

154133



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

**ASFALT SÜSPANSİYONLARINDA ÖRNEK YAŞININ  
DİNAMİK NÜKLEER POLARİZASYON PARAMETRELERİNE ETKİSİ**

**HANDAN ENGİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**BURSA 2004**

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASFALT SÜSPANSİYONLARINDA ÖRNEK YAŞININ  
DİNAMİK NÜKLEER POLARİZASYON PARAMETRELERİNE ETKİSİ

HANDAN ENGİN


YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 15. 07. 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aytaç YALÇINER  
(Danışman)



Yrd. Doç. Dr. M. AKİF CİMENOĞLU



Yrd. Doç. Dr. NEVİN ARIKAN



**ÖZET**

MC-30 sıvı petrol asfaltının benzen, toluen, etilbenzen, mesitilen, tetralin, klorobenzen çözen ortamlarındaki süspansiyonlarını incelemek için, 1,437 mT'lık zayıf manyetik alanda Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Overhauser Etkisi (OE) tipi Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP) kullanıldı. Bu yöntemde, difüzyona uğrayan çözen moleküllerindeki çekirdek spinleri ile sıvı asfaltta bulunan çiftlenmemiş elektron spinleri arasında moleküller arası spin - spin etkileşimleri meydana gelir.

Bu çalışmada kullanılan örnekler Çimenoglu (1999) tarafından hazırlanmıştır. Kullanılan asfalt, İzmit Tüpraş petrol rafinesinden sağlanan, Libya kaynaklı, MC-30 sıvı petrol asfaltıdır. Saf çözen olarak, benzen, toluen, etilbenzen, mesitilen, tetralin ve klorobenzen kullanılmıştır. Üç farklı konsantrasyonda hazırlanan bu örnekler, zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde deneylere tabi tutuldu. ESR frekansına bağlı sinyal büyüme faktörleri ölçülerek etilbenzen çözen ortamındaki  $c = 34,1 \text{ mg cm}^{-3}$  konsantrasyonlu örnek için EPR spektrumu elde edildi. DNP parametreleri bulunarak Çimenoglu (1999)'nun elde ettiği DNP parametreleriyle karşılaştırıldı ve sonuçlar tartışıldı.

**ABSTRACT**

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and the Overhauser Effect (OE) type Dynamic Nuclear Polarization (DNP) have been used to study the suspensions of MC-30 liquid asphalt in the solvent mediums benzene, toluene, ethylbenzene, mesitylene, tetralin and chlorobenzene in a weak magnetic field of 1,437 mT. In this method, intermolecular spin-spin interactions occur between diffusing nuclear spins in the solvent and unpaired electron spins in the liquid asphalt.

The samples used in this study have been prepared by Çimenoğlu (1999). The asphalt used is the MC-30 liquid petroleum asphalt, which is originated from Libyan and supplied from the refinery of Tupaş in Izmit. Benzene, toluene, ethylbenzene, mesitylene, tetralin and chlorobenzene have been used as the solvent medium. These samples prepared in three different concentrations have been investigated experimentally in a weak field double resonance NMR spectrometer. By measuring signal enhancement factors which depend on ESR frequency, the EPR spectrum has been obtained for the sample having a concentration of 34,1 mg.cm<sup>-3</sup> in the solvent medium of ethylbenzene. DNP parameters have also been found, and these parameters have been compared with DNP parameters obtained by Çimenoğlu (1999) and the results have been discussed.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	4
2.1. Manyetik Rezonans.....	4
2.2. Rezonans Koşulu.....	6
2.3. RF Alanından Soğrulan Güç.....	11
2.4. Dinamik Nükleer Polarizasyon.....	14
2.5. Sıvılarda DNP.....	15
2.5.1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme).....	17
2.5.2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi).....	21
2.5.3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler.....	23
2.5.4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi.....	28
3.2. Asfalt Süspansiyonlarında Dinamik Nükleer Polarizasyon(DNP).....	32
3.3. Sıvı Petrol Asfaltları.....	34
3.4. Örneklerin Hazırlanması.....	34
4. BULGULAR.....	36
4.1. DNP Parametrelerinin Hesabı.....	36
4.2. ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (EPR Spektrumu).....	38
4.3. $A_{\infty}$ ve $U_{\infty}$ Parametrelerin Elde Edilmesi.....	38
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	57
5.1. Genel Gözlemler.....	57
5.1.1. EPR Spektrumları.....	57
5.1.2. Asfalt Süspansiyonları.....	57

5.2. Çözgen Etkileri.....	59
KAYNAKLAR.....	61
TEŞEKKÜR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	65



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2.1.	Bir topacın düşey eksen etrafında hareketi.....	5
Şekil 2.2.	Manyetik momentlerin gelişigüzel dağılımı.....	7
Şekil 2.3.	Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.....	8
Şekil 2.4.	$I = 1/2$ olan çekirdekler için enerji düzeyleri ( $\gamma_I > 0$ , $E_2 > E_1$ ' dir. $ \alpha\rangle$ ve $ \beta\rangle$ mümkün durumların spin ketleridir).....	8
Şekil 2.5.	(a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi. (b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum.....	9
Şekil 2.6.	$\chi'$ ve $\chi''$ nün $T_2(\omega - \omega_0)$ ' a göre değişimi ( $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için ).....	12
Şekil 2.7.	İki spin sisteminde Overhauser Etkisinin (OE) açıklanmasına ilişkin (a) seviyelerin enerjileri, (b) ısı denge halinde seviyelerin nüfusları, (c) $\omega_S$ frekansında ESR 'nin doymuş hale getirilmesiyle $n_1 + n_2$ , $n_3 + n_4$ 'e eşit olur, fakat $\omega_0$ 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.....	19
Şekil 2.8.	Spektrum yoğunluk fonksiyonu $J'$ nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi $\rho'$ nun elektron spin rezonans frekansı $\omega$ ya da sıcaklığın tersi $1/T$ ' e bağlı davranışı.....	25
Şekil 3.1.	Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinin blok diyagramı.....	29
Şekil 3.2.	Örneğin konulduğu bobin sistemi.....	30
Şekil 3.3.	(a) Rezonans eğrisi (v modu), (b) Rezonans eğrisinin türevi.....	32
Şekil 4.1.	Asfaltın etilbenzen çözgen ortamındaki $34,1 \text{ mg.cm}^{-3}$ konsantrasyonlu süspansiyonundan ve aynı örnek için Çimenoğlu (1999) ' nun çalışmasından elde edilen EPR spektrumları...39	39
Şekil 4.2.	Asfaltın etilbenzen çözgen ortamında, $34,1 \text{ mg.cm}^{-3}$ konsantrasyonlu örneğine ait $P_0$ saf NMR sinyalleri.....	40
Şekil 4.3.	Asfaltın etilbenzen çözgen ortamında, $34,1 \text{ mg.cm}^{-3}$	

	konsantrasyonlu örneğine ait $P_z$ çift rezonans sinyalleri.....	41
Şekil 4.4.	Asfalt/benzen süspansiyonlarında $A_{\infty}^{-1}$ ' in elde edilmesi. $R^2$ , deney noktalarının regresyonunu göstermektedir.....	43
Şekil 4.5.	Asfalt/benzen süspansiyonlarında $U_{\infty}$ ' un elde edilmesi.....	44
Şekil 4.6.	Asfalt/toluen süspansiyonlarında $A_{\infty}^{-1}$ ' in elde edilmesi.....	45
Şekil 4.7.	Asfalt/toluen süspansiyonlarında $U_{\infty}$ ' un elde edilmesi.....	46
Şekil 4.8.	Asfalt/mesitilen süspansiyonlarında $A_{\infty}^{-1}$ ' in elde edilmesi.....	47
Şekil 4.9.	Asfalt/mesitilen süspansiyonlarında $U_{\infty}$ ' un elde edilmesi.....	48
Şekil 4.10.	Asfalt/etilbenzen süspansiyonlarında $A_{\infty}^{-1}$ ' in elde edilmesi.....	49
Şekil 4.11.	Asfalt/etilbenzen süspansiyonlarında $U_{\infty}$ ' un elde edilmesi .....	50
Şekil 4.12.	Asfalt/tetralin süspansiyonlarında $A_{\infty}^{-1}$ ' in elde edilmesi.....	51
Şekil 4.13.	Asfalt/tetralin süspansiyonlarında $U_{\infty}$ ' un elde edilmesi .....	52
Şekil 4.14.	Asfalt/klorobenzen süspansiyonlarında $A_{\infty}^{-1}$ ' in elde edilmesi .....	53
Şekil 4.15.	Asfalt/klorobenzen süspansiyonlarında $U_{\infty}$ ' un elde edilmesi.....	54
Şekil 5.1.	Asfalt süspansiyonlarında proton durulma hızının konsantrasyona bağlılığı.....	58



**ÇİZELGELER DİZİNİ****Sayfa No**

Çizelge 3.1.	Seçilen çözümlerin bazı karakteristik özellikleri.....	35
Çizelge 4.1.	MC-30 sıvı petrol asfaltının benzen çözümler ortamında, 21 Mart 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için 15 Mayıs 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\frac{(P_z-P_o)}{P_o}]^{-1}$ değerleri.....	43
Çizelge 4.2.	Asfalt/benzen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki $A_{\infty}^{-1}$ değerleri.....	44
Çizelge 4.3.	MC-30 sıvı petrol asfaltının toluen çözümler ortamında, 21 Mart 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için 19 Haziran 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\frac{(P_z-P_o)}{P_o}]^{-1}$ değerleri.....	45
Çizelge 4.4.	Asfalt/toluen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki $A_{\infty}^{-1}$ değerleri.....	46
Çizelge 4.5.	MC-30 sıvı petrol asfaltının mesitilen çözümler ortamında, 20 Haziran 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için 9 Mayıs 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\frac{(P_z-P_o)}{P_o}]^{-1}$ değerleri.....	47
Çizelge 4.6.	Asfalt/mesitilen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki $A_{\infty}^{-1}$ değerleri.....	48
Çizelge 4.7.	MC-30 sıvı petrol asfaltının etilbenzen çözümler ortamında, 21 Mart 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için 20 Haziran 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\frac{(P_z-P_o)}{P_o}]^{-1}$ değerleri.....	49
Çizelge 4.8.	Asfalt/etilbenzen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki $A_{\infty}^{-1}$ değerleri.....	50
Çizelge 4.9.	MC-30 sıvı petrol asfaltının tetralin çözümler ortamında, 26 Mayıs 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için 31 Mart 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-\frac{(P_z-P_o)}{P_o}]^{-1}$ değerleri.....	51

Çizelge 4.10. Asfalt/tetralin süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki $A_{\infty}^{-1}$ değerleri.....	52
Çizelge 4.11. MC-30 sıvı petrol asfaltının klorobenzen çözgen ortamında, 13 Haziran 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için 4 Mart 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-(P_z-P_o)/P_o]^{-1}$ değerleri.....	53
Çizelge 4.12. Asfalt/klorobenzen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki $A_{\infty}^{-1}$ değerleri.....	54
Çizelge 4.13. MC-30 sıvı asfalt süspansiyonlarının DNP parametreleri.....	56



**SİMGELER DİZİNİ**

	<u>Sayfa No</u>
<b>M</b> : Manyetizasyon vektörü.....	4
$\gamma$ : Jiromanyetik oran.....	6
<b>I</b> : Çekirdek spin açısal momentum vektörü.....	7
<b>h</b> : Planck sabiti.....	7
<b>H</b> : Manyetik alan vektörü.....	7
$\mu$ : Manyetik moment vektörü.....	7
<b>k</b> : z yönündeki birim vektör.....	7
$\nu$ : Frekans.....	7
$m_l$ : Manyetik kuantum sayısı.....	7
$\Delta E$ : İki enerji düzeyi arasındaki fark ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ).....	7
<b>E</b> : Enerji.....	8
$ \alpha\rangle,  \beta\rangle$ : Belirli bir enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu.....	8
$\omega$ : Açısal frekans.....	8
$N_{m_l}$ : Spin sayısı.....	10
<b>k</b> : Boltzmann sabiti.....	10
<b>T</b> : Sıcaklık.....	10
$\chi$ : Manyetik alınganlık (süseptibilite).....	11
$T_1$ : Spin-örgü ya da boyuna durulma zamanı.....	11
$T_2$ : Spin-spin ya da enine durulma zamanı.....	11
<b>L</b> : İndüktans.....	13
$\eta$ : Viskozite katsayısı.....	13
$\mathcal{H}$ : Etkileşme hamiltoniyeni.....	16
<b>S</b> : Elektron spin açısal momentum vektörü.....	17
$J(\omega)$ : Spektrum yoğunluk fonksiyonu.....	21
$G(\tau)$ : Otokorelasyon fonksiyonu.....	21
$w_i$ : Geçiş olasılıkları.....	22
$\tau_c$ : Korelasyon zamanı.....	22
$P_o, P_z$ : Çekirdek spinleri için sırasıyla ısı denge ve dinamik polarizasyonlar.....	22
$\Pi_o, \Pi_z$ : Serbest elektronlar için sırasıyla ısı denge ve dinamik polarizasyonlar.....	23

$f$	: Kaçak faktörü.....	24
$T_{10}$	: Saf çözünenin spin-örgü durulma zamanı.....	24
$T'_1$	: Çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanı.....	24
$\rho$	: Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi.....	25
$K$	: Skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre.....	27
$V_{et}$	: Uygulanan ESR gücü.....	36
$T''_1$	: Başka mekanizmalar nedeniyle durulma zamanı.....	36
$A$	: Büyüme faktörü $[(P_z - P_0)/P_0]$ .....	36
$A_{son}$	: En büyük deneysel ESR gücü için büyüme faktörü.....	37
$A_\infty$	: Sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü .....	37
$U_\infty$	: Sonsuz konsantrasyon için en yüksek büyüme faktörü.....	37
$R^2$	: Deney noktalarının regresyonu.....	43



## 1.GİRİŞ

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

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

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

Bu çalışmanın materyali, bir kolloidal sistem olan ve çoğu kez paramanyetik kısımları kendinde varolan asfalttır. Gutowsky ve ark. (1958) tarafından asfalt örnekleri üzerinde gerçekleştirilen ESR deneyleri, bu örneklerin kuvvetli ESR sinyali verdiklerini ve paramanyetizmanın büyük ölçüde serbest radikallerden ileri geldiğini göstermiştir. Serbest radikal, asfaltın parçacıklarının (misel) yoğun aromatik yapısındaki tamamlanmamış karbon bağları nedeniyle meydana gelir. Yani serbest elektronlar tamamlanmamış karbon bağları üzerinde delokalize olmuşlardır. Asfalt örneklerinden elde edilen rezonans sinyal şekli örnekteki spin yoğunluğuna, H/C oranına, karbonlaşma sıcaklığına ve oksijenin varlığına oldukça duyarlıdır. Bu değişkenler asfaltların oluşum

koşullarına ve yerel özelliklerine bağlı olduğundan ayrı yerlerden alınan asfalt örneklerinin farklı sonuçlar vermesini beklemek doğaldır.

Farklı bölgelerden elde edilen asfalt ve asfaltı serbest radikal olarak kullanarak, zayıf alan çift rezonans NMR spektrometreleri ile proton ( $^1\text{H}$  çekirdeği) DNP' si çalışmaları Poindexter (1965, 1972), Gülsün ve Yalçiner (1980), Gülsün (1981), Yalçiner (1981), Yalçiner ve ark. (1996) ve daha birkaç araştırmacı tarafından yapılmıştır.

