

ASFALTEN – ÇÖZGEN ORTAMLARINDA  
MOLEKÜLLERARASI SPİN-SPİN  
ETKİLEŞMELERİ

**Gökhan KESER**



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASFALTEN – ÇÖZGEN ORTAMLARINDA MOLEKÜLLERARASI SPİN-SPİN  
ETKİLEŞMELERİ

Gökhan KESER

Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2013

**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ ONAYI

Gökhan KESER tarafından hazırlanan “Asfaltın-Çözgen Ortamlarında Moleküllerarası Spin-Spin Etkileşimleri” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman :** Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

**Başkan :** Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ  
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı İmza

**Üye :** Doç. Dr. S. Kemal AKAY  
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı İmza

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Atilla AKPINAR  
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Matematik Anabilim Dalı İmza

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Ali Osman DEMİR**

**Enstitü Müdürü**

.../.../....

**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
  - atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
  - kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
  - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.**

**23/07/2013**

**Gökhan KESER**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ASFALTEN – ÇÖZGEN ORTAMLARINDA MOLEKÜLLERARASI SPİN-SPİN ETKİLEŞMELERİ

**Gökhan KESER**

Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Substitue edilmiş toluene süspansiyonlarında MC800 asfalteneri ile  $^1\text{H}$  protonları arasında dinamik nükleer polarizasyon etkisi, 44,0 MHz'lik bir elektron uyarma frekansında ve oda sıcaklığında incelendi. Asfaltener İnan kaynaklı MC800 sıvı asfaltından elde edildi. Bu teknikte, difüzyona uğrayan çözen molekülündeki çekirdek spinleri ile asfaltener misellerinde bulunan çiftlenmemiş elektron spinleri manyetik olarak etkileşirler. Sinyal büyümesi, etkileşmenin dipolar ve skaler kısmı arasındaki rekabete bağlıdır. Bu etkileşmelerde, tüm süspansiyonlar için dipolar kısım baskındır. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ , toluene, 2-fluorotoluene, 2-nitrotoluene, 2-chlorotoluene, 2-bromotoluene ve 2-iodotoluene ortamları için sırasıyla 0,047, 0,035, 0,028, 0,027, 0,023 ve 0,017 olarak bulundu. Daha yüksek nihai sinyal büyümesine ya da çekirdek-elektron etkileşme parametresine sahip çözenler, asfalteneri daha etkin bir şekilde çözerler. Toluene molekülünde meta pozisyonuna gelen substituentlerin  $\text{F} > \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  sıralamasına göre nihai NMR sinyal büyümelerini değiştirdiği sonucuna varıldı.

MC800 asfaltenerin moleküler yapısının tayinine yönelik IR spektroskopik incelemeleri, Thermo Nicolet FT-IR-6700 spektrometresi ile 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ATR tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. MC800 asfaltenerinin içerdiği fonksiyonel gruplar: 3449  $\text{cm}^{-1}$ 'de N-H soğurma piki, 3100  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H grubu, 2946  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_3$  eğilme titreşimleri, 2926  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_2$  gerilme titreşimleri, 1597  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C gerilme titreşimleri, 1030  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}_2\text{S}=\text{O}$ , 721, 744, 806 ve 856  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik düzlem dışı eğilmeler olarak belirlendi.

MC800 asfaltener partiküllerinin yüzey morfolojileri elektron mikroskopu çalışmaları ile incelendi. Ayrıca sisteme entegre enerji dağılımlı x-ışınları detektörü ile asfaltener parçacıklarının yüzey elemental analizi yapıldı. MC800 asfaltener parçacıkları üzerinde üç ana bileşen belirlendi: O (%50,38), C (%44,32) ve S (%4,60).

**Anahtar Kelimeler:** Dinamik Nükleer Polarizasyon, asfaltener, moleküller arası spin-spin etkileşmesi, çift rezonans

## ABSTRACT

MSc Thesis

Asphaltene Diluent Media Spin-Spin Intermolecular Interactions

**Gökhan KESER**

Uludağ University  
Sciences Institute  
Department of Physics

**Supervisor:** Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

The dynamic nuclear polarization effect between the MC800 asphaltene and the  $^1\text{H}$  protons of some substituted toluene suspensions was investigated at an electron pumping frequency of 44.0 MHz and room temperature. The asphaltenes were extracted from MC800 liquid asphalt originated Iranian. In this technique, the nuclei on diffusing solvent molecules and the free electrons present on the asphaltene micelles interact magnetically. Signal enhancement depends upon competition between the dipolar and the scalar contact part of the interaction. In these interactions, the dipolar part is predominant for all suspensions. The nuclear-electron interaction parameters,  $\rho$ , were found such as 0,047, 0,035, 0,028, 0,027, 0,023 and 0,017 for toluene, 2-fluorotoluene, 2-nitrotoluene, 2-chlorotoluene, 2-bromotoluene and 2-iodotoluene solvent media, respectively. The solvents with higher ultimate signal enhancement or electron-nuclear interaction parameter dissolve asphaltenes more effectively. It was concluded that substituents coming meta position in toluene molecule changes ultimate NMR signal enhancements in order:  $\text{F} > \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ .

FTIR spectroscopic investigations for determining of molecular structure of MC800 asphaltene, were performed in Thermo Nicolet FT-IR-6700 spectrometer over the wave number region of  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  using ATR technique. Functional groups–MC800 asphaltenes include– were determined such as: N–H absorption peak at  $3449\text{ cm}^{-1}$ , O–H group at  $3100\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_3$  bending vibrations at  $2946\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_2$  stretching vibrations at  $2926\text{ cm}^{-1}$ , C=C stretching vibrations at  $1597\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{S}=\text{O}$  at  $1030\text{ cm}^{-1}$ , aromatic out of plane bending at  $721, 744, 806$  and  $856\text{ cm}^{-1}$ .

Surface morphologies of MC800 asphaltene particles were examined by an electron microscopy studies. Besides, surface elemental analysis of asphaltene particles was carried out by an energy dispersive x-rays detector integrated into the system. It was determined three main components on the asphaltene particles: O (%50,38), C (%44,32) ve S (%4,60).

**Key words:** Dynamic Nuclear Polarization, asphaltene, intermolecular spin-spin interaction, double resonance

## TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmam sırasında bilimsel tecrübeleri ile bana yol gösteren, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e teşekkür ederim. NMR Laboratuvarı kurucusu Sayın Prof. Dr. Aytaç YALÇINER'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarım için gerekli olan sıvı asfalt örneklerini veren Kırıkkale Tüpraş Rafinerisi'ne, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'ne 2009/44 numaralı "Türkiye' deki çeşitli petrol kuyularından alınan asfalt ve asfalt örneklerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi" konulu araştırma projesi ile destek veren Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim. NMR araştırma grubu arkadaşlarım Tolga Murat DEMİRİZ'e, Fevkanı YILDIZ'a, Yunus Emre FIRAT'a ve Hasan YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme özellikle sabırla beni destekleyen sevgili annem Sevgi KESER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

23/07/2013  
Gökhan KESER

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	3
2. 1. Manyetik Rezonans.....	3
2. 2. Rezonans Koşulu.....	6
2. 3. Çekirdek Mıknatıslanması.....	11
2. 4. Çekirdek Manyetik Durulması.....	13
2. 4. 1. Enerjinin Soğurulması ve Spin-Örgü Durulması.....	13
2. 4. 2. Spin-Spin Durulması.....	17
2. 4. 3. Sıvılarda ve Katılarda Durulma Zamanları.....	19
2. 5. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP).....	20
2. 6. Sıvılarda DNP.....	22
2. 6. 1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme).....	24
2. 6. 2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi).....	29
2. 6. 3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler.....	32
2. 6. 3. 1. Doyma faktörü.....	32
2. 6. 3. 2. Kaçak faktörü.....	32
2. 6. 3. 3. Farklı çiftlenmeler.....	33
2. 6. 3. 4. Spektrum Yoğunluk Fonksiyonu.....	33
2. 6. 4. Çekirdek-Elektron Çiftlenme Parametresi.....	34
2. 6. 5. Moleküller Arası Etkileşmeler.....	37
2. 6. 5. 1. Dipolar Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları.....	38
2. 6. 5. 2. Skaler Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları.....	40
2. 7. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi.....	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3. 1. Asfalt ve Asfaltların Yapısı.....	45
3. 2. Asfaltın Süspansiyonlarında DNP.....	47
3. 3. Asfalttan Asfaltın Eldesi.....	48
3. 4. Örneklerin Hazırlanması.....	50
3. 5. Vakum Sistemi.....	51
3. 6. Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi.....	52
3. 7. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi.....	53
3. 8. Sinyal Alma Tekniği.....	58
3.8.1. Çift Rezonans NMR Sinyalinin ( $P_z$ ) Çizdirilmesi.....	58
3.8.2. Saf NMR Sinyalinin ( $P_0$ ) Çizdirilmesi.....	59
3. 9. NMR Duyarlılığı Hesabı.....	60
4. BULGULAR.....	62
4.1. DNP Parametrelerinin Hesabı.....	62



4.2. ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (ESR ya da EPR Spektrumu).....	63
4.3. $A_{\infty}$ ve $U_{\infty}$ Parametrelerinin Elde Edilmesi Parametrelerinin Elde Edilmesi	67
4.3.1 Toluene Çözgen Ortamı .....	68
4.3.2 2-Fluorotoluene Çözgen Ortamı .....	72
4.3.3 2-Nitrotoluene Çözgen Ortamı.....	75
4.3.4 2-Chlorotoluene Çözgen Ortamı .....	79
4.3.5 2-Bromotoluene Çözgen Ortamı .....	82
4.3.6 2-Iodotoluene Çözgen Ortamı.....	85
4.3.7. Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametreleri.....	88
4.3.8. MC800 Asfaltininin FT-IR Spektroskopi Ölçümleri .....	89
4.3.9. Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Analizleri .....	91
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....	96
5.1. Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametreleri .....	96
5.2. FTIR Spektrumu .....	97
5.3. Asfaltin Parçacıklarının Yüzey Görüntüleri ve Kimyasal Bileşenleri .....	98
KAYNAKLAR .....	99
ÖZGEÇMİŞ .....	103

## SİMGELER DİZİNİ

<b>M</b>	: Miknatıslanma vektörü
$\gamma$	: Jiromanyetik oran
<b>I</b>	: Çekirdek spin açısai momentum vektörü
<b>h</b>	: Planck sabiti
<b>H</b>	: Manyetik alan vektörü
$\mu$	: Manyetik moment vektörü
<b>k</b>	: z yönündeki birim vektör
$\nu$	: Frekans
$m_l$	: Manyetik kuantum sayısı
$\Delta E$	: İki enerji düzeyi arasındaki fark ( $\Delta E = E_2 - E_1$ )
<b>E</b>	: Enerji
$ \alpha\rangle,  \beta\rangle$	: Belirli bir enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu
$\omega$	: Açısai frekans
$N_{m_l}$	: Spin sayısı
<b>k</b>	: Boltzmann sabiti
<b>T</b>	: Sıcaklık
$\chi$	: Manyetik alınganlık (süseptibilite)
$W_{\alpha\beta}$	: $\alpha$ düzeyindeki bir spinin birim zamanda $\beta$ düzeyine geçme olasılığı
$W_{\beta\alpha}$	: $\beta$ düzeyindeki bir spinin birim zamanda $\alpha$ düzeyine geçme olasılığı
$N_\alpha, N_\beta$	: Enerji düzeylerinin nüfusları
$\chi'$	: Dağılma (dispersiyon) alınganlığı
$\chi''$	: Soğurma alınganlığı
<b>Z</b>	: Empedans
<b>Q</b>	: Kalite çarpanı
$\bar{P}$	: Ortalama güç
$\tau_e$	: Kimyasal yer değıştirme zaman sabiti
<b>A</b>	: 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
<b>r</b>	: Spinleri birleştiren yer vektörü
$\tau_t$	: Örnek içindeki moleküllerin ötelenme ilgi süresi
$\tau^{sk}$	: Skaler değıme çiftlenmesinin devam süresini gösteren bir ilgi zamanı
<b>d</b>	: Etkileşen spinlerin en yakın yaklaşma mesafesi
$\beta$	: Bağıl ilgi zamanı
$v(t)$	: Puls şekil fonksiyonu
$\langle r^2 \rangle$	: Bir difüzyon adımında spinleri taşıyan moleküllerin ortalama kayması
<b>D</b>	: Radikal ve çözgen moleküllerinin ortalama difüzyon katsayısı
<b>L</b>	: İndüktans
$\eta$	: Viskozite katsayısı
$\mathcal{H}$	: Etkileşme hamiltoniyeni
<b>S</b>	: Elektron spin açısai momentum vektörü
$J(\omega)$	: Spektrum yoğunluk fonksiyonu

$G(\tau)$	: Otokorelasyon fonksiyonu
$w_i$	: Geçiş olasılıkları
$\tau_c$	: Korelasyon zamanı
$P_o, P_z$	: Çekirdek spinleri için sırasıyla ısı denge ve dinamik polarizasyonlar
$\Pi_o, \Pi_z$	: Serbest elektronlar için sırasıyla ısı denge ve dinamik polarizasyonlar
$s$	: Doyma faktörü
$f$	: Kaçak faktörü
$T_{10}$	: Saf çözügenin spin-örgü durulma zamanı
$T'_1$	: Çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanı
$\rho$	: 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
$A_\infty$	: Sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü

## KISALTMALAR

DNP	: Dinamik Nükleer Polarizasyon
ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
RF	: Radyo Frekans
MD	: Mikro Dalga
SNR	: Sinyal Gürültü Oranı
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji Açılımlı X-ışını Spektrometresi
MRI	: Manyetik Rezonans Görüntüleme

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	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.....	5
Şekil 2.2.	Manyetik momentlerin a) Dış manyetik alan yokken gelişigüzel dağılımı, b) Dış alanın etkisinde alan yönünde net bir yönelme kazanırlar .....	7
Şekil 2.3.	Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.....	8
Şekil 2.4.	$I = 1/2$ olan çekirdekler için enerji düzeyleri ( $\gamma_1 > 0, E_2 > E_1$ 'dir. $ \alpha\rangle$ ve $ \beta\rangle$ mümkün durumların spin kettleridir).....	9
Şekil 2.5.	a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi, b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum .....	9
Şekil 2.6.	Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma .....	17
Şekil 2.7.	$M_z$ düşey mıknatıslanmasının kurulması.....	18
Şekil 2.8.	$M_{xy}$ mıknatıslanmasının zamana göre değişimi. z-yönünde uygulanan manyetik alan örneğin $M_0$ mıknatıslanma değerine gelmesini sağlar. Hemen ardından uygulanan $90^\circ$ -RF atması mıknatıslanma vektörünü xy-düzlemine yatırır ve bu düzlemde bulunan bir algılayıcı bobin mıknatıslanma vektörünün değişimini ölçer. Bu nedenle $t=0$ 'da algılayıcı bobinin okuduğu ilk değer $M_0$ olacaktır .....	19
Şekil 2.9.	İki spin sistemi için enerji düzey diyagramı ve geçişler .....	27
Şekil 2.10.	Spektrum yoğunluk fonksiyonu $J$ 'nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi $\rho$ 'nun elektron spin rezonans frekansı $\omega$ ya da sıcaklığın tersi $1/T$ 'ye bağlı davranışı .....	34
Şekil 3.1.	Petrol üretim boru hattındaki asfaltın depozisyonu.....	45
Şekil 3.2.	Asfaltın moleküllerinin yapısı .....	47
Şekil 3.3.	Asfalt süzdürme işlemi.....	49
Şekil 3.4.	Süzdürme işleminden sonra kurutulan filtre kağıtları .....	49
Şekil 3.5.	Cam kabın darası .....	50
Şekil 3.6.	Asfaltın miktarı ölçümü.....	50
Şekil 3.7.	Vakum sistemine bağlanmış iki adet örnek tüp .....	51
Şekil 3.8.	Vakum sistemi şeması.....	52
Şekil 3.9.	Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi .....	55
Şekil 3.10.	Örneğin konulduğu bobin sistemi .....	56
Şekil 3.11.	a) Rezonans eğrisi (v modu), b) Rezonans eğrisinin türevi .....	57
Şekil 3.12.	Spektrometreden elde edilmiş olan $P_z$ sinyali .....	59
Şekil 3.13.	Spektrometreden elde edilmiş olan $P_0$ sinyali .....	59
Şekil 4.1.	ESR örneğinin hazırlanması aşamasındaki laboratuvar çalışmaları ve ESR ölçümlerinden görüntüler .....	64
Şekil 4.2.	MC800 Asfaltın/Toluene için yapılan ESR çalışmasından elde edilen ESR spektrumu .....	66
Şekil 4.3.	MC-800 Asfaltının 2-Chlorotoluene çözücü ortamında $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonlu örneğine ait $P_0$ NMR sinyalleri .....	68
Şekil 4.4.	MC-800 Asfaltının 2-Chlorotoluene çözücü ortamında $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonlu örneğine ait $P_z$ NMR sinyalleri .....	68
Şekil 4.5.	MC-800 Asfaltının Toluene ortamındaki süspansiyonlarında $A_\infty$ 'un elde edilmesi.....	71

Şekil 4.6.	MC-800 Asfaltininin Toluene çözen ortamındaki süspansiyonlarında $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi .....	71
Şekil 4.7.	MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde $A_{\infty}$ 'un elde edilmesi.....	74
Şekil 4.8.	MC-800 Asfaltinin 2-Fluorotoluene çözen ortamındaki süspansiyonlarında $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi.....	75
Şekil 4.9.	MC-800 Asfaltininin 2-Nitrotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde $A_{\infty}$ 'un elde edilmesi.....	78
Şekil 4.10.	MC-800 Asfaltinin 2-Nitrotoluene çözen ortamındaki süspansiyonlarında $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi.....	78
Şekil 4.11.	MC-800 Asfaltininin 2-Chlorotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde $A_{\infty}$ 'un elde edilmesi.....	81
Şekil 4.12.	MC-800 asfaltinin 2-Chlorotoluene çözen ortamındaki süspansiyonlarında $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi.....	81
Şekil 4.13.	MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde $A_{\infty}$ 'un elde edilmesi.....	84
Şekil 4.14.	MC-800 asfaltinin 2-Bromotoluene çözen ortamındaki süspansiyonlarında $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi.....	84
Şekil 4.15.	MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde $A_{\infty}$ 'un elde edilmesi .....	87
Şekil 4.16.	MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözen ortamındaki süspansiyonlarında elde $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi .....	87
Şekil 4.17.	Ölçümlerin yapıldığı Thermonicolet FT-IR-6700 spektrometresi .....	89
Şekil 4.18.	FT-IR ölçümüne hazırlık a) Asfaltin partikülleri örnek gözüne yerleştirildi b) Cihazın aparatı ile sıkıştırılarak ölçüme hazır hale getirildi .....	89
Şekil 4.19.	MC800 Asfaltininin FT-IR spektrumu .....	90
Şekil 4.20.	MC800 asfaltininin 1000 büyütmede alınan SEM resmi .....	91
Şekil 4.21.	MC800 asfaltininin başka bir partikülünden 1000 büyütmede alınan SEM resmi.....	92
Şekil 4.22.	MC800 asfaltininin 3000 büyütmede alınan SEM resmi .....	92
Şekil 4.23.	MC800 asfaltininin başka bir partikülünden 3000 büyütmede alınan SEM resmi.....	93
Şekil 4.24.	MC800 asfaltininin 5000 büyütmede alınan SEM resmi .....	93
Şekil 4.25.	MC800 asfaltininin başka bir partikülünden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.....	94
Şekil 4.26.	MC800 asfaltininin başka bir partikülünden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.....	94
Şekil 4.27.	MC800 asfaltininin EDX grafiği .....	95
Şekil 5.1.	Sonsuz Konsantrasyon için Sinyal Büyüme Faktörünün Çözen Ortamların NMR Duyarlılığına Göre Değişimi .....	96

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1.	MRG çalışmalarında kullanılabilir elementler.....	4
Çizelge 2.2.	İki spin sistemi için Şekil 2.9’da verilen enerji düzey diyagramındaki Overhauser etkisinin (OE) açıklamasına ilişkin veriler.....	27
Çizelge 3.1.	Bu çalışmada kullanılan çözümlerin bazı karakteristik değerleri.....	61
Çizelge 4.1.	MC-800 Asfaltininin Toluene çözümler ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR’den önce ve dört kez de ESR’den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz $P_0$ saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	69
Çizelge 4.2.	MC-800 Asfaltininin Toluene çözümler ortamında, $1,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	69
Çizelge 4.3.	MC-800 Asfaltininin Toluene çözümler ortamında, $3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	70
Çizelge 4.4.	MC-800 Asfaltininin Toluene çözümler ortamında, $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	70
Çizelge 4.5.	MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene çözümler ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR’den önce ve dört kez de ESR’den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz $P_0$ saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	72
Çizelge 4.6.	MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene çözümler ortamında, $1,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	73
Çizelge 4.7.	MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene çözümler ortamında, $3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	73
Çizelge 4.8.	MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene çözümler ortamında, $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	74
Çizelge 4.9.	MC-800 Asfaltininin 2- Nitrotoluene çözümler ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR’den önce ve dört kez de ESR’den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz $P_0$ saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	76
Çizelge 4.10.	MC-800 Asfaltininin 2- Nitrotoluene çözümler ortamında, $1,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	76
Çizelge 4.11.	MC-800 Asfaltininin 2- Nitrotoluene çözümler ortamında, $3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	77
Çizelge 4.12.	MC-800 Asfaltininin 2- Nitrotoluene çözümler ortamında, $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	77

Çizelge 4.13.	MC-800 Asfaltininin 2-Chlorotoluene çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz $P_0$ saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	79
Çizelge 4.14.	MC-800 Asfaltininin 2-Chlorotoluene çözen ortamında, $1,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	79
Çizelge 4.15.	MC-800 Asfaltininin 2-Chlorotoluene çözen ortamında, $3,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	80
Çizelge 4.16.	MC-800 Asfaltininin 2-Chlorotoluene çözen ortamında, $6,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	80
Çizelge 4.17.	MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz $P_0$ saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	82
Çizelge 4.18.	MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene çözen ortamında, $1,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	82
Çizelge 4.19.	MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene çözen ortamında, $3,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	83
Çizelge 4.20.	MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene çözen ortamında, $6,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	83
Çizelge 4.21.	MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz $P_0$ saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	85
Çizelge 4.22.	MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözen ortamında, $1,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	85
Çizelge 4.23.	MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözen ortamında, $3,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	86
Çizelge 4.24.	MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözen ortamında, $6,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	86
Çizelge 4.25.	MC-800 sıvı asfaltından elde edilen asfaltinin çeşitli çözenler ile süspansiyonlarının DNP parametreleri .....	88
Çizelge 4.26.	FT-IR spektrum bantları.....	90
Çizelge 4.27.	MC800 asfaltin partiküllerininin yüzey kimyasal bileşenleri .....	95



## 1. GİRİŞ

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 incelemesi, çekirdek manyetik çiftlenmeleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir.

Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP) hem manyetik çekirdek hem de çiftlenmemiş elektron içeren örneklere uygulanabilir. Dinamik nükleer polarizasyon çekirdeğe elektron spin polarizasyonunu transfer ederek Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) sinyallerinin büyütüldüğü bir yöntemdir. Başka bir deyişle, DNP paramanyetik spin içeren örneklerdeki çekirdeğin kutuplanmasını arttıran bir çift-rezonans tekniğidir. İlk defa katı maddeler için Overhauser (1953) tarafından önerilen DNP tekniği, parçacık fiziğinin polarize hedefleri, NMR duyarlığında büyük artış, katılarda spin termodinamikleri, oksimetri, biyotıp gibi geniş alanlarda önemli problemlere uygulama bulması açısından, modern bilimin etkili bir metodu haline gelmektedir.

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.

Ham petrol farklı kimyasal yapıya ve moleküler ağırlığa sahip çok çeşitli maddeler içerir. Ham petrolün bileşimi, kaynağına bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik gösterir. Kullanıma hazır amaçlar için ham petrol, petrol yağları, asfaltenler ve reçineler olmak üzere üç büyük bileşen ile temsil edilebilir. Petrol yağları, orta derecede moleküler ağırlığa sahip doymuş hidrokarbonlar ve aromatiklerin karışımıdır. Asfaltenler, n-pentane ya da n-heptane gibi aşırı düz alkanlarda çözünemeyen ama oda sıcaklığında benzene ve toluene gibi çözünen ortamlarda çözünebilen ham petrol bileşenlerini temsil

eder. Reçineler, sıvı propane çözüneninde çözünemeyen ama ortam koşullarında n-pentane çözüneninde çözünebilir ham petrol bileşenleridirler. Reçineler genellikle silisyum ve alüminyum gibi yüzey-aktif materyallerin yüzeyine kuvvetlice tutunurlar (Whu ve ark. 1998).

Asfaltın kimyasal yapısı ve fizikokimyasal özellikleri henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Bununla birlikte, NMR ve infrared-spektroskopisi verileri, asfaltın moleküllerinin akil yan zincirlere ve N, O, S, Ni gibi farklı atomlara sahip çok çekirdekli yoğun aromatik halkalar içerdiğini göstermiştir (Speight, 1991). Diğer deneysel veriler, asfaltın moleküllerinin çoğu çözünen ortamında çok küçük konsantrasyonlarda bile bir araya gelerek topaklandığını ortaya koymuştur (Anderson and Speight 1993; Speight, 1994). Asfaltın birlikteliği, hidrojen bağı ya da yük-transferi kompleksleri oluşumu nedeniyle olabilir.

Asfaltın çökmesi, ham petrolü rafine etmede ve üretimde uzun yıllar boyunca devam eden bir problemdir. Verimli petrol üretimi için, petrol depoları ve taşıma boru hatları tıkanmasın diye, oldukça yüksek viskoziteli asfaltın çökmesini engellemek gereklidir. Asfaltın çökmesini engellemek için, sıcaklığın, basıncın, sıvı-faz bileşiminin bir fonksiyonu olarak petrol kaynaklı çözünen ortamlarda asfaltın çözünebilirliğini bilmek son derece faydalıdır.

Bu çalışmanın amacı, Kırıkkale Tüpraş petrol rafinerisinden sağlanan İran kaynaklı MC-800 sıvı asfaltından elde edilen asfaltın, üç farklı konsantrasyonda, toluene, 2-fluorotoluene, 2-nitrotoluene 2-chlorotoluene, 2-bromotoluene ve 2-iodotoluene çözünen ortamlarda hazırlanan süspansiyonlarında, çözünen proton spinlerinin asfaltın serbest radikalleri ile zayıf manyetik alanda etkileşmelerinin DNP açısından incelenmesidir. DNP parametreleri hangi çözünen asfaltı daha iyi çözdüğü hakkında bilgi vermektedir. Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen sonuçlar petrol üretiminde önemli bir sorun olan asfaltın çökmesininin çözümüne yönelik bilgiler sağlayacaktır. Ayrıca, infrared spektroskopisi, elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı x-ışınları deteksiyonu gibi yöntemlerle MC800 asfaltının karakterizasyonu yapıldı.

