



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERBEST KÖKÇELERİN
PROTONLU ÇÖZGENLERDEKİ ÇÖZELTİLERİNDE
DİNAMİK NÜKLEER POLARİZASYON**

Handan ENGİN KIRIMLI

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2010



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERBEST KÖKÇELERİN
PROTONLU ÇÖZGENLERDEKİ ÇÖZELTİLERİNDE
DİNAMİK NÜKLEER POLARİZASYON**

Handan ENGİN KIRIMLI
Yrd .Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2010



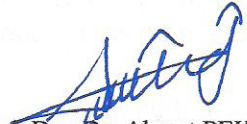
T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


SERBEST KÖKÇELERİN
PROTONLU ÇÖZGENLERDEKİ ÇÖZELTİLERİNDE
DİNAMİK NÜKLEER POLARİZASYON

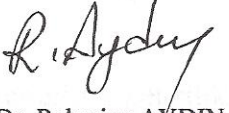
Handan ENGİN KIRIMLI

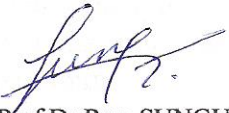
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI


Bu tez 08/03/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)


Prof. Dr. Naim DEREBAŞI
(Tez. İzleme Kom. Üyesi)


Doç. Dr. Rahmiye AYDIN
(Tez İzleme Kom. Üyesi)


Prof. Dr. Rıza SUNGUR
(Üye)


Doç. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU
(Tez İzleme Kom. Üyesi)

ÖZET

Bu çalışmada, çok sayıda hidrojen çekirdeği içeren o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen, klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, tetralin ve kinolin aromatik çözen ortamlarında, 1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β -fenil allil kompleksi (BDPA) ve Galvinoxil (GALV) serbest radikallerinin çözeltilerinde dinamik nükleer polarizasyon incelendi. Örnekler her bir çözendeki, her bir serbest kökçe ile üç farklı konsantrasyonda hazırlandı. Oksijen paramanyetik bir maddedir ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) sinyali büyümesini azaltır. Bu nedenle, her bir örnek yaklaşık 10^{-3} Pa değerindeki vakum altında degaze edildi.

Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)'da doyma deneylerinin hangi frekans veya frekanslarda gerçekleştirileceğinin belirlenmesi için Elektron Spin Rezonansı (ESR) frekansına bağlı olarak H^1 -NMR büyüme faktörleri elde edildi. Gerçekleştirilen deneylerin değerlendirilmesi sonucu çalışma frekansının 43.2 MHz olması gerektiği belirlenmiştir. Böylece, doyma deneyleri bütün örnekler için EPR spektrumlarının tepe noktalarına yakın olan 43.2 MHz'te, 1.44 mT'lık bir sabit manyetik alanda ve üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için P_0 (çekirdek spinleri için ısı dengesi polarizasyonu) dört kez ölçüldü ve P_z (çekirdek spinleri için dinamik polarizasyonu) değerleri ESR spin polarizasyonunu doyuma götüren en az altı farklı ESR gücünde elde edildi. Tüm örnekler için DNP parametreleri hesaplandı ve negatif sinyal büyümeleri gözlemlendi.

BDPA radikalının o-ksilen çözen ortamındaki $0.50 \cdot 10^{-2}$ M, $0.98 \cdot 10^{-2}$ M ve $1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltileri için oda sıcaklığında EPR spektrumları elde edildi. Bu deneysel değerler kullanılarak bunlara bir Gauss fonksiyonu fit edildi. Konsantrasyon azaldıkça tepe frekansı artmaktadır. BDPA/o-ksilen örneği için Gauss fit parametrelerinden elde edilen EPR spektrumunun tepe noktalarına karşı gelen büyüme faktörleri artan konsantrasyonla azalmaktadır. Hemen hemen aynı sıcaklık değerinde çalışılan örneklerde konsantrasyon arttıkça, ESR aşırı ince yapının görülmesinin zorlaştığı anlaşılmıştır.

Konsantrasyona bağlı yapılan çalışmalarda, BDPA ve GALV üzerine çözen etkisi görülmektedir. BDPA'lı çözeltilerde çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , 0.24 ile 0.50 arasında değerler almaktadır ve GALV'li çözeltilerde ρ , 0.36 ile 0.50 arasında değerler almaktadır. K (skalere çiftlenmenin bağlı önemi için bir parametre) değerleri bu sonuçları desteklemektedir.

Elde edilen tüm veriler incelendiğinde, BDPA serisinin ρ değerlerinin genellikle GALV serisinden büyük olduğu gözlemlendi. Çalışılan çözenlerin, üç farklı sıcaklıkta, çözen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak BDPA ve GALV serbest kökçesi için ρ değerleri incelendi. Çalışmalarımızda ρ değerlerinin pozitif ve 0.5 değerine yakın olduğu görüldü. Dolayısıyla serbest radikal moleküllerinin çiftlenmemiş elektronları ile çözen moleküllerinin hidrojen çekirdeği arasında dipolar etkileşimler bulunduğu sonucuna varılabilir.

Anahtar Kelimeler : DNP, EPR, BDPA, GALV

ABSTRACT

In this study, a dynamic polarization of hydrogen nuclei has been examined by two free radicals, α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) and Galvinoxyl (GALV), in aromatic solvents, which are the o-Xylene (C_8H_{10}), m-Xylene (C_8H_{10}), p-Xylene (C_8H_{10}), Chlorobenzene (C_6H_5Cl), Nitrobenzene ($C_6H_5NO_2$), Ethylbenzene ($C_6H_5C_2H_5$), Tetralin ($C_{10}H_{12}$) and Quinoline (C_9H_7N). The samples were prepared at three different concentrations for both free radicals using each solvent. Oxygen is a paramagnetic substance and decreases the NMR signal enhancement. Hence, each sample was degassed under vacuum at about 10^{-3} Pa.

The Nuclear magnetic resonance (NMR) enhancement parameters depending on an Electron spin resonance (ESR) frequency were obtained to determine frequency or frequencies, which Dynamic nuclear polarization (DNP) saturation experiments to be performed. After evaluating experimental data, it was determined that the working frequency found to be 43.2 MHz. Thus, the saturation experiments were applied to the samples at 43.2 MHz –near to the maximum of the EPR spectra-at a low magnetic field of 1.44 mT for three different temperatures. For each sample, the P_o (the polarization of nuclear spins at the thermal equilibrium) was measured four times and P_z (the dynamic polarization of nuclear spins) values were obtained at least in six different ESR power in order to saturate ESR spin polarization. DNP parameters were calculated for all samples and observed the negative signal enhancements.

The EPR spectra at room temperature were obtained for BDPA/o-xylene solutions at $0.50 \cdot 10^{-2}$ M, $0.98 \cdot 10^{-2}$ M ve $1.99 \cdot 10^{-2}$ M concentrations. A Gaussian function was fitted to these experimental values. While the concentration decreases, the peak points of EPR spectra increases. The signal enhancements, corresponding to the peak points of the EPR spectra, obtained from Gaussian fitting parameters for BDPA/o-xylene sample decrease with increasing concentration. The samples investigated, at the same temperature, have to explain difficult, the appearance of EPR hyperfine structure as the concentration increases.

The solvent effect on BDPA and GALV was appeared in the studies depending on concentration. The nuclear-electron spin coupling parameter ρ values are between 0.24 and 0.50 for the solutions with BDPA, and 0.36 and 0.50 for the solutions with GALV. The K values (parameter of the relative importance of scalar interaction) have supported these results.

When all of the calculated data were investigated, it was observed generally that ρ values of the BDPA series higher than GALV series. For BDPA and GALV, ρ values were analyzed as a function of η/T (the ratio of viscosity to working temperature). The ρ values were positive and close to the value of 0.5. It has been observed dipolar interactions between the unpaired electrons of the free radical molecules and hydrogen nuclei of the solvent molecules.

Key Words: DNP, EPR, BDPA, GALV

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ ONAY SAYFASI	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
KISALTMALAR	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
SİMGELER DİZİNİ	XX
GİRİŞ	1
1. KURAMSAL BİLGİLER	5
1.1. Manyetik Rezonans	5
1.2. Rezonans Koşulu	9
1.3. Çekirdek Miknatislanması	15
1.4. NMR Durulması	17
1.5. Çekirdek Manyetik Durulması	18
1.5.1. Enerjinin Soğurulması ve Spin-Örgü Durulması	18
1.5.1.1. Dipol-dipol etkileşmeleri	24
1.5.1.2. Elektrik kuadropol durulması	25
1.5.1.3. Paramanyetik durulma	26
1.5.1.4. Skaler durulma	26
1.5.1.5. Kimyasal kayma anizotropi durulması	26
1.5.1.6. Spin-dönme durulması	26
1.5.2. Spin-spin durulması	27
1.5.3. Sıvılarda ve katılarda durulma zamanları	29
1.6. Bloch Denklemleri	31
1.7. RF Alanından Soğrulan Güç	38
1.8. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)	41
1.9. Sıvılarda DNP	43
1.9.1. Skaler çiftlenme (etkileşme)	45
1.9.2. Dipol-dipol çiftlenmesi (etkileşmesi)	50
1.9.3. Sinyal büyümesine etki eden faktörler	53
1.9.3.1. Doyma faktörü	53
1.9.3.2. Kaçak faktörü	54
1.9.3.3. Farklı çiftlenmeler	54
1.9.3.4. Spektrum yoğunluk fonksiyonu	55
1.9.4. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi	55
1.9.5. Moleküller arası etkileşmeler	58
2. MATERYAL VE YÖNTEM	59
2.1. Çalışılan Çözgen ve Serbest Kökçeler	59
2.1.1. Çözgenler	59

2.1.2. Serbest Kökçeler	63
2.1.2.1. 1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β - fenil allil kompleksi (BDPA) Serbest kökçesi	64
2.1.2.2. Galvinoksil	67
2.2. NMR için örneklerin hazırlanması	70
2.2.1. Vakum sistemi	72
2.2.2. Örnek tüplerinin degaze edilmesi	73
2.3. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi	75
2.4. Spektrometrenin Ölçümlere Hazırlanması	81
2.4.1. Homojen manyetik alan elde edilmesi	81
2.4.2. Faz kontrolü	82
2.5. Sinyal Alma Tekniği	83
2.5.1. Çift rezonans NMR sinyalinin (P_z) çizdirilmesi	83
2.5.2. Saf NMR Sinyalinin (P_o) Çizdirilmesi	84
2.6. Otomatik Sıcaklık Kontrol Sistemi	85
2.7. NMR Duyarlılığı Hesabı	86
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	87
3.1. DNP Parametrelerinin Hesabı	87
3.2. EPR Spektrumları	90
3.3. A_∞ Parametrelerinin Elde Edilmesi	96
3.3.1. 1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β - fenil allil kompleksi (BDPA) serisi	98
3.3.2. Galvinoksil (GALV) serisi	134
3.3.3. Çözgenlerin viskoziteleri	162
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	163
4.1. EPR Spektrumları	163
4.1.1. BDPA ve GALV örnekleri	163
4.2. Çözgen Etkileri	168
4.3. Sıcaklığa Bağlılık	170
4.4. Serbest Kökçe Etkileri	175
KAYNAKLAR	177
TEŞEKKÜR	181
ÖZGEÇMİŞ	182

KISALTMALAR

DNP	: Dinamik Nükleer Polarizasyon
ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
RF	: Radyo Frekans
MD	: Mikro Dalga
OE	: Overhauser Etkisi
AA	: Alternatif Akım
DA	: Doğru Akım
BDPA	: 1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β - fenil allil kompleksi
GALV	: Galvinoksil



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Spin açışal momentumuna sahip bazı çekirdeklerin spin ve Larmor presesyon frekans değerleri	9
Çizelge 2.1. Bu çalışmada çözen olarak kullanılan hidrokarbonlar	59
Çizelge 2.2. Serbest kökçe olarak kullanılan spin etiketleri	63
Çizelge 2.3. BDPA/Toluene örneklerinin konsantrasyon değerleri ve çalışılmış sıcaklık değerleri	65
Çizelge 2.4. GALV/Benzen ve GALV/Toluen örneklerinin konsantrasyon değerleri, çalışılmış sıcaklık değerleri ve elde edilen ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametreleri	70
Çizelge 3.1. BDPA' nın o-ksilen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri ..	99
Çizelge 3.2. t = 25 °C' de BDPA' nın o-ksilen çözen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki, A_∞ değerleri	100
Çizelge 3.3. BDPA' nın o-ksilen çözen ortamında c = 1.99 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.....	101
Çizelge 3.4. BDPA' nın o-ksilen çözen ortamında c = 1.99 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri	102
Çizelge 3.5. BDPA' nın m-ksilen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.....	103
Çizelge 3.6. t = 25 °C' de BDPA' nın m-ksilen çözen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_∞ değerleri	104
Çizelge 3.7. BDPA' nın m-ksilen çözen ortamında c = 1.99 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.....	105
Çizelge 3.8. BDPA' nın m-ksilen çözen ortamında c = 1.99 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri.....	106
Çizelge 3.9. BDPA' nın p-ksilen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	107
Çizelge 3.10. t = 25 °C' de BDPA' nın p-ksilen çözen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_∞ değerleri.....	108
Çizelge 3.11. BDPA' nın p-ksilen çözen ortamında c = 1.95 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	109
Çizelge 3.12. BDPA' nın p-ksilen çözen ortamında c = 1.95 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri.....	110
Çizelge 3.13. BDPA' nın klorobenzen çözen ortamında üç farklı	

	konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri.....	111
Çizelge 3.14.	t = 25 °C' de BDPA' nın klorobenzen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_∞ değerleri.....	112
Çizelge 3.15.	BDPA' nın klorobenzen çözgen ortamında c = 1.56 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri	113
Çizelge 3.16.	BDPA' nın klorobenzen çözgen ortamında c = 1.56 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri.....	114
Çizelge 3.17.	BDPA' nın nitrobenzen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri.....	115
Çizelge 3.18.	t = 25 °C' de BDPA' nın nitrobenzen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_∞ değerleri.....	116
Çizelge 3.19.	BDPA' nın nitrobenzen çözgen ortamında c = 1.57 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri	117
Çizelge 3.20.	BDPA' nın nitrobenzen çözgen ortamında c = 1.57 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri.....	118
Çizelge 3.21.	BDPA' nın etilbenzen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri.....	119
Çizelge 3.22.	t = 25 °C' de BDPA' nın etilbenzen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_∞ değerleri.....	120
Çizelge 3.23.	BDPA' nın etilbenzen çözgen ortamında c = 1.56 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri	121
Çizelge 3.24.	BDPA' nın etilbenzen çözgen ortamında. c = 1.56 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri.....	122
Çizelge 3.25.	BDPA' nın tetralin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri.....	123
Çizelge 3.26.	t = 25 °C' de BDPA' nın tetralin çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_∞ değerleri.....	124
Çizelge 3.27.	BDPA' nın tetralin çözgen ortamında c = 1.58 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri	125
Çizelge 3.28.	BDPA' nın tetralin çözgen ortamında c = 1.58 · 10 ⁻² M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri.....	126
Çizelge 3.29.	BDPA' nın kinolin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri	127