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

İzmit Tüpraş petrol rafinesinden sağlanan Libya kaynaklı ham petrol ürünü olan MC-30 sıvı petrol asfaltının, üç farklı konsantrasyonda, değişik saf ve karışık çözgen ortamlarda hazırlanan süspansiyonlarında, çözgen proton spinlerinin asfaltten serbest radikalleri ile manyetik alanda etkileşmeleri DNP açısından incelenmiştir (Çimenoğlu 1999). Hazırlanan bu örneklerin zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde doyma deneylerine tabi tutulması sonucu elde edilen DNP parametreleri sırasıyla, kullanılan her bir çözgen ortam için; c konsantrasyonları,  $A_\infty$  büyüme faktörleri,  $U_\infty$  büyüme faktörü,  $\rho$  çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, f kaçak ve s doyma faktörleri, skaler çiftlenmenin bağlı önemi için K parametresi,  $T_1^{-1}$  durulma hızları,  $2w'_1/c$  normalize alçak frekans durulma bileşeni ve son olarak  $(w_2-w_0)/c$  normalize yüksek frekans durulma bileşeni bulunmuştur. Sonuçlar tek bir korelasyon zamanı ile açıklanamamıştır. Çünkü çözgen molekülleri çok kısa bir süre için koloidal asfaltten parçacıklarına yapışırlar, kompleks oluştururlar ve  $\tau_{sk}$  gibi bir korelasyon zamanı ile skaler etkileşme yaparlar. Aynı örnekteki bazı çözgen molekülleri kolloidin içine ve dışına serbestçe difüze olurlar ve  $\tau_d$  gibi bir korelasyon zamanı ile dipolar etkileşme yaparlar. Kolloide bağlı olmayan çözgen molekülleri difüzyon modeline, bağlı olanlar dönme (yuvarlanma hareketi) modeline uyarlar. Etkileşen spinler arasındaki en yakın etkili uzaklık, doğal olarak yalnız geometrik uzaklığa değil,

elektronun delokalizasyonuna da bağlıdır. Daha büyük ve farklı manyetik alanlardaki DNP çalışmaları ile kolloidal asfalt ve aşfalten süspansiyonlarındaki çekirdek-elektron etkileşmeleri hakkında daha geniş bilgi edinilebilir.

Bu çalışmanın amacı, daha önce hazırlanan Asfalt/Benzen, Asfalt/Toluen, Asfalt/Mesitilen, Asfalt/Etilbenzen, Asfalt/Tetralin, ve Asfalt/Klorobenzen, örnekleri için benzer bir çalışma (Asfalt örneklerinin ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörlerinin elde edilmesinde ve kolloidlerin moleküler hareketlerinin araştırılmasında kullanışlı bir yöntem olan DNP tekniğiyle) yaparak, DNP parametrelerinin incelenmesi ve altı yıl önceki sonuçlarla karşılaştırılarak asfalt süspansiyonlarında örnek yaşının dinamik nükleer polarizasyon parametrelerine etkisinin incelenmesidir.



## 2. KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1. Manyetik Rezonans

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

Bütün atom çekirdekleri protonlar ve nötronlardan oluşmuştur. Protonlar, pozitif yüklü parçacıklardır. Oysa nötronlar yaklaşık olarak protonlarla aynı kütleyle sahip olmalarına rağmen, herhangi bir elektriksel yüke sahip değildir. En küçük çekirdek, tek bir protona sahip olan hidrojendir. Hem protonlar hem de nötronlar, spin veya açısal momentum olarak adlandırılan bir özelliğe sahiptir. Bu kuantum fiziğine ait gizemli bir özellik olmasına rağmen, spin dünyanın kendi eksenini etrafında dönmesine benzer şekilde gerçek bir fiziksel dönme gibi düşünülebilir.

Proton, 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.

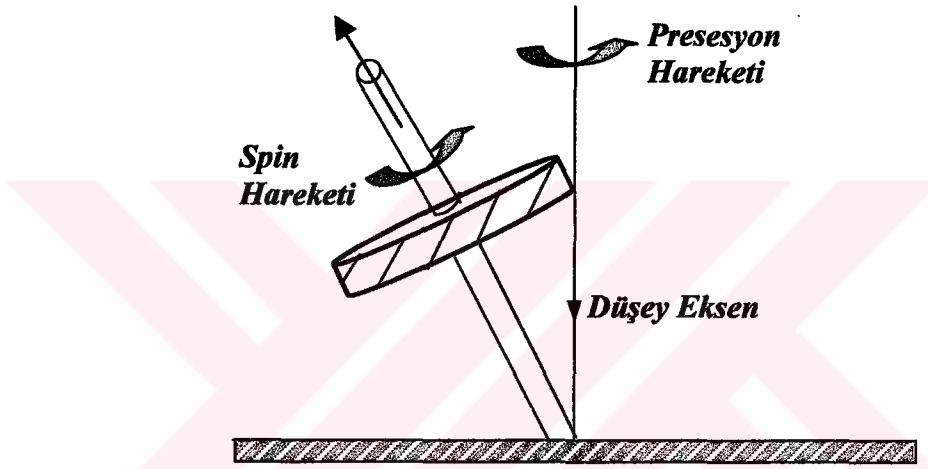
Bir manyetik dipol sadece bir manyetik alan üretmekle kalmayıp, diğer kaynaklardan ileri gelen herhangi bir manyetik alana karşı da duyarlılık gösterir.

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 bir çok çekirdeğin nükleer spin değeri  $1/2$  dir. Spini  $1/2$  olan çekirdekleri, üzerinde düzgün yük dağılımı bulunan ve topaç gibi dönen küresel cisimler olarak kabul edebiliriz. Nasıl ki dönen bir topacın dönme eksenini düşey doğrultusundan ayrıldığı zaman topaç düşey doğrultu etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönme hareketini (presesyon) sürdürmeye çalışıyorsa, bir manyetik alan içine



yerleşmiş çekirdeklere karşı gelen  $M$  mıknatıslanma vektörü de  $z$  ekseninden ayrıldığı zaman bu eksen etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönmeye devam eder.  $M$  mıknatıslanma vektörünün yaptığı bu harekete Larmor presesyon hareketi denir (Şekil 2.1). Dönen bu çekirdekler, dönen yüklerle 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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  ve  $^{31}\text{P}$  vardır, bu çekirdekler nükleer rezonans deneylerinde özellikle kolaylık sağlar.



Şekil 2.1. Bir topacın düşey eksen etrafında hareketi.

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

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

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

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

Üzerinde çiftlenmemiş elektronu bulunan manyetik sistemlerin bolluğu nedeniyle ESR oldukça şanslıdır. Örneğin geçiş grubu elementlerinden  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  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 gözönünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üzerinde yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlmeye götürmüştür. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir (Apaydın 1983). Gerçekte NMR Spektroskopisinin çok karmaşık yapısal özelliklerini incelemadaki başarısı, biyolojik sistemlerin incelenmesine yansımıştır. Bunun sonucunda, artık günümüzde manyetik rezonans tıpta tanı amacıyla kullanılan vazgeçilmez yöntemlerden biridir ve geniş bir alanda devamlı olarak gelişimini sürdürmektedir.

## 2. 2. Rezonans Koşulu

Atom çekirdeklerinin çoğunun, bir mekanik dönme impulsuna bağlı olan manyetik momentleri vardır (Yalçın 1970).  $\gamma_I$  jromanyetik oran olmak üzere,

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

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

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

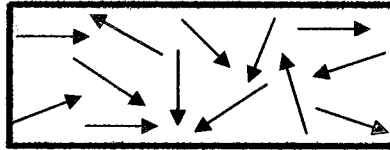
Burada I yarım ya da tam sayı olabilen “çekirdek dönme impulsu kuantum sayısı”dır, ancak “çekirdek spin açısasal momentum kuantum sayısı” ya da “çekirdek spini” adını alır ve h Planck sabitidir.

Manyetik momenti  $\mu$  olan bir sistem üzerine 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 rezonansa rezonans koşulu denir.

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



Şekil 2.2. Manyetik momentlerin gelişigüzel dağılımı.

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

$$E = -\mu \cdot H = -\mu_z H_0 \quad (2.4)$$

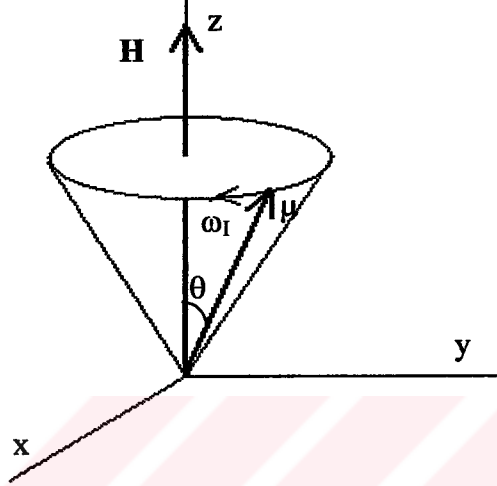
Manyetik momentin sabit alan doğrultusundaki bileşeni ise

$$\mu_z = \mu \cos\theta = \gamma_1 I \cos\theta = \gamma_1 m_I h \quad (2.5)$$

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

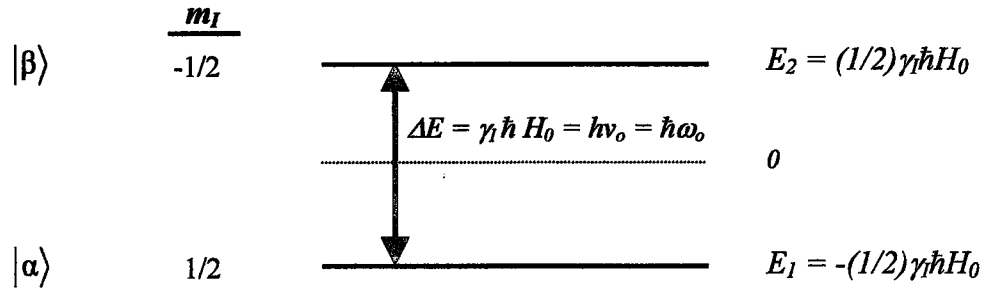
$$E = -\gamma_I m_I \hbar H_0 \quad (2.6)$$

elde edilir



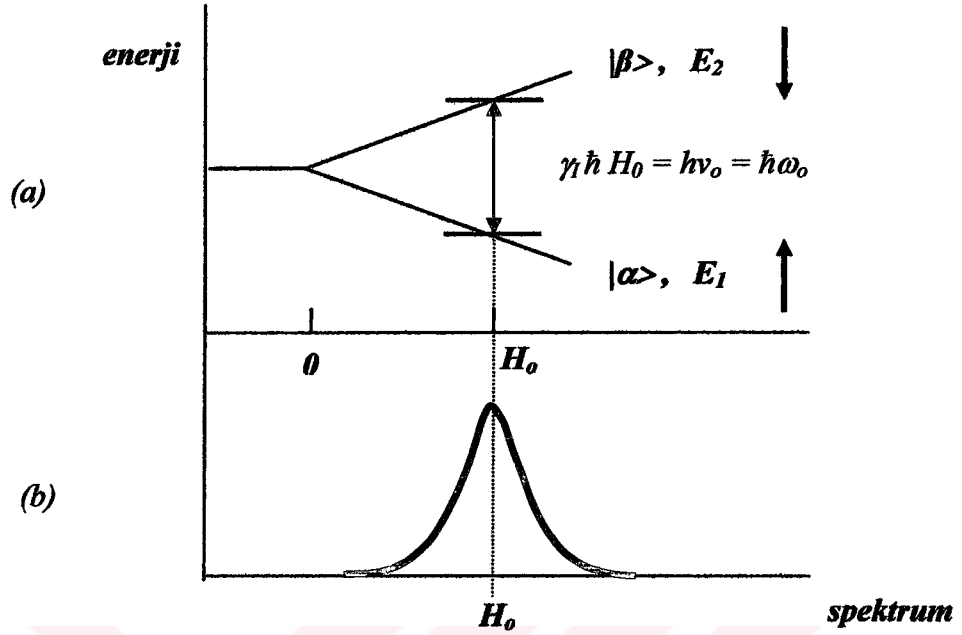
Şekil 2.3. Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.

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' de gösterilen mümkün iki Zeeman enerji düzeyi olacaktır. Örnek olarak proton gibi çekirdekler ele alınırsa, bu iki yönelme arasındaki nüfus farkının toplam nüfusa oranı, manyetik alanla aynı yönde olanların sayısının daha fazla olması nedeniyle, yaklaşık olarak  $10^{-6}$ ' dır.  $E_1$  enerji düzeyindeki spinlerin sayısı  $E_2$  enerji düzeyindeki sayıdan biraz daha fazladır.



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 birkaç sarımlı bobinden elde edilir. Bu alana RF alanı denir. RF alanının  $\omega$  frekansının Bohr rezonans koşulunu sağlaması halinde  $|\alpha\rangle$  düzeyinden  $|\beta\rangle$  düzeyine geçişler olacaktır.

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

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

Rezonans koşulu, manyetik alan ile dış etkenin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeni ile pratikte ya manyetik alan değişmez alınarak, frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir yada 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  $\gamma_L$ , elektrona ait  $\gamma_S$  jromanyetik oranı ile değiştirilerek rezonans şartı elde edilir. Ancak hatırlanmalıdır ki,  $\gamma_S < 0'$  dir.

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

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

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

yazılabilir.

Isıl denge ya da Boltzmann dağılımının varlığı bir "çekirdek paramanyetizması" ile eş anlamlıdır. Isıl dengede, manyetik alan içinde bulunan spinler topluluğunun, alt enerji düzeyinde daha fazla sayıda spin olması nedeniyle bir makroskopik mıknatıslanması vardır. Birim hacimdeki manyetik moment  $M$  ile gösterilirse  $M = \Sigma \mu$  yazılabilir.  $z$ -yönünde sabit bir manyetik alanda makroskopik mıknatıslanmanın  $z$  bileşeni zamanla  $M_0$  gibi sabit bir değere ulaşır. Genel olarak makroskopik mıknatıslanma manyetik alan ile orantılı olduğundan  $M_0 = \chi_0 H_0$  yazılabilir. Burada  $\chi_0$  manyetik durgun alınganlık (süseptibilite) adını alır.

### 2. 3. RF Alanından Soğrulan Güç

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

Spin sistemince soğrulan RF gücü şudur:

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

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

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

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

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

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

Eşitlikleriyle tanımlanmıştır. Bu eşitlikler (2.9) ifadesinde yerine konulursa,

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

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

$\mathbf{M}$  mıknatıslanmasının x bileşeni  $M_x$ ,

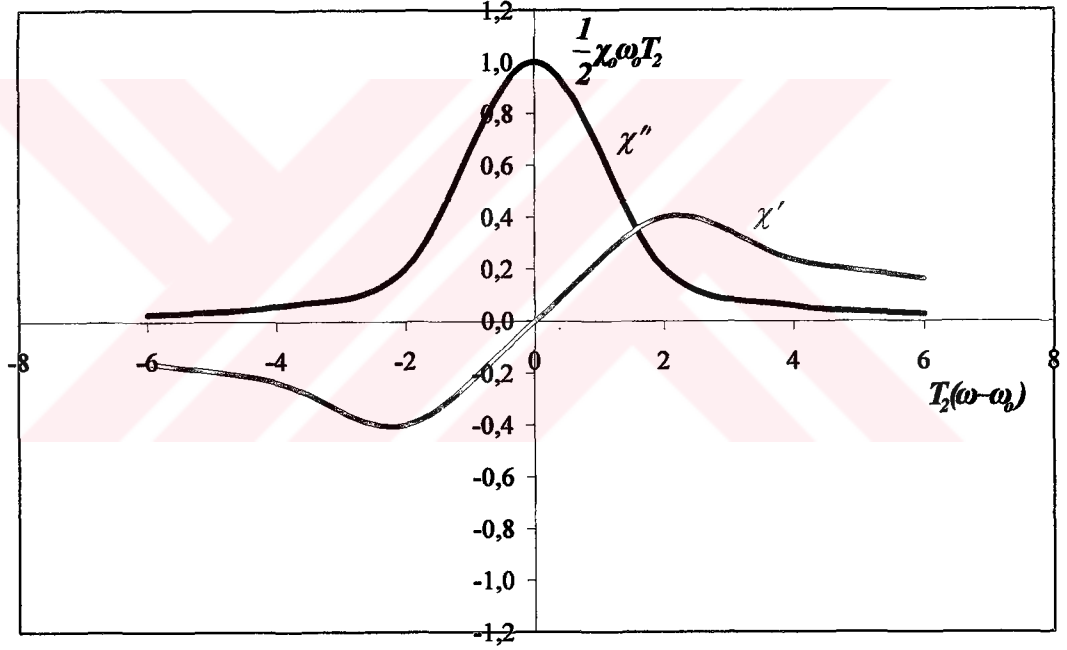
$$M_x = \frac{\Delta\omega \gamma H_1 T_2^2 \cos\omega t - \gamma H_1 T_2 \sin\omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2.14)$$

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

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

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

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



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

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

Gerçekte  $\chi$  alınganlığı bir tensördür. Burada x-doğrultusunda uygulanan RF alanının x-doğrultusunda oluşturduğu mıknatıslanmadan yola çıkmıştır. Yani, burada kullanılan  $\chi$ , aslında tensörün  $\chi_{xx}$  bileşenidir.



