

**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SERBEST KÖKÇELERİN FLÜORLU ÇÖZELTİLERİNDE
DİNAMİK NÜKLEER POLARİZASYON**

AHMET PEKSÖZ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

BURSA 2005

**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SERBEST KÖKÇELERİN FLÜORLU ÇÖZELTİLERİNDE
DİNAMİK NÜKLEER POLARİZASYON**

AHMET PEKSÖZ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu tez 16/12/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aytaç YALÇINER (Danışman)

Prof. Dr. Naim DEREBAŞI

Prof. Dr. Necdet COŞKUN

Prof. Dr. Emin N. ÖZMUTLU

Prof. Dr. Hikmet AKSEL

ÖZET

Bu çalışmada, çok sayıda flüor çekirdeği içeren 1-Iodotridecafluorohexane ($C_6F_{13}I$), 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol ($C_4H_4F_6O$), N-Methyl-bis-trifluoroacetamide ($C_5H_3F_6NO_2$), Hexafluoroacetylacetone ($C_5H_2F_6O_2$), Hexadecafluoroheptane (C_7F_{16}), Heptafluorobutyric acid ($C_4HF_7O_2$), Nonafluoropentanoic acid ($C_5HF_9O_2$), Octafluorotoluene (C_7F_8) ve Hexafluorobenzene (C_6F_6) alifatik ve aromatik çözen ortamlarında α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) ve Galvinoxyl (GV) serbest radikallerinin çözeltilerindeki flüor çekirdeğinin dinamik polarizasyonu incelendi. Örneklerin hepsinde konsantrasyon yaklaşık $3.00 \cdot 10^{-3}$ M olarak belirlendi. Oksijen paramanyetik bir maddedir ve NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) sinyal büyümesini azaltır. Bu nedenle, her bir örnek yaklaşık 10^{-3} Pa değerindeki vakum altında degaze edildi.

BDPA/ $C_6F_{13}I$ ve GV/ C_6F_6 için 26 ile 64 MHz arasında Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektrumu elde edildi. Doyma deneyleri bütün örnekler için EPR spektrumlarının tepe noktalarına yakın olan 45.0 MHz'te ve dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Doyma % 53 ile % 90 arasında başarılmıştır. Her bir örnek için P_0 dört kez ölçüldü ve P_z değerleri ESR spin polarizasyonunu doyuma götüren en az altı farklı ESR gücünde elde edildi. Çekirdek polarizasyonunun Overhauser büyüme faktörü A_∞ , saf skaler etkileşmeler için 700 ve saf dipolar etkileşmeler için -350 arasında değişen sınır değerlerini alabilir. A_∞^{-1} değerleri, sonsuz ESR gücü için $[(P_z - P_0)/P_0]^{-1}$ 'in ekstrapole edilen değerlerinden bulundu. Bu çalışmada A_∞ , GV/Octafluorotoluene için -200.4'ten BDPA/Hexafluorobenzene için 39.4'e kadar çok geniş bir aralıkta değerler almaktadır. Çalışmalarımızda serbest radikal moleküllerinin çiftlenmemiş elektronları ile çözen moleküllerinin flüor çekirdeği arasında ne saf skaler ne de saf dipolar etkileşmeler gözlenememiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdekilerle karşılaştırılmıştır.

ABSTRACT

In this study, dynamic polarization of fluorine nuclei has been examined by two free radicals, α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) and Galvinoxyl (GV), in highly fluorinated aliphatic and aromatic solvents, which are the 1-Iodotridecafluorohexane ($C_6F_{13}I$), 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol ($C_4H_4F_6O$), N-Methyl-bis-trifluoroacetamide ($C_5H_3F_6NO_2$), Hexafluoroacetylacetone ($C_5H_2F_6O_2$), Hexadecafluoroheptane (C_7F_{16}), Heptafluorobutyric acid ($C_4HF_7O_2$), Nonafluoropentanoic acid ($C_5HF_9O_2$), Octafluorotoluene (C_7F_8) and Hexafluorobenzene (C_6F_6). For all samples the concentration was set about $3.00 \cdot 10^{-3}$ M. Oxygen is a paramagnetic substance and decreases NMR signal enhancement. For this reason, each sample was degassed under vacuum at about 10^{-3} Pa.

The electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectrum was obtained between 26 and 64 MHz for the $C_6F_{13}I$ with BDPA and C_6F_6 with GV. The saturation experiments were applied to the samples only at 45.0 MHz –near to the maximum of the EPR spectrums- in four different temperatures. The saturations were achieved between 53 and 90 per cent. For each sample, the P_0 was measured four times and P_z values were obtained at least in six different ESR power in order to saturate ESR spin polarization. The resulting Overhauser enhancement factor of the nuclear polarization, A_∞ , has maximum values varying between 700 for pure scalar interactions and -350 for pure dipolar interactions. The values of A_∞^{-1} were determined by the extrapolated values of $[(P_z - P_0)/P_0]^{-1}$ for the infinite ESR power. The A_∞ has very wide range varying from -200.4 for Octafluorobenzene with GV to 39.4 for Hexafluorobenzene with BDPA. In this investigation, it has been observed neither pure scalar nor pure dipolar interactions between the unpaired electrons of free radical molecules and fluorine nuclei of solvent molecules. The results have been compared with ones from literature.

İÇİNDEKİLER**Sayfa No**

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	4
2. 1. Manyetik Rezonans.....	4
2. 2. Rezonans Koşulu.....	7
2. 3. Çekirdek Miknatıslanması	11
2. 4. Çekirdek Manyetik Durulması.....	14
2. 4. 1. Enerjinin Soğurulması ve Spin-Örgü Durulması.....	14
2. 4. 2. Spin-Spin Durulması.....	19
2. 4. 3. Sıvılarda ve Katılarda Durulma Zamanları	20
2. 5. Bloch Denklemleri	22
2. 6. RF Alanından Soğrulan Güç	29
2. 7. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)	33
2. 8. Sıvılarda DNP	34
2. 8. 1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme).....	36
2. 8. 2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi).....	41
2. 8. 3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler.....	44
2. 8. 3. 1. Doyma faktörü	44
2. 8. 3. 2. Kaçak faktörü	44
2. 8. 3. 3. Farklı çiftlenmeler.....	45
2. 8. 3. 4. Spektrum yoğunluk fonksiyonu	46
2. 8. 4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi.....	46
2. 8. 5. Moleküller Arası Etkileşmeler	49
2. 8. 5. 1. Dipolar Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları.....	50

2. 8. 5. 2. Skaler Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları	52
3. MATERYAL VE YÖNTEM	62
3. 1. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi	62
3. 2. Spektrometrenin Ölçümlere Hazırlanması	67
3. 2. 1. Homojen Manyetik Alan Elde Edilmesi	67
3. 2. 2. Faz Kontrolü	68
3. 3. Sinyal Alma Tekniği	69
3. 3. 1. Çift Rezonans NMR Sinyalinin (P_z) Çizdirilmesi	69
3. 3. 2. Saf NMR Sinyalinin (P_0) Çizdirilmesi	72
3. 4. Örneklerin Hazırlanması	73
3. 4. 1. Vakum Sistemi	74
3. 4. 2. Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi	75
3. 5. Otomatik Sıcaklık Kontrol Sistemi	76
3. 6. NMR Duyarlılığı Hesabı	77
3. 7. Çalışılan Çözgen ve Serbest Kökçeler	77
3. 7. 1. Çözgenler	77
3. 7. 2. Serbest Kökçeler	83
3. 7. 2. 1. α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) Serbest Kökçesi	84
3. 7. 2. 2. Galvinoxyl (GV) Serbest Kökçesi	87
4. BULGULAR	89
4. 1. DNP Parametrelerinin Hesabı	89
4. 2. ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (EPR Spektrumu)	91
4. 3. A_∞ Parametrelerinin Elde Edilmesi	94
4. 3. 1. α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) Serisi	96
4. 3. 2. Galvinoxyl (GV) Serisi	103
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	117
5. 1. EPR Spektrumları	117
5. 2. Çözgen Etkileri	118
5. 2. 1. Alifatik Çözgen Ortamları	119
5. 2. 2. Aromatik Çözgen Ortamları	120

5. 3. Serbest Kökçe Etkileri.....	122
KAYNAKLAR	127
TEŞEKKÜR.....	133
ÖZGEÇMİŞ	134

SİMGELER DİZİNİ

M	: Mıknatıslanma vektörü
γ	: Jiromanyetik oran
I	: Çekirdek spin açısai momentum vektörü
h	: Planck sabiti
H	: Manyetik alan vektörü
μ	: Manyetik moment vektörü
k	: z yönündeki birim vektör
v	: Frekans
m_l	: Manyetik kuantum sayısı
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	: Açısai frekans
N_{m_l}	: Spin sayısı
k	: Boltzmann sabiti
T	: Sıcaklık
χ	: Manyetik alınganlık (süseptibilite)
$W_{\alpha\beta}$: α düzeyindeki bir spinin birim zamanda β düzeyine geçme olasılığı
$W_{\beta\alpha}$: β düzeyindeki bir spinin birim zamanda α düzeyine geçme olasılığı
N_α, N_β	: Enerji düzeylerinin nüfusları
χ'	: Dağılma (dispersiyon) alınganlığı
χ''	: Soğurma alınganlığı
Z	: Empedans
Q	: Kalite çarpanı
\bar{P}	: Ortalama güç
τ_e	: Kimyasal yer değıştirme zaman sabiti
A	: İntegral sabiti
T_1	: Spin-örgü ya da boyuna durulma zamanı
T_2	: Spin-spin ya da enine durulma zamanı
A_j	: Spin değışkenlerine etki eden hermitik olmayan operatörler

F_j	: İki spinin bağıl yerlerinin kompleks rasgele fonksiyonları
\mathbf{r}	: Spinleri birleştiren yer vektörü
τ_t	: Örnek içindeki moleküllerin ötelenme ilgi süresi
τ^{Sk}	: Skaler değme çiftlenmesinin devam süresini gösteren bir ilgi zamanı
d	: Etkileşen spinlerin en yakın yaklaşma mesafesi
β	: Bağıl ilgi zamanı
$v(t)$: Puls şekil fonksiyonu
$\langle r^2 \rangle$: Bir difüzyon adımında spinleri taşıyan moleküllerin ortalama kayması
D	: Radikal ve çözgen moleküllerinin ortalama difüzyon katsayısı
L	: İndüktans
η	: Viskozite katsayısı
\mathcal{H}	: Etkileşme hamiltoniyeni
\mathbf{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 ısııl denge ve dinamik polarizasyonlar
Π_o, Π_z	: Serbest elektronlar için sırasıyla ısııl denge ve dinamik polarizasyonlar
s	: Doyma faktörü
f	: Kaçak faktörü
T_{10}	: Saf çözgenin spin-örgü durulma zamanı
T'_1	: Çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanı
ρ	: Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi
K	: Skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre
V_{et}	: Uygulanan ESR frekansındaki r.f. alanının etkin değeri
A	: Büyüme faktörü $[(P_z - P_o)/P_o]$
A_{son}	: En büyük deneysel ESR gücü için büyüme faktörü
A_∞	: Sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü
R^2	: Deneysel noktalarının regresyonu

KISALTMALAR

DNP	: Dinamik Nükleer Polarizasyon
ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
RF	: Radyo Frekans
MD	: Mikro Dalga
BDPA	: α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1
GV	: Galvinoxyl
ITFH	: 1-Iodotridecafluorohexane
HF1B	: 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol
MBFA	: N-Methyl-bis-trifluoroacetamide
HFAA	: Hexafluoroacetylacetone
HDFH	: Hexadecafluoroheptane
HFBA	: Heptafluorobutyric acid
NFPA	: Nonafluoropentanoic acid
OFT	: Octafluorotoluene
HFB	: Hexafluorobenzene

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa No**

Şekil 2.1.	Bir topacın düşey eksen etrafında hareketi	5
Şekil 2.2.	Manyetik momentlerin a) Dış manyetik alan yokken gelişigüzel dağılımı b) Dış alanın etkisinde alan yönünde net bir yönelme kazanırlar	8
Şekil 2.3.	Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.....	9
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).....	10
Şekil 2.5.	a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi. b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum	10
Şekil 2.6.	Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma.....	18
Şekil 2.7.	M_z düşey mıknatıslanmasının kurulması	18
Şekil 2.8.	Mıknatıslanma vektörünün hareketi.....	27
Şekil 2.9.	S ve S' gözlem çerçevelerinde, yatay düzlemde, mıknatıslanma bileşenleri	29
Şekil 2.10.	χ' ve χ'' 'nün $T_2(\omega - \omega_0)$ 'a göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için)	31
Şekil 2.11.	İki spin sisteminde Overhauser Etkisinin (OE) açıklanmasına ilişkin a) seviyelerin enerjileri, b) ısı denge halinde seviyelerin nüfusları, c) ω_S frekansında ESR'nin doygun hale getirilmesiyle $n_1 + n_2$, $n_3 + n_4$ 'e eşit olur, fakat ω_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 seviyeleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar.....	39
Şekil 2.12.	Spektrum yoğunluk fonksiyonu J'nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun elektron spin rezonans frekansı ω ya da sıcaklığın tersi $1/T$ 'ye bağlı davranışı	44
Şekil 2.13.	BDPA/p-FNB (^{19}F) için ρ -x grafiği	56
Şekil 2.14.	BDPA/p-FNB için $K_{f_{sk}}(\beta x)$ -x grafiği	57
Şekil 2.15.	BDPA/1,3,5-TFB (^{19}F) için ρ -x grafiği.....	57
Şekil 2.16.	BDPA/1,3,5-TFB için $K_{f_{sk}}(\beta x)$ -x grafiği	57

Şekil 2.17.	BDPA/p-FJB (^{19}F) için ρ -x grafiği	58
Şekil 2.18.	BDPA/p-FJB için $Kf_{\text{Sk}}(\beta x)$ -x grafiği	58
Şekil 2.19.	BDPA/mono-FB (^{19}F) için ρ -x grafiği.....	58
Şekil 2.20.	BDPA/mono-FB için $Kf_{\text{Sk}}(\beta x)$ -x grafiği.....	59
Şekil 2.21.	TTBP/mono-FB için ρ -x grafiği	59
Şekil 2.22.	TTBP/mono-FB için $Kf_{\text{Sk}}(\beta x)$ -x grafiği.....	59
Şekil 2.23.	$v(t)$ puls şekilleri. ^{19}F rezonansı incelenen örneklerin karşılaştırılması yapılmıştır. Burada $x = t / \tau_1$ dir.....	60
Şekil 3.1.	Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi	63
Şekil 3.2.	Örneğin konulduğu bobin sistemi	64
Şekil 3.3.	a) Rezonans eğrisi (v modu), b) Rezonans eğrisinin türevi.....	66
Şekil 3.4.	GV/MBFA örneği için spektrometreden elde edilmiş olan P_z sinyali	70
Şekil 3.5.	GV/OFT örneği için spektrometreden elde edilmiş olan P_z sinyali (tarama genliği kademe: 10).....	71
Şekil 3.6.	GV/OFT örneği için spektrometreden elde edilmiş olan P_z sinyali (tarama genliği kademe: 3).....	72
Şekil 3.7.	GV/OFT örneği için spektrometreden elde edilmiş olan P_0 sinyali.....	73
Şekil 3.8.	Vakum sistemi şeması.....	74
Şekil 3.9.	1-Iodotridecafluorohexane molekülünün açık yapısı ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$).....	79
Şekil 3.10.	2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol molekülünün açık yapısı ($\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$). 79	
Şekil 3.11.	N-Methyl-bis-trifluoroacetamide molekülünün açık yapısı ($\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_6\text{NO}_2$).....	80
Şekil 3.12.	Hexafluoroacetylacetone molekülünün açık yapısı ($\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2$).....	80
Şekil 3.13.	Hexadecafluoroheptane molekülünün açık yapısı (C_7F_{16})	81
Şekil 3.14.	Heptafluorobutyric acid molekülünün açık yapısı ($\text{C}_4\text{HF}_7\text{O}_2$).....	81
Şekil 3.15.	Nonafluoropentanoic acid molekülünün açık yapısı ($\text{C}_5\text{HF}_9\text{O}_2$)	81
Şekil 3.16.	Octafluorotoluene molekülünün açık yapısı (C_7F_8)	82
Şekil 3.17.	Hexafluorobenzene molekülünün açık yapısı (C_6F_6).....	82
Şekil 3.18.	BDPA serbest kökçesinin açık yapısı ($\text{C}_{33}\text{H}_{21}$).....	84
Şekil 3.19.	BDPA serbest kökçesinin Toluene çözügen ortamında farklı konsantrasyon değerlerinde gösterdiği ESR spektrumu.....	86

Şekil 3.20.	Toluene'nin ^1H spektrumu. Soldaki DNP olmaksızın, sağdaki ise DNP ile alınmıştır.....	86
Şekil 3.21.	Galvinoxyl serbest kökçesinin açık yapısı ($\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{O}_2$)	88
Şekil 4.1.	BDPA/ITFH için yapılan ESR çalışması	92
Şekil 4.2.	BDPA/ITFH için yapılan ESR çalışması CurveFit programı ile fit edilmiştir. Fit işleminin sonucu bir Gauss eğrisidir. Burada görüldüğü gibi tepe değeri 45.3 MHz. Standart sapma yaklaşık 8.4 MHz'tir.....	92
Şekil 4.3.	GV/HFB için yapılan ESR çalışması. Burada görüldüğü gibi fit fonksiyonunun şekli tepe değeri 45.8 MHz ve standart sapması yaklaşık 9.4 MHz olan Gauss eğrisidir.	93
Şekil 4.4.	$t = 22.5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BDPA/MBFA örneğine ait P_o saf NMR sinyalleri	95
Şekil 4.5.	$t = 22.5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BDPA/MBFA örneğine ait P_z çift rezonans sinyalleri	95
Şekil 4.6.	BDPA'nın 1-Iodotridecafluorohexane çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	98
Şekil 4.7.	BDPA'nın 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	98
Şekil 4.8.	BDPA'nın N-Methyl-bistrifluoroacetamide çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	100
Şekil 4.9.	BDPA'nın Hexafluoroacetylacetone çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	100
Şekil 4.10.	BDPA'nın Octafluorotoluene çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	102
Şekil 4.11.	BDPA'nın Hexafluorobenzene çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	102
Şekil 4.12.	GV'in 1-Iodotridecafluorohexane çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	105
Şekil 4.13.	GV'in 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	105
Şekil 4.14.	GV'in N-Methyl-bistrifluoroacetamide çözügen ortamındaki çözeltilisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi	107

Şekil 4.15.	GV'in Octafluorotoluene çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_{∞} 'un elde edilmesi	107
Şekil 4.16.	GV'in Hexafluorobenzene çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_{∞} 'un elde edilmesi	109
Şekil 4.17.	BDPA serbest kökçesinin farklı çözügenlerle farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerinden elde edilen A_{∞} değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir	111
Şekil 4.18.	BDPA serbest kökçesinin farklı çözügen ortamlarında farklı sıcaklıklardaki ρ çekirdek-elektron etkileşme parametre değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir.....	112
Şekil 4.19.	BDPA/OFT ve BDPA/HFB örnekleri için $K \cong 1.16$ elde edilmiştir. Bu K değerine karşılık $x = 10^{-3}$ ile $x = 10^2$ aralığında ρ 'nun değişimi görülmektedir. $K = 0$ eğrisi saf dipolar etkileşmeye karşılık gelmektedir.	113
Şekil 4.20.	GV serbest kökçesinin farklı çözügenlerle farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerinden elde edilen A_{∞} değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir	115
Şekil 4.21.	GV serbest kökçesinin farklı çözügen ortamlarında farklı sıcaklıklardaki ρ çekirdek-elektron etkileşme parametre değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir.....	116
Şekil 5.1.	340 mT statik manyetik alan değerinde (10^{-2} M) a) BDPA serbest kökçesinin b) GV serbest kökçesinin ESR spektrumu. Her iki serbest kökçe de C_6F_6 çözügeni ile kullanılmıştır. Spektrumlar oda sıcaklığında alınmıştır	118
Şekil 5.2.	BDPA ve GV serbest kökçelerinin aynı alifatik çözügen ortamlarındaki etkilerinin karşılaştırılması	123
Şekil 5.3.	BDPA ve GV serbest kökçelerinin aynı aromatik çözügen ortamlarındaki etkilerinin karşılaştırılması	123

ÇİZELGELER DİZİNİ**Sayfa No**

Çizelge 2.1.	Dipolar ilgi zamanları, öteleme difüzyonunun aktivasyon enerjileri, bağıl skaler çiftlenme katkıları, bağıl ilgi zamanları, fit edilmiş normalize skaler spektrum yoğunluk fonksiyonları.....	55
Çizelge 2.2.	Model parametreleri	56
Çizelge 3.1.	Bu çalışmada çözügen olarak kullanılan flüorokarbonlar.....	78
Çizelge 3.2.	Serbest kökçe olarak kullanılan spin etiketleri.....	83
Çizelge 3.3.	BDPA/Toluene örneklerinin konsantrasyon değerleri ve çalışılmış sıcaklık değerleri.....	85
Çizelge 4.1.	BDPA serbest kökçesinin ITFH ve HF1B çözügen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri.....	97
Çizelge 4.2.	BDPA serbest kökçesinin MBFA ve HFAA çözügen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri.....	99
Çizelge 4.3.	BDPA serbest kökçesinin OFT ve HFB çözügen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[(P_z - P_o)/P_o]$ değerleri.....	101
Çizelge 4.4.	GV serbest kökçesinin ITFH ve HF1B çözügen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri.....	104
Çizelge 4.5.	GV serbest kökçesinin MBFA ve OFT çözügen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri.....	106

- Çizelge 4.6. GV serbest kökçesinin HFB çözgen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisi için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ değerleri 108
- Çizelge 4.7. BDPA serbest kökçesi ile ^{19}F çekirdeği içeren çözgen ortamındaki $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde sıcaklığa bağlı yapılan DNP deneylerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen DNP parametreleri 110
- Çizelge 4.8. GV serbest kökçesi ile ^{19}F çekirdeği içeren çözgen ortamındaki $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde sıcaklığa bağlı yapılan DNP deneylerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen DNP parametreleri 114
- Çizelge 5.1. BDPA/HFB örneği için Yalçiner (1974) ve Peksöz (2005)'ün sıcaklığa bağlı olarak elde ettikleri A_∞ ve ρ DNP parametrelerinin karşılaştırılması 125

1. GİRİŞ

Dinamik çekirdek kutuplanması (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 etkileşimin 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 etkileşimler 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.

Moleküler hareketleri ve moleküller arası etkileşimleri incelemek amacıyla, manyetik rezonans ile ilgili çalışmalar yıllardan beri süregelmektedir. Özellikle saf sıvılar ve çözeltilerde çekirdek durulma zamanları ölçümleri hareket ve ince yapı hakkında bilgi sağlar. Diyamanyetik sıvılardaki durulma zamanları, küçük bir miktar çözünen ilave edildiğinde dikkate değer bir şekilde etkilenir. Üzerinde çalışılan çekirdek spini ile çözünen maddedeki çiftlenmemiş elektron spini arasındaki etkileşmelerin

detaylı incelenmesi, çekirdek manyetik çiftlenmeleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir.

Günümüzde DNP fizikle birlikte kimyada ve biyolojide de oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Örneğin Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI) ile ilgili DNP büyük hayvanlardaki kararlı Nitroxide serbest radikallerini bulma olanağı sağlar (bu teknik proton-elektron çift rezonans görüntüleme (PEDRI) olarak bilinir). Nitroxide elektriksel potansiyel, pH, sıcaklık, Oksijen konsantrasyonu, zarlardaki protein ve yağların moleküler hareketi ve enzim aktivitesi gibi biyofiziksel ve biyokimyasal özelliklerin incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılır. Nitroxide aynı zamanda MRI'de potansiyel kontrast sağlar. Yine bu radikal düşük frekans elektron paramanyetik rezonans görüntülemeye ve biyomoleküller içeren donmuş çözeltilerde DNP deneylerinde kullanılmaktadır (Alecci ve Lurie 1999).

İnsan vücudunu görüntülemeye su protonlarının yüksek konsantrasyonu elde edilebilecek yüksek kalitede anatomik görüntülemeye imkan sağlar. DNP ile ise protonlardan başka çekirdeklerle görüntüleme elde etmek mümkün olabilir, böylece mM düzeyindeki düşük konsantrasyon mertebesindeki görüntülemeye dayalı yeni bir uygulama alanı doğar (Wolber ve ark. 2004, Kuproy ve Hore, 2004).

NMR kimyasal ya da biyolojik materyallerin incelenmesinde kullanılan etkili bir spektroskopik araçtır, ancak en büyük sorunu düşük duyarlıktır. DNP elektron spinlerinin büyük polarizasyonunu çekirdek spinlerine transfer ederek NMR duyarlılığını arttıran bir araçtır (Takeda ve ark. 2001, Farrar ve ark. 2000).

Wind ve ark.(2000) hazırladıkları BDPA/Ethylene örneği ile nispeten büyük 1.4 T'lık bir manyetik alanda, oda sıcaklığında ve farklı basınç değerlerinde ¹H dinamik nükleer polarizasyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. 60 bar için 11.9, 200 bar için 15.8 ve 300 bar için 17.1 sinyal büyümesi elde etmişlerdir. Bu basınç değerinde Ethylene sıvı fazdadır. Ethylene molekülünün gaz fazında olduğu 45 bar basınç değerinde ise 13.0 sinyal büyümesi elde etmişlerdir. Tüm basınç değerlerinde DNP mekanizmasında skaler elektron-proton etkileşmesinin baskın olduğu anlamına gelen pozitif sinyal büyümeleri

bulmuşlardır. Bu, skaler etkileşmenin genellikle ihmal edilebildiği proton DNP'si için alışılmamış bir durumdur (Wind ve ark. 2000).

Triarylmethyl (TAM) radikalinin iyonize olmamış ve degaze edilmemiş su içinde 10 mM konsantrasyonda çözülerek elde edilen örneğinde ^1H DNP deneyleri gerçekleştirildi. 1.4 T'lık bir manyetik alanda ve bu alana karşılık 60 MHz proton ve 40 MHz ESR frekansı kullanıldı. Elektron-çekirdek çiftlenme parametresi ρ , -0.0187 olarak bulundu. En büyük sinyal büyümesinin gözlenmesi gereken 0.3 T'lık dış manyetik alan ile elde edilebilen değerinin DNP olmaksızın elde edilmesi için 30 T'lık oldukça büyük bir dış manyetik alan gerekir. Bu alan değeri en yüksek çözünürlüklü magnetlerden daha yüksektir. TAM radikali biyolojik ortamlarda kararlı, suda oldukça iyi çözünebilen ve dar tek bir ESR çizgisine sahip özellikler göstermektedir. Bu özellikleri biyolojik örneklerde DNP çalışmaları için avantaj sağlar. (Wind ve Larsen 1999).

Son yıllarda biyotıp uygulamaları için paramanyetik karbon sistemlerine yeni bir ilgi oluşmaktadır. Odintsov ve ark. (1998) dinamik nükleer polarizasyon görüntüleme ve DNP oksimetride yeni bir kontrast tipi olarak yüklü mikro parçacıkların kullanılabilmesini göstermişlerdir. Bu kontrast araçlarının etkisi başlıca polarize edilmiş çekirdeğin DNP büyümesinin genliği tarafından belirlenir.

^{19}F manyetik rezonans görüntüleme, dokularda oksijen ölçümü sağlar. Perfluorokimyasalların ^{19}F boyuna durulma zamanı oksijenle doğrusal bir ilişkiye sahiptir (Guiberteau ve Grucker 1996).

Bu çalışmanın amacı, sıvı fazında alifatik ve aromatik flüorokarbonların molekül dinamiğini incelemek, aynı cinsten ve farklı moleküllerde ortaya çıkabilecek molekül davranışlarına ve moleküller arası π -elektron transferine açıklık getirmektir.

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 dönmeye benzer şekilde gerçek bir fiziksel dönme gibi düşünülebilir.

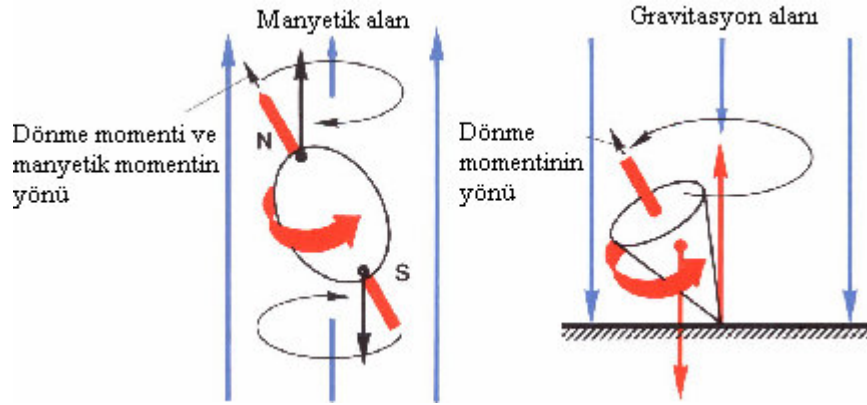
Proton, spinine ek olarak mıknatıs gibi davranış gösteren bir manyetik momente de sahiptir. Protona küçük bir mıknatıs olarak bakılabilmemesinin sebepleri şöyle sıralanabilir: (1) Protonun bir elektrik yüküne sahip olması ve (2) Protonun kendi eksenini etrafında dönmesi ile yaptığı spin adı verilen hareketi. 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 Ranallo 1989).

Çekirdek dönen yüklü bir cisimdir ve dolayısıyla manyetik momenti vardır. Organik kimyada özel önemi olan birçok çekirdeğin nükleer spin değeri 1/2 dir. Spini

1/2 olan çekirdekleri, üzerinde düzgün yük dağılımı bulunan ve topaç gibi dönen küresel cisimler olarak kabul edebiliriz. Nasıl ki dönen bir topacın dönme eksenini düşey doğrultusundan ayrıldığı zaman topaç düşey doğrultu etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönme hareketini (presesyon) sürdürmeye çalışıyorsa, bir manyetik alan içine yerleşmiş çekirdeklere karşı gelen \mathbf{M} mıknatıslanma vektörü de z ekseninden ayrıldığı zaman bu eksen etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönmesine devam eder. \mathbf{M} mıknatıslanma vektörünün yaptığı bu harekete Larmor presesyon hareketi denir (Şekil 2.1.). Dönen bu çekirdekler, dönen yüklere sahiptir ve dönen bu yükler bir manyetik alan meydana getirir; dolayısıyla çekirdeğin bir manyetik momenti vardır. Bu çekirdeklerin 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 1/2 olan çekirdekler arasında ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P vardır, bu çekirdekler nükleer manyetik rezonans deneylerinde özellikle kolaylık sağlar.



Şekil 2.1. Çekirdek spini ve topaç. Kendi eksenini etrafında dönen ve bir gravitasyon alanında presesyon yapan bir topaç ile bir manyetik alanda presesyon yapan spinli bir çekirdek arasındaki benzerliğin şematik gösterimi.

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 bütünle 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) ya da 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 çözümlmeye 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 incelemadaki 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_i jiromanyetik oran olmak üzere,

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

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

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

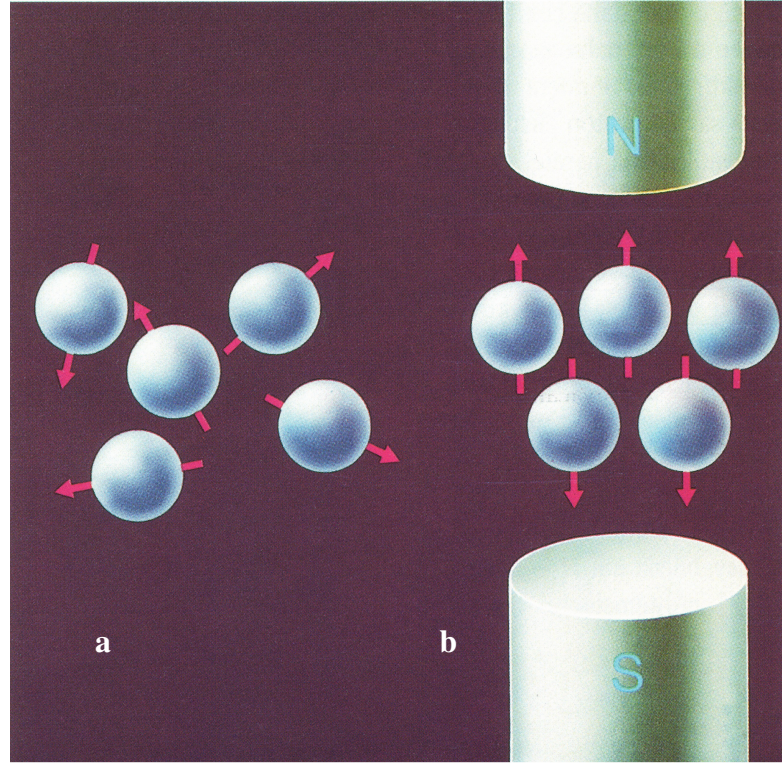
Burada I yarım ya da tam sayı olabilen “çekirdek dönme impulsu kuantum sayısı”dır, ancak “çekirdek spin açısal momentum kuantum sayısı” ya da “çekirdek spini” adını alır ve h Planck sabitidir.

Manyetik momenti $\boldsymbol{\mu}$ olan bir sistem üzerine \mathbf{H} manyetik alanı uygulanırsa manyetik moment vektörü manyetik alana göre belirli yönelmeler kazanır. Örneğin, spin kuantum sayısı $1/2$ 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 rezonansda rezonans koşulu denir.

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



Şekil 2.2. Manyetik momentlerin a) Dış manyetik alan yokken gelişigüzel dağılımı. b) Dış alanın etkisinde alan yönünde net bir yönelme kazanırlar.

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

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

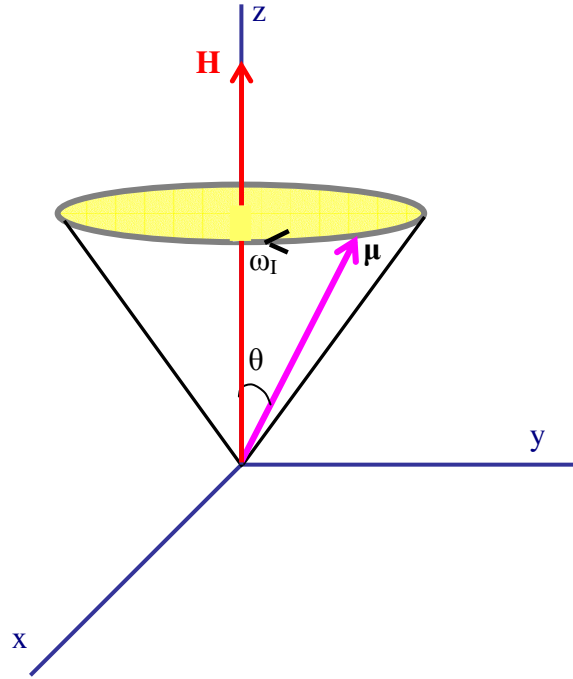
Manyetik momentin sabit alan doğrultusundaki bileşeni ise

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

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

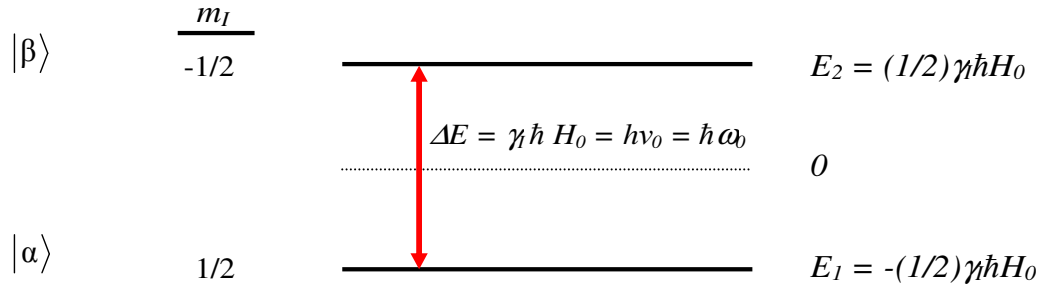
$$E = -\gamma_I m_I \hbar H_0 \quad (2.6)$$

elde edilir.



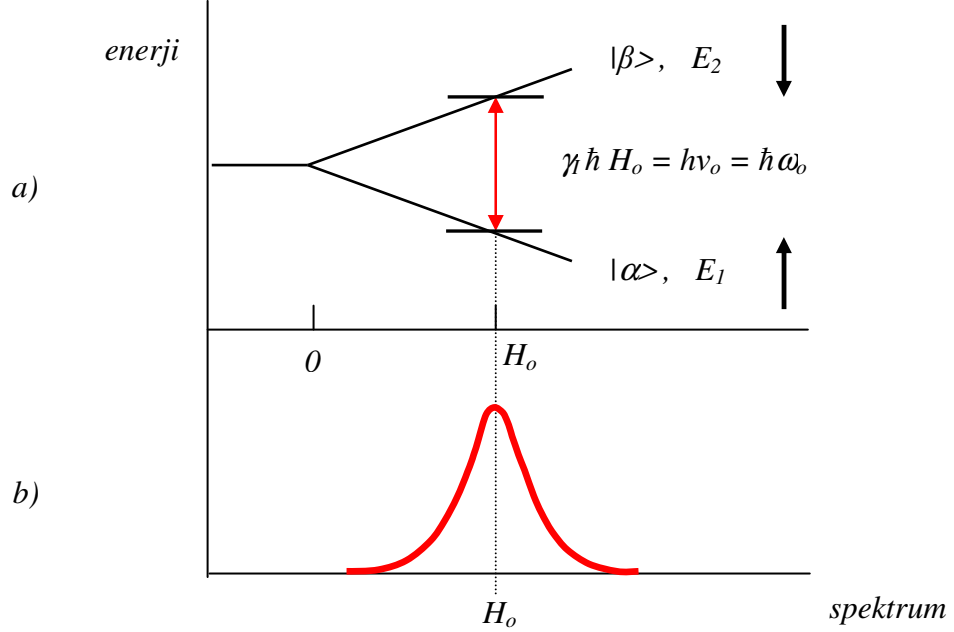
Şekil 2.3. Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.

Spini 1/2 olan bir çekirdek için, $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$ sabit manyetik alanında m_I 'nin alabileceği değerler $\pm 1/2$ 'dir. Dolayısıyla Şekil 2.4.'te 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.



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).

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 bir bobinin ürettiği çizgisel polarize manyetik alanın zıt yönde dönen iki bileşeninden biri, bu dönen alana karşılık gelir. Bu alana RF alanı denir. RF alanının ω

frekansının Bohr rezonans koşulunu sağlaması halinde $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine geçişler olacaktır.

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

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, $\gamma_S < 0$ 'dır.

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

2. 3. Çekirdek Miknatıslanması

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 dağılımda 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 $\mathbf{M} = \Sigma \boldsymbol{\mu}$ 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.

Maxwell-Boltzmann yasasına göre $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$ sabit manyetik alanı içinde bulunan bir spin sisteminin belirli bir T sıcaklığında $\gamma_I m_I \hbar H_0$ değerinde bir enerjiye sahip olması olasılığı,

$$P = \frac{\exp(\gamma_I m_I \hbar H_0 / kT)}{\sum_{m_I=-I}^I \exp(\gamma_I m_I \hbar H_0 / kT)} \quad (2.9)$$

ile verilir (Apaydın 1996). Bu durumda toplam mıknatıslanma vektörünün \mathbf{H} doğrultusundaki değeri,

$$M_0 = N \sum_{m_I=-I}^I \langle m_I | \mu_z | m_I \rangle \cdot P$$

dir. Burada $\langle m_I | \mu_z | m_I \rangle = \gamma_I m_I \hbar$ dir. Buna göre,

$$M_o = N \frac{\sum_{m_1=-I}^I m_1 \gamma_1 \hbar \exp(\gamma_1 m_1 \hbar H_o / kT)}{\sum_{m_1=-I}^I \exp(\gamma_1 m_1 \hbar H_o / kT)}$$

olacaktır. Eğer $m_1 \gamma_1 \hbar H_o \ll kT$ yaklaşımı yapılırsa yukarıdaki ifade,

$$M_o = N \frac{\sum_{m_1=-I}^I m_1 \gamma_1 \hbar (1 + \frac{\gamma_1 m_1 \hbar H_o}{kT})}{\sum_{m_1=-I}^I (1 + \frac{\gamma_1 m_1 \hbar H_o}{kT})}$$

olur. Burada $\sum_{m_1=-I}^I m_1 = 0$, $\sum_{m_1=-I}^I 1 = 2I + 1$ ve $\sum_{m_1=-I}^I m_1^2 = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1)$ dir. Bu ifadeler

yukarıdaki bağıntıya uygulanırsa

$$M_o = \frac{N \gamma_1^2 \hbar^2}{3kT} I(I+1) H_o \quad (2.10)$$

olur. $M_o = \chi_o H_o$ eşitliği göz önüne alınırsa, χ_o

$$\chi_o = \frac{N \gamma_1^2 \hbar^2}{3kT} I(I+1) \quad (2.11)$$

ile verilir. Manyetik durgun alınganlık ya da hacim duygunluğu için ‘‘Curie formülü’’ adını alan bu ifade yalnızca sıcaklığa bağlıdır ve bağımlılık terstir.