## 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 açıl momentumlara birer manyetik moment karşı gelir.

Bütün atom çekirdekleri protonlar ve nötronlardan oluşmuştur. Protonlar, pozitif yüklü parçacıklardır. Oysa nötronlar yaklaşık olarak protonlarla aynı kütleye 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 açıl 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 bakılabilmesinin sebepleri şöyle sıralanabilir: (1) Protonun bir elektrik yüküne sahip olması ve (2) Protonun kendi eksenini etrafında dönmesi ile yaptığı spin adı verilen hareketi. Elektrikle yüklü hareket eden maddeyi bir manyetik alan sarar ve hareket bir spin hareketi olduğunda madde bir manyetik dipol olarak ifade edilir. Kısaca proton bir manyetik dipol olmaktadır. Böylece protonun manyetik alanı, kuzey ve güney kutuplu küçük bir çubuk mıknatısa benzer biçimde bir konfigürasyona sahip olacaktır.

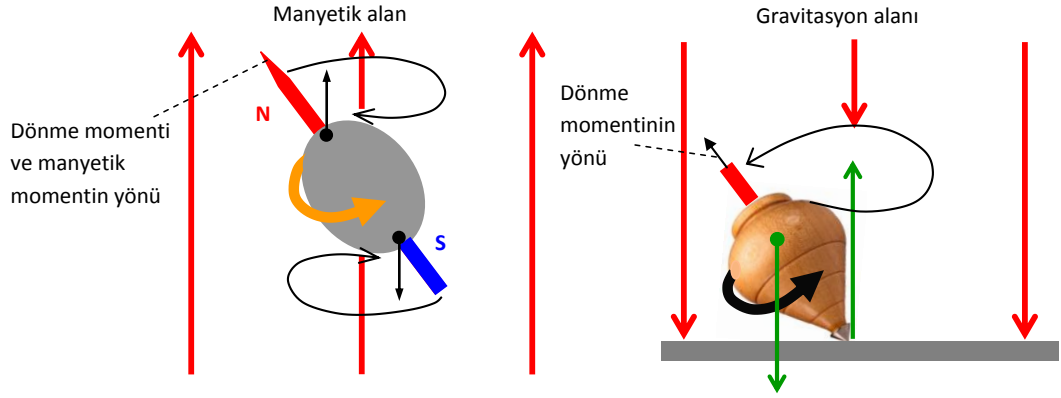
Bir manyetik dipol sadece bir manyetik alan üretmekle kalmayıp, diğer kaynaklardan ileri gelen herhangi bir manyetik alana karşı da duyarlılık gösterir.

Bir proton topluluğunun manyetik momenti, her bir protonun manyetik momentlerinin vektörel toplamı olarak ifade edilir (Smith ve 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 ayırdığı zaman topaç düşey doğrultu etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönme hareketini (presesyon) sürdürmeye çalışıyorsa, bir manyetik alan içine yerleşmiş çekirdeklere karşı gelen **M** mıknatıslanma vektörü de z ekseninden ayırıldığı zaman bu eksen etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönmesine devam eder. **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 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>19</sup>F ve <sup>31</sup>P vardır, bu çekirdekler nükleer manyetik rezonans deneylerinde özellikle kolaylık sağlar. Manyetik rezonans çalışmalarında kullanılan bazı çekirdeklere örnekler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Manyetik rezonans görüntüleme (MRG) çalışmalarında kullanılacak elementler (Blink 2004)

İzotop	Sembol	Spin Kuantum Sayısı	Jiromanyetik Oran (MHz/T)
Hidrojen	<sup>1</sup> H	1/2	42,6
Karbon	<sup>13</sup> C	1/2	10,7
Oksijen	<sup>17</sup> O	5/2	5,8
Flüor	<sup>19</sup> F	1/2	40,0
Sodyum	<sup>23</sup> Na	3/2	11,3
Magnezyum	<sup>25</sup> Mg	5/2	2,6
Fosfor	<sup>31</sup> P	1/2	17,2
Sülfür	<sup>33</sup> S	3/2	3,3
Demir	<sup>57</sup> Fe	1/2	1,4



**Şekil 2.1.** Kendi ekseninde 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  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ),  $^{55}\text{Mn}$  ( $I = 3/2$ ).

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  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  gibi. Doğal olarak bulunan bu manyetik sistemlerin (paramanyetik iyonların) yanında, ya kimyasal tepkime sonucu ya da yapay olarak elde edilen manyetik sistemler de vardır. Serbest kökçeler ve renk merkezleri gibi.

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

## 2.2. Rezonans Koşulu

Atom çekirdeklerinin çoğunun, bir mekanik dönme impulsuna bağlı olan manyetik momentleri vardır (Yalçiner 1970).  $\gamma_I$  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:

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

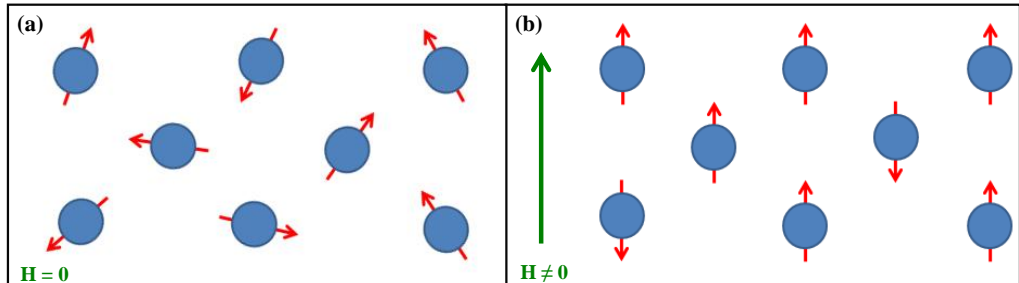
Burada I yarım ya da tam sayı olabilen “çekirdek dönme impulsu kuantum sayısı” dır, ancak “çekirdek spin açışal momentum kuantum sayısı” ya da “çekirdek spini” adını alır ve h Planck sabitidir.

Manyetik momenti  $\mu$  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  $\Delta E$  kadar bir enerji farkı olacak şekilde iki ayrı yönelme kazanırlar. Eğer sistem üzerine  $\Delta E$  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 rezonans 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.

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

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

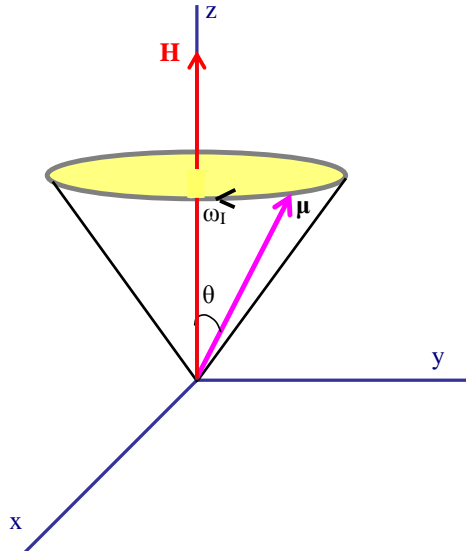
Manyetik momentin sabit alan doğrultusundaki bileşeni ise

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

dır. Burada  $\theta$ ,  $\mu$  ile  $\mathbf{H}$  arasındaki açıdır. Kuantum mekaniğine göre,  $\theta$  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

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

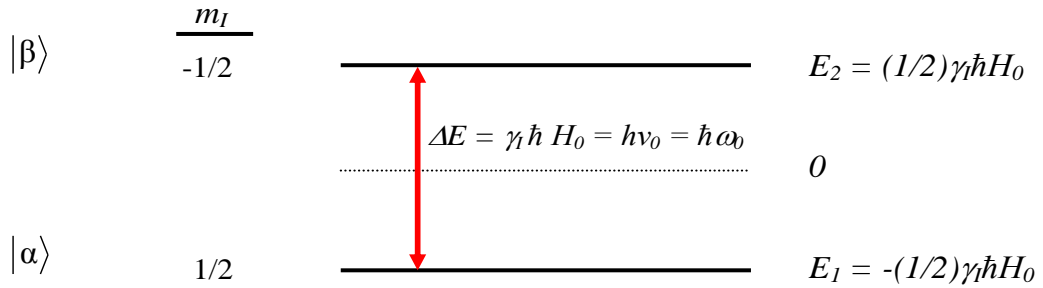
elde edilir.



**Şekil 2.3.** Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.

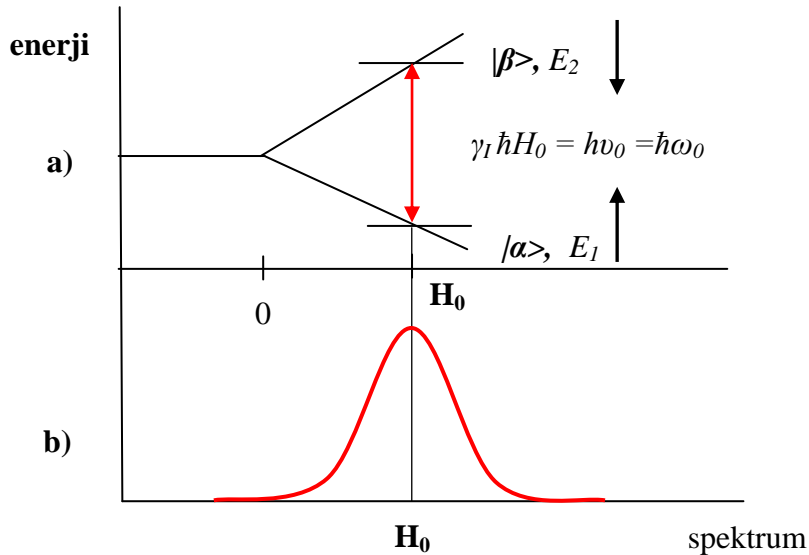


Spini 1/2 olan bir çekirdek için,  $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$  sabit manyetik alanında  $m_I$ 'nin alabileceği değerler  $\pm 1/2$ 'dir. Dolayısıyla Şekil 2.4.'te gösterilen mümkün iki Zeeman enerji düzeyi olacaktır. Örnek olarak proton gibi çekirdekler ele alınırsa, bu iki yönelme arasındaki nüfus 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 ( $\gamma_I > 0$ ,  $E_2 > E_1$ '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  $H_0$  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  $\omega$  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  $\gamma_I$ , elektrona ait  $\gamma_S$  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 bulunduğu için, hepsinin ortaklaşa davranışı ile ilgilenilir. Ayrıca NMR'de rezonans frekansı ile manyetik alan birbirine çizgisel olarak bağımlıdır. Bu bağımlılık istenilen alan ve frekans değerinde NMR spektrometrelerinin yapılması kolaylığını sağlar.

### 2.3. Çekirdek Mıknatıslanması

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  $m_l$  ile belirtilmiş bir durumda bulunan çekirdek sayısı için, T mutlak sıcaklık ve k Boltzmann sabiti olmak üzere,

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

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  $\chi_0$  manyetik durgun alinganlık (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  $\gamma_l m_l \hbar H_0$  değerinde bir enerjiye sahip olması olasılığı,

$$P = \frac{\exp(\gamma_l m_l \hbar H_0 / kT)}{\sum_{m_l=-l}^l \exp(\gamma_l m_l \hbar H_0 / kT)} \quad (2.9)$$

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

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

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

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

olacaktır. Eğer  $m_I \gamma_I \hbar H_o \ll kT$  yaklaşımı yapılırsa yukarıdaki ifade,

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

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

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

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

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

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 alınarak  $E_1$  enerjisine sahip  $N_\alpha$  tane spin ve  $E_2$  enerjisine sahip  $N_\beta$  tane spin bulunsun. Spinlerin toplam sayısı  $N$  sabit kalacak şekilde, sisteme RF alanı uygulanmasıyla oluşacak geçişlerin sonucu olarak  $N_\alpha$  ve  $N_\beta$  sayıları değişmeye zorlanacaktır.  $W_{\alpha\beta}$ ,  $\alpha$  düzeyindeki bir spinin birim zamanda  $\beta$  düzeyine geçme olasılığı,  $W_{\beta\alpha}$  ise  $\beta$  düzeyindeki bir spinin birim zamanda  $\alpha$  düzeyine geçme olasılığı olsun. Bu durumda  $N_\alpha$ 'nın değişimi için

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

yazılabilir.  $\alpha$ 'dan  $\beta$ 'ya ve  $\beta$ 'dan  $\alpha$ '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;

$$\frac{dE}{dt} = N_{\alpha} Wh\omega - N_{\beta} Wh\omega = h\omega Wn \quad (2.16)$$

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  $N_{\alpha}$ 'ya karşılık gelir ve bu zıt yönlü paralel yönelmeye karşılık gelen  $N_{\beta}$ 'dan büyüktür.  $N_{\beta}$ '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,  $N_{\beta}/N_{\alpha}$  bağıl nüfusları, enerjinin verildiği örgünün T sıcaklığına karşılık gelinceye kadar devam eder.

Isıl dengede Boltzmann dağılımına göre;

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

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  $dN_\alpha/dt$  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  $n_o$  ısıl 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.

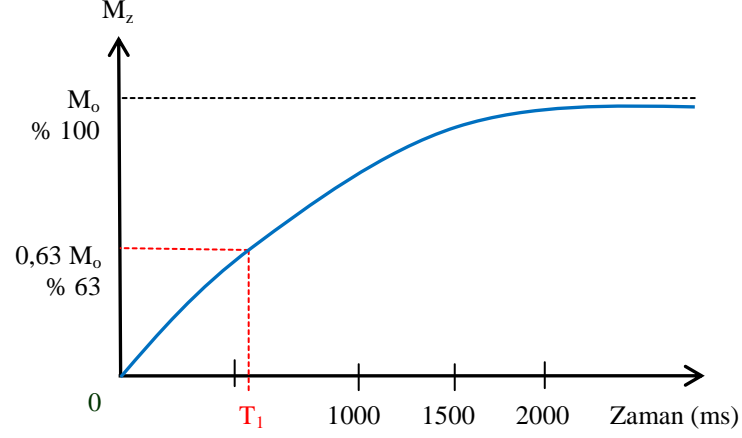
Örneğe  $z$ -yönünde bir sabit manyetik alan uygulanması ile,  $z$ -yönünde kazandığı  $M_z$  mıknatıslanması zamanla şöyle değişir:

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

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.). Bu eğri  $t=0$ 'da



mıknatıslanmanın sıfır olduğunu göstermektedir. Fakat  $M_z$  aniden z-yönünde kurulmaya başlar.



**Şekil 2.6.** Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma.

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 ısı denge durumunda olduğu varsayılır.

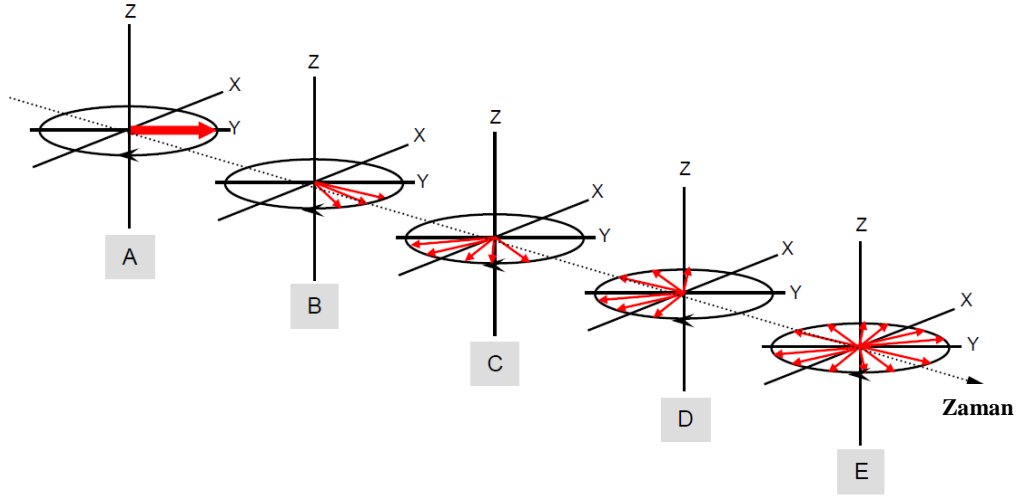
#### 2.4.2. Spin-Spin Durulması

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

$90^\circ$ -RF pulsunun hemen ardından, net mıknatıslanma vektörü z eksenine etrafındaki xy-düzleminde döner (Şekil 2.7. A). Bu aşamada, makroskopik mıknatıslanma vektörünü oluşturan bireysel spin vektörleri aynı yönlüdür. Fakat bu vektörler böyle aynı fazda kalmazlar. Her bir proton bir ucu kuzey, diğer ucu güney kutuplu olan küçük bir mıknatıs gibi düşünülebilir (Blink 2004). Aynı işaretli kutuplar birbirlerini iterler. Çünkü her bir vektörün manyetik alanı başka bir vektör tarafından etkilenir. Bu durum, bazı vektörlerin sağa doğru açı kazanmalarına, bazılarının ise sola doğru açı kazanmalarına neden olur. Bireysel spin vektörleri farklı hızlarda döneceklerdir ve bu

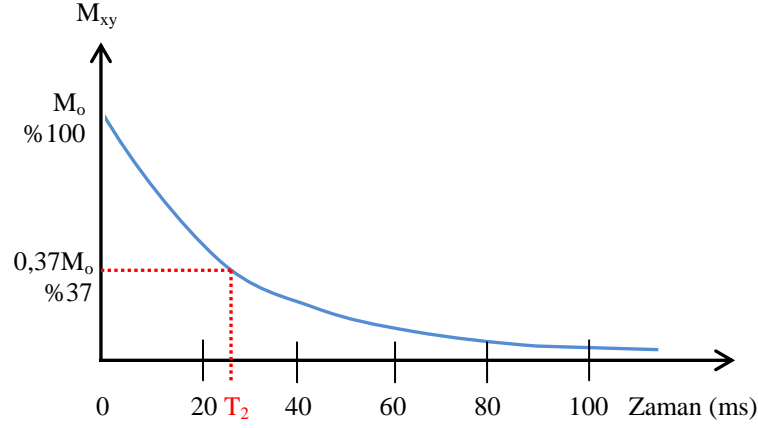
yüzden artık aynı doğrultuyu gösteremeyeceklerdir; yani bireysel spinlerin fazları bozulacaktır. Başlangıçta faz bozunumu miktarı küçük olacaktır (Şekil 2.7. B, C ve D), fakat bu bozunum çabucak artacaktır ve geriye herhangi bir faz uyumu kalmayacaktır: yani aynı yönü gösteren tek bir spin bile kalmayacaktır (Şekil 2.7. E)

Gözlemi xy- düzleminde yaptığımızı düşünürsek, toplam mıknatıslanma vektörü  $M_{xy}$  spinlerin yavaş yavaş daire etrafında söz konusu yayılmaları nedeniyle azalacaktır. Bu durum, spin-spin durulması olarak bilinir ve söz konusu yayılmanın gerçekleşme hızı spin-spin durulma zamanı  $T_2$  ile karakterize edilir.  $T_2$  durulma zamanı, net mıknatıslanmanın xy-düzleminde, yani ana alanın yönüne dik bir şekilde dönmesiyle bulunan spin-spin faz bozulmasının bir ölçüsü olduğu için enine durulma zamanı olarak da bilinir.



**Şekil 2.7.**  $M_z$  düşey mıknatıslanmasının kurulması.

$90^\circ$ -RF pulsundan hemen sonra tüm mıknatıslanma xy-düzlemine yatar. Net mıknatıslanmanın ismi değişir ve  $M_{xy}$  olarak adlandırılır ve gözlem xy-düzleminde yapılır.  $t=0$  anında spinlerin tamamı eşfazlıdır, fakat hemen fazdışı olmaya başlarlar.  $T_2$  durulması mıknatıslanmanın %37 değerine düşmesi için geçen zaman olarak adlandırılır. Özetle;  $T_1$  ve  $T_2$  durulmaları benzer şekilde gerçekleşen iki bağımsız süreçlerdir,  $T_1$  z-ekseni boyunca gerçekleşirken,  $T_2$  xy-düzleminde gerçekleşir ve  $T_2$  durulması  $T_1$  durulmasından daha kısa sürede gerçekleşir.



**Şekil 2.8.**  $M_{xy}$  mıknatıslanmasının zamana göre değişimi. z-yönünde uygulanan manyetik alan örneğin  $M_0$  mıknatıslanma değerine gelmesini sağlar. Hemen ardından uygulanan  $90^\circ$ -RF atması mıknatıslanma vektörünü xy-düzlemine yatırır ve bu düzlemde bulunan bir algılayıcı bobin mıknatıslanma vektörünün değişimini ölçer. Bu nedenle  $t=0$ 'da algılayıcı bobinin okuduğu ilk değer  $M_0$  olacaktır.

### 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 ısı hareketleri nedeniyle ortaya çıkar. Örneğin bir çekirdek spinini, 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 diğer elektron ya da çekirdeklerden gelen çeşitli değişken alanların içerisinde bulabilirler.

Durulma mekanizmasının ortaya çıkması için öncelikle spinlerin söz konusu olduğu bir etkileşme bulunmalı ve bu etkileşme zamana bağlı olmalıdır. Her statik etkileşme normal spin hamiltoniyeninin bir kısmı olarak alınabilir. Bu nedenle statik etkileşmeler,

spektrum çizgilerini genişletmeden onların konumlarını ve şiddetlerini değiştirir. Durulma için gerekli olan, sürecin uygun bir zaman eşeli olmasıdır.

Manyetik rezonansa 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 moleküllu sıvıya daha büyük moleküller katmak gerekir (Çimenoglu 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 gitmeyeceği için spin-spin durulması hızlı, yani  $T_2$  kısadır.

## 2.5. 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 ( $I, \gamma_I$ ), N tane de serbest elektron spini ( $S, \gamma_S$ ) bulunsun. I'nın enerji düzeylerinin polarizasyonu, eğer S'nin Zeeman düzeylerinin dengedeki spin sayılarının farkı ( $\nu_S$  frekanslı bir R.F. alanı uygulanarak) doyuma götürülürse, değişecektir. Başka

bir deyişle, bir maddenin etkileştiği paramanyetik maddeye ESR uygulanırken aynı anda NMR gözlenirse, NMR sinyali değişecektir. Buna “Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)” adı verilir. DNP, **I** ve **S** spinlerinin her ikisini de içine alan durulma mekanizmalarından doğar. Çekirdek ve elektron spinleri arasında öyle birçok 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 <sup>19</sup>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 jromanyetik oranları arasında büyük fark vardır (  $|\gamma_I| \ll |\gamma_S|$  ). Burada DNP,  $I = S = 1/2$  olan çekirdek ve elektron spinleri için ele alınacaktır. Diğer çekirdek sistemleri, daha derin bir görüş vermeksizin daha karmaşık notasyona 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 değiştirmesine 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 doyum durumuna getirmekle, **I** spinlerinin denge durumundaki yönelmelerinde bir sapma oluşturulur, yani DNP doğar.

## 2.6. 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 çözenler, MD bölgesindeki kayıplardan ötürü güçlüklerle sebep olurlar (Hausser ve Stehlik 1968).

Bu zamana kadar olan araştırmalardan, DNP'ye konu olan **I** çekirdek spininin, radikal çekirdeklerinin, çözen çekirdeklerinin ya da diğer çözünmüş 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 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. Rastgele hızlı moleküler hareket, zamana bağlı olan çekirdek-elektron etkileşmesini ve durulma zamanı süresince birçok kez çözen moleküllerinin bir radikal yakınında olmasını sağlar. Bundan başka, çoğu deneyde radikal konsantrasyonunun düşük olmasına rağmen çözenin herhangi bir çekirdeğinin çiftlenmemiş elektron ile sürekli olarak etkileşmede olacağı göz önüne alınabilir.

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

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

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}'(t) \quad (2.27)$$

$$\mathcal{H}_o = |\gamma_S| \hbar \mathbf{S}\mathbf{H} - \gamma_I \hbar \mathbf{I}\mathbf{H} \quad (2.28)$$

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}_{SI}(t) + \mathcal{H}_{SS}(t) + \mathcal{H}_{II}(t) + \mathcal{H}'_S(t) \quad (2.29)$$

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

$$\mathcal{H}_{SI}(t) = \mathcal{H}_{SI}^{Sk}(t) + \mathcal{H}_{SI}^D(t) \quad (2.30)$$

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

### 2.6.1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme)

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{Sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{AI} \cdot \mathbf{S} \quad (2.31)$$

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{Sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \left[ I_z S_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+) \right] \quad (2.32)$$

Bu çiftlenme, çekirdeğin koordinatlarında elektron dalga fonksiyonu kaybolmuyorsa, bir elektron ve bir çekirdek spini arasında mevcut olabilir. Bilinen en iyi örnek bir



paramanyetik iyonu, 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  $\tau_e$ , çiftlenme sabiti  $A$ 'nın tersine oranla uzundur.  $\tau_e$  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

$$\overline{A_i(t)A_i(t+\tau)} / \overline{|A_i(t)|^2} = \exp(-\tau/\tau_e) \quad (2.33)$$

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  $\tau_e$ ,  $A$ '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, çiftlenme sabitinin tersinden çok daha küçük ve hareketin korelasyon zamanlarından daha uzun olduğu öngörüsü geçerlidir. Bu öngörü genellikle serbest radikal çözeltilerinin tümünde geçerlidir.

Skaler çiftlenme nedeniyle durulma mekanizmasında; her elementer süreçte bir çekirdek ve bir elektron spini aynı anda ters döner, yani Şekil 2.9.'a göre  $1 \rightarrow 4$  ve aksi geçişler olur (flip-flop). Belirli bir sıcaklık için bir makroskopik örnekte Boltzmann Dağılımı geçerlidir (Yalçınmer 1970);

$$\frac{n_a}{n_b} = \exp[-(E_a - E_b)/kT] \quad (2.34)$$

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,

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (2.35)$$

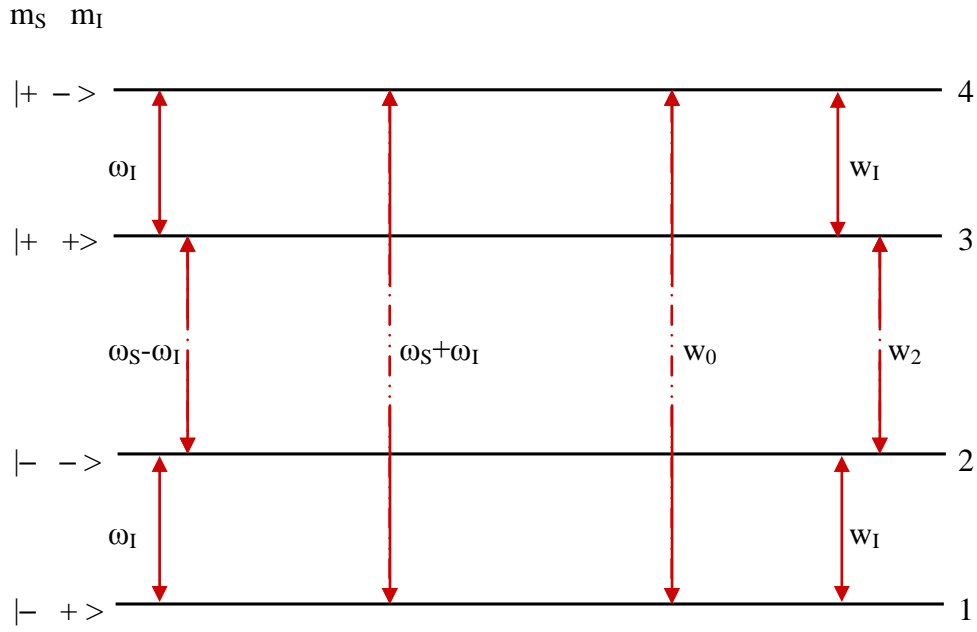
ki burada  $m_I = \pm 1/2$  olmak üzere  $n_+$  ve  $n_-$  enerji düzeylerindeki spin sayılarıdır. Diğer taraftan ısı denge durumunda;

$$\frac{n_+^o}{n_-^o} = \exp(\hbar\omega_I / kT) \quad (2.36)$$

ve ısı denge polarizasyonu için

$$P_o = \frac{\exp(\hbar\omega_I / kT) - 1}{\exp(\hbar\omega_I / kT) + 1} = \tanh \frac{\hbar\omega_I}{2kT} \cong \frac{\hbar\omega_I}{2kT} \quad (2.37)$$

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



**Şekil 2.9.** İki spin sistemi için enerji düzey diyagramı ve geçişler (Yalçiner 1970).

**Çizelge 2.2.** İki spin sistemi için Şekil 2.9’da verilen enerji düzey diyagramındaki Overhauser etkisinin (OE) açıklamasına ilişkin. a) seviyelerin enerjileri, b) ısıl denge halinde seviyelerin nüfusları, c)  $\omega_S$  frekansında ESR’nin doyum hale getirilmesiyle  $n_1+n_2$ ,  $n_3+n_4$ ’e eşit olur, fakat  $w_0$  durulma geçişi nedeniyle (I ve S spinleri arasında zamana bağlı bir değme çiftlenmesi olduğu varsayılıyor)  $n_1$  ile  $n_4$  arasındaki oran 1 ve 4 seviyeleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar (Yalçiner 1970).