Çizelge 3.30. t = 25 °C' de BDPA' nın kinolin çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.....	128
Çizelge 3.31. BDPA' nın kinolin çözügen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	129
Çizelge 3.32. BDPA' nın kinolin çözügen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.....	130
Çizelge 3.33. BDPA' nın sekiz farklı çözügen ortamındaki çözeltilerinde, oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) elde edilen DNP parametreleri.....	131
Çizelge 3.34. BDPA' nın sekiz farklı çözügen ortamındaki çözeltilerinin en büyük konsantrasyonları için (15 ± 2) °C, (25 ± 2) °C ve (35 ± 2) °C' de elde edilen DNP parametreleri	132
Çizelge 3.35. GALV' in o-ksilen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	135
Çizelge 3.36. t = 25 °C' de GALV' in o-ksilen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.....	136
Çizelge 3.37. GALV' in o-ksilen çözügen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	137
Çizelge 3.38. GALV' in o-ksilen çözügen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.....	138
Çizelge 3.39. GALV' in m-ksilen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	139
Çizelge 3.40. t = 25 °C' de GALV' in m-ksilen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.....	140
Çizelge 3.41. GALV' in m-ksilen çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	141
Çizelge 3.42. GALV' in m-ksilen çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.....	142
Çizelge 3.43. GALV' in p-ksilen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	143
Çizelge 3.44. t = 25 °C' de GALV' in p-ksilen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.....	144
Çizelge 3.45. GALV' in p-ksilen çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	145
Çizelge 3.46. GALV' in p-ksilen çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.....	146
Çizelge 3.47. GALV' in klorobenzen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.....	147

Çizelge 3.48. t = 25 °C' de GALV' in klorobenzen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.....	148
Çizelge 3.49. GALV' in klorobenzen çözgen ortamında $c = 1.55 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	149
Çizelge 3.50. GALV' in klorobenzen çözgen ortamında $c = 1.55 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.....	150
Çizelge 3.51. GALV' in nitrobenzen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.....	151
Çizelge 3.52. t = 25 °C' de GALV' in nitrobenzen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.....	152
Çizelge 3.53. GALV' in nitrobenzen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri	153
Çizelge 3.54. GALV' in nitrobenzen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.....	154
Çizelge 3.55. GALV' in etilbenzen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.....	154
Çizelge 3.56. GALV' in etilbenzen çözgen ortamında $c = 1.60 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.....	155
Çizelge 3.57. GALV' in tetralin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.....	156
Çizelge 3.58. GALV' in tetralin çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.....	156
Çizelge 3.59. GALV' in kinolin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.....	157
Çizelge 3.60. GALV' in kinolin çözgen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.....	157
Çizelge 3.61. GALV'nin sekiz farklı çözgen ortamındaki çözeltilerinde, oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) elde edilen DNP parametreleri	159
Çizelge 3.62. GALV'nin sekiz farklı çözgen ortamındaki çözeltilerinin en büyük konsantrasyonları için (15 ± 2) °C, (25 ± 2) °C ve (35 ± 2) °C'de elde edilen DNP parametreleri	160
Çizelge 3.63. Sekiz farklı çözgenin, çalışılan üç farklı sıcaklık için, Oswald viskozimetresi ile elde edilen viskozlukları	162
Çizelge 4.1. BDPA/o-ksilen ile hazırlanan çözeltinin üç farklı konsantrasyonda Gaussiyen parametreleri elde edildi. $y = -(P_z-P_0)/P_0$, $x = f(\text{MHz})$, burada \bar{x} , EPR spektrumunun tepe noktasının frekansı, σ , standart	

sapma, A, eğrinin maksimumuna karşı gelen büyümedir	165
Çizelge 4.2. BDPA serisi ile hazırlanan üç çözünenin Gaussiyen parametreleri elde edildi. $y = -[P_z - P_0]/P_0$, $x = f(\text{MHz})$, burada \bar{x} , EPR spektrumunun tepe noktasının frekansı, σ , standart sapma, A, eğrinin maksimumuna karşı gelen büyümedir	167
Çizelge 4.3. Ksilen izomerlerinin üç farklı sıcaklıkta çözünen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak BDPA serbeset kökçesi için ρ değerleri	172
Çizelge 4.4. Klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, tetralin ve kinolin çözünenlerinin üç farklı sıcaklıkta çözünen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak BDPA serbeset kökçesi için ρ değerleri	173
Çizelge 4.5. o-Ksilen, m-Ksilen, p-Ksilen,, klorobenzen ve nitrobenzeninin üç farklı sıcaklıkta çözünen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak GALV serbeset kökçesi için ρ değerleri verilmiştir	174

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa No**

Şekil 1.1. Çekirdek spini ve topaç. Kendi eksenini etrafında dönen ve bir gravitasyon alanında presesyon yapan bir topaç ile bir manyetik alanda presesyon yapan spinli bir çekirdek arasındaki benzerliğin şematik gösterimi	7
Şekil 1.2. Manyetik momentlerin a) dış alan yok iken gelişigüzel dağılımı. b) dış manyetik alan etkisi ile yönelmeleri	11
Şekil 1.3. Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi	12
Şekil 1.4. $I = 1/2$ olan çekirdekler için enerji düzeyleri ($\gamma_1 > 0$, $E_2 > E_1$ 'dir. $ \alpha\rangle$ ve $ \beta\rangle$ mümkün durumların spin kettleridir)	13
Şekil 1.5. a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi. b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum.....	13
Şekil 1.6. Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma	22
Şekil 1.7. Çekirdeğin manyetik alanla etkileşimi	24
Şekil 1.8. Desil bromür molekülündeki protonların durulma süreleri	27
Şekil 1.9. Mıknatıslanma vektörünün hareketi	36
Şekil 1.10. S ve S' gözlem çerçevelerinde, yatay düzlemde, mıknatıslanma bileşenleri	38
Şekil 1.11. χ' ve χ'' 'nün $T_2(\omega - \omega_0)$ 'a göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için)	40
Şekil 1.12. İki spin sisteminde Overhauser Etkisinin (OE) açıklanmasına ilişkin a) düzeylerin enerjileri, b) ısı dengede halinde düzeylerin nüfusları, c) ω_s frekansında ESR'nin doygun hale getirilmesiyle $n_1 + n_2$, $n_3 + n_4$ 'e eşit olur, fakat ω_0 durulma geçişi nedeniyle (I ve S spinleri arasında zamana bağlı bir değme çiftlenmesi olduğu varsayılıyor) n_1 ile n_4 arasındaki oran 1 ve 4 düzeyleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar	48
Şekil 1.13. Spektrum yoğunluk fonksiyonu J'nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun elektron spin rezonans frekansı ω_s 'ye ya da sıcaklığın tersi $1/T$ 'ye bağlı davranışı	55
Şekil 2.1. o-Ksilen molekülünün açık yapısı ($C_6H_4(CH_3)_2$)	60
Şekil 2.2. m-Ksilen molekülünün açık yapısı ($C_6H_4(CH_3)_2$)	60
Şekil 2.3. p-Ksilen molekülünün açık yapısı ($C_6H_4(CH_3)_2$)	61
Şekil 2.4. Klorobenzen molekülünün açık yapısı (C_6H_5Cl)	61
Şekil 2.5. Nitrobenzen molekülünün açık yapısı ($C_6H_5NO_2$)	61
Şekil 2.6. Etilbenzen molekülünün açık yapısı ($C_6H_5C_2H_5$)	62
Şekil 2.7. Tetralin molekülünün açık yapısı ($C_{10}H_{12}$)	62
Şekil 2.8. Kinolin molekülünün açık yapısı (C_9H_7N)	62
Şekil 2.9. BDPA serbest kökçesinin açık yapısı ($C_{33}H_{21}$)	64
Şekil 2.10. BDPA serbest kökçesinin Çizelge 2.3.'teki numaralandırılmış Toluen çözgen ortamında farklı konsantrasyon değerleri için gösterdiği ESR spektrumu.....	66

Şekil 2.11. Toluen'nin 1.4 T'lık manyetik alanda elde edilen ¹ H spektrumu. soldaki DNP olmaksızın, sağdaki ise DNP ile alınmıştır	66
Şekil 2.12. Galvinoxil serbest kökçesinin açık yapısı (C ₂₉ H ₄₁ O ₂)	67
Şekil 2.13. a) GALV/Benzen örneği için DNP ölçümleri sonucu elde edilen ρ - ω_s grafiği	69
b) GALV/Toluen örneği için DNP ölçümleri sonucu elde edilen ρ - ω_s grafiği	69
Şekil 2.14. Vakum sistemine bağlanmış iki adet örnek tüpü	71
Şekil 2.15. Vakum sistemi şeması	72
Şekil 2.16. Vakum sistemi resmi	72
Şekil 2.17. Combitron CM 350 elektronik ölçme cihazının resmi	73
Şekil 2.18. Hazırlanan çözeltinin örnek tüpüne boşaltılması.....	74
Şekil 2.19. Dondurulan örneğin sıvı hale geçmesi	74
Şekil 2.20. Tüpün boğazı kesildikten sonra isli alev ile islenmesi	75
Şekil 2.21. Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi.....	77
Şekil 2.22. Örneğin konulduğu bobin sistemi.....	78
Şekil 2.23. a) Rezonans eğrisi (v modu), b) Rezonans eğrisinin türevi.....	80
Şekil 2.24. Spektrometrede elde edilmiş olan bir P _z sinyali	84
Şekil 2.25. Spektrometrede elde edilmiş olan bir P ₀ sinyali	85
Şekil 3.1. BDPA/ o-ksilen çözgen ortamında 0.50·10 ⁻² M konsantrasyonlu örnek için t=25 °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	91
Şekil 3.2. BDPA/ o-ksilen çözgen ortamında 0.98·10 ⁻² M konsantrasyonlu örnek için t=25 °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	92
Şekil 3.3. BDPA/ o-ksilen çözgen ortamında 1.99·10 ⁻² M konsantrasyonlu örnek için t=25 °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	92
Şekil 3.4. BDPA/ o-ksilen çözgen ortamında Δ 0.50·10 ⁻² M, \square 0.98·10 ⁻² M, \circ 1.99 ·10 ⁻² M konsantrasyonlu örnekler için t=25 °C'deki EPR spektrumu. Eğriler, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	93
Şekil 3.5. BDPA/ m-ksilen çözgen ortamında 1.99·10 ⁻² M konsantrasyonlu örnek için t=25 °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	93
Şekil 3.6. BDPA/ klorobenzen çözgen ortamında 1.56·10 ⁻² M konsantrasyonlu örnek için t=25 °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	94
Şekil 3.7. GALV/ o-ksilen çözgen ortamında 1.57·10 ⁻² M konsantrasyonlu örnek için t=25 °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	94
Şekil 3.8. GALV /klorobenzen çözgen ortamında 1.55·10 ⁻² M konsantrasyonlu örnek	

için $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	95
Şekil 3.9. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GAVL/m-ksilen çözeltisinde $1.99 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu örnek için, P_0 saf NMR sinyali.....	97
Şekil 3.10. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GAVL/m-ksilen çözeltisinde $1.99 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu örneğin altı farklı V_{eff} değeri için P_z çift rezonans sinyalleri	97
Şekil 3.11. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın o-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.50 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, $\square 0.98 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ve $\diamond 1.99 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.982 ve 0.976 olarak elde edilmiştir	99
Şekil 3.12. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın o-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.963 olarak elde edilmiştir.....	100
Şekil 3.13. BDPA' nın o-ksilen çözgen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi	101
Şekil 3.14. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın m-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.50 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, $\square 0.95 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ve $\diamond 1.99 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.948, 0.977 ve 0.989 olarak elde edilmiştir	103
Şekil 3.15. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın m-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.992 olarak elde edilmiştir.....	104
Şekil 3.16. BDPA' nın m-ksilen çözgen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi	105
Şekil 3.17. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.47 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, $\square 0.95 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ve $\diamond 1.95 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.987, 0.995 ve 0.985 olarak elde edilmiştir	107
Şekil 3.18. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.997 olarak elde edilmiştir.....	108
Şekil 3.19. BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.95 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi	109
Şekil 3.20. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın klorobenzen çözgen ortamında $\Delta 0.35 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, $\square 0.75 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ve $\diamond 1.56 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.980, 0.991 ve 0.999 olarak elde edilmiştir	111
Şekil 3.21. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın klorobenzen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde	