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

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

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

İçinde örnek bulunmayan bobinin direnci  $R_0$  ile gösterilirse bobin empedansı

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

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

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

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

Düzgün manyetik alanın  $V$  hacmini kapladığı varsayılırsa, tepe değeri  $i_0$  olan alternatif akımın oluşturduğu saklı enerjinin tepe değeri

$$\frac{1}{2}L_0i_0^2 = \frac{1}{2\pi}H_1^2V \quad (2.20)$$

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

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

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

## 2. 4. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)

Birbirleriyle zayıf etkileşen I ve S gibi iki tip spinden oluşan bir sistem,  $H=H_0k$  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  $-v_S$  frekanslı bir r.f. alanı uygulanarak- doyuma götürülürse, değişecektir. Başka bir deyişle, bir maddenin etkileştiği paramanyetik maddeye ESR uygulanırken aynı anda NMR gözlenirse, NMR sinyali değişecektir. Buna "Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)" adı verilir. DNP, I ve S spinlerinin her ikisini de içine alan durulma mekanizmalarından doğar. Çekirdek ve elektron spinleri arasında öyle bir çok katlı etkileşme bulunur ki, bir çekirdek spininin terslenmesi, durulma nedeniyle eş zamanlı bir elektron spininin terslenmesine bağlıdır.

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

DNP etkileri, I' lerin çekirdek spini ve S' lerin de elektron spinleri olması halinde çok daha kolaylıkla gözlenebilir. Çünkü jiromanyetik oranları arasında büyük fark vardır ( $|\gamma_I| \ll |\gamma_S|$ ). Burada DNP, I = S = 1/2 olan çekirdek ve elektron spinleri için ele alınacaktır. Diğer çekirdek sistemleri, daha derin bir görüş vermeksizin daha karmaşık notasyona gerek gösterir. 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 yeter derecede büyük bir  $H_1$  alanı uygulanarak S spinlerinin neden olduğu elektron rezonansında doyma durumu elde edilsin. Bu durumda S spinlerinin sözü edilen enerji düzeylerindeki sayıları değişmiştir. Üst enerji düzeyindeki spin sayısı, alt enerji düzeyindeki spin sayısına eşit bir duruma gelmiştir. O halde kararlı denge durumunda, üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçiş daha fazla olacaktır. Böylece S spinlerindeki durumun tersine I spinlerinde alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçiş daha fazla olacaktır (Apaydın 1996).

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

## 2.5. 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 çözgenler, 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, çözgen 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. Rasgele hızlı moleküler hareket, zamana bağlı olan çekirdek-elektron etkileşmesini ve durulma zamanı süresince birçok kez çözgen moleküllerinin bir radikal yakınında olmasını sağlar. Bundan başka, çoğu deneyde radikal konsantrasyonunun düşük olmasına rağmen çözgenin 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):

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

$$\mathcal{H}_o = |\gamma_s| \hbar \mathbf{S} \mathbf{H} - \gamma_I \hbar \mathbf{I} \mathbf{H} \quad (2.23)$$

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

Burada  $\mathcal{H}_0$ , 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

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

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

### 2. 5. 1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme)

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{Sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}. \quad (2.26)$$

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{Sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \left[ I_z S_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+) \right]. \quad (2.27)$$

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

Burada zamana bağıllık iki şekilde ortaya çıkabilir: Birincisi,  $A = A(t)$ ' dir (birinci çeşit skaler durulma), durulma zamanları veya kimyasal yer değiştirme zaman sabiti  $\tau_e$ , çiftlenim sabiti  $A'$  nın tersine oranla uzundur.  $\tau_e$  baskın ise, yani bir spinin  $T_1$ ' inden daha kısa ise, özel bir I spininin verilen bir  $S_i$  spini ile skaler çiftlenme sabiti sadece iki değeri olan zamanın rasgele bir  $A_i(t)$  fonksiyonu olur. I ve  $S_i$  aynı

moleküldeyseler A, değilseler sıfır değerini alır.  $\overline{|A_i(t)|^2} = P_i A^2$  ' dir; burada  $P_i$ , I' nın S ile aynı molekülde bulunma olasılığıdır.  $A_i(t)$ ' nin indirgenmiş korelasyon fonksiyonu

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

şeklindedir ki bu, bir t anında I ve S spinleri aynı molekülde iseler t+ $\tau$  anında da aynı molekülde olmaları olasılığıdır (Abragam 1961).

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

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

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

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

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

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

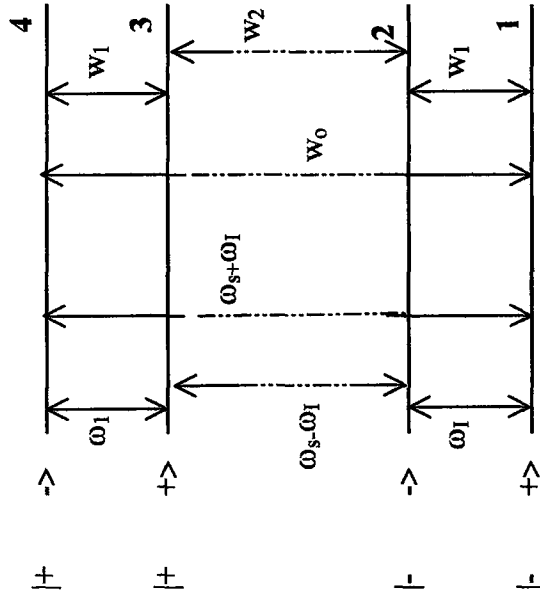
$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (2.29)$$

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

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

ve ısı dengede polarizasyonu için

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



Şekil 2.7. İki spin sisteminde Overhauser etkisinin (OE) açıklamasına ilişkin. (a) seviyelerin enerjileri, (b) ısııl denge halinde seviyelerin nüfusları, (c)  $\omega_s$  frekansında ESR 'nin doygun hale getirilmesiyle  $n_1+n_2$ ,  $n_3+n_4$  'e eşit olur, fakat  $w_0$  durulmageçışı 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.

KAYNAK: Yalçınar, A., Doktora Tezi, 1970, s.25.

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

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

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

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

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

$$mn_2 + n_2 = mn_4 + n_4 \quad \therefore n_2 = n_4, \quad n_1 = n_3 \quad (2.33)$$

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

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

Keyfi standardizasyon şu şekilde yapılabilir:

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

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

Böylece dinamik polarizasyon,

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

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

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

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

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



### 2. 5. 2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)

Her iki spin çeşidi arasında bu kez Brown molekül hareketleri nedeni ile zamana bağlı olarak değişen dipolar çiftlenmeler bulunuyor. (2.25) eşitliğindeki  $\mathcal{H}_{SI}^D(t)$  terimi ile verilen bu etkileşmenin bilinen gösterimi

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

Burada,  $G_j(\tau)$ ,  $F_j$  rasgele fonksiyonun otokorelasyon fonksiyonu ve  $J_j(\omega)$ ,  $G_j(\tau)$ ' nun Fourier transformasyonu ya da spektrum yoğunluk fonksiyonudur.  $A_j$  operatöründen hangi geçişlerin olabileceği kolaylıkla görülür. Bu kez nükleer polarizasyon skaler çiftlenmedeki gibi kolaylıkla görülmez. Çünkü Şekil 2.7' de görülen seviyeler arasında

birçok durulma geçiş olasılığı vardır. Bir başka düşünce ile, kararlı durumda enerji seviyelerinin her biri, birim zamanda müsaade edildiği kadar, eşit sayıda parçacığa ulaşır (Yalçiner 1970). Basitleştirmek için etkileşen çekirdek ve elektron sayılarının eşit olduğu ( $n = N$ ) varsayılır (bir çekirdek spini bir elektron spini ile çiftleniyor). Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Kramer ve Müller-Warmuth 1964):

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

Burada  $w_i$  ' ler aşağıdaki geçişlere aittirler:

$$\begin{array}{l} m_S \quad m_I \quad m_S \quad m_I \\ w_0 = w_0^{Sk} + w_0^D : |+\quad -\rangle \Leftrightarrow |-\quad +\rangle \quad \text{flip-flop } (\omega_S + \omega_I \text{ frekansında}) \\ w_2 = w_2^D : |+\quad +\rangle \Leftrightarrow |-\quad -\rangle \quad \text{flip-flip } (\omega_S - \omega_I \text{ frekansında}) \\ w_1 = w_1' + w_1'' : |\pm \quad -\rangle \Leftrightarrow |\pm \quad +\rangle \quad m_S \text{ değişmiyor } (\omega_I \text{ frekansında}) \end{array}$$

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

Beyaz spektrum yaklaşımı, yani  $\omega\tau_c$  çarpımları çok küçük olacak şekilde ( $\omega\tau_c \ll 1$ , aşırı daralma koşulu),  $\tau_c$  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,

$$w_0^D : w_1' : w_2^D = 2 : 3 : 12 \quad (2.43)$$

bağıntısı söz konusudur<sup>1</sup>. Eğer bu, (2.42) eşitliğinde yerine konur ve elektron rezonansının doymuş hale getirildiği durum ( $\Pi_z = 0$ ) dikkate alınırsa,

$$P_z = P_0 - \frac{1}{2}\Pi_0 \quad (2.44)$$

bulunur. NMR sinyalinin büyümesi için ise

---

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

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Pi_0}{P_0} \cong -\frac{1}{2} \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.45)$$

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

Viskozluğu düşük olan bir sıvıda moleküler hareketten ötürü, spinleri birleştiren  $\mathbf{r}$  vektörünün, sabit dış manyetik alan,  $\mathbf{H}$  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. 5. 3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler

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

(a) *Doyma faktörü*: Elektron rezonansı tam olarak doygun hale getirilemez, yani elektron polarizasyonu  $\Pi_z$ , sıfırdan farklıdır. Bunun için bir doyma faktörü  $s$  tanımlanır:

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

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

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

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

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

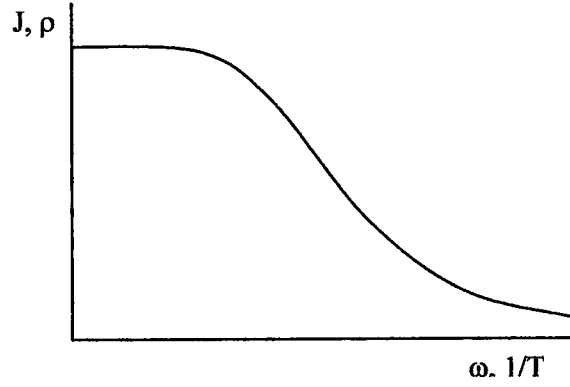
$$f = \frac{T_1}{T_1'} = 1 - \frac{T_1}{T_{10}} \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (2.48)$$

ile verilir. Çekirdek spinlerinin elektron spinleri tarafından ne kadar etkin olarak durulmaya 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).

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

(d) *Spektrum yoğunluk fonksiyonu:* Durulma geçişleri için bir örgünün bulunması gereklidir. Sıvılarda bu Brown molekül hareketlerinin spektrumu ile gerçekleşir. Spektrum yoğunluk fonksiyonu esas olarak Şekil 2.8' deki gibi bir davranış gösterir.  $\omega_s$  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 2.8' de görülen  $\rho$ , kesim 2.5.4.' te açıklanacak olan çekirdek-elektron çiftlenme parametresi adını alır.



Şekil 2.8. Spektrum yoğunluk fonksiyonu  $J$ ' nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ ' nun elektron spin rezonans frekansı  $\omega$  ya da sıcaklığın tersi  $1/T$ ' e bağlı davranışı.

#### 2. 5. 4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi

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

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \rho f s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.49)$$

yazılabilir (Müller-Warmuth ve ark. 1970).

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

$$\frac{dP_z}{dt} = -(w_0 + 2w_1 + w_2) \left[ (P_z - P_0) - \frac{w_2 - w_0}{w_0 + 2w_1 + w_2} (\Pi_z - \Pi_0) \right] \quad (2.50)$$

Burada çekirdek toplam durulma hızı,

$$\frac{1}{T_1} = w_0 + 2w_1 + w_2 \quad (2.51)$$

dır. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,

$$\rho = \frac{w_2 - w_0}{w_0 + 2w_1' + w_2} \quad (2.52)$$

dir ve kaçak faktörü,

$$f = \frac{w_0 + 2w_1' + w_2}{w_0 + 2(w_1' + w_2'') + w_2} \quad (2.53)$$

dir. Dolayısıyla (2.50) denklemi

$$\frac{dP_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} [(P_z - P_0) - \rho f(\Pi_z - \Pi_0)] \quad (2.54)$$

olarak da yazılabilir.

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ , çekirdek ve elektron spinleri arasındaki çiftlenmenin cinsine ve onların bağlı 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  $\omega_I$ ' ye ve çiftlenmelerin istatistik zaman değişimlerine bağlıdır (Yalçiner 1970):

$$\left. \begin{aligned} w_0^{\text{sk}} &= \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J^{\text{sk}}(\omega_s + \omega_I) \\ w_0^{\text{D}} &= \frac{1}{12} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_0^{\text{D}}(\omega_s + \omega_I) \\ w_1^{\text{D}} &= \frac{3}{4} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_1^{\text{D}}(\omega_I) \\ w_2^{\text{D}} &= \frac{3}{4} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_2^{\text{D}}(\omega_s - \omega_I) \end{aligned} \right\} \quad (2.55)$$

Spinleri taşıyan moleküllerin izotrop difüzyon hareketi halinde şu yazılır:

$J_0^{\text{D}} : J_1^{\text{D}} : J_2^{\text{D}} = 6 : 1 : 4$ ,  $\omega_s \gg \omega_I$  olduğu için  $J(\omega_s \pm \omega_I) \cong J(\omega_s)$  alınır. (2.55)' deki  $w_i'$  ler (2.52)' de yerine konursa çekirdek-elektron çiftlenme parametresi için,

$$\rho = \frac{J_1^{\text{D}}(\omega_s) - \frac{2}{15} J^{\text{sk}}(\omega_s)}{1,4J_1^{\text{D}}(\omega_s) + 0,6J_1^{\text{D}}(\omega_I) + \frac{2}{15} J^{\text{sk}}(\omega_s)} \quad (2.56)$$

elde edilir. Eğer yalnızca dipolar çiftlenmeler varsa:

$$\rho = \frac{J_1^{\text{D}}(\omega_s)}{1,4J_1^{\text{D}}(\omega_s) + 0,6J_1^{\text{D}}(\omega_I)} \quad (2.57)$$

olacaktır. Beyaz spektrum yaklaşımında  $J_1^{\text{D}}(\omega_s) \cong J_1^{\text{D}}(\omega_I)$  olur ve  $\rho = 0,5$  elde edilir.

Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise  $\rho = -1$  bulunur.