Enerji Düzeyi	a	b	c
1	$(1/2)\hbar(\omega_S+\omega_I)$	$n_-^o \approx \exp[-(1/2)\hbar(\omega_S+\omega_I)/kT]$	$n_- \approx \exp[-\hbar(\omega_S+\omega_I)/kT]$
2	$(1/2)\hbar(\omega_S-\omega_I)$	$n_+^o \approx \exp[-(1/2)\hbar(\omega_S-\omega_I)/kT]$	$n_+ \approx 1$
3	$-(1/2)\hbar(\omega_S-\omega_I)$	$n_-^o \approx \exp[(1/2)\hbar(\omega_S-\omega_I)/kT]$	$n_- \approx \exp[-\hbar(\omega_S+\omega_I)/kT]$
4	$-(1/2)\hbar(\omega_S+\omega_I)$	$n_+^o \approx \exp[(1/2)\hbar(\omega_S+\omega_I)/kT]$	$n_+ \approx 1$

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

$$n_1 + n_2 = n_3 + n_4 \quad (2.38)$$

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

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

Bundan başka 1 ve 4 seviyeleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlayan bir durulma mekanizması vardır (Şekil 2.9 ve Çizelge 2.2).

$$\frac{n_1}{n_4} = \exp\left[\frac{\hbar(\omega_s + \omega_I)}{kT}\right] \quad (2.39)$$

Keyfi standardizasyon şu şekilde yapılabilir:

$$n_1 \approx 1 \quad \therefore n_4 \approx \exp\left[-\frac{\hbar(\omega_s + \omega_I)}{kT}\right]$$

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

Böylece dinamik polarizasyon,

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

$$P_z = \tanh\left[\frac{\hbar(\omega_s + \omega_I)}{2kT}\right] \cong \frac{\hbar(\omega_s + \omega_I)}{2kT} \quad (2.40)$$

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

$$\frac{P_z}{P_o} = \frac{\omega_s + \omega_I}{\omega_I} \cong \frac{\omega_s}{\omega_I} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.41)$$

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

## 2.6.2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)

Her iki spin çeşidi arasında bu kez Brown molekül hareketleri nedeni ile zamana bağlı olarak değişen dipolar çiftlenmeler bulunuyor. (2.30) eşitliğindeki  $\mathcal{H}_{SI}^D(t)$  terimi ile verilen bu etkileşmenin bilinen gösterimi

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \left[ \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} \right] \quad (2.42)$$

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

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

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \sum_j A_j F_j \quad (2.43)$$

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

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= \alpha \left[ I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) \right] , & F_0 &= \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ A_{\pm 1} &= -\frac{2}{3} \alpha (I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z) , & F_{\pm 1} &= \frac{1}{r^3} \sin \theta \cos \theta e^{\mp i \phi} \\ A_{\pm 2} &= -\frac{3}{4} \alpha I_{\pm} S_{\pm} , & F_{\pm 2} &= \frac{1}{r^3} \sin^2 \theta e^{\mp 2i \phi} \end{aligned} \right\} \quad (2.44)$$

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

İki spini birleştiren  $\mathbf{r}$  vektörünün izotropik rastgele (tercihli olmayan) yönelimi söz konusu olduğunda şunlar yazılır:

$$\overline{F_j(t)F_k^*(t+\tau)} = \delta_{jk}G_j(\tau) \quad (2.45)$$

$$J_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_j(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau \quad (2.46)$$

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 2.9.'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 (Yalçın 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):

$$(w_o + 2w_1 + w_2)(P_z - P_o) = (w_2 - w_o)(\Pi_z - \Pi_o) \quad (2.47)$$

Burada  $w_i$ 'ler aşağıdaki geçişlere aittirler:

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

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 çözünenin  $1/T_{10}$  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),  $\tau_c$  korelasyon zamanının çok küçük olduğu ve tüm  $J(\omega)$  spektrum yoğunluk fonksiyonlarının pratik olarak frekanstan bağımsız  $J(0)$ 'a eşit olduğu beyaz spektrum durumu göz önüne alındığında geçiş olasılıkları arasında,

$$w_o^D : w_1' : w_2^D = 2 : 3 : 12 \quad (2.48)$$

bağıntısı söz konusudur. Eğer bu, (2.47) eşitliğinde yerine konur ve elektron rezonansının doygun hale getirildiği durum ( $\Pi_z = 0$ ) dikkate alınır,

$$P_z = P_o - \frac{1}{2} \Pi_o \quad (2.49)$$

bulunur. NMR sinyalinin büyümesi için ise

$$\frac{P_z}{P_o} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Pi_o}{P_o} \cong -\frac{1}{2} \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.50)$$

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

Viskozluğu düşük olan bir sıvıda moleküler hareketten ötürü, spinleri birleştiren  $r$  vektörünün, sabit dış manyetik alan,  $H$  ile yaptığı  $\theta$  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.

### 2.6.3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler

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

#### 2.6.3.1. Doyma Faktörü

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

$$s = \frac{\Pi_o - \Pi_z}{\Pi_o} \quad 0 \leq s \leq 1 \quad (2.51)$$

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

#### 2.6.3.2. Kaçak Faktörü

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

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1'} + \frac{1}{T_{10}} \quad (2.52)$$



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

$$f = \frac{T_1}{T_1'} = 1 - \frac{T_1}{T_{10}} \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (2.53)$$

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

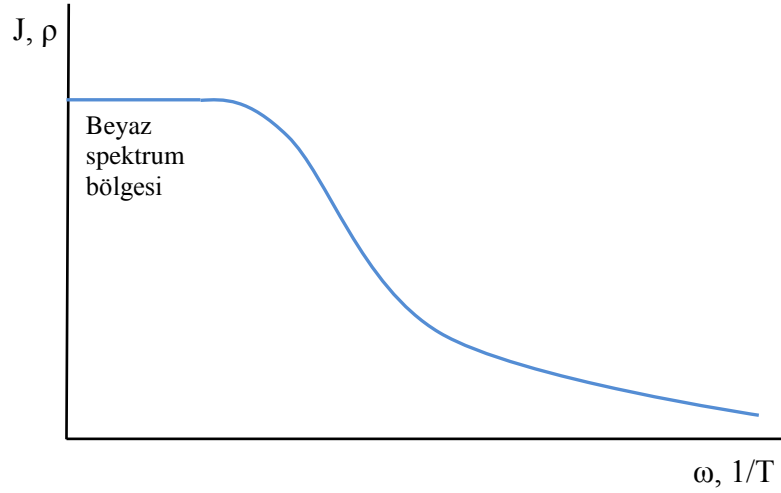
Burada  $T_1'$ , çiftlenmemiş elektron spinleri ile çekirdek spinlerinin çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanıdır ve  $T_{10}$  ise bunun dışında durulma mekanizmalarından ileri gelir (serbest radikal çözeltilerinde saf çözgenin durulma zamanıdır), çekirdek spinlerinin, aynı anda elektron spinlerinin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

### 2.6.3.3. 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 (2.41) ve (2.50) eşitlikleri ile verilen sınır değerleri arasında bulunmalıdır.

### 2.6.3.4. Spektrum Yoğunluk Fonksiyonu

Durulma geçişleri için bir örgünün bulunması gereklidir. Sıvılarda bu Brown molekül hareketlerinin spektrumu ile gerçekleşir. Spektrum yoğunluk fonksiyonu esas olarak Şekil 2.10.'daki gibi bir davranış gösterir.  $\omega_S$  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 2.10.'da görülen  $\rho$ , Kesim 2. 6. 4.'te açıklanacak olan çekirdek-elektron çiftlenme parametresi adını alır.



**Şekil 2.10.** Spektrum yoğunluk fonksiyonu  $J$ 'nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ 'nun elektron spin rezonans frekansı  $\omega$  ya da sıcaklığın tersi  $1/T$ 'ye bağlı davranışı.

#### 2.6.4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi

Daha önce sözü edilen faktörler göz önüne alınırsa,  $P_z$  dinamik polarizasyonun  $P_o$  ısı denge polarizasyonuna oranı için

$$\frac{P_z}{P_o} = 1 - \rho f s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.54)$$

yazılabilir (Müller-Warmuth ve ark. 1970).

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

$$\frac{dP_z}{dt} = -(w_o + 2w_1 + w_2) \left[ (P_z - P_o) - \frac{w_2 - w_o}{w_o + 2w_1 + w_2} (\Pi_z - \Pi_o) \right] \quad (2.55)$$

Burada çekirdek toplam durulma hızı,

$$\frac{1}{T_1} = w_o + 2w_1 + w_2 \quad (2.56)$$

dir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,

$$\rho = \frac{w_2 - w_o}{w_o + 2w_1' + w_2} \quad (2.57)$$

dir ve kaçak faktörü,

$$f = \frac{w_o + 2w_1' + w_2}{w_o + 2(w_1' + w_2'') + w_2} \quad (2.58)$$

dir. Dolayısıyla (2.55) denklemi

$$\frac{dP_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} [(P_z - P_o) - \rho f (\Pi_z - \Pi_o)] \quad (2.59)$$

olarak da yazılabilir.

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ , çekirdek ve elektron spinleri arasındaki çiftlenmenin cinsine ve onların bağıl hareketlerine bağlıdır. Deneysel sonuçları açıklamak için  $\rho$ , 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  $\omega_S$  ve  $\omega_I$ 'ya ve çiftlenmelerin istatistik zaman değişimlerine bağlıdır (Yalçınar 1970):

$$\begin{aligned}
w_o^{\text{sk}} &= \frac{1}{3} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \mathbf{S}(\mathbf{S}+1) \mathbf{J}^{\text{sk}}(\omega_s + \omega_1) \\
w_o^{\text{D}} &= \frac{1}{12} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \mathbf{S}(\mathbf{S}+1) \mathbf{J}_o^{\text{D}}(\omega_s + \omega_1) \\
w_1^{\text{D}} &= \frac{3}{4} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \mathbf{S}(\mathbf{S}+1) \mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_1) \\
w_2^{\text{D}} &= \frac{3}{4} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \mathbf{S}(\mathbf{S}+1) \mathbf{J}_2^{\text{D}}(\omega_s - \omega_1)
\end{aligned}
\tag{2.60}$$

Spinleri taşıyan moleküllerin izotrop difüzyon hareketi halinde şu yazılır:  $\mathbf{J}_o^{\text{D}} : \mathbf{J}_1^{\text{D}} : \mathbf{J}_2^{\text{D}} = 6 : 1 : 4$ ,  $\omega_s \gg \omega_1$  olduğu için  $\mathbf{J}(\omega_s \pm \omega_1) \cong \mathbf{J}(\omega_s)$  alınır. (2.60)'daki  $w_i$ 'ler (2.57)'da yerine konulursa çekirdek-elektron çiftlenme parametresi için,

$$\rho = \frac{\mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_s) - \frac{2}{15} \mathbf{J}^{\text{sk}}(\omega_s)}{1.4 \mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_s) + 0.6 \mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_1) + \frac{2}{15} \mathbf{J}^{\text{sk}}(\omega_s)}
\tag{2.61}$$

elde edilir. Eğer yalnızca dipolar çiftlenmeler varsa;

$$\rho = \frac{\mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_s)}{1.4 \mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_s) + 0.6 \mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_1)}
\tag{2.62}$$

olacaktır. Beyaz spektrum yaklaşımında  $\mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_s) \cong \mathbf{J}_1^{\text{D}}(\omega_1)$  olur ve  $\rho = 0.5$  elde edilir. Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise  $\rho = -1$  bulunur.

Ayrıca skaler ve dipolar çiftlenmelerin sıfır alandaki bağıl büyüklükleri için

$$\mathbf{K} = \frac{2 \mathbf{J}^{\text{sk}}(0)}{15 \mathbf{J}_1^{\text{D}}(0)}
\tag{2.63}$$

şeklinde bir parametre ve  $f_D(\omega_S) = J_1^D(\omega)/J_1^D(0)$ ,  $f_{Sk}(\omega) = J^{Sk}(\omega_S)/J^{Sk}(0)$  indirgenmiş normalize yoğunluk fonksiyonları kullanılırsa (2.61) eşitliği,

$$\rho = \frac{f_t(\omega_S \tau_t) - K f_{Sk}(\omega_S \tau^{Sk})}{1.4f_t(\omega_S \tau_t) + 0.6f_t(\omega_t \tau_t) + K f_{Sk}(\omega_S \tau^{Sk})} \quad (2.64)$$

olur. Burada  $\tau_t$ , örnek içindeki moleküllerin ötelenme ilgi süresi,  $\tau^{Sk}$ , skaler değme çiftlenmesinin devam süresini gösteren bir ilgi zamanı (Yalçiner 1985).

Zayıf alan ve yüksek sıcaklıklarda yani beyaz spektrum bölgesinde (2.64) ifadesi

$$\rho = \frac{1 - K}{2 + K} \quad (2.65)$$

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

### 2.6.5. 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 arasındır.

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.

### 2.6.5.1. 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

$$f_t(\omega\tau_t) = \frac{15}{2} \int_0^{\infty} [J_{3/2}(u)]^2 \frac{u}{u^4 + (25/4)\omega^2\tau_t^2} du \quad (2.66)$$

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

$$J_{3/2}(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi u}} \left( \frac{\sin u}{u} - \cos u \right) \quad (2.67)$$

şeklindedir (Yalçın 1985). Beyaz spektrum yaklaşımında

$$J_1^D(0) = \frac{16\pi N_S \tau_t}{45d^3} \quad (2.68)$$

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

$$\tau_t = \left( \frac{1}{5}d^2 + \frac{1}{12}\langle r^2 \rangle \right) / D \quad (2.69)$$

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 çözünen moleküllerinin ortalama difüzyon katsayısıdır (Krüger 1969). Çekirdek ve elektron spinlerini taşıyan moleküller sıvı içinde birbirinden bağımsız serbestçe dolaşırlar yani  $r$ ,  $\theta$  ve  $\phi$  zamanla değişirler.

Ötelenme korelasyon zamanı çözeltilinin viskozitesi  $\eta$  ile ilişkilidir ve moleküllerin  $a_1$  ve  $a_s$  yarıçaplı küresel yapıda olacağını kabulü yapılır. Stokes-Einstein bağıntısı kullanılarak  $a$  yarıçaplı küresel bir cisim için difüzyon katsayısı,

$$D = kT/6\pi\eta a \quad (2.70)$$

ile verilir. (2.70)'dan  $\langle r^2 \rangle \ll d^2$  kabulü altında (2.69)'den hareketle ötelenme korelasyon zamanı için

$$\tau_t = \frac{12\pi\eta d^2 a_1 a_s}{5kT(a_1 + a_s)} \quad (2.71)$$

elde edilir (Kramer ve ark 1965a).

Kompleks oluşumu durumunda, çekirdek ve elektron spinlerini taşıyan moleküller ötelenme korelasyon zamanı  $\tau_t$ 'den daha uzun ya da onun mertebesinde olan bir  $\tau_a$  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  $\theta$  ve  $\phi$  açılarındaki dalgalanmalar veya kompleksin sınırlı ömrü tarafından modüle edilecektir. Bu durumda Abragam (1961) tarafından verilen otokorelasyon ve spektrum yoğunluk fonksiyonları

$$\left. \begin{aligned} K(t) &= \frac{2}{15b^6} \exp(-|t|/\tau_t) \\ J_I^D &= \frac{4\tau_r}{15b^6} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \end{aligned} \right\} \quad (2.72)$$

şeklindedir.  $\tau_r$  korelasyon zamanını Kramer ve ark. (1965b)

$$\tau_r = \frac{a^2}{6D_r} \quad (2.73)$$

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).

#### 2.6.5.2. 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 yapışılırsa, 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 çözgene doğru uzanması sonucunda bir skaler etkileşmenin olduğu kabulü yapılmaktadır. (2.74);

$$A(r) = A(d/r)\exp[-\lambda(r - d)] \quad (2.74)$$



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  $\lambda$  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 bağlılığı üzerinde çok az bir etkiye sahiptir (Hausser ve Stehlik 1968).

Puls difüzyon modelinde (Noack ve ark. 1967, Müller-Warmuth ve ark 1968); **I** ve **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  $\tau_p$  ortalama zamanı (Poisson zamanı) radikalle karşı karşıya gelen alıcıların sayısına bağlıdır.  $1/\tau_p$ , elektron spin konsantrasyonu  $N_S$  ile artar.  $A(t)$ ,

$$A(t) = \sum_1^{\infty} a_n v(t - t_n) \quad (2.75)$$

olarak verilir. Burada her bir radikal ve bir çözgen 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

$$V(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} v(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.76)$$

olmak üzere skaler etkileşme için spektrum yoğunluk fonksiyonu

$$J^{Sk}(\omega\tau_{Sk}) = \frac{4\sigma^2\tau_w^2}{\tau_p} f^{Sk}(\omega\tau_w) \quad (2.77)$$

dir. Burada  $\tau_w$ ,  $\tau_{sk}$ 'e karşılıktır ve **I** ve **S** spini taşıyan iki molekül çarpışıklarında, çiftlenmenin süresi hakkında ölçüdür.

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

$$\rho = \frac{f_t(\omega_s \tau_t) + R f_r(\omega_s \tau_r) - K f_{sk}(\omega_s \tau^{sk})}{1.4 f_t(\omega_s \tau_t) + 0.6 f_t(\omega_1 \tau_t) + R [1.4 f_r(\omega_s \tau_r) + 0.6 f_r(\omega_1 \tau_r)] + K f_{sk}(\omega_s \tau^{sk})} \quad (2.78)$$

Burada, R ötelenme ve dönme hareketlerinin bağıl önemini belirtmektedir ve

$$R = \frac{J_r(0)}{J_t(0)} = \frac{3d^3 \tau_r X}{4\pi N_s b^6 \tau_t} \quad (2.79)$$

ifadesi ile verilir. Burada, b kompleksteki **I** ve **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.

## 2.7. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

Hazırlanan kimyasal örnekler hakkındaki bilinmeyenleri bulmak için infrared spektroskopisini kullanırız. Cevaplanmaya çalışılan ortak bir soru: “Örnekte bulunan moleküller nedir?” sorusudur. Infrared spektroskopisinde tepe noktaları ile moleküler yapı arasında bağ kurulur. Bu yöntem infrared spektroskopisinin yararlarının sadece bir kısmını oluşturur. Yıllardır pek çok infrared spektrum ölçümü yapıldı ve bulunan moleküllerin tepe noktalarından bilinmeyen bir örnekte bulunan moleküller belirlenebildi. Bazen belirleme testi olarak adlandırdığımız spektral karşılaştırılma uygulandığı zaman şu soruyu sorarız: “ Bu iki örnek aynı mıdır?” Bu sorunun cevabı referans alınan spektrumun bilinen değerleri ve bilinen spektrumdan bilinmeyen spektrumun tepe noktasının, genişliğinin ve yüksekliğinin ne kadar iyi eşleştiğidir. Herbir spektrum değerinin karşılaştırılmasıyla bilinmeyen spektrum değerini

yorumlamak daha kolay olacaktır. Fakat bu eşleştirmenin titiz bir şekilde yapılması gereklidir (Smith 2011).

Bir örneğin soğurganlık spektrumu,

$$A = \log (I_0/I) \quad (2.80)$$

ifadesi ile hesaplanır. Burada A soğurulma,  $I_0$  geçmiş spektrum şiddeti, I örneğin spektrumunun şiddetidir (Smith 2011).

Soğurulma bir örnekteki moleküllerin konsantrasyonu ile de alakalıdır ve bu konsantrasyon Beer Kuralı olarak adlandırılan eşitlik ile hesaplanabilir:

$$A = \varepsilon \ell c \quad (2.81)$$

Burada  $\varepsilon$  soğurganlık,  $\ell$  yol uzunluğu ve c konsantrasyondur. Infrared spektroskopisinin y-ekseninden yüzde geçirgenlik (%T) miktarında belirlenebilir (Smith 2011).

$$\%T = 100 \cdot \frac{I_0}{I} \quad (2.82)$$

FTIR spektroskopisi diğer spektroskopilerle karşılaştırıldığında nitelikli spektral çizgi elde edilmesi yönünden ön plana çıkar. Yaygın kullanılan ölçümlerinden biri tepe bölgesinin sinyal gürültü oranıdır veya kısaca SNR' dir. SNR aşağıdaki eşitlikle tanımlanır (Smith 2011).

$$SNR = \text{Sinyal} / \text{Gürültü} \quad (2.83)$$

Sinyal gürültü oranı, tepe sinyalinin kalitesinin ölçüsüdür. Sinyal, tepe değerinin büyüklüğü ölçülerek belirlenir. Eğer gürültüde bir sorun varsa bu durum spektrumun y-ekseninde belirir (Smith 2011).

Diğer spektroskopilere nazaran FTIR daha çok yararlıdır. Spektral bölgenin sinyal gürültü oranı zamanın karekökü ile orantılıdır. Gözleme zamanı olarak  $t'$  yı alırsak aşağıdaki denklem ile verilir (Smith 2011).

$$\text{SNR} \propto t'^{1/2} \quad (2.84)$$

FTIR spektroskopisinde gözleme zamanı çok sayıda taramaların eklenmesiyle belirlenir ve ne kadar çok tarama alınırsa zaman da o kadar doğru bir şekilde ölçülebilir. Böylelikle gözleme zamanı ile spektrum (N) ölçümünde kullanılan pek çok tarama arasında bir ilişki olur. Bu yüzden eşitlik bu şekilde tekrar yazabiliriz (Smith 2011).

$$\text{SNR} \propto N^{1/2} \quad (2.85)$$

(2.85) ifadesine göre FTIR spektroskopisinin pek çok yararının uygulamalı bir ifadesidir ve bize FTIR ile ölçülen bir spektrumun SNR' sinin geliştirilmesi yolu ile birlikte çok sayıda tarama alıp ekleyebilme olanağı sağlar. Örneğin 100 tarama yapılarak ölçüm alınan bir spektrum için 100' ün karekökü 10' dur bu değer bize sadece bir ölçüm aldığımızda bile 10 kat daha iyi bir SNR değerine sahip olacağımızı gösterir (Smith 2011).

FTIR spektroskopisinin üçüncü avantajı ise dalga sayısını kesin bir şekilde vermesidir. Spektroskopik ölçümlerde dalga sayısı önemlidir ve bu yüzden bir infrared spektrumun tepe değerlerini aynı şekilde ölçmelidir. FTIR spektroskopinde bulunan lazer sayesinde dalga sayısını yaklaşık olarak  $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$  doğrulukla ölçer (Smith 2011).

FTIR spektroskopisinin tek dezavantajı insan yapımı olmasıdır. Örnek analizi yapılan araştırmalar için FTIR spektroskopisinin insan yapımı olmasından dolayı olan sorunlarını yok sayarsak diğer spektroskopilere göre çok daha yararlı olduğunu söylebiliriz (Smith 2011).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3. 1. Asfalt ve Asfaltın Yapısı

Petrol, hidrokarbonların ve hidrokarbon olmayan küçük bileşenlerin bir karışımıdır. Hidrokarbonlar, doymuşlar, aromatikler, reçineler ve asfaltın olarak bilinen dört ana gruba ayrılır. Asfaltın, petrol karışımının en ağır bileşenidir ve ortamın polaritesine göre kısmen çözünmüş biçimde kısmen de misel biçiminde bulunur. (Nafice ve ark. 2012). Asfaltın, rezervuarlarda, petrol kuyularında, petrol boru hatlarında ve üretim tesislerinde tortu oluşumuna neden olan çeşitli kuvvetler nedeniyle sıvı petrol içinde çökeltme yapabilir. Üretim boyunca asfaltın çökeltisi üretim sisteminde ve rezervuarlarda pek çok soruna neden olur. Bu sorunlara petrol borularındaki tıkanıklık, aşırı basınçtan dolayı petrol borularında damlatma ve petrol borularının biçimlerinde meydana gelen bozulmalar ve çatlaklar örnek olarak verilebilir. Bu yüzden farklı basınç ve sıcaklıklardaki asfaltın çökeltisi miktarı, petrol üretim çalışmaları ve rezervuarlarında önemli bir role sahiptir (Nafice ve ark. 2012).



**Şekil 3.1.** Petrol üretim boru hattındaki asfaltın depozisyonu. Görüldüğü gibi petrolün taşınması sırasında, asfaltın zamanla boru hattının kenarlarında sert ve kırılabilir bir yapıdaki birikmeye neden olur. Bu biriken asfaltın belirli bir noktadan sonra petrol taşıma verimini oldukça düşürebilmektedir. Bu durum petrol endüstrisinde çok önemli problemlerden birisidir (<http://oilfieldwiki.com/wiki/Asphaltene>, 2012).

Ham petroldeki asfaltın kararlılığı hakkındaki en yaygın teori, doğal olarak meydana gelen reçine moleküllerinin asfaltın partikülleri etrafında yapısal bir itici tabaka oluşturduğunu belirtir. Reçinelerin konsantrasyonu, muhtemelen sıcaklık, basınç ya da PH değerindeki azalma nedeniyle, asfaltın partiküllerinin yüzeyini kaplamak için yetersiz kalırsa, o zaman asfaltın çözelti içerisinde çökecektir. Çözgen eklenmesi gibi ham petrolün bileşimindeki değişimler, asfaltın yüzeyini kaplayan reçine moleküllerini kısmen çözer ve asfaltın topaklanmasına yol açan reçin-asfaltın sistemini dağıtır. Bu durum bazen, petrol kuyularından üretim ve işleme tesislerine kadar herhangi bir kısımda tıkanmaya neden olabilir (Nafice ve ark. 2012).