- edilmesi R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyuşum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.975 olarak elde edilmiştir..... 112
- Şekil 3.22.** BDPA' nın klorobenzen çözgen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi... 113
- Şekil 3.23.** $t = 25$ °C' de BDPA' nın nitrobenzen çözgen ortamında $\Delta 0.35 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.77 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.989, 0.991 ve 0.999 olarak elde edilmiştir 115
- Şekil 3.24.** $t = 25$ °C' de BDPA' nın nitrobenzen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyuşum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.973 olarak elde edilmiştir..... 116
- Şekil 3.25.** BDPA' nın nitrobenzen çözgen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi... 117
- Şekil 3.26.** $t = 25$ °C' de BDPA' nın etilbenzen çözgen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.78 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.996 ve 0.999 olarak elde edilmiştir 119
- Şekil 3.27.** $t = 25$ °C' de BDPA' nın etilbenzen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi . R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyuşum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.986 olarak elde edilmiştir..... 120
- Şekil 3.28.** BDPA' nın etilbenzen çözgen ortamında. $c = 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi.. 121
- Şekil 3.29.** $t = 25$ °C' de BDPA' nın tetralin çözgen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.78 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.994, 0.999 ve 0.999 olarak elde edilmiştir 123
- Şekil 3.30.** $t = 25$ °C' de BDPA' nın tetralin çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyuşum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.979 olarak elde edilmiştir..... 124
- Şekil 3.31.** BDPA' nın tetralin çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi 125
- Şekil 3.32.** $t = 25$ °C' de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.77 \cdot 10^{-2}$ M ve $1.59 \diamond 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.978, 0.997 ve 0.994 olarak elde edilmiştir 127
- Şekil 3.33.** $t = 25$ °C' de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyuşum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.993 olarak elde edilmiştir..... 128

- Şekil 3.34.** BDPA' nın kinolin çözügen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözültisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi 129
- Şekil 3.35.** BDPA serbest kökçesinin farklı çözügenlerle 15, 25 ve 35 °C'de yapılan deneylerinden elde edilen ve Çizelge 3.34'te verilen ρ değerlerinin $10^3/T$ ' ye göre değişimleri görülmektedir 133
- Şekil 3.36.** $t = 25$ °C' de GALV' in o-ksilen çözügen ortamında $\Delta 0.38 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.76 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözültilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.992, 0.992 ve 0.994 olarak elde edilmiştir 135
- Şekil 3.37.** $t = 25$ °C' de GALV' in o-ksilen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.996 olarak elde edilmiştir..... 136
- Şekil 3.38.** GALV' in o-ksilen çözügen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözültisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi 137
- Şekil 3.39.** $t = 25$ °C' de GALV' in m-ksilen çözügen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.78 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözültilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.998, 0.997 ve 0.997 olarak elde edilmiştir 139
- Şekil 3.40.** $t = 25$ °C' de GALV' in m-ksilen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.990 olarak elde edilmiştir..... 140
- Şekil 3.41.** GALV' in m-ksilen çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözültisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi 141
- Şekil 3.42.** $t = 25$ °C' de GALV' in p-ksilen çözügen ortamında $\Delta 0.39 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.78 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözültilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.953, 0.995 ve 0.903 olarak elde edilmiştir 143
- Şekil 3.43.** $t = 25$ °C' de GALV' in p-ksilen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.996 olarak elde edilmiştir..... 144
- Şekil 3.44.** GALV' in p-ksilen çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözültisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi 145
- Şekil 3.45.** $t = 25$ °C' de GALV' in klorobenzen çözügen ortamında $\Delta 0.35 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.78 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.55 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözültilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.993, 0.996 ve 0.993 olarak elde edilmiştir 147
- Şekil 3.46.** $t = 25$ °C' de GALV' in klorobenzen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum

- derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.997 olarak elde edilmiştir..... 148
- Şekil 3.47.** GALV' in klorobenzen çözügen ortamında $c = 1.55 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_∞ 'un elde edilmesi 149
- Şekil 3.48.** $t = 25$ °C' de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında $\Delta 0.40 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.77 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.986 ve 0.999 olarak elde edilmiştir 151
- Şekil 3.49.** $t = 25$ °C' de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında U_∞ 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.948 olarak elde edilmiştir..... 152
- Şekil 3.50.** GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında. $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_∞ 'un elde edilmesi 153
- Şekil 3.51.** GALV serbest kökçesinin farklı çözügenlerle 15 , 25 ve 35 °C'de yapılan deneylerinden elde edilen ve Çizelge 3.62'de verilen ρ değerlerinin $10^3/T$ ' ye göre değişimleri görülmektedir 161
- Şekil 4.1.** $\Delta 0.50 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.98 \cdot 10^{-2}$ M, $\circ 1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu BDPA/o-Ksilen örneklerinin $t=25$ °C'deki EPR spektrumları. Fit eğrileri yaklaşık olarak 43.2 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.992, 0.990 ve 0.967 olarak elde edilmiştir..... 165
- Şekil 4.2.** Konsantrasyona karşı BDPA serbest radikalının o-ksilen çözügen ortamındaki EPR spektrumunun tepe noktalarına karşı gelen büyüme faktörleri. R^2 değeri 0.991 olarak elde edildi 166
- Şekil 4.3.** \circ BDPA/o-Ksilen, \square BDPA/m-Ksilen, Δ BDPA/Klorobenzen örneklerinin $t=25$ °C'deki EPR spektrumları. Fit eğrileri yaklaşık olarak 42.8 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.967, 0.954, ve 0.978 olarak elde edilmiştir 167
- Şekil 4.4.** \circ GALV/o-Ksilen ve Δ GALV/Klorobenzen örneklerinin $t=25$ °C'deki EPR spektrumları. Fit eğrileri yaklaşık olarak 43.9 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.900, 0.875, olarak elde edilmiştir 176
- Şekil 4.5.** Çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözügen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi. \diamond BDPA/o-Ksilen; \square BDPA/m-Ksilen; Δ BDPA/p-Ksilen 172
- Şekil 4.6.** Çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözügen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi. \diamond BDPA/Klorobenzen, \square BDPA/Nitrobenzen, Δ BDPA/Etilbenzen, \circ BDPA/Tetralin ve \bullet BDPA/Kinolin 173
- Şekil 4.7.** Çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözügen viskozitesinin

sıcaklığa oranı η/T ile değişimi. \diamond GALV/o-Ksilen; \square GALV/m-Ksilen;
 Δ GALV/p-Ksilen, \circ GALV/Klorobenzen ve \bullet GALV/Nitrobenzen 174



SİMGELER DİZİNİ

M	: Mıknatıslanma vektörü : Jiromanyetik oran
I	: Çekirdek spin açısai momentum vektörü
I	: Çekirdek spin açısai momentum kuantum sayısı
h	: Planck sabiti
H	: Manyetik alan vektörü
μ	: Manyetik moment vektörü
k	: z yönündeki birim vektör
v	: Frekans
ΔE	: İki enerji düzeyi arasındaki fark ($\Delta E = E_2 - E_1$)
E	: Enerji
$\alpha\rangle, \beta\rangle$: Belirli bir enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu : Açısai frekans
m_I, m_S	: Çekirdek ve elektron için izdüşüm kuantum sayıları
N_{m_I}	: Spin sayısı
k	: Boltzmann sabiti
T	: Sıcaklık : Manyetik alınganlık (süseptibilite)
$W_{\alpha\beta}$: α düzeyindeki bir spinin birim zamanda β düzeyine geçme olasılığı
$W_{\beta\alpha}$: β düzeyindeki bir spinin birim zamanda α düzeyine geçme olasılığı
N_α, N_β	: Enerji düzeylerinin nüfusları
χ'	: Dağılma (dispersiyon) alınganlığı
χ''	: Soğurma alınganlığı
Z	: Empedans
Q	: Kalite çarpanı
\bar{P}	: Ortalama güç
τ_e	: Kimyasal yer değıştirme zaman sabiti
A	: İntegral sabiti
T_1	: Spin-örgü ya da boyuna durulma zamanı
T_2	: Spin-spin ya da enine durulma zamanı
A_j	: Spin değışkenlerine etki eden hermitik olmayan operatörler
F_j	: İki spinin bağıl yerlerinin kompleks rasgele fonksiyonları
r	: Spinleri birleştiren yer vektörü
τ_t	: Örnek içindeki moleküllerin ötelenme ilgi süresi
τ^{Sk}	: Skaler değıme çiftlenmesinin devam süresini gösteren bir ilgi zamanı
L	: İndüktans : Viskozite katsayısı
\mathcal{H}	: Etkileşme hamiltoniyeni
S	: Elektron spin açısai momentum vektörü
S	: Elektron spin açısai momentum kuantum sayısı
$J(\omega)$: Spektrum yoğunluk fonksiyonu
$G(\tau)$: Otokorelasyon fonksiyonu
w_i	: Geçiş olasılıkları
τ_c	: Korelasyon zamanı
P_o, P_z	: Çekirdek spinleri için sırasıyla ısıl denge ve dinamik polarizasyonlar

Π_0, Π_z	: Serbest elektronlar için sırasıyla ısı denge ve dinamik polarizasyonlar
s	: Doyma faktörü
f	: Kaçak faktörü
T_{10}	: Saf çözgenin spin-örgü durulma zamanı
T'_1	: Çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanı
	: Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi
K	: Skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre
f_D, f_{Sk}	: Dipolar ve skaler etkileşme için indirgenmiş normalize yoğunluk fonksiyonları
V_{eff}	: Uygulanan ESR frekansındaki r.f. alanının etkin değeri
c	: Konsantrasyon
A	: Büyüme faktörü $[(P_z - P_0)/P_0]$
A_{son}	: En büyük deneysel ESR gücü için büyüme faktörü
A_∞	: Sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü
U_∞	: Sonsuz konsantrasyon için en büyük büyüme faktörü
$2w'_1/c$: Konsantrasyona normalize alçak frekans durulma bileşeni
R^2	: Deneysel noktalarının regresyonu

GİRİŞ

Moleküler hareketleri ve moleküller arası etkileşmeleri incelemek amacıyla, manyetik rezonans ile ilgili çalışmalar yıllardan beri süregelmektedir. Manyetik rezonans ile ilgili bilimsel çalışmalar 1940'lı yıllardan beri pek çok alanda sürdürülmektedir. Özellikle saf sıvılar ve çözeltilerde, çekirdek durulma zamanları ölçümleri, hareket ve ince yapı hakkında bilgi sağlar. Üzerinde çalışılan çekirdek spini ile çözünen maddedeki çiftlenmemiş elektron spini arasındaki etkileşmelerin detaylı incelenmesi, çekirdek manyetik çiftlenmeleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir.

Bu çalışmada ele alınan Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP), bir maddenin etkileştiği paramanyetik maddeye Elektron Spin Rezonansı (ESR) (veya Elektron Paramanyetik Rezonans, EPR) uygulanırken aynı anda Nükleer Manyetik Rezonansın (NMR) gözlemlendiği bir çift manyetik rezonans tekniğidir. Çekirdek-elektron çift rezonansı veya çekirdek-elektron Overhauser Etkisi (OE) ifadeleri aynı anlamda kullanılmaktadır. İki spin arasındaki polarizasyon transferi, serbest (çiftlenmemiş) elektron Larmor frekansında veya civarında ESR uygulanarak gerçekleştirilir ve böylece çekirdeklerin NMR sinyalinde büyüme gözlenir. Çekirdek rezonans sinyali ya aynı yönlü büyüyebilir ya da terslenerek büyüyebilir (pozitif ya da negatif DNP). Bu durum, çekirdek ve elektron arasındaki etkileşmenin baskın türüne bağlıdır (dipolar veya skaler). Büyüyen NMR sinyallerinin işareti, şiddeti ve yapısı çekirdek-elektron etkileşmesi ve durulma hakkında bilgi verir.

DNP'de moleküler hareketlerin karakteristikleri, karmaşık yapıya 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 (yani manyetik alan) ve sıcaklık bağımlılığı çalışmaları ile elde edilebilmektedir. Özellikle zayıf manyetik alanlardaki çalışmalar, kimyasal görüş açısından beyaz spektrum yaklaşımının dayandığı şartlar altında, karşılaştırmalı sonuçlar elde etmede önemlidirler.

1953'te DNP, NMR ile gözlenemeyecek kadar küçük sinyalleri büyüterek incelemek amacı ile, ESR'den yardım alarak, doğmuştur. Günümüzde ise; sağlık alanında, EPR oksimetri araştırmalarında en uygun manyetik alan, frekans ve yine en uygun serbest radikali tespit etmek adına, birçok çalışma yapılmaktadır. Bunun yanı sıra EPR oksimetride dokulardan alınacak oksijen basıncı bilgisinin optimum olabilmesi amacıyla, zayıf manyetik alan ve frekanslarda çalışma gereksiniminden ötürü, 1950'lerdeki durumun tersine, EPR'nin NMR'dan yardım alması gerekliliği yani DNP vurgulanmakta ve buna ilişkin araştırmalar sürdürülmektedir (Guibertau ve Grucker 1998, Clarkson ve ark. 1998, Krishna ve ark. 2002).

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

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

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

Yalçiner (1978) tarafından BDPA serbest kökçesinin Toluen çözen ortamında farklı konsantrasyon değerlerinde yaklaşık 10^{-4} Torr basınçtaki vakum altında hazırlanan örneklerin ESR aşırı ince yapıları elde edilmiştir. Çalışılan farklı konsantrasyonlarda en iyi aşırı ince yapı $5.09 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon değerinde gözlenmiştir. Aynı konsantrasyon değerinde -41.8 °C'de yani düşük sıcaklıkta ESR aşırı ince yapı çok daha az görülmektedir. Hemen hemen aynı sıcaklık değerinde çalışılan örneklerde konsantrasyon arttıkça, ESR aşırı ince yapının görülmesinin zorlaştığı ortaya çıkmıştır.

Peksöz (2005) doktora çalışmasında çok sayıda flor çekirdeği içeren bazı alifatik ve aromatik çözen ortamlarında BDPA ve GALV radikallerinin çözeltilerinde ^{19}F çekirdeğinin dinamik nükleer polarizasyonunu inceledi. Bu çalışmada serbest radikallerin çiftlenmiş elektronları ile çözen moleküllerinin flor çekirdeği arasında ne saf skaler ne de saf dipolar etkileşmeler gözlenememiştir (Peksöz, 2005). Oda sıcaklığında, BDPA/Hekzaflorobenzen örneği için elektron- ^{19}F çekirdek çiftlenme parametresi ρ , -0.060 ve BDPA/Oktaflorotoluen örneği için ρ , -0.051 olarak elde edilmiştir. Bu, çekirdek-elektron etkileşmesinde skaler kısmın baskın olduğunu göstermektedir. Flor çekirdeği tüm radikallerle hem dipolar hem de skaler etkileşmenin karışımını içerdiği için, dinamik nükleer polarizasyon çalışmalarında çok fazla ilgi çekmektedir. Bizim çalışmamızda ise BDPA ve GALV radikallerinin ^1H çekirdeği içeren çözeltilerindeki elektron-proton etkileşmelerinde genel olarak $\rho \sim 0.5$ yani dipolar sınıra yakın olduğu bulunmuştur.