Ayrıca skaler ve dipolar çiftlenmelerin sıfır alandaki bağıl büyüklükleri için

$$K = \frac{2 J^{\text{Sk}}(0)}{15 J_1^{\text{D}}(0)} \quad (2.58)$$

şeklinde bir parametre ve  $f_{\text{D}}(\omega_s) = J_1^{\text{D}}(\omega) / J_1^{\text{D}}(0)$ ,  $f_{\text{Sk}}(\omega) = J^{\text{Sk}}(\omega_s) / J^{\text{Sk}}(0)$  indirgenmiş normalize yoğunluk fonksiyonları kullanılırsa (2.56) eşitliği,

$$\rho = \frac{f_{\text{D}}(\omega_s) - K f_{\text{Sk}}(\omega_s)}{1,4f_{\text{D}}(\omega_s) + 0,6f_{\text{D}}(\omega_1) + K f_{\text{Sk}}(\omega_s)} \quad (2.59)$$

olur.

Zayıf alan ve yüksek sıcaklıklarda tüm  $f(\omega)$  fonksiyonları 1 değerine ulaşır ve

$$\rho = \frac{1 - K}{2 + K} \quad (2.60)$$

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

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

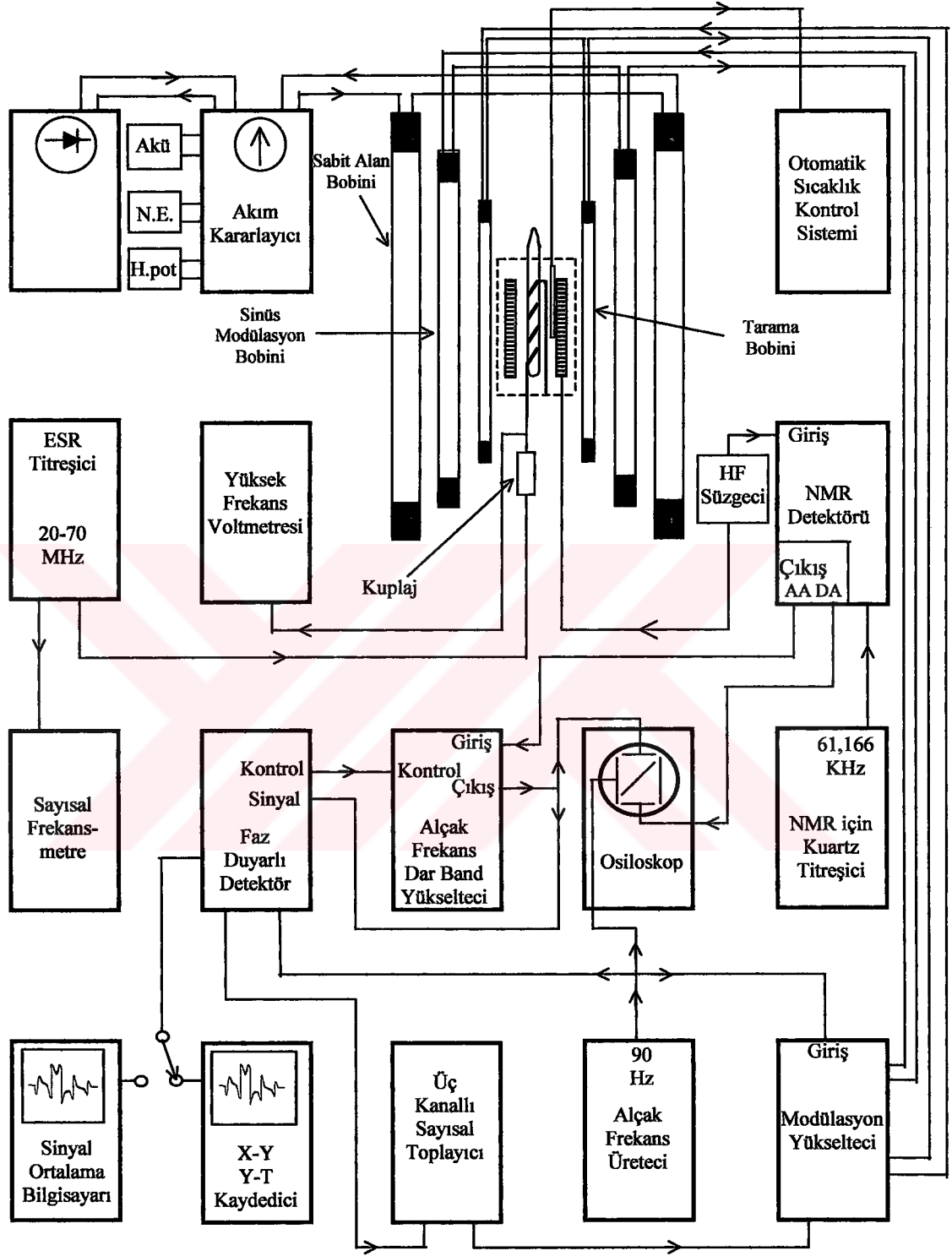
#### 3.1. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi

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

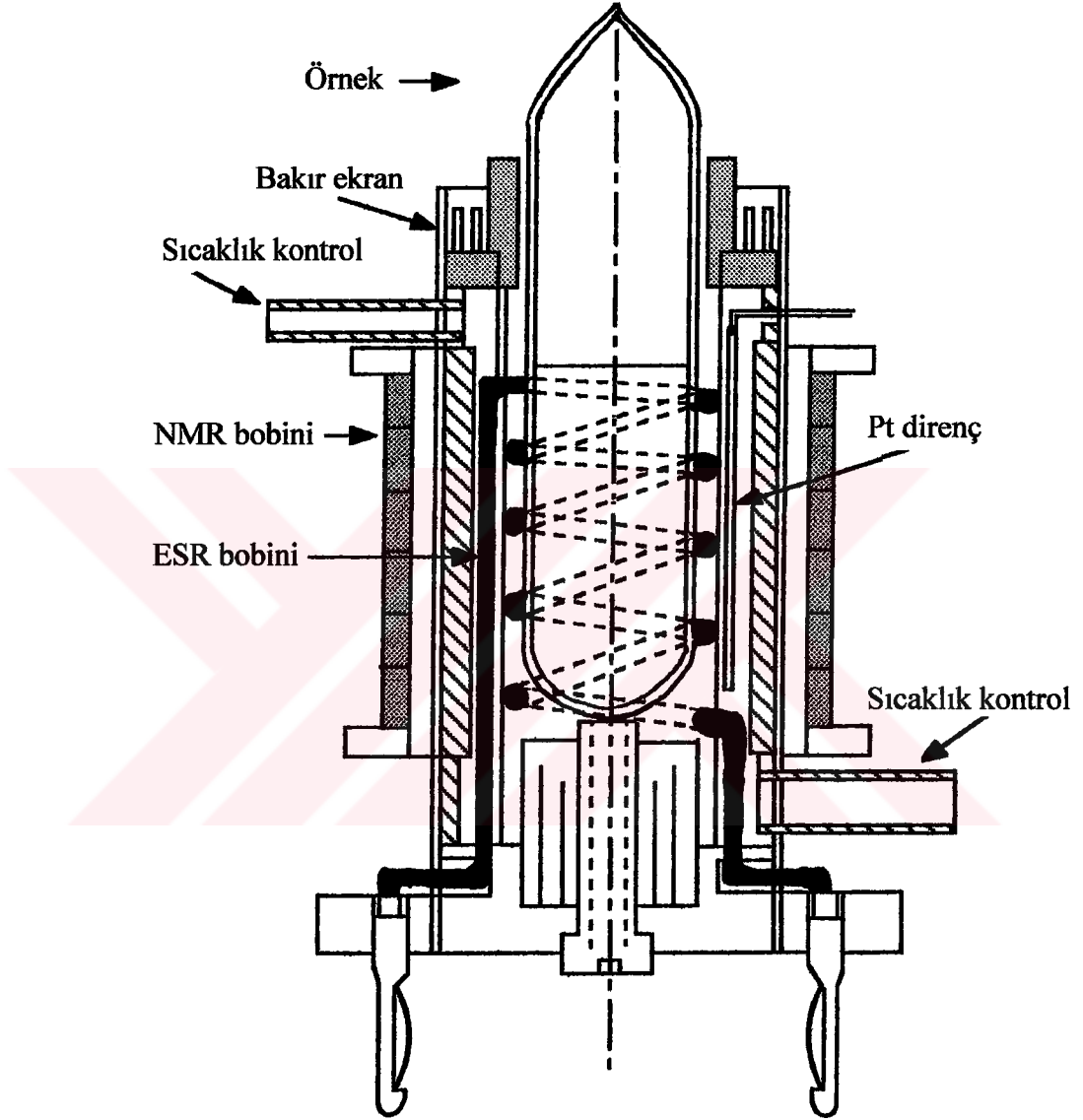
Spektrometrede,  $H_0$  sabit manyetik alanı yarıçapı 40 cm, direnci soğuk iken 13,1  $\Omega$ , ısıl dengede 13,8  $\Omega$  olan Helmholtz bobin takımı yardımıyla oluşturulmaktadır. Her bir bobin, 2mm kalınlıklı bakır telden 300 sarımlıdır. Daha içte; bir sinüs modülasyon aleti ile beslenen, yarıçapı 30 cm, direnci 30,1  $\Omega$  olan ve her bir bobini 1mm 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 3.2). Bu sistem çekirdek enerji düzeyleri arasındaki geçişi sağlar. Bu bobinin iç kısmında, örnek tüpünü saran ESR bobini bulunmaktadır. 2 mm kalınlıklı, gümüş kaplı Cu telden yapılmış olan bobinin uzunluğu 40 mm, iç çapı 18,2 mm, sarım sayısı 4,5 ve indüktansı  $\sim 0,43 \mu\text{H}$  olup, ESR titreşici ile beslenir ve elektron spinlerinin enerji düzeylerini doyuma götürmek





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



Şekil 3.2. Örneğin konulduğu bobin sistemi.  
KAYNAK: Yalçınar, A. 1970. Doktora tezi. s.22.

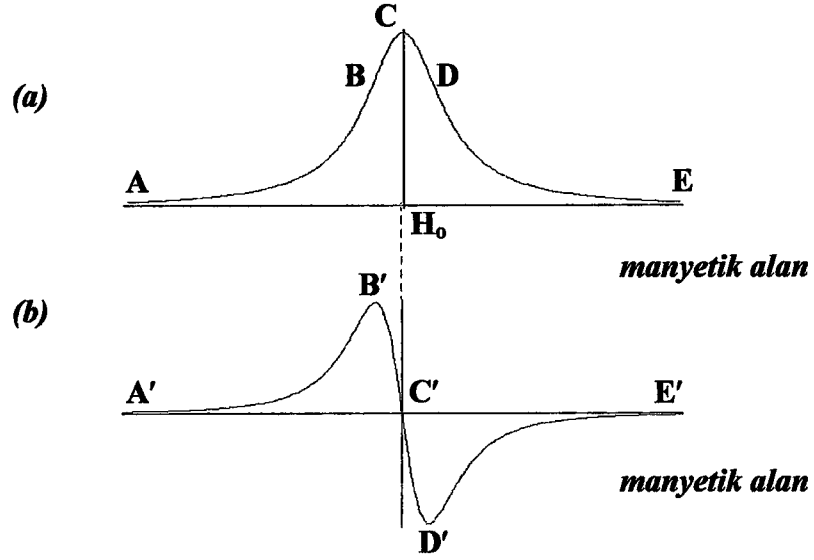
amacıyla kullanılır. NMR ve ESR bobinleri arasında, üzerinde r.f. alanının geçişine izin veren yarıklar bulunan bakır ekran bulunur. Bobinleri taşıyan gövde otomatik sıcaklık kontrolünü mümkün kılar ve bunun için duyar bir platin direnç (Fühler) taşır. En ortada ise, içinde yaklaşık  $7 \text{ cm}^3$  çözelti bulunan 18 mm çapında özel camdan (jena ya da pyrex) yapılmış örnek tüpü bulunur. ESR titreşici 300 V etkin değere kadar yüksek frekans gerilimi verir ve 20-70 MHz arasında çalışabilmektedir.

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

Alçak frekans dar band yükseltecine verilen NMR sinyali 12 kademeli bir ön yükselteç tarafından yükseltilir. Ana yükselteç, 1 Hz band genişlik, 90 Hz' e ayarlı, bir çift-T süzgecini geri besleme devresi olarak kullanır ve sadece 90 Hz frekanslı işaretler yükselerek geçer. Bu aşamada, faz duyarlı detektörün referans sinyali ile iyi bir eş zamanlılık sağlamak için faz kaydırıcı ile sinyalin fazını değiştirmek mümkündür ( $0^0$ - $360^0$ ). Sinyal faz kaydırıcının çıkışından faz duyarlı detektöre verilir.

Faz duyarlı detektörde 90 Hz' lik bir sinüzoidal işaret referans sinyali olarak kullanılır. Detektör, giriş ve referans sinyalleri aynı fazda iseler pozitif bir DA çıkış, eğer zıt fazda iseler negatif bir DA çıkışa sahiptir. Detektör çıkışında, rezonans eğrisinin (soğurma sinyali, v-modu) genlik modülasyonundan elde edilen merkezi ve yan bandların türevi ile doğru orantılı bir DA sinyali elde edilir (Şekil 3.3).

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



Şekil 3.3. (a) Rezonans eğrisi ( $\nu$  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 (Yalçiner ve ark. 1998).

### 3.2. Asfalt Süspansiyonlarında Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)

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

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

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

Asfaltların ve bunların asetonda ya da petrol eterinde çöktürülmeleri ile elde edilen asfaltın bakımından zengin bileşiklerin uygun bir çözücüde çözdürülmeleri sonucu elde edilen süspansiyonlar kolloid sel karakterdedirler. Böyle bir süspansiyonda çözücü moleküllerinin bir kısmı, serbest elektronu taşıyan kolloid sel parçacığa nispeten bağlanırlar ve moleküllerdeki çekirdekler elektronla doğrudan etkileşirler, bir kısmı ise çözelti içerisinde serbestçe difüze olurlar.

Asfalt süspansiyonlarının gözlenen saf NMR sinyali, hemen hemen yalnız çözücünün ve asfaltik maddenin, çözücü içerisinde tamamen dağılmış bulunan diğer hareketli moleküllerdeki protonlarından (hidrojen çekirdeği) elde edilir. Asfaltik maddedeki protonlar ise iki sebepten ötürü önemli sinyal vermezler. Birincisi, onlar ortamın çok küçük bir kesrini oluştururlar ve ikincisi, asfaltındaki serbest elektrona yakın olan moleküllerden elde edilen saf NMR sinyali spektrometre tarafından detekte edilemeyecek kadar geniştir (Poindexter 1959 ). Bu bağlı molekül grubu biraz çözücü molekülü içerse de onlar serbest kökçe yakınında kuvvetlice hapsolmuşlardır. Buradan denilebilir ki, saf NMR sinyali için gözlemler asfaltın misellerinden çoğunlukla uzakta olan ve serbestçe difüze olan çözgen molekülleri üzerinde yapılmaktadır. Bununla beraber, serbest elektron ile olan etkileşme, geniş çözgen bölgesinde maruz kalınan çekirdekler arası etkileşmeden çok daha kuvvetlidir. DNP' nin kaynağı olan bu etkileşmeler büyük öneme sahiptirler. Çekirdek ile elektron, çözgen molekülleri ile misellerin difüzyonu ve yuvarlanmaları sebebiyle birbirlerine göre hareket halindedirler. Doğada rasgele olan bu hareket çekirdek ile elektron arasındaki dipolar etkileşmeyi modüle eder. Skaler etkileşme ise çarpışmalar sonucu modüle edilir. Bileşke modülasyon; akışkan içerisinde çoğunlukla spin sisteminin enerji düzeyleri arasındaki farka denk olan ( $E = h\nu$ ) frekans bileşenleri içerir ve böylece düzeyler arasındaki geçişler indüklenir.