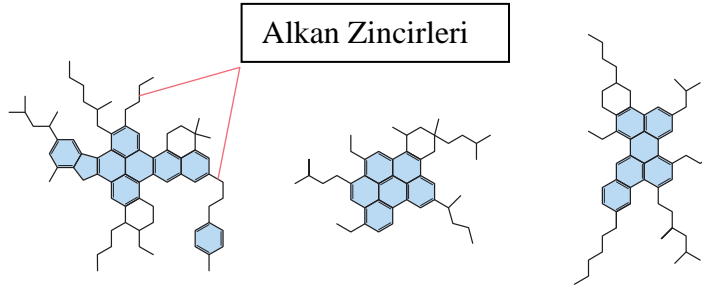
Asfaltın çökmesi, petrol endüstrisindeki çözilemeyen problemlerden birisidir. Asfaltın çökmesinin ana mekanizmasını, asfaltın partikülleri, kaya mineralleri ve reçineler ya da aromatikler gibi diğer petrol bileşenleri arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlar oluşturur.

Daaou ve ark. (2012), nikel, demir ve vanadyum metallerinin olduğu kadar sülfür, nitrojen ve oksijen gibi farklı tür atom bileşimlerinin ve aromatikliğin, asfaltın topaklanmasının mekanizmasını anlamak için temel parametreler olduğunu gösterdiler. Bu elementler, genellikle polar asfaltın bileşenlerinde bulunur. Asfaltın topaklanmasının yaygın olarak kabul edilen mekanizması, aromatik düzlemler arasındaki  $\pi$ - $\pi$  üst üste gelmelerini, hidrojen oluşumunu ve fonksiyonel polar gruplar arasındaki yük transferini içerir. Leon ve ark. (2000), kararlı olmayan asfaltın, yüksek aromatiklik, düşük hidrojen içeriği ve aromatik halkaların yüksek yoğunlaşma oranı ile karakterize edilir.

Halka sistemlerinde çokça bulunan farklı tür atomlar, asfaltın molekülüne polarite kazandırabilir: kaynaşmış aromatik-halka sistemlerinin polarlanabilirliği ve farklı tür atomlarca oluşturulan yük kutuplanması, komşu asfaltın moleküllerinin merkezlerinin birbirlerine yapışmasına neden olur ve bu arada asfaltın molekülünün daha dış zincirleri de diğer moleküllerin zincirleriyle birbirlerini iterler (Kamran ve ark. 2007). Asfaltın topaklanma davranışı, çözgen ortamın türüne bağlıdır. Asfaltın benzen,

toluen gibi çoğu aromatik çözügede kolayca çözülürken alkan, ketonlar, ester, eter, alkol ve su gibi çözügen ortamlarda çözünmezler.

Şekil 3.2’de dış kısmında alkan zincirleri ile iç kısmında aromatik halkalar bulunduran olası üç farklı asfaltin molekülü yapısı görülmektedir. Bazı halkalar aromatik olmayabilir. Bazı halkalar kaynaşmış olabilir; yani halkalar en azından bir kenarını paylaşırlar. Sülfür, azot, oksijen, vanadyum ve nikel gibi farklı tür atomlar, aromatik halkalarda bulunabilir. Bazı asfaltinler, alkan zincirleriyle bağlanmış çoklu halkalı gruplar içerir (Kamran ve ark. 2007).



Şekil 3.2. Asfaltin moleküllerinin yapısı (Kamran ve ark. 2007).

### 3. 2. Asfaltin Süspansiyonlarında DNP

Asfaltların ve bunların asetonda ya da petrol eterinde çöktürülmeleri ile elde edilen asfaltin bakımından zengin bileşiklerin uygun bir çözügede çözdürülmeleri sonucu elde edilen süspansiyonlar kolloid sel karakterdedirler. Böylece bir süspansiyonda çözügen moleküllerinin bir kısmı, serbest elektronu taşıyan kolloid sel parçacığa nispeten bağlanırlar ve moleküllerdeki çekirdekler elektron ile doğrudan etkileşirler, bir kısmı ise ortamda serbestçe difüze olurlar.

Asfalt ve asfaltin süspansiyonlarının gözlenen saf NMR sinyali, hemen hemen yalnız çözügenin ve asfaltik maddenin, çözügen içerisinde dağılmış bulunan diğer hareketli moleküllerdeki protonlarından ( $^1\text{H}$  çekirdeği) elde edilir. Asfaltik maddedeki protonlar ise

iki sebepten ötürü önemli sinyaller vermezler: Birincisi, onlar ortamın çok küçük bir kesrini oluştururlar ve ikincisi, asfaltteki serbest elektrona yakın olan moleküllerden elde edilen saf NMR sinyali spektrometre tarafından detekte edilemeyecek kadar geniştir (Poindexter 1959). Dolayısıyla, saf NMR sinyali için gözlemler asfaltten misellerinden çoğunlukla uzakta olan ve serbestçe difüze olan çözgen molekülleri üzerinde yapılmaktadır. Bununla beraber, serbest elektron ile olan etkileşme, geniş çözgen bölgesinde maruz kalınan çekirdekler arası etkileşmeden çok daha kuvvetlidir. DNP'nin kaynağı olan bu etkileşmeler büyük öneme sahiptirler. Çekirdek ile elektron, çözgen molekülleri ile misellerin difüzyonu ve yuvarlanmaları sebebi ile birbirlerine göre hareket halindedirler. Doğada rasgele olan bu hareket, çekirdek ile elektron arasındaki dipolar etkileşmeyi modüle eder. Skaler etkileşme ise, çarpışmalar sonucu modüle edilir. Bileşke modülasyon; akışkan içerisinde çoğunlukla spin sisteminin enerji düzeyleri arasındaki farka denk olan frekans bileşenleri ve karakteristik korelasyon zamanlı zamana bağlı süreçler içerir, böylece düzeyler arasındaki geçişler indüklenir.

Asfalt ve asfaltten süspansiyonları üzerine zayıf alan DNP çalışmalarında gözlemler, örnekteki tüm çekirdek rezonanslarından kaynaklanan saf NMR ve çift rezonans NMR sinyallerinin ( $P_0$ ,  $P_z$ ), kullanılan çözgene bağlı olarak, genlik değişimlerinin incelenmesine dayanır.

### **3. 3. Asfalttan Asfaltten Eldesi**

Bu çalışmada kullanılan asfalttenlerin eldesi için aşağıdaki yöntem uygulanmıştır (Çimenoğlu 1994):

- 1) 600 ml' lik asfalt ölçme beheri alkol ve saf su ile yıkandı ve etüvde 100 °C' de kurutuldu.
- 2) Beher 15 dakika sonra etüvden alındı ve yavaşça soğumaya bırakıldı.
- 3) 600 ml'lik boş beherin  $10^{-4}$  g hassasiyetli elektronik terazide darası alındı ve sıvı asfalt eklenerek istenen miktarda tartıldı.
- 4) 1 gram asfalt, x10 kat hacim benzende önce çözdürüldü ve daha sonra x100 katı hacim petrol eterinde çöktürme işlemine tabi tutuldu.



- 5) 24 saat sonra çözelti White Ribbon 589<sup>2</sup> filtre kağıdında süzüldü.
- 6) Filtre kağıtları petri kaplarına konularak 100 °C'de kurutuldu.
- 7) Kurutulan filtre kağıtlarındaki asfalt miktarı bir spatül ile kazındı, önceden darası alınan kaba toplandı ve terazide kütlesi bulundu.
- 8) Boş bir filtre kağıdı tartılıp kirli filtre kağıtlarının kütlesinden çıkarılarak filtrelerde kalan asfalt miktarı belirlendi.
- 9) Bu işlemler MC-800 asfaltı ve MC-30 asfaltı için ayrı ayrı tekrarlandı.



**Şekil 3.3.** Asfalt süzdürme işlemi



**Şekil 3.4.** Süzdürme işleminden sonra kurutulan filtre kağıtları



**Şekil 3.5.** Cam kabın darası



**Şekil 3.6.** Asfaltın miktarı ölçümü

15,16 g MC-30 asfalt ile başlanan işlemden sonra toplam asfaltın miktarı 1,92 g, kullanılabilir asfaltın miktarı (kavanozdaki) 0,71 g olarak tespit edilmiştir ve MC-30 sıvı petrol asfaltındaki asfaltın yüzdesi %13 olarak hesaplanmıştır. 15,26 g MC-800 asfalt ile başlanan işlemden sonra ise toplam asfaltın miktarı 2,63 g, kullanılabilir asfaltın miktarı 0,97 g olarak tespit edilmiştir ve MC-800 sıvı petrol asfaltındaki asfaltın yüzdesi %17 olarak hesaplanmıştır.

### **3. 4. Örneklerin Hazırlanması**

Asfaltın için kesin bir kimyasal formül ve molekül ağırlığı olmadığından, hazırlanan örneklerinin konsantrasyonlarının molar olarak verilmesi mümkün değildir. Bundan dolayı örnekler,  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  birimi kullanılarak, her bir çözügen ortam için üç ayrı konsantrasyonda ve maksimum konsantrasyon makroskopik viskoziteyi etkilemeyecek şekilde hazırlanmıştır.

Asfalten örnekleri için saf çözügen ortam olarak; toluene, 2-nitrotoluene, 2-bromotoluene, 2-chlorotoluene, 2-fluorotoluene ve 2-iodotoluene şeklinde altı adet çözügen kullanıldı. Örnekler, her bir çözügen ortam için 1,5 mg/cc, 3,0 mg/cc ve 6,0 mg/cc olmak üzere üç ayrı konsantrasyonda hazırlandı. Aydinger kağıdı üzerinde tartılan asfalten, dikkatle örnek hazırlama kabına alındı. Önceden bürete konulmuş çözügen ortam, her defasında 7 cc olmak üzere örnek kabına boşaltıldı ve sonra örnek hazırlama kabındaki miktar bagetle karıştırıldı.

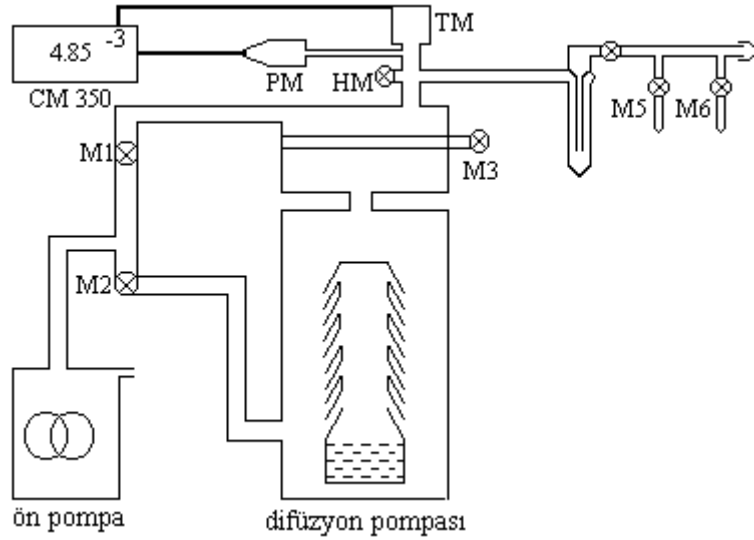
Örnek hazırlama kabındaki her bir çözelti, ucu kılcal bir pipetle alınarak dikkatli bir şekilde, özel imal edilmiş örnek tüpüne aktarıldı ve rodajından vakum sistemine bağlanarak degaze edildi (Şekil 3.7).



**Şekil 3.7.** Vakum sistemine bağlanmış iki adet örnek tüpü.

### **3. 5. 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 Heraeus'un Combitron CM 350 elektronik ölçme cihazına bağlıdır.

Örneklerin hazırlanması için yapılan çalışmalarda görülen en düşük basınç değeri  $2.9 \cdot 10^{-4}$  Pa olarak kaydedilmiştir.

### 3. 6. 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 çözücünden alınır ve örnek kabına boşaltılır.
- 4) Örnek tüpü, 10<sup>-5</sup> 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 hamaç alevi ile örnek kabının boğazı ısıtılıp, eritilerek kesilir ve kapatılır.

Örnek sıvı azot içinde iken hamaç 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. 7. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi**

Bu çalışmada kullanılan spektrometre, sürekli dalga zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresidir. Proton rezonansı için 61,166 kHz'lik bir NMR frekansı ve 40,247 MHz'lik bir ESR frekansı ile 1,437 mT sabit manyetik alan değerine sahiptir. Spektrometre, Yalçiner(1970) tarafından bildirildiğine göre Patrikh ve Müller Warmuth tarafından yapıldı ve daha sonra Haupth ve Müller Warmuth tarafından geliştirildi. Bu

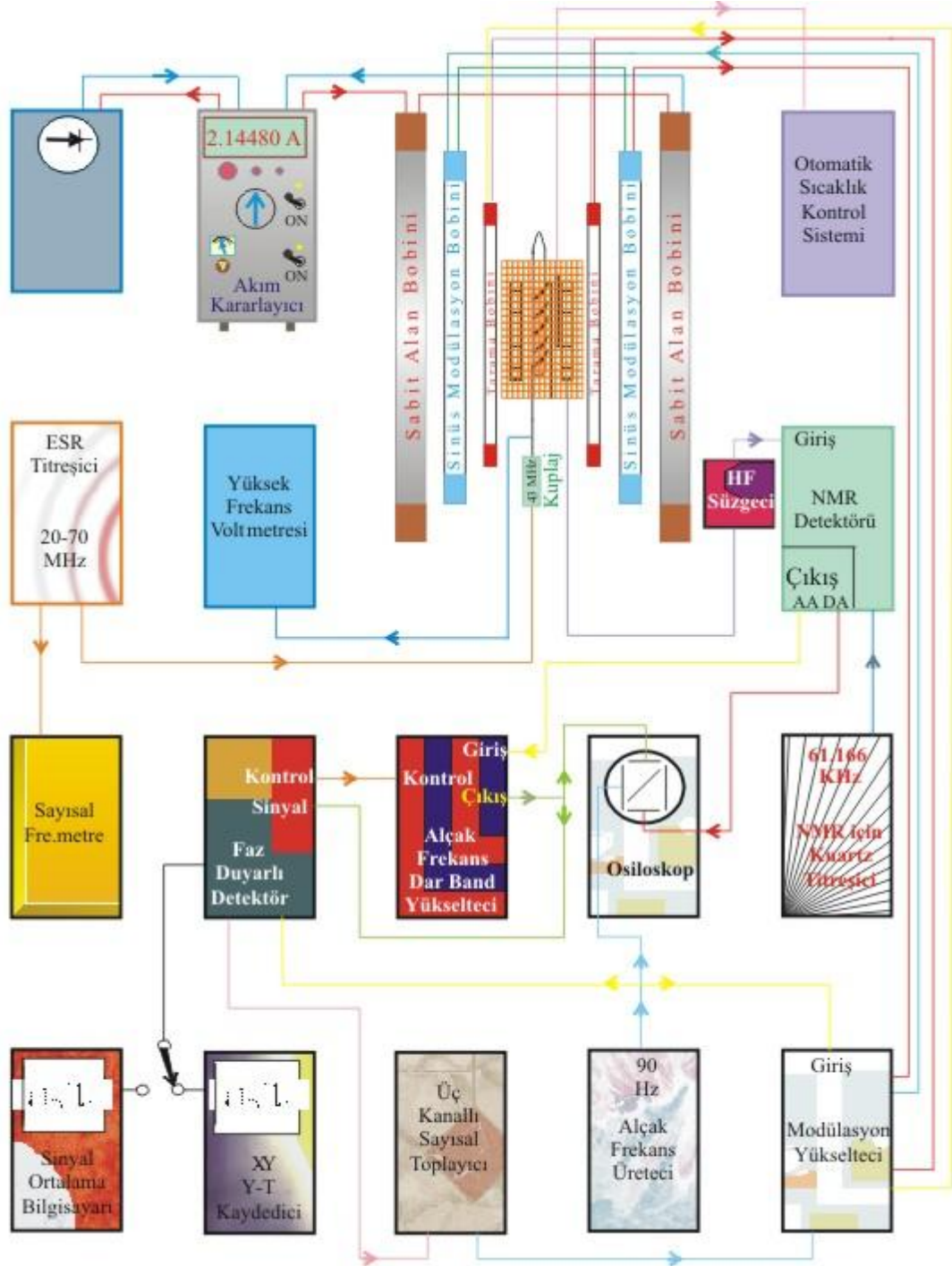
çalışmada kullanılan spektrometre yeni bir anlayışla, günümüzün toplu devre tekniğine göre uygun olarak kurgulanmıştır (Akay ve Yalçiner 1995). Spektrometrenin blok diyagramı Şekil 3.9.'de görülmektedir.

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

Bobin takımlarının merkezlerinden geçen eksenin ortasında, sabit manyetik alana dik konumda, emaye kaplı bakır telden (30x0,05) yapılmış, uzunluğu 40 mm, sarım sayısı 6x100, indüktansı 15 mH ve direnci 43  $\Omega$  olan ve 61,166 kHz'lik kuartz titreşici ile beslenen NMR bobini bulunur (Şekil 3.10.). 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  $\sim 0,43 \mu H$  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 7,0 cm<sup>3</sup> 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.

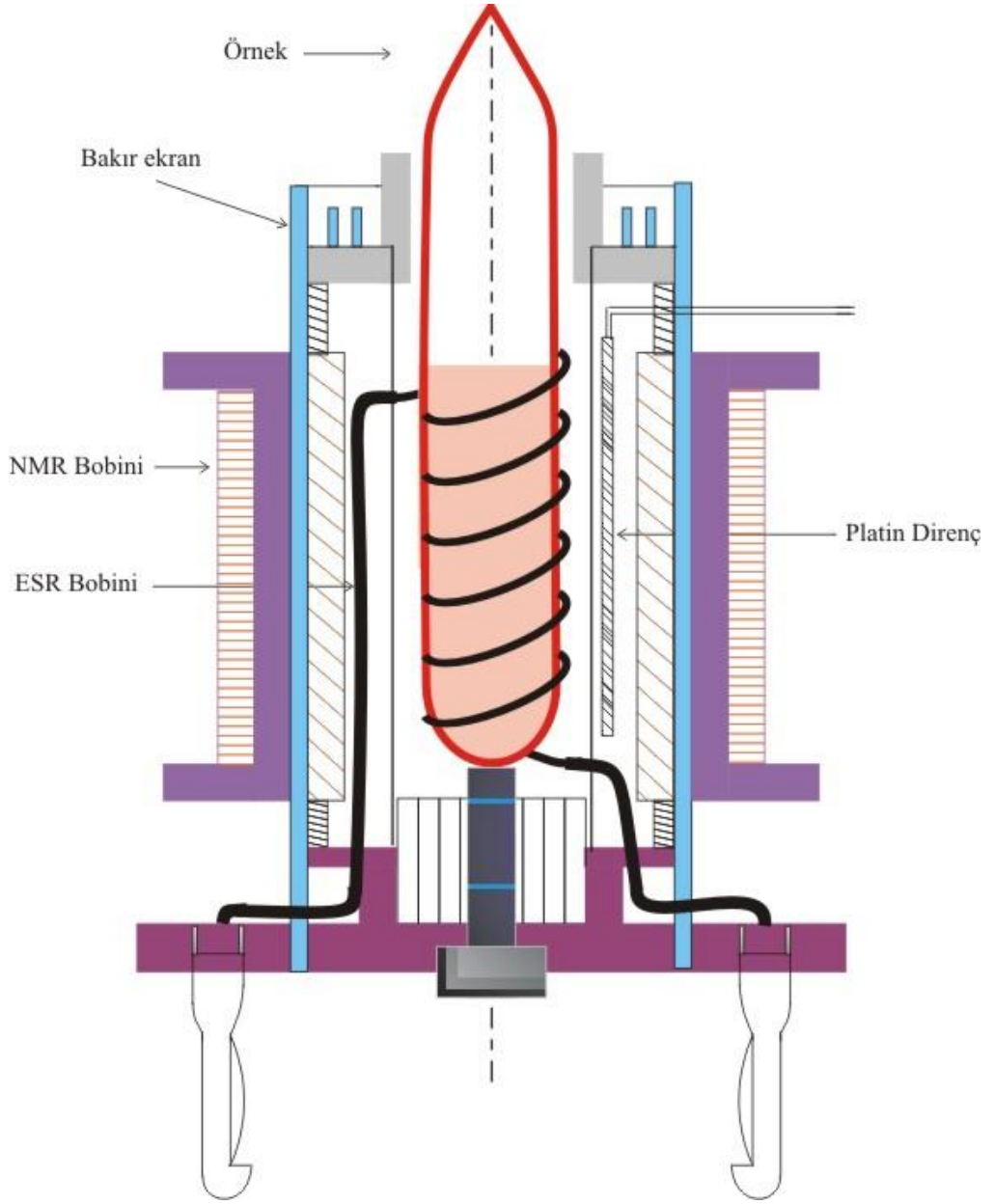
Eğer bir rezonans meydana gelmiş ise sinyal bir yüksek frekans (HF) süzgeç devresi üzerinden NMR detektörüne verilir. Detektör, hem alıcı ve hem de verici olarak

kullanılan, NMR bobinindeki mikrovolt mertebesindeki değişimleri algılayabilmektedir. Bunun için Q-metre deteksiyonu yapılmakta ve LC rezonans devresi,  $^{19}\text{F}$  rezonans frekansına sahip bir sinüzoidal dalga ile beslenmektedir. NMR sinyalini elde etmek için yavaşça taranmakta olan manyetik alan (yavaş geçiş), bu sırada hızlı modülasyon



Şekil 3.9. Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi (Yalçiner 1970; Peksöz 2005).

tekniki kullanılarak 90 Hz frekanslı sinüzoidal bir alan ile, modüle edilir. Bu sayede merkezi bandın yan bandlardan ayrılması sağlanır ( $T_m \ll T_1, T_2$ ) (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 süzölür ve 90 Hz sinyali NMR detektörünün AA çıkışından alçak frekans dar band yükselteciye verilir. NMR detektörünün DA çıkışından ise 90 Hz'lik sinyalin zarfı alınır.



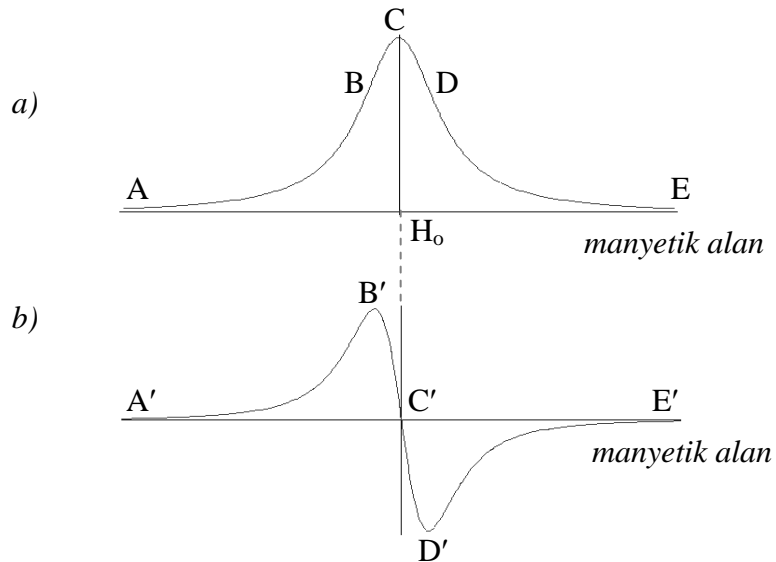
Şekil 3.10. Örneğin konulduğu bobin sistemi (Yalçıner 1970; Peksöz 2005).



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 ( $0^{\circ}$ - $360^{\circ}$ ). 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,  $\nu$ -modu) genlik modülasyonundan elde edilen merkezi ve yan bandların türevi ile doğru orantılı bir DA sinyali elde edilir (Şekil 3.11.). Şekil 3.11.a.'daki rezonans eğrisinde A, B, C, D ve E ile etiketlenen noktaların türevi alındığında sırasıyla Şekil 3.11.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 3.11.** a) Rezonans eğrisi ( $\nu$  modu), b) Rezonans eğrisinin türevi.

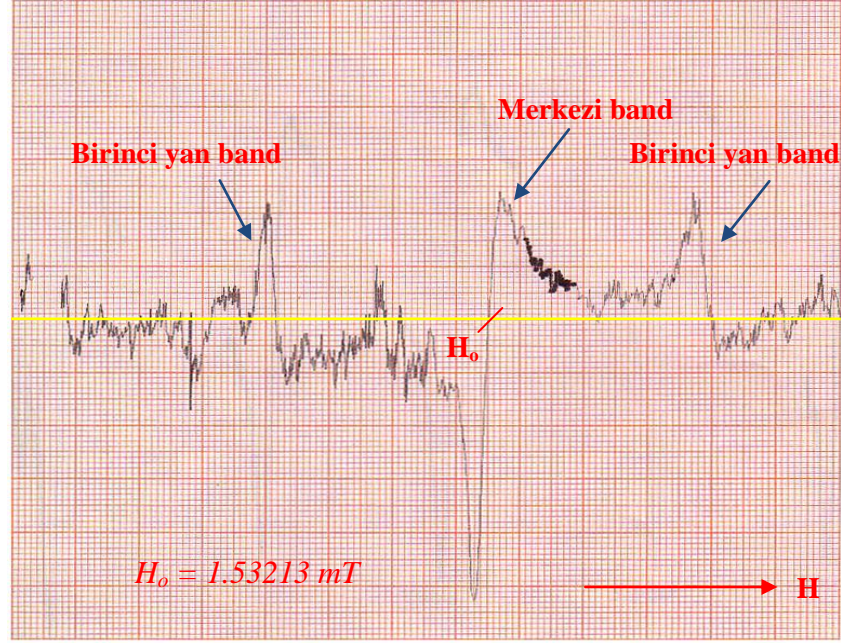
Faz duyarlı detektörün çıkışında elde edilen sinyal bir X-Y ya da Y-T kaydediciye çizdirilir. Bu yöntemde NMR sinyali alçak frekans gürültüsüne oldukça duyarlıdır ve S/N oranının yüksek olması istenir. Bu gürültüyü elimine etmek için bir üç kanallı sayısal toplayıcı kullanılabilir. Tek bir taramada gürültü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

### **3. 8. Sinyal Alma Tekniği**

#### **3. 8. 1. Çift Rezonans NMR Sinyalinin ( $P_z$ ) Çizdirilmesi**

ESR de uyarıldığında büyütülmüş NMR sinyalinin çizdirilmesi aşağıdaki gibidir:

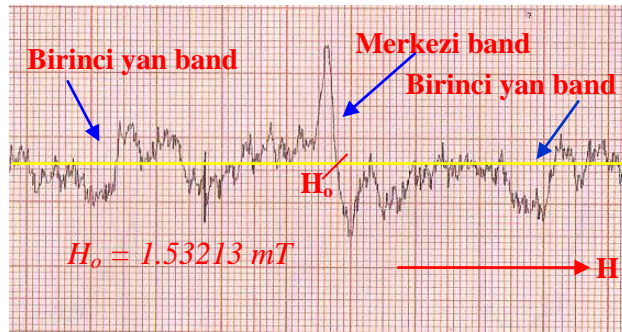
- 1) Örnek tüp bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Kuartz titreşicide  $\mu$ A-metre 20 gösterecek şekilde ince ayar yapılır.
- 3) NMR detektöründe; kaba yükselteç kademe-4'te iken ince ayar potansiyometresi ile Q-metre'de (son rezonansa bakmak koşulu ile) 35  $\mu$ A civarında rezonans bulunur. Çıkış; 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 3.12.** Spektrometreden elde edilmiş olan  $P_z$  sinyali (Örnek MC800 Asfaltın/2Bromotoluene –  $6 \text{ mgcm}^{-3}$ ,  $I_0 = 2,01964 \text{ A D.C}$ . Ön yükselteç 1/1, kademe-4, tarama genliği kademe-7, sinüs modülasyon genliği: 1,51 mA, Q-metre: kademe-5/35  $\mu\text{A}$ , kuartz titreşici: kademe-5/20  $\mu\text{A}$ , delay: 1/16, faz duyarlı det.:  $\tau = 5,64 \text{ s}$ , Tarama Süresi: 800 s, ESR titr.:  $\nu_s = 42,5 \text{ MHz} / V_{et} = 110 \text{ V}$ , kaydedici:  $Y_1 = 1 \text{ V/cm}$ , Time Base:  $T = 50 \text{ s/cm}$ ).