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

Çalışmada kullanılan saf çözüen ortamlar, o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen, klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, tetralin ve kinolin, serbest kökçeler ise BDPA (1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β -fenil allil kompleksi) ve GALV (Galvinoksil)'dir. Örnekler her bir çözüende, her bir serbest kökçe ile üç farklı konsantrasyonda, vakum altında hazırlandı. Hazırlanan örneklerdeki çözüen proton spinlerinin serbest kökçedeki çiftlenmemiş elektron spinleri ile zayıf manyetik alanda etkileşmeleri DNP açısından incelendi. Her bir örnek için zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde, termik dengedeki NMR sinyalleri ve farklı ESR güçleri için dinamik NMR sinyalleri ve her biri için DNP parametreleri ölçülmüştür.



1. KURAMSAL BİLGİLER

1.1. 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 ^1H 'in çekirdeğidir. 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.

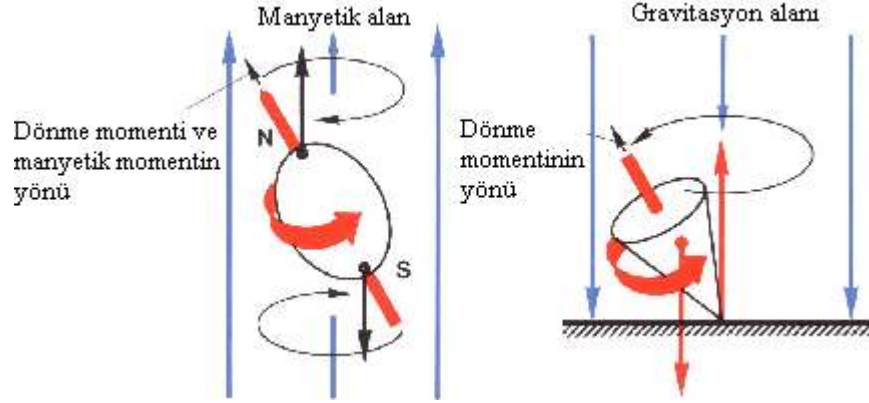
Çekirdeğin temel bileşenleri olan proton ve nötronlar, tek başına olduklarında, ince bir çubuk mıknatısın özelliklerine benzeyen bir manyetik etkiye sahiptirler. Ancak, çekirdek içinde protonla protonun, nötronla nötronun oluşturdukları proton ya da nötron çiftleri, birinin diğeri üzerindeki manyetik etkisini yok etme eğilimindedir. Hem proton, hem de nötronları çift sayıda olan bir çekirdekte, proton-proton, nötron-nötron eşlenmesi tamamlandığından, çekirdek içinde fazladan bir manyetik etki oluşamaz. Bu nedenle, çift sayıda proton ve çift sayıda nötrona sahip bir çekirdeğin net bir manyetikliğinden söz edilemezken, tek sayıda protonu ya da tek sayıda nötronu olan bir çekirdek, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) olgusunu olanaklı kılacak net bir manyetiklik yaratır. Bu tür manyetikliğe sahip elementlerin sayısı, oldukça sınırlıdır. Konez, yalnızca bir protonlu ve nötronsuz hidrojen, altı protonlu-yedi nötronlu karbon-13, 11 protonlu-12 nötronlu sodyum-23 ve 15 protonlu-16 nötronlu fosfor-31 atomlarının ya da izotoplarının çekirdeklerinde, çekirdeğin tümünde manyetik moment yaratmayı sağlayacak eşlenmemiş bir proton ya da nötron bulunduğunu belirtmiştir. Üstelik bu elementlerin hemen hepsi biyolojik dokularda doğal olarak bulunmaktadır. (http://www.konez.com/atomic_particles.htm, 2009).

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

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

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

Çekirdek dönen yüklü bir cisimdir ve dolayısıyla manyetik momenti vardır. Çekirdeğin eksenini etrafında dönmesi olayına spin hareketi denir. 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. Presesyon hareketini anlamak için basit bir topacın hareketini incelemek yararlıdır. Belirli bir hızla spin hareketi yapan topaç incelenirse, zaman içinde dönme (spin) ekseninin, dikey doğrultudan ayrıldığı gözlenir. Böylece, topacın dönme eksenini dikey eksen etrafında dönme hareketi yapmaya başlar. Dönen bir cismin topaç örneğinde olduğu gibi dönme ekseninin zaman içinde başka bir eksen etrafında dönme hareketine presesyon hareketi adı verilir. Bir dış manyetik alan içerisinde bulunan spin açılma momentumuna sahip çekirdek de bu dış alan etrafında presesyon hareketi yapacaktır (Şekil 1.1.). Bu harekete Larmor presesyon hareketi denir. Bu, temel parçacıkların, atomların, moleküllerin dış manyetik alan içindeki davranışlarını açıklamada önemli yer tutar. Dönen bu çekirdekler, dönen yüklere sahiptir ve dönen bu yükler bir manyetik alan meydana getirir; dolayısıyla çekirdeğin bir manyetik momenti vardır. Spini $1/2$ olan çekirdekler arasında ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P vardır, bu çekirdekler nükleer manyetik rezonans deneylerinde özellikle kolaylık sağlarlar.



Şekil 1.1. Çekirdek spini ve topaç. Kendi ekseninde dönen ve bir gravitasyon alanında presesyon yapan bir topaç ile bir manyetik alanda presesyon yapan spinli bir çekirdek arasındaki benzerliğin şematik gösterimi.

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

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

Elektromanyetik spektrumun RF bölgesine düşen doğal frekanslı manyetik rezonansa Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) denir. Burada söz konusu olan manyetik moment, spinleri sıfırdan farklı olan çekirdeklere aittir. NMR spektroskopisi yalnızca

çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan manyetik sistemleri inceler. Örneğin ^1H ($I=1/2$), ^{19}F ($I=1/2$), ^{23}Na ($I=3/2$), ^{55}Mn ($I=3/2$) gibi.

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

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

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 çözümlemeye 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.

Spini 1/2 olan ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P çekirdekleri NMR deneylerinde en sık kullanılanlardır. Çizelge 1.1.'de bazı çekirdeklerin spinleri, doğal bollukları ve 1T'daki Larmor frekansları verilmiştir.

Çizelge 1.1. Spin açısai momentumuna sahip bazı çekirdeklerin spin ve Larmor presesyon frekans değeri.

Çekirdek	Spin	Doğal Bolluk %	Larmor Frekansı (MHz)*
¹ H	1/2	99.980	42.58
² H	1	0.0156	6.54
¹¹ B	3/2	80.42	13.66
¹³ C	1/2	1.108	10.71
¹⁹ F	1/2	100.0	40.08
³¹ P	1/2	100.0	17.25

* Bu frekans, ilgili çekirdeğin 1 T'lık dış manyetik alandaki Larmor Presesyon frekansıdır.

Hem çiftlenmemiş elektron hem de çekirdek spini içeren bir manyetik sistemde yalnızca RF tekniği kullanıldığında NMR ve yalnızca MD tekniği kullanıldığında EPR gözlenecektir. Bu sisteme, NMR ve EPR teknikleri ayrı ayrı uygulanmak yerine, her iki teknik birden uygulanarak yapılan manyetik rezonans çalışmasına çift rezonans adı verilir.

Eğer çiftlenmemiş elektron spinleri uyarılarak, çekirdeklere ait NMR sinyalleri incelenirse; bu olay Overhauser Etkisi (OE) veya Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP) olarak bilinir. Çekirdek spinleri uyarılarak, çiftlenmemiş elektrona ait EPR sinyalleri incelenirse; bu olay Elektron Nükleer Çift Rezonans (ENDOR) olarak bilinir. Öte yandan sistemdeki başka tip çekirdek spinleri uyarılarak, yine çekirdeklere ait NMR sinyalleri incelenirse bu olay Nükleer Overhauser Etkisi (NOE) olarak bilinir.

1.2. Rezonans Koşulu

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

$$|\text{Manyetik moment}| = \gamma_I \cdot |\text{Mekanik dönme impulsu}| \quad (1.1)$$

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

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.2)$$

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

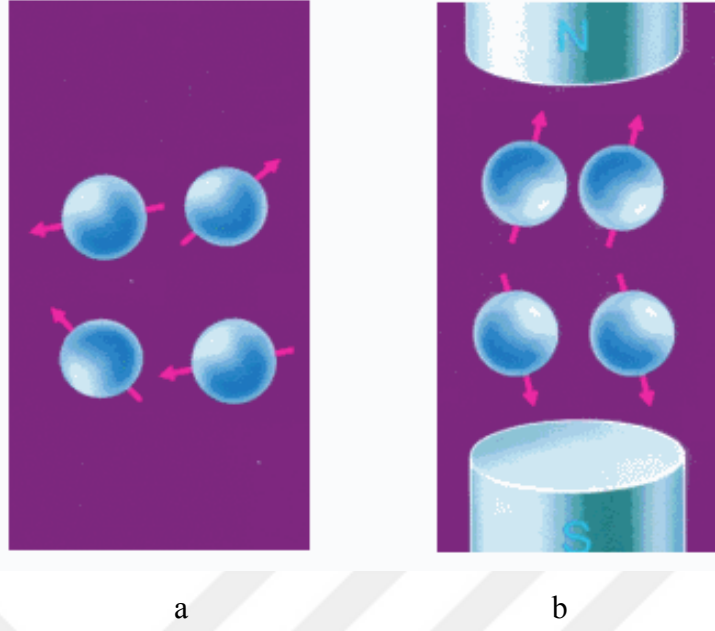
Manyetik momenti μ olan bir sistem üzerine \mathbf{H} manyetik alanı uygulanırsa manyetik moment vektörü manyetik alana göre belirli yönelmeler kazanır. Örneğin, spin kuantum sayısı 1/2 olan bir sistem düşünülürse manyetik momentler aralarında ΔE kadar bir enerji farkı olacak şekilde iki ayrı yönelme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

$$h\nu = \Delta E \quad (1.3)$$

bağıntısına rezonans koşulu denir.

Genelde sıfırdan farklı bir spine sahip çekirdekte manyetik momentler gelişigüzel bir yönelme içindedirler (Şekil 1.2.a.). Ancak bu tip çekirdekler bir dış manyetik alan içine konulduğu zaman manyetik momentler, manyetik alan çizgileri boyunca bir yönelme kazanırlar (Şekil 1.2.b.).

Protonlar küçük mıknatıslara benzetilebilirler. Normalde protonlar rasgele bir şekilde bulunurlar. Ama dış bir manyetik alan içerisinde protonların spinleri alana paralel veya zıt yönlü paralel dizilirler. Düşük enerji seviyeli paralel durum tercih sebebidir ve bu yüzden paralel yönelenlerin sayısı zıt yönlü paralel yönelenlerden ppm mertebesinde daha fazladır.



Şekil 1.2. Manyetik momentlerin (a) dış alan yok iken gelişigüzel dağılımı. (b) dış manyetik alan etkisi ile yönelmeleri.

μ manyetik moment vektörü, bir sabit $\mathbf{H} = H_0\mathbf{k}$ manyetik alanı içinde bulunduğu Larmor presesyonu yapacaktır ve bir potansiyel enerjiye sahip olacaktır (Şekil 1.3.). Bu enerji şu şekilde ifade edilir:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_z H_0 \quad (1.4)$$

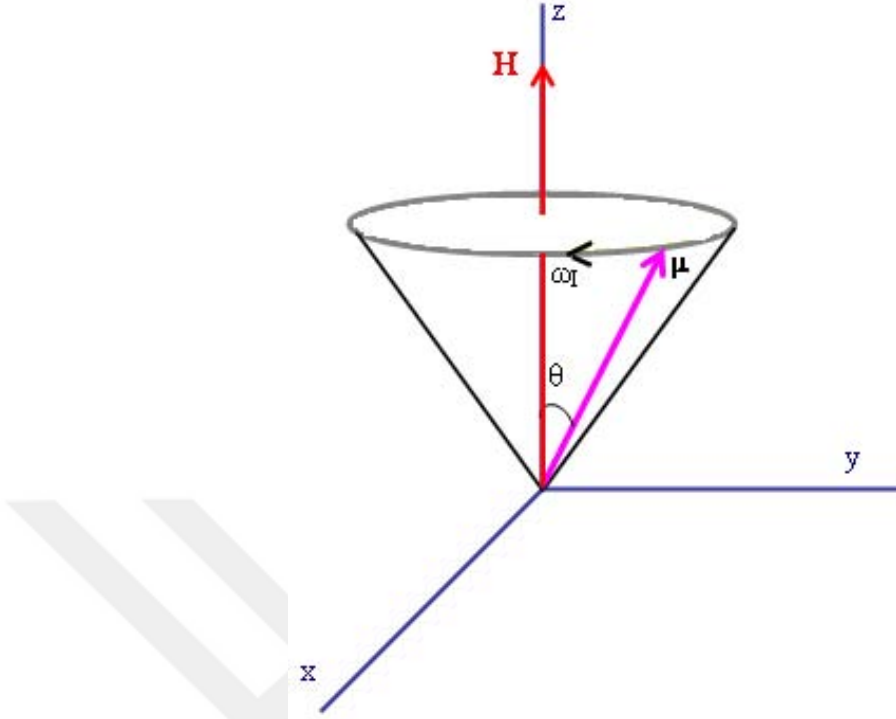
Manyetik momentin sabit alan doğrultusundaki bileşeni ise

$$\mu_z = \mu \cos\theta = \gamma_I I \cos\theta = \gamma_I m_I \hbar \quad (1.5)$$

dır. Burada θ , $\boldsymbol{\mu}$ ile \mathbf{H} arasındaki açıdır. Kuantum mekaniğine göre, θ öyle değerler alabilir ki, alan yönündeki çekirdek spini bileşenleri $m_I \hbar$ değerini alırlar. m_I , mümkün $2I + 1$ değer alabilir ($m_I = -I, -I+1, \dots, I$). Bu durumda manyetik yönelme enerjileri için de (1.4) eşitliği kullanılarak

$$E = -\gamma_I m_I \hbar H_0 \quad (1.6)$$

elde edilir.