Asfalt süspansiyonları üzerine zayıf alan DNP çalışmalarında gözlemler, örnekteki tüm çekirdek rezonanslarından kaynaklanan saf ve çift rezonans NMR

sinyallerinin, kullanılan çözügene bağlı olarak, genlik değişimlerinin incelenmesine dayanır.

### 3.3. Sıvı Petrol Asfaltları

Sıvı petrol asfaltları, çabuk kür olan RC sınıfı, orta hızda kür olan MC sınıfı veya yavaş kür olan SC sınıfı olmak üzere üçe ayrılırlar. Ayrıca her sınıf da kendi arasında kinematik viskozite değerlerine göre tiplere ayrılır. RC, MC ve SC harflerinden sonra konulan sayılar o tipin kinematik viskozite değerinin alt sınırını gösterir. Bu değerler asfalt kıvamlılığının artması yani viskozitenin yükselmesiyle büyür. Örneğin MC-30 sıvı petrol asfaltı, MC-70' e göre daha ince ve akıcıdır. MC sınıfı sıvı petrol asfaltı, asfalt çimentosu ile orta derecede uçucu bir çözügenin (örneğin gazyağı) karıştırılması ile elde edilir. Bu sınıftan bir asfalt yola püskürtüldüğü ya da agrega ile birleştirildiği zaman RC sınıfında olduğu kadar çabuk kür olmaz<sup>1</sup>. Bunların viskoziteleri MC-30 dan MC-3000' e kadar değişir (Çimenoglu 1999).

Bu çalışmada kullanılan MC-30 sıvı petrol asfaltı, İzmit Tüpraş petrol rafinerisinden alınmıştır. Bu asfalt çeşitli özellikleri için Karayolları Genel Müdürlüğü Teknik Araştırma Dairesi Başkanlığı Malzeme Laboratuvarlarında deneylere tabi tutulmuştur.

### 3.4 Örneklerin Hazırlanması


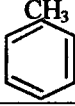
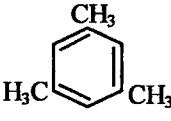
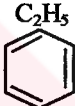
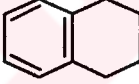
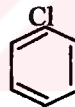
Asfaltın ve dolayısıyla asfalt için kesin bir kimyasal formül ve molekül ağırlığı olmadığından hazırlanan örneklerin konsantrasyonlarının molar olarak verilmesi mümkün değildir. Bundan dolayı örnekler, mg/cm<sup>3</sup> birimi kullanılarak, her bir çözügen ortam için üç ayrı konsantrasyonda ve maksimum konsantrasyon makroskopik viskoziteyi etkilemeyecek şekilde Çimenoglu (1999) tarafından hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler karanlık ortamda, buzdolabında saklandı.

---

1. Agrega; kırılmış taş, cüruf, çakıl, kum veya benzeri malzemeler olup, bir bağlayıcı vasıtasıyla (asfalt) bir arada tutulabilirler.

Çizelge 3.1' de bu çalışmada kullanılan çözügenlerin bazı karakteristik değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Seçilen çözügenlerin bazı karakteristik özellikleri.

Çözgen	Açık Formül	Molekül Ağırlığı (g·mol <sup>-1</sup> )	Viskozite $\eta$ (cP)	Donma Noktası (°C)	Yoğunluk (g·cm <sup>-3</sup> )	Spin Yoğunluğu (x10 <sup>22</sup> spin·cm <sup>-3</sup> )	T <sub>10</sub> <sup>-1</sup> (s <sup>-1</sup> )
Benzen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78,12	0,65	5	0,879	4,07	0,045
Toluen C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>		92,14	0,59	-93	0,867	4,54	0,062
Mesitilen C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		120,20	0,66	-45	0,865	5,20	0,125
Etilbenzen C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		106,17	0,69	-95	0,867	4,94	0,105
Tetralin C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>		132,21	2,10	-35	0,967	5,28	0,350
Klorobenzen C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl		112,56	0,80	-45	1,106	2,96	0,055

Çizelge 3.1'de çözügenlerin kapalı ve açık formülleri, molekül ağırlıkları,  $\eta$  viskoziteleri, donma noktaları, hacimce yoğunlukları, spin yoğunlukları ve oda sıcaklığındaki T<sub>10</sub><sup>-1</sup> durulma hızları verilmiştir.

## 4. BULGULAR

### 4.1. DNP Parametrelerinin Hesabı

DNP' de, denklem (2.54) ile verilen hareket denklemini kararlı halde, yani  $dP_z / dt = 0$  için,

$$\frac{P_z - P_0}{P_0} = -\rho f \frac{\Pi_0 - \Pi_z}{\Pi_0} \cdot \frac{\Pi_0}{P_0} \quad (4.1)$$

yazılabilir. Burada,

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

doyma faktörüdür ve genel olarak şu eşitlik geçerlidir:

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

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

Ayrıca  $H_{1e}^2 \propto W \propto V_{et}^2$  olup  $W$ , ESR bobinindeki güçtür (Yalçın 1970).  $\frac{\Pi_0}{P_0} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right|$

olduğundan, büyüme faktörü  $A$ ,

$$A = \frac{P_z - P_0}{P_0} = -\rho f s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (4.3)$$

olarak yazılır. Doyma şartının sağlandığı durumda,

$$\left( \frac{P_z - P_0}{P_0} \right)_{s \rightarrow 1}^{-1} = - \left( \rho f \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \right)^{-1} = A_\infty^{-1} \quad (4.4)$$

dir. Bu durum ise deneysel olarak uygulanan ESR gücünün sonsuza ekstrapole edilmesi ile sağlanır ( $V_{et}^2 \rightarrow \infty$ ).

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ ' nun elde edilmesi için kaçak faktörü  $f$ ' nin de bilinmesi gerekir.  $f$ ' nin tersi  $f^{-1}$  için,

$$f^{-1} = \frac{T_1^{-1}}{T_1'^{-1}} = \frac{T_1'^{-1} + T_1''^{-1}}{T_1'^{-1}} = 1 + \frac{T_{10}^{-1}}{T_1'^{-1}} \quad (4.5)$$

yazılabilir. Burada  $T_1'^{-1} = w_0 + 2w_1' + w_2$  çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma hızı,  $T_1''^{-1} = T_{10}^{-1} = 2w_1''$  başka mekanizmalar nedeniyle durulma hızı olup,  $T_{10}^{-1}$



saf çözünenin durulma hızıdır.

Kaçak faktörü  $f$ 'yi belirlemenin iki yolu vardır: Birincisi; çözünenin spin-örgü durulma zamanı  $T_1$ 'i ve saf çözünenin spin-örgü durulma zamanı  $T_{10}$ 'ı ölçerek, (4.5) bağıntısı yardımıyla belirlemektedir. İkincisi ise; farklı serbest radikal konsantrasyonları hazırlayarak ve konsantrasyonun tersi  $c^{-1}$ 'e göre  $A_\infty^{-1}$ 'in bir grafiğini çizerek, sonsuz konsantrasyona ekstrapolasyon yapmak suretiyle ( $f = 1$ ) belirlemektir. Bu çalışmada kullanılan ikinci durum, yalnızca üzerinde çalışılan çekirdek spini serbest radikale ait değilse uygulanabilir (moleküller arası etkileşme).  $T_{10}^{-1}$  konsantrasyondan bağımsızdır, ancak  $T_1^{-1}$  konsantrasyon ile orantılıdır (Hausser ve Stehlik 1968). Buna göre;

$$A_\infty^{-1} = \left( 1 + \frac{T_{10}^{-1}}{kc} \right) \left( -\rho \frac{|\gamma_s|}{|\gamma_I|} \right)^{-1}$$

yazılabilir. Burada  $k$  bir orantı sabitidir. Aşırı elektron spin konsantrasyonu durumunda birinci çarpan  $1$ 'e gittiği için

$$\left( A_\infty^{-1} \right)_{\substack{c \rightarrow \infty \\ f \rightarrow 1}} = \left( -\rho \frac{|\gamma_s|}{|\gamma_I|} \right)^{-1} = U_\infty^{-1} \quad (4.6)$$

elde edilir. Proton için  $|\gamma_s|/|\gamma_I| = 658$  olduğundan,  $\rho = -U_\infty / 658$  ifadesi yardımıyla  $\rho$  çekirdek-elektron çiftlenme parametresi hesaplanabilir.

Eğer (2.60) bağıntısı için koşullar sağlanmışsa  $K = (1 - 2\rho)/(1 + \rho)$  ifadesinden  $K$  parametresi hesaplanabilir. Ayrıca kaçak faktörü,  $f = A_\infty / U_\infty$  ifadesinden hesaplanabilir. Doyma faktörü  $s$  ise,  $s = A_{\text{son}} / A_\infty$  ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Burada  $A_{\text{son}}$ , en büyük deneysel ESR gücüne karşılık (4.3)'ten elde edilir.

Bundan başka, zayıf manyetik alanlarda  $w_0$  ve  $w_2$  yüksek frekans geçiş olasılıkları, alçak frekans terimi  $2w_1'$ 'den o kadar küçüktür ki,

$$T_1'^{-1} \cong 2w_1' = T_1^{-1} - T_{10}^{-1} \quad (4.7)$$

yazılabilir. Buradan da  $2w_1'$  ve  $T_1$  değerleri bulunabilir.

Aynı şart altında, (2.52) eşitliği yardımıyla, yüksek frekans durulma terimi şu şekilde elde edilir:

$$w_2 - w_0 = \rho(2w_1') \quad (4.8)$$

#### 4.2. ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (EPR Spektrumu)

DNP' de doyma deneylerinin hangi frekans veya frekanslarda gerçekleştirileceğinin belirlenmesi için ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörlerinin elde edilmesi gereklidir. Bu amaçla; bu çalışmada MC-30 sıvı petrol asfaltının etilbenzen çözen ortamındaki  $34,1 \text{ mg.cm}^{-3}$  konsantrasyonlu süspansiyonunda ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edilmiştir.

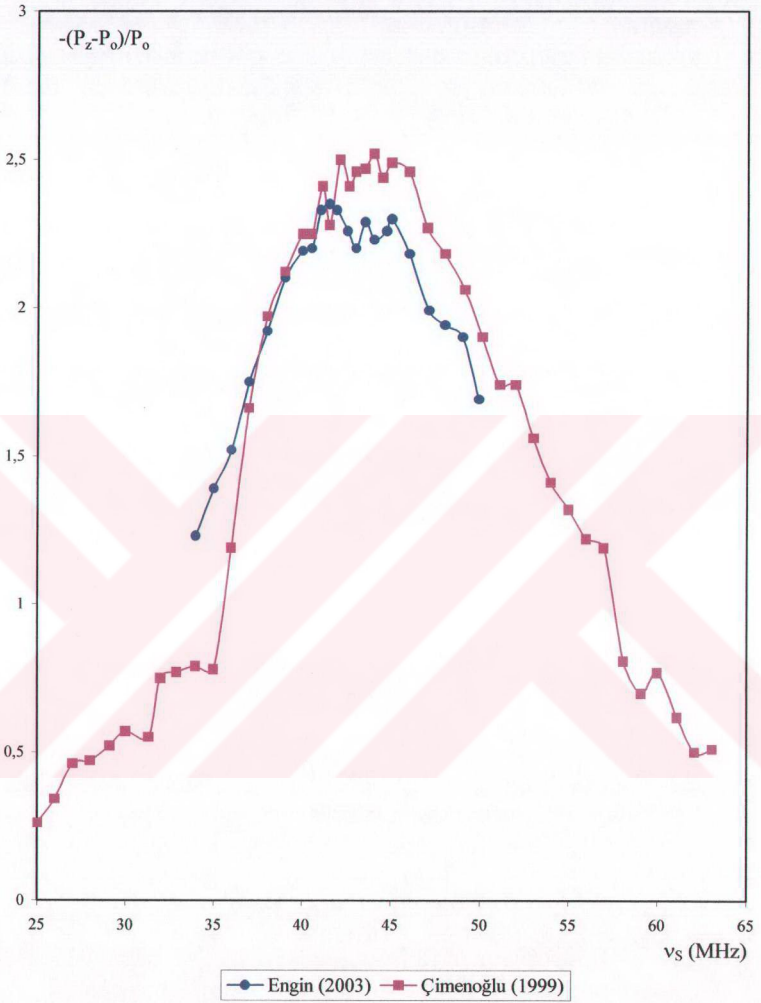
Bu aşamada; başlangıçta dört  $P_0$  sinyali alınmıştır.  $P_z$  sinyalleri ise, önce 42,5 MHz' ten aşağı ve daha sonra 42,5 MHz' ten yukarı frekanslar yaklaşık 1 MHz aralıkla (40-45 MHz arası 0,5 MHz aralıkla) taranarak, 34-50 MHz aralığında alınmıştır. Bu sinyallerin elde edilmesi sırasında doyma durumundan uzak kalmak için  $v_s$  (MHz)/ $V_{et}$  (V) oranının 2 olması sağlanmıştır. Sonunda dört  $P_0$  sinyali daha çizilmiş ve hesaplamalarda başta ve sonda elde edilen  $P_0$  sinyal büyüklüklerinin ortalaması kullanılmıştır. Deneyler sırasında, 20-55 MHz frekans bölgesi, bir adet kuplaj kutusu kullanılmıştır.

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

Şekil 4.1' de yapılan çalışma sonucu elde edilen EPR spektrumu ve Çimenoğlu (1999)' nun aynı örnek için elde ettiği EPR spektrumu verilmiştir.

#### 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 doğrularından sonsuz güce ( $V_{et}^{-2} = 0$ ) ekstrapolasyon yapmak suretiyle tayin edilmiştir.



Şekil 4.1. Asfaltın etilbenzen çözügen ortamındaki  $34,1 \text{ mg.cm}^{-3}$  konsantrasyonlu süspansiyonundan ve aynı örnek için Çimenoğlu (1999)' nun çalışmasından elde edilen EPR spektrumları.

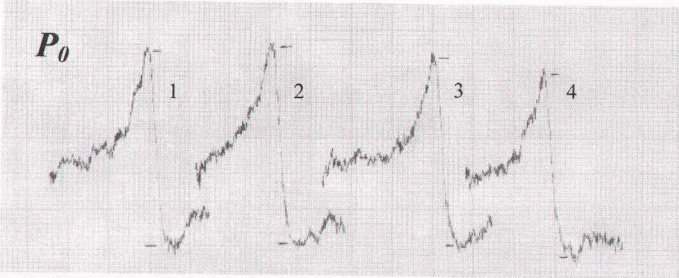
$A_{\infty}^{-1}$  değerleri, deneysel olarak elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının  $V_{et}^{-2} = 0$  doğrusu ile kesişme noktalarına karşılıktır. ESR gücü sonsuza veya  $V_{et}^{-2}$ , sıfır (0)' a götürüldüğünde, yani tam doyma durumunda,  $\Pi_z = 0$  olacaktır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

Her bir çözgen ortam için, en büyük büyüme faktörü  $U_{\infty}$ , konsantrasyonun tersi  $c^{-1}$  in fonksiyonu olarak o ortam için bulunmuş olan  $A_{\infty}$  değerlerine en uygun çizilen fit doğrulardan, sonsuz kontrasyona ( $c^{-1} = 0$ ) ekstrapolasyon yapmak suretiyle tayin edilmiştir.