2. 4. Çekirdek Manyetik Durulması

2. 4. 1. Enerjinin Soğurulması ve Spin-Örgü Durulması

Sabit manyetik alan içerisinde bulunan, ısı olarak yalıtık, N tane $1/2$ çekirdek spini içeren bir makroskopik sistemde, Şekil 2.4'teki gösterime sadık kalınarak E_1 enerjisine sahip N_α tane spin ve E_2 enerjisine sahip N_β tane spin bulunsun. Spinlerin toplam sayısı N sabit kalacak şekilde, sisteme RF alanı uygulanmasıyla oluşacak geçişlerin sonucu olarak N_α ve N_β sayıları değişmeye zorlanacaktır. $W_{\alpha\beta}$, α düzeyindeki bir spinin birim zamanda β düzeyine geçme olasılığı, $W_{\beta\alpha}$ ise β düzeyindeki bir spinin birim zamanda α düzeyine geçme olasılığı olsun. Bu durumda N_α 'nın değişimi için

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (2.12)$$

yazılabilir. α 'dan β 'ya ve β 'dan α 'ya geçiş olasılıkları eşittir. Böylece $W_{\alpha\beta} = W_{\beta\alpha} = W$ yazılabilir (Slichter 1978). Enerji düzeylerindeki spin sayılarının farkı n , $n = N_\alpha - N_\beta$ ile gösterilirse,

$$N_\alpha = \frac{1}{2}(N + n), \quad N_\beta = \frac{1}{2}(N - n) \quad (2.13)$$

olur. (2.13)'ün (2.12)'ye yerleştirilmesiyle

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (2.14)$$

elde edilir. Bu ifadenin çözümü

$$n = n(0) \exp(-2Wt) \quad (2.15)$$

dir. Burada $n(0)$, n 'nin $t = 0$ anındaki değeridir.

Enerjinin soğurulma hızı ise, alçak enerjiden yüksek enerjiye birim zamanda geçen spinlerin soğurdukları enerjiden, bu süreçte enerji vererek aşağı düzeye geçen spinlerin enerjisinin çıkarılmasıyla elde edilir;

$$\frac{dE}{dt} = N_{\alpha} W \hbar \omega - N_{\beta} W \hbar \omega = \hbar \omega W n \quad (2.16)$$

Denklem (2.16)'dan anlaşılacağı üzere net bir enerji soğurulması için n sıfır olmamalıdır. RF alanı etkisindeki böyle bir sistemde zamanla her iki düzeyin spin sayılarının eşitlenmesi beklenir. “Doyma durumu” olarak nitelenen böyle bir durumda, RF alanından spin sistemine net bir enerji iletimi olmayacağından rezonans olayı bir süre sonra gözlenemez duruma gelir.

Yukarıda açıklanan duruma karşılık, gerçek sistemlerde rezonansın gözlenebilmesinin nedeni spinlerin “örgü” denilen ortamla fiziksel olarak etkileşmesidir. Çekirdek manyetik momentlerine sahip bir örnek, sabit bir manyetik alana konulduğunda onun mıknatıslanması umulur. Çekirdek spinlerinin tercih ettiği manyetik alana paralel yönelme N_{α} 'ya karşılık gelir ve bu zıt yönlü paralel yönelmeye karşılık gelen N_{β} 'dan büyüktür. N_{β} 'nın sıfır olması durumu mutlak sıfırın üstündeki sıcaklıklarda beklenmez. Örneğin, mıknatıslanma süreci yüksek enerji durumundan alçak enerji durumuna net sayıda geçişlerin olmasına ihtiyaç duyar. Süreçte spinler örgüye enerji verir ve bu durumda bir ısı iletimi olduğu söylenir. En sonunda ne kadar büyüklükte bir spin sayısı farkı bulunacağı sorusunun yanıtı örgünün enerji kabullenmeye devam etme isteğinden çıkarılabilir. Termodinamik olarak ısı akışı, N_{β}/N_{α} bağıl nüfusları, enerjinin verildiği örgünün T sıcaklığına karşılık gelinceye kadar devam eder.

Isıl dengede Boltzmann dağılımına göre;

$$\frac{N_{\beta}^o}{N_{\alpha}^o} = \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.17)$$

ifadesi söz konusudur.

Spinlerin örgü ile etkileşmeleri yüzünden düzeyler arasında geçişler indükleyen bir işleyişte, artık birim zamandaki geçiş olasılıklarının eşitliği söz konusu olamaz ($W_{\beta\alpha} \neq W_{\alpha\beta}$). Çünkü alıcı sistem olan örgünün spin sisteminin değişimlerine izin verecek durumda olup olmaması önemlidir. Kararlı durumda dN_α/dt sıfıra eşit olacağından

$$\frac{N_\beta^o}{N_\alpha^o} = \frac{W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha}} \quad (2.18)$$

olur. (2.12) ve (2.13)'ten yararlanılarak,

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}) - n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \quad (2.19)$$

bulunur. Bu

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir, burada

$$n_o = N \left(\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} \right), \quad \frac{1}{T_1} = (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \quad (2.21)$$

dır. Denklem (2.20)'nin çözümü

$$n = n_o + A \exp(-t/T_1) \quad (2.22)$$

ile verilir. Burada n_o ısı dengede seviyeler arasındaki nüfus farkı, A ise bir integral sabitidir. T_1 sıcaklık dengesine ulaşma süresidir ve “spin örgü durulma zamanı” ya da “boyuna durulma zamanı” adını alır.

Spin sisteminin davranışının daha tam bir açıklaması, RF alanının ve durulmanın etkileri birlikte düşünülerek

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_o - n}{T_1} \quad (2.23)$$

denklemleri ile verilebilir.

Kararlı halde ($dn/dt = 0$),

$$n = \frac{n_o}{1 + 2WT_1} \quad (2.24)$$

olur. Burada $2WT_1 \ll 1$ olduğu sürece RF alanından enerji soğurulması sıcaklık dengesi durumlarındaki nüfusları fazla bozmamaktadır.

Enerjinin soğurulma hızı

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_o\hbar\omega \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad (2.25)$$

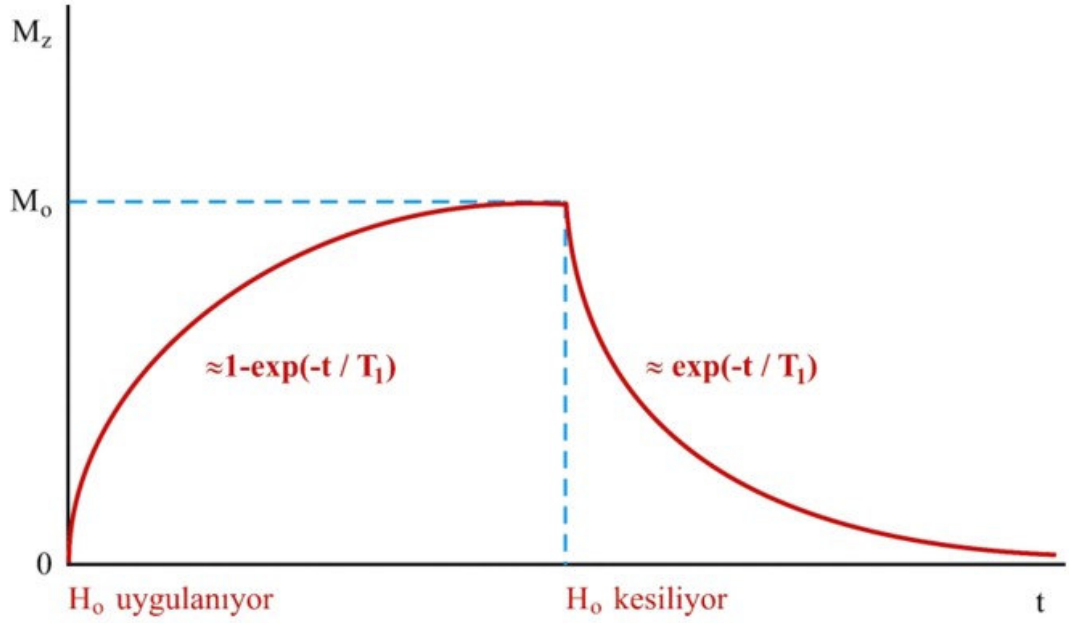
ile verilir. W yeterince büyük, yani $W \approx 1/2T_1$, olunca soğurulan güç düşer ve bu etki “doyma” olarak adlandırılır.

Örneğe z -yönünde bir sabit manyetik alan uygulanması ile, z -yönünde kazandığı M_z mıknatıslanması zamanla şöyle değişir:

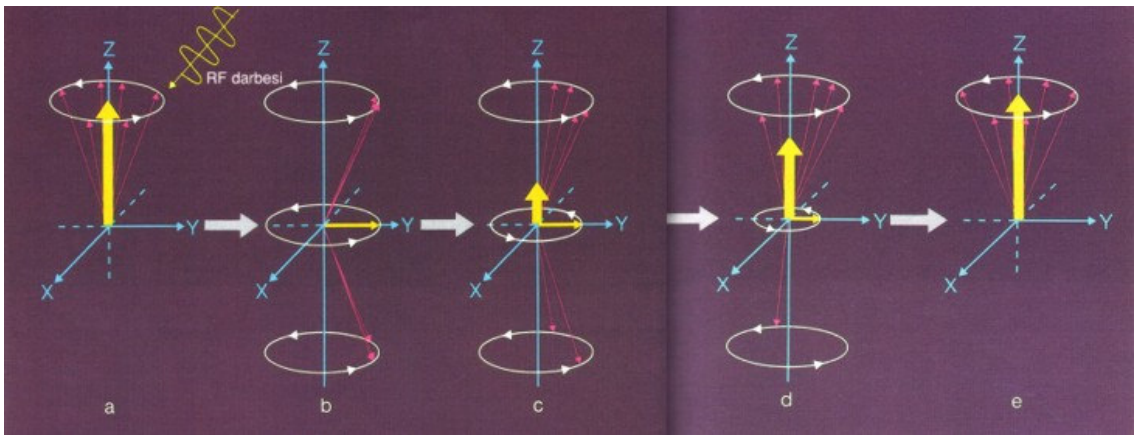
$$M_z = M_o \{1 - \exp(-t/T_1)\} \quad (2.26)$$

Burada M_o ısı denge durumundaki mıknatıslanmadır. (2.26) ifadesinden T_1 durulma zamanının, mıknatıslanmanın $(1-1/e)$ değerine yükselmesi veya $1/e$ değerine alçalması için geçen zaman olduğu tanımı da yapılabilir (Şekil 2.6.).

M_z 'nin kurulmasında geçen süreçlere açıklık getirilecek olursa; Şekil 2.7.a.'da RF alanının uygulanma anının hemen öncesi, Şekil 2.7.b.'de 90° 'lik bir RF alanı uygulandıktan hemen sonra z-yönündeki mıknatıslanma vektörü sıfır oluyor, Şekil 2.7.c., d., e.'de RF alanı kesildikten sonra z-yönündeki mıknatıslanma gittikçe artacak ve eski büyüklüğüne ulaşacaktır (Schild 1990).



Şekil 2.6. Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma.



Şekil 2.7. M_z düşey mıknatıslanmasının kurulması.

Sıvılarda spin sisteminin RF alanından soğurduğu fazla enerji örgü tarafından alınır ve bu enerji Brown molekül hareketlerine dönüşür. Genellikle örgü sistemi ısı haznesi gibi düşünülür ve bu nedenle örgünün her zaman ısıl denge durumunda olduğu varsayılır.

2. 4. 2. Spin-Spin Durulması

Şu ana kadar yalnızca çekirdek spinleri ile örgü arasındaki etkileşmeler dikkate alındı. Bundan ayrı olarak örnekteki spinlerin kendi aralarında etkileşmelerini de göz önünde bulundurmak gerekir.

Her çekirdeğin küçük bir manyetik dipolü bulunduğundan, her çekirdek çifti arasında manyetik dipol-dipol etkileşmesi var olacaktır. Klasik görüş açısından; bir çekirdek kendisini sadece uygulanan H_0 sabit alanı içinde değil, ayrıca komşu çekirdek mıknatısları tarafından oluşturulan küçük bir H_{yerel} alanı içinde bulunur. Bu yerel alanın yönü komşu çekirdeklerin örgü içerisindeki bağlı yerlerine ve onların m_I manyetik kuantum sayılarına bağlı olarak çekirdekten çekirdeğe değişecektir. Eğer en yakın komşunun uzaklığı r ise tipik bir çekirdeğin sabit alana ya eklenen ya da çıkarılan bir yerel manyetik alanı, $H_{\text{yerel}} \approx \mu / r^3$ mertebesindedir. Böylece alan r 'nin artmasıyla hızlı olarak azalır, bu nedenle en yakın komşular yerel manyetik alana katkıda bulunabilirler. Böylece, çekirdeklerin gördüğü toplam manyetik alan her çekirdek için aynı olmayacak, bir çekirdekten diğerine fark edecek ve aralarındaki etkileşmenin zayıf kabul edildiği spinler için ön görülen (2.7) eşitliğindeki rezonans koşulu bozulacaktır. Bunun yerine enerji düzeyleri $\gamma \hbar H_{\text{yerel}}$ mertebesindeki bir değerle genişleyecektir. Eğer sabit ν_0 frekanslı RF alanı ve buna dik sabit manyetik alan varsa, rezonans H_{yerel} ile ilişkili olarak dağılıma uğrayacaktır. Aynı şekilde Larmor presesyon frekansında da bir dağılım meydana gelecektir:

$$\delta\omega_0 \approx \gamma_1 H_{\text{yerel}} \quad (2.27)$$

Eğer iki spin $\delta\omega_0$ kadar fark eden presesyon frekanslarına sahip iseler ve $t = 0$ anında aynı fazda presesyon yapıyorlarsa $\approx 1/\delta\omega_0$ kadar bir sürede fazları değişecektir.

Sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşeninde bir azalma olacaktır. İşte T_2 , bu azalmanın karakteristik zamanıdır. Spinler arası etkileşmelerden kaynaklandığı için “spin-spin durulma zamanı” ya da yukarıda bahsedilen, sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşeninin sönümünden dolayı “enine durulma zamanı” adını alır. Burada $T_2 \approx 1/\delta\omega_0$ ’dır.

Yukarıda anlatılan mekanizma, çizgi genişliğinin tek sebebi olmamakla beraber yeni tanımlanan T_2 zamanı, çizgi genişliğinin bir ölçüsü olarak alınabilir ve belirsizlik bağıntısına göre bir durumun enerjisindeki belirsizlik ömrün kısalmasıyla büyür, yani; yarı çizgi genişliği \approx enerjideki belirsizlik $\approx 1/T_2$ ’dir.

Sabit manyetik alandaki homojensizlik de çekirdeklerin ayrı presesyon frekanslarına sahip olmalarına yol açacaktır. Dolayısıyla çekirdekler fazdan çabuk ayrılacaklardır ve T_2 azalacaktır. Ayrıca viskozluk enine durulmada önemli rol oynar. Sıvı halde aynı presesyon frekansına sahip olmaları beklenen çekirdekler, genel olarak nükleer manyetik dipol-dipol etkileşmesi ve komşu moleküllerin meydana getirdiği diyamanyetik ekranlama sebebiyle, özdeş bir çevreye sahip olamayacaklardır. Böylece bir atomun çekirdeği bir moleküle komşu iken, diğer çekirdekler farklı molekül çevreleriyle komşu olacaklardır. Böyle çekirdekler genel olarak farklı manyetik alanların etkisinde kalacaklardır ve fazdan ayrılacaklardır. Bu tesir, moleküllerin bir diğerine göre yavaş hareket ettiği viskoz sıvılarda önemlidir.

2. 4. 3. Sıvılarda ve Katılarda Durulma Zamanları

Spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanları birbirlerinden bağımsız olmamakla beraber oldukça farklı rollere sahiptirler (Sungur 1974). T_1 durulma zamanı spin sisteminin doygunluk derecesini ve T_2 durulma zamanı da doygunluğa uğramamış çizgi genişliğini belirtirler. Her iki durumda da, spinlere etkiyen manyetik ya da elektrik alanlardan doğar. Bu yerel alanlar ise maddenin her fazında mevcut rasgele ısıl hareketler nedeniyle ortaya çıkar. Örneğin bir çekirdek spini, yanından geçen diğer bir çekirdek spininden, çiftlenmemiş bir elektrondan ya da spin dönme etkileşmelerinden doğan yerel alanların etkisinde kalır. Bu nedenlerle spine etki eden toplam alan modüle

olur. Elektron spinleri de kendilerini diğerk elektron ya da çekirdeklerden gelen çeşitli değışken alanların içerisinde bulabilirler.

Durulma mekanizmasının ortaya çıkması için öncelikle spinlerin söz konusu olduğı bir etkileşme bulunmalı ve bu etkileşme zamana bağı olmalıdır. Her statik etkileşme normal spin hamiltoniyeninin bir kısmı olarak alınabilir. Bu nedenle statik etkileşmeler, spektrum çizgilerini genişletmeden onların konumlarını ve şiddetlerini değıştirir. Durulma için gerekli olan, sürecin uygun bir zaman eşeli olmasıdır.

Manyetik rezonansta zaman eşeli “yavaş” olduğundan sıvılarda dönme ve ötelenme hareketleri durulmanın çok önemli kaynaklarıdır. Sıvılarda moleküller birbirlerine daha zayıf kuvvetle bağlandıkları için komşu moleküllerle etkileşmeleri daha kolaydır. Eğer bu etkileşme sonucu oluşan yerel alan Larmor frekansında dalgalanma gösterirse enerji düzeyleri arasında geçişler oluşur. Ancak saf sıvılarda, moleküllerin çok hızlı hareket etmeleri durumunda, spin-örgü durulması gerçekleşemez ve T_1 uzundur denir. Yine saf sıvılarda hareket çok yavaş ise yine spin-örgü durulması gerçekleşemez ve T_1 yine uzundur. O halde spin-örgü durulmasının gerçekleşmesi için sistemin sıcaklığını düşürmek ya da moleküllerin serbestlik derecesini azaltmak, yani saf molekülli sıvıya daha büyük moleküller katmak gerekir (Çimenoğlu 1999).

Öte yandan, katılarda, moleküller birbirlerine sıvılardakine nazaran daha büyük bağlarla bağlanmışlardır. Dolayısıyla aralarındaki etkileşme çok daha zayıftır. O halde katılarda spin-örgü durulma zamanı, sıvılardakine göre çok daha uzundur.

Sıvılarda moleküller arası etkileşmenin hızlı olması nedeniyle yerel manyetik alandaki dalgalanma ortalama olarak sıfırdır. O halde spin-spin durulmasını sağlayan manyetik alandaki homojensizliğe yerel alanların katkısı zayıf olacaktır. Dolayısıyla spin-spin durulması yavaş, yani T_2 uzundur. Katılarda ise yerel manyetik alandaki dalgalanma ortalama olarak sıfıra gitmeyeceğı için spin-spin durulması hızlı, yani T_2 kısadır.

2. 5. Bloch Denklemleri

Bir $\boldsymbol{\mu}$ manyetik momenti, bir \mathbf{H} dış manyetik alanına yerleştirildiğinde hareket denklemleri

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (2.28)$$

ifadesi ile verilir. Denklem (2.28) spin açısal momentumunun zamanla değişimini vermektedir ($\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}$ 'nin zamana bağlı olup olmadığına bakılmaksızın geçerli olan bu ifade, herhangi bir anda $\boldsymbol{\mu}$ 'deki değişimlerin hem kendisine, hem de \mathbf{H} 'ya dik olduğunu belirtmektedir (Abragam 1961).

Yalıtık makroskopik bir sistem birçok $\boldsymbol{\mu}$ manyetik momenti içerdiğinde, mıknatıslanma için Denklem (2.28)'e benzer olarak

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (2.29)$$

yazılabilir.

Daha önce belirtildiği üzere mıknatıslanma vektörünün z-doğrultusundaki (sabit alan doğrultusu) bileşeninin ısı denge durumundaki değerine ulaşması, spin sistemi ile örgü sisteminin etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Oysa z-doğrultusundaki mıknatıslanma bileşeni M_z , taban enerji düzeyindeki spin fazlalığı ile orantılıdır. Bu nedenle (2.20) denkleminin paralel olarak M_z 'nin zamana göre değişimi için

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.30)$$

yazılır.

Diğer taraftan, sabit alana dik düzlemdaki mıknatıslanma bileşenleri, sabit alandaki homojensizlik nedeni ile farklı dönü hareketinden ötürü (fazdan ayrılma), zamanla sifira yaklaşacaktır. Böylece

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (2.31)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (2.32)$$

denklemleri yazılabilir.

O halde yalıtık olmayan bir spin sistemini niteleyen hareket denklemi, yalıtık spinler için yazılan (2.29) denklemi ile, durulma süreçlerini içeren (2.31) ve (2.32) denklemlerinin toplamı şeklindedir. Yani xyz-laboratuar sisteminde yalıtık olmayan bir spin sisteminin hareket denklemi

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_o}{T_1} \mathbf{k} \quad (2.33)$$

olur. Burada \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} kartezyen koordinat sisteminde birim vektörlerdir (S gözlem çerçevesi).

Bu denklemin laboratuar sistemindeki bileşenleri

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.34a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.34b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z - \frac{M_z - M_o}{T_1} \quad (2.34c)$$

olarak elde edilebilir.

Yukarıda (2.34) ile verilen denklemler ‘‘Bloch Denklemleri’’ adını alırlar. Burada \mathbf{H} , spin sisteminin gördüğü toplam manyetik alandır ve sabit dış manyetik alan ile dairesel ya da çizgisel olarak kutuplanmış \mathbf{H}_1 alanının toplamından oluşmaktadır. Yani, bu denklemlerdeki manyetik alan değişkendir. Dolayısıyla bu denklemlerin çözümü dönel koordinat sisteminde daha kolay bulunur.

Dönel koordinat sistemi (S' gözlem çerçevesi), laboratuvar koordinat sistemine göre ω açısal hızıyla dönsün. Bağlı hareketin genel yasasına göre S' ’deki $\mathbf{A}(t)$ ’nin $d\mathbf{A}/dt$ türevi ile S'' ’deki $\partial\mathbf{A}/\partial t$ kısmi türevi arasında

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A} \quad (2.35)$$

bağıntısı vardır (Goldstein 1964). Buradan hareketle dönel koordinat sisteminde manyetik momentin hareketi

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) \quad (2.36)$$

denklemini ile verilir. Bu denklem (2.29)’un aynısıdır, ancak \mathbf{H} alanı yerine, \mathbf{H} alanı ile $\boldsymbol{\omega}/\gamma$ alanının toplamı olan $\mathbf{H}_{\text{et}} = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}$ etkin alanı gelmiştir. $H_0\mathbf{k}$ alanına paralel seçilmiş S gözlem çerçevesinin z-ekseninin birim vektörü \mathbf{k} ise toplam \mathbf{H} alanı $H_0\mathbf{k} = -\frac{\omega_0}{\gamma}\mathbf{k}$ sabit alanı ile buna dik ve ω açısal hızıyla dönen bir $H_1 = -\frac{\omega_1}{\gamma}$ genlikli RF alanından oluştuğu varsayalım. O zaman RF alanının çift bileşeni söz konusu olacaktır ki (lineer polarize $H_x = 2H_1\cos\omega t$ ’nin dönel bileşenlerinden biri) saat yönünde dönen bileşen ihmal edilecektir. Öyleyse, $H_0\mathbf{k}$ etrafında, ω açısal hızıyla dönel çerçevede etkin sabit alan,

$$\mathbf{H}_{\text{et}} = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i}' = \frac{(\omega - \omega_0) \mathbf{k} - \omega_1 \mathbf{i}'}{\gamma} = \frac{\Delta \omega \mathbf{k} - \omega_1 \mathbf{i}'}{\gamma} \quad (2.37)$$

olur. S''de mıknatıslanma vektörü \mathbf{M} 'nin hareketi \mathbf{H}_{et} etrafında $-\gamma \mathbf{H}_{\text{et}}$ açısal hızlı bir Larmor presesyonudur. S gözlem çerçevesindeki hareketi ise, bununla S''nün S'ye göre $H_0 \mathbf{k}$ alanı etrafında ω açısal hızıyla dönmesinin bir kombinezonudur.

Buna göre S''de hareket denklemi;

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{et}}) - \frac{\tilde{M}_x \mathbf{i}' + \tilde{M}_y \mathbf{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{k} \quad (2.38)$$

olur. Burada \tilde{M}_x ve \tilde{M}_y , \mathbf{M} 'nin bu çerçevedeki bileşenleridir. Bu eşitlik yardımıyla, $\Delta \omega = \omega - \omega_0$ olmak üzere,

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = -\frac{\tilde{M}_x}{T_2} + \Delta \omega \tilde{M}_y \quad (2.39a)$$

$$\frac{d\tilde{M}_y}{dt} = -\Delta \omega \tilde{M}_x - \frac{\tilde{M}_y}{T_2} - \omega_1 M_z \quad (2.39b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 \tilde{M}_y - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.39c)$$

denklemleri elde edilir. Bu diferansiyel denklem takımının çözümü, bazı özel varsayımlarla kolaylıkla bulunabilir. Bloch'un "yavaş geçiş" adını verdiği durumda spin sisteminin dönel koordinat sisteminde kararlı duruma ulaştığı varsayılmıştır. Yani, mıknatıslanma vektörünün kutuplanması ve z-ekseninden sapması çok yavaştır. Bu durumda,

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = \frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (2.40)$$

durumu geçerlidir. (2.40) ifadesi (2.39) denklemlerinde yerine konularak çözüm yapılırsa

$$\tilde{M}_x = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (2.41a)$$

$$\tilde{M}_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (2.41b)$$

$$M_z = \frac{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (2.41c)$$

bağıntıları elde edilir.

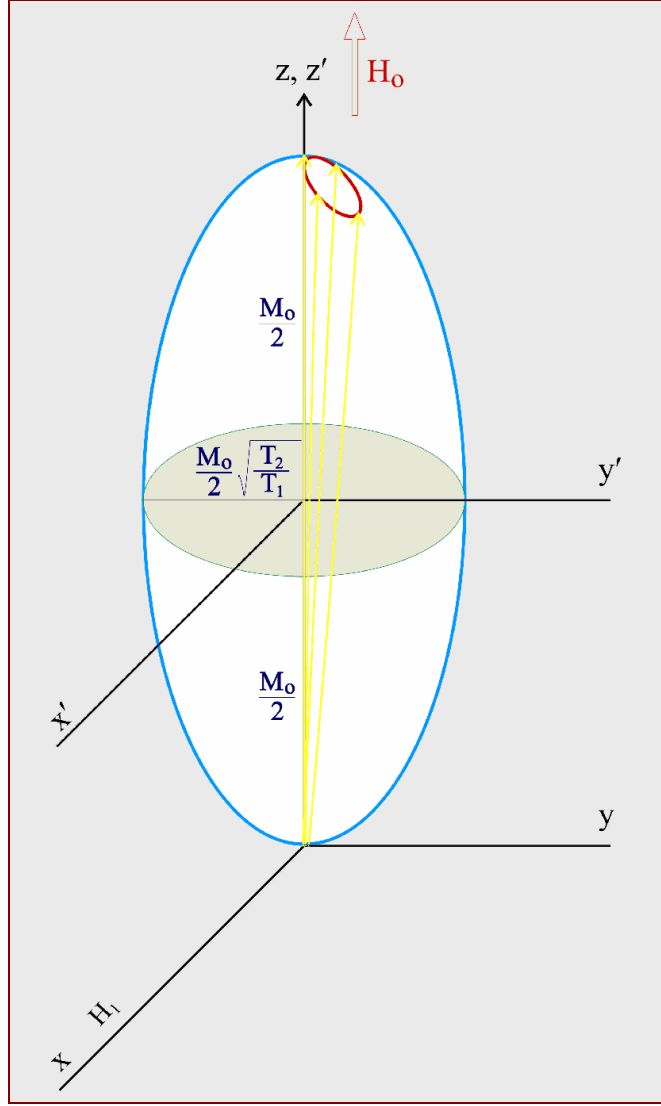
(2.41) çözümlerinin uygun bir geometrik gösterimi eğer $\Delta\omega$ ve H_1 yok edilirse, \tilde{M}_x , \tilde{M}_y ve M_z arasında bir bağıntı çıkarılarak elde edilir:

$$\frac{\tilde{M}_x^2}{\frac{M_o^2 T_2}{4 T_1}} + \frac{\tilde{M}_y^2}{\frac{M_o^2 T_2}{4 T_1}} + \frac{M_z^2}{\frac{M_o^2}{4}} = 1 \quad (2.42)$$

Bu bağıntı

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

elipsoidine uyar. (2.41) bu denkleme göre ele alındığında, $a = b$ olduğu için z-ekseni etrafında dönen elipsoiddir (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Mıknatıslanma vektörünün hareketi.

Felix Bloch tarafından önerilen ve literatürde sıkça kullanılan bir gösterim şudur:

$$v = -\frac{\gamma}{|\gamma|} \tilde{M}_y = \pm \tilde{M}_y \quad (2.43a)$$

$$u = \tilde{M}_x \quad (2.42b)$$

Önemsiz doyma, yani $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, için bir takım nedenlerle çok kısa görünen v 'ye “soğurma” denir ve

$$v = -\pi|\gamma|H_1M_0f_{T_2}(\Delta\omega) \quad (2.44)$$

şeklinde yazılabilir. v 'nin değeri rezonansta maksimumdur. Burada $f_{T_2}(\Delta\omega)$ yarı yükseklikteki yarı genişliği $1/T_2$ olan normalize şekil fonksiyonudur:

$$f_{T_2}(\Delta\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2} \quad (2.45)$$

Burada $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ dır.

u fonksiyonu “dispersiyon” adını alır ve davranışı v fonksiyonunun davranışından farklıdır. Rezonansta kaybolur ve rezonansın her iki tarafında bir maksimumu ve bir minimumu vardır.

(2.41) eşitlikleri ile verilen S' gözlem çerçevesindeki mıknatıslanma bileşenlerinin S gözlem çerçevesindeki karşılıkları Şekil 2.9. yardımıyla görülebilir,

$$M_x = \tilde{M}_x \cos\omega t - \tilde{M}_y \sin\omega t \quad (2.46)$$

$$M_y = \tilde{M}_x \sin\omega t + \tilde{M}_y \cos\omega t \quad (2.47)$$

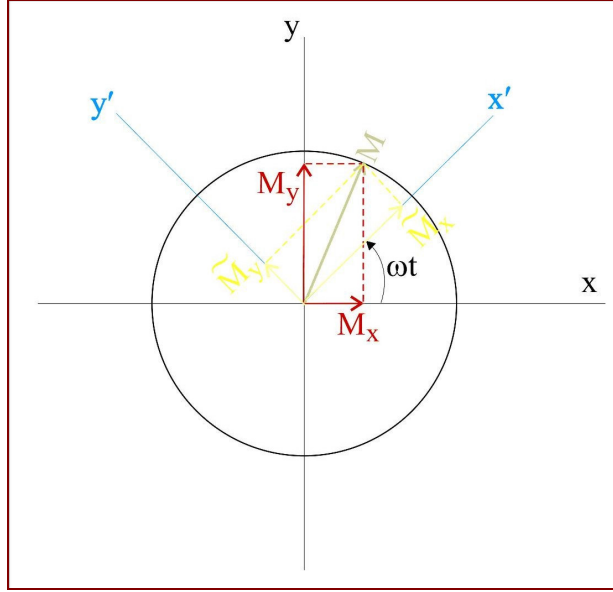
(2.41) bağıntıları (2.46) ve (2.47)'de kullanılarak ;

$$M_x = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2 \cos\omega t - \gamma H_1 T_2 \sin\omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.48a)$$

$$M_y = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2 \sin\omega t + \gamma H_1 T_2 \cos\omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.48b)$$

$$M_z = \frac{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.48c)$$

elde edilir.



Şekil 2.9. S ve S' gözlem çerçevelerinde, yatay düzlemde, mıknatıslanma bileşenleri.

Her iki gözlem çerçevesinde \mathbf{M} mıknatıslanma vektörünün bileşenlerinin M_0 ile orantılı olduğu gerçeği şaşırtıcı değildir. Başlangıçta düzeyler arasında spin sayısı farkı yoksa, çekirdek rezonansı gözlenemez.

2. 6. RF Alanından Soğrulan 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 varsayılınsın (Abragam 1961).

Spin sisteminde soğrulan RF gücü şudur:

$$\bar{P} = -\overline{\mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{H}}{dt}} = -M_x \cdot \overline{\frac{dH_x}{dt}} \quad (2.49)$$

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

$$M_x(t) = 2H_1 \{ \chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t \} \quad (2.50)$$

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,

$$H_x(t) = 2H_1 \Re \{ e^{i\omega t} \} \quad (2.51)$$

$$M_x(t) = 2H_1 \Re \{ \chi e^{i\omega t} \} \quad (2.52)$$

eşitlikleriyle tanımlanmıştır. Bu eşitlikler (2.49) ifadesinde yerine konulursa,

$$\bar{P} = 2H_1^2 \omega \chi''(\omega) \quad (2.53)$$

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

(2.48a) ifadesinde M_0 yerine $\chi_0 H_0$ konularak $\chi'(\omega)$ ve $\chi''(\omega)$ için

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{T_2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.54)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2.55)$$

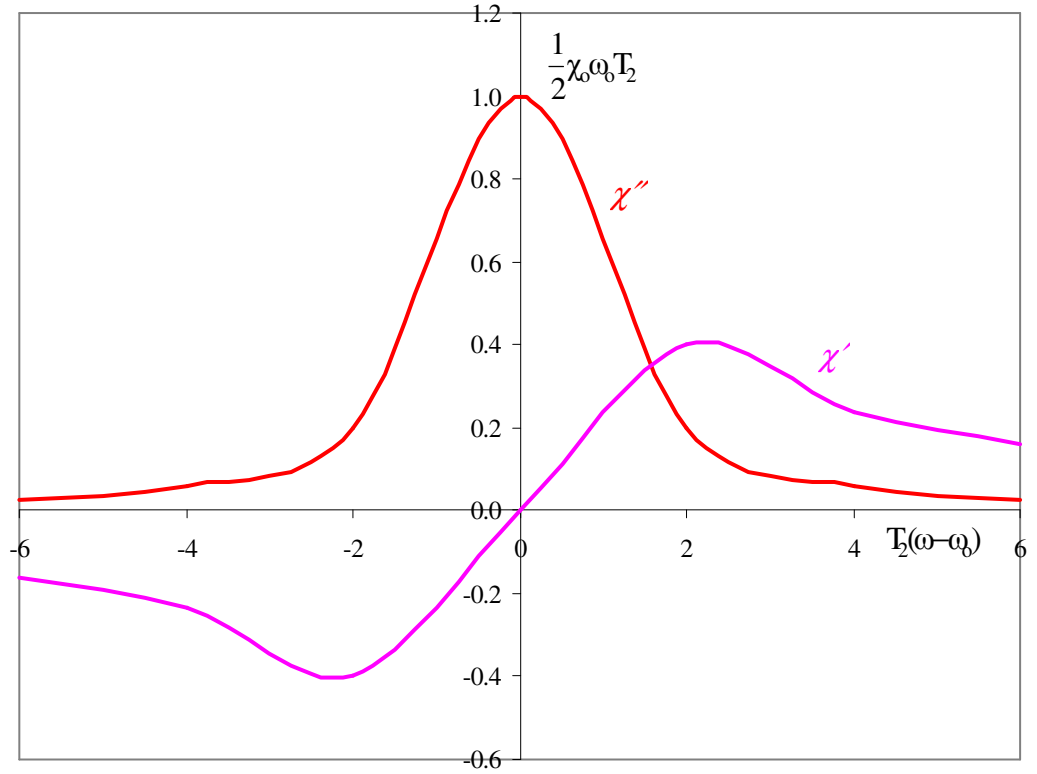
bağıntıları elde edilir. Burada χ'' soğurma alınganlığı, χ' de dağılma (dispersiyon) alınganlığıdır. Böylece karmaşık alınganlığın (χ), gerçel ve sanal kısımları bulunmuş olur. Bunlara “Bloch Alınganlıkları” da denir. Şekil 2.10.'da $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için adı geçen alınganlıkların $T_2(\omega - \omega_0)$ 'ın fonksiyonu olarak değişimi görülmektedir.

$\omega = \omega_0$, 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 mıknatıslanmadan 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 arttığından 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,

$$L = L_0[1+4\pi\chi(\omega)], \quad (2.56)$$



Şekil 2.10. χ' ve χ'' 'nin $T_2(\omega - \omega_0)$ 'a göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için).

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 (2.56) eşitliği, $L = L_0[1+4\pi\eta\chi(\omega)]$ olur.

İçinde örnek bulunmayan bobinin direnci R_0 ile gösterilirse bobin empedansı

$$\begin{aligned} Z &= iL_0\omega[1+4\pi\chi'(\omega)-i4\pi\chi''(\omega)]+R_0 \\ &= iL_0\omega[1+4\pi\chi'(\omega)]+L_0\omega 4\pi\chi''(\omega)+R_0 \end{aligned} \quad (2.57)$$

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

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{L_0\omega}{R_0} 4\pi\chi''(\omega) = 4\pi\chi''(\omega)Q \quad (2.58)$$

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

$$\frac{1}{2}L_0i_0^2 = \frac{1}{2\pi}H_1^2V \quad (2.59)$$

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

$$\bar{P} = 2\omega H_1^2\chi''(\omega)V \quad (2.60)$$

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

2. 7. 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 'nin enerji düzeylerinin polarizasyonu, eğer S 'nin Zeeman düzeylerinin dengedeki spin sayılarının farkı (ν_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 örnekteki 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. Yalçınar (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, Yalçınar 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**'lerin çekirdek spini ve **S**'lerin de elektron spinleri olması halinde çok daha kolaylıkla gözlenebilir. Çünkü jiromanyetik 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 ihtiyaç duyar. Öte yandan $I \geq 1$ olan çekirdek spinleri, kuadrupol etkileşmelerinden dolayı DNP için daha az uygundur.

Spinler arasındaki zayıf etkileşmelerden ötürü her iki spinin aynı anda yönelme değişirmesine yol açabilecek durulma süreçleri doğar. Yani, durulma süreçlerinden dolayı, S spininde herhangi bir yolla, örneğin S spinlerini uyararak, oluşturulan yönelme değişimi aynı anda I spinlerinde de yönelme değişimi oluşturacaktır. Başlangıçta, yani ısı denge 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 yeterli 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 doyma durumuna getirmekle, I spinlerinin denge durumundaki yönelmelerinde bir sapma oluşturulur, yani DNP doğar.

2. 8. Sıvılarda DNP

DNP'nin olabilmesi için gerek şart; örgünün, spin sistemi ile $\hbar (\omega_S \pm \omega_I)$ enerji kuantumlarını alıp verme yeteneğidir. Metallerle ilgili çalışmalarda gerekli serbestlik derecesi iletim elektronlarının ötelenme enerjileri ile sağlamıştır. 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 yararı çift katlıdır: 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. Rasgele hızlı moleküler hareket, zamana bağlı olan çekirdek-elektron etkileşmesini ve durulma zamanı süresince birçok kez çözümler moleküllerinin bir radikal yakınında olmasını sağlar. Bundan başka, çoğu deneyde radikal konsantrasyonunun düşük olmasına rağmen çözümler 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 çözümlerinin 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):

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}'(t) \quad (2.61)$$

$$\mathcal{H}_o = |\gamma_S| \hbar \mathbf{S} \mathbf{H} - \gamma_I \hbar \mathbf{I} \mathbf{H} \quad (2.62)$$

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}_{SI}(t) + \mathcal{H}_{SS}(t) + \mathcal{H}_{II}(t) + \mathcal{H}'_S(t) \quad (2.63)$$

Burada \mathcal{H}_o , zamana bağılı olmayan terim olup, sabit manyetik alanda her iki spin sisteminin öz değerlerini ifade eder (Zeeman terimleri). $\mathcal{H}'(t)$, spinlerin zamana bağılı 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

$$\mathcal{H}_{SI}(t) = \mathcal{H}_{SI}^{\text{Sk}}(t) + \mathcal{H}_{SI}^{\text{D}}(t) \quad (2.64)$$

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

2. 8. 1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme)

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{\text{Sk}}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (2.65)$$

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{sk}(t) = \gamma\gamma_S \hbar^2 A' \left[I_z S_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+) \right] \quad (2.66)$$

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 rasgele 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 bağlılık elektronların hızlı durulmasından kaynaklanır. \mathbf{I} ve \mathbf{S} spinleri arasındaki çiftlenme sabitini zamana bağlılığa 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 elemanter süreçte bir çekirdek ve bir elektron spini aynı anda ters döner, yani Şekil 2.11.'e göre $1 \rightarrow 4$ ve aksi geçişler olur (flip-flop). Belirli bir sıcaklık için bir makroskopik örnekte Boltzmann Dağılımı geçerlidir (Yalçınar 1970);

$$\frac{n_a}{n_b} = \exp[-(E_a - E_b)/kT] \quad (2.67)$$

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,

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (2.68)$$

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

$$\frac{n_+^o}{n_-^o} = \exp(\hbar\omega_I / kT) \quad (2.69)$$

ve ısı denge polarizasyonu için

$$P_o = \frac{\exp(\hbar\omega_I / kT) - 1}{\exp(\hbar\omega_I / kT) + 1} = \tanh \frac{\hbar\omega_I}{2kT} \cong \frac{\hbar\omega_I}{2kT} \quad (2.70)$$

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

		(a)	(b)	(c)
m_S	m_I			
+	->	$(1/2)\hbar(\omega_S + \omega_I)$	$n_-^o \approx \exp[-(1/2)\hbar(\omega_S + \omega_I)/kT]$	$n_- \approx \exp[-\hbar(\omega_S + \omega_I)/kT]$
+	+>	$(1/2)\hbar(\omega_S - \omega_I)$	$n_+^o \approx \exp[-(1/2)\hbar(\omega_S - \omega_I)/kT]$	$n_+ \approx 1$
-	->	$-(1/2)\hbar(\omega_S - \omega_I)$	$n_-^o \approx \exp[(1/2)\hbar(\omega_S - \omega_I)/kT]$	$n_- \approx \exp[-\hbar(\omega_S + \omega_I)/kT]$
-	+>	$-(1/2)\hbar(\omega_S + \omega_I)$	$n_+^o \approx \exp[(1/2)\hbar(\omega_S + \omega_I)/kT]$	$n_+ \approx 1$

Şekil 2.11. İki spin sisteminde Overhauser etkisinin (OE) açıklamasına ilişkin. a) seviyelerin enerjileri, b) ısı denge halinde seviyelerin nüfusları, c) ω_S frekansında ESR'nin doymun hale getirilmesiyle n_1+n_2, n_3+n_4 'e eşit olur, fakat w_o 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 seviyeleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar (Yalçiner, A., Doktora Tezi, 1970, s.25.).