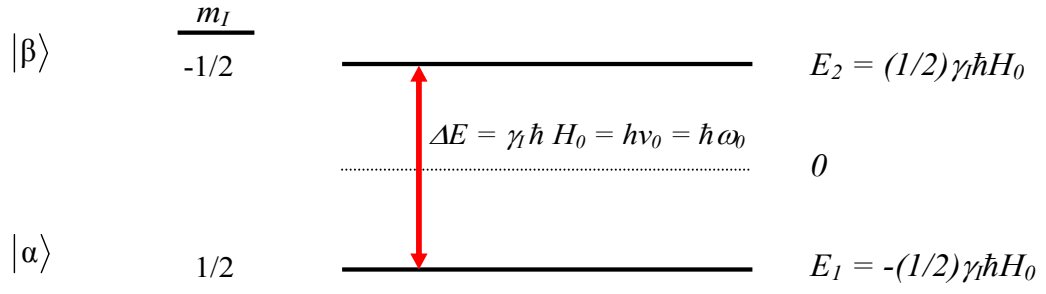
Şekil 1.3. Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.

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

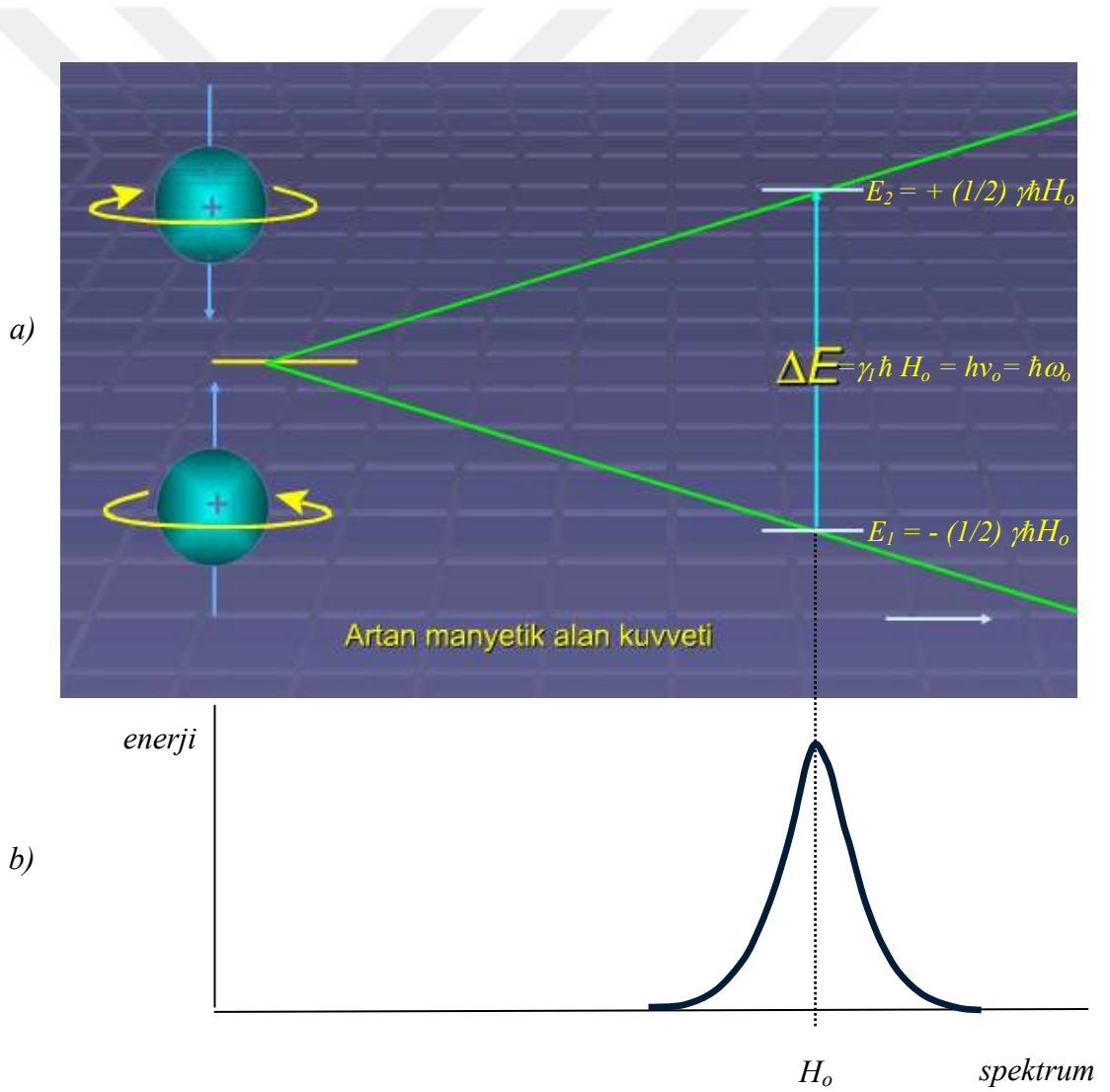
Zeeman enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı;

$$\Delta E = \gamma_I \hbar H_0 \quad (1.7)$$

dır. Bu bağıntıya göre; Bu iki enerji düzeyi arasındaki fark, sabit manyetik alan şiddeti ile doğru orantılıdır (Şekil 1.5.a., Şekil 1.5.b.).



Şekil 1.4. $I = 1/2$ olan çekirdekler için enerji düzeyleri ($\gamma_1 > 0$, $E_2 > E_1$ 'dir. $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ mümkün durumların spin ketleridir).



Şekil 1.5. a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi. b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum.

İki enerji düzeyi arasındaki spin geçişlerini sağlamak için, sistem üzerine, sabit H_0 alanına dik olan (x-y) düzlemi içinde dönen bir manyetik alan uygulanmalıdır. Pratikte böyle bir alan, çekirdekleri içeren örnek üzerine sarılan ve bir RF kaynağı ile beslenen bir bobinin ürettiği çizgisel polarize manyetik alanın zıt yönde dönen iki bileşeninden biridir. Bu alana RF alanı denir. RF alanının açısal frekansının (ω)

$$\Delta E = \hbar \omega_0 \quad (1.8)$$

Bohr rezonans koşulunu sağlaması halinde ($\omega = \omega_0$), $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine geçişler olacaktır.

$$\omega_0 = \gamma_I H_0 \quad (1.9)$$

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

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

Elektron spini için de $S = 1/2$ olduğundan, çiftlenmemiş elektronu olan bir sistem (paramanyetik sistem) üzerine sabit manyetik alan uygulandığında, 1/2 spinli çekirdek için olduğu gibi, iki enerji düzeyi olacaktır. (1.9) eşitliğinde çekirdeğe ait γ_I , elektrona ait γ_S jiromanyetik oranı ile değiştirilerek rezonans şartı elde edilir. Ancak hatırlanmalıdır ki, $\gamma_S < 0$ 'dır.

NMR'da sıvı ya da katı yapıdaki makroskopik örnekler kullanılır. Bunlarda, çok sayıda manyetik momente sahip olan çekirdekler bulunduğundan, hepsinin ortaklaşa davranışı ile ilgilenilir. Ayrıca NMR'da rezonans frekansı ile manyetik alan birbirine

çizgisel olarak bağlıdır. Bu bağlılık istenilen alan ve frekans değerinde NMR spektrometrelerinin yapılması kolaylığını sağlar.

1.3. Çekirdek Mıknatıslanması

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

$$N_{m_i} \propto \exp(-E_{m_i} / kT) \quad (1.10)$$

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

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

$$P = \frac{\exp(\gamma_I m_I \hbar H_o / kT)}{\sum_{m_I=-I}^I \exp(\gamma_I m_I \hbar H_o / kT)} \quad (1.11)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$M_o = \frac{N \gamma_I^2 \hbar^2}{3kT} I(I+1) H_o \quad (1.12)$$

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

$$\chi_0 = \frac{N\gamma_I^2 \hbar^2}{3kT} I(I+1) \quad (1.13)$$

ile verilir. Bu ifadeye manyetik durgun alınganlık ya da hacim duygunluğu için ‘‘Curie formülü’’ denir. Görüldüğü gibi $\chi_0 \propto 1/T$ şeklindedir.

1.4. NMR Durulması

Durulma dengeye dönen spinlerin oluşturduğu süreçtir. Denge; a) Boltzmann dağılımına uyan enerji seviyelerinin nüfuslarındaki durumdur ve b) sistemin ilk durumuyla tutarlılık göstermez.

a ve b kriterlerinin her ikisi de var olan pek çok spinli bir sistemle ilgilidir, yani bir gruptur. Örnekteki spinlerin dalga fonksiyonlarının fazları arasında özel bir ilişki olduğunda tutarlılık artar. Dengeye bir yaklaşım olarak durulma, bir makroskopik örnekteki çok fazla sayıdaki spinlerin davranışıyla oluşturulan bir kavramdır. Dengeye dönen tek bir spin hakkında konuşmak mümkün değildir.

NMR durulma yönteminin iki çeşidi vardır. Bunlar; Spin-örgü yada boyuna durulma T_1 ve Spin-spin ya da enine durulma T_2 'dir.

Durulma olayı, moleküler hareketlerin değişiminden ileri gelmektedir. Molekül yeniden düzenlenirken molekül tarafından algılanan yerel manyetik alan da değişir. Moleküllerin belli istikamette ötelenme hareketi, molekül içinde bazı grupların dönmesi, bağların titreşimi bir molekülde gözlenebilecek dinamik olaylardan birkaçıdır. Bu hareketlerin tümünü yüklü parçacıklar (elektronlar ve çekirdekler) oluşturduklarından bu hareketlerin olduğu yerlerde belli frekanslarda dönel manyetik alanlar oluşur. Bir sistemin enerjisini başka bir sisteme devredebilmesi için her iki sistemin şartlarının (frekanslarının) eşit olması gerekir. Dönme ve ötelenme hareketleri genelde frekansları yerine *korelasyon zamanları* τ_c ile gösterilir. Korelasyon zamanı, ötelenme hareketlerinde iki çarpma arasındaki ortalama zaman süresidir. Ötelenme

hareketi farklı yönlerde olabileceği için bir molekülde korelasyon süresi tek değerli değildir. Dönme hareketlerinde ise molekülün bir radyanlık dönmesi için gerekli zamana *korelasyon zamanı* denir. Korelasyon zamanları; sıcaklık, molekülün büyüklüğü, molekülün şekli ve çözeltilinin vizkozitesi gibi durumlardan etkilenir.

1.5. Çekirdek Manyetik Durulması

1.5.1. Enerjinin soğurulması ve spin-örgü durulması

Sabit manyetik alan içerisinde bulunan, ısı olarak yalıtık, N tane 1/2 çekirdek spini içeren bir makroskopik sistemde, Şekil 1.4.'teki gösterime sadık kalınarak E_+ enerjisine sahip N_α tane spin ve E_- enerjisine sahip N_β tane spin bulunsun. Spinlerin toplam sayısı N sabit kalacak şekilde, sisteme RF alanı uygulanmasıyla oluşacak geçişlerin sonucu olarak N_α ve N_β sayıları değişmeye zorlanacaktır. $W_{\alpha\beta}$, α düzeyindeki bir spinin birim zamanda β düzeyine geçme olasılığı, $W_{\beta\alpha}$ ise β düzeyindeki bir spinin birim zamanda α düzeyine geçme olasılığı olsun. Bu durumda N_α 'nın değişimi için

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (1.14)$$

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

$$N_\alpha = \frac{1}{2}(N + n), \quad N_\beta = \frac{1}{2}(N - n) \quad (1.15)$$

olur. (1.15)'ün (1.14)'ye yerleştirilmesiyle

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (1.16)$$

elde edilir. Bu ifadenin çözümü

$$n = n(0) \exp(-2Wt) \quad (1.17)$$

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

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

$$\frac{dE}{dt} = N_{\alpha} Wh\omega - N_{\beta} Wh\omega = h\omega Wn \quad (1.18)$$

Denklem (1.18)'den anlaşılacağı üzere net bir enerji soğurulması için n sıfır olmamalıdır. RF alanı etkisindeki böyle bir sistemde zamanla her iki düzeyin spin sayılarının eşitlenmesi beklenir. “Doyma durumu” olarak nitelenen böyle bir durumda, RF alanından spin sistemine net bir enerji iletimi olmayacağından rezonans olayı bir süre sonra gözlenemez duruma gelir.

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

Isıl dengede Boltzmann dağılımına göre;

$$\frac{N_{\beta}^o}{N_{\alpha}^o} = \exp(-\Delta E / kT) \quad (1.19)$$

ifadesi söz konusudur.

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

$$\frac{N_{\beta}^o}{N_{\alpha}^o} = \frac{W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha}} \quad (1.20)$$

olur. (1.14) ve (1.15)'ten yararlanılarak,

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}) - n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \quad (1.21)$$

bulunur. Bu

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad (1.22)$$

şeklinde yazılabilir, burada

$$n_o = N \left(\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} \right), \frac{1}{T_1} = (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \quad (1.23)$$

dır. Denklem (1.22)'nin çözümü

$$n = n_0 + A \exp(-t/T_1) \quad (1.24)$$

ile verilir. Burada n_0 ısı dengede seviyeler arasındaki nüfus farkı, A ise bir integral sabitidir. T_1 sıcaklık dengesine ulaşma süresidir ve “spin örgü durulma zamanı” ya da “boyuna durulma zamanı” adını alır.

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

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (1.25)$$

denklemleri ile verilebilir.