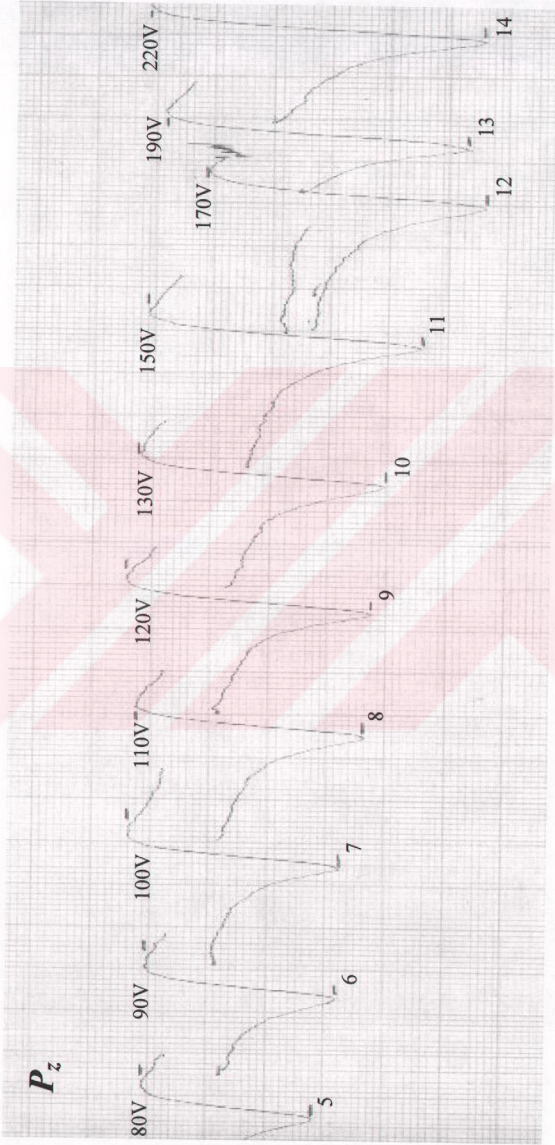
$U_{\infty}^{-1}$  değeri, elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının  $c^{-1} = 0$  doğrusu ile kesişme noktasına karşılıktır. Konsantrasyon sonsuza götürüldüğünde (aşırı serbest elektron spin konsantrasyonu), f de bir (1)' e gidecektir.

Doyma deneyleri, EPR spektrumlarının tepe bölgesinde kalan, 42,5 MHz' lik tek bir ESR frekansında 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, 150 V, 170 V, 190 V ve 220 V değerlerinin en az sekiz (8) 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  $(23 \pm 5) ^\circ\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2 ve 4.3).



Şekil 4.2. Asfaltın etilbenzen çözgen ortamında,  $34,1 \text{ mg. cm}^{-3}$  konsantrasyonlu örneğine ait  $P_0$  saf NMR sinyalleri.

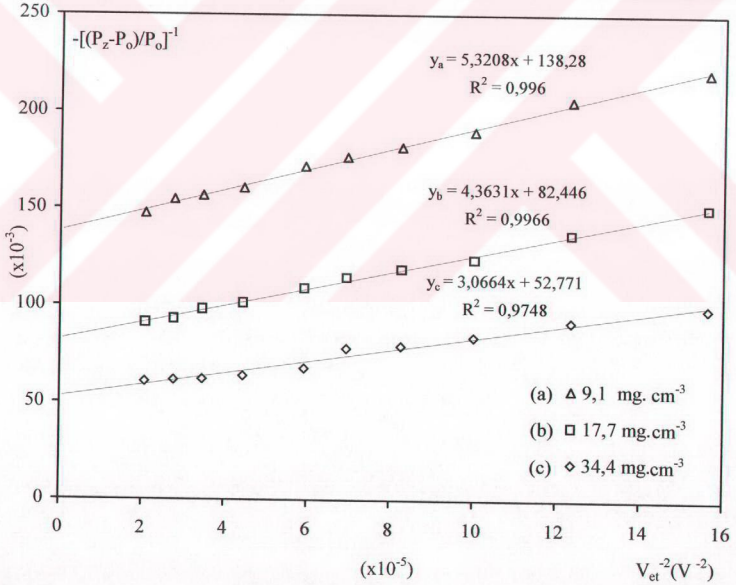


Şekil 4.3. Asfaltın etilbenzen çözgen ortamında,  $34,1 \text{ mg cm}^{-3}$  konsantrasyonlu örneğine ait  $P_z$  çift rezonans sinyalleri.

MC-30 sıvı petrol asfaltının altı adet çözügen ortamındaki (benzen, toluen, mesitilen, etilbenzen, tetralin, klorobenzen) süspansiyonlarında gerçekleştirilen doyma deneylerinden elde edilen değerler bir çizelge halinde grafikleri ile verilmiştir. Ayrıca bu grafiklerden her bir örneğin üç farklı konsantrasyonundaki  $A_{\infty}^{-1}$  değerleri için bir çizelge oluşturulmuş ve yine bu değerlere ait grafikler verilmiştir.

Çizelge 4.1. MC-30 sıvı petrol asfaltının benzen çözgen ortamında, 21 Mart 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 15 Mayıs 2003'te gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucu elde edilen  $-(P_z - P_o)/P_o J^{-1}$  değerleri.

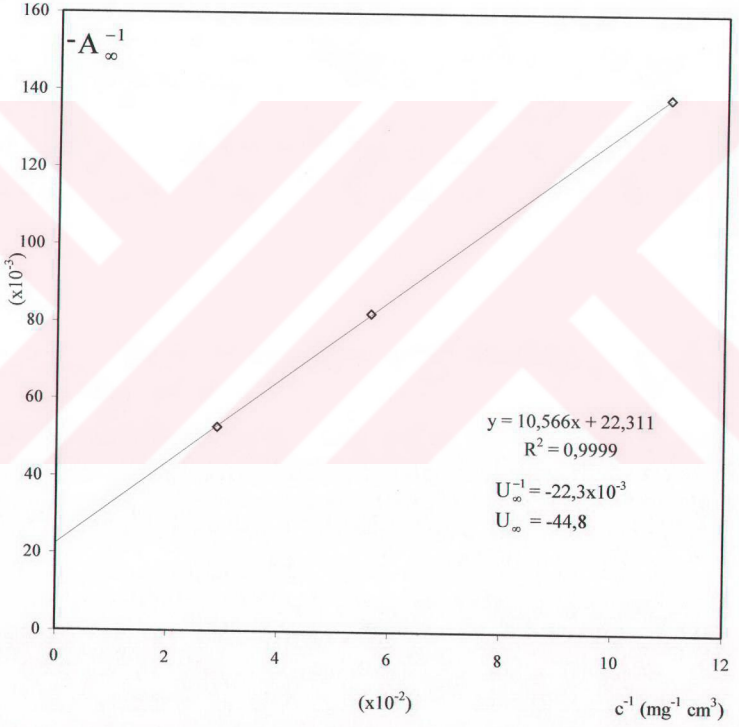
$c = 9,1 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 17,7 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 34,4 \text{ mg cm}^{-3}$		
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-2} \text{ V}^{-2}$ )	$-(P_z - P_o)/P_o J^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-2} \text{ V}^{-2}$ )	$-(P_z - P_o)/P_o J^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-2} \text{ V}^{-2}$ )	$-(P_z - P_o)/P_o J^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )
80	15,63	220,4	80	15,63	150,6	80	15,63	99,0
90	12,35	205,7	90	12,35	136,9	90	12,35	91,8
100	10,00	190,0	100	10,00	123,8	100	10,00	83,9
110	8,26	181,7	110	8,26	118,9	110	8,26	79,4
120	6,94	176,5	120	6,94	114,4	120	6,94	78,0
130	5,92	171,7	130	5,92	108,9	130	5,92	67,8
150	4,44	160,6	150	4,44	101,6	150	4,44	63,8
170	3,46	156,5	170	3,46	98,3	170	3,46	62,0
190	2,63	154,6	190	2,77	93,2	190	2,77	61,6
220	2,07	147,3	220	2,07	91,3	220	2,07	60,7



Şekil 4.4. Asfalt/benzen süspansiyonlarında  $A_{\infty}^{-1}$  in elde edilmesi.  $R^2$ , deney noktalarının regresyonunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Asfalt/benzen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki  $A_{\infty}^{-1}$  değerleri.

Örnek	c (mg cm <sup>-3</sup> )	c <sup>-1</sup> (x10 <sup>-2</sup> )	A <sub>∞</sub> <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	A <sub>∞</sub>
a	9,1	10,99	-138,3	-7,2
b	17,7	5,65	-82,4	-12,1
c	34,4	2,91	-52,8	-18,9

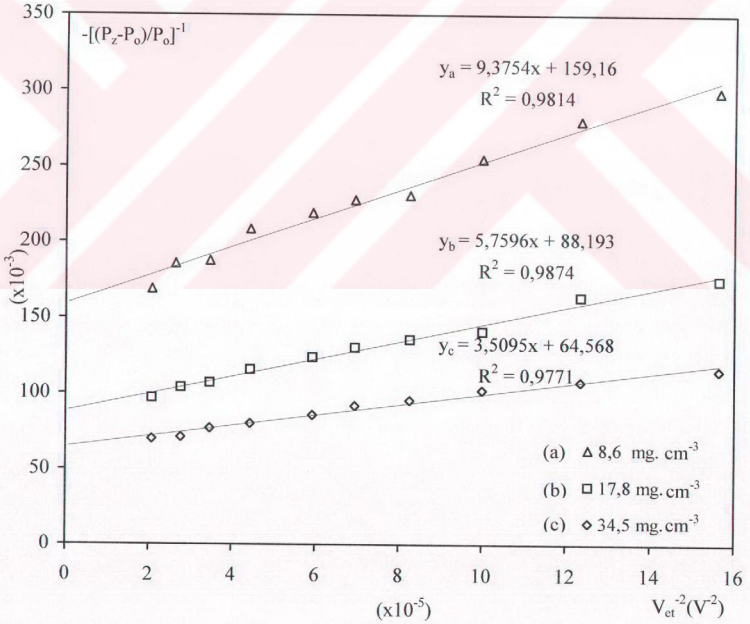


Şekil 4.5. Asfalt/benzen süspansiyonlarında  $U_{\infty}$  'un elde edilmesi.



Çizelge 4.3. MC-30 sıvı petrol asfaltının toluen çözgen ortamında, 21 Mart 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 19 Haziran 2003'te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $-(P_z - P_o)/P_o$ '<sup>-1</sup> değerleri.

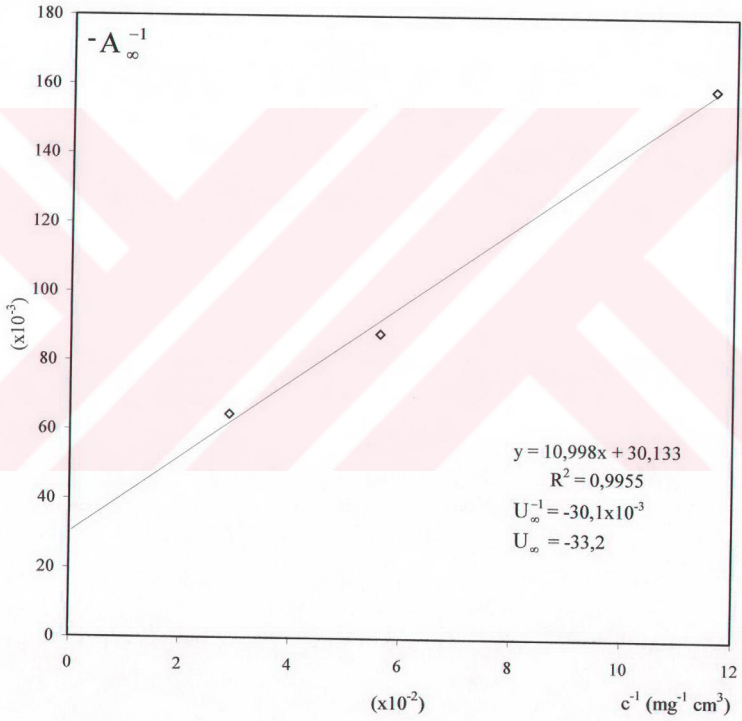
c = 8,6 mg cm <sup>-3</sup>			c = 17,8 mg cm <sup>-3</sup>			c = 34,5 mg cm <sup>-3</sup>		
V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	-(Pz-Po)/Po] <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	-(Pz-Po)/Po] <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	V <sub>et</sub> (V)	V <sub>et</sub> <sup>-2</sup> (x10 <sup>-5</sup> V <sup>-2</sup> )	-(Pz-Po)/Po] <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )
80	15,63	299,6	80	15,63	175,4	80	15,63	115,6
90	12,35	280,1	90	12,35	164,2	90	12,35	108,1
100	10,00	255,0	100	10,00	141,4	100	10,00	102,5
110	8,26	230,9	110	8,26	135,8	110	8,26	95,6
120	6,94	227,8	120	6,94	130,6	120	6,94	92,0
130	5,92	219,1	130	5,92	124,2	130	5,92	85,7
150	4,44	208,4	150	4,44	115,8	150	4,44	80,2
170	3,46	187,8	170	3,46	107,2	170	3,46	77,1
190	2,63	185,8	190	2,77	104,0	190	2,77	71,0
220	2,07	169,3	220	2,07	97,1	220	2,07	70,0



Şekil 4.6. Asfalt/toluene süspansiyonlarında  $A_{\infty}^{-1}$ ' in elde edilmesi.

Çizelge 4.4. Asfalt/toluen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki  $A_{\infty}^{-1}$  değerleri.

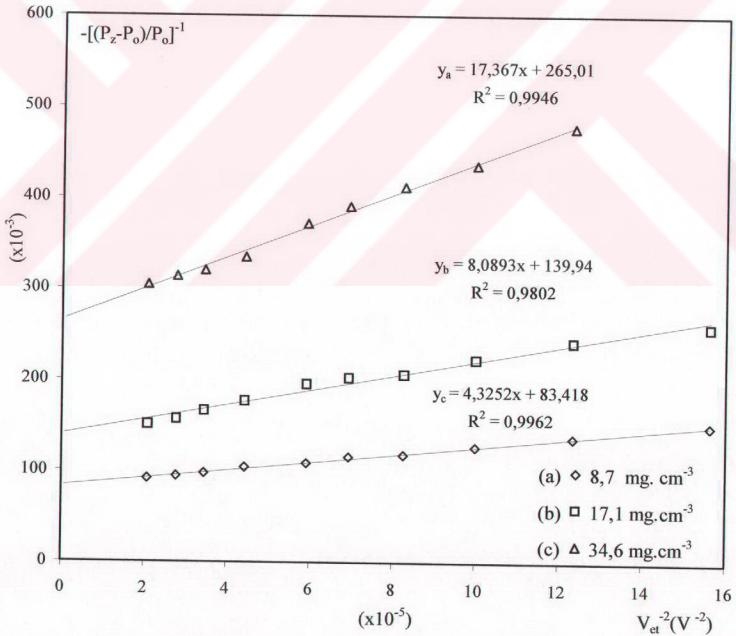
Örnek	c (mg cm <sup>-3</sup> )	c <sup>-1</sup> (x10 <sup>-2</sup> )	A <sub>∞</sub> <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	A <sub>∞</sub>
a	8,6	11,63	-159,2	-6,3
b	17,8	5,62	-88,2	-11,3
c	34,5	2,90	-64,6	-5,51



Şekil 4.7. Asfalt/toluen süspansiyonlarında  $U_{\infty}$  'un elde edilmesi.

Çizelge 4.5. MC-30 sıvı petrol asfaltının mesitilen çözgen ortamında, 20 Haziran 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 9 Mayıs 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$  değerleri.