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

$$n_1 + n_2 = n_3 + n_4 \quad (2.71)$$

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{n_3}{n_4} = m \quad \therefore n_1 = mn_2, \quad n_3 = mn_4$$

$$mn_2 + n_2 = mn_4 + n_4 \quad \therefore n_2 = n_4, \quad n_1 = n_3$$

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

$$\frac{n_1}{n_4} = \exp[\hbar(\omega_s + \omega_1)/kT] \quad (2.72)$$

Keyfi standardizasyon şu şekilde yapılabilir:

$$n_1 \approx 1 \quad \therefore n_4 \approx \exp[-\hbar(\omega_s + \omega_1)/kT]$$

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{n_3}{n_4} = \exp[\hbar(\omega_s + \omega_1)/kT]$$

Böylece dinamik polarizasyon,

$$P_z = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} = \frac{\exp[\hbar(\omega_s + \omega_1)/kT] - 1}{\exp[\hbar(\omega_s + \omega_1)/kT] + 1}$$

$$P_z = \tanh \frac{\hbar(\omega_s + \omega_1)}{2kT} \cong \frac{\hbar(\omega_s + \omega_1)}{2kT} \quad (2.73)$$

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

$$\frac{P_z}{P_o} = \frac{\omega_s + \omega_I}{\omega_I} \cong \frac{\omega_s}{\omega_I} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.74)$$

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

2. 8. 2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)

Her iki spin çeşidi arasında bu kez Brown molekül hareketleri nedeni ile zamana bağlı olarak değişen dipolar çiftlenmeler bulunuyor. (2.64) eşitliğindeki $\mathcal{H}_{SI}^D(t)$ terimi ile verilen bu etkileşmenin bilinen gösterimi

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \left[\frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} \right] \quad (2.75)$$

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

Yalçınmer (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:

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \sum_j A_j F_j \quad (2.76)$$

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

$$\left. \begin{aligned} A_o &= \alpha \left[I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) \right] , & F_o &= \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ A_{\pm 1} &= -\frac{2}{3} \alpha (I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z) , & F_{\pm 1} &= \frac{1}{r^3} \sin \theta \cos \theta e^{\mp i \phi} \\ A_{\pm 2} &= -\frac{3}{4} \alpha I_{\pm} S_{\pm} , & F_{\pm 2} &= \frac{1}{r^3} \sin^2 \theta e^{\mp 2i \phi} \end{aligned} \right\} \quad (2.77)$$

Burada $\alpha = \gamma_I \gamma_S \hbar^2$ ve $F_j(t) = F_j\{\mathbf{r}(t), \phi(t), \theta(t)\}$ dir.

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

$$\overline{F_j(t)F_k^*(t+\tau)} = \delta_{jk} G_j(\tau) \quad (2.78)$$

$$J_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_j(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.79)$$

Burada, $G_j(\tau)$, F_j rasgele fonksiyonun otokorelasyon fonksiyonu ve $J_j(\omega)$, $G_j(\tau)$ 'nin Fourier dönüşümü ya da spektrum yoğunluk fonksiyonudur. A_j operatöründen hangi geçişlerin olabileceği kolaylıkla görülür. Bu kez nükleer polarizasyon skaler çiftlenmedeki gibi kolaylıkla görülmez. Çünkü Şekil 2.11.'de görülen seviyeler arasında birçok durulma geçiş olasılığı vardır. Bir başka düşünce ile, kararlı durumda enerji seviyelerinin her biri, birim zamanda müsaade edildiği 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):

$$(w_o + 2w_1 + w_2)(P_z - P_o) = (w_2 - w_o)(\Pi_z - \Pi_o) \quad (2.80)$$

Burada w_i 'ler aşağıdaki geçişlere aittirler:

$$\begin{array}{ll} m_S & m_I & m_S & m_I \\ w_o = w_o^{Sk} + w_o^D & : | + \quad - \rangle \Leftrightarrow | - \quad + \rangle & \text{flip-flop } (\omega_S + \omega_I \text{ frekansında}) \\ w_2 = w_2^D & : | + \quad + \rangle \Leftrightarrow | - \quad - \rangle & \text{flip-flip } (\omega_S - \omega_I \text{ frekansında}) \\ w_1 = w_1' + w_1'' & : | \pm \quad - \rangle \Leftrightarrow | \pm \quad + \rangle & m_S \text{ değişmiyor } (\omega_I \text{ frekansında}) \end{array}$$

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, yani $\omega\tau_c$ çarpımları çok küçük olacak şekilde ($\omega\tau_c \ll 1$, 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,

$$w_0^D : w'_1 : w_2^D = 2 : 3 : 12 \quad (2.81)$$

bağıntısı söz konusudur¹. Eğer bu, (2.80) eşitliğinde yerine konur ve elektron rezonansının doygun hale getirildiği durum ($\Pi_z = 0$) dikkate alınırsa,

$$P_z = P_0 - \frac{1}{2} \Pi_0 \quad (2.82)$$

bulunur. NMR sinyalinin büyümesi için ise

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Pi_0}{P_0} \cong -\frac{1}{2} \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.83)$$

elde edilir. Burada ^1H çekirdeği için $\left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| = +658$, ^{19}F çekirdeği için $\left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| = +700$ olduğu hatırlanarak ^1H için $P_z/P_0 = -329$ ve ^{19}F için $P_z/P_0 = -350$ bulunur, yani sistem çekirdek rezonans frekansının yüksek frekans gücünü vermeye yeteneklidir (Yalçınar 1970). Bu ifade NMR sinyalinin terslenerek büyümesi anlamına da gelmektedir.

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

Viskozluğu düşük olan bir sıvıda moleküler hareketten ötürü, spinleri birleştiren r vektörünün, sabit dış manyetik alan, 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 herşeyden önce alıcı çekirdek ve çiftlenmemiş elektronun her ikisinin de kimyasal çevrelerini yansıtır.

2. 8. 3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler

Deney ile bulunan NMR sinyal büyümeleri, aslında yukarıda verilen değerlerden daha küçüktür. Bunun dört farklı ana nedeni vardır.

2. 8. 3. 1. Doyma Faktörü

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

$$s = \frac{\Pi_o - \Pi_z}{\Pi_o} \quad 0 \leq s \leq 1 \quad (2.84)$$

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

2. 8. 3. 2. Kaçak Faktörü

Çekirdek spinlerinin çiftlenmemiş elektron spinleriyle etkileşmelerinden kaynaklanan durulma mekanizmalarından ayrı olarak, başka mekanizmalarla da

durulmaları söz konusu olabilir. Yalçınar (1970)'in bildirdiğine göre Müller-Warmuth T_1 durulma zamanının tersini şu şekilde vermiştir:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1'} + \frac{1}{T_{10}} \quad (2.85)$$

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

$$f = \frac{T_1}{T_1'} = 1 - \frac{T_1}{T_{10}} \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (2.86)$$

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

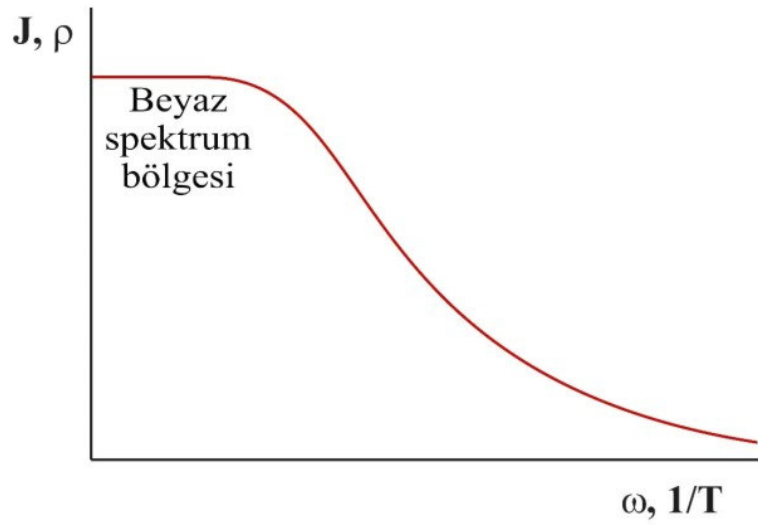
Burada T_1' , çiftlenmemiş elektron spinleri ile çekirdek spinlerinin çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanıdır ve T_{10} ise bunun dışında durulma mekanizmalarından ileri gelir (serbest radikal çözeltilerinde saf çözenin durulma zamanıdır), çekirdek spinlerinin, aynı anda elektron spinlerinin tersine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

2. 8. 3. 3. 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 (2.74) ve (2.83) eşitlikleri ile verilen sınır değerleri arasında bulunmalıdır.

2. 8. 3. 4. Spektrum Yoğunluk Fonksiyonu

Durulma geçişleri için bir örgünün bulunması gereklidir. Sıvılarda bu Brown molekül hareketlerinin spektrumu ile gerçekleşir. Spektrum yoğunluk fonksiyonu esas olarak Şekil 2.12.'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 2.12.'de görülen ρ , Kesim 2. 8. 4.'te açıklanacak olan çekirdek-elektron çiftlenme parametresi adını alır.



Şekil 2.12. Spektrum yoğunluk fonksiyonu J 'nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun elektron spin rezonans frekansı ω ya da sıcaklığın tersi $1/T$ 'ye bağlı davranışı.

2. 8. 4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi

Daha önce sözü edilen faktörler göz önüne alınırsa, P_z dinamik polarizasyonun P_0 ısıl denge polarizasyonuna oranı için

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \rho f_s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.87)$$

yazılabilir (Müller-Warmuth ve ark. 1970).

Çekirdek Polarizasyonunun hareket denklemi ise Kramer ve Müller-Warmuth (1964) tarafından şu şekilde verilmiştir:

$$\frac{dP_z}{dt} = -(w_o + 2w_1 + w_2) \left[(P_z - P_o) - \frac{w_2 - w_o}{w_o + 2w_1 + w_2} (\Pi_z - \Pi_o) \right] \quad (2.88)$$

Burada çekirdek toplam durulma hızı,

$$\frac{1}{T_1} = w_o + 2w_1 + w_2 \quad (2.89)$$

dir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,

$$\rho = \frac{w_2 - w_o}{w_o + 2w_1' + w_2} \quad (2.90)$$

dir ve kaçak faktörü,

$$f = \frac{w_o + 2w_1' + w_2}{w_o + 2(w_1' + w_2'') + w_2} \quad (2.91)$$

dir. Dolayısıyla (2.88) denklemi

$$\frac{dP_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} [(P_z - P_o) - \rho f (\Pi_z - \Pi_o)] \quad (2.92)$$

olarak da yazılabilir.

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , çekirdek ve elektron spinleri arasındaki çiftlenmenin cinsine ve onların bağıl hareketlerine bağlıdır. Deneysel sonuçları açıklamak için ρ , dipolar ve skaler çiftlenme değişimlerinin spektrum yoğunluk fonksiyonları cinsinden ifade edilir. w_i 'ler, bir dış manyetik alanda bulunan

farklı moleküllerdeki iki spinin çiftlenmesi için normal olarak kullanılan pertürbasyon işleminin sonucu (dipolar ve skaler çiftlenme), spektrum yoğunluk fonksiyonları cinsinden yazılırlar. Bu fonksiyonlar ω_s ve ω_I 'ya ve çiftlenmelerin istatistik zaman değişimlerine bağlıdırlar (Yalçiner 1970):

$$\left. \begin{aligned} w_o^{sk} &= \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J^{sk}(\omega_s + \omega_I) \\ w_o^D &= \frac{1}{12} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_o^D(\omega_s + \omega_I) \\ w_I^D &= \frac{3}{4} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_I^D(\omega_I) \\ w_2^D &= \frac{3}{4} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_2^D(\omega_s - \omega_I) \end{aligned} \right\} \quad (2.93)$$

Spinleri taşıyan moleküllerin izotrop difüzyon hareketi halinde şu yazılır: $J_o^D : J_I^D : J_2^D = 6 : 1 : 4$, $\omega_s \gg \omega_I$ olduğu için $J(\omega_s \pm \omega_I) \cong J(\omega_s)$ alınır. (2.93)'teki w_i 'ler (2.90)'da yerine konulursa çekirdek-elektron çiftlenme parametresi için,

$$\rho = \frac{J_I^D(\omega_s) - \frac{2}{15} J^{sk}(\omega_s)}{1.4J_I^D(\omega_s) + 0.6J_I^D(\omega_I) + \frac{2}{15} J^{sk}(\omega_s)} \quad (2.94)$$

elde edilir. Eğer yalnızca dipolar çiftlenmeler varsa;

$$\rho = \frac{J_I^D(\omega_s)}{1.4J_I^D(\omega_s) + 0.6J_I^D(\omega_I)} \quad (2.95)$$

olacaktır. Beyaz spektrum yaklaşımında $J_I^D(\omega_s) \cong J_I^D(\omega_I)$ olur ve $\rho = 0.5$ elde edilir. Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise $\rho = -1$ bulunur.

Ayrıca skaler ve dipolar çiftlenmelerin sıfır alandaki bağlı büyüklükleri için

$$K = \frac{2 J^{\text{Sk}}(0)}{15 J_1^{\text{D}}(0)} \quad (2.96)$$

şeklinde bir parametre ve $f_{\text{D}}(\omega_{\text{S}}) = J_1^{\text{D}}(\omega)/J_1^{\text{D}}(0)$, $f_{\text{Sk}}(\omega) = J^{\text{Sk}}(\omega_{\text{S}})/J^{\text{Sk}}(0)$ indirgenmiş normalize yoğunluk fonksiyonları kullanılırsa (2.94) eşitliği,

$$\rho = \frac{f_{\text{t}}(\omega_{\text{S}}\tau_{\text{t}}) - Kf_{\text{Sk}}(\omega_{\text{S}}\tau^{\text{Sk}})}{1.4f_{\text{t}}(\omega_{\text{S}}\tau_{\text{t}}) + 0.6f_{\text{t}}(\omega_{\text{t}}\tau_{\text{t}}) + Kf_{\text{Sk}}(\omega_{\text{S}}\tau^{\text{Sk}})} \quad (2.97)$$

olur. Burada τ_{t} , örnek içindeki moleküllerin ötelenme ilgi süresi, τ^{Sk} , skaler değme çiftlenmesinin devam süresini gösteren bir ilgi zamanı (Yalçiner 1985).

Zayıf alan ve yüksek sıcaklıklarda yani beyaz spektrum bölgesinde (2.97) ifadesi

$$\rho = \frac{0.966 - K}{1.953 + K} \quad (2.98)$$

olarak yazılabilir ve ρ deneysel olarak elde edilebilen bir parametre olduğu için K kolayca hesaplanabilir (Müller-Warmuth ve Yalçiner 1971).

2. 8. 5. Moleküller Arası Etkileşmeler

Paramanyetik radikal veya iyonların çözeltilerinde, eğer **I** spini bir çözgen molekülü ya da çözünmüş bir diyamanyetik molekülün parçası ise iki spin arasındaki etkileşme moleküller arasındadır.

Paramanyetik radikalli çözeltilerde moleküller arası çekirdek-elektron etkileşmeleri incelenirken, sadece çözgen çekirdeklerinin **I** spini ile, çiftlenmemiş radikal elektronlarının **S** spinleri arasındaki etkileşmeleri göz önüne almak yeterlidir. Çünkü özellikle düşük radikal konsantrasyonlarında, bir radikal çekirdeğinin spini ile, başka bir radikal elektronunun spini arasındaki etkileşmeler kolaylıkla ihmal edilebilir.

2. 8. 5. 1. Dipolar Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları

Dipolar etkileşmenin (çiftlenmenin) zamana bağlılığı, etkileşen spinler arasındaki \mathbf{r} vektörünün değişiminden kaynaklanır. Rasgele modülasyon için mümkün mekanizmalar; bireysel moleküllerin bağıl ötelenme difüzyonu, çözgen-çözünen komplekslerinin dönme çalkantısı (tumbling) veya karışık ötelenme veya dönme difüzyonudur.

Eğer \mathbf{I} ve \mathbf{S} spinleri birbirinden bağımsız olarak difüze olan farklı moleküllerde iseler indirgenmiş spektrum yoğunluk fonksiyonu

$$f_t(\omega\tau_t) = \frac{15}{2} \int_0^{\infty} [J_{3/2}(u)]^2 \frac{u}{u^4 + (25/4)\omega^2\tau_t^2} du \quad (2.99)$$

olarak verilebilir. Burada $J_{3/2}(u)$, 3/2'nci dereceden Bessel fonksiyonu olup

$$J_{3/2}(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi u}} \left(\frac{\sin u}{u} - \cos u \right) \quad (2.100)$$

şeklindedir (Yalçiner 1985). Beyaz spektrum yaklaşımında

$$J_1^D(0) = \frac{16\pi N_S \tau_t}{45d^3} \quad (2.101)$$

olarak verilmektedir (Hausser ve Stehlik 1968, Krüger 1969). Burada N_S birim hacimdeki elektron sayısı ve τ_t ötelenme korelasyon zamanı olup

$$\tau_t = \left(\frac{1}{5}d^2 + \frac{1}{12}\langle r^2 \rangle \right) / D \quad (2.102)$$

şeklinde verilir. Burada d , ötelenme difüzyon süreci boyunca, mümkün en büyük dipolar çiftlenmeyi karakterize eden, etkileşen spinlerin en yakın yaklaşma mesafesi,

$\langle r^2 \rangle$, bir difüzyon adımında spinleri taşıyan moleküllerin ortalama kayması $D = (D_1 + D_S)/2$, radikal ve çözgen moleküllerinin ortalama difüzyon katsayısıdır (Krüger 1969). Çekirdek ve elektron spinlerini taşıyan moleküller sıvı içinde birbirinden bağımsız serbestçe dolaşırlar yani r , θ ve ϕ zamanla değişirler.

Ötelenme korelasyon zamanı çözeltilinin viskozitesi η ile ilişkilidir ve moleküllerin a_I ve a_S yarıçaplı küresel yapıda olmaları kabulü yapılır. Stokes-Einstein bağıntısı kullanılarak a yarıçaplı küresel bir cisim için difüzyon katsayısı,

$$D = kT/6\pi\eta a \quad (2.103)$$

ile verilir. (2.103)'ten $\langle r^2 \rangle \ll d^2$ kabulü altında (2.102)'den hareketle ötelenme korelasyon zamanı için

$$\tau_t = \frac{12\pi\eta d^2 a_I a_S}{5kT(a_I + a_S)} \quad (2.104)$$

elde edilir (Kramer ve ark 1965a).

Kompleks oluşumu durumunda, çekirdek ve elektron spinlerini taşıyan moleküller ötelenme korelasyon zamanı τ_t 'den daha uzun ya da onun mertebesinde olan bir τ_a ortalama ömrü boyunca birbirlerine yapışarak kompleks oluştururlar. Tüm kompleksin çalkantısından dolayı dipolar çiftlenme zamana bağlı olacaktır. Spinler arası uzaklık bir süre sabit olacağından ($|\mathbf{r}| = b$), dipolar çiftlenme θ ve ϕ açılarındaki dalgalanmalar veya kompleksin sınırlı ömrü tarafından modüle edilecektir. Bu durumda Abragam (1961) tarafından verilen otokorelasyon ve spektrum yoğunluk fonksiyonları

$$\left. \begin{aligned} K(t) &= \frac{2}{15b^6} \exp(-|t|/\tau_t) \\ J_I^D &= \frac{4\tau_r}{15b^6} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \end{aligned} \right\} \quad (2.105)$$

şeklindedir. τ_r korelasyon zamanını Kramer ve ark. (1965b)

$$\tau_r = \frac{a^2}{6D_r} \quad (2.106)$$

olarak vermişlerdir. Burada a , kompleksin etkin yarıçapı ve D_r dönen kompleksin dönme difüzyon sabitidir.

Ötelenme ve dönme difüzyonunun her ikisinin de bir arada bulunması söz konusu olabilir. Bu durumda her iki katkının toplamından söz edilir ($\tau_d^{-1} = \tau_t^{-1} + \tau_r^{-1}$) (Kramer ve ark. 1965b, Krüger ve ark. 1966).

2. 8. 5. 2. Skaler Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları

Skaler etkileşme ilgilenilen çekirdekte çiftlenmemiş elektron spin yoğunluğu var olduğu zaman söz konusu olabilir. Elektron ve çekirdek moleküllerdedir ve etkileşme moleküler hareket tarafından modüle edilir.

Sticking Modeli'ne göre; **I** ve **S'** nin ait olduğu moleküller yapıştırlarsa, etkileşme vardır, yapışmadıkları sürece etkileşme yoktur. Yani, çözgen molekülü bir radikale yapıştığı zaman skaler çiftlenme sonlu bir değere sahiptir.

Hausser ve Stehlik (1968) tarafından bildirildiğine göre, Hubbard'ın difüzyon modelinde; yapışma olmadığı halde çiftlenmemiş elektronun dalga fonksiyonunun paramanyetik molekülden çözüme doğru uzanması sonucunda bir skaler etkileşmenin olduğu kabulü yapılmaktadır. (2.107);

$$A(r) = A(d/r)\exp[-\lambda(r - d)] \quad (2.107)$$

ile verilebilen bağıntıda, skaler çiftlenme sabitinin spinler arası uzaklık r 'ye izotropik olarak bağlı olduğu dikkate alınmıştır. Burada d , spinler arası en yakın yaklaşma

mesafesi, A ve λ çiftlenmeye özgü sabitlerdir. $\lambda d \gg 1$ alınır ve dalga fonksiyonunun çözüme uzanması çok kısa bir aralıkta söz konusudur. d/r faktörü spektrum yoğunluk fonksiyonunun hesaplanmasını kolaylaştırdığı halde, skaler etkileşmenin fonksiyonel bağıllığı üzerinde çok az bir etkiye sahiptir (Hausser ve Stehlik 1968).

Puls difüzyon modelinde (Noack ve ark. 1967, Müller-Warmuth ve ark 1968); \mathbf{I} ve \mathbf{S} spinlerini taşıyan moleküller arasında, çarpışmalar süresince, spin yoğunluğunun transfer edildiği kabul edilir. Skaler çiftlenme sabiti ya zamanın ya da spinler arası uzaklığın fonksiyonudur. Temel bir kabul olarak, moleküller arası skaler etkileşmeyi modüle eden dalgalanma bir "Poisson süreci" ile tanımlanır. Bu, bir difüzyon denkleminin geçerliliğine özdeştir. Ortalama sıçrama hızı $1/\tau_p$ ya da çarpışmalar arasındaki τ_p ortalama zamanı (Poisson zamanı) radikalle karşı karşıya gelen alıcıların sayısına bağlıdır. $1/\tau_p$, elektron spin konsantrasyonu N_S ile artar. $A(t)$,

$$A(t) = \sum_1^{\infty} a_n v(t - t_n) \quad (2.108)$$

olarak verilir. Burada her bir radikal ve bir çözügen molekülü arasındaki her çarpışma, a_n genlikli bir $v(t)$ puls şekil fonksiyonuna sahip bir skaler etkileşme pikine karşılık gelir. Çarpışmalar ve pulslar rasgele oluşur. Genlik dağılımı $\sigma^2 = \langle (a_n)^2 \rangle$ ve puls spektrumu

$$V(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} v(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.109)$$

olmak üzere skaler etkileşme için spektrum yoğunluk fonksiyonu

$$J^{Sk}(\omega\tau_{Sk}) = \frac{4\sigma^2\tau_w^2}{\tau_p} f^{Sk}(\omega\tau_w) \quad (2.110)$$

dir. Burada τ_w , τ_{Sk} 'e karşılıktır ve \mathbf{I} ve \mathbf{S} spini taşıyan iki molekül çarpıştıklarında, çiftlenmenin süresi hakkında ölçüdür.

Müller-Warmuth ve arkadaşlarının (1971) serbest radikallerin ^{19}F çekirdeği içeren çözeltilerinde 1.5 mT, 17.6 mT, 0.105 T, 0.345 T ve 1.32 T'lık beş farklı manyetik alanda ve çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri dinamik nükleer polarizasyon deneylerinin verileri Peksöz ve Yalçiner (2004) tarafından kullanılarak moleküller arası etkileşmelere matematiksel bir model önerilmiştir. ^{19}F çekirdekleri ile serbest radikallerin çiftlenmemiş elektronları arasında skaler (değme) ve dipolar çiftlenmelerin karışımları gözlenebilmektedir. Skaler etkileşmenin ve spektral yoğunluk fonksiyonunun biçimi etkileşen her iki molekülün kimyasal ve elektronik özelliklerine bağlıdır. Skaler etkileşmeler puls şekilli dalgalanmayı içeren bir difüzyon modeli ile açıklanır. Burada altı örnek için deneysel verilerle en iyi uyuşan spektrum yoğunluk fonksiyonları önerilmiştir.

Deneyde $x = \omega_s \tau_t$ 'ye bağlı olarak ρ değerleri ölçülmüştür. Modelde bu verilerle en iyi şekilde uyuşan $Kf^{\text{Sk}}(\omega_s \tau^{\text{Sk}})$ fonksiyonu aranır. Bu çalışmada puls şekli olarak, fiziksel durumla iyi uyuşan Lorentz tipinde bir fonksiyon seçilmiştir. Ancak belli bir örnek içindeki moleküllerin τ_t ötelenme ilgi süreleri tek bir değerle verilirken, skaler değme çiftlenmesinin devam süresini gösteren ilgi zamanları $\tau_w = \tau^{\text{Sk}}$ birbirinden oldukça farklı birkaç değer alabilir. Dolayısıyla $\beta = \frac{\tau_w}{\tau_t}$ bağlı ilgi zamanları da farklı değerler alabilir. $x = \omega_s \tau_t$ olmak üzere normalize spektrum yoğunluk fonksiyonları

$$Kf^{\text{Sk}}(\omega_s \tau^{\text{Sk}}) = K \left\{ \sum \left[\frac{X_i \beta_i}{\sum X_i \beta_i} \exp(-\beta_i x) \right] \right\}^2 \quad (2.111)$$

şeklinde üstel terimlerin toplamının karesi seçilebilir (Çizelge 2.1.). $f^{\text{Sk}}(x)$,

$$f^{\text{Sk}}(x) = [A \exp(-ax) + B \exp(-bx) + C \exp(-cx)]^2 \quad (2.112)$$

üstel fonksiyonların toplamının karesi şeklinde her bir örnek için fit edilerek bulunmuştur. $v(t)$ puls fonksiyonu

Çizelge 2.1. Dipolar ilgi zamanları, öteleme difüzyonunun aktivasyon enerjileri, bağıl skaler çiftlenme katkıları, bağıl ilgi zamanları, fit edilmiş normalize skaler spektrum yoğunluk fonksiyonları. Burada BDPA, α,γ -Bisdiphenylen- β -phenylallyl ve TTBP, Tri-*t*-butyl fenoxyl serbest kökçelerini göstermektedir. Çözgenlerin açık isimleri ise *p*-FNB, *p*-Fluoronitrobenzene, 1,3,5-TFB, 1,3,5-Trifluorobenzene, *p*-FJB, *p*-Fluoroiodobenzene, mono-FB, mono-Fluorobenzene' dir.

Örnek No	Çözelti	τ_t (23 °C) ($\times 10^{-11}$ s)	E_A (τ_t) (kJ/mol)	K	τ_{sk}/τ_t	$f_{sk}(x)$
1	BDPA/ <i>p</i> -FNB	9.8	13.38	1.04	0.52	$[0.21\exp(-12x)+0.28\exp(-1.8x)+0.3\exp(-0.28x)+0.21\exp(-0.01x)]^2$
2	BDPA/1,3,5-TFB	5.9	12.54	0.84	0.51	$[0.24\exp(-5x)+0.45\exp(-0.63x)+0.31\exp(-0.02x)]^2$
3	BDPA/ <i>p</i> -FJB	12.5	12.12	0.70	0.50	$[0.4\exp(-2.8x)+0.3\exp(-0.3x)+0.3\exp(-0.02x)]^2$
4	BDPA/mono-FB	2.7	10.45	0.53	0.44	$[0.24\exp(-2x)+0.45\exp(-0.36x)+0.31\exp(-0.02x)]^2$
5	TTBP/mono-FB	2.7	10.45	0.32	0.26	$[0.5\exp(-0.3x)+0.4\exp(-0.04x)+0.1\exp(-0.01x)]^2$

$$v(t) = \frac{1}{\left[\frac{A}{a} + \frac{B}{b} + \frac{C}{c}\right]} \left[\frac{Aa}{a^2 + (t/\tau_t)^2} + \frac{Bb}{b^2 + (t/\tau_t)^2} + \frac{Cc}{c^2 + (t/\tau_t)^2} \right] \quad (2.113)$$

şeklinde. Çizelge 2.2.'de bağıl ilgi zamanları, skaler çiftlenme ilgi zamanları ve her bir çiftlenmenin skaler değme çiftlenmesine katkıları % olarak verilmiştir.

(2.97) ifadesi ($x = \omega_s \tau_t$ kullanılıp) ^{19}F için yeniden düzenlenerek,

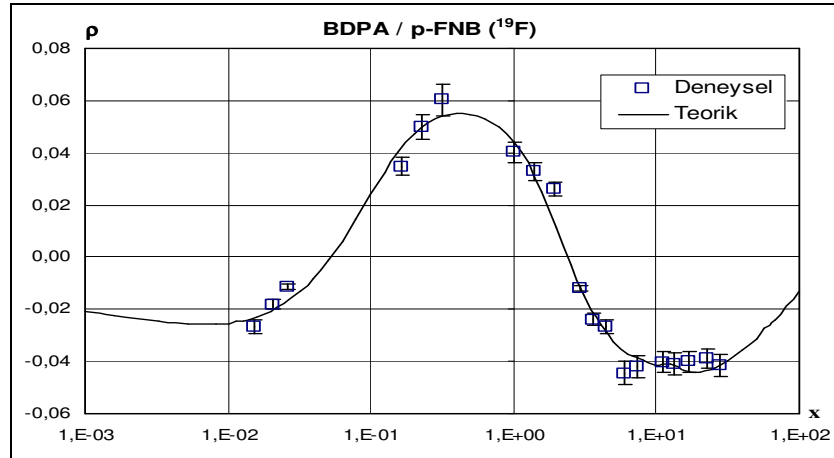
$$\rho = \frac{f_t(x) - Kf^{sk}(\beta x)}{1.4f_t(x) + 0.6f_t(x/700) + Kf^{sk}(\beta x)} \quad (2.114)$$

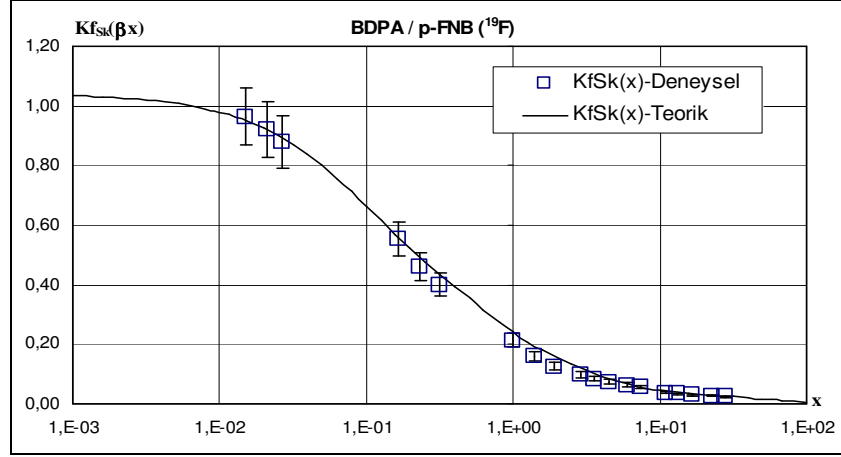
elde edilir.

Çizelge 2.2. Model parametreleri.

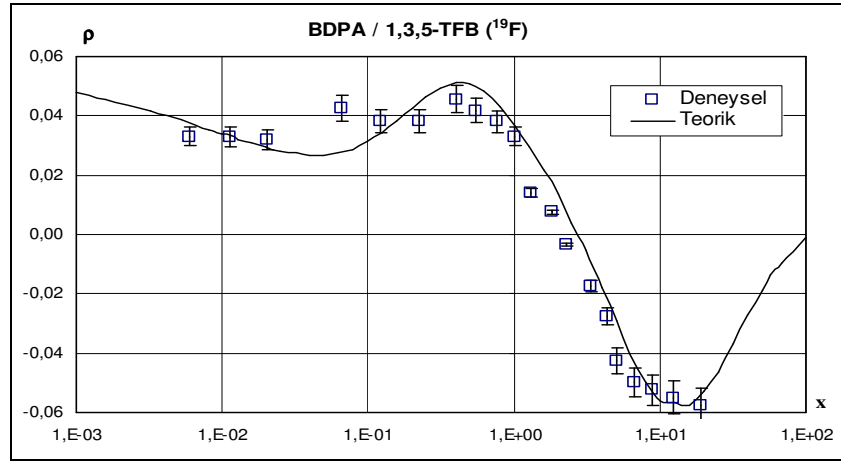
Örn. No	Çözelti	β_1	β_2	β_3	β_4	$(x10^{-11} \text{ s}) \quad (23 \text{ }^\circ\text{C})$				X_1 %	X_2 %	X_3 %	X_4 %
						τ_1^{Sk}	τ_2^{Sk}	τ_3^{Sk}	τ_4^{Sk}				
1	BDPA/p-FNB	12	1.8	0.28	0.01	117.6	17.64	2.744	0.098	0.2	0.7	4.8	94.3
2	BDPA/1,3,5-TFB	5	0.63	0.02		29.5	3.717	0.118		0.3	4.4	95.3	
3	BDPA/p-FJB	2.8	0.3	0.02		35	3.75	0.25		1	6	93	
4	BDPA/mono-FB	2	0.36	0.02		5.4	0.972	0.054		1	7	92	
5	TTBP/mono-FB	0.3	0.04	0.01		0.81	0.108	0.027		8	46	46	

Çizelge 2.1.'de yer alan beş farklı örnek için ρ -x ve $Kf_{Sk}(\beta x)$ -x grafikleri sırasıyla Şekil 2.13. ile Şekil 2.22. arasında verilmiştir. Çizelge 2.1.'de beş farklı örnek için verilen $f^{Sk}(x)$ fonksiyonlarındaki A, a, B, b, C, c, .. katsayıları (2.113) ifadesinde kullanılıp t/τ_i 'nin fonksiyonu olarak $v(t)$ eğrileri elde edilmiştir (Şekil 2.23.).

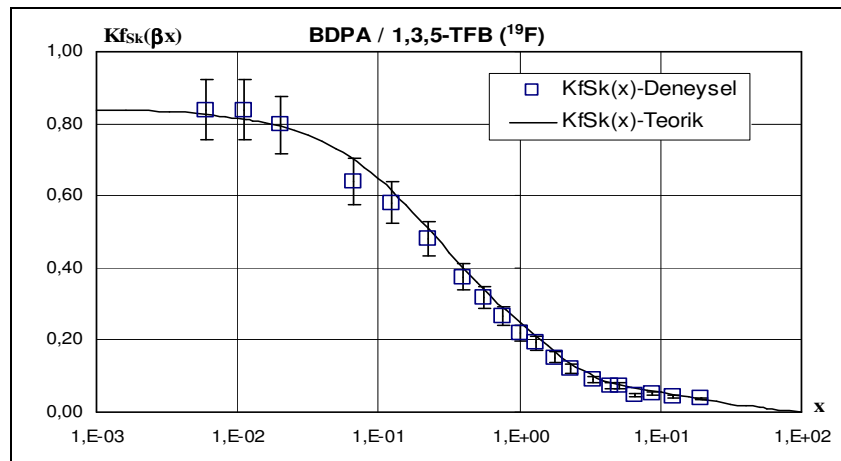
Şekil 2.13. BDPA/p-FNB (¹⁹F) için ρ -x grafiği.



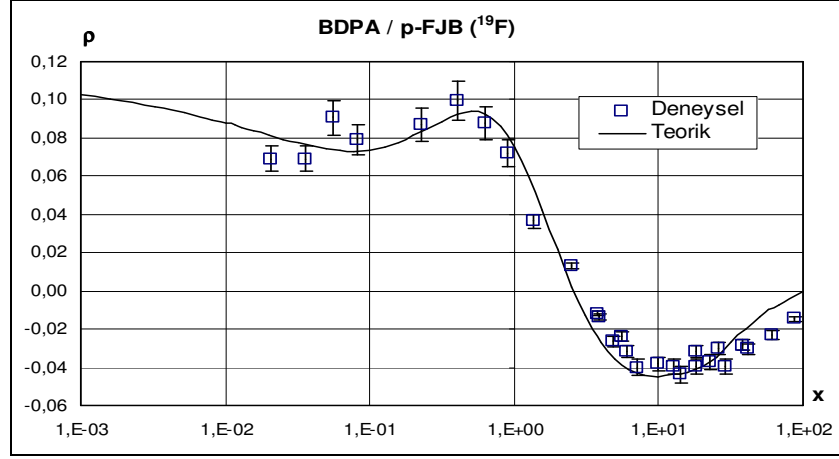
Şekil 2.14. BDPA/p-FNB için $K_{fsk}(\beta x)$ - x grafiği



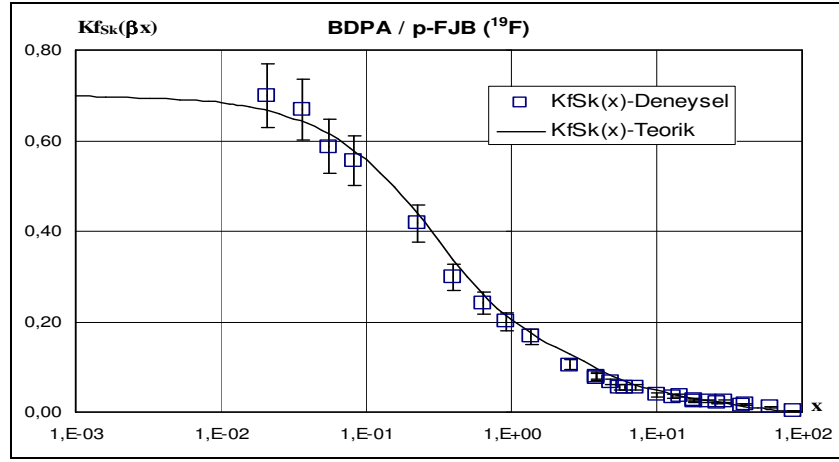
Şekil 2.15. BDPA/1,3,5-TFB (^{19}F) için ρ - x grafiği.



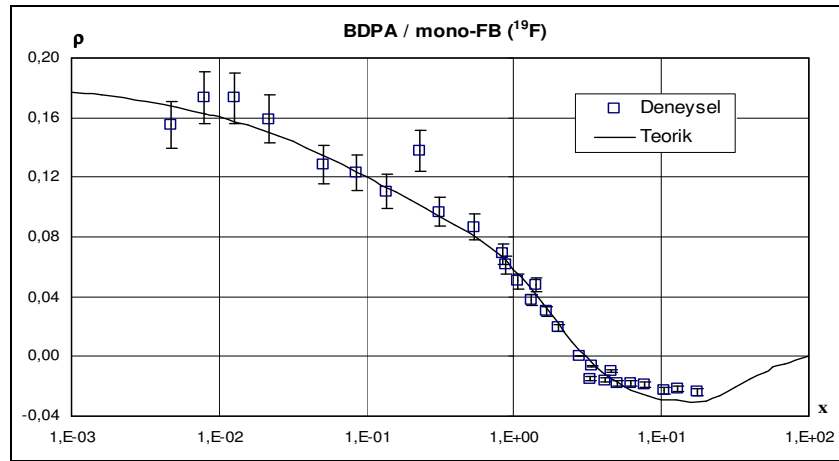
Şekil 2.16. BDPA/1,3,5-TFB için $K_{fsk}(\beta x)$ - x grafiği.



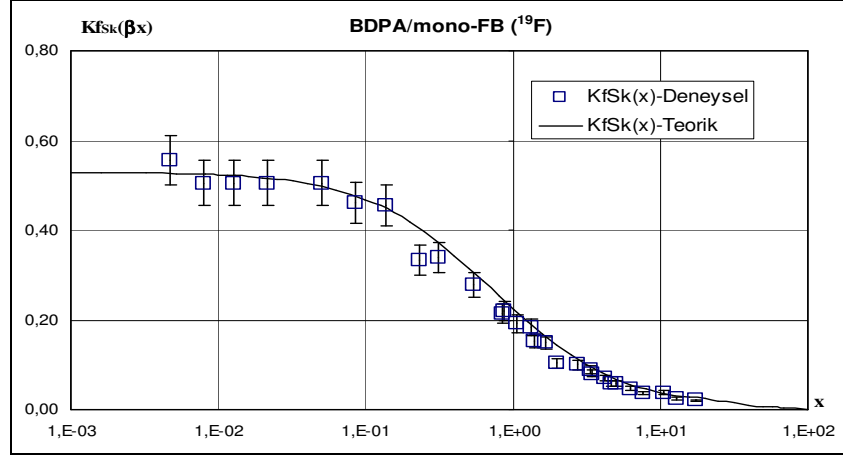
Şekil 2.17. BDPA/p-FJB (^{19}F) için ρ -x grafiği.



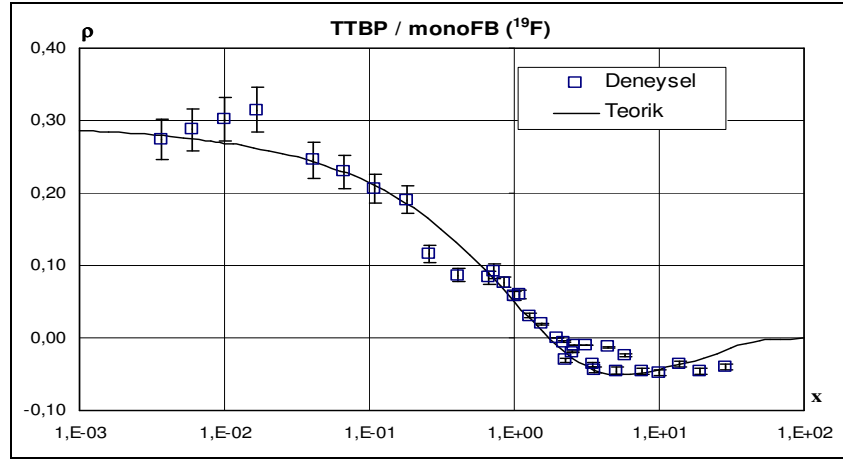
Şekil 2.18. BDPA/p-FJB için $K_{fsk}(\beta x)$ -x grafiği.