Kararlı halde ($dn/dt = 0$),

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (1.26)$$

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

Enerjinin soğurulma hızı

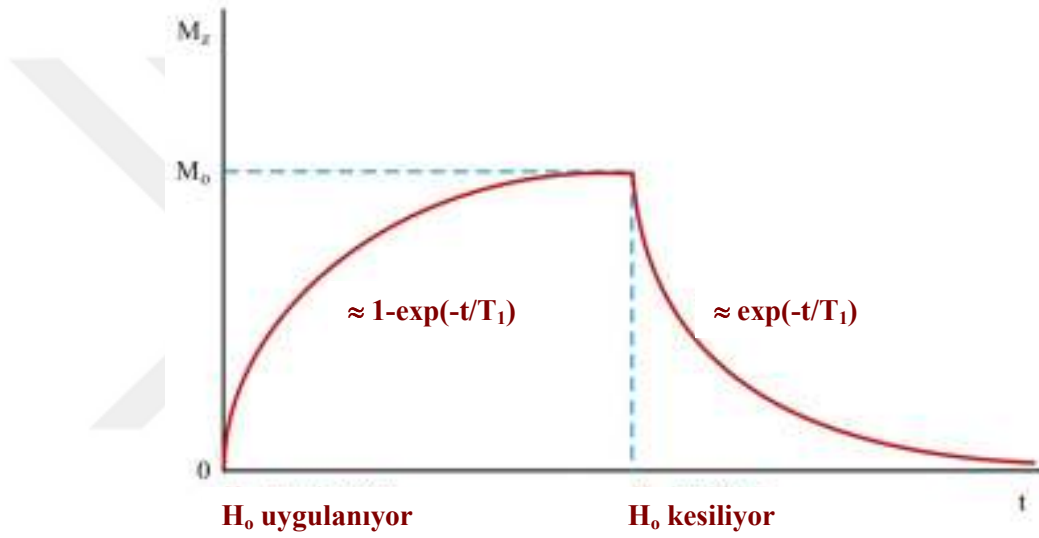
$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_0\hbar\omega \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad (1.27)$$

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

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

$$M_z = M_0 \{1 - \exp(-t/T_1)\} \quad (1.28)$$

Burada M_0 ısıl denge durumundaki mıknatıslanmadır. (1.28) ifadesinden T_1 durulma zamanının, mıknatıslanmanın $(1-1/e)$ değerine yükselmesi veya $1/e$ değerine alçalması için geçen zaman olduğu tanımı da yapılabilir (Şekil 1.6.).



Şekil 1.6. Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma.

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

Uyarmadan sonra, çekirdek elektromanyetik radyasyon yayarak ortamdaki moleküllere enerji verir ve böylece enerji kaybederek denge halinde döner. Bu süreç durulma olarak adlandırılır ve RF pulsunun bitiminde başlar. M_z boyuna

mıknatıslanması zamanla gittikçe döner ve denge yeniden sağlandığında M_0 ilk değerine ulaşır.

Enine mıknatıslanma sıfır değerine doğru üstel olarak ‘durulur’; oysa boyuna mıknatıslanma üstel olarak, ancak daha yavaş olarak, ilk denge değerine döner. Boyuna ve enine manyetik durulma zamanları, örneğin maddenin moleküler yapısına, onun fiziksel durumuna (yani sıvı veya katı) ve sıcaklığına bağlı olan değerlere sahiptir.

Boyuna mıknatıslanma durulmasını karakterize eden zaman T_1 ya da spin-örgü durulma zamanı olarak bilinir. Denge durumuna spinlerin yerleşik olduğu örgü ya da çevre ile bir enerji alış-verişi vasıtasıyla ulaşıldığı için T_1 ’e spin-örgü durulma zamanı da denir. T_1 , enerjinin dönen çekirdekteki moleküller arasındaki rasgele çarpışmaların olduğu örgüye hangi hızla aktarıldığının bir ölçüsüdür. M_z ’nin denge değerine nasıl döndüğünü tanımlayan zaman sabitine *spin-örgü relaxation (durulma) zamanı* T_1 denir.

Eğer mıknatıslandırılan madde kısa bir T_1 zamanına sahipse, terslendirilmiş net mıknatıslanmanın sıfıra düşmesi ve ana alan yönünde yeniden görünmesi uzun bir T_1 zamanına sahip madde tarafından ihtiyaç duyulandan daha kısa bir zaman içinde olacaktır.

T_1 ’in değeri biyolojik dokularda yaklaşık 50 milisaniyeden birkaç saniyeye kadardır. Bunun değeri, uyarılan çekirdeğin türüne, kimyasal ve fiziksel çevreye bağlıdır.

T_1 , bir sıvıda (saniyeler) bir katıdan (dakikalar) daha kısadır, çünkü sıvılarda moleküllerin hareketliliği ve bunun sonucu ısı enerjisinin hızlı aktarımı nedeniyle manyetik yeniden dağılma daha çabuk oluşur. Bununla birlikte çok saf sıvılar tuz çözeltileri gibi karışık sıvılardan daha uzun T_1 değerine sahiptirler.

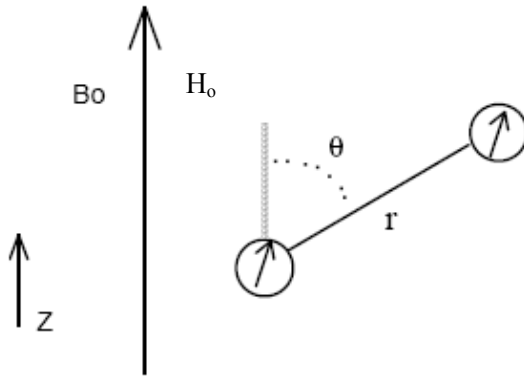
Bir sistemde spin-örgü durulmasına (T_1 zamanına) etki eden farklı mekanizmalar vardır. Bu durulma mekanizmaları,

- 1- Dipol-Dipol Etkileşmeleri,
2. Elektrik Kuadrupol Durulması,
3. Paramanyetik Durulma,
4. Skaler Durulma,
5. Kimyasal Kayma Anizotropi Durulması,
6. Spin-Dönme Durulması

olarak verilir.

1.5.1.1. Dipol-dipol etkileşmeleri

Eğer uyarılmış (rezonans olmuş) bir çekirdek, manyetik bir momente sahip başka bir çekirdeğe doğrudan bağlıysa bu çekirdeğin çok etkin bir şekilde durulma olasılığı ortaya çıkar. Örneğin, bir protonun doğrudan bağlı olduğu karbon çekirdeği, protonun çevresindeki manyetik alandan az da olsa etkilenecektir. Bu etkileşme, çekirdekler arasındaki uzaklığa (r) ve dış manyetik alan ile iki spinin bileşke vektörü arasındaki açığa (θ) bağlıdır (şekil 1.7.).



Şekil 1.7. Çekirdeğin manyetik alanla etkileşimi.

Büyük moleküller çözelti ortamında ağır hareketlerle düzenlenirler, böylece θ açısı da yavaş değişim gösterir. Büyük moleküllerin yavaş hareketinden dolayı değişen manyetik alan durulma için gerekli frekansı çok yavaş sağlayabilir ve durulma süreleri uzar. Orta büyüklükte moleküllerin kısa durulma süreleri vardır. Küçük moleküller çok

hızlı hareket ederler ve durulma için gerekli frekans sürekli değişen manyetik alan tarafından kolaylıkla sağlanamaz, durulma süreleri uzun olur.

Durulma örnekteki değişken manyetik alanlar tarafından oluşturulur. Değişken manyetik alanların nedenleri pek çoktur. Çözeltideki paramanyetik maddeler bu nedenlere bir örnektir. Moleküler oksijen paramanyetiktir ve spin-örgü durulmasını tamamen artırır. Erimiş oksijenin etkisi o kadar güçlüdür ki durulmanın diğer etkenlerini incelemek için “degassing” degaze etme diye adlandırılan bir yöntemle oksijenin kaldırılması gerekir. Diğer bir değişken manyetik alanın sebebi ise her zaman var olan dipol-dipol çiftlenmesidir. Çekirdek spinlerini küçük iki çubuk mıknatıslar olarak ele alalım.

Bu çubuk mıknatıslar arasındaki mesafe boyunca birbirini etkileyeceklerdir. Bu etkileşmeye dipol-dipol çiftlenmesi denir. Etkileşme enerjisi

$$E = \frac{A}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (1.29)$$

ile verilmektedir.

Burada r iki spin arasındaki mesafe ve θ dış manyetik alan ile iki spinin bileşke vektörü arasındaki açıdır. A sabiti, çiftlenmiş iki spinin manyetik momentine ve onların yukarı ya da aşağı spin yönelimlerine bağlıdır. Çözeltideki bir molekül yuvarlandığında θ açısı hızlıca değişir ve her bir çekirdekte rasgele değişken manyetik alana sebep olur. Bu değişken manyetik alan durulmayı oluşturur.

1.5.1.2. Elektrik kuadrupol durulması

Eğer bir çekirdeğin spini $1/2$ 'den büyükse elektriksel yükler tam küresel bir dağılım göstermez ve asimetric yük dağılımı bir dört kutup momenti oluşturur. Bu durum durulma zamanlarını etkiler.

1.5.1.3. Paramanyetik durulma

Dipolar durulma mekanizmasının diğeri bir örneği çiftlenmemiş elektronlar tarafından oluşturulur. Elektronun manyetik momenti protonun manyetik momentinin 658 katı kadardır. Bu nedenle çözücü içinde bulunan çözünmüş oksijen gibi paramanyetik özellik gösteren moleküllerin varlığı durulmayı hızlandırır. Bu nedenle piklerde genişleme gözlenirken ince yapı kaybolur. Bu tür engellemelerin yanı sıra paramanyetik maddelerin varlığı bir örnekte çok uzun durulma sürelerine sahip çekirdekler varsa durulma sürelerini kısaltarak izlenmesi zor olan çekirdeklerin analizlerini kolaylaştırma gibi yararlar da sağlayabilir.

1.5.1.4. Skaler durulma

İki çekirdeğin çok yakın frekanslarda rezonans olmaları durumunda çok sık rastlanan bir mekanizmadır. Örnek olarak 7.07 T'daki karbon-13 (75.56 MHz) ve Brom-79 (75.29 MHz) çekirdekleri verilebilir.

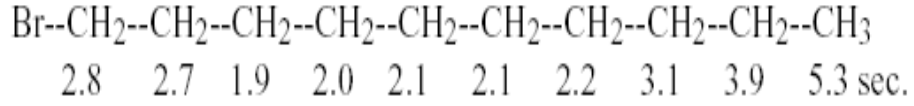
1.5.1.5. Kimyasal kayma anizotropi durulması

Çekirdek tarafından algılanan manyetik alan moleküldeki kimyasal kayma değerlerine bağlıdır. Kimyasal kayma değeri, molekülün manyetik alandaki düzenlenmesinden etkilenmektedir. Bu etkiye *chemical shift anisotropy (CSA)* denir.

1.5.1.6. Spin-dönme durulması

Moleküldeki dinamik olaylar örneğinin; bir moleküldeki küçük atom veya atom gruplarının dönme hareketleri sonucu oluşan mekanizmadır. Spin-dönme olayı dipolar durulmayı engeller ve durulma zamanlarını arttırır.

Çoğunlukla molekülün farklı kısımları tekli bağlar etrafındaki dönmelerden dolayı farklı frekanslarda hareket ederler ve farklı durulma sürelerine sahiptirler. Bu duruma örnek olarak desil bromür molekülü gösterilebilir (Şekil 1.8.).



Şekil 1.8. Desil bromür molekülündeki protonların durulma süreleri.

Özet olarak, spin-örgü durulma zamanları, bir moleküldeki moleküler hareketin hassas bir araştırmasıdır. Durulma sürelerinin ölçülmesi, verilen kimyasal çevrenin molekülün sert veya esnek kısmında olup olmadığını anlamamıza olanak sağlar. Proton durulmaları, molekül içinde olduğu kadar moleküller arasında da oldukça önemlidir.

Buna karşın durulma zamanları yorumlandığında dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. karbon-13 için durulma üzerine en büyük etki, verilen karbon-13'e bağlanan protonların sayısıdır. Örneğin desil bromür'de tüm hareketler eşit olarak başlar, metil karbonunun metilen karbonlarından daha hızlı bir şekilde durulacağı beklenilmektedir. Böyle bir problemin basit çözümü, aynı sayıda protonların bağlandığı karbonları mukayese etmektir. Proton durulması için, moleküller arasındaki durulma molekül içindeki durulma kadar önemlidir (Atkins 2006), (Breitmaier ve Voelter 1987).

1.5.2. Spin-spin durulması

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

Her çekirdeğin küçük bir manyetik dipolü bulunduğundan, her çekirdek çifti arasında manyetik dipol-dipol etkileşmesi var olacaktır. Klasik görüş açısından; bir çekirdek sadece uygulanan H_0 sabit alanı içinde değil, ayrıca komşu çekirdek mıknatısları tarafından oluşturulan küçük bir H_{yerel} alanı içinde bulunur. Bu yerel alanın yönü komşu çekirdeklerin örgü içerisindeki bağlı yerlerine ve onların m_l manyetik kuantum sayılarına bağlı olarak çekirdekten çekirdeğe değişecektir. Eğer en yakın komşunun uzaklığı r ise tipik bir çekirdeğin sabit alana eklenen ya da çıkarılan bir yerel manyetik alanı, $H_{\text{yerel}} \approx \mu / r^3$ mertebesindedir. Böylece alan r 'nin artmasıyla hızlı olarak azalır, bu nedenle en yakın komşular yerel manyetik alana katkıda bulunabilirler.

Böylece, çekirdeklerin gördüğü toplam manyetik alan her çekirdek için aynı olmayacak, bir çekirdekten diğerine fark edecek ve aralarındaki etkileşmenin zayıf kabul edildiği spinler için ön görülen (1.7) eşitliğindeki rezonans koşulu bozulacaktır. Bunun yerine enerji düzeyleri $\gamma\hbar H_{\text{yerel}}$ mertebesinde bir değer kadar genişleyecektir. Eğer sabit ν_0 frekanslı RF alanı ve buna dik sabit manyetik alan varsa, rezonans H_{yerel} ile ilişkili olarak dağılıma uğrayacaktır. Aynı şekilde Larmor presesyon frekansında da bir dağılım meydana gelecektir:

$$\delta\omega_0 \approx \gamma_1 H_{\text{yerel}} \quad (1.31)$$

Eğer iki spin $\delta\omega_0$ kadar fark eden presesyon frekanslarına sahip iseler ve $t=0$ anında aynı fazda presesyon yapıyorlarsa $\approx 1/\delta\omega_0$ kadar bir sürede fazları değişecektir. Sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşeninde bir azalma olacaktır. İşte T_2 , bu azalmanın karakteristik zamanıdır. Spinler arası etkileşmelerden kaynaklandığı için “spin-spin durulma zamanı” ya da yukarıda bahsedilen, sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşeninin sönümünden dolayı “enine durulma zamanı” adını alır. Burada $T_2 \approx 1/\delta\omega_0$ ’dır.