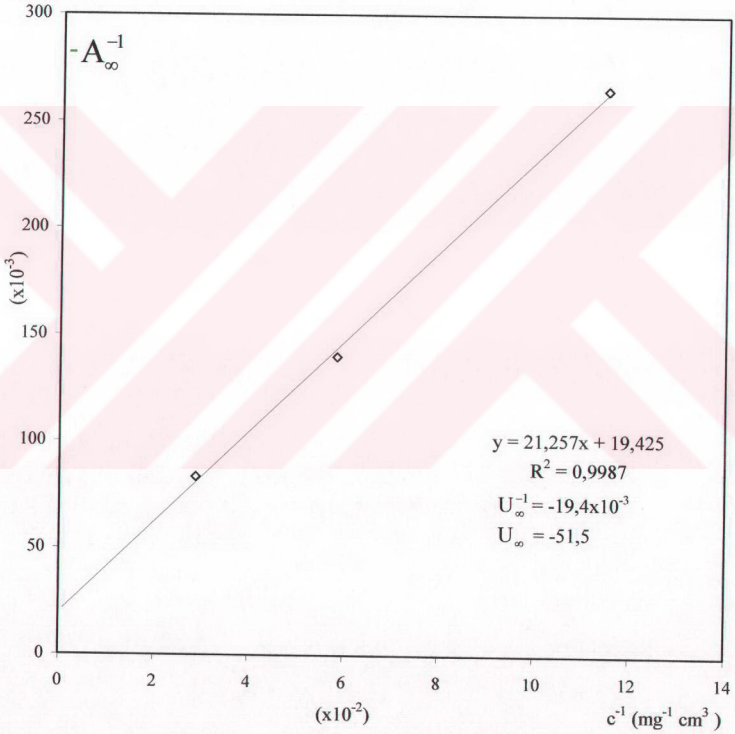
$c = 8,7 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 17,1 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 34,6 \text{ mg cm}^{-3}$		
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )
80	15,63	---	80	15,63	259,1	80	15,63	150,3
90	12,35	477,5	90	12,35	242,2	90	12,35	136,8
100	10,00	436,2	100	10,00	222,9	100	10,00	126,9
110	8,26	412,3	110	8,26	206,5	110	8,26	118,3
120	6,94	390,8	120	6,94	202,7	120	6,94	116,0
130	5,92	371,7	130	5,92	195,6	130	5,92	108,8
150	4,44	334,6	150	4,44	177,1	150	4,44	104,2
170	3,46	320,3	170	3,46	166,5	170	3,46	97,5
190	2,63	313,7	190	2,77	157,1	190	2,77	94,5
220	2,07	304,2	220	2,07	150,8	220	2,07	91,6



Şekil 4.8. Asfalt/mesitilen süspansiyonlarında  $A_{\infty}^{-1}$  ' in elde edilmesi.

Çizelge 4.6. Asfalt/mesitilen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki  $A_{\infty}^{-1}$  değerleri.

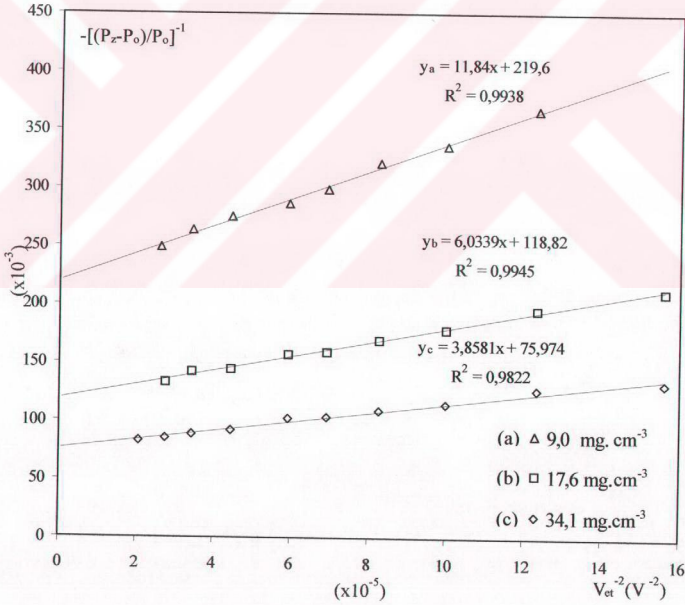
Örnek	c (mg cm <sup>-3</sup> )	c <sup>-1</sup> (x10 <sup>-2</sup> )	A <sub>∞</sub> <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	A <sub>∞</sub>
a	8,7	11,49	-265,0	-3,8
b	17,1	5,85	-139,9	-7,1
c	34,6	2,89	-83,4	-12,0



Şekil 4.9. Asfalt/mesitilen süspansiyonlarında  $U_{\infty}$  'un elde edilmesi.

Çizelge 4.7. MC-30 sıvı petrol asfaltının etilbenzen çözgen ortamında, 21 Mart 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 20 Haziran 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $-(P_z - P_o)/P_o$ ' değerleri.

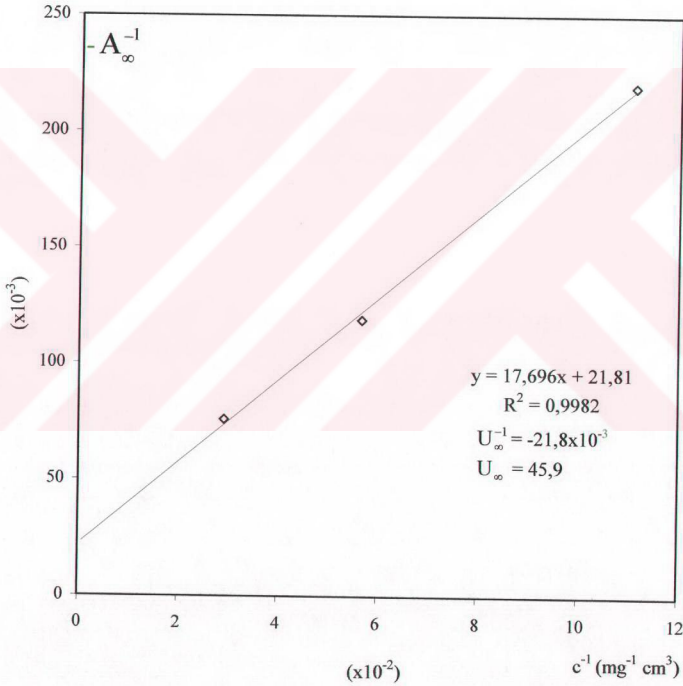
$c = 9,0 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 17,6 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 34,1 \text{ mg cm}^{-3}$		
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-(P_z - P_o)/P_o$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-(P_z - P_o)/P_o$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-(P_z - P_o)/P_o$ ( $\times 10^{-3}$ )
80	15,63	---	80	15,63	211,8	80	15,63	132,4
90	12,35	366,5	90	12,35	195,4	90	12,35	127,1
100	10,00	336,8	100	10,00	178,8	100	10,00	114,5
110	8,26	321,3	110	8,26	169,2	110	8,26	108,6
120	6,94	298,3	120	6,94	158,6	120	6,94	103,3
130	5,92	286,0	130	5,92	156,6	130	5,92	102,5
150	4,44	274,7	150	4,44	144,1	150	4,44	92,0
170	3,46	264,2	170	3,46	142,5	170	3,46	88,8
190	2,63	248,4	190	2,77	133,4	190	2,77	85,2
220	2,07	---	220	2,07	---	220	2,07	82,5



Şekil 4.10. Asfalt/etilbenzen süspansiyonlarında  $A_{\infty}^{-1}$  in elde edilmesi.

Çizelge 4.8. Asfalt/etilbenzen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki  $A_{\infty}^{-1}$  değerleri.

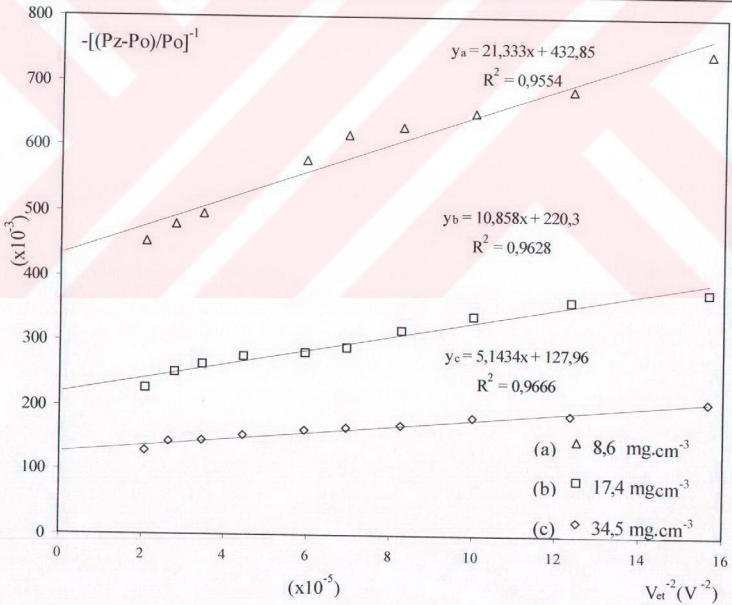
Örnek	c (mg cm <sup>-3</sup> )	c <sup>-1</sup> (x10 <sup>-2</sup> )	A <sub>∞</sub> <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	A <sub>∞</sub>
a	9,0	11,11	-219,6	-4,6
b	17,6	5,68	-118,8	-8,4
c	34,1	2,93	-76,0	-13,2



Şekil 4.11. Asfalt/etilbenzen süspansiyonlarında  $U_{\infty}$  ' un elde edilmesi.

Çizelge 4.9. MC-30 sıvı petrol asfaltının tetralin çözgen ortamında, 26 Mayıs 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 31 Mart 2003' te gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucu elde edilen  $-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$  değerleri

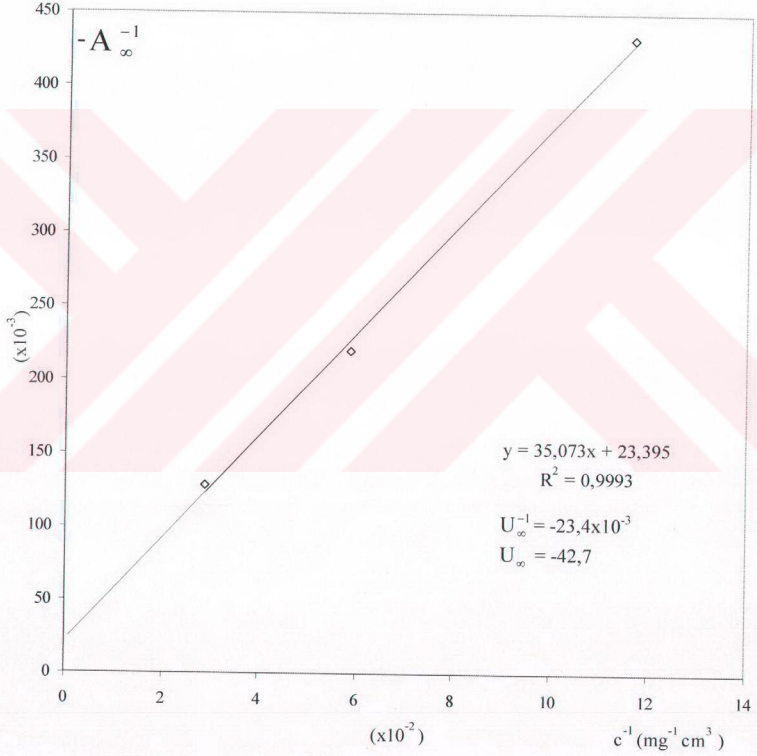
$c = 8,6 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 17,0 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 34,5 \text{ mg cm}^{-3}$		
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )
80	15,63	744,0	80	15,63	375,7	80	15,63	207,1
90	12,35	687,3	90	12,35	362,4	90	12,35	187,2
100	10,00	652,4	100	10,00	338,4	100	10,00	182,1
110	8,26	629,6	110	8,26	317,4	110	8,26	170,7
120	6,94	616,7	120	6,94	290,4	120	6,94	166,5
130	5,92	577,2	130	5,92	282,4	130	5,92	162,5
150	4,44	---	150	4,44	274,8	150	4,44	153,3
170	3,46	494,8	170	3,46	264,1	170	3,46	146,7
190	2,63	479,0	190	2,77	251,2	190	2,77	143,6
220	2,07	452,5	220	2,07	226,2	220	2,07	128,7



Şekil 4.12. Asfalt/tetralin süspansiyonlarında  $A_{\infty}^{-1}$  'in elde edilmesi.

Çizelge 4.10. Asfalt/tetralin süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki  $A_{\infty}^{-1}$  değerleri.

Örnek	c (mg cm <sup>-3</sup> )	c <sup>-1</sup> (x10 <sup>-2</sup> )	A <sub>∞</sub> <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	A <sub>∞</sub>
a	8,6	11,63	-432,9	-2,3
b	17,0	5,88	-220,3	-4,5
c	34,5	2,89	-128,0	-7,8

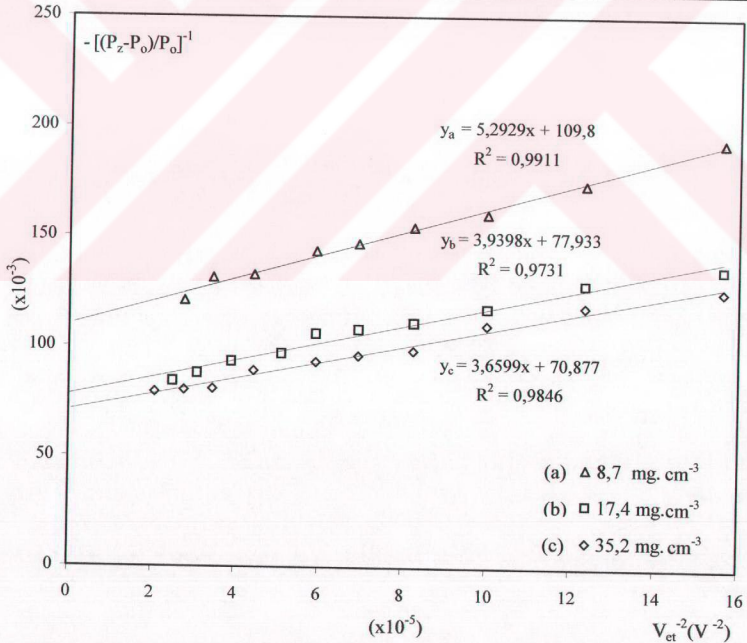


Şekil 4.13. Asfalt/tetralin süspansiyonlarında  $U_{\infty}$  'un elde edilmesi.



Çizelge 4.11. MC-30 sıvı petrol asfaltının klorobenzen çözgen ortamında, 13 Haziran 1997 tarihinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 4 Mart 2003' te gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen  $-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$  değerleri.

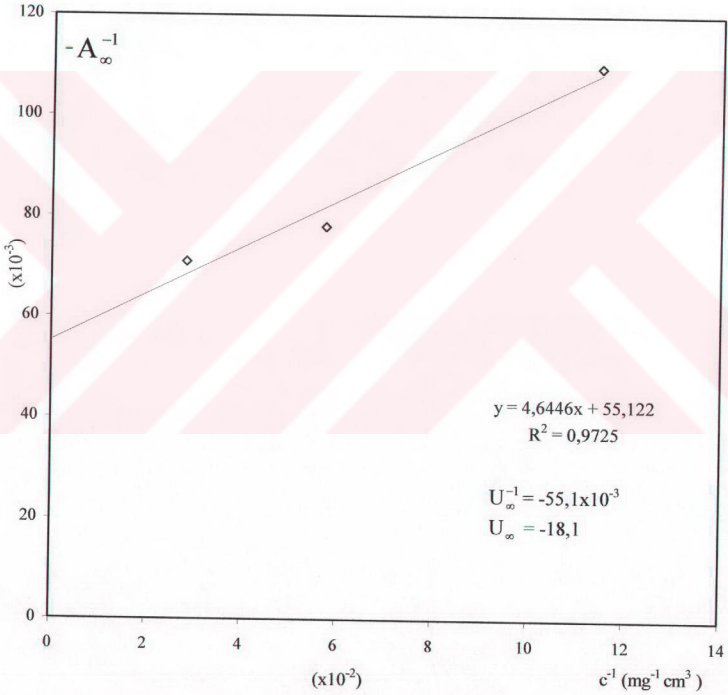
$c = 8,7 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 17,4 \text{ mg cm}^{-3}$			$c = 35,2 \text{ mg cm}^{-3}$		
$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$V_{et}$ (V)	$V_{et}^{-2}$ ( $\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$ )	$-\left[\frac{P_z - P_o}{P_o}\right]^{-1}$ ( $\times 10^{-3}$ )
80	15,63	193,4	80	15,63	135,7	80	15,63	125,8
90	12,35	174,1	90	12,35	128,6	90	12,35	118,5
100	10,00	160,5	100	10,00	117,5	100	10,00	110,0
110	8,26	154,4	110	8,26	111,1	110	8,26	98,5
120	6,94	147,0	120	6,94	108,1	120	6,94	96,1
130	5,92	143,5	130	5,92	106,2	130	5,92	93,2
150	4,44	132,6	140	5,10	97,0	150	4,44	89,1
170	3,46	131,2	160	3,91	93,3	170	3,46	80,9
190	2,77	120,8	180	3,09	87,9	190	2,77	80,3
220	2,07	---	200	2,50	84,3	220	2,07	79,3



Şekil 4.14. Asfalt/klorobenzen süspansiyonlarında  $A_{\infty}^{-1}$  'in elde edilmesi.