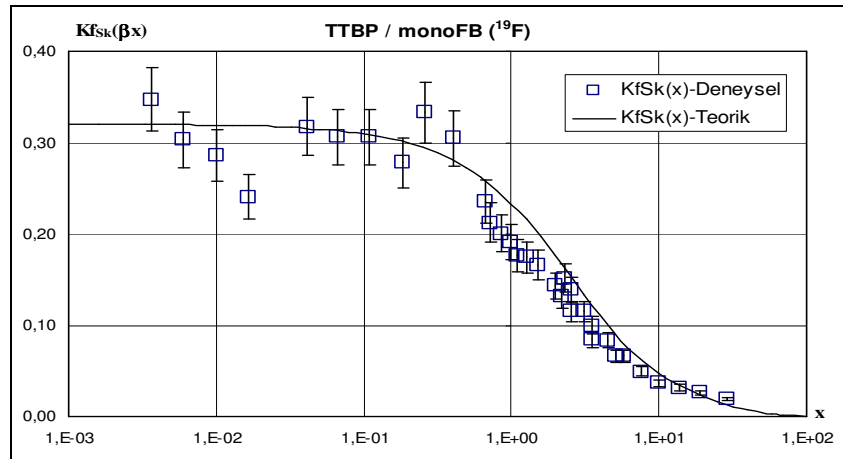
Şekil 2.19. BDPA/mono-FB (^{19}F) için ρ -x grafiği.



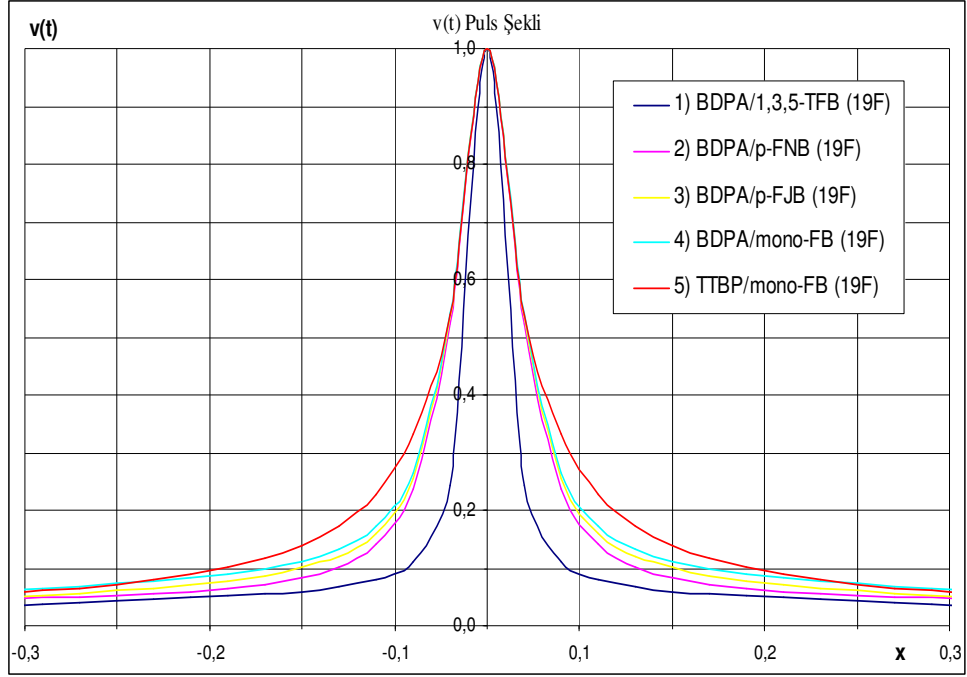
Şekil 2.20. BDPA/mono-FB için $K_{fsk}(\beta x)$ - x grafiği.



Şekil 2.21. TTBP/mono-FB için ρ - x grafiği.



Şekil 2.22. TTBP/mono-FB için $K_{fsk}(\beta x)$ - x grafiği.



Şekil 2.23. $v(t)$ puls şekilleri. ^{19}F rezonansı incelenen örneklerin karşılaştırılması yapılmıştır. Burada $x = t / \tau_t$ dir.

Daha önceden deneysel olarak ele alınmış serbest radikallerin flüorlu çözeltilerini içeren bu çalışmada teorik çalışma da yapılarak her bir örnek için $\omega_s \tau_t$ 'nin fonksiyonu olarak ρ ve $Kf_{sk}(\beta x)$ grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerden deneysel sonuçlar ile teorik sonuçların iyi bir şekilde uyduğu görülmektedir. İncelenen beş örnek için τ_t ötelenme ilgi süreleri tek bir değer alırken, τ_{sk} skaler değme çiftlenme zamanlarının birkaç farklı değer aldığı görülmektedir. Bu durum serbest radikallerin flüorlu çözeltilerinde moleküller arası etkileşmeye hem dipolar hem de skaler katkının olduğunu göstermektedir. Ele alınan örneklerde hem skaler hem de dipolar etkileşmeler olduğu görülmektedir. ^{19}F içeren çözenler ile ilgili şu ana kadar yapılan çalışmalarda saf dipolar ya da saf skaler etkileşme gözlenmemiştir, oysa ^1H içeren çözenler ile yapılan çalışmalarda saf dipolar etkileşme (^1H çekirdeği ile serbest kökçedeki çiftlenmemiş elektron arasında) gözlenmiştir. Skaler etkileşme ve spektral yoğunluk fonksiyonu etkileşen her iki molekülün kimyasal ve elektronik özelliklerine bağlı olarak şekillenmektedir. Şekil 2.23.'te beş örnek için elde edilen puls şekilleri Lorentz eğrisi biçiminde olup eğrinin genişliği skaler etkileşmenin süresini belirlemektedir. Görüldüğü gibi BDPA örneklerinde puls şekli daha dardır ve daha keskin bir maksimuma sahiptir (Peksöz ve Yalçiner 2004).

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ için, indirgenmiş spektrum yoğunluk fonksiyonları cinsinden, ayrıntılı bir ifade Müller-Warmuth ve ark. (1970) tarafından şu şekilde verilmiştir:

$$\rho = \frac{f_t(\omega_s \tau_t) + R f_r(\omega_s \tau_r) - K f_{sk}(\omega_s \tau^{sk})}{1.4 f_t(\omega_s \tau_t) + 0.6 f_t(\omega_1 \tau_t) + R [1.4 f_r(\omega_s \tau_r) + 0.6 f_r(\omega_1 \tau_r)] + K f_{sk}(\omega_s \tau^{sk})} \quad (2.115)$$

Burada, R ötelenme ve dönme hareketlerinin bağıl önemini belirtmektedir ve

$$R = \frac{J_r(0)}{J_t(0)} = \frac{3d^3 \tau_r X}{4\pi N_s b^6 \tau_t} \quad (2.116)$$

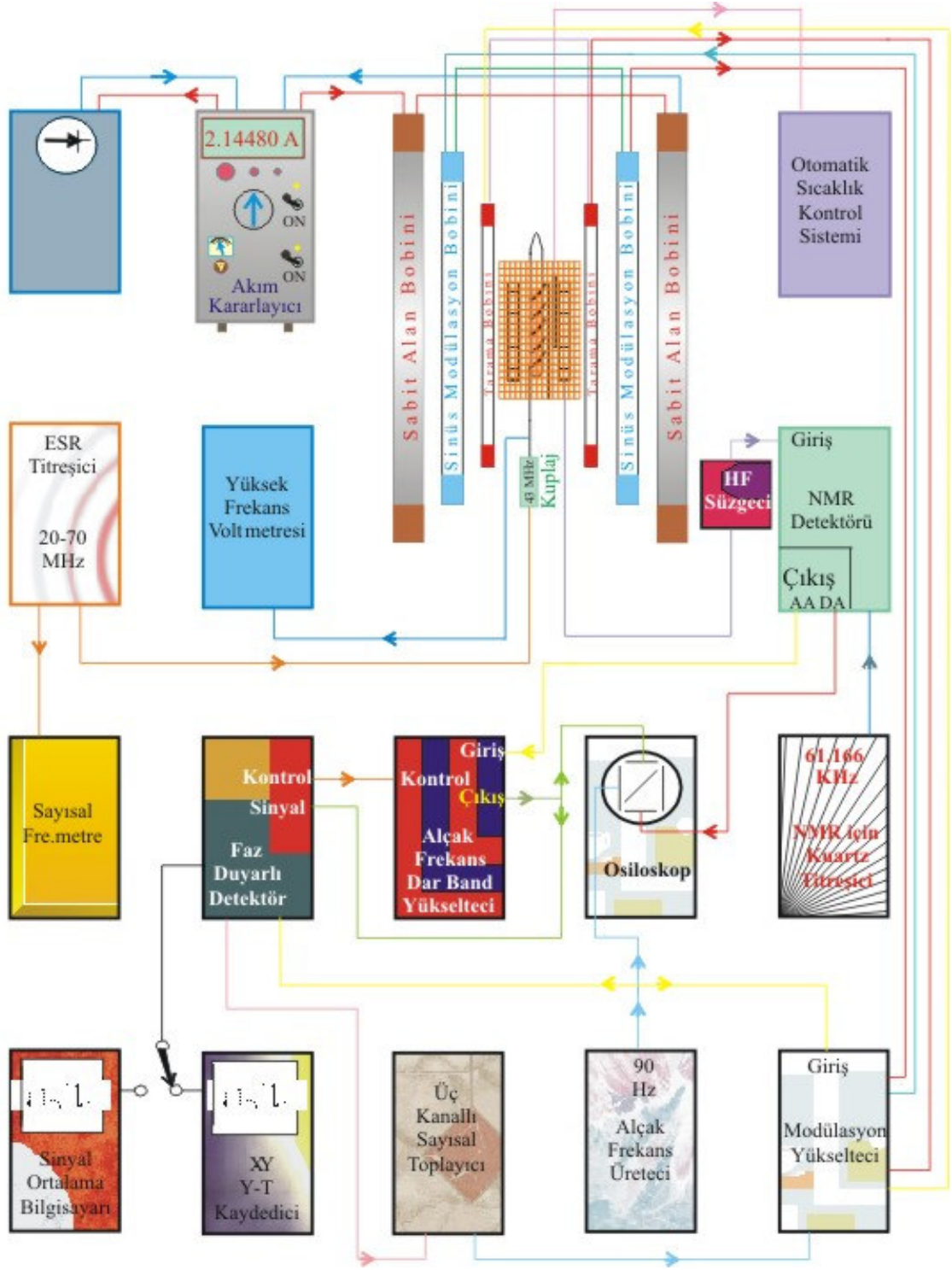
ifadesi ile verilir. Burada, b kompleksteki \mathbf{I} ve \mathbf{S} spinleri arasındaki sabit uzaklık, d ötelenme difüzyonu süresince etkileşen spinlerin minimum yaklaşma mesafesi, N_s elektron spin konsantrasyonu ve X komplekslerin mol kesri olarak verilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

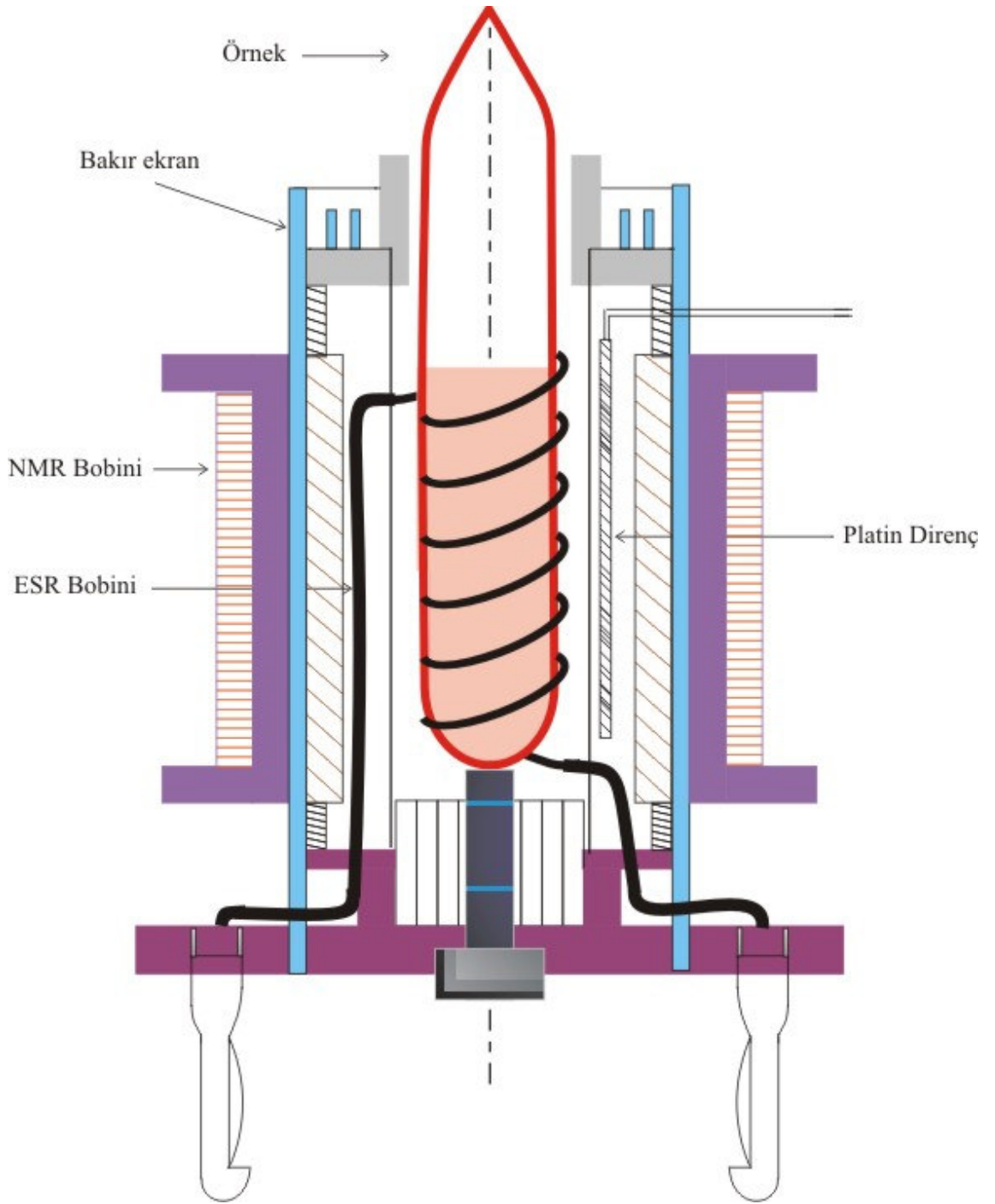
3. 1. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi

Bu çalışmada kullanılan spektrometre, sürekli dalga zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresidir. ^{19}F rezonansı için 61.166 kHz'lik bir NMR frekansı ve 45.0 MHz'lik bir ESR frekansı ile 1.53213 mT sabit manyetik alan değerine sahiptir. Sabit frekans için sürekli dalga tekniği ile çalışan spektrometrede sabit çekirdek rezonans frekansı yaklaşık 61.166 kHz olduğuna göre, bu frekansa karşılık gelecek sabit manyetik alanı ($H_0 \cong 1,52872$ mT) üretmek için akım kararlayıcı üniteden verilecek olan sabit akım değerinin $I \cong 2.14003$ A DC olması gerektiği belirlendi. Bununla birlikte, yapılan çalışmada merkezi bandın $I_0 = 2.14480$ A DC olduğu görüldü ($H_0 \cong 1.53213$ mT anlamına gelir) ve ^{19}F için bu akım değerinde çalışıldı. 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 13.1Ω , ısı dengede 13.8Ω 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 30.1Ω olan ve her bir bobini 1 mm kalınlıklı bakır telden 321 sarımlı, ikinci bir Helmholtz bobin takımı alternatif akım uygulanmasını mümkün kılar. En içte ise; 19 cm yarıçaplı, direnci 79.4Ω 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 üniteden alınır. Uygun bir NMR sinyali elde etmek için ana akımın uzaysal homojenliği ve stabilitesi çok önemlidir.



Şekil 3.1. Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi.



Şekil 3.2. Örneğin konulduğu bobin sistemi (Yalçiner, A. 1970. Doktora tezi. s. 22.).

Bobin takımlarının merkezlerinden geçen eksenin ortasında, sabit manyetik alana dik konumda, emaye kaplı bakır telden (30x0.05) yapılmış, uzunluğu 40 mm, sarım sayısı 6x100, indüktansı 15 mH ve direnci 43 Ω 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, 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 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 6.5 cm^3 çözelti bulunan 18 mm çapında özel camdan (jena ya da pyrex) yapılmış örnek tüpü bulunur. ESR titreşici 300 V etkin değere kadar yüksek frekans gerilimi verir ve 20-70 MHz arasında çalışabilmektedir.

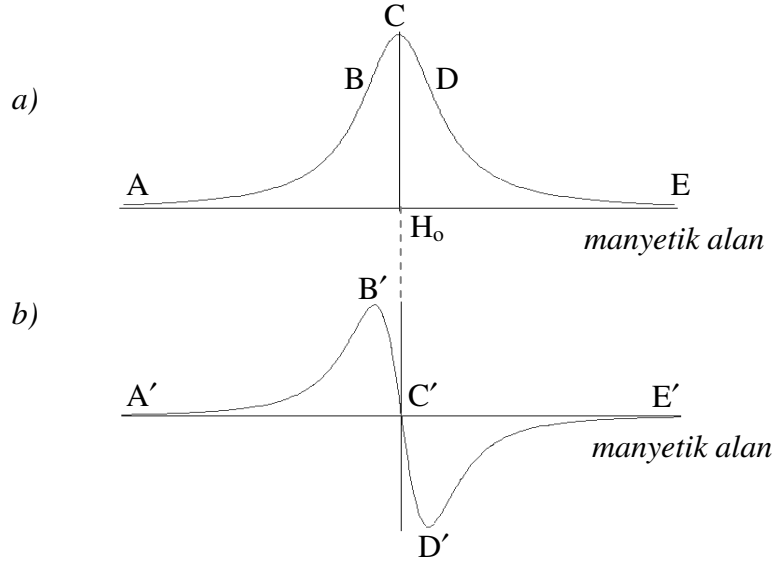
Eğer bir rezonans meydana gelmiş ise sinyal bir yüksek frekans (HF) süzgeç devresi üzerinden NMR detektörüne verilir. Detektör, hem alıcı ve hem de verici olarak kullanılan, NMR bobinindeki mikrovolt mertebesindeki değişimleri algılayabilmektedir. Bunun için Q-metre deteksiyonu yapılmakta ve LC rezonans devresi, ^{19}F 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 bantlardan ayrılması sağlanır ($T_m \ll T_1, T_2$) (Müller-Warmuth ve ark. 1961). 90 Hz sinyalinin genliği ve fazı Lorentz şekilli rezonans sinyalinin eğimi ile orantılıdır. 90 Hz sinyali taşıyıcı sinyali (61.166 kHz) modüle eder. Taşıyıcı sinyal yükseltilir, yüksek frekans süzülür ve 90 Hz sinyali NMR detektörünün AA çıkışından alçak frekans dar band yükseltecine verilir. NMR detektörünün DA 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 genişlik, 90 Hz'e ayarlı, bir çift-T süzgecini geri besleme devresi olarak kullanır ve sadece 90 Hz frekanslı işaretler

yükselerek geçer. 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 kaydırıcısının 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 DA çıkış, eğer zıt fazda iseler negatif bir DA çıkışa sahiptir. Detektör çıkışında, rezonans eğrisinin (soğurma sinyali, v-modu) genlik modülasyonundan elde edilen merkezi ve yan bandların türevi ile doğru orantılı bir DA sinyali elde edilir (Şekil 3.3.). Şekil 3.3.a.'daki rezonans eğrisinde A, B, C, D ve E ile etiketlenen noktaların türevi alındığında sırasıyla Şekil 3.3.b.'deki A' (eğimi sıfır), B' (pozitif maksimum eğim), C' (eğimi sıfır), D' (negatif maksimum eğim) ve E' (eğimi sıfır) noktalarına karşılık gelmektedir.

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 (Yalçiner ve ark. 1998).

3. 2. Spektrometrenin Ölçümlere Hazırlanması

3. 2. 1. Homojen Manyetik Alan Elde Edilmesi

Spektrometre ana manyetik alanın (H_0) homojenliğinde bir bozulma varsa bunun düzeltilmesi Helmholtz bobinlerinin civarına asılmış, kum havuzu içindeki, küçük bir doğal mıknatıs ile sağlanır. Homojenliğin derecesi için NMR detektörünün DA çıkışındaki wiggle sinyaline bakılır. Wiggle'lar rezonanstan geçtikten sonra rezonans eğrisinin yanında görülen dalgalanmalardır. Eğer ω frekanslı RF alanı adyabatik hızlı geçiş için yeterince güçlü değil ise, mıknatıslanma H_{et} alanını tam olarak izleyemez. (Adyabatik hızlı geçiş, sinyal elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Örnek içindeki hareketlere nazaran yavaş, durulma zamanlarına göre hızlı olan bir geçiştir. Uygulanması için gerekli ana şart $dH/dt \ll \gamma H_1^2$ dir. Özellikle, birkaç saat ya da daha fazla mertebede T_1 durulma zamanına sahip katılarda uygun S/N oranını veren tek yöntemdir.) Bu yüzden rezonanstan öteye geçildiğinde, presesyon yapan enine mıknatıslanma bileşeni hala mevcuttur. Wiggle'ların sönümü serbest presesyonun normal homojensizlik sönümüdür. Alanın homojenliği wiggle sayısının çokluğu veya sönüm süresinin uzunluğu ile orantılıdır (Abragam 1961).

Spektrometrede alan homojenliğine bakılması için aşağıdaki yol takip edilmelidir:

- 1) Kuvvetli sinyal veren BDPA (Bisdifenilen para fenil alil)/Toluen gibi bir örnek bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Kuartz titreşicide; μA -metre yaklaşık 2 veya 5 civarında gösterecek şekilde ince ayar yapılır (Düşük genlikli ω_1).

- 3) NMR detektöründe; kaba yükselteç kademe-10 da iken, ince ayar potansiyometresi ile Q-metre'de (son rezonansa bakmak koşulu ile) 35 μ A civarında rezonans bulunur.
- 4) NMR detektörünün DA çıkışı, storage moddaki osiloskobun Y girişine (CH-2) bağlanır.
- 5) Osiloskop ayarları şu şekildedir:
CH-2 \Rightarrow 20 mV/div, DA modda çalışma
Time/div \Rightarrow 0.1 s, CH-2 pozisyon düğmesi ortaya alınır.
- 6) NMR detektörünün AA çıkışından alçak frekans dar band yükseltecine olan bağlantı kaldırılır. Sinüs modülasyon genliği sıfırlanır. Gecikme 1/2, tarama süresi kademe-1 (3.4 s), testere dişli tarama genliği kademe-1 (tarama süresince kademe-5'ten kademe-1'e kadar azaltılır).
- 7) NMR detektörünün DA seviye düğmesi ile sinyal osiloskop ekranında tutulmaya çalışılır.
- 8) ESR titreşici açılır ve osiloskop ekranında wiggle sinyali gözlenir.
- 9) En uygun görüntü elde edilinceye kadar kum havuzundaki mıknatıs yavaşça hareket ettirilir.
- 10) NMR detektörünün rezonansı ara sıra kontrol edilir.
- 11) Wiggle sinyali ekranda görülecek şekilde, ana manyetik alan, akım kararlayıcı ünitedeki ince helipot ile kontrol edilir.

3. 2. 2. Faz Kontrolü

Kaydedici çıkışında faz bakımından düzgün (simetrik) bir sinyal elde etmek için faz kontrolü yapılmalıdır. Bunun için aşağıdaki yol izlenmelidir:

- 1) BDPA/Toluen örnek tüpü, bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Akım kararlayıcı üniteye helipot yardımıyla sinyal bölgesinde merkezi banda karşılık gelen akım değeri - sayısal ampermetre gözlenerek - ayarlanır.
- 3) Evre test modunda, ön faz ayarı (0 ya da π) yapılarak sinyal moduna geçilir.
- 4) ESR titreşici açılır ve $V_{et} = 100$ V uygulanır.

- 5) Alçak frekans dar band yükseltecinin ön yükselteç düğmesi 2 ya da 3 kademesine getirilir.
- 6) Osiloskopta; alçak frekans (90 Hz) üreticinin çıkışı X (CH-1) girişine, alçak frekans dar band yükseltecinin çıkışı Y (CH-2) girişine bağlanır ve faz moduna geçilir.
- 7) Tarama genliği 5 veya 6 kademesine, testere dişli tarama süresi 27 s'ye getirilir ve Q-metre rezonans ayarı gerçekleştirildikten sonra manyetik alan taramasına başlanır.
- 8) Osiloskop ekranından faz takip edilir, merkezi banda yaklaşıldığında, çok daha uzun bir tarama süresine gidilerek, faz düğmesi yardımıyla merkezi bandın tepelerinden birinde sinyal pozitif (ya da negatif) eğimli bir doğru haline getirilir (faz 0 ya da π).

3. 3. Sinyal Alma Tekniği

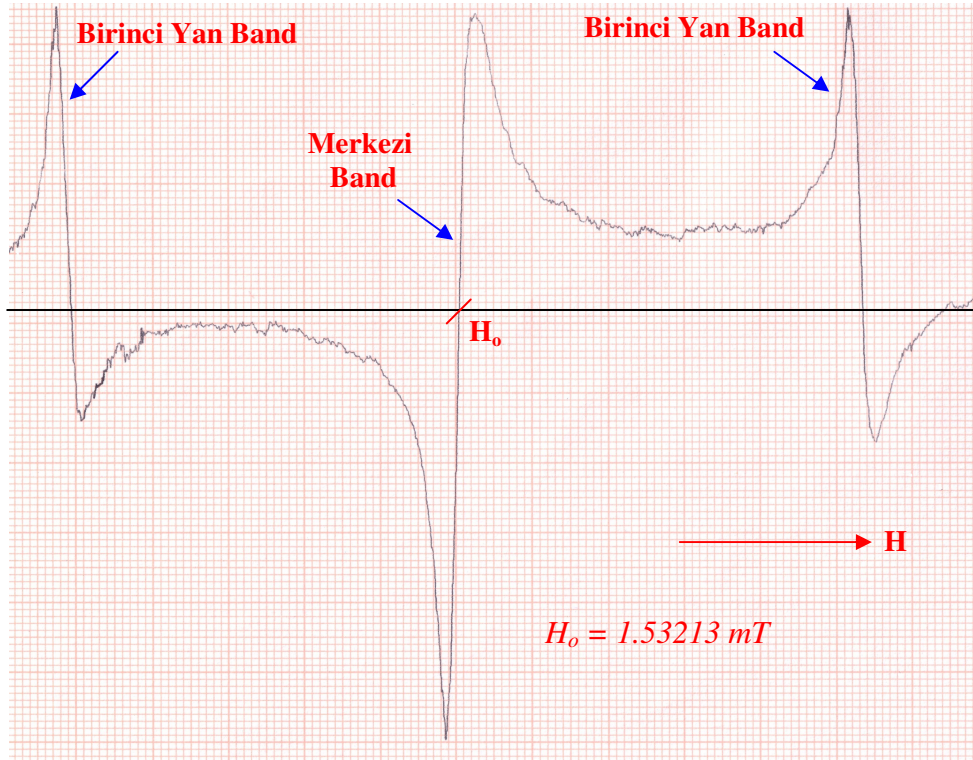
3. 3. 1. Çift Rezonans NMR Sinyalinin (P_z) Çizdirilmesi

ESR de uyarıldığında büyütülmüş NMR sinyalinin çizdirilmesi aşağıdaki gibidir:

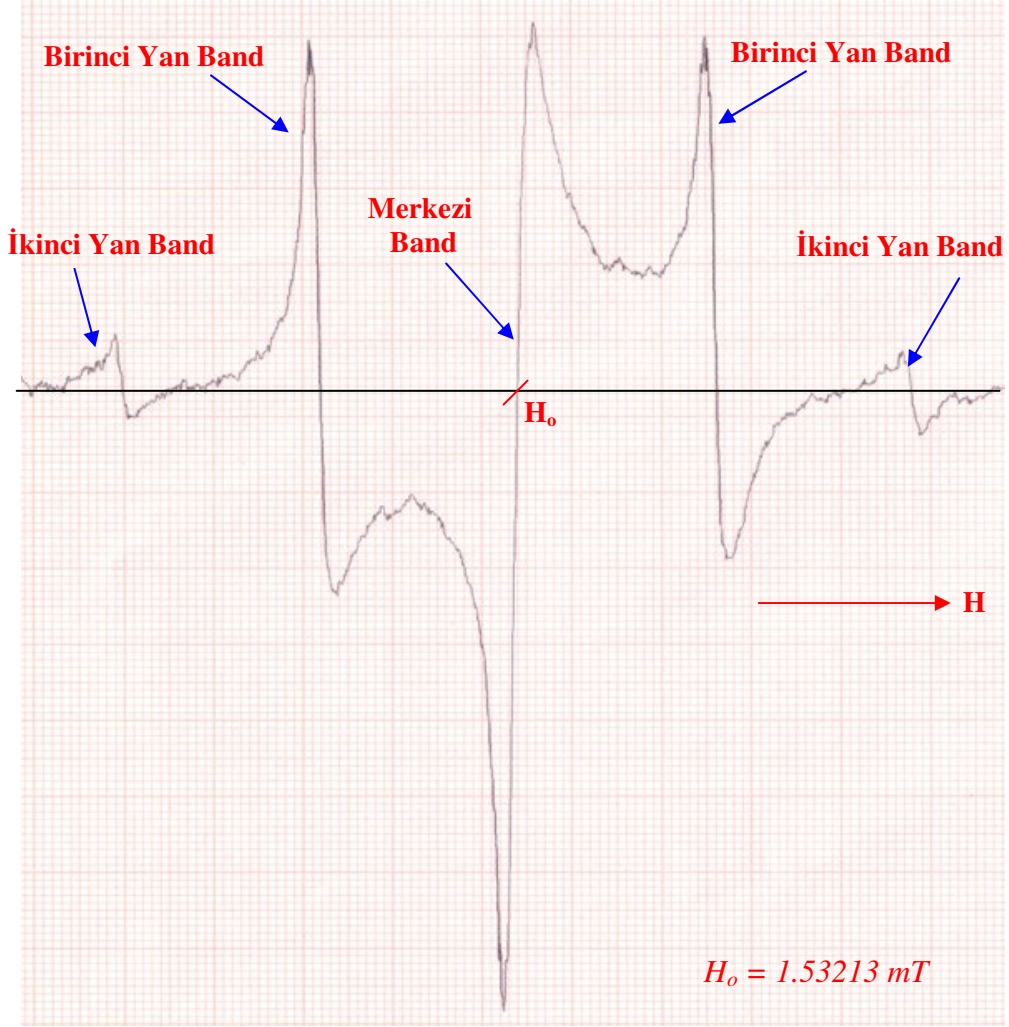
- 1) Örnek tüp bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Kuartz titreşicide μ A-metre 20 gösterecek şekilde ince ayar yapılır.
- 3) NMR detektöründe; kaba yükselteç kademe-4'te iken ince ayar potansiyometresi ile Q-metre'de (son rezonansa bakmak koşulu ile) 35 μ A civarında rezonans bulunur. Çıkış; eğer kuvvetli bir sinyal bekleniyor ise 1/100, aksi takdirde 1/1 konumuna getirilmelidir.
- 4) Modülasyon yükseltecinde; sinüs genliği, ampermetre 1.49 mA ya da 1.50 mA değerini gösterecek şekilde ayarlanır.
- 5) Delay düğmesi 1/16 pozisyonuna, tarama genliği 3 ya da 4 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, $V_{et} = 80-100$ V olacak şekilde 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.

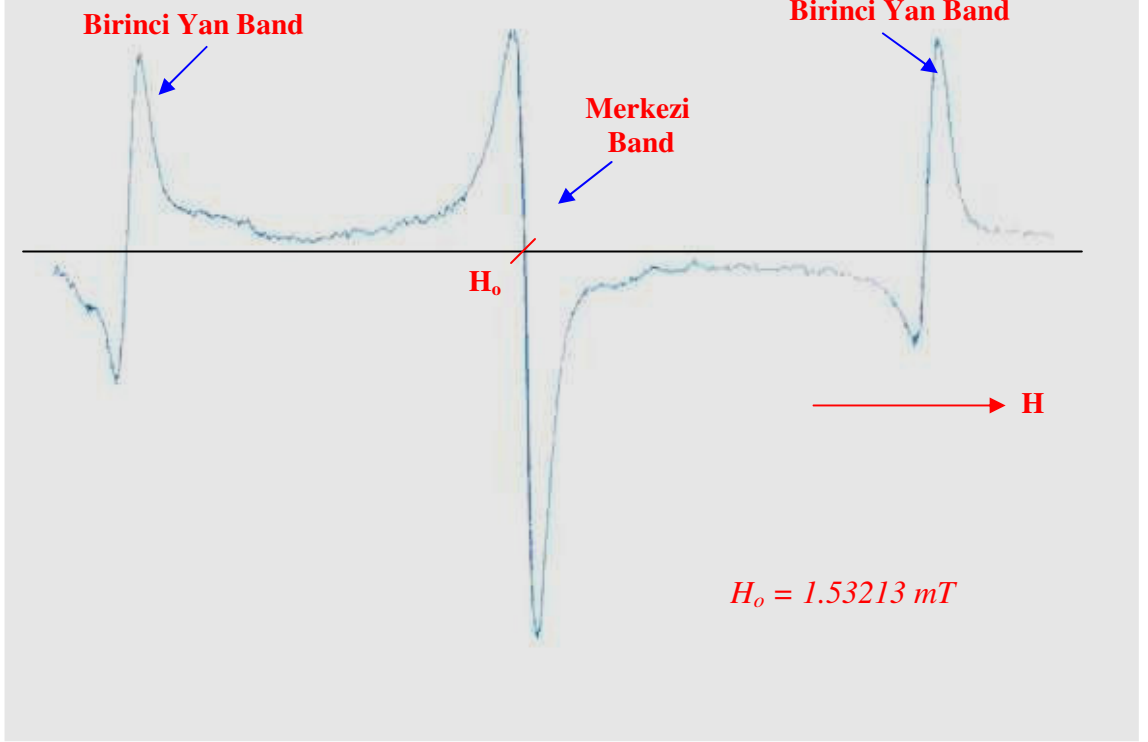
Şekil 3.4., 3.5. ve 3.6.'da spektrometreden üç farklı örnek için elde edilen P_z sinyalleri görülmektedir.



Şekil 3.4. Spektrometreden elde edilmiş olan P_z sinyali (Örnek GV/MBFA – $3.0 \cdot 10^{-3}$ M, $I_0 = 2.14480$ A D.C. Ön yükselteç 1/1, kademe-1, tarama genliği kademe-4, sinüs modülasyon genliği: 1.49 mA, Q-metre: kademe-5/35 μ A, kuartz titreşici: kademe-5/20 μ A, delay: 1/16, faz duyarlı det.: $\tau = 5.64$ s, Tarama Süresi: 800 s, ESR titr.: $\nu_s = 45$ MHz / $V_{et} = 100$ V, kaydedici: $Y_1 = 1$ V/cm, Time Base: $T = 50$ s/cm).



Şekil 3.5. Spektrometreden elde edilmiş olan P_z sinyali (Örnek GV/OFT – $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $I_o = 2.14480 \text{ A D.C.}$ Ön yükselteç 1/1, kademe-1, tarama genliği kademe-10, sinüs modülasyon genliği: 1.49 mA, Q-metre: kademe-5/35 μA , kuartz titreşici: kademe-5/20 μA , delay: 1/16, faz duyarlı det.: $\tau = 5.64 \text{ s}$, Tarama Süresi: 800 s, ESR titr.: $\nu_s = 45 \text{ MHz}$ / $V_{et} = 100 \text{ V}$, kaydedici: $Y_1 = 1 \text{ V/cm}$, Time Base: $T = 50 \text{ s/cm}$).

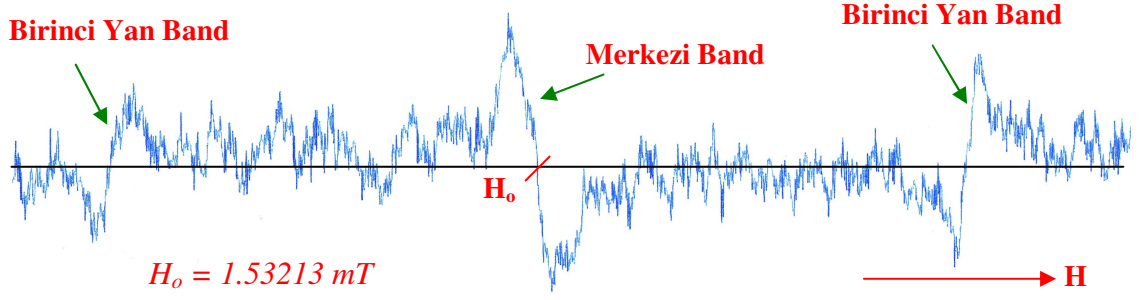


Şekil 3.6. Spektrometreden elde edilmiş olan P_z sinyali (Örnek BDPA/OFT - $3.0 \cdot 10^{-3}$ M, $I_o = 2.14480$ A D.C. Ön yükselteç 1/1, kademe-2, tarama genliği kademe-3, sinüs modülasyon genliği: 1.49 mA, Q-metre: kademe-5/35 μ A, kuartz titreşici: kademe-5/20 μ A, delay: 1/16, faz duyarlı det.: $\tau = 5.64$ s, Tarama Süresi: 800 s, ESR titr.: $\nu_s = 45$ MHz / $V_{et} = 100$ V, kaydedici: $Y_1 = 1$ V/cm, Time Base: $T = 50$ s/cm).

3. 3. 2. Saf NMR Sinyalinin (P_o) Çizdirilmesi

ESR titreşici tamamen kapatılır (bütün düğmeler). NMR detektörünün çıkışı 1/1 konumuna getirilir. Diğer tüm ayarlar P_z sinyalinin çizdirilmesindeki gibidir.

Şekil 3.7.'de spektrometreden alınan bir P_o sinyali görülmektedir.



Şekil 3.7. Spektrometreden elde edilmiş olan P_o sinyali (Örnek BDPA/OFT – $3.0 \cdot 10^{-3}$ M, $I_o = 2.14480$ A D.C. Ön yükselteç 1/1, kademe-6, tarama genliği kademe-4, sinüs modülasyon genliği: 1.49 mA, Q-metre: kademe-5/35 μ A, kuartz titreşici: kademe-5/20 μ A, delay: 1/16, faz duyarlı det.: $\tau = 5.64$ s, Tarama Süresi: 800 s, kaydedici: $Y_1 = 1$ V/cm, Time Base: $T = 50$ s/cm).

3. 4. Örneklerin Hazırlanması

Serbest kökçe olarak kullanılan BDPA ve GV'in her bir çözgen ortamında yaklaşık $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltileri hazırlandı. Bu konsantrasyon değeri için BDPA ile hazırlanan örneklerde;

9.7 mg BDPA + 6.5 cc çözgen molekülü,

GV ile hazırlanan örneklerde ise;

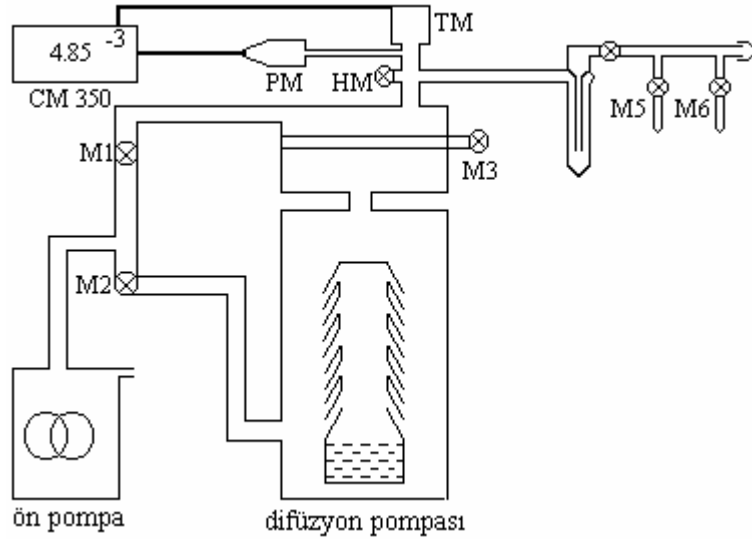
8.2 mg GV + 6.5 cc çözgen molekülü

olması gerektiği hesaplandı. Her bir örneği hazırlama aşamasında; 10^{-1} mg hassasiyetine sahip elektronik terazi ile aydinger kağıdı üzerinde tartılan serbest radikal dikkatli bir şekilde özel imal edilmiş örnek tüpüne (çapı 18 mm, boğaza kadar yüksekliği 120 mm ve vakum sistemine bağlanması için bir rodaja sahip) boşaltıldı. Daha sonra çözgen, üzerinde ölçeği bulunan ve ucu kılcal bir pipetle çekilerek, 6.5 cc olacak şekilde (ölçek izlenerek) örnek tüpünün içinde bulunan radikal moleküllerinin üstüne yavaşça döküldü. Elbette ki bu haliyle ortamda hava molekülleri bulunmaktadır. Grucker ve ark. (1995) normal bir deney tüpündeki örneğin en azından hava molekülleri ile etkileşme halinde olacağını ve bilhassa Oksijenin varlığının çoğalma faktörünü etkileyeceğini belirtmişlerdir. Hava molekülleri ile etkileşmeleri minimuma indirmek, EPR çizgisini

kolay doyuma götürmek ve örneğin uzun ömürlü olmasını sağlamak için degaze işlemi yapılmalıdır (Çimenoğlu 1999). İşte bu amaçla hazırlanan her bir örnek rodajından vakum sistemine bağlanarak degaze edilmiştir.