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

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

alanların etkisinde kalacaklardır ve fazdan ayrılacaklardır. Bu etki, moleküllerin bir diğerine göre yavaş hareket ettiği viskoz sıvılarda önemlidir.

Aslında boyuna durulma zamanı, örnek statik bir manyetik alana yerleştirildikten sonraki mıknatıslanma oranının ya da uyarıldıktan sonra termik dengeye gelme oranının bir ölçüsüdür. Bununla birlikte, enine durulma zamanı, hem tek tek momentlerin ana manyetik alana paralel yönelmesi, hem de tek tek momentlerin presesyonunun faz bozulmasından meydana gelen enine mıknatıslanmanın bozunma oranının bir ölçüsüdür. Eğer faz bozulması boyuna durulma zamanına göre hızlı ise, yani koherentlik kısa ömürlü ise, enine mıknatıslanma, boyuna mıknatıslanma tamamen geri kazanılmadan çok önce yok olabilir. Bu tanımdan, enine durulma zamanının boyuna durulma zamanından asla uzun olamayacağı ve genel olarak daha kısa olduğu açıktır.

1.5.3. Sıvılarda ve katılarda durulma zamanları

Spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanları birbirlerinden bağımsız olmamakla beraber oldukça farklı rollere sahiptirler (Sungur 1974). T_1 durulma zamanı spin sisteminin doygunluk derecesini ve T_2 durulma zamanı da doygunluğa uğramamış çizgi genişliğini belirtirler. Her iki durumda da, durulma zamanları spinlere etkileyen manyetik ya da elektrik alanlardan doğar. Bu yerel alanlar ise maddenin her fazında bulunan rasgele ısı hareketleri nedeniyle ortaya çıkar. Örneğin bir çekirdek spinini, yanından geçen diğer bir çekirdek spininden, çiftlenmemiş bir elektrondan ya da spin dönme etkileşmelerinden doğan yerel alanların etkisinde kalır. Bu nedenlerle spine etki eden toplam alan modüle olur. Elektron spinleri de kendilerini diğer elektron ya da çekirdeklerden gelen çeşitli değişken alanların içerisinde bulabilirler.

NMR' de değişik yöntemlerle ölçülebilen T_1 ve T_2 zamanları incelenen örnekte molekül hareketlerinin belirlenmesinde temel öğe olarak kullanılırlar.

Durulma mekanizmasının ortaya çıkması için öncelikle spinlerin söz konusu olduğu bir etkileşme bulunmalı ve bu etkileşme zamana bağlı olmalıdır. Her statik

etkileşme normal spin hamiltoniyenin bir kısmı olarak alınabilir. Bu nedenle statik etkileşmeler, spektrum çizgilerini genişletmeden onların konumlarını ve şiddetlerini değiştirir. Durulma için gerekli olan, sürecin uygun bir zaman eşeli olmasıdır.

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

Öte yandan, katılarda, moleküller birbirlerine sıvıdakine nazaran daha kuvvetli bağlarla bağlanmışlardır. O halde katılarda spin-örgü durulma zamanı, sıvıdakine göre çok daha uzundur.

Atom ve moleküllerin çok az hareket ettiği katı durumundaki ya da düşük sıcaklıklardaki örneklerde T_1 çok uzundur.

Sıvılarda moleküller arası etkileşmenin hızlı olması nedeniyle yerel manyetik alandaki dalgalanma ortalama olarak sıfırdır. Bu nedenle gözlenen sinyalin bozunması yavaş olur. O halde spin-spin durulmasını sağlayan manyetik alandaki homojensizliğe yerel alanların katkısı zayıf olacaktır. Dolayısıyla spin-spin durulması yavaş, yani T_2 uzundur. Buna karşın katılarda ise yerel manyetik alandaki dalgalanma ortalama olarak sıfıra gitmeyeceği için spin-spin durulması hızlı, yani T_2 kısadır. Buna bağlı olarak sinyal bozunması çoğu kez gözlenemeyecek kadar hızlı oluşur. Sıvılarda $T_1 \cong T_2$ ve katılarda $T_1 > T_2$ oluşu molekül hareketleri ayırt edici özellik olarak kullanılabilir (Apaydın 1986).

1.6. Bloch Denklemleri

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

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (1.32)$$

ifadesi ile verilir. Denklem (1.32) spin açısal momentumunun zamanla değişimini vermektedir ($\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$). \mathbf{H} 'nin zamana bağlı olup olmadığına bakılmaksızın geçerli olan bu ifade, herhangi bir anda $\boldsymbol{\mu}$ 'deki değişimlerin hem kendisine, hem de \mathbf{H} 'ya dik olduğunu belirtmektedir (Abragam 1961).

Yalıtık makroskopik bir sistem birçok $\boldsymbol{\mu}$ manyetik momenti içerdiğinde, mıknatıslanma için Denklem (1.32)'e benzer olarak

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (1.32)$$

yazılabilir.

Daha önce belirtildiği üzere mıknatıslanma vektörünün z-doğrultusundaki (sabit alan doğrultusu) bileşeninin ısı denge durumundaki değerine ulaşması, spin sistemi ile örgü sisteminin etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Oysa z-doğrultusundaki mıknatıslanma bileşeni M_z , taban enerji düzeyindeki spin fazlalığı ile orantılıdır. Bu nedenle (1.22) denkleminin paralel olarak M_z 'nin zamana göre değişimi için

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.33)$$

yazılır.

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

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (1.34)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (1.35)$$

denklemleri yazılabilir.

O halde yalıtık olmayan bir spin sistemini niteleyen hareket denklemi, yalıtık spinler için yazılan (1.32) denklemi ile, durulma süreçlerini içeren (1.34) ve (1.35) denklemlerinin toplamı şeklindedir. Yani xyz-laboratuar sisteminde yalıtık olmayan bir spin sisteminin hareket denklemi

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_o}{T_1} \mathbf{k} \quad (1.36)$$

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

Bu denklemin laboratuar sistemindeki bileşenleri

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.37a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.37b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z - \frac{M_z - M_o}{T_1} \quad (1.37c)$$

olarak elde edilebilir.

Yukarıda (1.37) ile verilen denklemler ‘‘Bloch Denklemleri’’ adını alırlar. Burada \mathbf{H} , spin sisteminin gördüğü toplam manyetik alandır ve sabit dış manyetik alan ile dairesel ya da çizgisel olarak kutuplanmış \mathbf{H}_1 alanının toplamından oluşmaktadır. Yani, bu denklemlerdeki manyetik alan değişkendir. Dolayısıyla bu denklemlerin çözümü dönel koordinat sisteminde daha kolay bulunur.

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

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A} \quad (1.38)$$

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

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \left(\mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) \quad (1.39)$$

denklemini ile verilir. Bu denklem (1.32)'nin aynısıdır, ancak \mathbf{H} alanı yerine, \mathbf{H} alanı ile $\boldsymbol{\omega}/\gamma$ alanının toplamı olan $\mathbf{H}_{\text{et}} = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}$ etkin alanı gelmiştir. $H_0\mathbf{k}$ alanına paralel seçilmiş S gözlem çerçevesinin z -ekseninin birim vektörü \mathbf{k} ise toplam \mathbf{H} alanı $H_0\mathbf{k} = -\frac{\omega_0}{\gamma}\mathbf{k}$ sabit alanı ile buna dik ve ω açısal hızıyla dönen bir $H_1 = -\frac{\omega_1}{\gamma}$ genlikli RF alanından oluştuğu varsayalım. O zaman RF alanının çift bileşeni söz konusu olacaktır ki (lineer polarize $H_x = 2H_1\cos\omega t$ 'nin dönel bileşenlerinden biri) saat yönünde dönen bileşen ihmal edilecektir. Öyleyse, $H_0\mathbf{k}$ etrafında, ω açısal hızıyla dönel çerçevede etkin sabit alan,

$$\mathbf{H}_{\text{et}} = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i}' = \frac{(\omega - \omega_0) \mathbf{k} - \omega_1 \mathbf{i}'}{\gamma} = \frac{\Delta\omega \mathbf{k} - \omega_1 \mathbf{i}'}{\gamma} \quad (1.40)$$

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

Buna göre S' de hareket denklemi;

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{et}}) - \frac{\tilde{M}_x \mathbf{i}' + \tilde{M}_y \mathbf{j}'}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{k} \quad (1.41)$$

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

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = -\frac{\tilde{M}_x}{T_2} + \Delta\omega \tilde{M}_y \quad (1.42a)$$

$$\frac{d\tilde{M}_y}{dt} = -\Delta\omega \tilde{M}_x - \frac{\tilde{M}_y}{T_2} - \omega_1 M_z \quad (1.42b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 \tilde{M}_y - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.42c)$$

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

$$\frac{d\tilde{M}_x}{dt} = \frac{d\tilde{M}_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (1.43)$$

durumu geçerlidir. (1.43) ifadesi (1.42) denklemlerinde yerine konularak çözüm yapılırsa

$$\tilde{M}_x = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (1.44a)$$

$$\tilde{M}_y = \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (1.44b)$$

$$M_z = \frac{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (1.44c)$$

bağıntıları elde edilir.

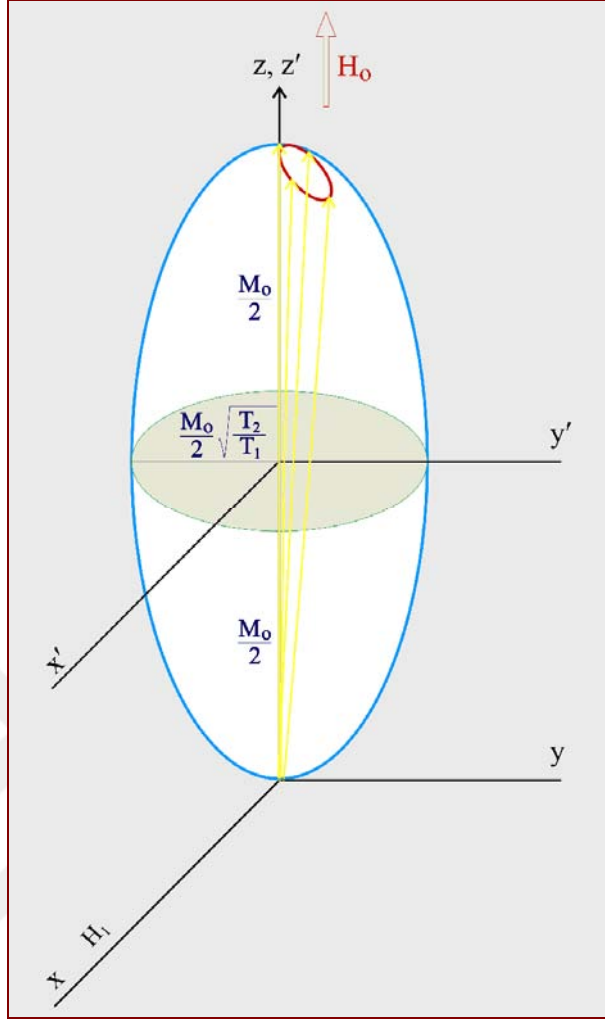
(1.44) çözümlerinin uygun bir geometrik gösterimi eğer $\Delta\omega$ ve H_1 yok edilirse, \tilde{M}_x , \tilde{M}_y ve M_z arasında bir bağıntı çıkarılarak elde edilir:

$$\frac{\tilde{M}_x^2}{\frac{M_o^2 T_2}{4 T_1}} + \frac{\tilde{M}_y^2}{\frac{M_o^2 T_2}{4 T_1}} + \frac{M_z^2}{\frac{M_o^2}{4}} = 1 \quad (1.45)$$

Bu bağıntı

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

elipsoidine uyar. (1.44) bu denkleme göre ele alındığında, $a = b$ olduğu için z-ekseni etrafında dönen elipsoiddir (Şekil 1.9.).



Şekil 1.9. Miknatslanma vektörünün hareketi.

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

$$v = -\frac{\gamma}{|\gamma|} \tilde{M}_y = \pm \tilde{M}_y \quad (1.46a)$$

$$u = \tilde{M}_x \quad (1.46b)$$

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

$$v = -\pi |\gamma| H_1 M_0 f_{T_2}(\Delta\omega) \quad (1.47)$$

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

$$f_{T_2}(\Delta\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2} \quad (1.48)$$

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

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

(1.44) eşitlikleri ile verilen S' gözlem çerçevesindeki mıknatıslanma bileşenlerinin S gözlem çerçevesindeki karşılıkları Şekil 1.10. yardımıyla görülebilir,

$$M_x = \tilde{M}_x \cos\omega t - \tilde{M}_y \sin\omega t \quad (1.49)$$

$$M_y = \tilde{M}_x \sin\omega t + \tilde{M}_y \cos\omega t \quad (1.50)$$

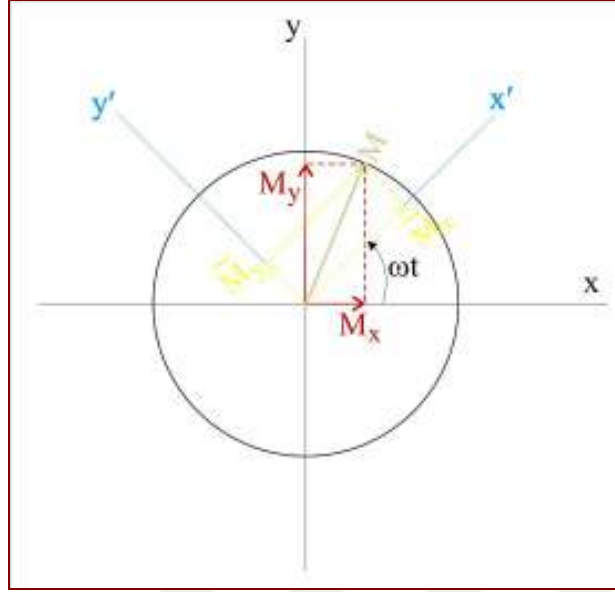
(1.44) bağıntıları (1.49) ve (1.50)'de kullanılarak ;

$$M_x = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2 \cos\omega t - \gamma H_1 T_2 \sin\omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (1.51a)$$

$$M_y = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2 \sin\omega t + \gamma H_1 T_2 \cos\omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (1.51b)$$

$$M_z = \frac{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (1.51c)$$

elde edilir.