### 3. 8. 2. Saf NMR Sinyalinin ( $P_0$ ) Çizdirilmesi

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



**Şekil 3.13.** Spektrometreden elde edilmiş olan  $P_0$  sinyali (MC800 Asfaltın/2Bromotoluene –  $6 \text{ mgcm}^{-3}$ ,  $I_0 = 2,01980 \text{ A D.C}$ . Ön yükselteç 1/1, kademe-6, tarama genliği kademe-7, sinüs modülasyon genliği: 1,51 mA, Q-metre: kademe-5/35  $\mu\text{A}$ , kuartz titreşici: kademe-5/20  $\mu\text{A}$ , delay: 1/16, faz duyarlı det.:  $\tau = 5,64 \text{ s}$ , Tarama Süresi: 800 s, kaydedici:  $Y_1 = 1 \text{ V/cm}$ , Time Base:  $T = 50 \text{ s/cm}$ ).

### 3. 9. NMR Duyarlılığı Hesabı

Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde gözlenebilir bir saf NMR sinyali elde etmek için çözen ortamdaki proton sayısı (NMR duyarlılığı) önemlidir. Aşağıda toluen için NMR duyarlılığı hesabı verilmiştir.

Çözgenin molekül ağırlığı ve yoğunluğundan mol hacmi bulunur. Toluen için molekül ağırlığı  $MA = 92,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ve yoğunluk  $D = 0,867 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  olduğundan mol hacmi

$$V_{\text{mol}} = MA / D = 106,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ dir.}$$

Çözgendeki proton sayısı ( hidrojen çekirdeği sayısı )  $8 \text{ spin} \cdot \text{molekül}^{-1}$  ve bir protonun NMR duyarlılığı 1 olduğundan  $1 \text{ cm}^3$  'teki molekül sayısı;

$$6,023 \times 10^{23} \text{ molekül} \cdot \text{mol}^{-1} / 106,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 5,66 \times 10^{21} \text{ molekül} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ olur.}$$

$$\begin{aligned} (\text{NMR duyarlılığı})_{\text{toluen}} &= 8 \text{ spin} \cdot \text{molekül}^{-1} \times 1 \times 5,67 \times 10^{21} \text{ molekül} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &= 4,54 \times 10^{22} \text{ spin} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ olur.} \end{aligned}$$

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 duyarlıkları verilmiştir.

**Çizelge 3. 1.** Bu çalışmada kullanılan çözüenlerin bazı karakteristik değerleri.

Çöz. No	Adı	Formülü	Saflik $\geq$	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	NMR Duyarlığı (x10 <sup>22</sup> spin·cm <sup>-3</sup> )
1	Toluene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	% 99,8	92,14	110-111	< - 93	0,865	4,54
2	2 - Fluorotoluene	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	% 99,0	110,13	113-114	< - 62	1,001	3,83
3	2 - Nitrotoluene	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	% 99,0	137,14	225	< - 40	1,163	3,58
4	2 - Chlorotoluene	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	% 99,0	126,58	157-159	< - 36	1,083	3,61
5	2 - Bromotoluene	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	% 99,0	17,03	58-60	< - 27	1,422	3,51
6	2 - Iodotoluene	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I	% 98,0	218,03	211	< - 90	1,713	3,31

## 4. BULGULAR

### 4. 1. DNP Parametrelerinin Hesabı

DNP’de, Denklem (2.55) ile verilen hareket denklemi 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 (Yalçınmer 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.

Eğer (2.65) bağıntısı için koşullar sağlanmışsa,

$$K = \frac{(1-2\rho)}{(1+\rho)} \quad (4.5)$$

ifadesinden K parametresi hesaplanabilir. Doyma faktörü s ise,

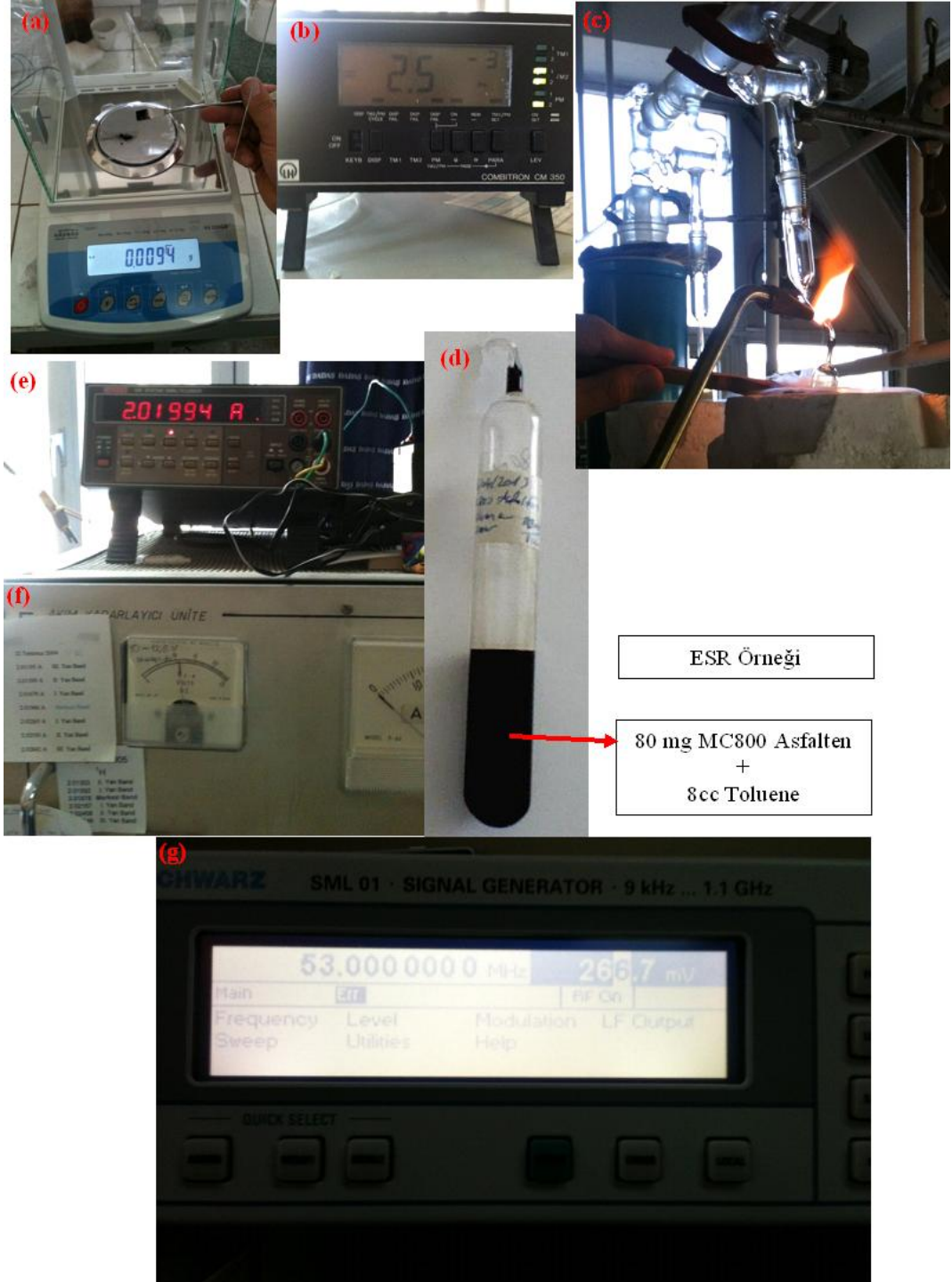
$$s = \frac{A_{\text{son}}}{A_{\infty}} \quad (4.6)$$

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

Kaçak faktörü  $f'$  yi farklı serbest radikal konsantrasyonları hazırlayarak ve konsantrasyonun tersi  $c^{-1}$ 'e göre  $A_{\infty}^{-1}$ 'in çizimini yaparak, sonsuz konsantrasyona ekstrapolasyon yapmak suretiyle ( $f=1$ ) belirlenebilir. Ayrıca kaçak faktörü  $f$ ,  $f=A_{\infty}/U_{\infty}$  ifadesinden hesaplanabilir.

## **4.2. ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (ESR ya da 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; ESR deneyi için 80 mg asfaltten virgülden sonra dört hane ölçüm yapabilen bir hassas terazi ile tartılıp (Şekil 4.1.a), pyrex cam tüpe aktarıldı ve üzerine 8  $\text{cm}^3$  toluene eklendi. Daha sonra vakum laboratuvarında degaze işlemi yapıldı. Degaze işleminin sonunda sisteme bağlı Combitron CM 350 basınç ölçerden örneğin basınç değerinin  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Pa olduğu gözlemlendi (Şekil 4.1.b). Bu basınç değerindeyken vakum sistemine bağlı cam tüpün ağzı hamlaç alevi ile eritilerek kesildi (Şekil 4.1.c). Artık ESR örneği ölçüme hazırdır (Şekil 4.1.d).



**Şekil 4.1.** ESR örneğinin hazırlanması aşamasındaki laboratuvar çalışmaları ve ESR ölçümlerinden görüntüler.

Ölçümler zayıf alan çift rezonans spektrometresinde gerçekleştirildi. Spektrometrede 1,53 mT'lık ana manyetik alanı sağlayan akım değeri virgülden sonraki beşinci



basamağa kadar sabit değerde tutulabildi (Şekil 4.1.e). Akımın bu mükemmel kararlılığı manyetik alanın homojenliği ve dolayısıyla doğru NMR sinyali alma adına çok önemli bir avantaj sağlar. Örnekteki asfalten moleküllerinin sahip olduğu çiftlenmemiş elektronların elektronik enerji düzeyleri sisteme bağladığımız Rodhe&Schwarz marka RF sinyal üretici ile uyarıldı (Şekil 4.1.g). RF sinyal üretici 9 kHz-1,1GHz frekans aralığında ve maksimum 1,1 V genlikli RF sinyalleri üretebilmektedir. ESR deneylerimiz için yeterli genliği sağlamak için RF üreticine LA 50 marka lineer yükselteç bağlandı. Yükseltecin çıkışı da örneğin içinde bulunduğu ESR bobinine bağlandı. ESR bobini ile yükselteç arasında 20-55 MHz ve 50-80 MHz aralığında işlev gören iki adet kuplaj kullanıldı.

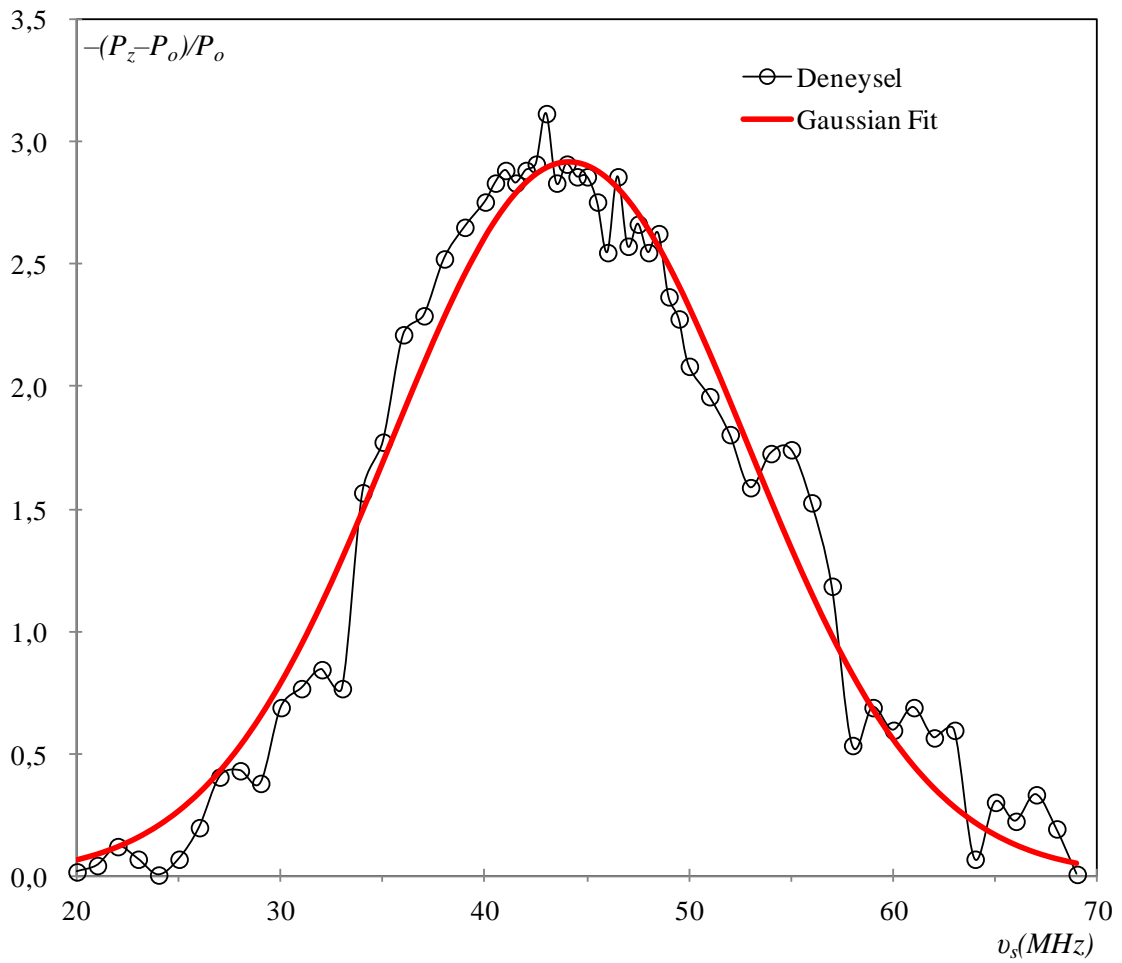
MC800 Asfalten/Toluene ESR örneği için ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edildi. Bu aşamada; başlangıçta dört  $P_0$  sinyali alınmıştır.  $P_z$  sinyalleri ise, 20-69 MHz aralığında alındı. Birinci kuplaj ile 20-51 MHz arası 1 MHz aralıkla (tepe noktası civarı olması nedeniyle 40-50 MHz arası 0,5 MHz aralıkla) ve ikinci kuplaj ile 49-69 MHz arası tarandı. Bu sinyallerin elde edilmesi sırasında doyma durumundan uzak kalmak için  $v_s$  (MHz)/ $V_{et}$  (V) oranının 2,0 olarak kalması sağlandı. Sonunda dört  $P_0$  sinyali daha çizilmiş ve hesaplamalarda başta ve sonda elde edilen  $P_0$  sinyal büyüklüklerinin ortalaması kullanıldı. Deneyler sırasında, 20-55 MHz ve 50-80 MHz frekans bölgesi, iki adet kuplaj kutusu kullanıldı. Kuplaj kutusu değişikliğinde üç frekans değeri için iki kuplaj kutusuyla da ölçüm yapılarak bu geçişten dolayı bir katsayı gelip gelmediğine hassasiyetle bakıldı. Bu çalışmada bu iki kuplaj arasında elektronik olarak 1,2 faktörünün geldiği deneysel olarak tespit edildi.

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 4.2.'de yapılan çalışma sonucu elde edilen EPR spektrumu verilmiştir ve bu deneysel değerlere uygulanan Gaussian fit eğrisi görülmektedir. Gaussian fit fonksiyonu,

$$-\frac{P_z - P_0}{P_0} = 2,917 \exp\left[-\frac{(v_s - 44,128)^2}{152,391}\right] \quad (4.7)$$

olarak belirlenmiştir. Fit fonksiyonu  $y = a \exp\left[-\frac{(x-b)^2}{2c^2}\right]$  biçiminde verilen Gaussian denklemi gibidir. Burada fit parametreleri  $a=2,917$ ,  $b=44,128$  ve  $c=8,729$  değerlerini alır. ESR spektrumunun tepe noktasının 44,1 MHz olması nedeniyle doyma deneyleri tepe noktasına yakın olan 44,0 MHz ESR frekansında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.2.** MC800 Asfaltın/Toluene için yapılan ESR çalışmasından elde edilen ESR spektrumu. Deneysel verilere Matlab programı kullanılarak fit edilmiştir. Fit işleminin sonucu bir Gauss eğrisidir. Burada görüldüğü gibi tepe değeri 44,1 MHz. Standart sapma yaklaşık 8,7 MHz'tir. Program standart hatayı 0,191 olarak belirlemiştir. Deneysel noktalarla fit değerleri arasındaki uyum katsayısı ise 0,985 olarak hesaplanmıştır.

### 4.3. $A_\infty$ ve $U_\infty$ Parametrelerinin Elde Edilmesi

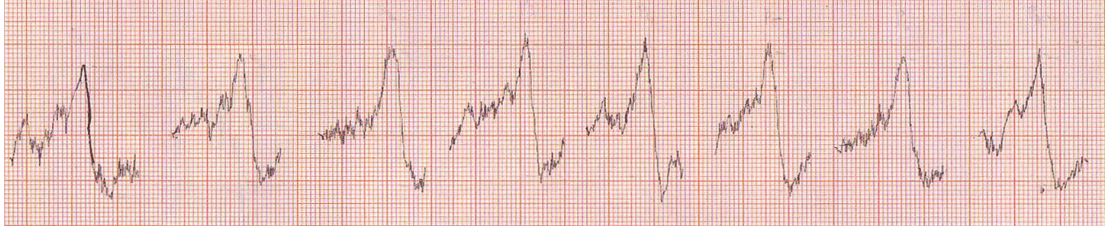
Her bir örnek için,  $A_\infty$  değerleri, ESR gücünün tersi ile orantılı olan, yüksek frekans geriliminin karesinin tersi  $V_{et}^{-2}$ 'nin fonksiyonu olarak, büyüme faktörlerinin terslerinin (yani  $[(P_z - P_0)/P_0]^{-1}$ ) elde edilmesiyle çizilen en uygun fit doğrulardan sonsuz güce ( $V_{et}^{-2} = 0$ ) ekstrapolasyon yapmak suretiyle tayin edilmiştir.

$A_\infty^{-1}$  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. Elde edilen A değerleri üzerindeki bağıl hata yaklaşık %10'dur.

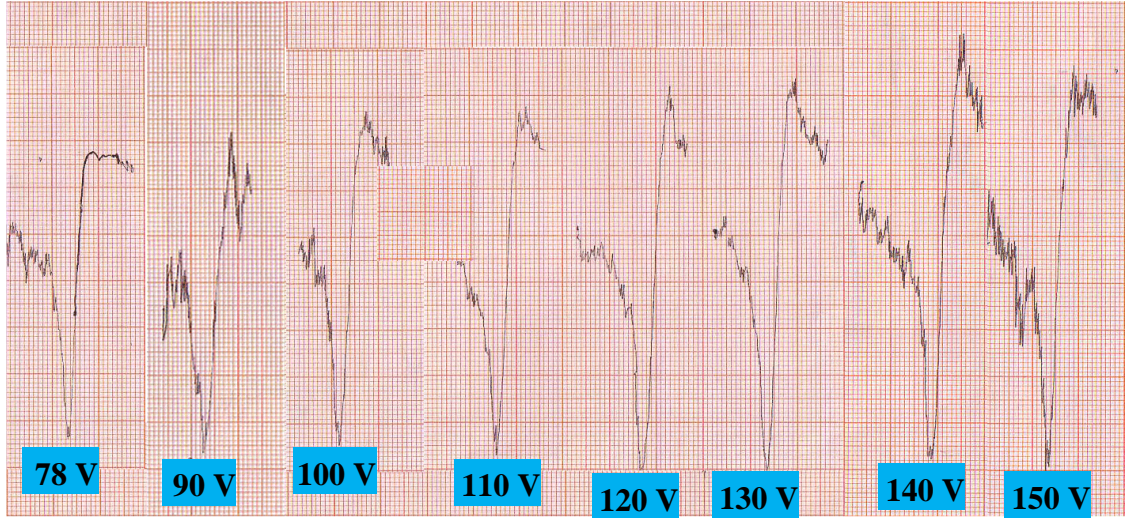
$U_\infty^{-1}$  değeri, elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının  $c-1=0$  doğrusu ile kesişme noktasına karşılıktır. Konsantrasyon sonsuza götürüldüğünde (aşırı serbest elektron spin konsantrasyonu), f' de bir (1)' e gidecektir.

Bu çalışmada doyma deneyleri, en iyi NMR sinyal büyümelerinin beklendiği 44,0 MHz'lik ESR frekanslarında gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için yapılan doyma deneyinde,  $P_0$  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, 140V ve 150 V değerlerinin en az yedi (7) tanesi için alınmıştır.

$P_0$  ve  $P_z$  sinyalleri alınırken sadece merkezi band çizdirilmiş ve sinyal büyüklükleri, kaydedici kağıdı üzerinde, sinyalin türev eğrisinin tepe değerleri arasındaki farkın ölçülmesiyle tayin edilmiştir ve tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3. ve 4.4.).



**Şekil 4.3.** MC-800 Asfaltinin 2-Chlorotoluene çözen ortamında  $3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonlu örneğine ait  $P_0$  NMR sinyalleri.



**Şekil 4.4.** MC-800 Asfaltinin 2-Chlorotoluene çözen ortamında  $3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonlu örneğine ait  $P_z$  NMR sinyalleri.

#### 4.3.1. Toluene Çözgen Ortamı

Çizelge 4.1.'de MC800 asfaltinin Toluene çözgen ortamında, 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'te ise sırasıyla 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $-\left[\frac{P_0}{(P_z - P_0)}\right]$  değerleri verildi. Şekil 4.5.'te MC-800 Asfaltinin Toluene ortamındaki süspansiyonları için  $A_\infty$ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.6'da MC-800 Asfaltinin Toluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_\infty$ 'un elde edilmesi için  $A_\infty^{-1} - c^{-1}$  grafiği çizildi.

**Çizelge 4.1.** MC-800 Asfaltinin Toluene çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz  $P_0$  saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

$c$ ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$P_{01}$	$P_{02}$	$P_{03}$	$P_{04}$	$P_{05}$	$P_{06}$	$P_{07}$	$P_{08}$	$P_0$
1,5	31,0	32,0	35,0	32,0	34,0	30,0	33,0	30,0	32,1
3,0	33,0	38,0	42,0	44,0	38,0	31,0	42,0	45,0	39,1
6,0	39,0	40,0	44,0	47,0	33,0	43,0	33,0	39,0	39,8

**Çizelge 4.2.** MC-800 Asfaltinin Toluene çözen ortamında,  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

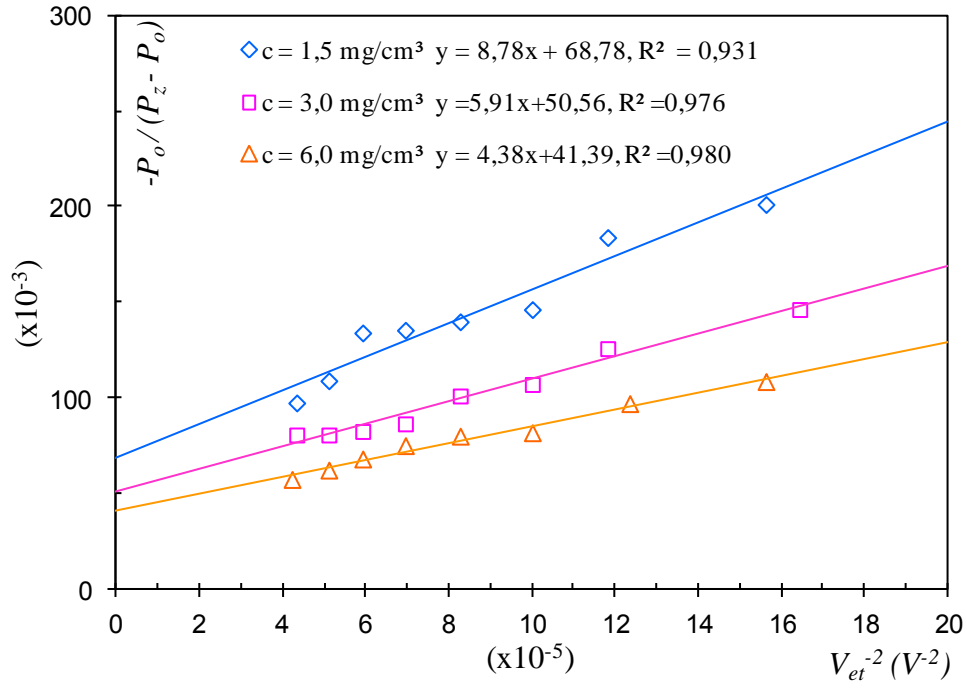
$V_{\text{et}}$ (V)	$V_{\text{et}}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
			1/1,6 $\rightarrow$ 1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	
80	15,63	51,0	127,5	159,6	201,3
92	11,81	57,0	142,5	174,6	184,0
100	10,00	75,0	187,5	219,6	146,3
110	8,26	79,0	197,5	229,6	139,9
120	6,94	82,0	205,0	237,1	135,5
130	5,92	83,0	207,5	239,6	134,1
140	5,10	105,0	262,5	294,6	109,0
152	4,33	119,0	297,5	329,6	97,5

**Çizelge 4.3.** MC-800 Asfaltinin Toluene çözügen ortamında,  $3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

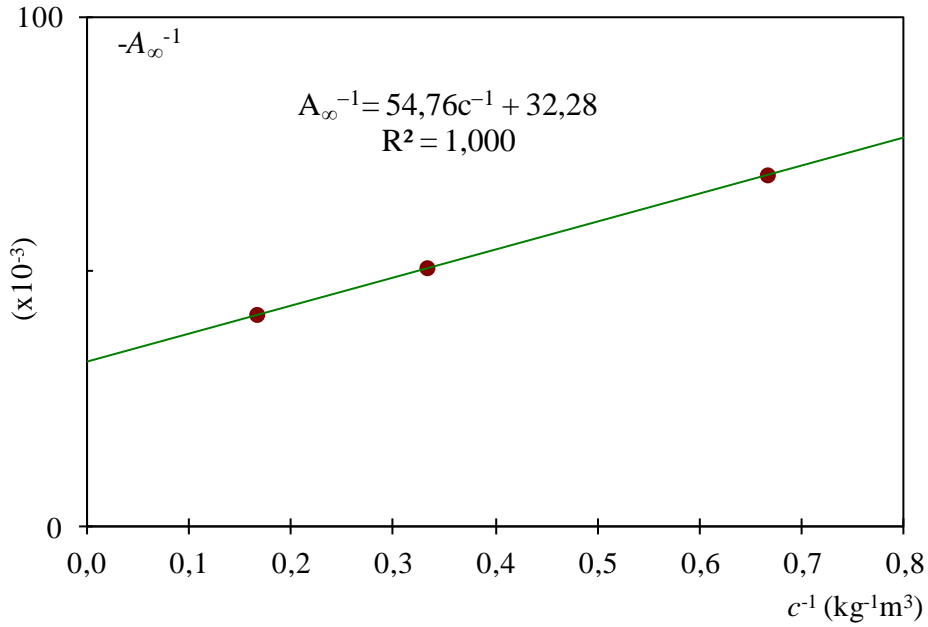
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		
			1/1,6 $\rightarrow$ 1/1,1 (10,87)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
78	16,44	21,0	228,3	267,4	146,3
92	11,81	25,0	271,8	310,9	125,9
100	10,00	30,0	326,1	365,2	107,1
110	8,26	32,0	347,8	387,0	101,1
120	6,94	38,0	413,1	452,2	86,5
130	5,92	40,0	434,8	473,9	82,6
140	5,10	41,0	445,7	484,8	80,7
152	4,33	41,0	445,7	484,8	80,7

**Çizelge 4.4.** MC-800 Asfaltinin Toluene çözügen ortamında,  $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		
			1/1,6 $\rightarrow$ 1/1,1 (10,87)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
80	15,63	30,0	326,1	365,9	108,7
90	12,35	34,0	369,6	409,3	97,1
100	10,00	41,0	445,7	485,4	81,9
110	8,26	42,0	456,5	496,3	80,1
120	6,94	45,0	489,2	528,9	75,2
130	5,92	50,0	543,5	583,3	68,2
140	5,10	55,0	597,9	637,6	62,3
154	4,22	60,0	652,2	692,0	57,4



**Şekil 4.5.** MC-800 Asfaltinin Toluene ortamındaki süspansiyonlarında  $A_\infty$ 'un elde edilmesi.



**Şekil 4.6.** MC-800 Asfaltinin Toluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_\infty$ 'un elde edilmesi.

### 4.3.2. 2-Fluorotoluene Çözgen Ortamı

Çizelge 4.5.'de MC800 asfaltininin 2-Fluorotoluene çözgen ortamında, 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri ve ortalaması verildi. Ayrıca Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8'de sırasıyla 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $-\frac{P_o}{(P_z-P_o)}$  değerleri verildi. Şekil 4.7.'te MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene ortamındaki süspansiyonları için  $A_\infty$ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.8.'te MC-800 Asfaltinin 2-Fluorotoluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_\infty$ 'un elde edilmesi için  $A_\infty^{-1} - c^{-1}$  değişimi çizildi. Fit edilen doğrunun  $A_\infty^{-1}$  eksenini kestiği yer, sonsuz konsantrasyon için  $U_\infty^{-1}$  değerine karşılık gelmektedir. Bu değer de tersi alınarak  $U_\infty$  nihai NMR sinyal büyüme faktörü elde edildi. Bu yöntem tüm çözgen ortamlar için ayrı ayrı uygulandı.