3. 4. 1. Vakum Sistemi

Örneklerin degaze işleminin yapıldığı Leybold-Heraeus vakum sistemi Şekil 3.8.'de verilmektedir. Sistemde vakum işlemi kaba ve ince olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Kaba vakum mekanik ön pompa 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, $4 \cdot 10^{-3}$ mbar ($4 \cdot 10^{-1}$ Pa) basınca kadar inilir. Bu değere kadar olan basınç değişimi termovac (TM) ile ölçülür.



Şekil 3.8. Vakum sistemi şeması.

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, saçaklardan aşağı doğru düşerken beraberlerinde ortamdaki hava moleküllerini de aşağı doğru 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 orantılı bir akım oluşturulur. Hem termovac hem de penningvac, Leybold Heraues'un Combitron CM 350 elektronik ölçme cihazına bağlıdır.

Örneklerin hazırlanması için yapılan çalışmalarda görülen en düşük basın değeri $6.9 \cdot 10^{-4}$ Pa olarak kaydedilmiştir.

3. 4. 2. 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) 10^{-1} mg'lık bir doğrulukta tartılmış radikal bir pipetle ölçülen çözücü içinde çözündürülür.
- 2) Örnek tüpü, aseton ya da benzeri bir çözücüde iyice yıkanmış, etüvde kurutulmuş (150°C) ve 40°C 'ye kadar yavaş yavaş soğutulmuş olmalıdır.
- 3) Pipetle istenildiği kadar bu çözücüden alınır ve örnek kabına boşaltılır.
- 4) Örnek tüpü, 10^{-5} Torr'a kadar boşaltılabilen bir vakum sistemine rodajından bağlanır.
- 5) Şimdi çözelti dıştan, sıvı azot dolu Dewar kabı vasıtasıyla, dondurulur; 2 dakika içinde örnek sıvı azot sıcaklığına (-195°C) ulaşır.
- 6) Örnek tüpündeki havayı boşaltmak için M3 ve M2 kapatılır, M1 açılır, M5 açılır ve 1 dakika beklenir. M1 kapatılır, M2 ve M3 açılır, 1-2 dakika beklenir.
- 7) M5 kapatılır. Çözeltinin yeniden sıvı hale geçmesi için sıvı azot dolu Dewar kabı uzaklaştırılır. 5 dk. beklenir. 0.5 l'lik su dolu bir beher alttan aniden örneği saracak şekilde yerleştirilir ve altına Jack sürülür. Bu sırada çözelti içinde kalmış hava kabarcıkları örnek tüpünün üst kısmında toplanır.
- 8) (5), (6) ve (7) en az üç defa tekrarlanır.
- 9) (5) uygulanır, M5 açılır, 1-2 dk. beklenir.
- 10) (7) uygulanır.

- 11) (9) uygulanır.
- 12) Örneği ayırmak için, örnek sıvı azot içinde iken, 5 mm çaplı ince mavi hamlaç alevi ile örnek kabının boğazı ısıtılıp, eritilerek kesilir ve kapatılır.
- 13) Örnek sıvı azot içinde iken hamlaç alevine maruz kalan üst kısmının soğuması beklenir. 5 dk. boş bir yerde beklettikten sonra ılık su içine konularak çözelti sıvı hale getirilir. Şimdi örnek dinamik çekirdek kutuplanması ölçümleri için hazırdır.

3. 5. Otomatik Sıcaklık Kontrol Sistemi

Bu çalışmada sıcaklığa bağlı DNP deneyleri hedeflenmiştir. Bu nedenle otomatik sıcaklık kontrol sistemi çok önemli bir rol oynamıştır. Öncelikle sistemin hassasiyeti ve ölçümlere hazırlanması ile ilgili olarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan kalibrasyon çalışmalarında örneğin istenilen sıcaklığı alma süresinin 30 dakika olduğu görülmüştür. Yani örnek yerleştirildikten 30 dakika sonra ölçümlere başlanmıştır. Sıcaklıktaki hata payı ± 2 °C'dir.

Otomatik sıcaklık kontrol sistemde çalışılmak istenilen sıcaklık ayarı yapılır. Eğer istenilen sıcaklık ortamın sıcaklığından daha düşük ise, sistem soğut komutu verecektir ve örneğin bulunduğu ortama sıvı azot tüpünden sıvı azot buharı gönderilecektir. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında köprü dengeye ulaşacaktır ve sıvı azot buharının akışı sıcaklığı o değerde sabit tutmaya yetecek kadar bir düzeye düşecektir. Eğer istenilen sıcaklık ortamın sıcaklığından daha yüksek ise, sistem ısıt komutu verecektir ve köprü dengesi ısıt yönünde bozulacağından resistansın akım geçerek pompadan gelen havanın ısınmasına yol açacaktır. Bu ısınmış hava da örneğin bulunduğu ortama gönderilecektir.

3. 6. NMR Duyarlılığı Hesabı

Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde gözlenebilir bir saf NMR sinyali elde etmek için çözen ortamdaki ^{19}F çekirdeği sayısı (NMR duyarlılığı) önemlidir. Bu nedenle Çizelge 3.1.'deki flüorlu çözenlerin NMR duyarlılığı hesapları yapılarak tabloya ilave edilmiştir. Bu hesabın nasıl yapıldığına ilişkin olarak, aşağıda Hexafluorobenzene için NMR duyarlılığı hesabı verilmiştir:

Hexafluorobenzene (C_6F_6) için,

Molekül Ağırlığı $\text{MA} = 186.06 \text{ g / mol}$

Yoğunluğu $\text{D} = 1.620 \text{ g / cm}^3$

Mol hacmi
$$\text{V}_{\text{mol}} = \frac{\text{MA}}{\text{D}} = \frac{186.06 \text{ g / mol}}{1.620 \text{ g/cm}^3} = 114.852 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Çözgendeki ^{19}F çekirdeği sayısı = $6 \text{ spin} \cdot \text{molekül}^{-1}$

1 cm^3 'teki molekül sayısı;

$$6.023 \cdot 10^{23} \text{ molekül} \cdot \text{mol}^{-1} / 114.852 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 5.244 \cdot 10^{21} \text{ molekül} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Buradan Hexafluorobenzene için NMR duyarlılığı;

$$\begin{aligned} (\text{NMR duyarlılığı})_{\text{Hexafluorobenzene}} &= 6 \text{ spin} \cdot \text{molekül}^{-1} \cdot 5.244 \cdot 10^{21} \text{ molekül} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &= 3.15 \cdot 10^{22} \text{ spin} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

olarak elde edilir.

3. 7. Çalışılan Çözen ve Serbest Kökçeler

3. 7. 1. Çözenler

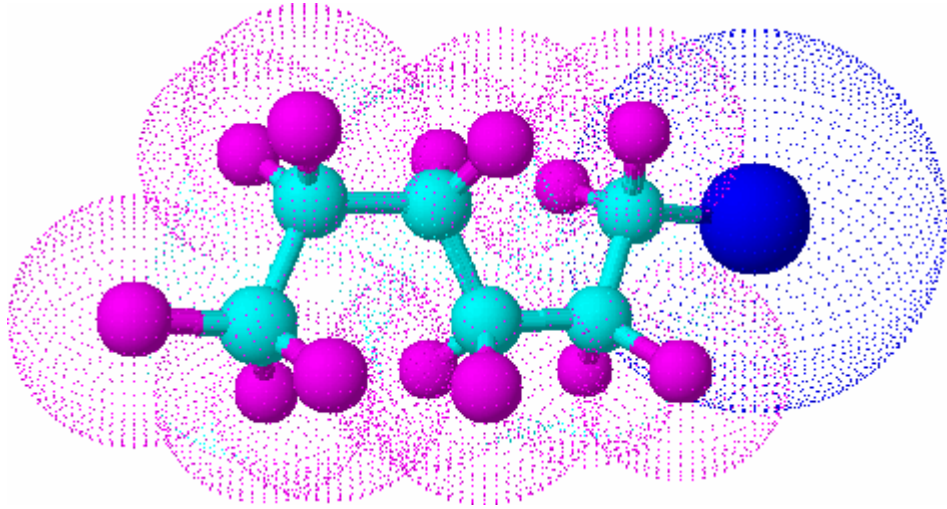
Çizelge 3.1.'de verilen çözenler ile çalışılmıştır. Çözenlerin tamamı Fluka firmasından satın alınmıştır. Burada çözenlerin molekül formülleri, saflık dereceleri,

molekül ağırlıkları, kaynama ve donma noktaları, yoğunlukları ve hesaplanmış NMR duyarlılıkları verilmiştir. Bu çizelgede verilen donma noktaları literatürde bulunamadığı için örnek hazırlama aşamasında donma noktası bilinenlerin erime hızına kıyasla belirlenmiştir. Çizelgedeki ^{19}F çekirdeği içeren ilk yedisi alifatik ve son ikisi de aromatik olmak üzere dokuz farklı çözügen ile α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) ve Galvinoxyl (Coppinger's radical) serbest kökçeleri kullanılarak hazırlanan örneklerin dört farklı sıcaklıktaki DNP deneyleri gerçekleştirilmiştir.

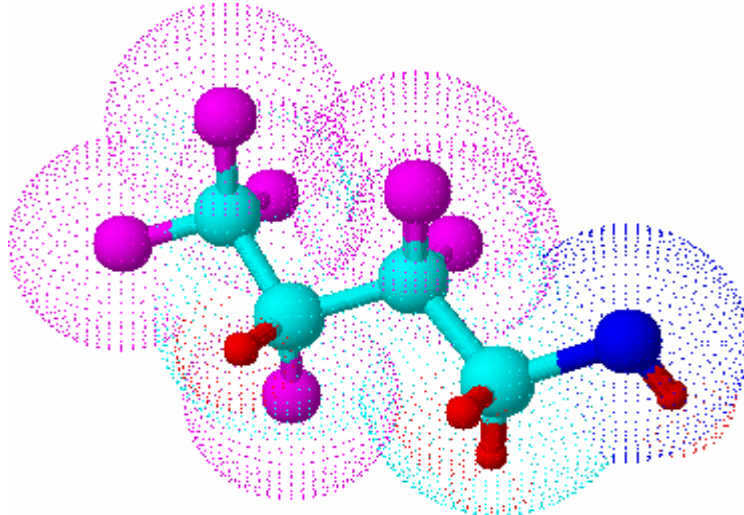
Çizelge 3.1. Bu çalışmada çözügen olarak kullanılan flüorokarbonlar.

Çöz. No	Adı	Formülü	Safılık \geq	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Donma Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Yoğunluk (g/cm^3)	NMR Duyarlılığı ($\times 10^{22}$ spin $\cdot\text{cm}^{-3}$)
1	1-Iodotridecafluorohexane (ITFH)	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	% 96	445.95	115 - 117	< - 15	2.053	3.60
2	2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol (HF1B)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_6\text{O}$	% 90	182.07	114	< -10	1.571	3.12
3	N-Methyl-bis-trifluoroacetamide (MBFA)	$\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_6\text{NO}_2$	% 97	223.08	122	< - 10	1.569	2.54
4	Hexafluoroacetylacetone (HFAA)	$\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2$	% 95	208.06	68 - 71	< - 10	1.490	2.59
5	Hexadecafluoroheptane (HDFH)	C_7F_{16}	% 80	388.05	82 - 84	< - 60	1.745	4.33
6	Heptafluorobutyric acid (HFBA)	$\text{C}_4\text{HF}_7\text{O}_2$	% 98	214.04	120 - 121	< - 10	1.652	3.25
7	Nonafluoropentanoic acid (NFPA)	$\text{C}_5\text{HF}_9\text{O}_2$	% 94	264.05	140	\geq - 10	1.700	3.49
8	Octafluorotoluene (OFT)	C_7F_8	% 98	236.07	104	- 70	1.672	3.41
9	Hexafluorobenzene (HFB)	C_6F_6	% 99	186.06	80.5	4	1.620	3.15

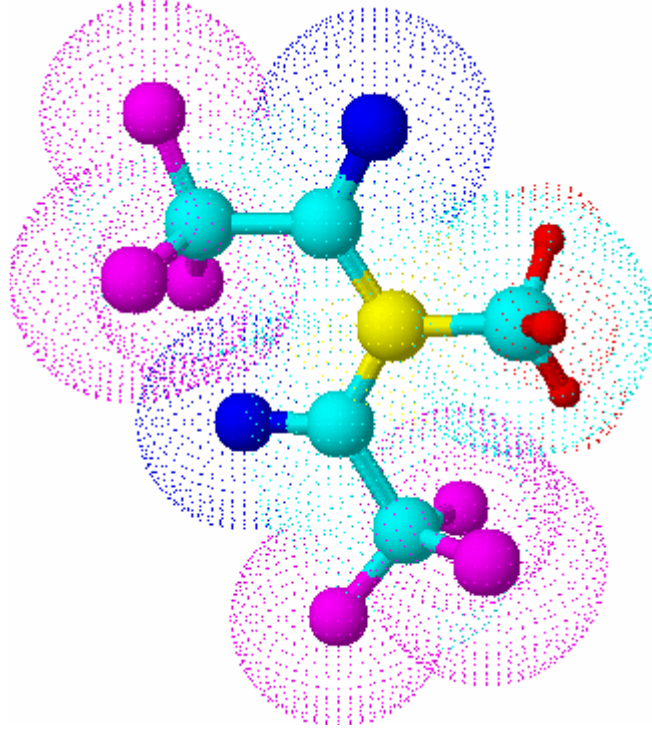
Çizelge 3.1.'de yer alan flüorokarbonların ChemSketch 8.0. (3D Viewer) programı ile üç boyutlu açık yapıları çizilmiştir ve Şekil 3.9.'dan Şekil 3.17.'ye kadar çizelgedeki sıraya göre verilmiştir. Molekülün çizimi yapıldıktan sonra optimize edilmiştir. Bu işlem sayesinde program molekülün bulunabileceği en kararlı hali (molekülün toplam enerjisinin minimum olacağı durum) bulmaktadır. Moleküllerdeki farklı renkler farklı atomlara karşılık gelmektedir. Bu renklerin hangi atomları temsil ettiği şekil alt yazılarında verilmiştir. Moleküldeki atomları saran noktalar yapıdaki elektron bulutunu temsil etmektedir.



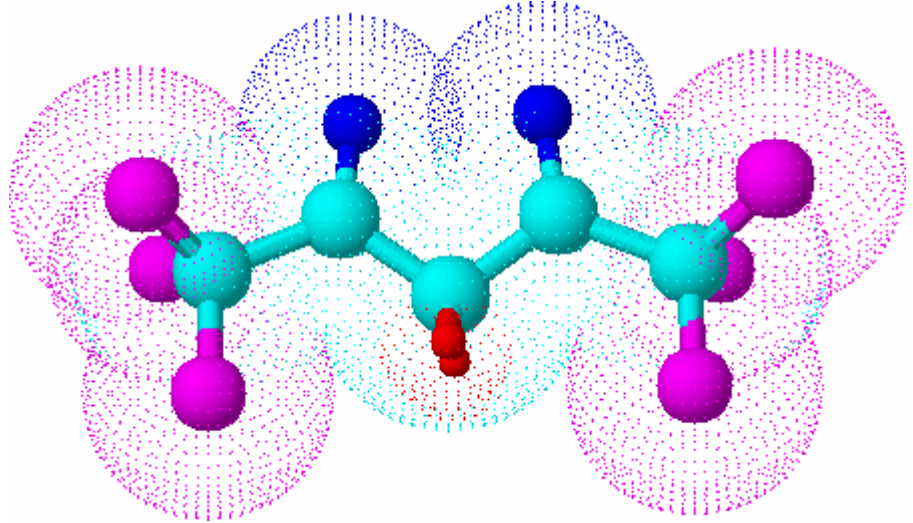
Şekil 3.9. 1-Iodotrifluorohexane molekülünün açık yapısı ($C_6F_{13}I$). Burada turkuaz rengi Karbonu, eflatun Flüoru ve mavi İyodu temsil etmektedir.



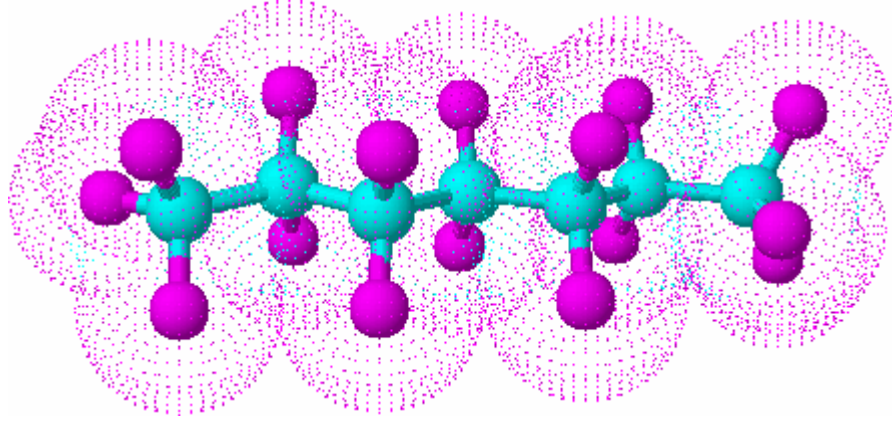
Şekil 3.10. 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol molekülünün açık yapısı ($C_4H_4F_6O$). Burada turkuaz Karbonu, eflatun Flüoru, kırmızı Hidrojeni ve mavi de Oksijeni temsil etmektedir.



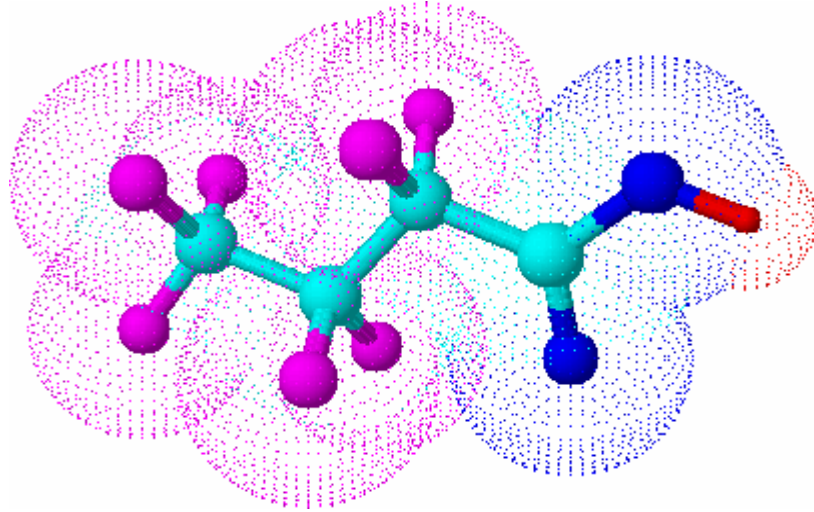
Şekil 3.11. *N*-Methyl-bis-trifluoroacetamide molekülünün açık yapısı ($C_5H_3F_6NO_2$). Burada turkuaz Karbonu, eflatun Fliöru, sarı Nitrojeni, kırmızı Hidrojeni ve mavi de Oksijeni temsil etmektedir.



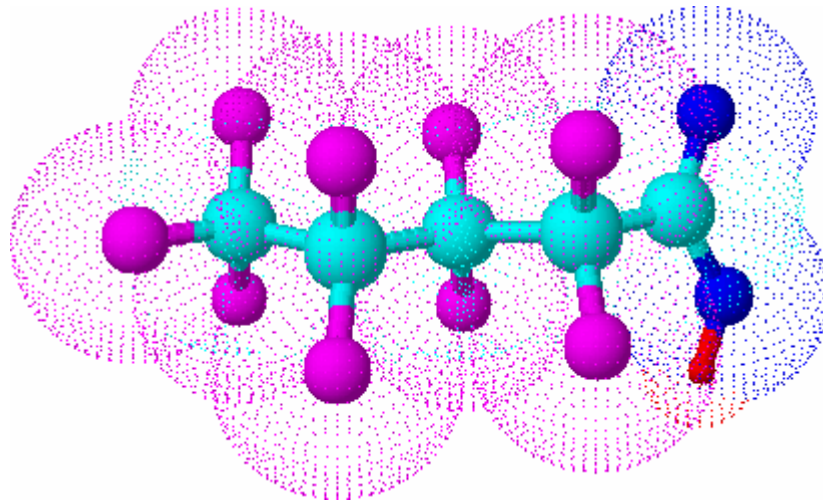
Şekil 3.12. Hexafluoroacetylacetone molekülünün açık yapısı ($C_5H_2F_6O_2$). Burada turkuaz Karbonu, eflatun Fliöru, kırmızı Hidrojeni ve mavi de Oksijeni temsil etmektedir.



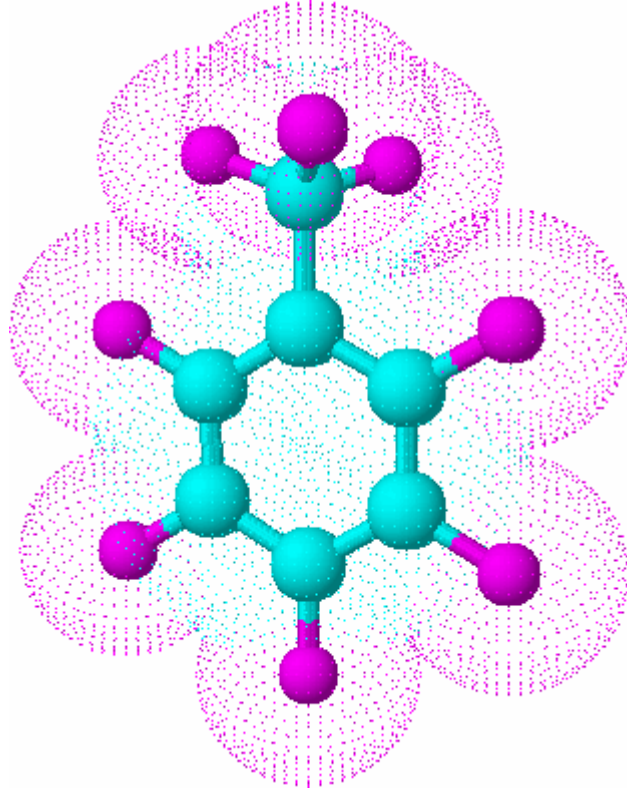
Şekil 3.13. Hexadecafluoroheptane molekülünün açık yapısı (C_7F_{16}). Burada turkuaz Karbonu, eflatun Flüoru temsil etmektedir.



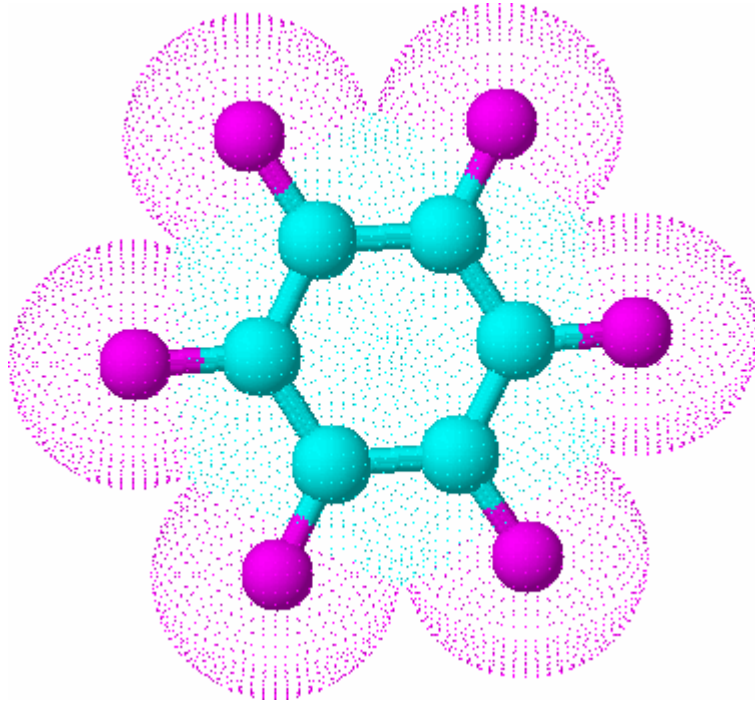
Şekil 3.14. Heptafluorobutyric acid molekülünün açık yapısı ($C_4HF_7O_2$). Burada turkuaz Karbonu, eflatun Flüoru, mavi Oksijeni ve kırmızı da Hidrojeni temsil etmektedir.



Şekil 3.15. Nonafluoropentanoic acid molekülünün açık yapısı ($C_5HF_9O_2$). Burada turkuaz Karbonu, eflatun Flüoru, mavi Oksijeni ve kırmızı da Hidrojeni temsil etmektedir.



Şekil 3.16. Octafluorotoluene molekülünün açık yapısı (C_7F_8). Burada turkuaz Karbonu, eflatun Fliöru temsil etmektedir.



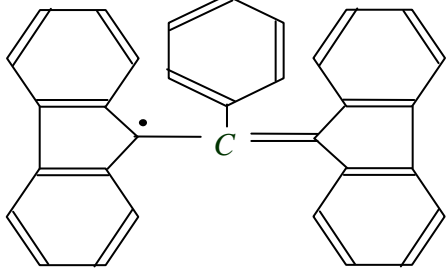
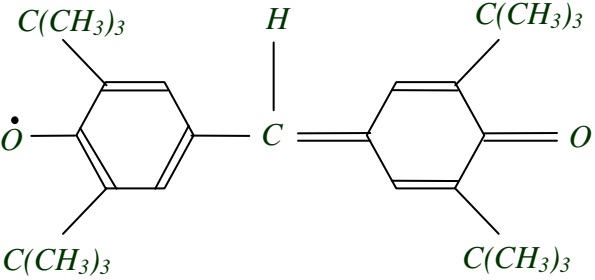
Şekil 3.17. Hexafluorobenzene molekülünün açık yapısı (C_6F_6). Burada turkuaz Karbonu, eflatun Fliöru temsil etmektedir.

3. 7. 2. Serbest Kökçeler

Çizelge 3.2.'de yer alan serbest kökçelerin ChemSketch 8.0. (3D Viewer) programı ile üç boyutlu açık yapıları çizilmiştir ve Şekil 3.18.'de α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) ve Şekil 3.21.'de Galvinoxyl (GV) serbest kökçelerinin yapıları görülmektedir. Moleküllerdeki farklı renkler farklı atomlara karşılık gelir. Bu renklerin hangi atomları temsil ettiği ve önemli görülen bazı bilgiler şekil alt yazılarında verilmiştir.

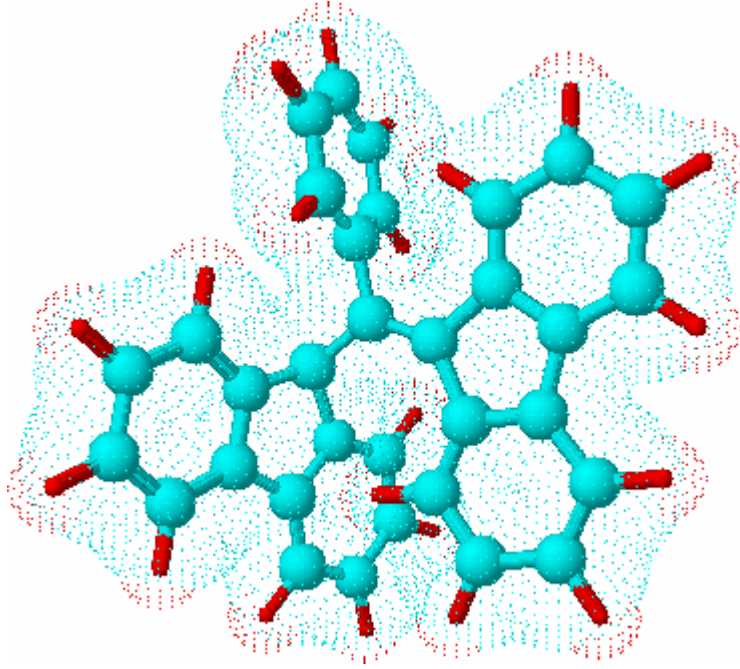
Kararlı organik radikaller çekirdek polarizasyonunu arttırmak için DNP deneylerinde kullanılan paramanyetik malzemelerdir (Bunyatova 2004).

Çizelge 3.2. Serbest kökçe olarak kullanılan spin etiketleri.

Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı	Çözeltinin Rengi
α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1		452	koyu kahverengi
Galvinoxyl (Coppinger's radical)		421	koyu kahverengi

3. 7. 2. 1. α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) Serbest Kökçesi

BDPA serbest kökçesinde serbest elektron on dört farklı konumda bulunabilir (Yalçiner 1978). Serbest elektronun çok fazla sayıda olasılıkla konumunun değişmesi demek serbest elektron ile ^{19}F çekirdeği arasındaki skaler etkileşme olasılığının da yüksek olması demektir.



Şekil 3.18. BDPA serbest kökçesinin açık yapısı ($\text{C}_{33}\text{H}_{21}$).
Turkuaz Karbonu, kırmızı Hidrojeni göstermektedir.

Yalçiner (1978) tarafından BDPA serbest kökçesinin Toluene çözen ortamında farklı konsantrasyon değerlerinde yaklaşık 10^{-4} Torr basınçtaki vakum altında hazırlanan örneklerin (Çizelge 3.3.) ESR aşırı ince yapıları elde edilmiştir (Şekil 3.19.).

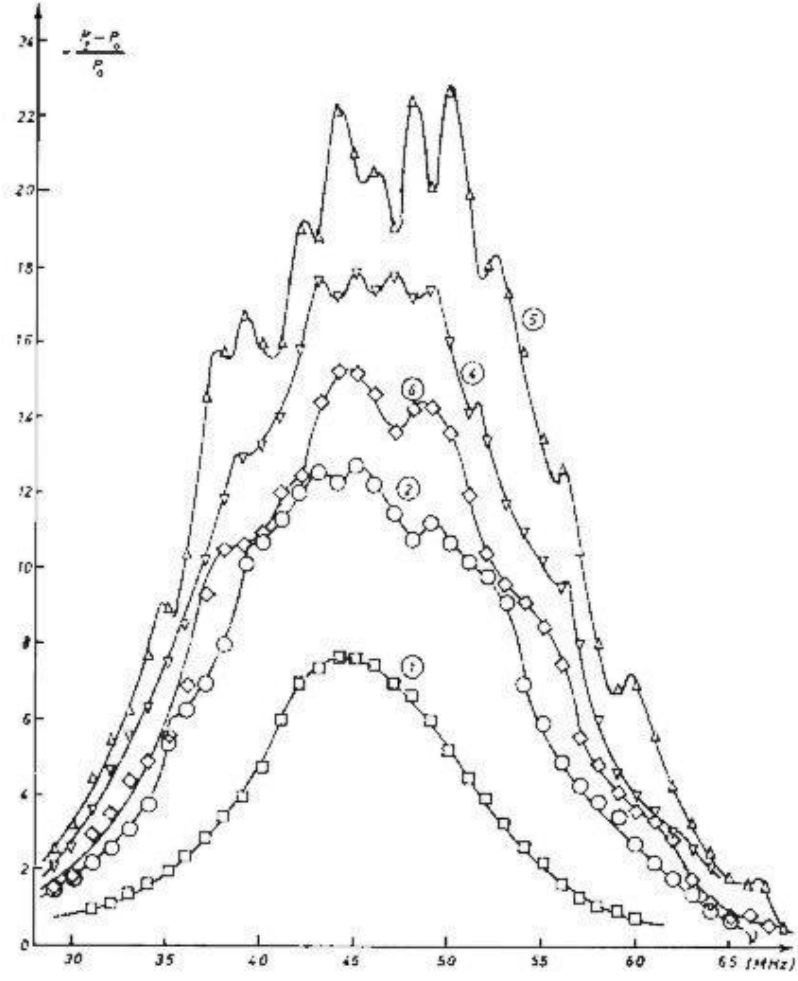
Şekil 3.19.'dan görüldüğü gibi en iyi aşırı ince yapı $5.09 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon değerinde elde edilmiştir ve grafikte bu (5) numara ile etiketlenmiştir. Aynı konsantrasyon değerinde -41.8 °C'de yani düşük sıcaklıkta ESR aşırı ince yapı çok daha az görülmektedir. Hemen hemen aynı sıcaklık değerinde çalışılan örneklerde konsantrasyon arttıkça, ESR aşırı ince yapının görülmesinin zorlaştığı ortaya çıkmıştır.

Hatta Şekil 3.19.'a bakılacak olursa, $1.01 \cdot 10^{-2}$ M'lık örnekte ESR aşırı ince yapı görülmemektedir.

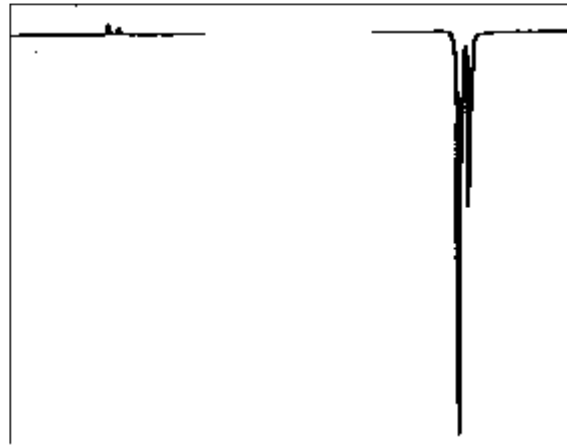
Çizelge 3.3. BDPA/Toluene örneklerinin konsantrasyon değerleri ve çalışılmış sıcaklık değerleri (Yalçiner 1978).

Örnek	C (Molar)	t (°C)
1) BDPA/Toluene	$1.01 \cdot 10^{-2}$	26.3
2) BDPA/Toluene	$2.78 \cdot 10^{-3}$	28.3
4) BDPA/Toluene	$1.15 \cdot 10^{-3}$	23.9
5) BDPA/Toluene	$5.09 \cdot 10^{-4}$	21.5
6) BDPA/Toluene	$5.09 \cdot 10^{-4}$	-41.8

Wind ve ark. (1999) BDPA kararlı serbest kökçesini Toluene çözen ortamında kullanarak hazırladıkları örneğin 1.4 T'lık bir manyetik alanda ve oda sıcaklığında ^1H spektrumuna bakmışlardır. DNP varken ve yokken elde ettikleri spektrum Şekil 3.20.'de verilmiştir. İki durum için de aynı ölçek kullanılmıştır. Sinyal büyümesi (A_∞) yaklaşık olarak -40 gözlenmiştir. 1.4 T'lık manyetik alanda DNP ile elde edilebilen bu sinyal büyümesini DNP olmaksızın elde edebilmek için gerekli eş manyetik alanının 56 T olması gerektiği belirtilmiştir. Ancak günümüzde üretilen magnetlerin en iyisi 21 T'lık bir manyetik alan oluşturabilmektedir. Buradan DNP'nin NMR duyarlığında büyük bir artışa yol açabildiği söylenebilir. Yine buna benzer bir çalışmada Trommel (1978) tarafından BDPA kararlı serbest kökçesi ile Tri-isopropyl phosphite çözgeni kullanılmıştır. 1.4 T'lık bir manyetik alanda ve oda sıcaklığında ^1H spektrumuna bakılmıştır. Sinyal büyümesi (A_∞) yaklaşık olarak 440 gözlenmiştir. 1.4 T'lık manyetik alanda DNP ile elde edilebilen bu sinyal büyümesini DNP olmaksızın elde edebilmek için gerekli eş manyetik alanın 616 T olması gerektiği belirtilmiştir. Söz konusu 616 T'lık dış alanı elde etmek oldukça zordur.



Şekil 3.19. BDPA serbest kökçesinin Toluene çözgen ortamında farklı konsantrasyon değerlerinde gösterdiği ESR spektrumu (Yalçiner 1978).



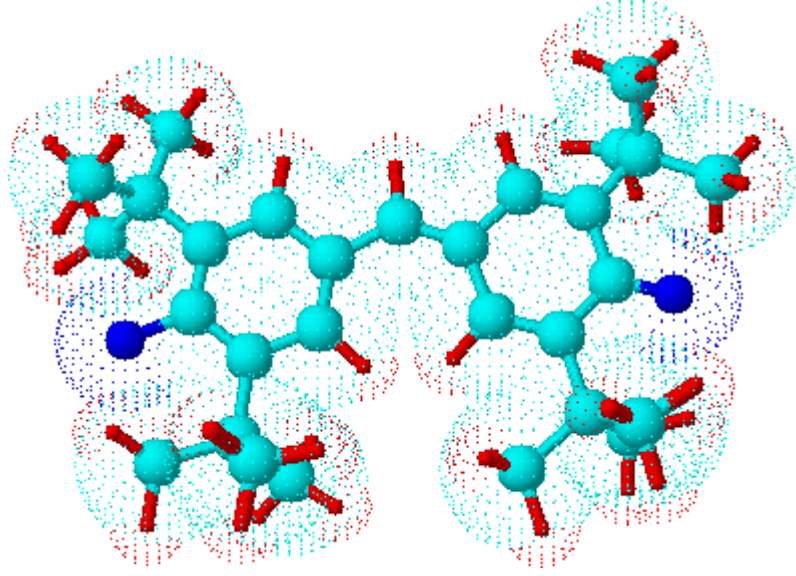
Şekil 3.20. Toluene'nin ¹H spektrumu. Soldaki DNP olmaksızın, sağdaki ise DNP ile alınmıştır (Wind ve ark. 1999).

3. 7. 2. 2. Galvinoxyl (GV) Serbest Kökçesi

Galvinoxyl kararlı organik radikal olarak bilinir. Üstelik Galvinoxyl kristalleri güçlü ferromanyetik eğilimler göstermektedir. Bu özellikleri Galvinoxyl'in organik manyetik materyaller hazırlamak için elverişli olabileceğini göstermektedir (Shultz ve Tew 1994).

Organik radikaller ferromanyetik, antiferromanyetik ve paramanyetik davranışlar gösterebilmektedirler. Galvinoxyl bu materyaller arasında en seçkin olanıdır. Manyetik alınganlığın sıcaklık bağımlılığı 85 K'nin altında (19 K) pozitif bir Weiss sabitine sahip Curie-Weiss kanununa uyar. O yüzden bu radikalin çoğu organik moleküllerdeki antiferromanyetik etkileşmelerin aksine komşu moleküller arasında ferromanyetik moleküller arası etkileşmelere sahip olduğu düşünülmektedir. Ama 85 K'lik kritik sıcaklığının üstünde bir faz geçişi meydana gelir ve paramanyetik alınganlığın büyük kısmı yok olur. 2-300 K sıcaklık aralığında Galvinoxyl serbest radikalinin manyetik özellikleri deneylerde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Luo ve Yao 2003). Ancak 2 K'nin altında Galvinoxyl radikalinin manyetik özellikleri hakkında henüz bir sonuç elde edilememiştir. Bu yüzden çok düşük sıcaklıklarda söz konusu radikalin manyetik davranışının incelenmesi sürdürülmelidir. Galvinoxyl'in manyetik alınganlığının düşük sıcaklıklarda azalması nedeniyle, çok düşük sıcaklıklarda bir ferromanyetik faza sahip olduğu düşünülmektedir (Luo ve Yao 2003).

Galvinoxyl özdeş protonların üçlü gruplarına sahip bir organik radikaldir. Çiftlenmemiş elektron protonların tüm üçlü protonlarla etkileşir ve böylece üçlü proton gruplarının her biri bir aşırı ince yapı çiftlenme sabiti ile karakterize edilir.



Şekil 3.21. Galvinoxyl serbest kökçesinin açık yapısı ($C_{29}H_{41}O_2$). Turkuaz Karbonu, Mavi Oksijeni ve kırmızı Hidrojeni göstermektedir. Serbest elektron soldaki Oksijenin üzerindedir ve bu Oksijenin bağlı olduğu Karbon ile arasındaki bağ uzunluğu 1.362 Å'dur. Molekülün sağında bulunan ve yakınındaki Karbona çift bağla bağlanan Oksijenin bağ uzunluğu ise 1.211 Å'dur. Bu değerler molekül çizimi optime edildikten sonra hesaplatılmıştır.

4. BULGULAR

4. 1. DNP Parametrelerinin Hesabı

DNP'de, Denklem (2.92) ile verilen hareket denklemini kararlı halde, yani $dP_z / dt = 0$ için,

$$\frac{P_z - P_o}{P_o} = -\rho f \frac{\Pi_o - \Pi_z}{\Pi_o} \cdot \frac{\Pi_o}{P_o} \quad (4.1)$$

yazılabilir. Burada,

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

doyma faktörüdür ve genel olarak şu eşitlik geçerlidir:

$$s = aH_{1e}^2 / (1 + aH_{1e}^2) \quad (4.2)$$

Burada H_{1e} yüksek frekans alanının genliği ve a ise ESR durulma parametresidir.

Ayrıca $H_{1e}^2 \propto W \propto V_{et}^2$ olup W , ESR bobinindeki güçtür (Yalçın 1970). $\frac{\Pi_o}{P_o} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right|$

olduğundan, büyüme faktörü A ,

$$A = \frac{P_z - P_o}{P_o} = -\rho f s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (4.3)$$

olarak yazılır. Doyma şartının sağlandığı durumda,

$$\left(\frac{P_z - P_o}{P_o} \right)_{s \rightarrow 1}^{-1} = - \left(\rho f \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \right)^{-1} = A_\infty^{-1} \quad (4.4)$$

dir. Böylece ρ için

$$\rho = -\frac{A_{\infty}}{f \frac{|\gamma_S|}{|\gamma_I|}} \quad (4.5)$$

elde edilir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun elde edilmesi için kaçak faktörü $f = 0.90 \pm 0.05$ olarak kabul edilmiştir. Bu çalışma ^{19}F çekirdeği ile gerçekleştirildi ve ^{19}F için $|\gamma_S/\gamma_I| = 700$ olduğundan,

$$\rho = -\frac{A_{\infty}}{0.90 \cdot 700} \quad (4.6)$$

ifadesi yardımıyla ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi bulunabilir.

