nuclear Polarization in Suspensions of Asphalts MC-0 and MC-4. *Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara*, 30(3): 20-35.

HAUSSER, K. H., D. STEHLIK. 1968. Dynamic Nuclear Polarization in Liquids. *Adv. Magn. Res.*, 3, p. 79-139.

HOROWITZ, P., W. HILL. 1980. *The Art of Electronics*. Cambridge University Press, New York. p. 628-631.

KRAMER, K. D., W. MÜLLER-WARMUTH. 1964. Über Zusammenhänge der Overhauser-Kernpolarisation mit der Molekülbewegung, der Frequenz und der Relaxation in Flüssigkeiten. *Z. Naturforschg.*, 19a (3): 375-387.

MÜLLER-WARMUTH, W. und E. ÖZTEKİN, R. VILHJALMSSON, A. YALCINER. 1970. Dynamic Nuclear Polarization, Molecular Motion and Solvent Effects in Several Organic Solutions as Studied by Proton-Electron Double Resonance. *Z. Naturforschg.*, A20(11): 1688-1695.

POINDEXTER, E. H. 1959. Overhauser Effect of Asphalt Solutions. *J. Chem. Phys.*, 31 (6): 1477-1480.

POINDEXTER, E. H. 1972. Dynamic Nuclear Polarization and Molecular Aggregation in Asphaltene Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 38(2): 412-422.

SLICHTER, C. P. 1978. *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York. 397p.

SMITH, H. J., F. N. RANALLO. 1989. *A Non-Mathematical Approach to Basic MRI*. Medical Physics Publishing Corporation, Madison-Wisconsin. p. 5-10.

YALÇINER, A. 1970. *Dynamische Kernpolarisation und Substituenteneinflüsse auf Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in Lösungen Freier Radikale*. Doktora Tezi, Ankara Üniv. Fen Fak. 95s.

YALÇINER, A., C. AKAY, M. A. ÇİMENOĞLU, H. OVALIOĞLU. 1998. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi İçin Ortalama Bilgisayarı. II. Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi, Kırıkkale Üniversitesi. Kırıkkale. 20-22 Mayıs 1998. Bildiri Kitabı. s. 11-16.

TEŞEKKÜR

Hazırlamıő olduğum tez çalıőmamın planlanmasında, kuramsal ve deneysel kısmının ortaya çıkma sũrecinde her tũrlũ desteği esirgemeyen, fiziği anlamayı ve anlatmayı sevdiren çok değerli danıőmanım Prof. Dr. Aytaç YALÇINER'e sonsuz teőekkũr ederim. Deneysel çalıőmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. M. Akif İMENOğLU'na, çalıőmalarım sırasında yardımcı olan NMR grubundaki tũm arkadaőlarım ve bana her konuda destek olan aileme ve eőime gũnũlden teőekkũrũ bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

21.11.1979 tarihinde Bursa'da dünyaya geldi. İlköğrenimini İstiklal İlkokulunda ve Süleyman Çelebi Lisesinde, ortaöğrenimini Bursa Erkek Lisesinde tamamladı. 1999'da U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazanarak lisans öğrenimine başlayıp, 2003'de bu öğrenimini tamamladı. Eylül 2003'de aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Nihal URAN ERSÖZLÜ Ağustos 2005'de evlendi. Eylül 2005'de bir özel dershanede Fizik Öğretmeni olarak çalışmaya başladı ve halen aynı görevi sürdürmektedir.