**Çizelge 4.5.** MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz  $P_0$  saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması. Burada  $P_{01}$ 'den  $P_{08}$ 'e kadar ölçüm değerlerini,  $P_0$  ise ortalama değeri temsil etmektedir.

$c$ (mg·cm <sup>-3</sup> )	$P_{01}$	$P_{02}$	$P_{03}$	$P_{04}$	$P_{05}$	$P_{06}$	$P_{07}$	$P_{08}$	$P_0$
1,5	22,0	14,0	12,0	15,0	17,0	17,0	13,0	16,0	15,8
3,0	14,0	26,0	7,0	13,0	13,0	14,0	14,0	21,0	15,3
6,0	24,0	18,0	24,0	20,0	20,0	18,0	17,0	17,0	19,8



**Çizelge 4.6.** MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene çözen ortamında, 1,5 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

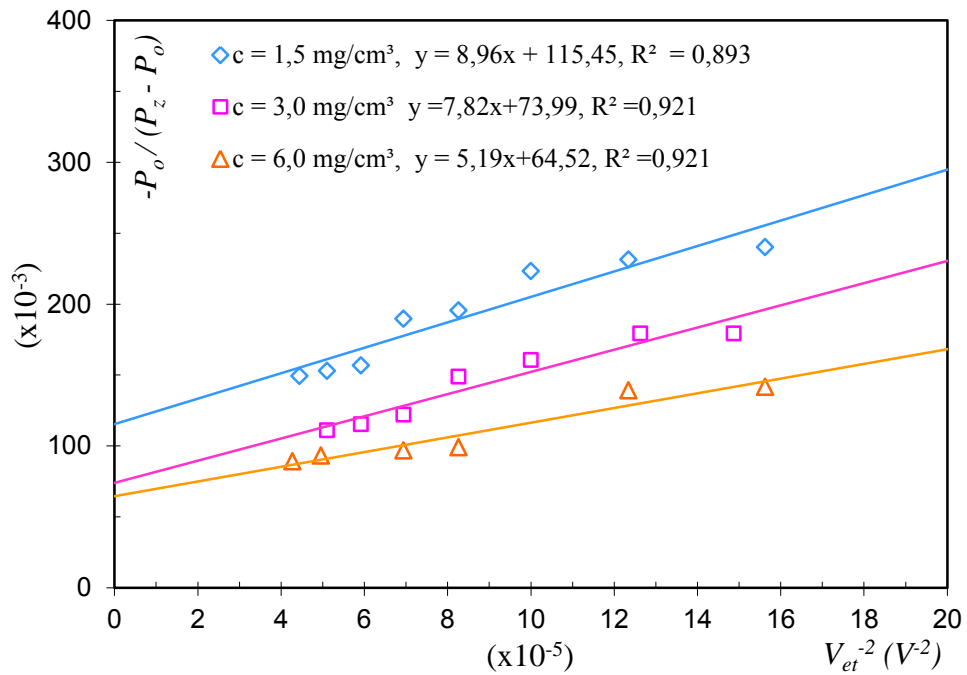
V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	P <sub>z</sub>			
		P <sub>z</sub> ölçülen	1/1,6 → 1/1,4 (2,5)	P <sub>z</sub> - P <sub>0</sub>	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ (x10 <sup>-3</sup> )
80	15,6	20,0	50,0	65,8	152,7
90	12,4	21,0	52,5	68,3	139,8
100	10,0	22,0	55,0	70,8	126,3
110	8,3	26,0	65,0	80,8	122,8
120	7,0	27,0	67,5	83,3	119,5
130	5,9	34,0	85,0	100,8	115,3
140	5,1	35,0	87,5	103,3	109,5
150	4,4	36,0	90,0	335,4	149,3

**Çizelge 4.7.** MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene çözen ortamında, 3,0 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

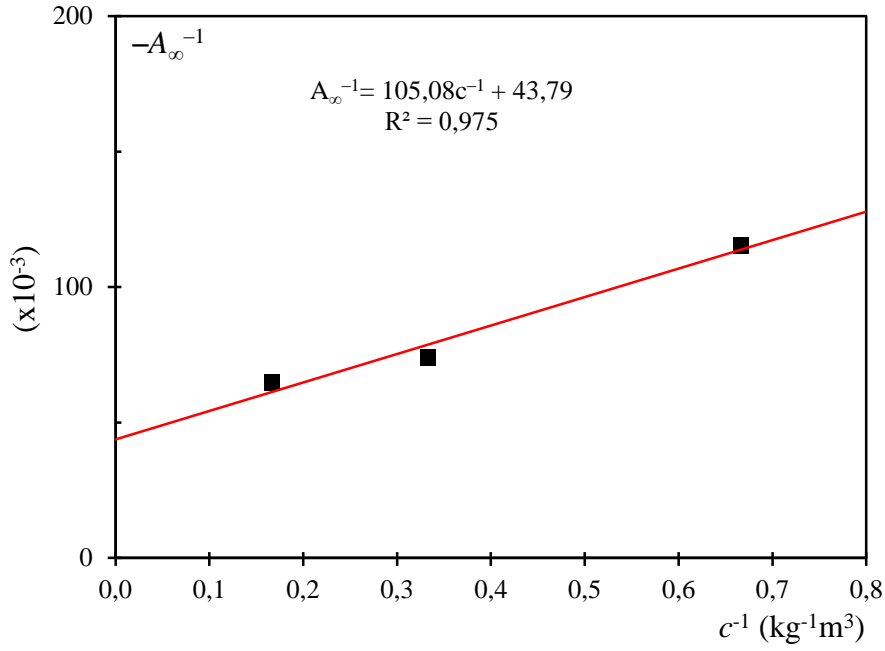
V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	P <sub>z</sub>			
		P <sub>z</sub> ölçülen	1/1,6 → 1/1,4 (2,5)	P <sub>z</sub> - P <sub>0</sub>	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ (x10 <sup>-3</sup> )
82	14,9	28,0	70,0	85,3	179,4
89	12,6	28,0	70,0	85,3	179,4
100	10,0	32,0	80,0	95,3	160,5
110	8,3	35,0	87,5	102,8	148,8
120	6,9	44,0	110,0	125,3	122,1
130	5,9	47,0	117,5	132,8	115,2
140	5,1	49,0	122,5	137,8	111,0

**Çizelge 4.8.** MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene çözgen ortamında,  $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$		$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
		$P_z$ ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,5)		
80	15,6	48,0	120,0	139,8	141,6
90	12,4	49,0	122,5	142,3	139,1
100	10,0	57,0	-	-	-
110	8,3	72,0	180,0	199,8	99,1
120	6,9	74,0	185,5	204,8	96,7
142	5,0	77,0	192,5	212,3	93,3
153	4,3	81,0	202,5	222,3	89,1



**Şekil 4.7.** MC-800 Asfaltininin 2-Fluorotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde  $A_\infty$ 'un elde edilmesi.



**Şekil 4.8.** MC-800 Asfaltinin 2-Fluorotoluene çözen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi.

### 4.3.3. 2-Nitrotoluene Çözen Ortamı

Çizelge 4.9.'de MC800 asfaltininin 2-Nitrotoluene çözen ortamında, 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12'de ise sırasıyla 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $-[P_o/(P_z-P_o)]$  değerleri verildi. Şekil 4.9.'da MC-800 Asfaltininin 2-Nitrotoluene ortamındaki süspansiyonları için  $A_{\infty}$ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.10.'de MC-800 Asfaltinin 2-Nitrotoluene çözen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi için  $A_{\infty}^{-1} - c^{-1}$  grafiği çizildi.

**Çizelge 4.9.** MC-800 Asfaltinin 2-Nitrotoluene çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz  $P_0$  saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

$c$ ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$P_{01}$	$P_{02}$	$P_{03}$	$P_{04}$	$P_{05}$	$P_{06}$	$P_{07}$	$P_{08}$	$P_0$
1,5	34,0	33,0	30,0	38,0	32,0	34,0	31,5	36,0	33,6
3,0	37,0	33,0	30,0	27,0	30,0	27,0	32,0	31,0	30,9
6,0	34,0	32,0	30,0	25,0	29,0	31,0	27,0	30,0	29,8

**Çizelge 4.10.** MC-800 Asfaltinin 2-Nitrotoluene çözen ortamında,  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

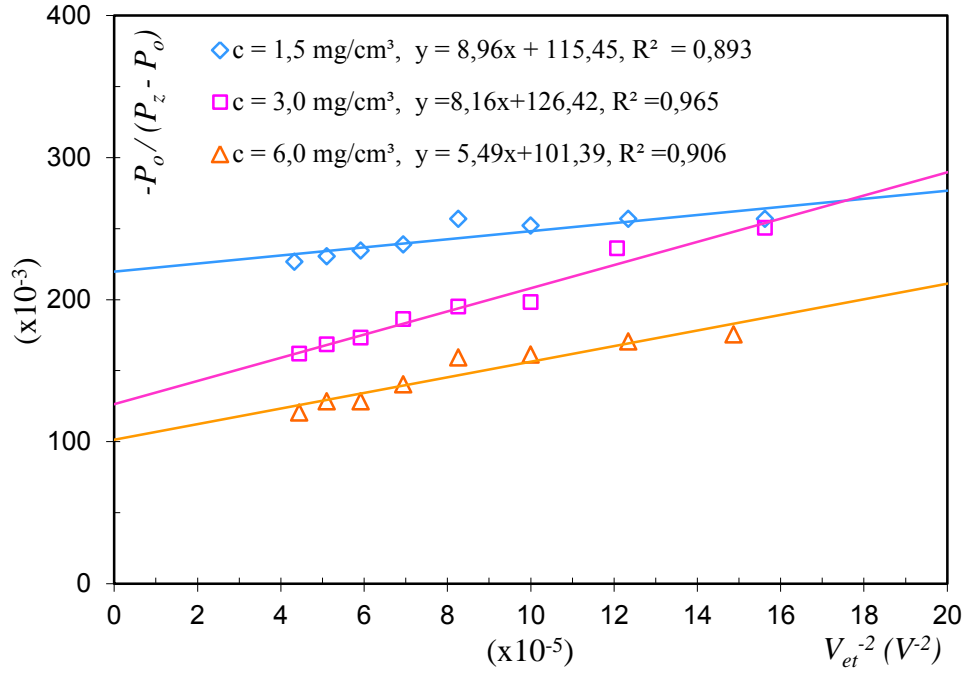
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		
			1/1,6 $\rightarrow$ 1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
80	15,6	39,0	97,5	131,2	256,9
89	12,4	39,0	97,5	131,2	256,9
100	10,0	40,0	100,0	133,7	252,1
110	8,3	39,0	97,5	131,2	256,9
120	7,0	43,0	107,5	141,2	238,7
130	5,9	44,0	110,0	143,7	234,5
140	5,1	45,0	112,5	146,2	230,5
152	4,3	46,0	115,0	148,7	226,6

**Çizelge 4.11.** MC-800 Asfaltininin 2-Nitrotoluene çözgen ortamında, 3,0 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

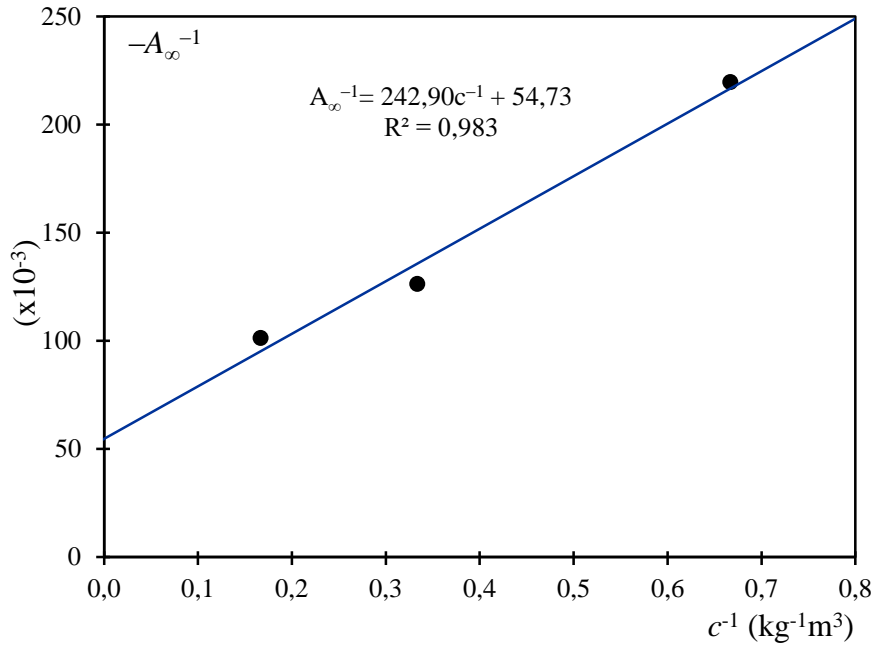
V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	P <sub>z</sub> ölçülen	P <sub>z</sub>		
			1/1,6 → 1/1,4 (2,5)	P <sub>z</sub> - P <sub>0</sub>	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ (x10 <sup>-3</sup> )
80	15,6	37,0	92,5	123,4	250,4
91	12,1	40,0	100,0	130,9	236,1
100	10,0	50,0	125,0	155,9	198,2
110	8,3	51,0	127,5	158,4	195,1
120	7,0	54,0	135,0	165,9	186,3
130	5,9	59,0	147,5	178,4	173,2
140	5,1	61,0	152,5	183,4	168,5
150	4,4	64,0	160,0	190,9	161,9

**Çizelge 4.12.** MC-800 Asfaltininin 2-Nitrotoluene çözgen ortamında, 6,0 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	P <sub>z</sub> ölçülen	P <sub>z</sub>		
			1/1,6 → 1/1,4 (2,5)	P <sub>z</sub> - P <sub>0</sub>	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ (x10 <sup>-3</sup> )
82	14,9	56,0	140,0	123,4	175,5
90	12,4	58,0	145,0	130,9	170,5
100	10,0	62,0	155,0	155,9	161,3
110	8,3	63,0	157,5	158,4	159,1
120	6,9	73,0	182,5	165,9	140,4
130	5,9	81,0	202,5	178,4	128,3
140	5,1	81,0	202,5	183,4	128,3
150	4,4	87,0	247,3	190,9	120,5



**Şekil 4.9.** MC-800 Asfaltinin 2-Nitrotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde  $A_\infty$ 'un elde edilmesi.



**Şekil 4.10.** MC-800 Asfaltinin 2-Nitrotoluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_\infty$ 'un elde edilmesi.

#### 4.3.4. 2-Chlorotoluene Çözgen Ortamı

Çizelge 4.13.'de MC800 asfaltininin 2-Chlorotoluene çözgen ortamında, 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.14, 4.15 ve 4.16'de ise sırasıyla 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0/(P_z-P_0)]$  değerleri verildi. Şekil 4.11.'de MC-800 Asfaltininin 2-Chlorotoluene ortamındaki süspansiyonları için  $A_\infty$ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.12.'de MC-800 Asfaltinin 2-Chlorotoluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_\infty$ 'un elde edilmesi için  $A_\infty^{-1} - c^{-1}$  grafiği çizildi.

**Çizelge 4.13.** MC-800 Asfaltininin 2-Chlorotoluene çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz  $P_0$  saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

c (mg·cm <sup>-3</sup> )	P <sub>01</sub>	P <sub>02</sub>	P <sub>03</sub>	P <sub>04</sub>	P <sub>05</sub>	P <sub>06</sub>	P <sub>07</sub>	P <sub>08</sub>	P <sub>0</sub>
1,5	27,0	26,5	30,0	26,0	33,0	32,0	33,5	31,0	29,9
3,0	28,5	30,0	30,0	33,5	30,0	27,0	29,0	29,0	29,6
6,0	29,0	25,0	29,0	33,0	29,0	32,0	30,0	27,0	29,3

**Çizelge 4.14.** MC-800 Asfaltininin 2-Chlorotoluene çözgen ortamında, 1,5 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	P <sub>z</sub>			
		P <sub>z</sub> ölçülen	1/1,6 → 1/1,4 (2,5)	P <sub>z</sub> - P <sub>0</sub>	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ (x10 <sup>-3</sup> )
80	16,4	44,0	110,0	140,0	214,3
90	12,4	47,0	117,5	147,5	203,4
100	10,0	57,0	142,5	172,5	173,9
110	8,3	61,0	152,5	182,5	164,4
120	7,0	63,0	157,5	187,5	160,0
130	6,0	65,0	162,5	192,5	155,8
140	5,1	66,0	165,0	195,0	153,8
152	4,3	66,0	165,0	195,0	153,8

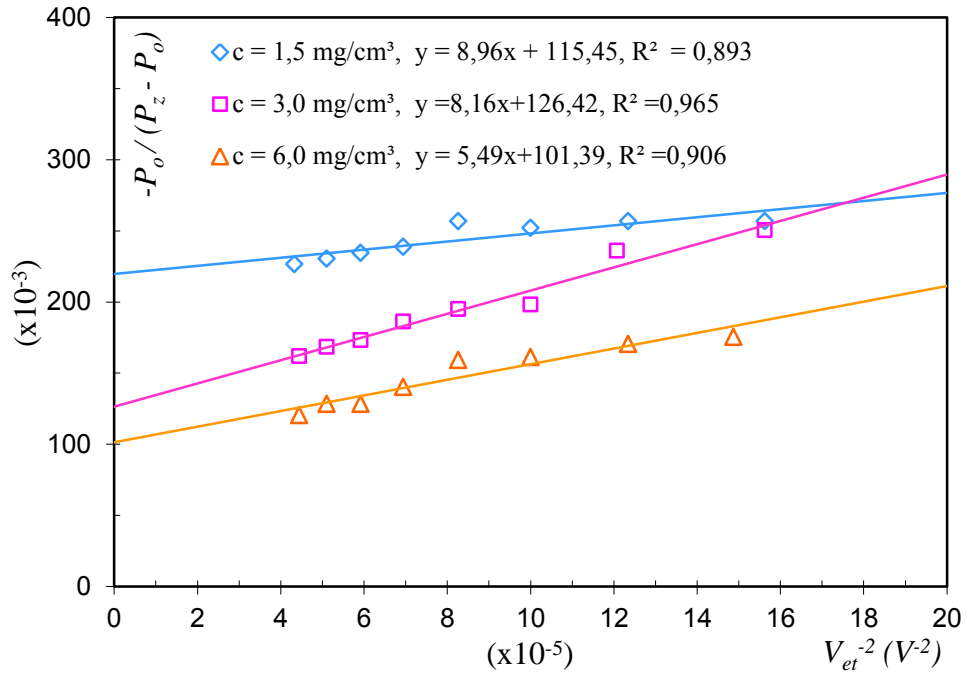
**Çizelge 4.15.** MC-800 Asfaltinin 2-Chlorotoluene çözgen ortamında,  $3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

$V_{\text{et}} (\text{V})$	$V_{\text{et}}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
			1/1,6 $\rightarrow$ 1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	
78	16,4	60,5	151,3	180,9	163,7
90	12,4	65,0	162,5	192,1	154,1
100	10,0	68,0	170,0	199,6	148,3
110	8,3	73,0	182,5	212,1	139,6
120	7,0	81,0	202,5	232,1	127,5
130	6,0	83,0	207,5	237,1	124,8
140	5,1	84,0	210,0	239,6	123,5
150	4,3	85,0	212,5	242,1	122,3

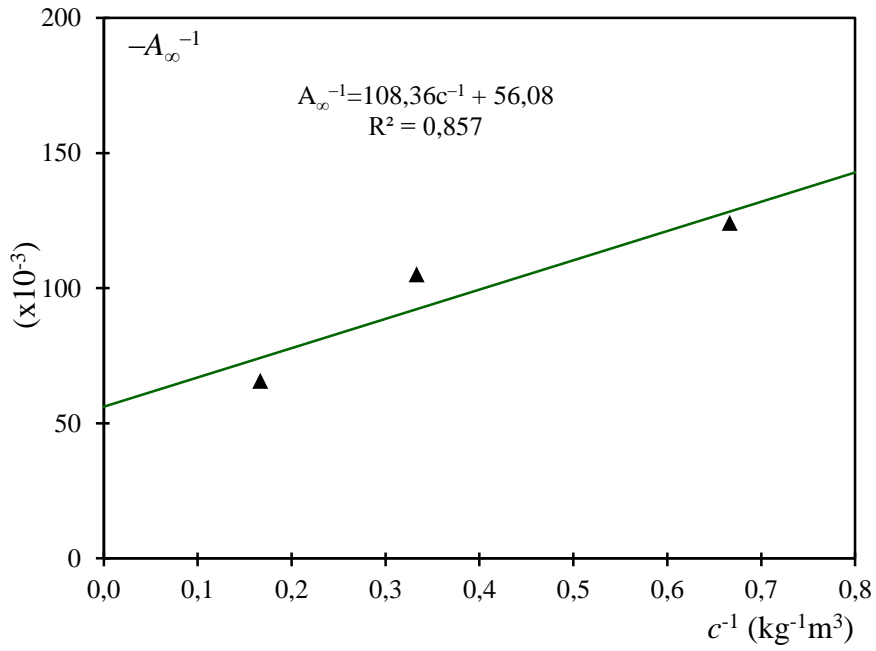
**Çizelge 4.16.** MC-800 Asfaltinin 2-Chlorotoluene çözgen ortamında,  $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

$V_{\text{et}} (\text{V})$	$V_{\text{et}}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
			1/1,6 $\rightarrow$ 1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	
82	14,9	75,0	187,5	216,8	135,1
90	12,4	92,0	230,0	259,3	113,0
100	10,0	98,0	245,0	274,3	106,8
110	8,3	104,0	260,0	289,3	101,3
120	7,0	108,0	270,0	299,3	97,9
130	5,9	117,0	292,5	321,8	91,1
155	4,2	127,0	317,5	346,8	84,5





Şekil 4.11. MC-800 Asfaltinin 2-Chlorotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde  $A_{\infty}$ 'un elde edilmesi.



Şekil 4.12. MC-800 asfaltinin 2-Chlorotoluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi.

#### 4.3.5. 2-Bromotoluene Çözgen Ortamı

Çizelge 4.17.'de MC800 asfaltininin 2-Bromotoluene çözgen ortamında, 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.18, 4.19 ve 4.20'de ise sırasıyla 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0/(P_z-P_0)]$  değerleri verildi. Şekil 4.13.'da MC-800 Asfaltininin 2- Bromotoluene ortamındaki süspansiyonları için  $A_\infty$ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.14.'de MC-800 Asfaltinin 2- Bromotoluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_\infty$ 'un elde edilmesi için  $A_\infty^{-1} - c^{-1}$  grafiği çizildi.