Eğer (2.98) bağıntısı için koşullar sağlanmışsa,

$$K = \frac{0.966 - 1.933\rho}{1 + \rho} \quad (4.7)$$

ifadesinden K parametresi hesaplanabilir. Doyma faktörü s ise,

$$s = \frac{A_{\text{son}}}{A_{\infty}} \quad (4.8)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Burada A_{son} , en büyük deneysel ESR gücüne karşılık (4.3)'ten elde edilir.

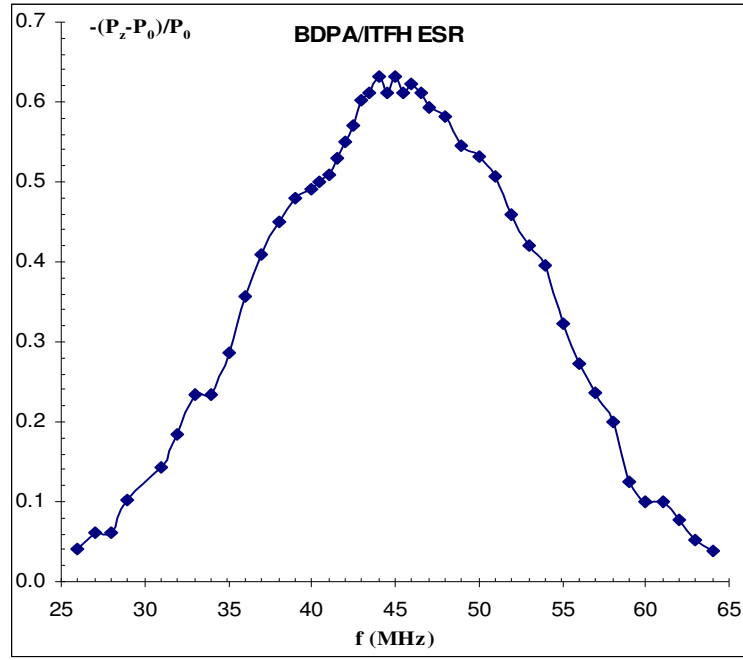
4. 2. ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (EPR Spektrumu)

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 BDPA radikalinin 1-Iodotridecafluorohexane çözen ortamındaki $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltilisinde ve GV radikalinin Hexafluorobenzene çözen ortamındaki $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltilisinde ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edilmiştir.

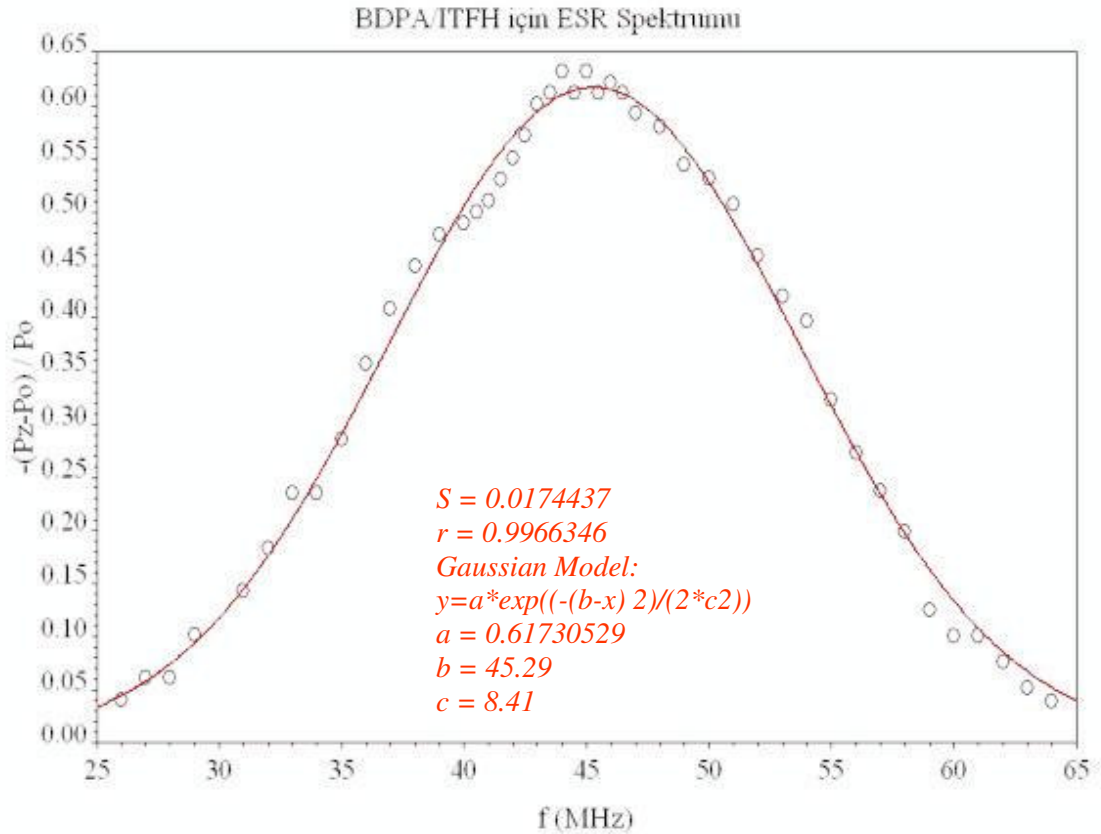
Bu aşamada; başlangıçta beş P_0 sinyali alınmıştır. P_z sinyalleri ise, önce 43 MHz’ten aşağı ve daha sonra 43 MHz’ten yukarı frekanslar yaklaşık 1 MHz aralıkla (40-47 MHz arası 0.5 MHz aralıkla) taranarak, 25-64 MHz aralığında alınmıştır. Bu sinyallerin elde edilmesi sırasında doyma durumundan uzak kalmak için v_s (MHz)/ V_{et} (V) oranının 6.5 olarak kalması sağlanmıştır. Sonunda beş P_0 sinyali daha çizilmiş ve hesaplamalarda başta ve sonda elde edilen P_0 sinyal büyüklüklerinin ortalaması kullanılmıştır. Deneyler sırasında, 20-55 MHz ve 55-80 MHz frekans bölgesi, iki adet kuplaj kutusu kullanılmıştır. Kuplaj kutusu değişikliğinde üç frekans değeri için iki kuplaj kutusuyla da ölçüm yapılarak bu geçişten dolayı bir katsayı gelip gelmediğine hassasiyetle bakılmıştır.

Hesaplamalarda; P_0 ve P_z büyüklükleri, her bir sinyalin türev eğrisinin tepe değerleri arasındaki fark kaydedici kağıdından birim olarak okumak ve gerekli yükseltme faktörleriyle çarpmak suretiyle elde edilmişlerdir.

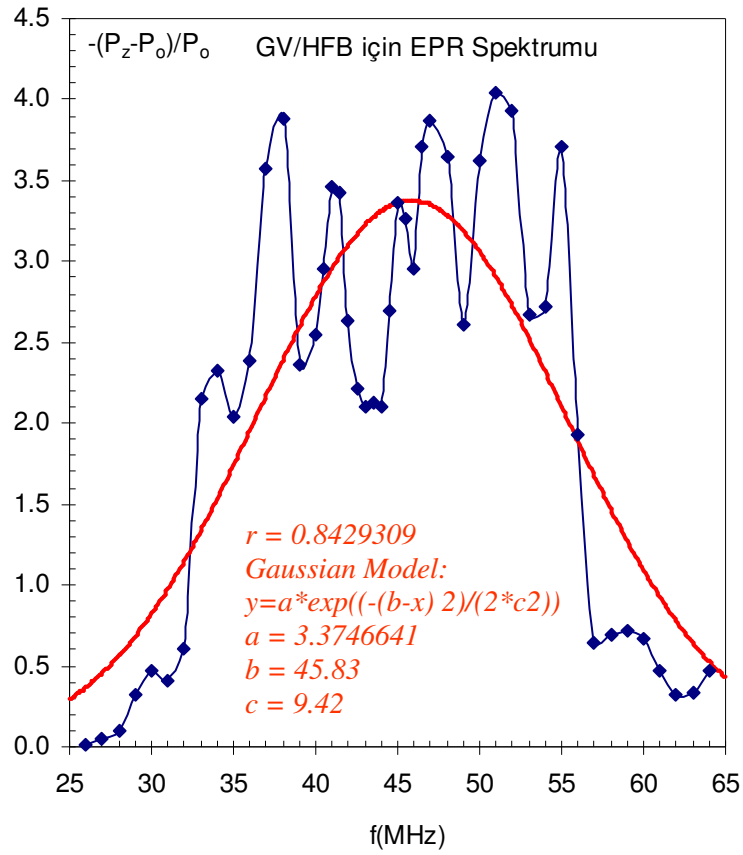
Şekil 4.1.’de yapılan çalışma sonucu elde edilen EPR spektrumu (BDPA/ITFH için) verilmiştir ve Şekil 4.2.’de de bu deneysel değerlere uygulanan fit eğrisi görülmektedir. Şekil 4.3.’te de GV/HFB için yapılan ESR çalışması görülmektedir. Bu grafikte deneysel noktalara uygulanan fit kırmızı çizgi ile gösterilmiştir ve fit fonksiyonu grafik üzerine yazılmıştır Şekil 4.3.



Şekil 4.1. BDPA/ITFH için yapılan ESR çalışması.



Şekil 4.2. BDPA/ITFH için yapılan ESR çalışması CurveFit programı ile fit edilmiştir. Fit işleminin sonucu bir Gauss eğrisidir. Burada görüldüğü gibi tepe değeri 45.3 MHz. Standart sapma yaklaşık 8.4 MHz'tir.



Şekil 4.3. GV/HFB için yapılan ESR çalışması. Burada görüldüğü gibi fit fonksiyonunun şekli tepe değeri 45.8 MHz ve standart sapması yaklaşık 9.4 MHz olan Gauss eğrisidir.

Şekil 4.2.'de BDPA/ITFH örneği için elde edilen EPR spektrumu, deney noktalarından geçen en uygun Gauss eğrisi fit edilerek verilmiştir. Şekil 4.2.'den görüldüğü gibi maksimum yaklaşık olarak 45 MHz'tir. Bu nedenle BDPA serisi ile yapılan DNP doyma deneyleri tepe bölgesinde yer alan 45.0 MHz değerinde gerçekleştirilmiştir. GV ile yapılan deneysel çalışma sonucu elde edilen EPR spektrumunun verildiği Şekil 4.3.'ten görüldüğü gibi eğri geniş bir tepe bölgesine sahiptir ve GV radikali etkisi nedeniyle de BDPA'da görülmeyen ESR aşırı ince yapı görülmektedir. Bu nedenle GV serisi ile yapılan DNP doyma deneyleri 45.0 MHz'te gerçekleştirilmiştir. GV için tepe bölgesinde kalan başka frekans değerleri de kullanılabilir. 45 MHz, yine tepe bölgesinde kaldığı için, tercihen kullanılmıştır.

4. 3. A_{∞} Parametrelerinin Elde Edilmesi

A_{∞}^{-1} değerleri, deneysel olarak elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının $V_{et}^{-2} = 0$ doğrusu ile kesişme noktalarına karşılıktır. ESR gücü sonsuza veya V_{et}^{-2} , sıfır (0)'a götürüldüğünde, yani tam doyma durumunda, $\Pi_z = 0$ olacaktır ve böylece doyma faktörü s, bir (1)'e gidecektir.

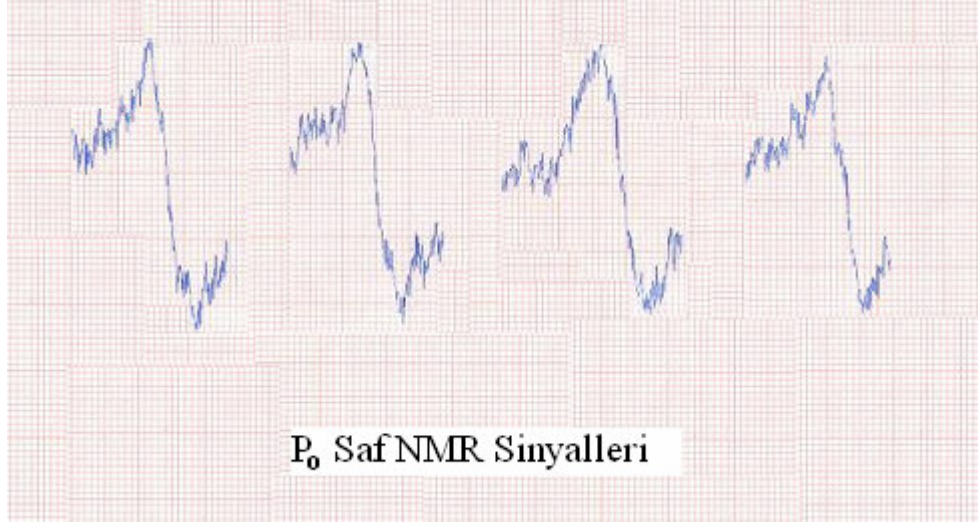
Her bir örnek için, A_{∞} değerleri, ESR gücünün tersi ile orantılı olan, yüksek frekans geriliminin karesinin tersi V_{et}^{-2} 'nin fonksiyonu olarak, büyüme faktörlerinin terslerinin (yani $[(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$) elde edilmesiyle çizilen en uygun fit doğrularından sonsuz güce ($V_{et}^{-2} = 0$)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

Doyma deneyleri, EPR spektrumlarının tepe bölgesinde kalan 45.0 MHz'lik ESR frekanslarında gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için yapılan doyma deneyinde, P_o sinyali başta ve sonda birkaç defa çizdirilmiş (genelde 4 adet başlangıçta ve 4 adet deney sonunda) ve hesaplamalarda bu değerlerin ortalamaları kullanılmıştır. P_z sinyalleri ise, yüksek frekans gerilimi V_{et} 'in 80 V, 90 V, 100 V, 110 V, 120 V, 130 V ve 150 V değerlerinin en az altı (6) tanesi için alınmıştır.

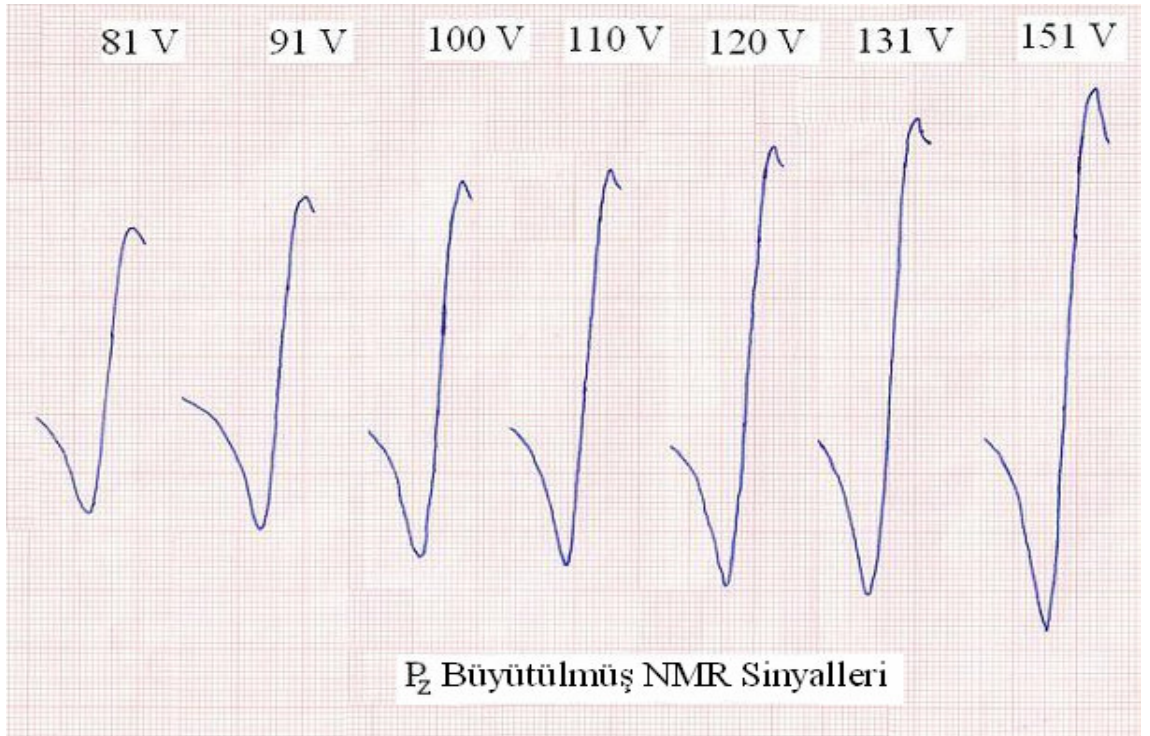
P_o ve P_z sinyalleri alınırken sadece merkezi band çizdirilmiş ve sinyal büyüklükleri, kaydedici kağıdı üzerinde, sinyalin türev eğrisinin tepe değerleri arasındaki farkın ölçülmesiyle tayin edilmiştir ve tüm deneyler (istenilen sıcaklık ± 2) °C hassasiyetinde sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4. ve 4.5.).

Dokuz tane çözen ile hazırlanan on sekiz örnekte P_o ve P_z sinyalleri alınırken tarama genliği kademesi 1 olarak seçilmiştir ancak bu kademede 2,2,3,4,4-Hexafluoro-1-butanol ile hazırlanan iki örnekte (BDPA/HF1B ve GV/HF1B) sinyal çok yayvan çıkmıştır. Bu durum HF1B çözeninin T_2 enine durulma zamanının diğerlerine göre büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü soğurma

eğrisinin yarı band genişliği $1/T_2$ ile orantılıdır. Bu nedenle HF1B çözgeni içeren iki örneğin ölçümlerinde hızlı tarama yapılmalıdır. Bunu gerçekleştirmek için tarama genliği 4 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4. $t = 22.5$ °C'de BDPA/MBFA örneğine ait P_0 saf NMR sinyalleri.



Şekil 4.5. $t = 22.5$ °C'de BDPA/MBFA örneğine ait P_z çift rezonans sinyalleri.

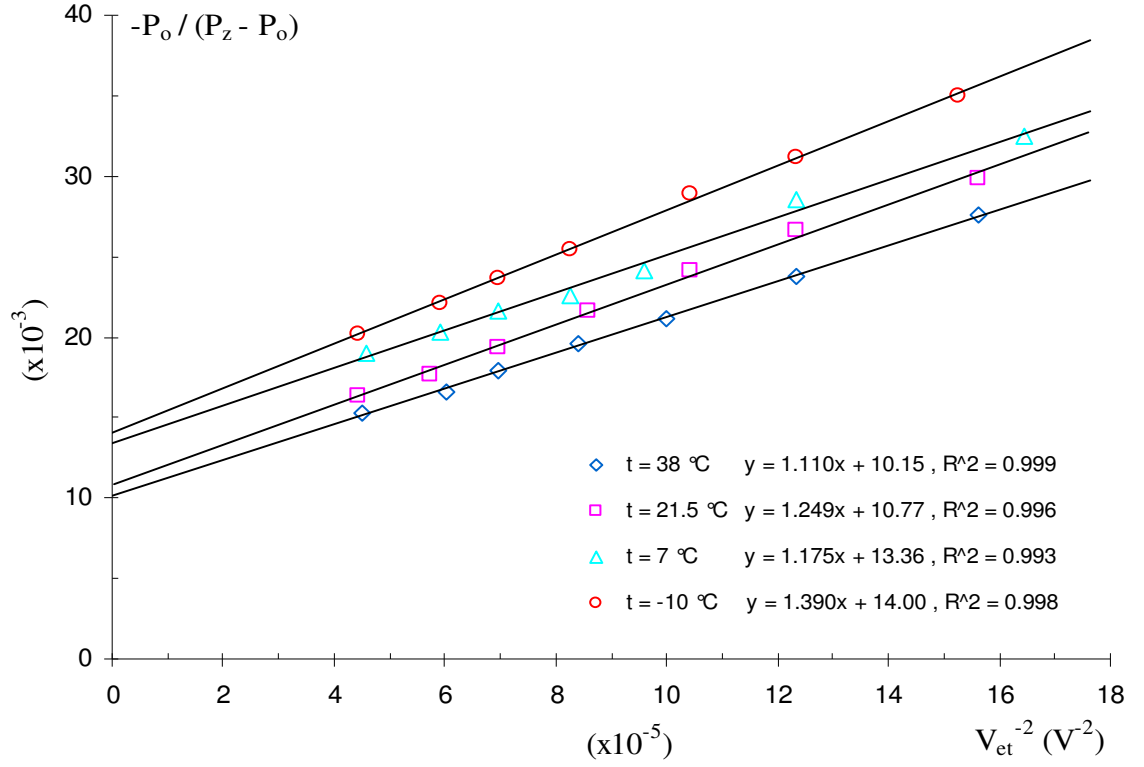
4. 3. 1. α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene (BDPA) Serisi

Çizelge 4.1.'de BDPA serbest kökçesinin ITFH ve HF1B çözgen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri verilmiştir. Şekil 4.6.'da BDPA/ITFH ve Şekil 4.7.'de BDPA/HF1B örnekleri için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Çizelge 4.2.'de BDPA serbest kökçesinin MBFA ve HFAA çözgen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 4.8.'de BDPA/MBFA ve Şekil 4.9.'da BDPA/HFAA örnekleri için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür. Çizelge 4.3.'te ise BDPA serbest kökçesinin OFT ve HFB çözgen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[(P_z - P_o)/P_o]$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 4.10.'da BDPA/OFT ve Şekil 4.11.'de BDPA/HFB örnekleri için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

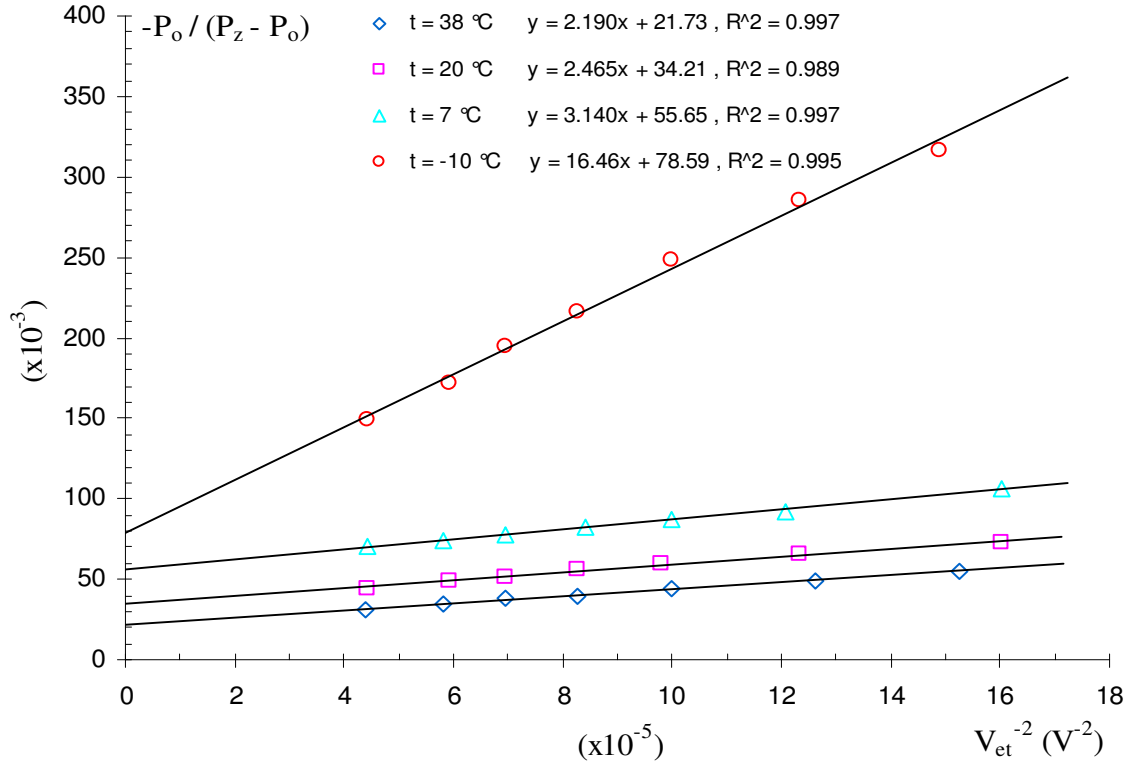
α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene (BDPA) serbest kökçesi ile dokuz adet çözgen ortamındaki (1-Iodotridecafluorohexane (ITFH), 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol (HF1B), N-Methyl-bis-trifluoroacetamide (MBFA), Hexafluoroacetylacetone (HFAA), Hexadecafluoroheptane (HDFH), Heptafluorobutyric acid (HFBA), Nonafluoropentanoic acid (NFPA), Octafluorotoluene (OFT), Hexafluorobenzene (HFB)) çözeltilerinde sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen doyma deneylerinin değerlendirilmesiyle elde edilen A_∞ değerleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Yine bu çizelgede yer alan çekirdek-elektron etkileşme parametresi ρ , kaçak faktörü $f = 0.90 \pm 0.05$ alınarak bulunmuştur ve skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre K ise Denklem (4.7) kullanılarak hesaplanmıştır. BDPA serisi için $A_\infty - 10^3/T$ ve $\rho - 10^3/T$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.'de verilmiştir. A_∞ ve ρ için hata payı % 10 olarak hesaplanmıştır ve bu grafiklerde hata çubukları ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. BDPA serbest kökçesinin ITFH ve HF1B çözgen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ değerleri.

Örn.	t = 38 °C			t = 21.5 °C			t = 7 °C			t = -10 °C		
	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)
BDPA / ITFH	80	15.63	27.6	80	15.63	29.8	78	16.44	32.5	81	15.24	35.0
	90	12.35	23.7	90	12.35	26.6	90	12.35	28.6	90	12.35	31.1
	100	10.00	21.1	98	10.41	24.1	102	9.61	24.2	98	10.41	29.0
	109	8.42	19.5	108	8.57	21.6	110	8.26	22.6	110	8.26	25.4
	120	6.94	18.0	120	6.94	19.3	120	6.94	21.6	120	6.94	23.6
	129	6.01	16.6	132	5.74	17.7	130	5.92	20.3	130	5.92	22.1
	149	4.50	15.3	150	4.44	16.3	148	4.57	19.0	150	4.44	20.2
	BDPA / HF1B	t = 38 °C			t = 20 °C			t = 7 °C			t = -10 °C	
V _{et} (V)		V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)
81		15.24	54.9	79	16.02	72.4	79	16.02	106.6	82	14.87	316.9
89		12.62	49.3	90	12.35	65.3	91	12.08	92.2	90	12.35	285.7
100		10.00	43.8	101	9.80	59.4	100	10.00	87.2	100	10.00	248.9
110		8.26	39.8	110	8.26	55.6	109	8.42	82.7	110	8.26	216.4
120		6.94	37.8	120	6.94	51.5	120	6.94	77.3	120	6.94	194.6
131		5.83	34.5	130	5.92	48.7	131	5.83	73.7	130	5.92	171.6
151	4.39	30.7	150	4.44	43.6	150	4.44	69.9	150	4.44	149.5	



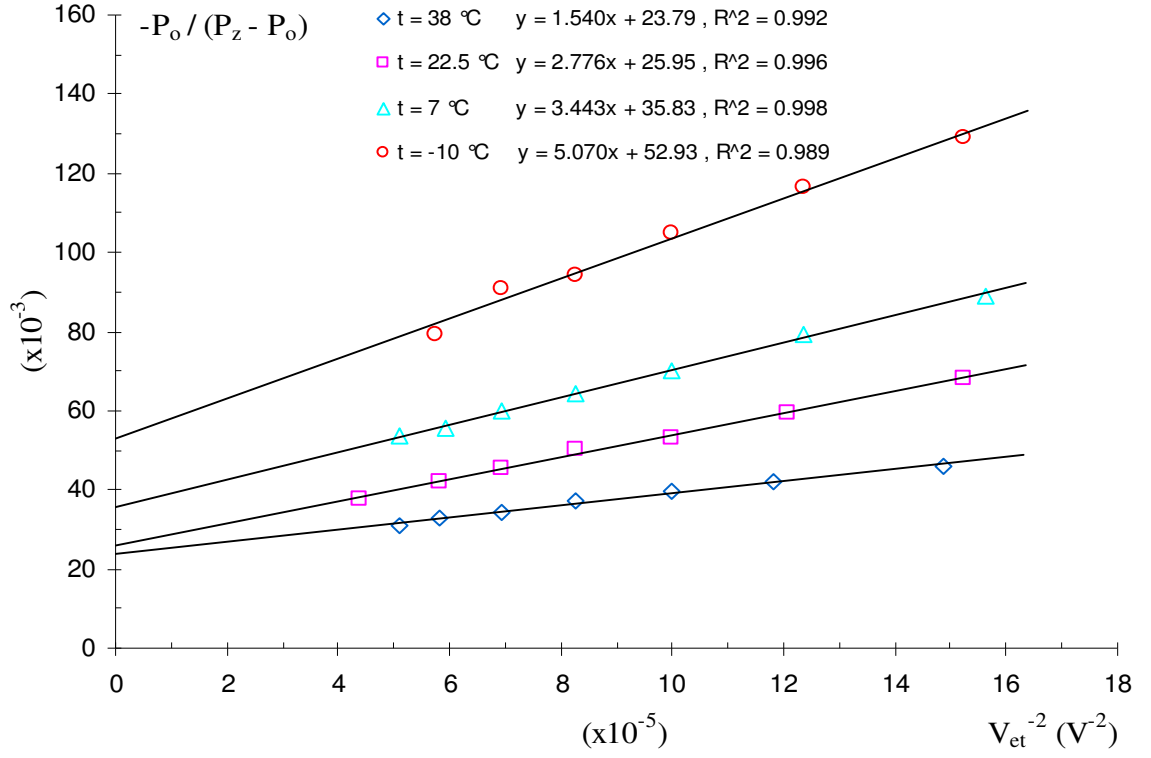
Şekil 4.6. BDPA'nın 1-Iodotridecafluorohexane çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.



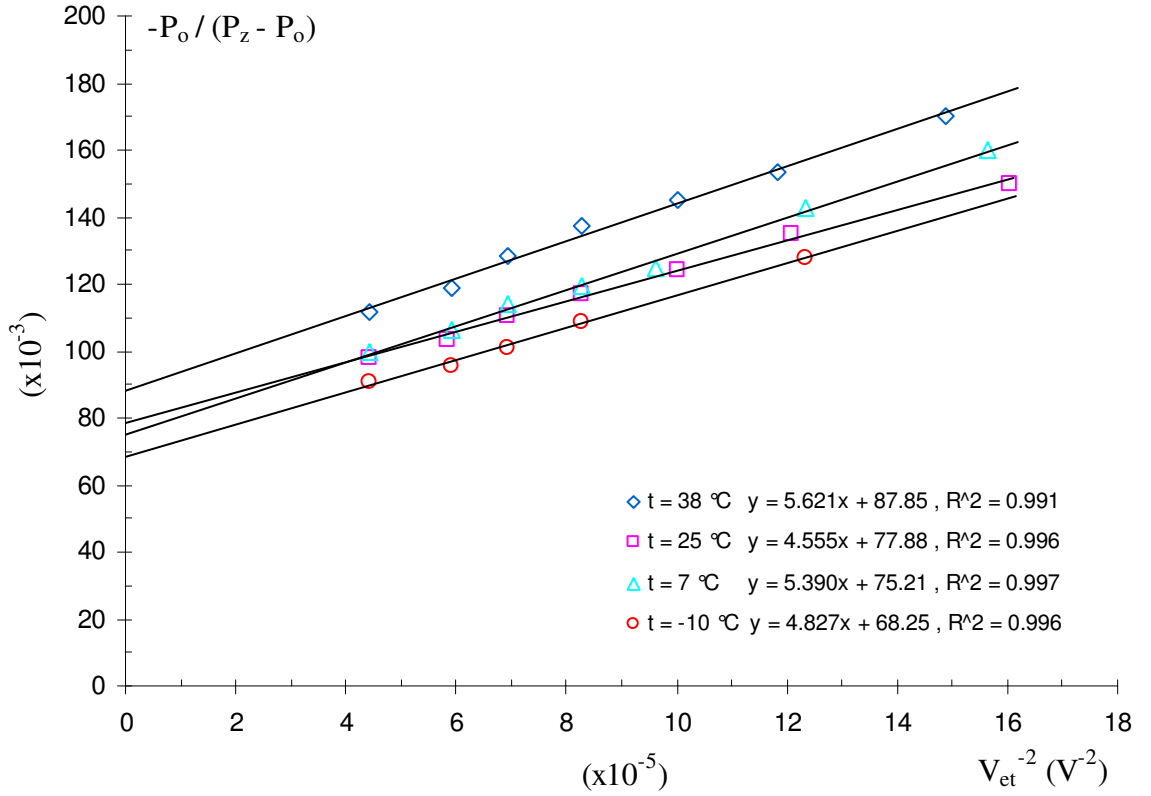
Şekil 4.7. BDPA'nın 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.2. BDPA serbest kökçesinin MBFA ve HFAA çözgen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ değerleri.

Öm.	Sıc.	$t = 38\text{ }^\circ\text{C}$			$t = 22.5\text{ }^\circ\text{C}$			$t = 7\text{ }^\circ\text{C}$			$t = -10\text{ }^\circ\text{C}$		
		V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
BDPA / MBFA		82	14.87	46.1	81	15.24	68.2	80	15.63	88.9	81	15.24	129.0
		92	11.81	42.3	91	12.08	59.2	90	12.35	79.5	90	12.35	116.3
		100	10.00	39.5	100	10.00	53.1	100	10.00	70.2	100	10.00	104.7
		110	8.26	37.3	110	8.26	50.1	110	8.26	64.1	110	8.26	94.3
		120	6.94	34.2	120	6.94	45.7	120	6.94	59.9	120	6.94	90.7
		131	5.83	32.7	131	5.83	41.9	130	5.92	55.8	132	5.74	79.3
		140	5.10	31.2	151	4.39	37.5	140	5.10	53.5			
BDPA / HFAA		$t = 38\text{ }^\circ\text{C}$			$t = 25\text{ }^\circ\text{C}$			$t = 7\text{ }^\circ\text{C}$			$t = -10\text{ }^\circ\text{C}$		
		V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
		82	14.87	170.3	79	16.02	150.1	80	15.63	159.8	90	12.35	128.0
		92	11.81	153.6	91	12.08	134.8	90	12.35	142.6	110	8.26	108.7
		100	10.00	145.0	100	10.00	124.3	102	9.61	124.8	120	6.94	101.0
		110	8.26	137.3	110	8.26	117.0	110	8.26	119.2	130	5.92	95.7
		120	6.94	128.3	120	6.94	110.5	120	6.94	114.1	150	4.44	90.8
		130	5.92	118.6	131	5.83	103.3	130	5.92	106.5			
	150	4.44	111.8	150	4.44	98.2	150	4.44	99.8				



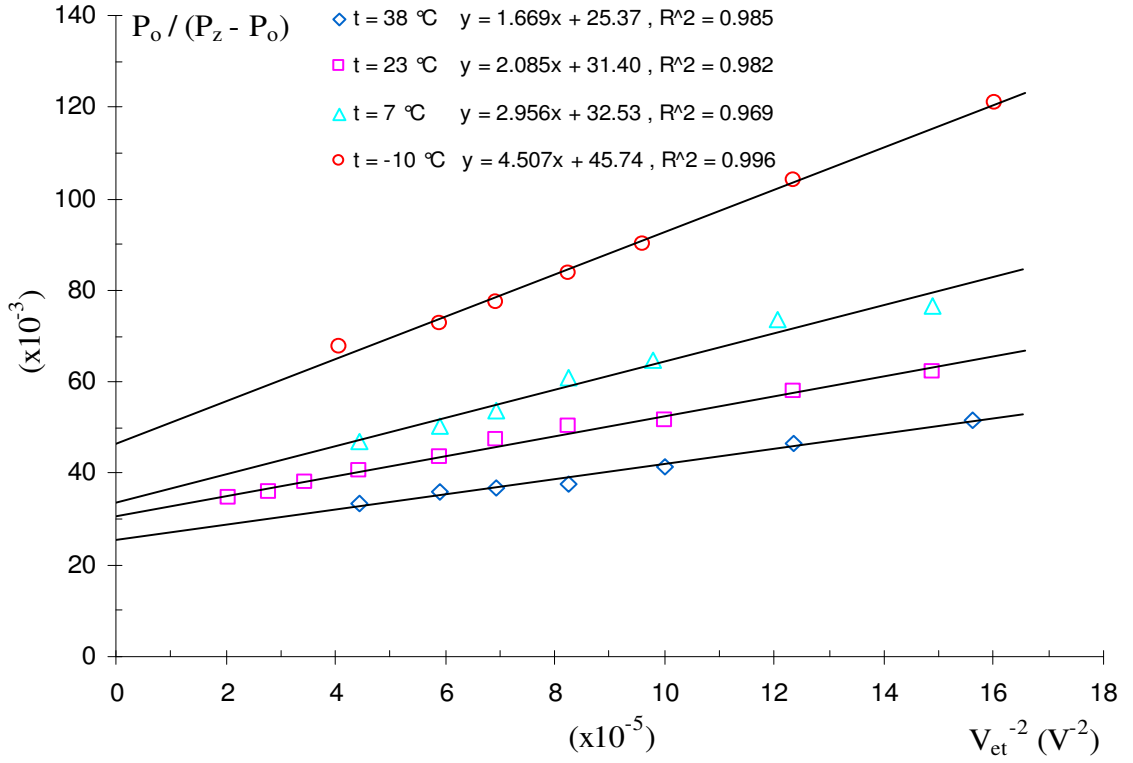
Şekil 4.8. BDPA'nın *N*-Methyl-bis(trifluoroacetamide) çözgen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.



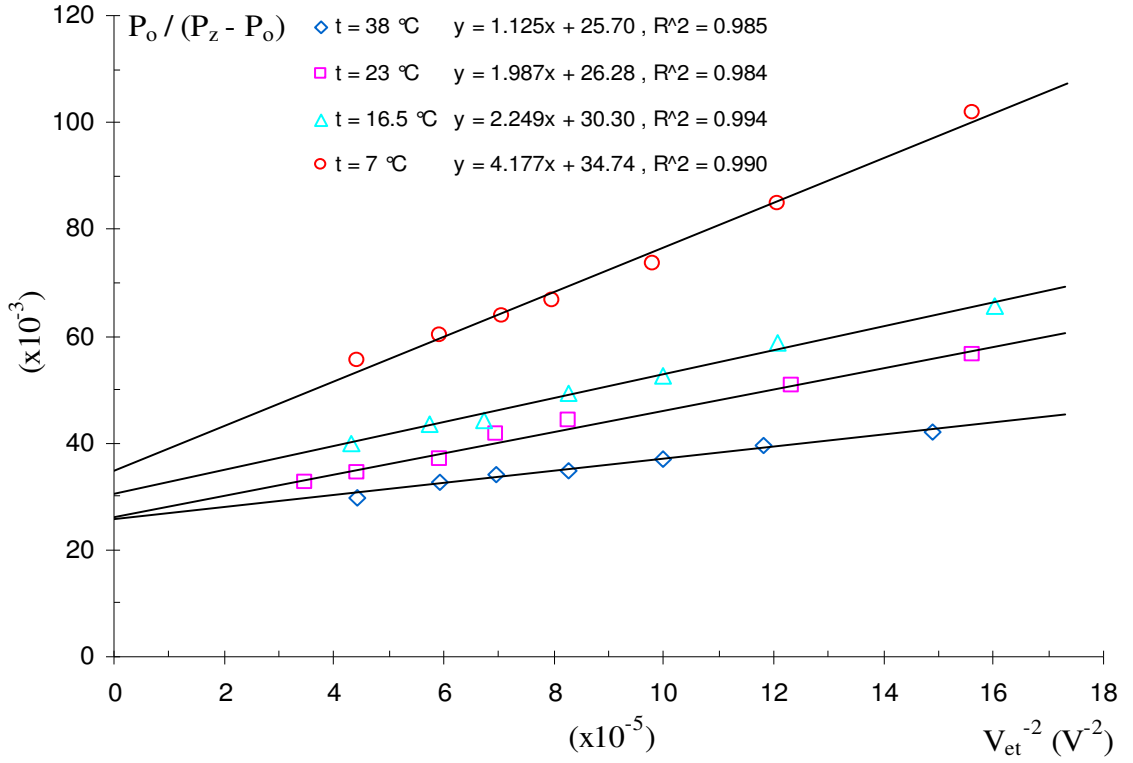
Şekil 4.9. BDPA'nın Hexafluoroacetylacetone çözgen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.3. BDPA serbest kökçesinin OFT ve HFB çözügen ortamında, $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucu elde edilen $[(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ değerleri .

Örn.	Sıc.	t = 38 °C			t = 23 °C			t = 7 °C			t = -10 °C		
		V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)
BDPA / OFT	80	15.63	51.7	82	14.87	62.2	82	14.87	76.5	79	16.02	121.0	
	90	12.35	46.6	90	12.35	57.9	91	12.08	73.4	90	12.35	103.9	
	100	10.00	41.6	100	10.00	51.7	101	9.80	64.9	102	9.61	89.9	
	110	8.26	37.7	110	8.26	50.2	110	8.26	61.0	110	8.26	83.7	
	120	6.94	36.6	120	6.94	47.3	120	6.94	53.8	120	6.94	77.6	
	130	5.92	35.8	130	5.92	43.7	130	5.92	50.4	130	5.92	72.9	
	150	4.44	33.4	150	4.44	40.7	150	4.44	46.8	157	4.06	67.6	
				170	3.46	38.0							
				190	2.77	36.0							
				220	2.07	34.8							
BDPA / HFB	t = 38 °C			t = 23 °C			t = 16.5 °C			t = 7 °C			
	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	
	82	14.87	41.9	80	15.63	56.6	79	16.02	65.7	80	15.63	101.8	
	92	11.81	39.4	90	12.35	50.7	91	12.08	58.6	91	12.08	84.9	
	100	10.00	37.1	110	8.26	44.0	100	10.00	52.5	101	9.80	73.4	
	110	8.26	34.9	120	6.94	41.8	110	8.26	49.4	112	7.97	66.6	
	120	6.94	34.0	130	5.92	37.0	122	6.72	44.4	119	7.06	63.8	
	130	5.92	32.8	150	4.44	34.4	132	5.74	43.6	130	5.92	60.1	
	150	4.44	29.9	170	3.46	32.7	152	4.33	39.9	150	4.44	55.4	



Şekil 4.10. BDPA'nın Octafluorotoluene çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.