Çizelge 4.12. Asfalt/klorobenzen süspansiyonlarının 3 farklı konsantrasyondaki  $A_{\infty}^{-1}$  değerleri.

Örnek	c (mg cm <sup>-3</sup> )	c <sup>-1</sup> (x10 <sup>-2</sup> )	A <sub>∞</sub> <sup>-1</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	A <sub>∞</sub>
a	8,7	11,49	-109,8	-9,1
b	17,4	5,75	-77,9	-12,8
c	35,2	2,84	-70,9	-14,1



Şekil 4.15. Asfalt/klorobenzen süspansiyonlarında  $U_{\infty}$  ' un elde edilmesi.

Böylece  $\rho = -U_{\infty} / 658$  ifadesinden çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ , asfalt/benzen, asfalt/toluen, asfalt/mesitilen, asfalt/etilbenzen, asfalt/tetralin, asfalt/klorobenzen örnekleri için hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.13' te verilmiştir.

Çizelge 4.13' de MC-30 sıvı asfaltının 6 adet çözügen ortamı ile hazırlanan toplam 18 adet örnek, zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde doyma deneylerine tabi tutulmuş ve hesaplamalar sonucu elde edilen DNP parametreleri ile aynı örnekler için Çimenoğlu (1999)' nun elde ettiği DNP parametreleri karşılaştırılmıştır. Burada; sırasıyla, kullanılan her bir çözügen ortam için;  $\text{mg.cm}^{-3}$  biriminde c konsantrasyonları,  $A_{\infty}$  büyüme faktörleri,  $U_{\infty}$  büyüme faktörü,  $\rho$  çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, f kaçak ve s doyma faktörleri, skaler çiftlenmenin bağlı önemi için K parametresi ve  $T_1^{-1}$  durulma hızları verilmiştir.

Çizelge 4. 13. MC-30 sıvı asfalt süspansiyonlarının DNP parametreleri.

Çözgen Ortam	c (mg. cm <sup>3</sup> )	A <sub>∞</sub>	A <sub>∞(a)</sub>	U <sub>∞</sub>	U <sub>∞(a)</sub>	ρ	ρ(a)	f	f(a)	s	s(a)	K	K(a)	T <sub>1</sub> <sup>-1</sup> (s <sup>-1</sup> )	T <sub>1</sub> <sup>-1</sup> (s <sup>-1</sup> ) <sub>(a)</sub>
(1) Benzen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9,1 17,7 34,4	-7,2 -12,1 -18,9	-9,0 -15,1 -21,6	-44,8	-46,3	0,068	0,070	0,161 0,270 0,422	0,194 0,326 0,467	0,944 0,909 0,873	0,922 0,934 0,917	0,809	0,804	0,056 0,062 0,078	0,056 0,067 0,084
(2) Toluen C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	8,6 17,8 34,5	-6,3 -11,3 -15,5	-6,7 -12,3 -19,0	-33,2	-51,3	0,050	0,078	0,190 0,340 0,467	0,131 0,240 0,370	0,937 0,912 0,922	0,910 0,862 0,979	0,857	0,783	0,077 0,094 0,116	0,071 0,082 0,098
(3) Mestilen C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,7 17,1 34,6	-3,8 -7,1 -12,0	-4,9 -8,3 -16,3	-51,5	-56,8	0,078	0,086	0,074 0,138 0,233	0,086 0,146 0,290	0,868 0,930 0,908	0,878 0,892 0,785	0,783	0,762	0,135 0,145 0,163	0,137 0,146 0,176
(4) Etilbenzen C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9,0 17,6 34,1	-4,6 -8,4 -13,2	-5,7 -9,7 -16,4	-45,9	-46,1	0,070	0,070	0,100 0,183 0,288	0,124 0,210 0,356	0,935 0,988 0,917	0,930 0,928 0,878	0,804	0,804	0,117 0,129 0,147	0,120 0,133 0,163
(5) Tetralin C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	8,6 17,0 34,5	-2,3 -4,5 -7,8	-2,5 -4,9 -9,3	-42,7	-161,3	0,065	0,245	0,054 0,105 0,183	0,015 0,030 0,058	0,957 0,978 1,000	0,880 0,959 0,892	0,817	0,410	0,370 0,391 0,428	0,355 0,361 0,372
(6) Klorobenzen C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	8,7 17,4 35,2	-9,1 -12,8 -14,1	-10,4 -15,0 -21,8	-18,1	-31,6	0,028	0,048	0,645 0,707 0,779	0,329 0,475 0,690	0,912 0,930 0,894	0,914 0,953 0,931	0,918	0,863	0,155 0,188 0,249	0,082 0,105 0,171

(a) Çimenoğlu (1999).

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1. Genel Gözlemler

#### 5.1.1. EPR Spektrumları

Şekil 4.1' de verilen, aşırı ince yapı göstermeyen, EPR spektrumları MC-30 sıvı asfaltının etilbenzen çözgen ortamındaki  $34,1 \text{ mg.cm}^{-3}$  konsantrasyonlu süspansiyonundan elde edilmiş ve aynı örnek için Çimenoglu (1999)' nun çalışması ile karşılaştırılmıştır.

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

Bir manyetik alandaki EPR spekturumunu elde etmek, bulunacak olan DNP parametreleri için gerekli ve önemlidir. Bir EPR spektrumundaki ayırık pikler ayrı ayrı doyuma götürülmelidir. Bu çalışmada elde edilen EPR spektrumlarının her biri, çeşitli Lorentzianların bir birleştirimi olan tek çizgili Gaussian formundadır. Spektrumların tepe bölgeleri geniştir. Doyma deneyleri tepe bölgesinde kalan  $42,5 \text{ MHz}$  'lik tek bir ESR frekansında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen EPR spekturumu ile Çimenoglu (1999)' nun elde ettiği EPR spektrumunun uyumlu olduğu görülmüştür. Çalıştığımız manyetik alan ( $1,437 \text{ mT}$ ) ve ESR frekansı ( $42,5 \text{ MHz}$ ) beyaz spektrum (zayıf alanda ve yüksek sıcaklıkta) bölgesindedir.

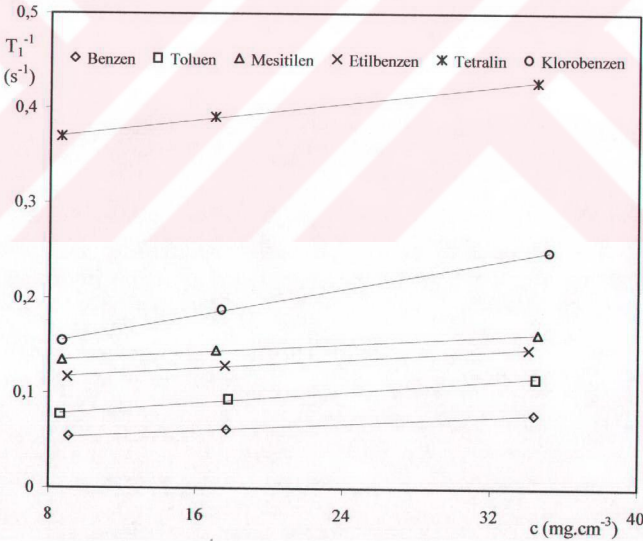
#### 5.1.2. Asfalt Süspansiyonları

Çizelge 4.13' den görüldüğü üzere tüm  $A_{\infty}$  değerleri negatiftir. Bu, sinyalin terslenerek büyümesinden kaynaklanmakta ve çekirdek-elektron etkileşmesinde dipolar kısmın baskın olduğunu göstermektedir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ , asfalt içindeki asfaltın misellerindeki çiftlenmemiş elektron spinleri ile çözücünün çekirdek spinlerinin çiftlenmesinin şiddeti için bir ölçüdür. Artan asfalt

Çözütüdeki çekirdek spinleri ile etkileşen çiftlenmemiş elektronların sayısındaki artış nedeniyle, sinyal büyüme faktöründe böyle bir büyüme beklenir.

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ , en büyük değerini 0,078 ile mesitilen, en küçük değerini ise 0,028 ile klorobenzen çözgen ortamında almıştır. Bunun aksine skaler çiftlenmenin bağıl önemi için K parametresi, en büyük değerini 0,918 ile klorobenzen, en küçük değerini 0,783 ile mesitilen çözgen ortamında almıştır.

Ham petrolden elde edilen asfalt süspansiyonlarında Overhauser Etkisi ilk olarak Poindexter (1959) tarafından 1,85 mT'lık bir manyetik alanda 80 kHz'lik proton rezonans frekansı ve 52,6 MHz'lik elektron rezonans frekansında gözlemlendi ve gözlenen proton durulma hızının asfalt konsantrasyonunun çizgisel bir fonksiyonu olduğu belirtildi. Bu özellik Çizelge 4.13' de verilen sonuçlarla da uyumaktadır. İlişkinin çizgisel olduğu benzen, toluen, mesitilen, etilbenzen, tetralin, klorobenzen çözgen ortamları için Şekil 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5. 1. Asfalt süspansiyonlarında proton durulma hızının konsantrasyona bağlılığı.

## 5.2. Çözgen Etkileri

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

Bölüm 3.2' de değinildiği gibi, asfaltın uygun bir çözgünde çözdürülmesi sonucu elde edilen süspansiyonlardaki asfaltın parçacıkları kolloidal karakterdedirler. Böyle bir süspansiyonda çözgen moleküllerinin iki şekilde bulunabildiği kabul edilmiştir: Birincisi, kolloidal asfaltın parçacığına bağlananlar ve ikincisi kolloid parçacıkları arasındaki ortamda serbestçe difüze olanlar. Çekirdek ve elektron, çözgen moleküllerinin ve serbest elektronu taşıyan kolloid parçacıklarının (misellerin) ötelenme ve yuvarlanma hareketleri nedeniyle birbirlerine göre hareket halindedir. Bu, dipolar etkileşmeyi, çarpışmalar ise skaler etkileşmeyi modüle edebilir.

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

Süspansiyondaki asfaltın misellerinin zamanla toplanma büyüklüğünün arttığını düşünüyoruz. Bu nedenle molekül hareketleri yavaşlamakta ve çekirdek-elektron çiftlenme parametresi Çimenoğlu (1999)' nun elde ettiği  $\rho$  değerlerine göre azalmaktadır. Zira yavaş molekül hareketleri daha küçük sinyal büyümelerine neden olmaktadır.

Asfalt süspansiyonları için; Çizelge 4.13 bu açıdan incelendiğinde benzen, toluen, mesitilen, etilbenzen, tetralin, çözgen ortamları, klorobenzen çözgen ortamından daha büyük  $\rho$  değerleri vermiştir. Asfaltın beş çözgen ortamındaki (benzen, toluen, mesitilen, tetralin, klorobenzen ) süspansiyonlarından elde ettiğimiz  $\rho$  değerleri ile Çimenoğlu (1999)' nun  $\rho$  değerleri karşılaştırıldığında, elde ettiğimiz  $\rho$  değerlerinin daha küçük olduğu görülmüştür.  $\rho$ ' nun düşük çıkmasının nedeni asfalt misellerinin

topaklanması ve böylece kompleks bir yapı oluşmasıdır. Her iki çalışma sonucunda etilbenzen çözgen ortamındaki  $\rho$  değerleri aynı çıkmıştır. Bu durum etilbenzenin asfalt misellerinin bir araya gelmesine izin vermemesinden kaynaklanır. Bu asfalt/etilbenzen süspansiyonunun kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Benzer bir durum, asfalt/benzen süspansiyonunda da görülmektedir. Klorobenzen çözgen ortamındaki  $\rho$  değeri önceki çalışmada elde edilen  $\rho$  değerinin  $1/2'$  sine, tetralinde ise  $1/4'$  üne düşmüştür. Klorobenzen polaritesi yüksek ve kimyasal olarak daha aktif bölgelere sahip çözgenlerden biridir ve geçici kompleks oluşturma eğilimindedir. Tetralin ortamında asfaltın misellerinin daha büyük oranda topaklandığı ve bu nedenle etkileşmelerin azaldığı görülmektedir.

Bu çalışmayla elde edilen  $\rho$  değerleri ve Çimenoglu' nun elde ettiği  $\rho$  değerleri karşılaştırılıp, yüzde değişimlerine bakıldığında: benzen %2,9; toluen %35,9; mesitilen %9,3; etilbenzen %0; tetralin %73,5 ve klorobenzen %41,7 olduğu görülmektedir.

Etkileşmenin dipolar veya skaler olduğuna karar vermek için, DNP parametrelerinden  $\rho'$  ya veya  $K'$  ya bakmak yeterlidir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi  $\rho$ , beyaz spektrum yaklaşımında, saf dipolar etkileşme için,  $\rho = 0,5$  elde edilir. Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise  $\rho = -1$  bulunur. Elde edilen  $\rho$  değerleri sınır değerleri olan 0,5 ile  $-1$  arasında çıkması, moleküllerarası çiftlenmenin hem dipolar hem de skaler olduğunu;  $\rho'$  nun pozitif olması dipolar etkileşmelerin skaler etkileşmelere baskın olduğunu göstermektedir. Benzen, toluen, mesitilen, etilbenzen, tetralin ve klorobenzen çözgen ortamlarındaki  $\rho$  değerleri dipolar etkileşmelerin baskın olduğunu göstermektedir. Bu sonucu  $K$  parametresi de desteklemektedir.

En fazla değişme tetralin çözgen ortamında olmuştur. Bu sonuçtan yararlanarak MC-30 sıvı petrol asfaltının tetralin çözgen ortamında yeni süspansiyonlarını hazırlayarak hemen, bir gün, bir hafta, bir ay ve bir yıl sonraki sinyalleri alınıp değişimlerine bakılabilir.



**KAYNAKLAR**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

YALÇINER, A., M. M. GÜZELGÖZ, M. A. ÇİMENOĞLU VE A. ANDIÇ. 1996. Dynamic Nuclear Polarization in Suspensions of Asphaltenes Obtained From Asphalt Cements. Tr. J.of Physics, 20 (2): 135-145.

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



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasından sonuca ulaşmasına kadar geçen sürede sabırla ve özveriyle her türlü yardımını esirgemeyen, yetişmemde büyük emeği olan çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Aytaç YALÇINER' e, çalıőmalarım sırasında desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. M.Akif ÇİMENOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim. Bilgisayar kullanımında, tezimin yazılması ve düzenlenmesi sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Fizik bölümündeki Araştırma Görevlisi Arkadaőlarıma ve bana her konuda destek olan Aileme teőekkürü bir borç bilirim.



## ÖZGEÇMİŞ

18. 08 1978 tarihinde Erzurum' un İspir ilçesinde doğdu. İlköğretimini ve ortaöğretimini burada tamamladı. 1995' te U. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazanarak lisans öğrenimine başlayıp, 1999' da bu öğrenimini dönem birincisi olarak tamamladı. Eylül 2001' de aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine, Kasım 2002' de aynı anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen aynı görevi sürdürmektedir.