**Çizelge 4.17.** MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz  $P_0$  saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

c (mg·cm <sup>-3</sup> )	P <sub>01</sub>	P <sub>02</sub>	P <sub>03</sub>	P <sub>04</sub>	P <sub>05</sub>	P <sub>06</sub>	P <sub>07</sub>	P <sub>08</sub>	P <sub>0</sub>
1,5	35,0	22,0	30,0	34,0	32,0	29,0	30,0	25,0	29,7
3,0	35,0	30,0	30,0	29,0	33,0	29,0	29,0	33,0	31,0
6,0	33,0	34,0	29,0	34,0	35,0	34,0	34,0	30,0	32,9

**Çizelge 4.18.** MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene çözgen ortamında, 1,5 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

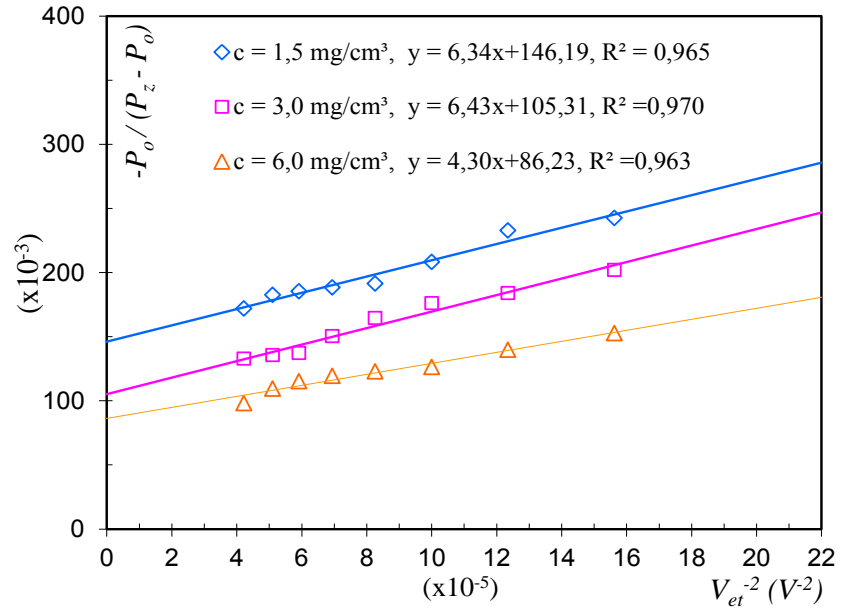
V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	P <sub>z</sub>			
		P <sub>z</sub> ölçülen	1/1,6 → 1/1,4 (2,5)	P <sub>z</sub> - P <sub>0</sub>	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ (x10 <sup>-3</sup> )
80	15,6	37,0	92,5	122,1	242,4
90	12,4	39,0	97,5	127,1	232,9
100	10,0	45,0	112,5	142,1	208,3
110	8,3	50,0	125,0	154,6	191,5
120	7,0	51,0	127,5	157,1	188,4
130	5,9	52,0	130,0	159,6	185,5
140	5,1	53,0	132,5	162,1	182,6
154	4,2	57,0	142,5	172,1	172,0

**Çizelge 4.19.** MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene çözgen ortamında,  $3,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

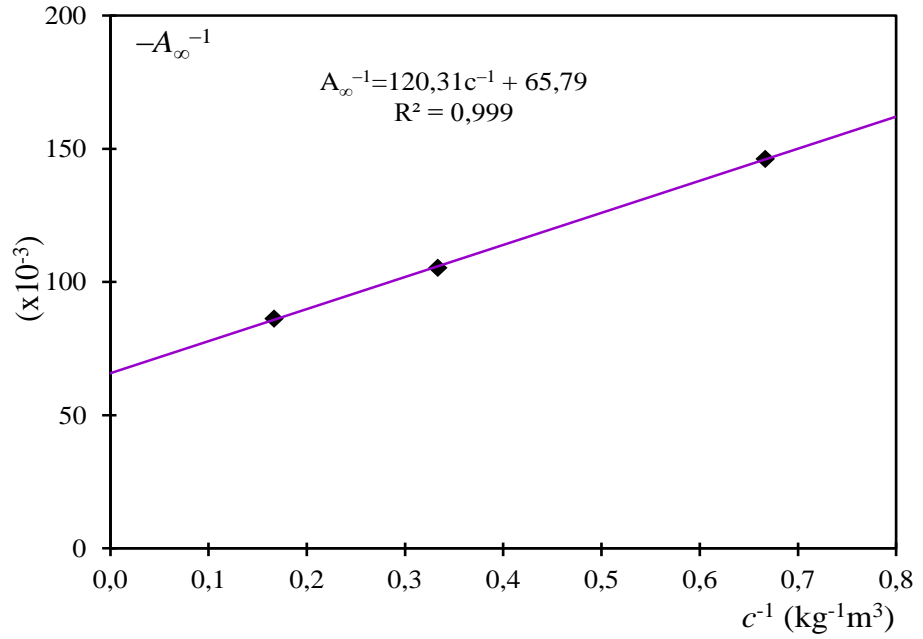
$V_{et} \text{ (V)}$	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
			1/1,6 $\rightarrow$ 1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	
80	15,6	49,0	122,5	153,5	202,0
90	12,4	55,0	137,5	168,5	184,0
100	10,0	58,0	145,0	176,0	176,1
110	8,3	63,0	157,5	188,5	164,5
120	6,9	70,0	175,0	206,0	150,5
130	5,9	78,0	195,0	226,0	137,2
140	5,1	79,0	197,5	228,5	135,7
154	4,2	81,0	202,5	233,5	132,8

**Çizelge 4.20.** MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene çözgen ortamında,  $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

$V_{et} \text{ (V)}$	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
			1/1,6 $\rightarrow$ 1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	
80	15,6	73,0	182,5	215,4	152,7
90	12,4	81,0	202,5	235,4	139,8
100	10,0	91,0	227,5	260,4	126,3
110	8,3	94,0	235,0	267,9	122,8
120	6,9	97,0	242,5	275,4	119,5
130	5,9	101,0	252,5	285,4	115,3
140	5,1	107,0	267,5	300,4	109,5
154	4,2	121,0	302,5	335,4	98,1



Şekil 4.13. MC-800 Asfaltininin 2-Bromotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde  $A_{\infty}$ 'un elde edilmesi.



Şekil 4.14. MC-800 asfaltininin 2-Bromotoluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_{\infty}$ 'un elde edilmesi.

#### 4.3.6. 2-Iodotoluene Çözgen Ortamı

Çizelge 4.21.'de MC800 asfaltininin 2-Iodotoluene çözgen ortamında, 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.22, 4.23 ve 4.24'de ise sırasıyla 1,5, 3,0 ve 6,0 mg/cc konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0/(P_z-P_0)]$  değerleri verildi. Şekil 4.15.'da MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene ortamındaki süspansiyonları için  $A_\infty$ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.16.'de MC-800 Asfaltinin 2-Iodotoluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_\infty$ 'un elde edilmesi için  $A_\infty^{-1} - c^{-1}$  grafiği çizildi.

**Çizelge 4.21.** MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz  $P_0$  saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

$c$ (mg·cm <sup>-3</sup> )	$P_{01}$	$P_{02}$	$P_{03}$	$P_{04}$	$P_{05}$	$P_{06}$	$P_{07}$	$P_{08}$	$P_0$
1,5	21,0	20,0	23,0	23,0	24,0	22,0	24,0	18,0	21,9
3,0	34,0	34,0	32,0	38,0	30,0	34,0	35,0	40,0	34,6
6,0	27,0	26,0	33,0	29,0	27,0	28,0	39,0	25,0	29,3

**Çizelge 4.22.** MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözgen ortamında, 1,5 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

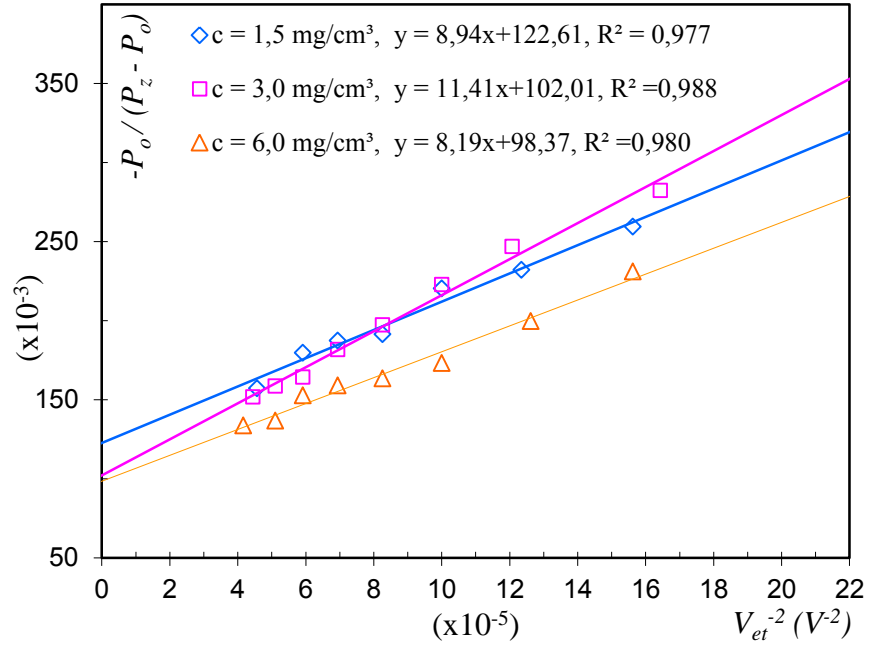
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} V^{-2}$ )	$P_z$ ölçülen	$P_z$		
			1/1,6 → 1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
80	15,6	25,0	62,5	84,4	259,5
90	12,4	29,0	72,5	94,4	232,0
100	10,0	31,0	77,5	99,4	220,3
110	8,3	37,0	92,5	114,4	191,4
120	6,9	38,0	95,0	116,9	187,3
130	5,9	40,0	100,0	121,9	179,7
148	4,6	47,0	117,5	139,4	157,1

**Çizelge 4.23.** MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözügen ortamında, 3,0 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

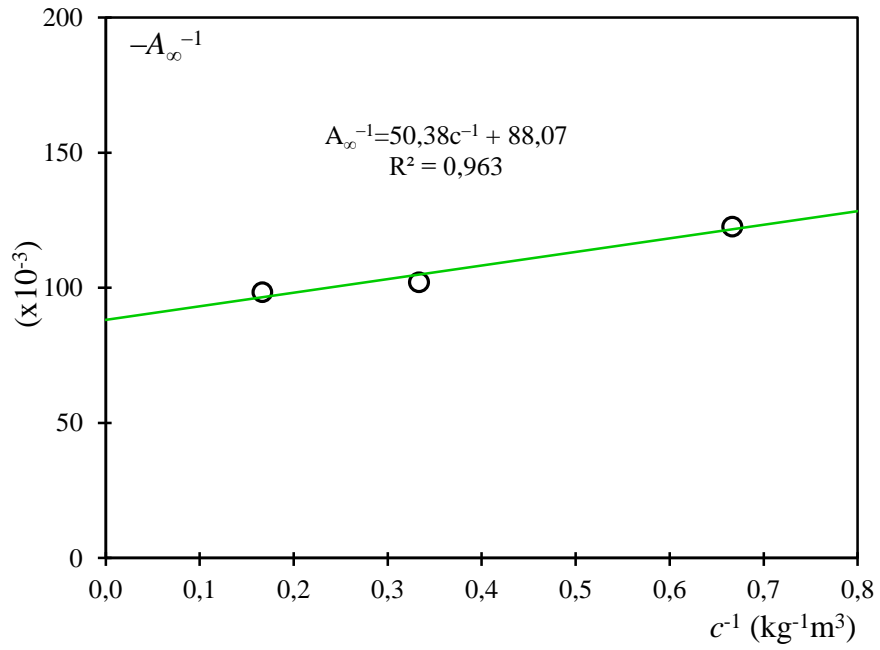
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} V^{-2}$ )	$P_z$			
		$P_z$ ölçülen	1/1,6 →1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
78	16,4	35,0	87,5	121,9	282,2
91	12,1	42,0	105,0	139,4	246,8
100	10,0	48,0	120,0	154,4	222,8
110	8,3	56,0	140,0	174,4	197,2
120	6,9	62,0	155,0	189,4	181,6
130	5,9	70,0	175,0	209,4	164,3
140	5,1	73,0	182,5	216,9	158,6
150	4,4	77,0	192,5	226,9	151,6

**Çizelge 4.24.** MC-800 Asfaltininin 2-Iodotoluene çözügen ortamında, 6,0 mg·cm<sup>-3</sup> konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$  değerleri.

$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $x10^{-5} V^{-2}$ )	$P_z$			
		$P_z$ ölçülen	1/1,6 →1/1,4 (2,5)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ( $x10^{-3}$ )
80	15,6	39,0	97,5	126,8	231,1
89	12,6	47,0	117,5	146,8	199,6
100	10,0	56,0	140,0	169,3	173,1
110	8,3	60,0	150,0	179,3	163,4
120	7,0	62,0	155,0	184,3	159,0
130	6,0	65,0	162,5	191,8	152,8
140	5,1	74,0	185,0	214,3	136,7
155	4,2	76,0	190,0	219,3	133,6



**Şekil 4.15.** MC-800 Asfaltinin 2-Iodotoluene ortamındaki süspansiyonlarında elde  $A_\infty$ 'un elde edilmesi.



**Şekil 4.16.** MC-800 Asfaltinin 2-Iodotoluene çözgen ortamındaki süspansiyonlarında  $U_\infty$ 'un elde edilmesi.

#### 4.3.7. Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametreleri

Çizelge 4.25.' de deneysel çalışmaların değerlendirilmesi sonucunda elde edilen DNP parametreleri listelenmiştir. Burada  $A_{\infty}$  sonsuz ESR gücü için sinyal büyüme faktörü,  $U_{\infty}$  sonsuz örnek konsantrasyonu için nihai sinyal büyüme faktörü,  $s$  doyma faktörü,  $\rho$  çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,  $f$  kaçak faktörü ve  $K$  skaler çiftlenmenin bağlı önemi için parametredir.

**Çizelge 4.25.** MC-800 sıvı asfaltından elde edilen asfaltinin çeşitli çözümler ile süspansiyonlarının DNP parametreleri.

No	Çözgen	c (mg/cm <sup>3</sup> )	$A_{\infty}$	$U_{\infty}$	$s = A_{\text{son}}/A_{\infty}$	$\rho$	f	K
1	Toluene	1,5	-14,5	-31,0	0,705	0,047	0,469	0,865
		3,0	-19,8		0,627		0,638	
		6,0	-24,2		0,721		0,780	
2	2-Fluorotoluene	1,5	-8,7	-22,8	0,773	0,035	0,379	0,899
		3,0	-13,5		0,667		0,667	
		6,0	-15,5		0,722		0,722	
3	2-Nitrotoluene	1,5	-4,6	-18,3	0,970	0,028	0,249	0,919
		3,0	-7,9		0,781		0,433	
		6,0	-9,9		0,841		0,540	
4	2-Chlorotoluene	1,5	-8,1	-17,8	0,807	0,027	0,249	0,921
		3,0	-9,5		0,859		0,433	
		6,0	-15,2		0,776		0,540	
5	2-Bromotoluene	1,5	-6,8	-15,2	0,850	0,023	0,450	0,932
		3,0	-9,5		0,793		0,625	
		6,0	-11,6		0,879		0,763	
6	2-Iodotoluene	1,5	-8,2	-11,4	0,780	0,017	0,718	0,949
		3,0	-9,8		0,673		0,863	
		6,0	-10,2		0,736		0,895	

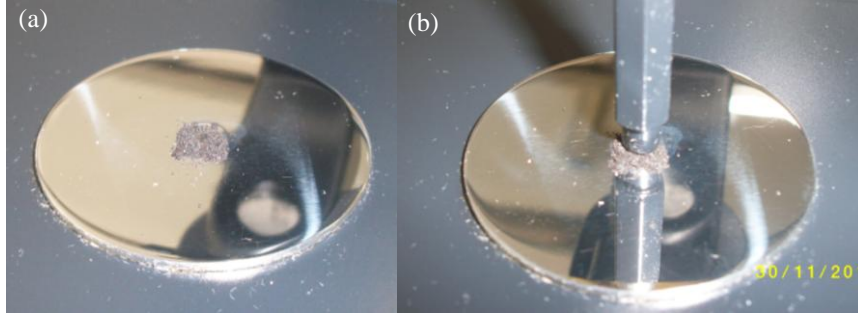


#### 4.3.8. MC800 Asfaltinin FT-IR Spektroskopi Ölçümleri

FT-IR ölçümleri bir Thermonicolet FT-IR-6700 spektrometresi ile transmittans modda gerçekleştirildi (Şekil 4.17.). Asfaltin parçacıkları örnek tutucu üzerine yerleştirildi (şekil 4.18. a) ve sıkıştırıldı (Şekil 4.18. b). ATR (yani zayıflatılmış toplam yansıma) tekniği kullanılarak 400 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ölçüm yapıldı.

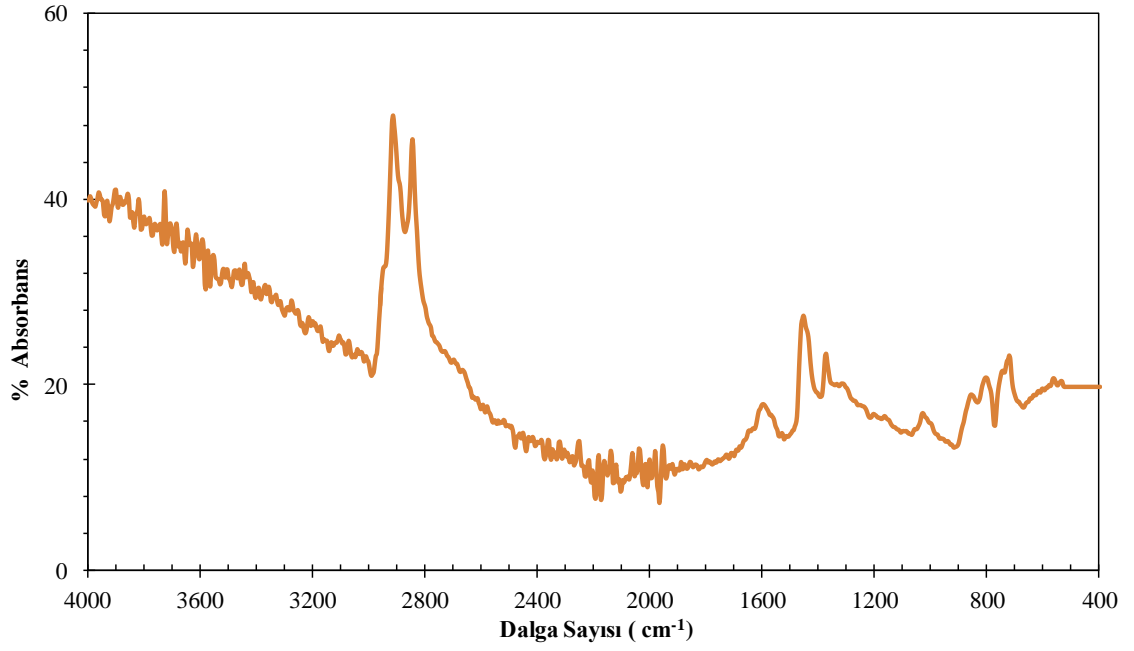


Şekil 4.17. Ölçümlerin yapıldığı Thermonicolet FT-IR-6700 spektrometresi.



Şekil 4.18. FT-IR ölçümüne hazırlık a) Asfaltin partikülleri örnek gözüne yerleştirildi b) Cihazın aparatı ile sıkıştırılarak ölçüme hazır hale getirildi.

MC800 asfaltininde farklı fonksiyonel grupları gösteren FTIR spektrumu Şekil 4.19'da gösterildi. Bu spektrumdaki piklerin MC800 asfaltininin yapısında hangi grupların olduğu belirlendi ve Çizelge 4.26'da listelendi.



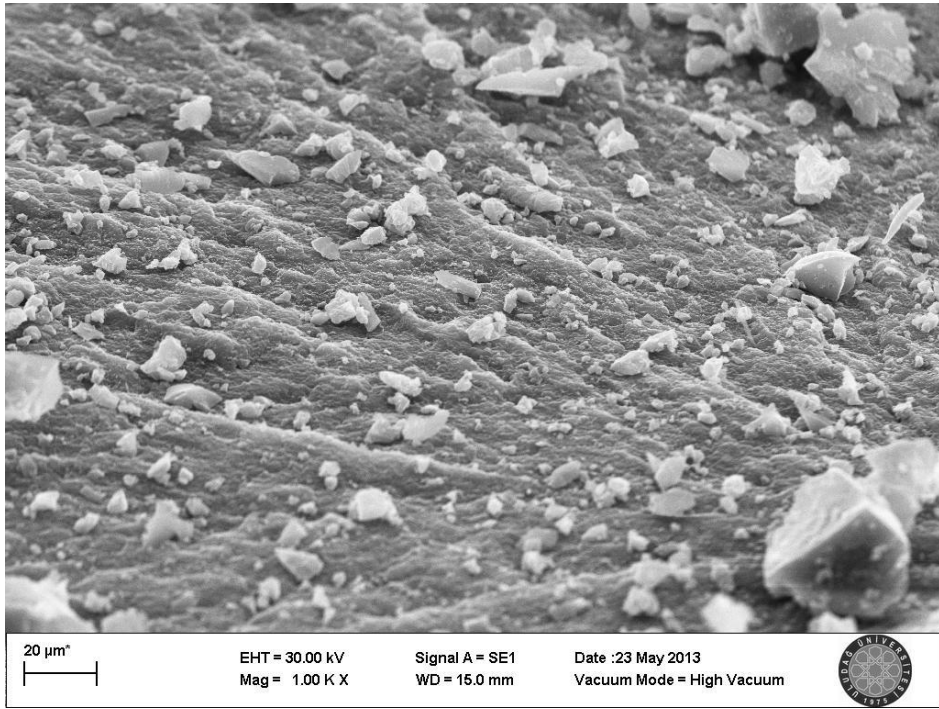
Şekil 4.19. MC800 Asfaltininin FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.26. FT-IR spektrum bantları

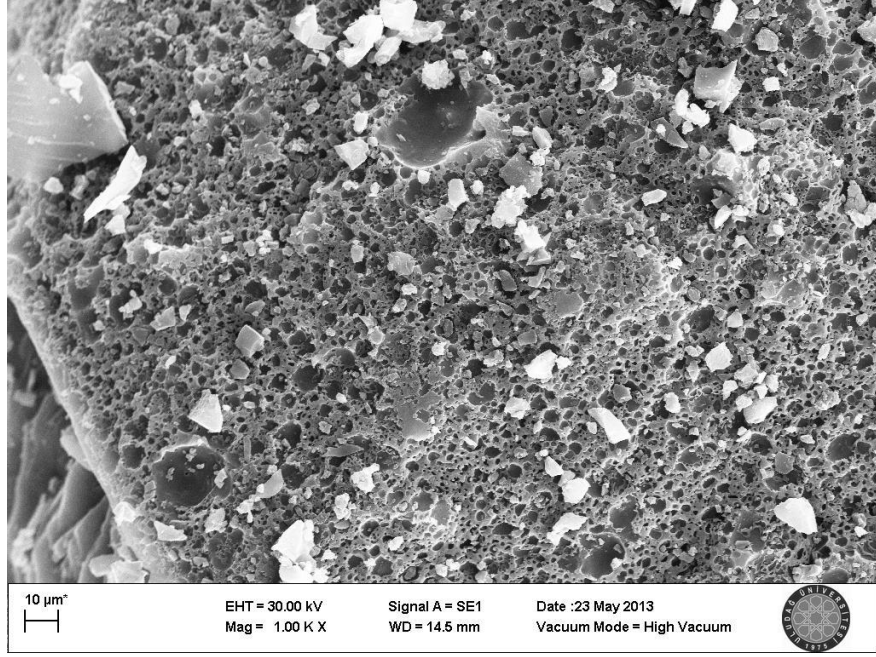
Titreşim Türü	Pik Merkezi (cm <sup>-1</sup> )
Karakteristik N-H soğurma piki	3449
Karakteristik O-H grubu	3108
CH <sub>3</sub> deki asimetric C-H	2946
CH <sub>2</sub> deki faz gerilmesi içindeki C-H	2916
CH <sub>2</sub> deki faz gerilmesi dışındaki C-H	2846
Aromatikler içindeki C=C gerilme titreşimleri	1597
CH <sub>2</sub> ve CH <sub>3</sub> deki asimetric deformasyonu C-H	1454
CH <sub>3</sub> deki simetric deformasyonu C-H	1373
C-O veya Sülfoksit tiplerindeki S=O gerilmesi	1030
Aromatik düzlem dışı eğilme titreşimleri	721, 744, 806, 856

#### 4.3.9. Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-Işını Analizleri

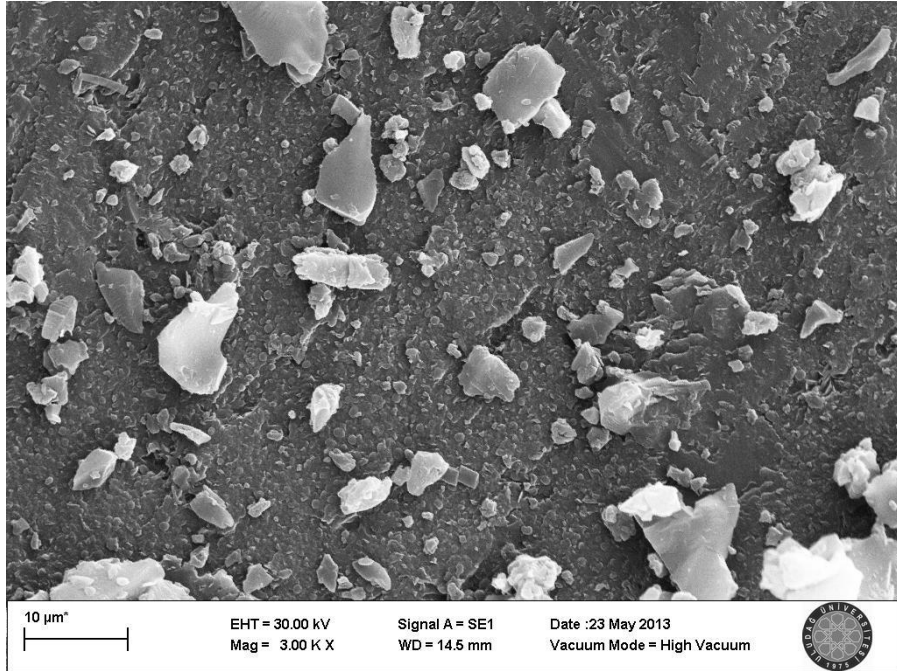
Asfaltın yüzey analizleri Carl Zeiss EVO 40 tipi SEM (Carl Zeiss NTS Limited Company, Cambridge, UK) cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçümlerde sistem 20 kV'ta çalıştırıldı. Elemental analiz, elektron mikroskobuna adapte edilmiş bir XFlash 4010 detektöre sahip enerji dağılımlı X-ışını (EDX) AXS mikroanaliz ünitesi ile 10 kV'ta gerçekleştirildi. Ölçümlerden önce asfaltın partikülleri alüminyumdan yapılmış bir örnek tutucuya yapıştırılarak sabitlendi ve bu şekilde sisteme yerleştirildi. MC800 asfaltın numunesinin farklı yerlerinden alınan elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.20 ile 4.25 arasında verilmiştir.