Şekil 4.11. BDPA'nın Hexafluorobenzene çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.

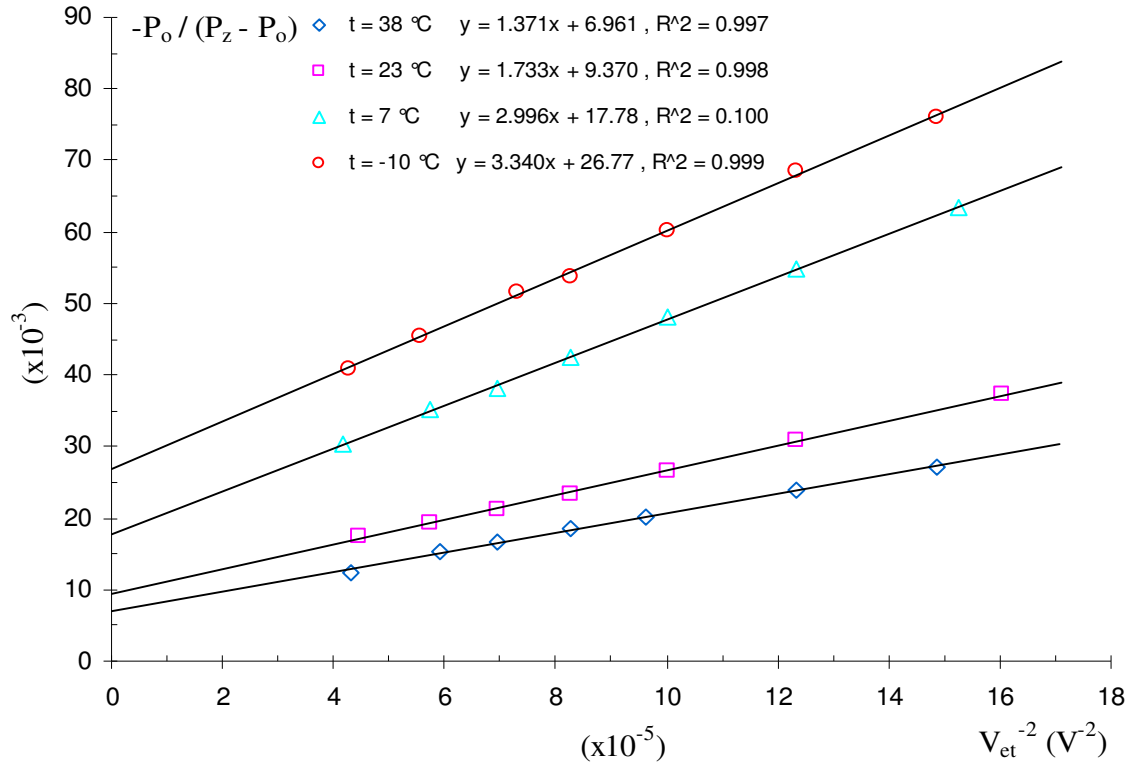
4. 3. 2. Galvinoxyl (GV) Serisi

Çizelge 4.4.'te GV serbest kökçesinin ITFH ve HF1B çözgen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri verilmiştir. Şekil 4.12.'de GV/ITFH ve Şekil 4.13.'te GV/HF1B örnekleri için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Çizelge 4.5.'te GV serbest kökçesinin MBFA ve OFT çözgen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 4.14.'te GV/MBFA ve Şekil 4.15.'te GV/OFT örnekleri için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür. Çizelge 4.6.'da ise GV serbest kökçesinin HFB çözgen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisi için dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 4.16.'da GV/HFB örneği için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

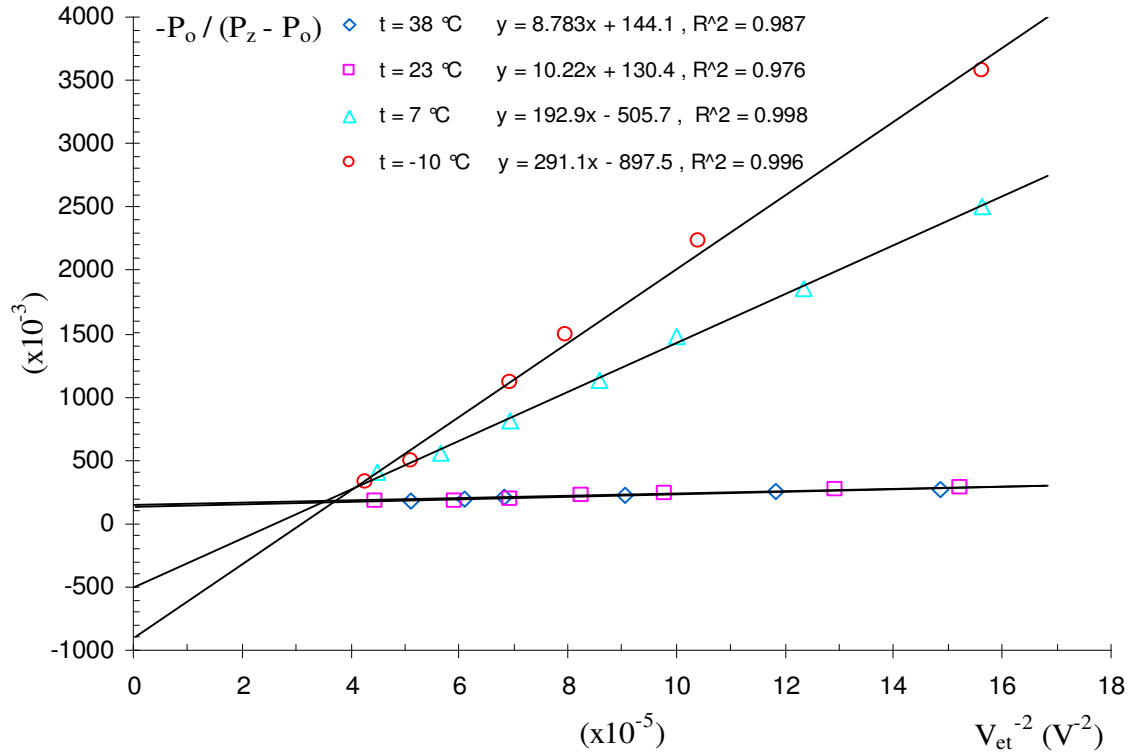
Galvinoxyl (GV) serbest kökçesi ile dokuz adet çözgen ortamındaki (1-Iodotridecafluoroheksane (ITFH), 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol (HF1B), N-Methyl-bis-trifluoroasetamide (MBFA), Hexafluoroasetilketon (HFAA), Hexadecafluoroheptane (HDFH), Heptafluorobutyric acid (HFBA), Nonafluoropentanoic acid (NFPA), Octafluorotoluene (OFT), Hexafluorobenzene (HFB)) çözeltilerinde sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen doyma deneylerinin değerlendirilmesiyle elde edilen A_∞ değerleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Yine bu çizelgede yer alan çekirdek-elektron etkileşme parametresi ρ , kaçak faktörü $f = 0.90 \pm 0.05$ alınarak bulunmuştur ve skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre K ise Denklem (4.7) kullanılarak hesaplanmıştır. GV serisi için $A_\infty \cdot 10^3/T$ ve $\rho \cdot 10^3/T$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de verilmiştir. A_∞ ve ρ için hata payı % 10 olarak hesaplanmıştır ve bu grafiklerde hata çubukları ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. GV serbest kökçesinin ITFH ve HF1B çözügen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ değerleri

Örn. Sıc.	t = 38 °C			t = 23 °C			t = 7 °C			t = -10 °C		
	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)
BDPA / ITFH	82	14.87	27.1	79	16.02	37.2	81	15.24	63.4	82	14.87	76.0
	90	12.35	24.0	90	12.35	31.0	90	12.35	54.7	90	12.35	68.6
	102	9.61	20.2	100	10.00	26.6	100	10.00	48.1	100	10.00	60.3
	110	8.26	18.5	110	8.26	23.2	110	8.26	42.5	110	8.26	53.8
	120	6.94	16.6	120	6.94	21.1	120	6.94	38.3	117	7.31	51.7
	130	5.92	15.4	132	5.74	19.4	132	5.74	35.1	134	5.57	45.5
	152	4.33	12.4	150	4.44	17.5	155	4.16	30.2	153	4.27	40.7
	BDPA / HF1B	t = 38 °C			t = 23 °C			t = 7 °C			t = -10 °C	
V _{et} (V)		V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)
82		11.87	271.2	81	15.24	278.3	80	15.63	2511.1	80	15.63	3576.8
92		11.81	249.2	88	12.91	265.3	90	12.35	1858.6	98	10.41	2239.7
105		9.07	230.5	101	9.80	238.3	100	10.00	1475.2	112	7.97	1494.7
121		6.83	203.7	110	8.26	222.3	108	8.57	1126.6	120	6.94	1121.6
128		6.10	197.2	120	6.94	200.8	120	6.94	808.3	140	5.10	498.9
140		5.10	185.3	130	5.92	185.1	133	5.65	556.7	153	4.27	332.7
				150	4.44	171.7	149	4.50	400.7			



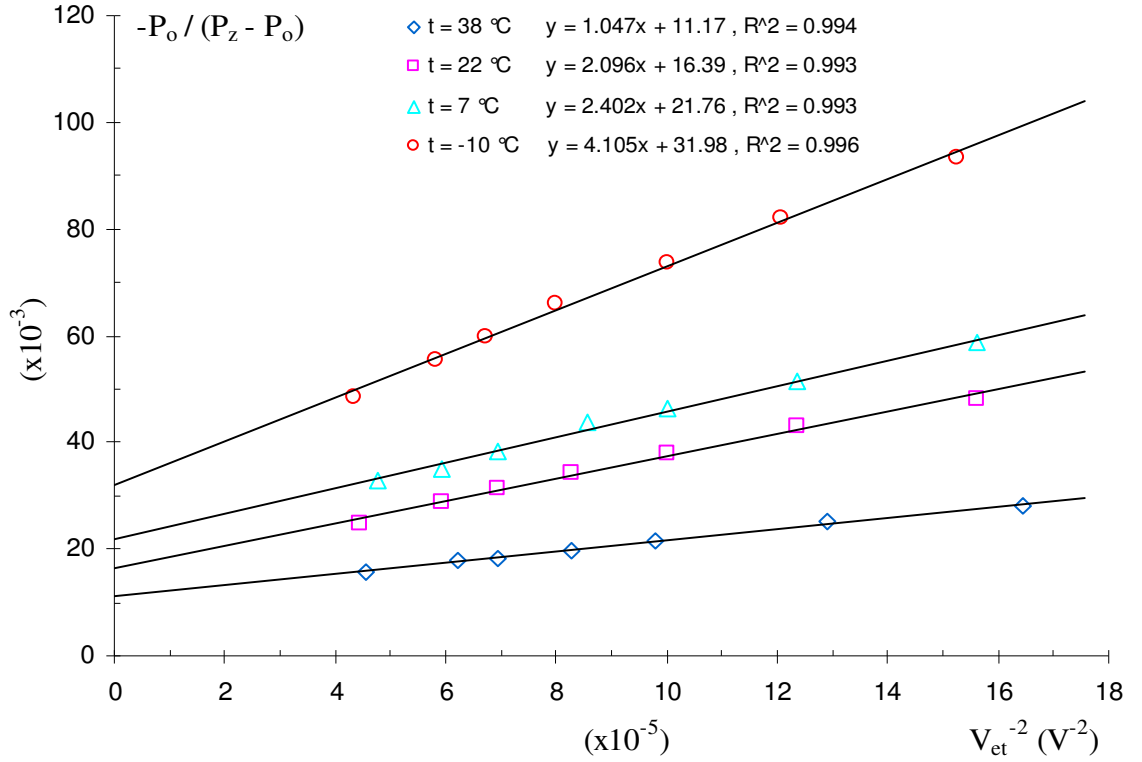
Şekil 4.12. GV'in 1-Iodotridecafluorohexane çözgen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.



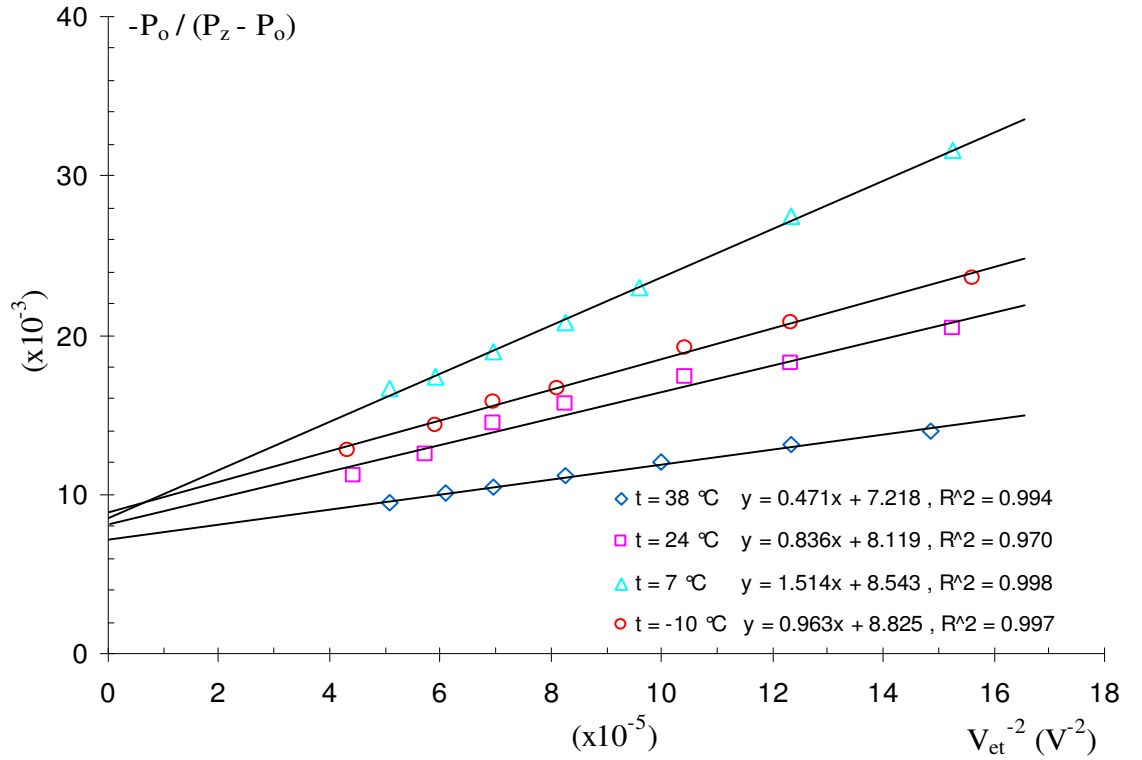
Şekil 4.13. GV'in 2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol çözgen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.5. GV serbest kökçesinin MBFA ve OFT çözügen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o]^{-1}$ değerleri.

Örn.	Sic.	t = 38 °C			t = 22 °C			t = 7 °C			t = -10 °C		
		V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)
BDPA / MBFA	78	16.44	27.9	80	15.63	48.2	80	15.63	58.6	81	15.24	93.4	
	88	12.91	25.3	90	12.35	42.9	90	12.35	51.5	91	12.08	82.1	
	101	9.80	21.4	100	10.00	37.8	100	10.00	46.2	100	10.00	73.8	
	110	8.26	19.7	110	8.26	34.1	108	8.57	43.8	112	7.97	66.0	
	120	6.94	18.4	120	6.94	31.4	120	6.94	38.5	122	6.72	59.8	
	127	6.20	17.9	130	5.92	28.8	130	5.92	35.1	131	5.83	55.6	
	148	4.57	15.7	150	4.44	24.7	145	4.76	32.8	152	4.33	48.5	
	BDPA / OFT	t = 38 °C			t = 24 °C			t = 7 °C			t = -10 °C		
V _{et} (V)		V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	
82		14.87	14.0	81	15.24	20.4	81	15.24	31.6	80	15.63	23.6	
90		12.35	13.1	90	12.35	18.2	90	12.35	27.5	90	12.35	20.7	
100		10.00	12.1	98	10.41	17.4	102	9.61	23.0	98	10.41	19.2	
110		8.26	11.2	110	8.26	15.7	110	8.26	20.8	111	8.12	16.7	
120		6.94	10.4	120	6.94	14.5	120	6.94	18.9	120	6.94	15.8	
128		6.10	10.1	132	5.74	12.5	130	5.92	17.4	130	5.92	14.4	
140	5.10	9.5	150	4.44	11.2	140	5.10	16.7	152	4.33	12.8		



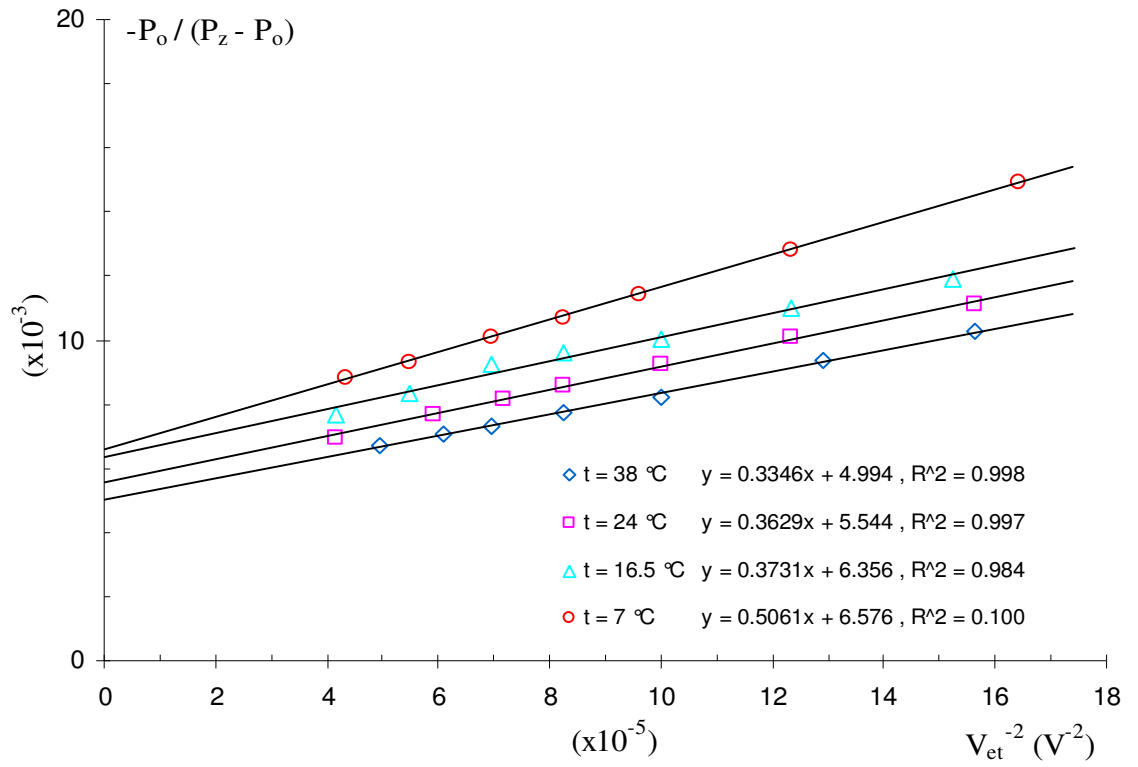
Şekil 4.14. GV'in *N*-Methyl-bis(trifluoroacetamide) çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.



Şekil 4.15. GV'in Octafluorotoluene çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.6. GV serbest kökçesinin HFB çözügen ortamında, $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisi için gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z - P_o)/P_o)^{-1}$ değerleri.

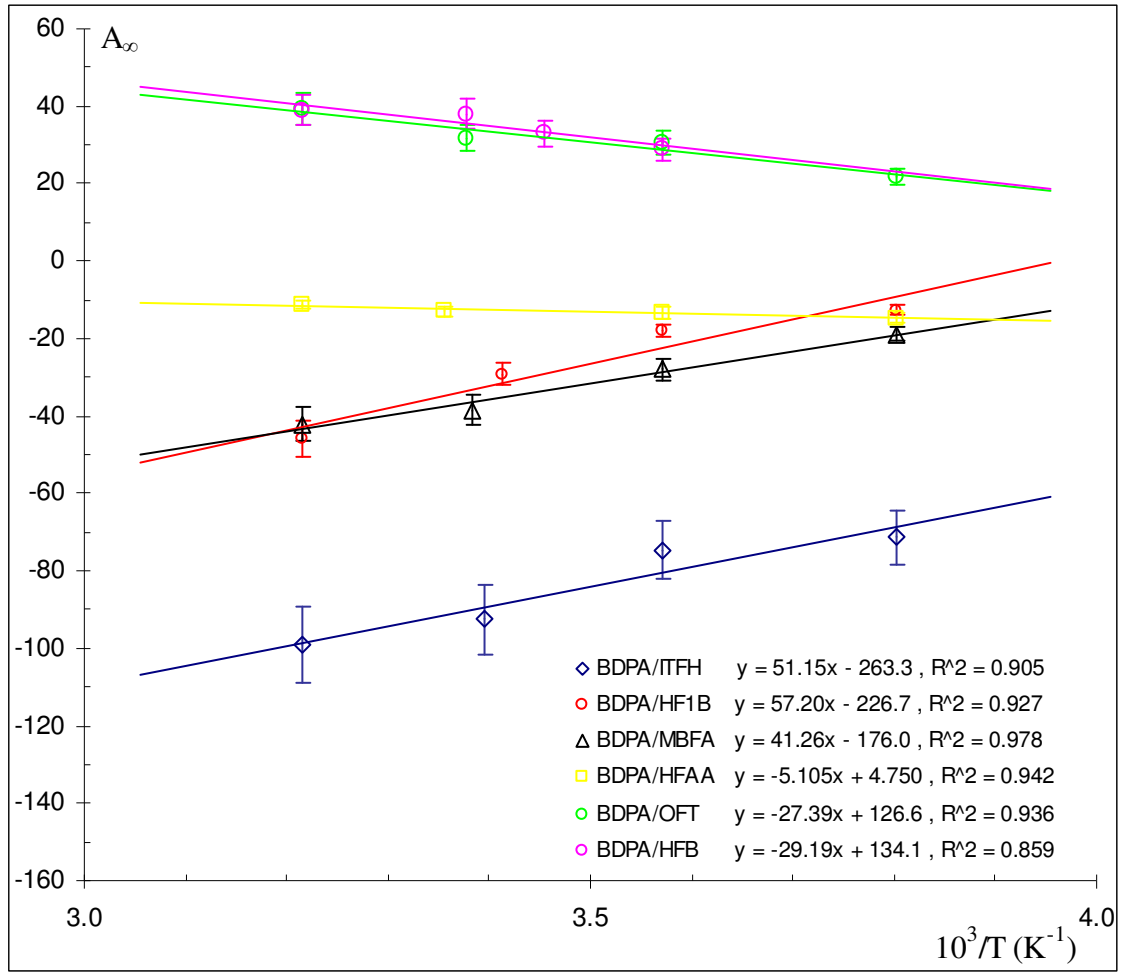
Örn.	Sıc.	t = 38 °C			t = 24 °C			t = 16.5 °C			t = 7 °C		
		V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P _o)/P _o] ⁻¹ (x10 ⁻³)
BDPA / HFB		80	15.63	10.3	80	15.63	11.1	81	15.24	11.9	78	16.44	14.9
		88	12.91	9.4	90	12.35	10.1	90	12.35	11.0	90	12.35	12.8
		100	10.00	8.2	100	10.00	9.3	100	10.00	10.0	102	9.61	11.4
		110	8.26	7.7	110	8.26	8.6	110	8.26	9.6	110	8.26	10.7
		120	6.94	7.3	118	7.18	8.2	120	6.94	9.3	120	6.94	10.1
		128	6.10	7.1	130	5.92	7.7	135	5.49	8.3	135	5.49	9.3
		142	4.96	6.7	155	4.16	7.0	155	4.16	7.7	152	4.33	8.8



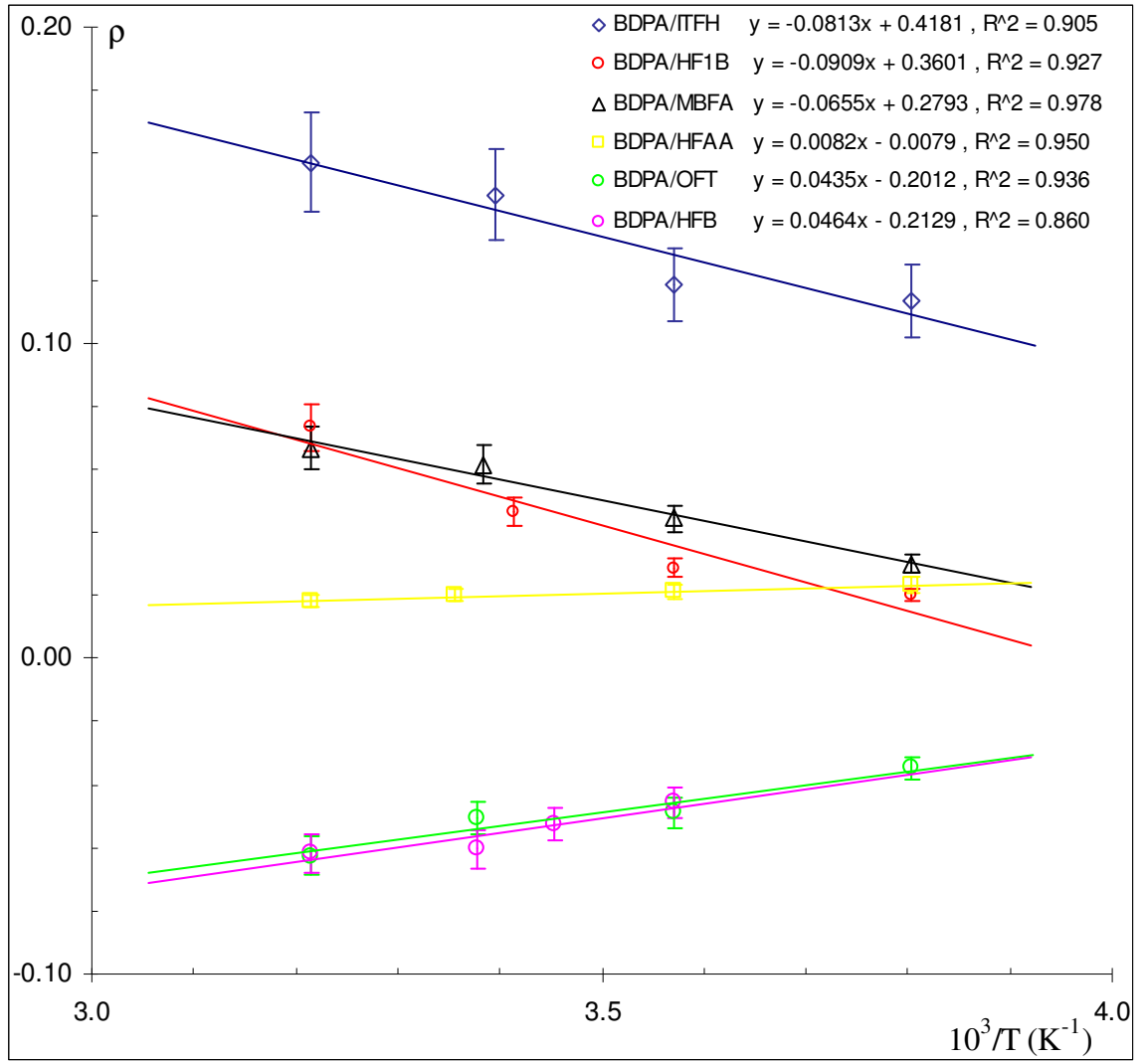
Şekil 4.16. GV 'in Hexafluorobenzene çözügen ortamındaki çözeltisinde farklı sıcaklıklarda A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.7. BDPA serbest kökçesi ile ^{19}F çekirdeği içeren çözgen ortamındaki $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde sıcaklığa bağlı yapılan DNP deneylerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen DNP parametreleri. Burada A_∞ sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü, s doyma faktörü, ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, K skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre ve $S. B.$ sinyal büyümesi anlamlarını taşımaktadırlar.

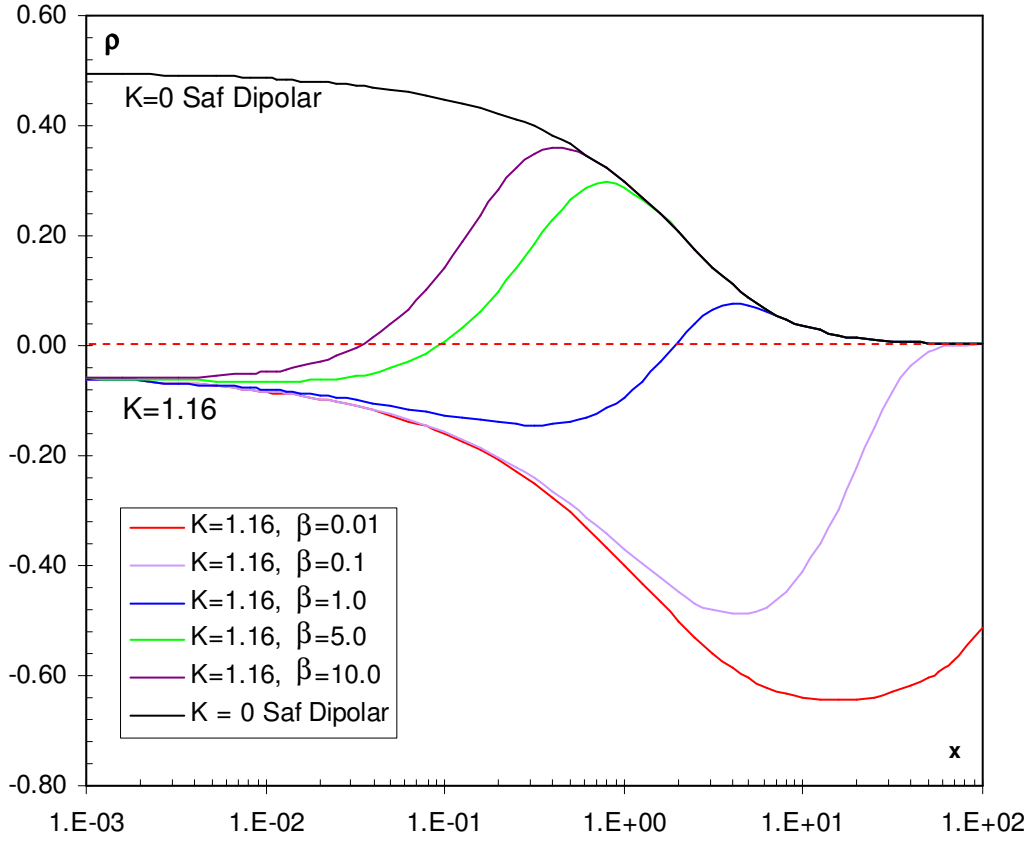
No	Çözgen	t (°C)	A_∞	s	ρ	K
1	1-Iodotridecafluorohexane (ITFH)	38.0	-99.0	0.660	0.157	0.570
		21.5	-92.6	0.663	0.147	
		7.0	-74.6	0.705	0.118	
		-10.0	-71.4	0.693	0.113	
2	2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol (HF1B)	38.0	-46.1	0.707	0.073	0.767
		20.0	-29.2	0.786	0.046	
		7.0	-18.0	0.795	0.029	
		-10	-12.7	0.527	0.020	
3	N-Methyl-bis(trifluoroacetamide) (MBFA)	38.0	-42.0	0.763	0.067	0.784
		22.5	-38.6	0.691	0.061	
		7.0	-27.9	0.670	0.044	
		-10.0	-18.9	0.667	0.030	
4	Hexafluoroacetylacetone (HFAA)	38.0	-11.4	0.784	0.018	0.914
		25.0	-12.8	0.795	0.020	
		7.0	-13.3	0.753	0.021	
		-10.0	-14.7	0.749	0.023	
5	Hexadecafluoroheptane (HDFH)	38.0	0	-	0.000	S. B. Yok
		23.0	0	-	0.000	
		7.0	0	-	0.000	
		-10.0	0	-	0.000	
6	Heptafluorobutyric acid (HFBA)	38.0	0	-	0.000	S. B. Yok
		23.0	0	-	0.000	
		7.0	0	-	0.000	
		-10.0	0	-	0.000	
7	Nonafluoropentanoic acid (NFPA)	38.0	0	-	0.000	S. B. Yok
		23.0	0	-	0.000	
		7.0	0	-	0.000	
		-10.0	0	-	0.000	
8	Octafluorotoluene (OFT)	38.0	39.4	0.760	-0.063	1.161
		23.0	31.9	0.901	-0.051	
		7.0	30.8	0.694	-0.049	
		-10.0	21.9	0.675	-0.035	
9	Hexafluorobenzene (HFB)	38.0	38.9	0.860	-0.062	1.158
		23.0	38.0	0.805	-0.060	
		16.5	33.0	0.759	-0.052	
		7.0	28.8	0.627	-0.046	



Şekil 4.17. BDPA serbest kökçesinin farklı çözüenlerle farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerinden elde edilen A_{∞} değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir. A_{∞} değerlerindeki hata payı % 10'un altındadır ve hata çubukları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.18. BDPA serbest kökçesinin farklı çözen ortamlarında farklı sıcaklıklardaki ρ çekirdek-elektron etkileşme parametre değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir. ρ değerlerindeki hata payı % 10'un altındadır ve hata çubukları ile gösterilmiştir.

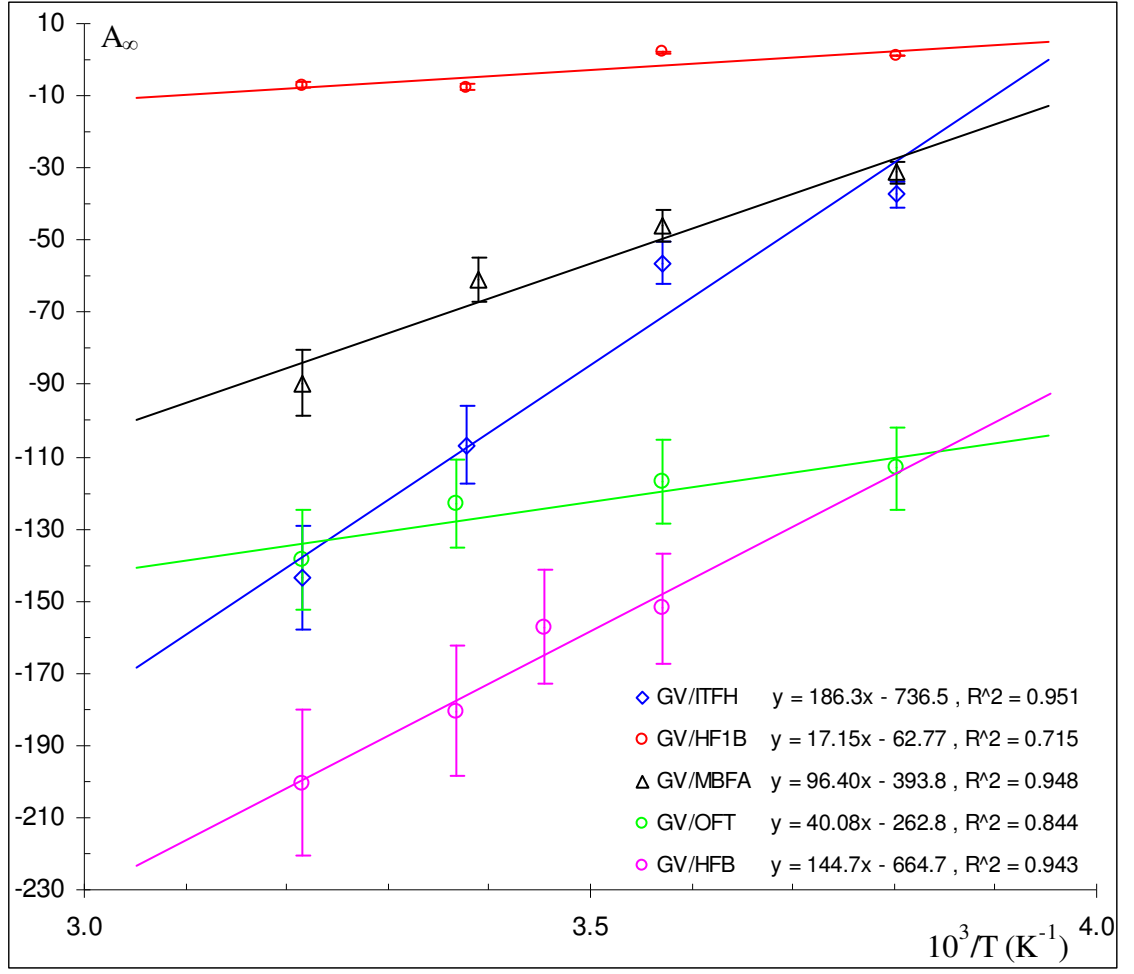


Şekil 4.19. BDPA/OFT ve BDPA/HFB örnekleri için $K \cong 1.16$ elde edilmiştir. Bu K değerine karşılık $x = 10^{-3}$ ile $x = 10^2$ aralığında ρ 'nun değişimi görülmektedir. $K = 0$ eğrisi saf dipolar etkileşmeye karşılık gelmektedir.

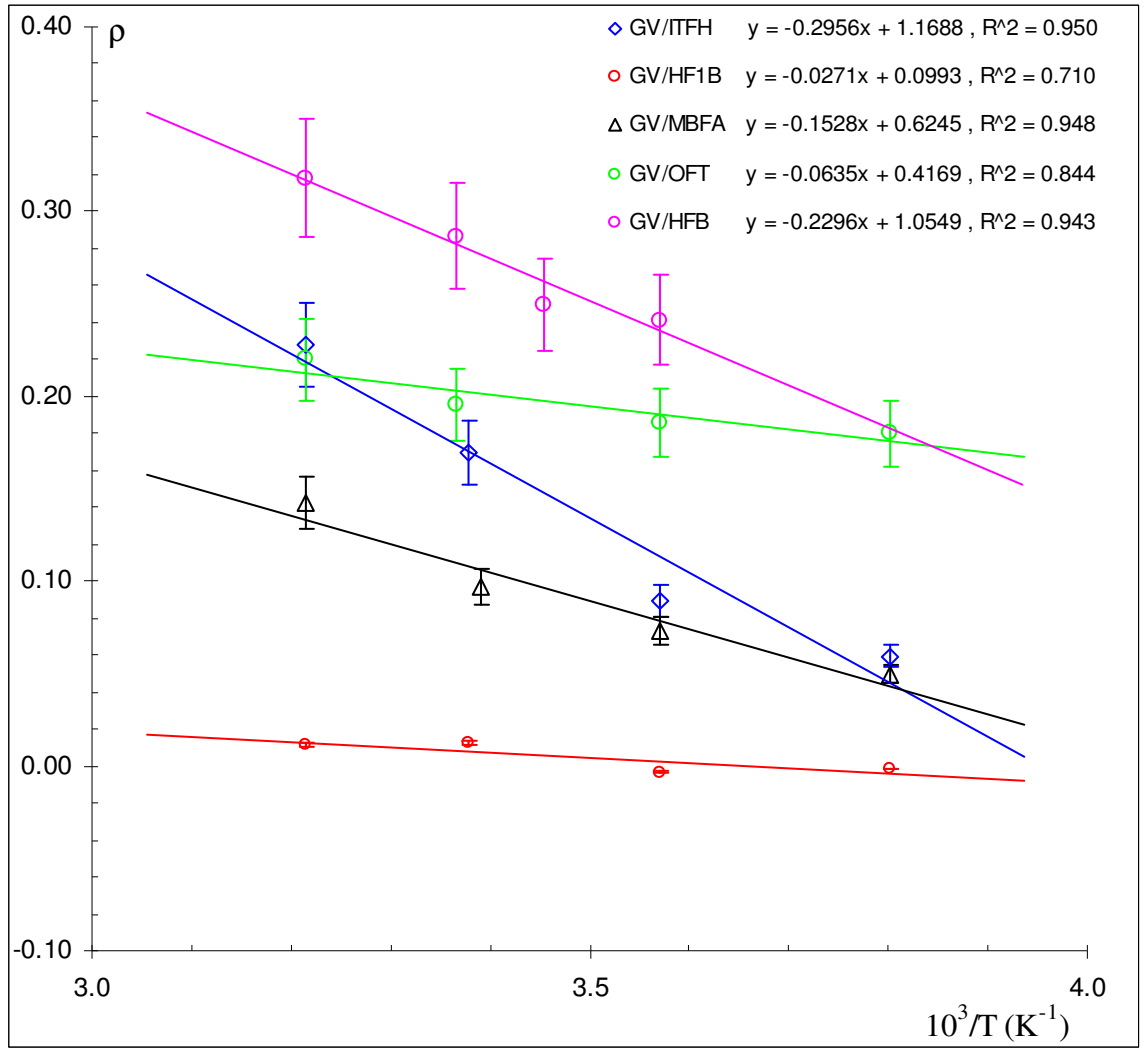
BDPA/OFT ve BDPA/HFB örnekleri için $K \cong 1.16$ elde edilmiştir (Çizelge 4.7). Deneysel ρ değerlerine en uygun $f^{sk}(\omega_s \tau_i)$ fit fonksiyonu aranmıştır. Zayıf alan ve yüksek sıcaklık bölgesi (beyaz spektrum yani $x = \omega_s \tau_i \ll 1$) $x = 10^{-3}$ ile $x = 10^{-2}$ aralığına karşılık gelmektedir. Elde edilen $f^{sk}(\omega_s \tau_i) = f^{sk}(\beta x) = \exp(-\beta x)$ fit fonksiyonları (K için 1.16 sonucu kullanılarak) Eşitlik 2.114'ten $x = 10^{-3}$ ile $x = 10^{-2}$ aralığında hesaplanmıştır. Hesaplanan ρ değerlerinin deneysel ρ değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresinin $x = \omega_s \tau_i$ 'ye göre değişimi $x = 10^{-3}$ ile $x = 10^2$ aralığında hesaplanarak grafiğe dökülmüştür (Şekil 4.19). $x = 10^{-3}$ ile $x = 10^2$ aralığı sadece beyaz spektrum bölgesini değil spektrumun bütünü göstermektedir ve böylece bu eğriler daha yüksek manyetik alan değerlerinde ρ 'nun değişimi için matematiksel bir tahmin öngörmektedir. $K = 0$ eğrisi saf dipolar etkileşmeye karşılık gelmektedir. K değeri arttıkça etkileşmedeki skaler etkileşme payı artmaktadır.

Çizelge 4.8. GV serbest kökçesi ile ^{19}F çekirdeği içeren çözgen ortamındaki $3.00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltilerinde sıcaklığa bağlı yapılan DNP deneylerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen DNP parametreleri. Burada A_{∞} sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü, s doyma faktörü, ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, K skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre ve $S. B.$ sinyal büyümesi anlamlarını taşımaktadırlar.

No	Çözgen	t (°C)	A_{∞}	s	ρ	K
1	1-Iodotridecafluorohexane (ITFH)	38.0	-143.7	0.561	0.228	0.424
		23.0	-106.7	0.536	0.169	
		7.0	-56.2	0.589	0.089	
		-10.0	-37.4	0.657	0.059	
2	2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol (HF1B)	38.0	-6.9	0.783	0.011	0.934
		23.0	-7.7	0.756	0.012	
		7.0	2.0	0.730	-0.003	
		-10.0	1.1	0.558	-0.002	
3	N-Methyl-bis(trifluoro)acetamide (MBFA)	38.0	-89.5	0.712	0.142	0.603
		22.0	-61.0	0.664	0.097	
		7.0	-46.0	0.663	0.073	
		-10.0	-31.3	0.659	0.050	
4	Hexafluoroacetylacetone (HFAA)	38.0	0	-	0.000	S. B. Yok
		25.0	0	-	0.000	
		7.0	0	-	0.000	
		-10.0	0	-	0.000	
5	Hexadecafluoroheptane (HDFH)	38.0	0	-	0.000	S. B. Yok
		23.0	0	-	0.000	
		7.0	0	-	0.000	
		-10.0	0	-	0.000	
6	Heptafluorobutyric acid (HFBA)	38.0	0	-	0.000	S. B. Yok
		23.0	0	-	0.000	
		7.0	0	-	0.000	
		-10.0	0	-	0.000	
7	Nonafluoropentanoic acid (NFPA)	38.0	0	-	0.000	S. B. Yok
		23.0	0	-	0.000	
		7.0	0	-	0.000	
		-10.0	0	-	0.000	
8	Octafluorotoluene (OFT)	38.0	-138.5	0.760	0.220	0.440
		24.0	-123.2	0.725	0.196	
		7.0	-117.1	0.511	0.186	
		-10.0	-113.3	0.690	0.180	
9	Hexafluorobenzene (HFB)	38.0	-200.4	0.745	0.318	0.262
		24.0	-180.5	0.791	0.287	
		16.5	-157.2	0.826	0.250	
		7.0	-152.0	0.748	0.241	



Şekil 4.20. GV serbest kökçesinin farklı çözüngenlerle farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerinden elde edilen A_{∞} değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir. A_{∞} değerlerindeki hata payı % 10'un altındadır ve hata çubukları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.21. GV serbest köçesinin farklı çözen ortamlarında farklı sıcaklıklardaki ρ çekirdek-elektron etkileşme parametre değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir. ρ değerlerindeki hata payı % 10'un altındadır ve hata çubukları ile gösterilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5. 1. EPR Spektrumları

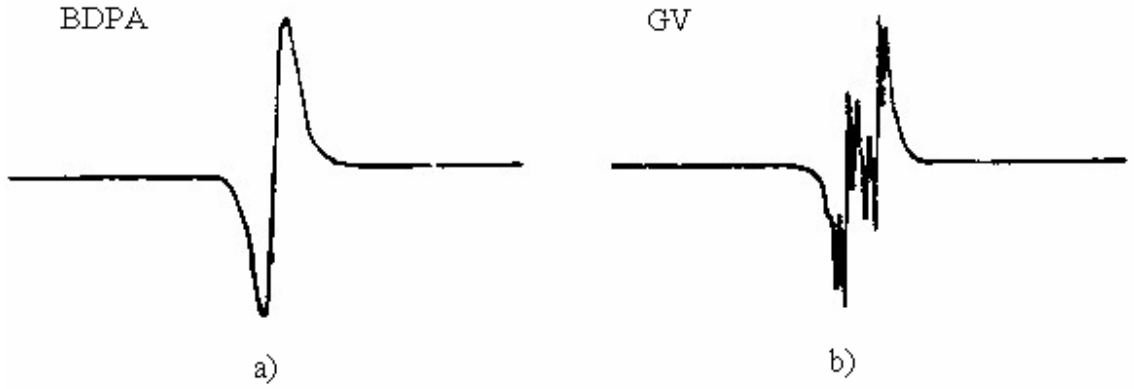
DNP’de doyma deneylerine başlamadan önce çalışılan serbest kökçelerin her biriyle ESR spektrumları elde edilmelidir. ESR spektrumunu elde etmekteki amaç maksimum soğurmanın hangi frekansta gerçekleştiğinin bulunmasıdır. Maksimum soğurmanın gerçekleştiği frekans değeri o radikalle hazırlanan bütün örneklerin doyma deneylerinde kullanılır. Bu çalışmada ^{19}F çekirdeği içeren dokuz farklı çözen molekülü ile ilk önce BDPA ve daha sonra da GV serbest kökçelerinin kullanıldığı örnekler hazırlanmıştır. BDPA serisinden ESR çalışması için; BDPA radikalının 1-Iodotridecafluorohexane çözen ortamındaki $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinde ve GV serisinden ESR çalışması için; GV radikalının Hexafluorobenzene çözen ortamındaki $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinde ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edilmiştir. Şekil 4.2.’de verilen ESR spektrumu BDPA/ITFH örneğine aittir. Şekilden maksimum soğurmanın yaklaşık 45.0 MHz’te gerçekleştiği görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen EPR spektrumlarının her biri, çeşitli Lorentzianların bir birleştirimi olan tek çizgili Gaussian formundadır. Spektrumların tepe bölgeleri geniştir. Doyma deneyleri (BDPA serisi için) tepe bölgesinde kalan 45.0 MHz’lik tek bir ESR frekansında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.’te verilen GV/HFB örneğine ait olan ESR spektrumunda aşırı ince yapı görülmekle beraber spektrum oldukça geniş bir tepe bölgesine sahiptir. Spektrumun tepe bölgesinde kalan 45.0 MHz değeri GV serisi için gerçekleştirilen doyma deneylerinde tercihen kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan manyetik alan (1.53213 mT) ve ESR frekansı (45.0 MHz) beyaz spektrum (zayıf alanda ve yüksek sıcaklıkta) bölgesindedir.

Poindexter ve ark. (1967) BDPA ve GV serbest kökçelerinin Hexafluorobenzene çözen ortamında 10^{-2} M konsantrasyonda hazırladıkları örneklerin ESR spektrumlarını almışlardır (Şekil 5.1.). Görüldüğü gibi, bu konsantrasyondaki BDPA’nın ESR çizgisi dardır ve karşılıklı lineerlik gösterirken, GV’in ESR çizgisi çoklu yapı gösterir. Bu çalışmada elde edilen BDPA/ITFH ESR spektrumu (Şekil 4.2.)

ile Poindexter ve arkadaşlarının (1967) BDPA/HFB için elde ettikleri ESR spektrumu (Şekil 5.1.a.) uyum göstermektedir; her iki spektrumdan da ESR aşırı ince yapının gözlenmediği görülmektedir. Yine Poindexter ve arkadaşlarının (1967) GV/HFB için elde ettikleri spektrumda (Şekil 5.1.b.) ESR aşırı ince yapı olayının gözlenmesini bu çalışmada GV/HFB için elde edilen spektrum (Şekil 4.3.) desteklemektedir.

BDPA aylarca kararlı kalabilir. Ancak en büyük dezavantajı zor çözünmesidir. Galvinoxyl ise neredeyse herhangi bir organik çözen içinde kolayca çözünebilir ve havayla temas olmaksızın aylarca kararlılığını sürdürebilir. Örneklerde çözünmüş Oksijen kaçak faktörü f ve EPR çizgi genişliğini etkileyerek çoğalmayı yani sinyal büyümesini azaltır (Poindexter ve ark. 1967).



Şekil 5.1. 340 mT statik manyetik alan değerinde (10^{-2} M) a) BDPA serbest kökçesinin b) GV serbest kökçesinin ESR spektrumu. Her iki serbest kökçe de C_6F_6 çözeni ile kullanılmıştır. Spektrumlar oda sıcaklığında alınmıştır.

5. 2. Çözgen Etkileri

Paramanyetik çözeltilerde DNP, çözelti içerisindeki molekül çeşitlerinin hareketlerine ve çarpışmalarına kritik olarak bağlıdır. DNP bu nedenle komplekslerin ve kolloidlerin molekül hareketlerinin araştırılmasında kullanışlı bir yoldur.

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 serbest kökçe moleküllerinin yuvarlanma hareketidir. 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 kullanılan çözen moleküllerinden yedisi alifatik ve ikisi de aromatik yapıdadır. Alifatik yapılar hem BDPA hem de GV ile dipolar baskın bir etkileşme gösterirken, aromatik yapılar BDPA ile skaler baskın ve GV ile de dipolar baskın bir etkileşme karakteri sergilemişlerdir.

5. 2. 1. Alifatik Çözen Ortamları

Çizelge 4.7. ve 4.8.'de birden yediye kadar numaralandırılmış çözenler alifatik yapıdadırlar. Bu çözen moleküllerinin alifatik yani zincirli yapıları sırasıyla Şekil 3.9.'dan 3.15.'e kadar verilmiştir.

Çizelge 4.7.'den görüldüğü üzere BDPA'nın bu alifatik yapılarla hazırlanan örneklerinden ilk dört tanesinde tüm A_{∞} değerleri negatiftir. Bu, sinyalin terslenerek büyümesinden kaynaklanmakta ve çekirdek-elektron etkileşmesinde dipolar kısmın baskın olduğunu göstermektedir. A_{∞} ^{19}F çekirdeği için -350 (saf dipolar) ile 700 (saf skaler) arasında değer alır. Çizelge 4.7.'den görüldüğü gibi A_{∞} bu dört çözen için (1-Iodotridecafluoroheksane ortamı için 38 °C'de) -99.0 ile (Hexafluoroaseton çözen ortamında 38 °C için) -11.4 arasında değerler almaktadır. Bu sonuç şu ana kadar ^{19}F çekirdeği ile yapılan çalışmalarda saf dipolar ya da saf skaler etkileşme gözlenemediği gerçeğini desteklemektedir. Yani serbest radikallerin ^{19}F çekirdeği içeren çözen ortamlarındaki örneklerinde serbest kökçenin çiftlenmemiş elektronunun spinleri ile çözenin çekirdek spinleri arasında gözlenen çiftlenmelerde skaler ve dipolar etkileşmeler bir arada meydana gelmektedirler. Yine Çizelge 4.7.'de beş, altı ve yedinci sırada görülen BDPA'nın Hexadecafluoroheptane, Heptafluorobutyric acid ve Nonfluoropentanoic acid çözen ortamlarındaki örnekleri ile dört farklı sıcaklıkta yapılan DNP deneylerinde sinyal büyümesi gözlenememiştir. NMR sinyal büyümesinin

gözlenememesi demek örnekte bulunan serbest kökçenin taşıdığı çiftlenmemiş elektron spinlerinin enerji düzeylerinin uyarılamaması demektir. Bu da özellikle asitli yapılarda örneğin çok düşük basınçta (10^{-4} Pa örnek hazırlanmasında degaze işlemi ile serbest kökçeyi bozan Oksijen atılır) hazırlanması ve çok iyi bir çözünme göstermesi göz önünde bulundurulduğunda söz konusu çözgen ortamların serbest kökçeyi öldürdüğü yorumunun yapılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.8.'den görüldüğü üzere GV'in bu alifatik yapılarla hazırlanan örneklerinden ilk üç tanesinde elde edilen tüm A_{∞} değerleri negatiftir. A_{∞} , bu üç çözgen için (1-Iodotridecafluorohexane ortamı için 38°C 'de) -143.7 ile (2,2,3,4,4,4-Hexafluoro-1-butanol çözgen ortamında 38°C 'de) -6.9 arasında değerler almaktadır. GV/HF1B örneğinde çok zayıf etkileşme görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta (38 ve 23°C 'de) dipolar baskın bir etkileşme karakteri gösterirken düşük sıcaklıkta (7 ve -10°C 'de) skaler baskın bir etkileşme karakteri göstermektedir. Çizelge 4.8.'de dört, beş, altı ve yedinci sırada görülen BDPA'nın Hexafluoroacetylacetone, Hexadecafluoroheptane, Heptafluorobutyric acid ve Nonafluoropentanoic acid çözgen ortamlarındaki örnekleri ile dört farklı sıcaklıkta yapılan DNP deneylerinde NMR sinyal büyümesi gözlenememiştir. Ancak burada tek bir molekülünde 16 tane ^{19}F çekirdeği bulunan ve bu dokuz çözgen içinde en yüksek NMR duyarlılığına sahip Hexadecafluoroheptane çözgen ortamında hem BDPA hem de GV ile hazırlanan örneklerin sinyal büyümesi vermemesi gerçekten ilginç bir sonuçtur. Yine burada da bu çözgen ortamların serbest kökçeyi öldürdüğü yorumu yapılabilir.

5. 2. 2. Aromatik Çözgen Ortamları

Çizelge 4.7. ve 4.8.'de sekiz ve dokuz numaralı çözgenler aromatik yapıdadırlar. Bu çözgen moleküllerinin aromatik yani halkalı yapıları sırasıyla Şekil 3.16. ve 3.17.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7.'den görüldüğü üzere BDPA'nın bu aromatik yapılarla hazırlanan örneklerinde (BDPA/Octafluorotoluene ve Hexafluorobenzene) tüm A_{∞} değerleri pozitifdir. Bu, sinyalin terslenmeden (saf NMR sinyali ile aynı yönlü) büyümesinden

kaynaklanmakta ve çekirdek-elektron etkileşmesinde skaler kısmın baskın olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.7.'den görüldüğü gibi A_{∞} bu iki çözen için 21.9 ile 39.4 arasında değerler almaktadır.

Çizelge 4.8.'den görüldüğü üzere GV'in bu aromatik yapılarla hazırlanan örneklerinde (GV/Octafluorotoluene ve Hexafluorobenzene) tüm A_{∞} değerleri negatiftir. Bu, sinyalin terslenerek (saf NMR sinyali ile zıt yönlü) büyümesinden kaynaklanmakta ve çekirdek-elektron etkileşmesinde dipolar kısmın baskın olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.8.'den görüldüğü gibi A_{∞} bu iki çözen için -113.3 ile 200.4 arasında değerler almaktadır.

Webb ve ark. (1969) Galvinoxyl serbest kökçesinin Hexafluorobenzene çözen ortamında 10^{-2} M konsantrasyonda degaze ederek hazırladıkları örnek ile oda sıcaklığında dört farklı manyetik alanda dinamik nükleer polarizasyon deneyleri yapmışlardır. 7.4 mT için -145, 0.305 T için 7, 0.365 T için 13 ve 0.890 T için 29 NMR sinyal büyüme faktörlerini elde etmişlerdir. Bizim yaptığımız çalışmada Çizelge 4.8.'e bakılacak olursa $3.0 \cdot 10^{-3}$ M'lık GV/HFB örneği için yaklaşıkça oda sıcaklığında 1.53213 mT'lık zayıf manyetik alanda -180.5 sinyal büyümesi elde edilmiştir. Bu iki çalışma bir arada değerlendirildiğinde GV serbest kökçesinin çiftlenmemiş elektronu ile HFB çözeninin ^{19}F çekirdek spini arasında düşük manyetik alanda negatif NMR sinyal büyümesi yani dipolar etkileşme baskın bir durum görülmektedir. Manyetik alan değeri arttıkça dipolar etkileşmenin payı azalıyor ve sıfırdan geçerek skaler etkileşme baskın hale geliyor ve alan değeri daha da arttığında kuvvetli skaler etkileşme gösteriyor yani kuvvetli pozitif sinyal büyümesi gösteriyor.

Etkileşmenin dipolar veya skaler olduğuna karar vermek için, DNP parametrelerinden ρ 'ya veya K 'ya da bakılabilir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , BDPA ya da GV serbest kökçesinde bulunan çiftlenmemiş elektron spinleri ile çözücünün çekirdek spinlerinin çiftlenmesinin şiddeti için bir ölçüdür. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , beyaz spektrum yaklaşımında, saf dipolar etkileşme için, $\rho = 0.5$ elde edilir. Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise $\rho = -1$ bulunur. Flüorlu moleküllerin serbest kökçe içeren çözeltilerinde, ρ bu iki sınır arasında değerler

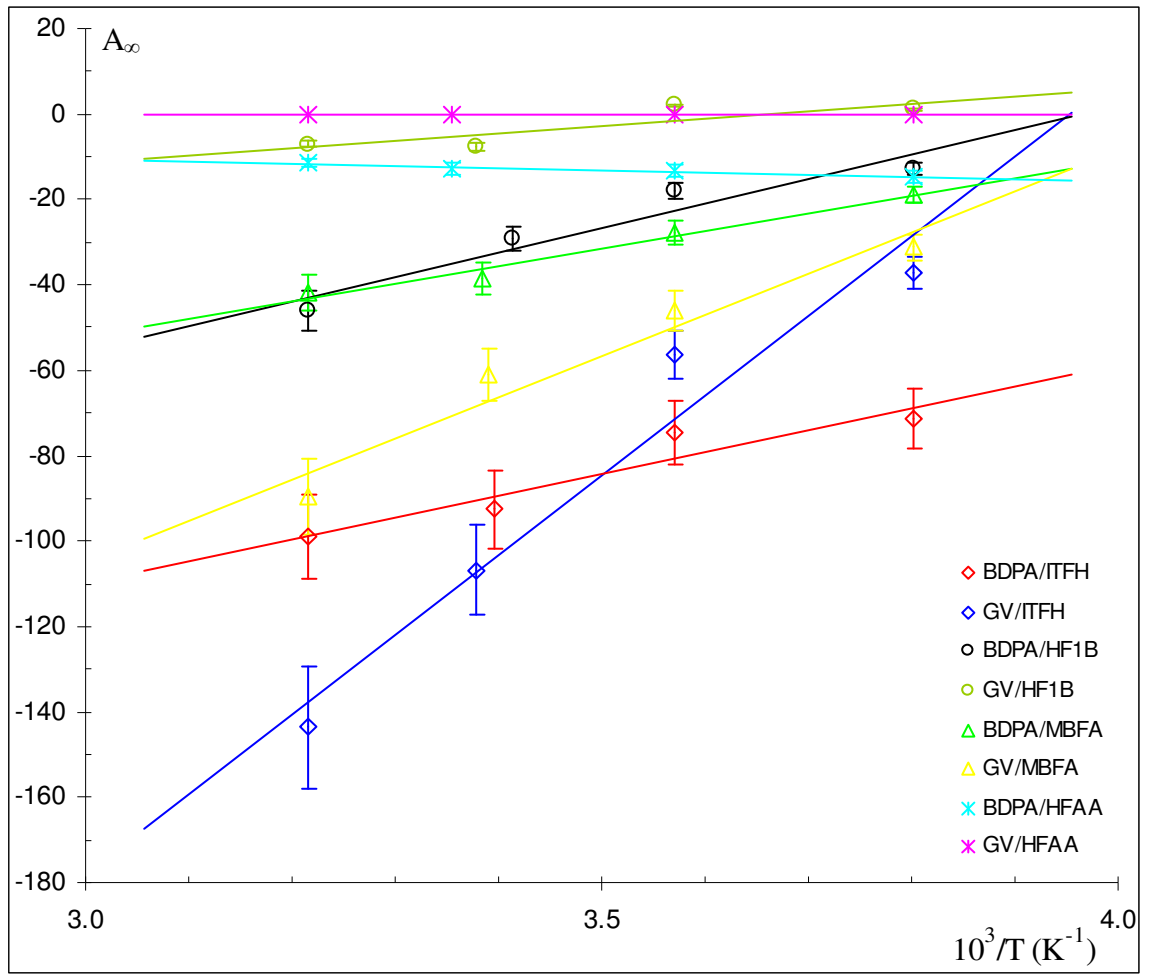
alabilir (Müller-Warmuth and Yalçiner 1970, Poindexter ve ark. 1967, Yalçiner 1974, Müller-Warmuth ve Meisegresch 1983). Elde edilen ρ değerlerinin sınır değerleri olan 0,5 ile -1 arasında çıkması, moleküller arası çiftlenmenin hem dipolar hem de skaler olduğunu; ρ 'nun pozitif olması dipolar etkileşmelerin skaler etkileşmelere baskın olduğunu göstermektedir. BDPA'nın çözen etkisinin görüldüğü Çizelge 4.7.'de ρ , -0.063 ile 0.157 arasında değerler almaktadır. GV'in çözen etkisinin görüldüğü Çizelge 4.8.'de ρ , -0.002 ile 0.318 arasında değerler almaktadır. Bu sonuçları ilgili çizelgelerden bakılacak olursa K parametrelerinin de desteklediği görülebilir. $K = 0$ saf dipolar etkileşmeye karşılık gelmektedir. K değeri arttıkça dipolar etkileşmenin baskınlığında azalma görülür. BDPA serisinde K, dipolar etkileşmenin baskınlığının yüksek olduğu ITFH için 0.570 ile skaler etkileşmenin baskın olduğu OFT için 1.161 değerlerini alırken, GV serisinde ise dipolar etkileşmenin kuvvetli görüldüğü HFB için 0.262 en düşük değerini alırken, dipolar etkileşmenin baskın olmakla beraber şiddetinin en az olduğu HF1B için 0.934 en yüksek değerini alır. Yani daha düşük ρ değerleri daha büyük K parametrelerine dolayısıyla da daha fazla skaler etkileşmeye karşılık gelmektedir.

5. 3. Serbest Kökçe Etkileri

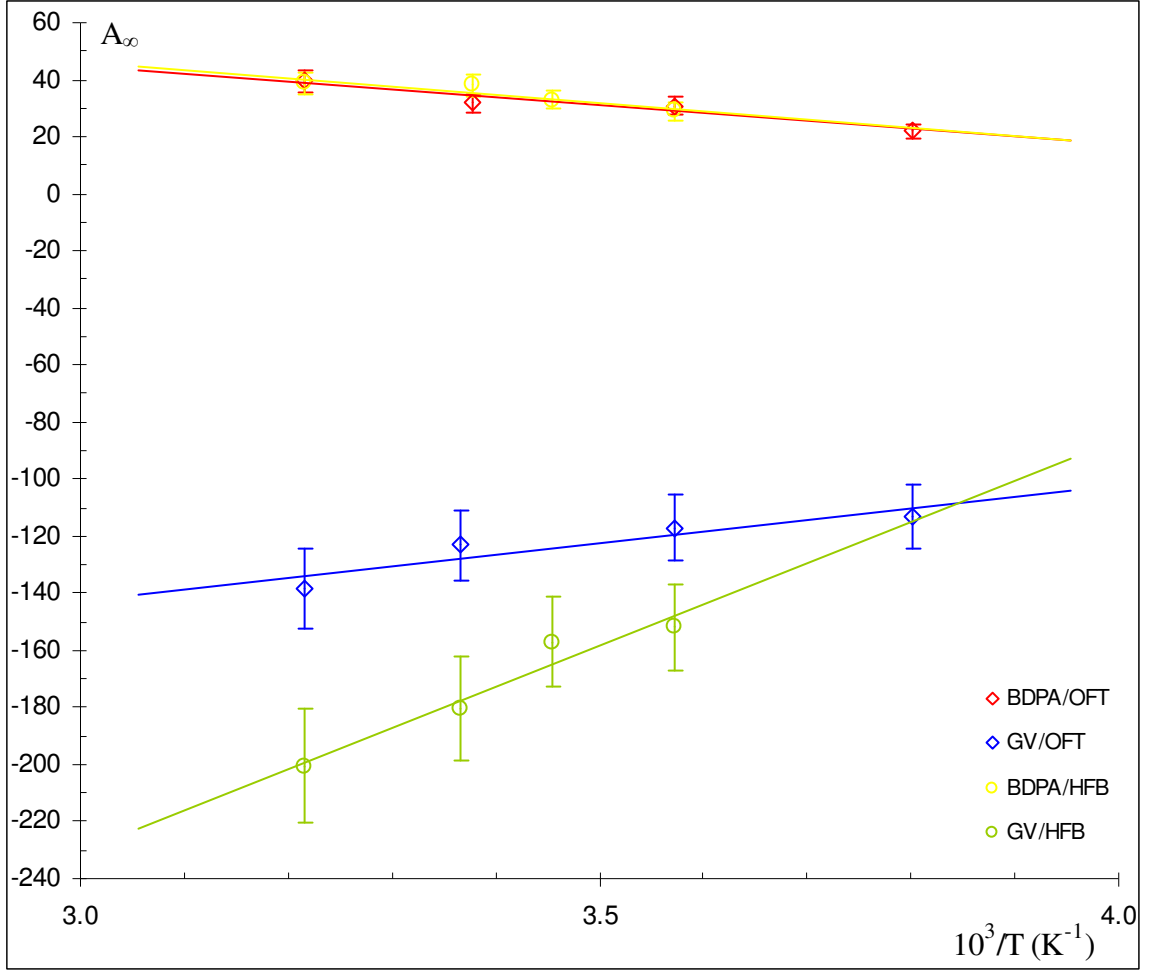
Şekil 5.2.'de BDPA ve GV serbest kökçesi ile yedi farklı alifatik çözen ortamında hazırlanan örneklerin dört farklı sıcaklıkta elde edilen A_∞ değerlerinin $10^3/T$ (K^{-1})'ye göre değişimi verilmiştir. Bu grafikten alifatik çözen ortamlarında BDPA ve GV serbest kökçelerinin etkileri görülmektedir. Söz konusu değişimlerin hangi örneğe ait olduğu grafik üzerinde etiketlerle gösterilmiştir. Hexafluoroacetylacetone BDPA ile dipolar baskın bir etkileşme davranışı gösterirken, GV ile herhangi bir etkileşme göstermeyerek tüm sıcaklıklarda sıfır sinyal büyümesi vermiştir.

Şekil 5.3.'te BDPA ve GV serbest kökçesi ile iki farklı aromatik çözen ortamında (Octafluorotoluene ve Hexafluorobenzene) hazırlanan örneklerin dört farklı sıcaklıkta elde edilen A_∞ değerlerinin $10^3/T$ (K^{-1})'ye göre değişimi verilmiştir. Bu grafikten aromatik çözen ortamlarında BDPA ve GV serbest kökçelerinin etkileri

görülmektedir. Söz konusu değişimlerin hangi örneğe ait olduğu grafik üzerinde etiketlerle gösterilmiştir. Dört farklı sıcaklıkta da BDPA serbest kökçesi Octafluorotoluene ve Hexafluorobenzene çözgen ortamlarında skaler baskın bir etkileşme karakteri gösterirken, GV serbest kökçesi Octafluorotoluene ve Hexafluorobenzene çözgen ortamlarında dipolar baskın bir etkileşme karakteri göstermektedir. Bu durum Şekil 5.3.'ten çok açık bir şekilde görülebilir.



Şekil 5.2. BDPA ve GV serbest kökçelerinin aynı alifatik çözgen ortamlarındaki etkilerinin karşılaştırılması.



Şekil 5.3. BDPA ve GV serbest kökçelerinin aynı aromatik çözen ortamlarındaki etkilerinin karşılaştırılması.

Yalçiner (1974) BDPA serbest kökçesinin Hexafluorobenzene çözen ortamında yaklaşık 10^{-2} M konsantrasyonda hazırladığı örnek ile zayıf manyetik alanda ve farklı sıcaklıklarda DNP deneyleri gerçekleştirmiştir. Yalçiner'in elde ettiği sonuçlar ile bu çalışmada $3.0 \cdot 10^{-3}$ M'lık BDPA/HFB örneğinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Çizelge 5.1.'e bakılacak olursa, iki örneğin konsantrasyon değerlerinin farklı olduğu göz önünde bulundurulduğunda bu çalışmada elde edilen A_∞ ve ρ değerlerinin Yalçiner'in 1974'te elde ettiği sonuçlar ile % 10 hata sınırları içinde oldukça uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.1. BDPA/HFB örneği için Yalçiner (1974) ve Peksöz (2005)'ün sıcaklığa bağlı olarak elde ettikleri A_{∞} ve ρ DNP parametrelerinin karşılaştırılması.

Yalçiner (1974)			Peksöz (2005)		
t (°C)	A_{∞}	ρ	t (°C)	A_{∞}	ρ
63	45.5	-0.071	38	38.9	-0.062
22	43.5	-0.065	23	38.0	-0.060
3	27.4	-0.041	16.5	33.0	-0.052
			7	28.8	-0.046

Nikolous ve ark. (2002) BDPA serbest kökçesinin Hexafluorobenzene çözen ortamında $20(\pm 3)$ mM yani $2 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisini hazırlamışlardır. Örnek bir Oksijen öldürücü (triphenylphosphine) kullanılarak degaze edilmiştir. Deney 5 T'lık bir NMR spektrometresinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. BDPA/HFB örneğinin bu manyetik alan değerinde elde edilen sinyal büyümesinin 8.4 olduğu belirtilmiştir. $3.0 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu BDPA/HFB örneği için 23 °C'de ve 1.53213 mT'da yaptığımız DNP deneylerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen sinyal büyümesi 38.0 dır. Sinyal büyümesinin pozitif değerler alması skaler etkileşmenin baskın olduğu anlamına gelmektedir. Dolayısıyla tarafımızdan düşük manyetik alanda (1.53213 mT) BDPA/HFB için elde edilen 38.0 büyüme faktörü bu örneğin bu alan değerinde skaler etkileşme baskın bir davranış gösterdiği ve yine aynı örnek için Nikolous ve ark. (2002) tarafından yüksek manyetik alanda (5 T) gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen 8.4 değerindeki büyüme faktörü yüksek manyetik alanda da skaler etkileşmenin baskın olarak devam ettiğini göstermektedir. Bununla birlikte, BDPA/HFB örneği için skaler etkileşmenin baskınlığının ağırlığı açısından düşünülecek olursa, düşük manyetik alandan yüksek manyetik alana doğru azalma gösterdiği söylenebilir.

Bu çalışma zayıf manyetik alanda gerçekleştirilmiştir. Aynı örneklerin daha büyük ve farklı manyetik alan değerlerinde DNP deneyleri yapılsaydı, hiç şüphe yok ki çekirdek-elektron etkileşmeleri hakkında çok daha geniş bilgiler edinilebilirdi. Matematiksel modeller önerilerek skaler etkileşmeye yapılan katkılar bulunabilirdi. Dipolar etkileşmeyi ötelenme ve yuvarlanma hareketi modüle ederken, skaler

etkileşmeyi çözen molekölü ile serbest kökçesinin çarpışmaları modüle eder. Dipolar etkileşme tek bir zaman sabiti ile verilirken, skaler etkileşmeye katkı birçok farklı şekilde olduğu için bu katkıların her birinin devam süreleri farklı değerler alabilmektedir. Bir örnekte sözü edilen skaler etkileşme türlerinden biri, ikisi veya daha fazlası görülebilir. Bu durum örnekten örneğe değişebilir. Skaler (değme) çiftlenmesine bu katkıların yüzdesi bulunabilir. Ancak bütün bunların bulunması başta söylendiği üzere öncelikle örneklerin belki de beş farklı manyetik alanda (beş farklı sıcaklık bölgesinde) DNP ölçümlerinin gerçekleştirilmesine bağlıdır. Böylece sadece beyaz spektrum bölgesi değil sürecin tamamı görölmüş olur.

KAYNAKLAR

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

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

ALECCI, M. and DAVID J. LURIE. 1999. Low Field (10 mT) Pulsed Dynamic Nuclear Polarization. Journal of Magnetic Resonance, Volume 138, Issue 2, Pages 313-319.

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. 600 s.

ODINTSOV, B. M. et al. 1998. Molecular Diffusion and DNP Enhancement in Aqueous Char Suspensions. Journal of Magnetic Resonance, Volume 135, Issue 2, Pages 435-443.

BUNYATOVA, E. I. 2004. Free radicals and polarized targets. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 526 p.22-27.

FARRAR, C. T. et al. 2000. High-Frequency Dynamic Nuclear Polarization in the Nuclear Rotating Frame. Journal of Magnetic Resonance, Volume 144, Issue,1. Pages 134-141.

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

GOLDSTEIN, H. 1964. Classical Mechanics, Addison Wesley Publishing Company, Tokyo. p. 132-135.

GRUCKER, D., T. GUIBERTEAU et al. 1995. Dynamic Nuclear Polarization with Nitroxides Dissolved in Biological Fluids. Journal of Magnetic Resonance. Series B106 p. 101-109.

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.

KAZUYUKI TAKEDA, K. T. AND T. TERAOKA. 2001. Dynamic nuclear polarization by photoexcited-triplet electron spins in polycrystalline samples Chemical Physics Letters, Volume 345, Issues 1-2, Pages 166-170.

KRAMER, K. D., W. MÜLLER-WARMUTH, J. SCHINDLER. 1965a. Molecular Motion and Relaxation in Free-Radical Solutions of Benzene, Toluene, and Some Ethers as Studied by Dynamic Nuclear Polarization. J. Chem. Phys., 43 (1):31-43.

KRAMER, K. D., W. MÜLLER-WARMUTH, R. ROTH. 1965b. Zur Molekülbewegung in Flüssigkeiten und Lösungen I (Kern-Elektronen-Doppelresonanz. Viskosität und Dielektrische Relaxation in Äther und Diäthoxyäthan). Z. Naturforschg., 20(11):1391-1400.

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.

KRÜGER, G. J. 1969. Magnetische Relaxation durch Translations diffusion in Flüssigkeiten. *Z. Naturforschg.*, 24a (4): 560-565.

KRÜGER, G. J., W. MÜLLER-WARMUTH, R. STEENWINKEL. 1966. Molecular Motion in Liquids and Solutions. II. Dynamic Nuclear Polarization and Nuclear Magnetic Relaxation in Free Radical Solutions of Toluene. *Z. Naturforschg.*, 21a(8):1224-1229.

KUPROV, I. and P. J. HORE. 2004. Chemically amplified ^{19}F - ^1H nuclear Overhauser effects. *Journal of Magnetic Resonance*, Volume 168, Issue 1, Pages 1-7.

LUO, S. J. and K. L. YAO. 2003. Ab initio studies of ferromagnetic properties of galvinoxyl. *Journal of magnetism and Magnetic Materials* 257. 11-14.

MÜLLER-WARMUTH, W. und E. ÖZTEKİN, R. VILHJALMSSON, A. YALÇINER. 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.

MÜLLER-WARMUTH, W. UND MEISEGRESCH, K. 1983. Molecular Motions and Interactions as studied by Dynamic Nuclear Polarization (DNP) in Free Radical Solutions. *Advances In Magnetic Resonance* 11: 1-45 1983.

MÜLLER-WARMUTH, W. UND YALÇINER, A., 1970. Zwischenmolekulare Spindichteübertragung in Lösungen freier Radikale in Fluorbenzolen, *Ber. Bunsen-Gesellschaft*, 69. Hauptversam., Kurzvotr. p. 946 .

MÜLLER-WARMUTH, W., A. YALÇINER. 1971. Kern-elektronen Doppelresonanzuntersuchungen über Zwischenmolekulare Wechsewirkungen in Lösungen von Freien Radikalen in Substituierten Fluorbenzolen. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Früher Zeitschrift für Elektrochemie), 75 (8): 763-769.

MÜLLER-WARMUTH, W., R. STEENWINKEL, F. NOACK. 1968. Dynamic Nuclear Polarization Experiments on ^{19}F in Solutions and their Interpretation by Puls Model of Molecular Collisions. Z. Naturforschg., 23a (4): 506-513.

MÜLLER-WARMUTH, W., R. STEENWINKEL, F. NOACK. 1968. Erklärung und Anwendung einer schnellen Modulations-Nachweistechnik für die Magnetische Kernresonanzspektroskopie. Z. Naturforschg., 16a (10): 1063-1068.

NIKOLAUS M. L., M. ROSAY, V. WEIS AND R. G. GRIFFIN. 2002. Solution-State Dynamic Nuclear Polarisation at High Magnetic Field. Department of Chemistry and Francis Bitter Magnet Laboratory, Massachusetts Institute of Technology. Cambridge. Jacs Communications.

NOACK, F., G. J. KRUGER, W. MÜLLER-WARMUTH, R. STEENWINKEL. 1967. Stochastische Prozesse in Spinsystemen. Z. Naturforschg., 22 (12): 2102-2108.

OVERHAUSER, A. W. 1953. Paramagnetic Relaxation in Metals. Physical Review. 92(2): 411-415.

PEKSÖZ, A., A. YALÇINER. 2004. Intermolecular Nuclear-Electron Interaction and Scalar Intensities in Several Fluorinated Solvents Containing Free Radical. TFD 22. Ulusal Fizik Kongresi, Poster Bildiri Tam Metin. No. 01-PB31.

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

POINDEXTER, E., H., J. R. STEWART, and P. J. CAPLAN. 1967. Dynamic Polarization of Fluorine Nuclei in Solutions of Selected Free Radicals. The Journal of Chemical Physics. V.47. No.8. p.2862-2873.

ROBERT A. WIND and JAN-HENRIK LARSEN . 1999. ^1H DNP at 1.4 T of Water Doped with a Triarylmethyl-Based Radical. Journal of Magnetic Resonance, Volume 141, Issue 2, Pages 347-354.

SCHILD, H. H. 1990. Easy MR. John Gutenberg University. p. 40.

SHULTZ, D. A. and G. N. TEW. 1994. Electrochemical Oxidation of a Galvinol-Substituted Alkanethiol. Journal of Organic Chemistry 59, p. 6159-6160.

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

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

SUNGUR, R. 1974. p-Benzosemikinon Serbest Radikalinin DNP ile Çekirdek ve Elektron Spin Rölaksasyonunun İncelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniv. 98 s.

TROMMEL, J. 1978. Thesis, Delft University of Technology, Delft, the Netherlands.

WEBB, R. H., N. V. NGHIA and M. R. PEARLMAN.1969. Dynamic Nuclear Polarization: Collision Mechanics in Fluorocarbon Solutions. The Journal of Chemical Physics. V.50. No.10. sayfa 4411.

WIND, R. A. et al. 2000. ^1H Dynamic Nuclear Polarization in Supercritical Ethylene at 1.4 T. Journal of Magnetic Resonance, Volume 143, Issue 1, Pages 233-239.

WIND, R. A., J. H. ARDENKJAER-LARSEN et al. 1999. Prospects of Magnetic Resonance Microscopy Combined with Dynamic Nuclear Polarization. Macromolecular Structure and Dynamics Annual Report. p. 1-4.

WOLBER, J., F. ELLNER et al. 2004. Generating highly polarized nuclear spins in solution using dynamic nuclear polarization. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 526, Issues 1-2, 21 June, Pages 173-181.

YAÇINER, A. 1974. Serbest Radikallerin Substitüe Edilmiş Pentaflüorobenzen Çözeltilerinde Dinamik Çekirdek Polarizasyonu. Doçentlik Tezi. Ankara Üniversitesi Fen-Ed. Fakültesi, Fizik Kürsüsü. 1974. s. 19.

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

YALÇINER, A. 1978. ESR Hyperfine Structure of α - γ -Bisdiphenylene- β -Phenyl Allyl via Overhauser Effect in Weak Magnetic Fields. Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara, A2, 27, p. 1-20.

YALÇINER, A. 1985. Moleküllerarası Dipolar ve Skaler Spin-Spin Çiftlenmeleri için bir Model. TFD 7. Ulusal Fizik Kongresi, 320-329.

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

Doktora çalışması boyunca her türlü konu ve problemde ufuklar açan, bana her zaman bilimsel çalışma aşkı ve heyecanı veren, yetişmemde çok büyük emeği olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Aytaç Yalçiner'e sonsuz teşekkür ederim. Tezimin gelişmesindeki katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Naim Derebaşı ve Sayın Prof. Dr. Necdet Coşkun'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında her türlü desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Akif Çimenoglu'na, bilgisayar ve programlama ile ilgili yardımlarını gördüğüm değerli hocam Sayın Öğr. Gör. Dr. İlker Küçük ve arkadaşlarım Araş. Gör. Kadir Ertürk ve Araş. Gör. M. Cüneyt Hacıismailoğlu'na, deneysel çalışmalarımda bana destek olan Araş. Gör. Handan Engin, Araş. Gör. Hüseyin Ovalıoğlu ve Duygu Aydoğdu'ya, laboratuvar ve çalışma olanakları sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi ve Fizik Bölümü'ne, projeye maddi destek olan U. Ü. Araştırma Fonu'na, her konuda bana destek olan sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Sezer Erdem, Araş. Gör. Özkan Şahin'e ve yakın ilgisini esirgemeyen tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma, her zaman bana destek olan sevgili eşim Zerrin Selvi Peksöz'e ve kızım Zeynep Peksöz'e teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

03.01.1977 tarihinde Erzurum'un İspir ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bursa'nın Kestel ilçesinde tamamladı ve 1995 yılında Bursa Yıldırım Bayazıt Lisesi'nden mezun oldu. 1995 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimine başlayıp, Şubat 2000'de mezun olarak Fizikçi ünvanını aldı. Eylül 2000'de Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini Temmuz 2002'de tamamladı. Eylül 2002'de aynı anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. Aralık 2000'de Fizik Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı görevi sürdürmektedir.