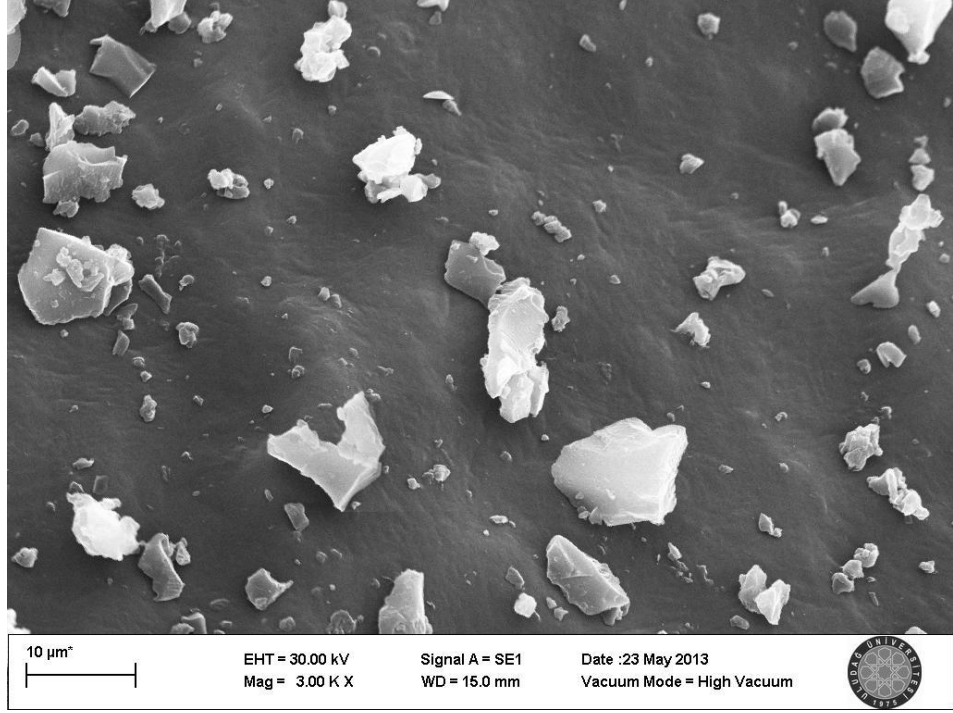
Şekil 4.20. MC800 asfaltının 1000 büyütmede alınan SEM resmi.



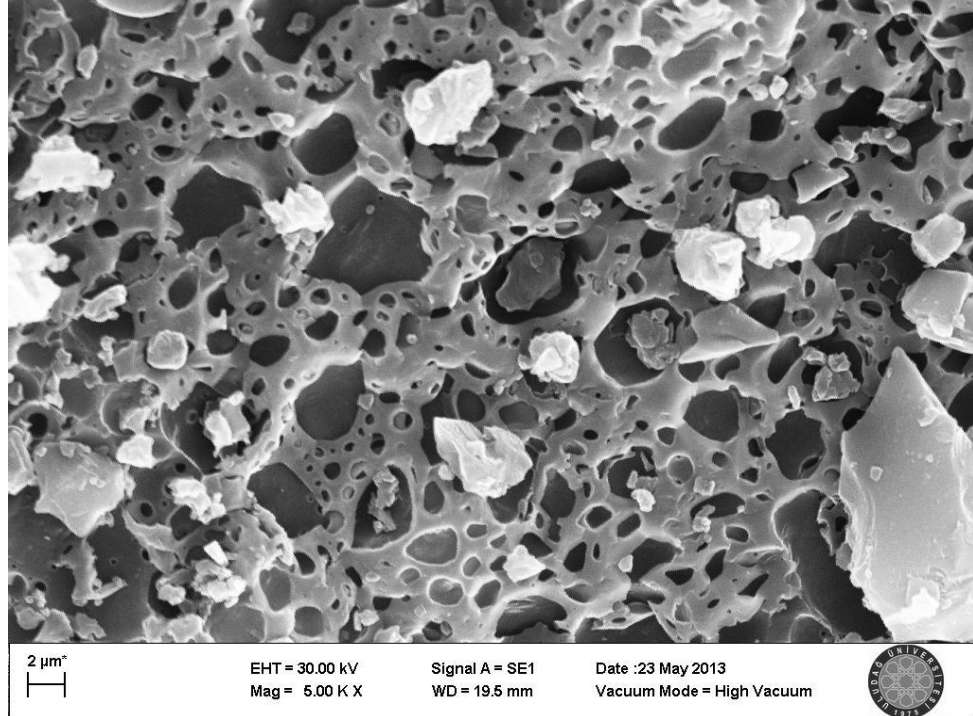
**Şekil 4.21.** MC800 asfaltinin başka bir partikülünden 1000 büyütmede alınan SEM resmi.



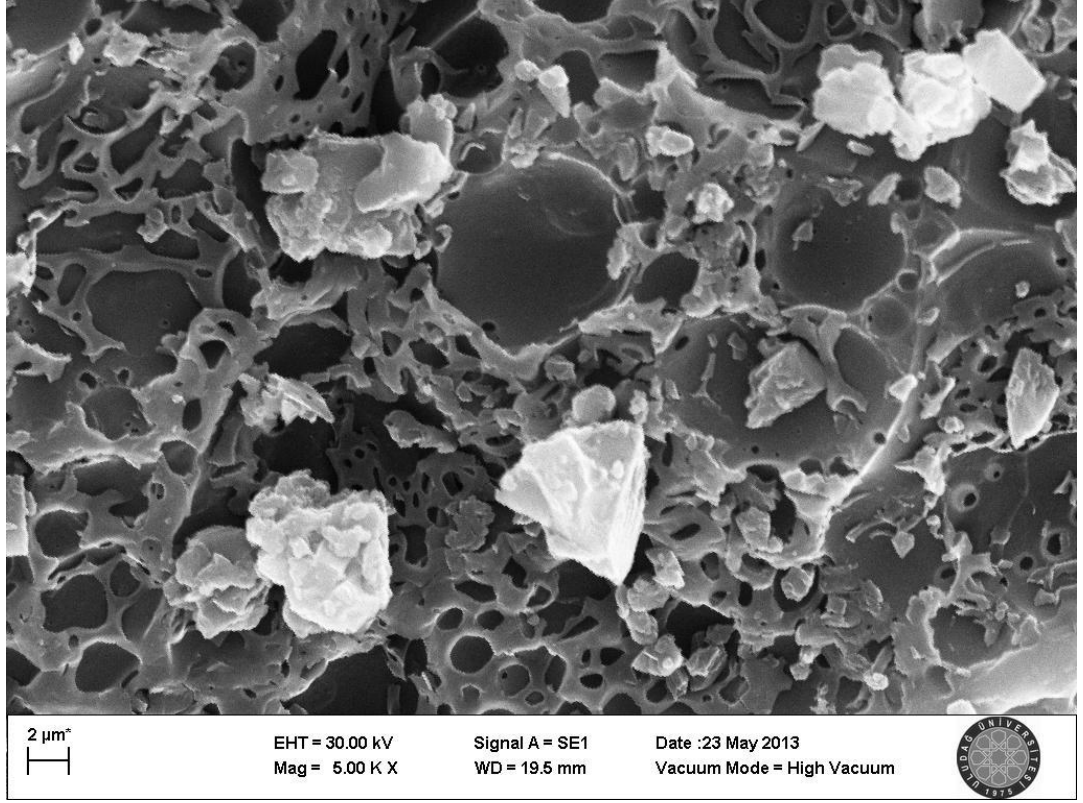
**Şekil 4.22.** MC800 asfaltinin 3000 büyütmede alınan SEM resmi.



**Şekil 4.23.** MC800 asfaltinin başka bir partikülünden 3000 büyütmede alınan SEM resmi.

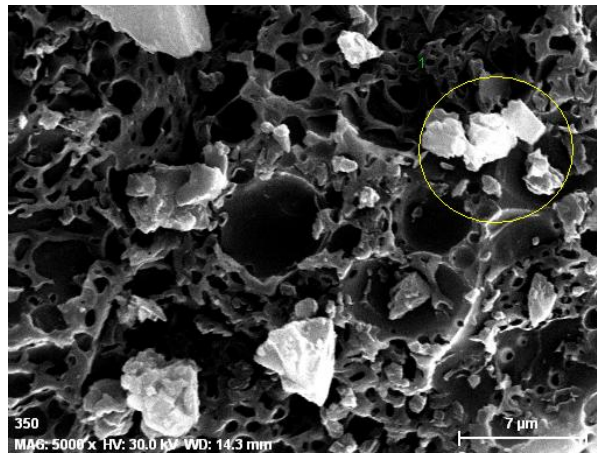


**Şekil 4.24.** MC800 asfaltinin 5000 büyütmede alınan SEM resmi.

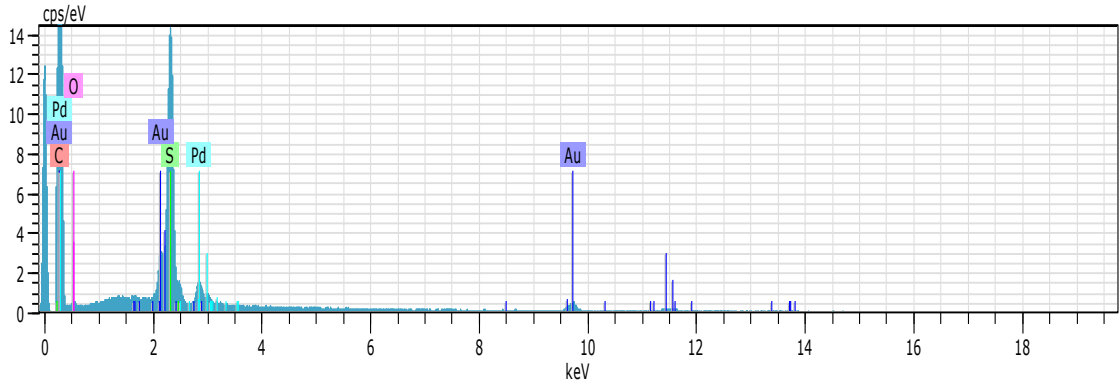


**Şekil 4.25.** MC800 asfaltinin başka bir partikülünden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.

MC800 asfaltinin enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizi Şekil 4.26'daki sarı renkli daire içindeki alan üzerinden yapıldı ve EDX grafiği Şekil 4.27'de görüldüğü gibi elde edildi. Yapılan elemental analiz sonuçları ise Çizelge 4.27.'de listelendi.



**Şekil 4.26.** MC800 asfaltinin başka bir partikülünden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.



**Şekil 4.27.** MC800 asfaltinin EDX grafiği.

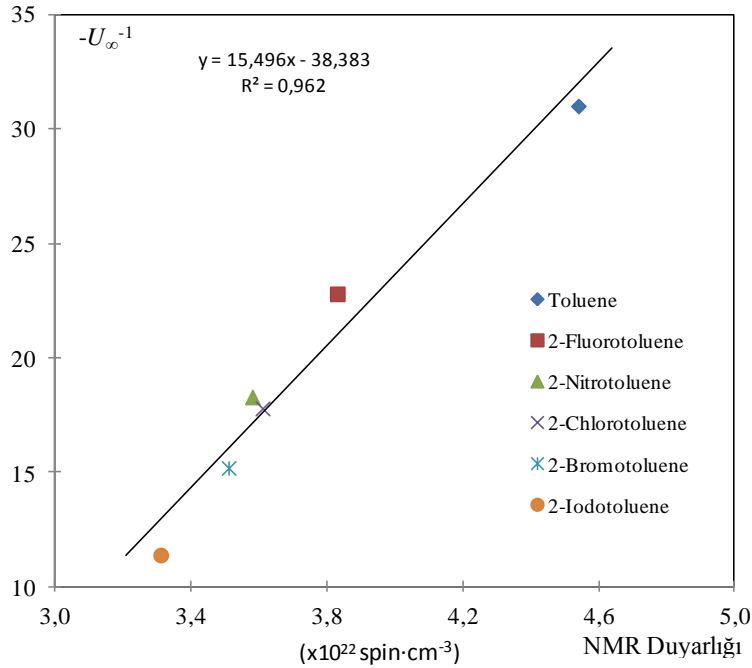
**Çizelge 4.27.** MC800 asfaltin partiküllerinin yüzey kimyasal bileşenleri.

Element	Atom Numarası	Seri	Normalize Atomyüzdeleri (%)
O	8	K-serisi	50,38
C	6	K-serisi	44,32
S	16	K-serisi	4,60
Au	79	L-serisi	0,42
Pd	46	L-serisi	0,28
Toplam			100

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

### 5.1. Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametreleri

En büyük nihai sinyal büyüme faktörü toluene çözen ortamı için bulunmuştur. Herbir toluene molekülünde, 5 tane aromatik kısmında ve 3 tane de metil grubunda olmak üzere toplam 8 tane  $^1\text{H}$  atomu vardır. En fazla çekirdek spinine ve dolayısıyla en büyük NMR duyarlığına sahip toluene molekülünün en büyük sinyal büyümesini vermesi son derece doğaldır. Toluene molekülünün molekülünün 2 pozisyonundan bir H koparıp yerine sırasıyla  $-\text{F}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  ve  $-\text{I}$  substituentlerinin gelmesiyle diğer çözen ortamların oluşturulduğunu biliyoruz. Nihai sinyal büyüme faktörü,  $U_\infty$ , toluene için  $-31,0$ , 2-fluorotoluene için  $-22,8$ , 2-nitrotoluene için  $-18,3$ , 2-chlorotoluene için  $-17,8$ , 2-bromotoluene için  $-15,2$  ve 2-iodotoluene için  $-11,4$  olarak elde edildi. Buna göre substituentlerin Fluor>Nitro>Chloro>Bromo>Iodo sıralamasına göre sinyal büyümelerini azaltmıştır. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,  $\rho$  ve skaler çiftlenmenin bağlı önemini gösteren  $K$ 'nın seçilen çözen ortamlar için aldığı değerler de (Çizelge 4.25) bu sonucu desteklemektedir. Elde edilen nihai sinyal büyüme faktörlerinin, çözenlerin NMR sinyal büyüme faktörlerine göre değişimi Şekil 5.1.'de verilmiştir. Bu değişimin lineer bir davranış gösterdiğini söyleyebiliriz.



**Şekil 5.1.** Sonsuz konsantrasyon için sinyal büyüme faktörünün çözen ortamların NMR duyarlığına göre değişimi.



## 5.2. FTIR Spektrumu

FTIR spektrumundaki (Şekil 4.19) 3449 ve 3100  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki düşük şiddetli pikler küçük miktarlarda N-H ve O-H gruplarının olduğunu göstermektedirler (Daaou ve ark., 2008). 2946/1597 ve 2846/1373  $\text{cm}^{-1}$  bantları  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  alifatik gruplarına karşılık gelmektedir. Aromatik C=C bağı 1597  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlemlendi. 1030  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik sulfoxide grubunun varlığını göstermektedir. 721 ve 856  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlemlenen dört absorban pik aromatik düzlem dışı CH eğilme titreşimlerinden kaynaklanabilir (Wilt ve Welch, 1998). CH bağlarına bitişik olan hidrojen atomlarının sayısı bu dört pikin oluşmasına neden olur (Calemma ve ark., 1995). 3456  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin 3074  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pike oranı, aromatik bileşenlere göre OH ve NH gruplarının hakkında bilgi vermektedir (Ibrahim ve Idem, 2004). Şekil 5.1.'den elde edilen diğer önemli sonuç, 1454  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik şiddetinin 1373  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik şiddetine oranının asfaltendeki  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  oranını vermesidir. Bu oran, MC800 asfaltinin alkyl yan-zincir uzunluğunun bir ölçüsünü verir. Bu oran ne kadar büyükse, yan-zincir uzunluğu da o kadar uzundur (Ibrahim ve Idem, 2004). Bu çalışmadaki MC800 asfaltini için söz konusu oran,

$$\frac{I_{\text{CH}_2}}{I_{\text{CH}_3}} = \frac{27,47}{23,36} = 1,18 \quad (5.1)$$

olarak bulundu. Hussam ve ark. (2004) Kanada'da bulunan Saskatchewan'a yakın bölgelerden ve Weyburn'dan aldıkları hafif petrol (HP), orta petrol1 (OP1) , orta petrol 2 (OP2) ve ağır petrol (AP) örneklerinin FT-IR çalışmalarını gerçekleştirdiler ve  $I_{\text{CH}_2} / I_{\text{CH}_3}$  oranlarını AP için 1,50, OP1 için 1,56, OP2 için 1,64 ve AP için 1,65 olarak buldular. 1597  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik şiddetinin 2916  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik şiddetine oranı, MC800 asfaltindeki aromatik bandların alifatik bandlara oranını verir. Bu oranın,

$$\frac{\text{Aromatik}}{\text{Alifatik}} = \frac{I_{1597}}{I_{2916}} = \frac{17,94}{49,01} = 0,37 \quad (5.2)$$

olduğu bulundu.

### 5.3. Asfaltın Parçacıklarının Yüzey Görüntüleri ve Kimyasal Bileşenleri

Elektron mikroskopu resimleri 1000, 3000 ve 5000 büyütme değerlerinde alındı. 1000 büyütmede alınan ilk resimde (Şekil 4.20) dalgalı ve süreklilik gösteren bir siyah zemin üzerinde çok farklı boyutlarda beyaz partiküllerin olduğu görülmektedir. Başka bir asfaltın parçacığı üzerinden yine 1000 büyütmede alınan görüntüde (Şekil 4.21) süngere benzeyen gözenekli yapı ve kısmen pürüzsüz kısımların olduğunu görmekteyiz. Burada yine gözenekli yapı üzerine tutunmuş beyaz partiküllerin varlığı göze çarpmaktadır. 3000 büyütmede alınan ilk resimde (Şekil 4.22) pürüzlü siyah zemin üzerinde çok farklı boyutlarda beyaz partiküller varken, ikinci resimde (Şekil 4.23) pürüzsüz, düzgün siyah bir alt yüzey üzerine daha seyrek serpilmiş beyaz oluşumlar tespit edildi. 5000 büyütmede alınan resimlerde (Şekil 4.24 ve 4.25) gözenekli yapıları daha yakından görme imkanı buluyoruz. Yine yüzeye tutunmuş irili ufaklı beyaz partiküller görülmektedir. Bu beyaz partiküllerin inorganik oluşumlar olduğu daha önceki çalışmalarda da rapor edildi (Pérez-Hernández ve ark. 2003, Peksöz ve ark. 2011).

Enerji dağılımlı x-ışınları analiz sonuçlarına göre (Çizelge 4.27), MC800 asfaltın parçacıkları üzerinde üç ana bileşen görülmektedir: O (%50,38), C (%44,32) ve S (%4,60). Çizelge 4.27 de %0,42 Au ve %0,28 Pd olduğu görülmektedir. İyi bir SEM görüntüsü almak için ölçümden önce asfaltın yüzeyi Au ve Pd ile kaplandı. Bu nedenle az bir oranda görünen altın (Au) ve Paladyum (Pd) bileşenlerinin asfaltene ait olmadığı açıktır. Burada elde edilen sonuçlara bakıldığında karbon (C) oranının literatüre göre çok düşük olduğunu söyleyebiliriz. Asfaltın yapılarında karbon oranı %70-%80 aralığında değişmektedir (Pérez-Hernández ve ark. 2003, Peksöz ve ark. 2011). Bu çalışmada ortaya çıkan %44,32'lik karbon değeri, asfaltın elde edildiği MC800 sıvı asfaltının hangi kaynaktan alınan ham petrolden elde edildiğine bağlı olabilir. Farklı kaynaklı petrol ürünlerinden elde edilen materyallerin de farklı özellik göstermesi son derece doğaldır.

## KAYNAKLAR

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

**Akay, C., Yalçın, A. 1995.** A New Weak Field Double Resonance NMR Spectrometer. *Z. Naturforsch.*, 50a: 177-185.

**Anonim, 2012.** Asphaltenes. <http://oilfieldwiki.com/wiki/Asphaltenes>-(Erişim tarihi: 19.12.2012)

**Apaydın, F. 1983.** NMR Görüntüleme: Tomografi. *Çağdaş Fizik Dergisi*, 15: 15-29.

**Apaydın, F. 1996.** Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Deney Düzenekleri, Ölçüm Düzenekleri. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, 600 s.

**Blink, E. J. 2004.** Basics MRI Physics. <http://mri-physics.net/textuk.html>-(Erişim Tarihi: 17. 12. 2012).

**Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., Montanari, L. 1995.** Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Energy & Fuels*, 9: 225-230.

**Cankurtaran, M., Çelik, H., Alper, T. 1985.** Bizmutta ultrasonik kuantum osilasyonları ve elektronların spin yarıma faktörü, T.F.D. 7.Ulusal Fizik Kongresi, 25-27 Eylül 1985, Yıldız Üniversitesi Fen Fakültesi, İstanbul.

**Çimenoğlu, M.A. 1994.** MC-30 Asfaltında Dinamik Nükleer Polarizasyonunun ESR Frekansına bağlı olarak incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.

**Çimenoğlu, M. A. 1999.** Sıvı Asfaltların ve Bunlardan Elde Edilen Asfaltların Süspansiyonlarında Dinamik Nükleer Polarizasyon. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.

**Daaou, M., Bendedouch, D., Modarressi, A., Rogalski, M. 2012.** Properties of the Polar Fraction of Hassi-Messaoud Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 26: 5672.

**Hausser, K. H., Stehlik, D. 1968.** Dynamic Nuclear Polarization in Liquids. *Adv. Magn. Res.*, 3: 79-139.

**Horowitz, P., Hill, W. 1980.** The Art of Electronics. Cambridge University Press, New York, 1125.

**Ibrahim, H. H., Idem, R. O. 2004** Correlations of Characteristics of Saskatchewan Crude Oils/Asphaltenes with Their Asphaltenes Precipitation Behavior and Inhibition

Mechanisms: Differences between CO<sub>2</sub>- and *n*-Heptane-Induced Asphaltene Precipitation. *Energy & Fuels*, 18: 1354-1369.

**Kamran, A., Ahmed, H., Abdel, K., Dan, Z. 2007.** Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential. *Oilfield Review*, 19: 22-41

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

**Kramer, K. D., Müller-Warmuth, W., Schindler, J. 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., Müller-Warmuth, W., Roth, R. 1965b.** Zur Molekülbewegung in Flüssigkeiten und Lösungen I (Kern-Elektronen-Doppelresonanz. Viskosität und Dielektrische Relaxation in Ather und Diathoxyathan). *Z. Naturforschg.*, 20(11):1391-1400.

**Krüger, G. J., Müller-Warmuth, W., Steenwinkel, R. 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.

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

**Leon, O., Rogel, E., Espidel, J., Torres, G. 2000.** Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy & Fuels*, 14: 16.

**Müller-Warmuth, W., Steenwinkel, R., Noack, F. 1968.** Dynamic Nuclear Polarization Experiments on <sup>19</sup>F in Solutions and their Interpretation by Puls Model of Molecular Collisions. *Z. Naturforschg.*, 23a (4): 506-513.

**Müller-Warmuth, W., Steenwinkel, R., Noack, F. 1968.** Erklärung und Anwendung einer schnellen Modulations-Nachweisteknik für die Magnetische Kernresonanzspektroskopie. *Z. Naturforschg.*, 16a (10): 1063-1068

**Müller-Warmuth, W., Öztekin, E., Vilhjalmsson, R., Yalçiner, A. 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., Yalçiner, A. 1970.** Zwischenmolekulare Spindichteübertragung in Lösungen freier Radikale in Fluorbenzolen, Ber. Bunsen-Gesellschaft, 69. Hauptversam., Kurzvotr. 946.

**Müller-Warmuth, W., Yalçiner, A. 1971.** Kern - elektronen Doppelresonanzuntersuchungen über Zwischenmolekulare Wechselewirkungen in Lösungen von Freien Radikalen in Substituierten Fluorbenzolen. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 75 (8): 763-769.

**Müller-Warmuth, W., 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.

**Nafice, R.N., Mahdi, K., Ali. N. 2012.** An artificial neural network approach to predict asphaltene deposition test result. *Fluid Phase Equilibria*, 329: 32-33.

**Noack, F., Kruger, G. J., Müller-Warmuth, W., Steenwinkel, R.1967.** Stochastische Prozesse in Spinsystemen. *Z. Naturforsch.*, 22 (12): 2102-2108.

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

**Peksöz, A., Yalçiner, A. 2004.** Intermolecular Nuclear-Electron Interaction and Scalar Intensities in Several Fluorinated Solvents Containing Free Radical. TFD 22. Ulusal Fizik Kongresi, 14-17 Eylül, 2004, Bodrum, Marmaris.

**Peksöz, A. 2005.** Serbest Kökçelerin Flüorlu Çözeltilerinde Dinamik Nükleer Polarizasyon. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Bursa.

**Peksoz, A., Akay, S. K., Kaya, Y., Ovaliöglu, H., Kaynak, G. and Yalçiner, A. 2011.** Analytical Information on the Asphaltenes from a Few Standard Characterization Techniques. *Energy & Sources.*, 33:1474–1481.

**Pérez-Hernández, R., Mendoza-Anaya, D., Mondragón-Galicia, G., Espinosa, M. E., Rodríguez-Lugo, V., Lozada, M., and Arenas-Alatorre, J. 2003.** Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane. *Fuel* 82: 977-982.

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

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

**Smith, H. J., Ranallo, F. N. 1989.** A Non-Mathematical Approach to Basic MRI. Medical Physics Publishing Corporation, pp: 5-10.

**Smith, B.C. 2011.** Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Taylor and Francis Group, USA, 207.

**Speight, J.G. 1991.** The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker, New York.

**Speight, J.G., Andersen, S.I. 1993.** Observations on the Critical Micelle Concentration of Asphaltenes, *Fuel*, 72, 1343-1344.

**Speight, J.G. 1994.** The Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes, *Arab. J. Sci. Eng.*, 19, 335-353.

**Sungur, R. 1974.** p-Benzosemikinon Serbest Radikalinin DNP ile Çekirdek ve Elektron Spin Rölaksasyonunun İncelenmesi. *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Ankara.

**Whu, J., Prausnitz, J. M., Firoozabadi, A. 1998.** Molecular-Thermodynamics Framework for Asphaltene-Oil Equilibria, *AIChE Journal*, 44(5), 1188-1199.

**Wilt, B. K., Welch, W. T. 1998.** Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energ & Fuels.*, 12: 1008-1012.

**Yalçın, A. 1970.** Dynamische Kernpolarisation und Substituenteneinflüsse auf Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in Lösungen Freier Radikale. *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara.

**Yalçın, A. 1985.** Moleküllerarası Dipolar ve Skaler Spin-Spin Çiftlenmeleri için bir Model. Türk Fizik Derneği 7. Ulusal Fizik Kongresi, 25-27 Eylül 1985, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

**Yalçın, A., Akay, C., Çimenoğlu, M.A., Ovalıoğlu, H. 1998.** Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi İçin Ortalama Bilgisayarı. II. Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi, 20-22 Mayıs 1998, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gökan KESER  
Doğum Yeri ve Tarihi : Antakya – 01/07/1983  
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)  
Lise : İskenderun Lisesi - 2001  
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi  
Fizik Bölümü - 2008

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Tezmedikal 2013  
İletişim (e-posta) : gokhankeser1983@hotmail.com  
Projeler : 2009/44 BAP Projesi “Türkiye’deki Çeşitli  
Petrol Kuyularından Alınan Asfalt ve Asfaltın  
Örneklerinin Çeşitli Fiziksel ve Kimyasal  
Özelliklerinin İncelenmesi”.

Yayınları\* :

**\* Yayınlara yazımı, kaynaklar dizininin oluşturulmasında uygulanan kurallara göre yapılmalıdır.**