Şekil 1.10. S ve S' gözlem çerçevelerinde, yatay düzlemde, mıknatıslanma bileşenleri.

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

1.7. 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 varsayalım (Abragam 1961).

Spin sisteminde soğrulan RF gücü şudur:

$$\bar{P} = -\overline{\vec{M} \cdot \frac{d\vec{H}}{dt}} = -M_x \cdot \frac{dH_x}{dt} \quad (1.52)$$

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

$$M_x(t) = 2H_1 \{ \chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t \} \quad (1.53)$$

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,

$$H_x(t) = 2H_1 \Re\{e^{i\omega t}\} \quad (1.54)$$

$$M_x(t) = 2H_1 \Re\{\chi e^{i\omega t}\} \quad (1.55)$$

eşitlikleriyle tanımlanmıştır. Bu eşitlikler (1.52) ifadesinde yerine konulursa,

$$\bar{P} = 2H_1^2 \omega \chi''(\omega) \quad (1.56)$$

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

(1.51a) ifadesinde M_0 yerine $\chi_0 H_0$ konularak $\chi'(\omega)$ ve $\chi''(\omega)$ için

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{T_2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1.57)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1.58)$$

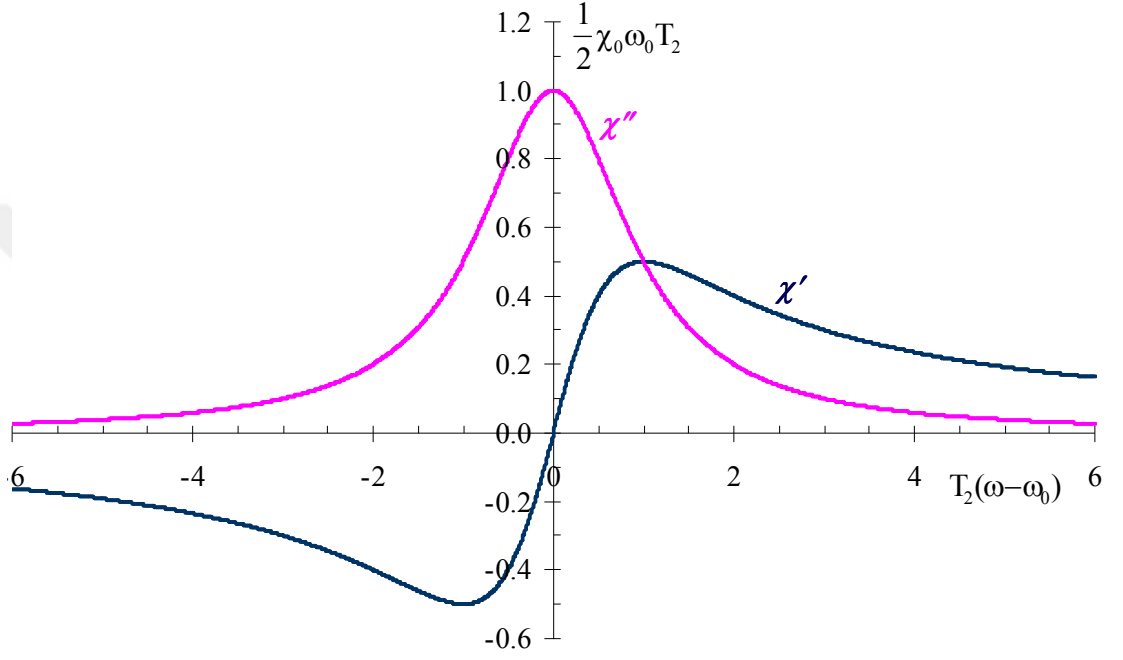
bağıntıları elde edilir. Burada χ'' soğurma alınganlığı, χ' de dağılma (dispersiyon) alınganlığıdır. Böylece karmaşık alınganlığın (χ), gerçel ve sanal kısımları bulunmuş olur. Bunlara “Bloch Alınganlıkları” da denir. Şekil 1.11’de $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için adı geçen alınganlıkların $T_2(\omega - \omega_0)$ ’ın fonksiyonu olarak değişimi görülmektedir.

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

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

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

$$L = L_0[1+4\pi\chi(\omega)], \quad (1.59)$$



Şekil 1.11. χ' ve χ'' 'nin $T_2(\omega - \omega_0)$ 'a göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için).

değiştiği kolayca görülebilir. Pratikte örnek, bobinin içini tamamen dolduramaz, doldurma çarpanı η tanımlanmalıdır. η 'nın hesaplanması, değişen alanın uzaysal değişimi üzerine bilgilere dayanır. O zaman (1.59) eşitliği, $L = L_0[1+4\pi\eta\chi(\omega)]$ olur.

İçinde örnek bulunmayan bobinin direnci R_0 ile gösterilirse bobinin empedansı

$$\begin{aligned} Z &= iL_0\omega[1+4\pi\chi'(\omega)-i4\pi\chi''(\omega)]+R_0 \\ &= iL_0\omega[1+4\pi\chi'(\omega)]+L_0\omega 4\pi\chi''(\omega)+R_0 \end{aligned} \quad (1.60)$$

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

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{L_0 \omega}{R_0} 4\pi\chi''(\omega) = 4\pi\chi''(\omega)Q \quad (1.61)$$

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 varsayılrsa, tepe değeri i_0 olan alternatif akımın oluşturduğu saklı enerjinin tepe değeri

$$\frac{1}{2} L_0 i_0^2 = \frac{1}{2\pi} H_1^2 V \quad (1.62)$$

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

$$\bar{P} = 2\omega H_1^2 \chi''(\omega) V \quad (1.63)$$

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

1.8. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)

Birbiriyle zayıf etkileşen I ve S gibi iki tip spinden oluşan bir sistem, $\vec{H} = H_0 \vec{k}$ sabit dış manyetik alanına konulduğunda, spin tiplerinden birinin manyetik rezonans spektrumu, diğer tip spinin rezonansı da aynı anda uyarılınca değişir. Örneğin, sistemde n tane çekirdek spini (I, γ_I), N tane de çiftlenmemiş elektron spini (S, γ_S) bulunsun. Eğer S'nin Zeeman düzeyleri ν_S frekanslı bir RF alanı uygulanarak doyuma götürülürse, I'nın enerji düzeylerinin polarizasyonu değişecektir. Başka bir deyişle, bir maddenin etkileştiği paramanyetik maddeye ESR uygulanırken aynı anda NMR gözlemi yapılırsa,

NMR sinyali değişecektir. Buna ‘‘Dinamik Nüklear 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.

Bu olay ilk olarak Overhauser tarafından metaller için bulundu. Bu yüzden bu olay Overhauser Etkisi (OE) olarak da bilinmektedir (Overhauser 1953). Yalçıner (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 ve Yalçıner (1970), Poindexter (1972) ve onların çalışma arkadaşları tarafından incelendi.

DNP etkileri, I’lerin çekirdek spini ve S’lerin de elektron spinleri olması halinde çok daha kolaylıkla gözlenebilir. Çünkü, jiromanyetik oranlar arasında oldukça büyük fark vardır ($|\gamma_I| \ll |\gamma_S|$). Burada DNP, $I=1/2$ olan çekirdek spini ve çiftlenmemiş elektron spini ($S=1/2$) için ele alınacaktır. Diğer ekirdek sistemleri, daha derin bir görüş vermeksizin daha karmaşık notasyona ihtiyaç duyar. Öte yandan $I \geq 1$ olan çekirdek spinleri, kuadrupol etkileşmelerinden dolayı DNP için daha az uygundur.

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

şimdi S spinlerini uygun bir rezonans frekansı ile uyararak alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçişin ters yönde geçişten daha fazla olduğu bir durum yaratılmış olsun. Başka bir deyişle, S spinleri üzerine yeterli derecede büyük bir H_1 r. f. 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 1983).

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

1.9. 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 iletkenlik elektronlarının ötelenme enerjileri ile sağlanmıştır.

Paramanyetik çözeltiler ve süspansiyonlarda DNP, iyi bilinen bir tekniktir. DNP, çekirdek ve çiftlenmemiş elektron spinlerini (I ve S) içeren moleküllerin hareketine sıkıca bağlıdır ve polarizasyon transferi OE tarafından yönetilir. Çiftlenmemiş elektronlar taşıyan serbest radikaller DNP araştırmaları için uygun sistemlerdir. Buna karşılık, paramanyetik geçiş metali iyonları daha az uygundur. Çünkü, onların elektronik Zeeman enerji seviyelerini doyuma götürmek daha zordur ve ayrıca bu iyonları elde etmek için kullanılan polar çözenler, MD bölgesindeki kayıplardan ötürü güçlüklerle sebep olurlar (Abragam 1961, Hausser ve Stehlik 1968, Kramer ve ark. 1965).

Paramanyetik çözünen (serbest radikal) içeren sıvılarda DNP ile çalışmanın iki tür yararı söz konusudur. Birincisi, duyarlık nedeniyle gözlenmesi oldukça zor olan çekirdek polarizasyonunun DNP yardımıyla büyütülerek gözlenmesidir. İkincisi ise çiftlenmemiş elektronlar ile çekirdek arasındaki etkileşmelerin baskın türü ve büyüklüğü, moleküler hareketin zaman sabitleri, elektron değiş-tokuşu ve durulma

hızları hakkında bilgi alınabilmesidir. 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 ayrıntılı incelenmesi, çekirdek manyetik çiftlenmeleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Rasgele hızlı moleküler hareket, zamana bağlı olan çekirdek-elektron etkileşmesini ve durulma zamanı süresince birçok kez çözgen molekülünün bir radikal yakınında olmasını sağlar. Bundan başka, çoğu deneyde radikal konsantrasyonunun düşük olmasına rağmen çözgenin herhangi bir çekirdeğinin çiftlenmemiş elektron ile sürekli olarak etkileşimde olacağı göz önüne alınabilir.

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

Günümüzde sıvılarda DNP, farklı alanlarda kullanılmaktadır: Manyetik alan belirleme ve takip etmede kullanılan manyetometrelerden biri olan Overhauser Manyetometresi (OHM), manyetik alanı ölçmek için çekirdek-elektron çiftlenmesinden yararlanır. Özellikle jeofizikçiler tarafından kullanılan ve büyük enerji verimine sahip olan bu manyetometrenin duyarlılığı 0,1 nT ile 0,01 nT arasındadır. OHM, denizaltı araştırmalarında, yeraltı mineral ve petrol araştırmalarında, arkeolojik araştırmalarda ve yerin manyetik alanının uzun süreli takibinde kullanılmaktadır.

Son yıllarda zayıf manyetik alanda DNP tekniği; biyolojik sıvılar, serbest radikal görüntüleme, oksimetri ve yapay kömür süspansiyonlarında kullanılmıştır (Grucker ve ark. 1995 a, b). Sağlık alanında da EPR oksimetriye yardımcı olarak DNP'den yararlanılmaktadır. Doku oksijen miktarının görüntülenmesi ve takibi adına Overhauser Etkisi tipi DNP ile farklı manyetik alanlarda ön çalışmalar aktif bir şekilde yürütülmektedir (Guiberteau ve Grucker 1997).

Her hidrojen çekirdeği ve elektron spininin ($I=1/2$, $S=1/2$) sabit $\vec{H}=H_0\vec{k}$ dış manyetik alanında iki yönelme olasılığı vardır. İki spin sisteminde manyetik etkileşme için Hamiltoniyen şu şekildedir (Kramer ve Müller-Warmuth 1964):

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t) \quad (1.64)$$

$$\mathcal{H}_0 = |\gamma_S| \hbar \vec{S} \cdot \vec{H} - \gamma_I \hbar \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (1.65)$$

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}_{SI}(t) + \mathcal{H}_{SS}(t) + \mathcal{H}_{II}(t) + \mathcal{H}'_S(t) \quad (1.66)$$

Burada \mathcal{H}_0 , zamana bağlı olmayan terim olup, sabit manyetik alanda sistemin öz değerlerini ifade eder (Zeeman terimleri). $\mathcal{H}'(t)$, spinlerin zamana bağlı tüm çiftlenmelerini içerir. $\mathcal{H}_{SI}(t)$, $\mathcal{H}_{SS}(t)$, $\mathcal{H}_{II}(t)$ terimleri farklı veya aynı tipten spinler arasındaki çiftlenmeleri göstermektedir. $\mathcal{H}'_S(t)$ ise elektronların spin-örgü çiftlenmesini göstermektedir.

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

$$\mathcal{H}_{SI}(t) = \mathcal{H}_{SI}^{sk}(t) + \mathcal{H}_{SI}^D(t) \quad (1.67)$$

yazılabilir. Burada $\mathcal{H}_{SI}^{sk}(t)$ etkileşmenin skaler çiftlenme kısmını, $\mathcal{H}_{SI}^D(t)$ ise dipolar çiftlenme kısmını temsil etmektedir.

1.9.1. Skaler çiftlenme (etkileşme)

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \vec{I} \cdot \vec{S} = A \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (1.68)$$

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \left[I_z S_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+) \right] \quad (1.69)$$

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

Burada zamana bağlılık iki şekilde ortaya çıkabilir: Birincisi, $A = A(t)$ 'dir (birinci çeşit skaler durulma), durulma zamanları veya kimyasal yer değiştirme zaman sabiti τ_e , çiftlenme sabiti A 'nın tersine oranla uzundur. τ_e baskın ise, yani bir spinin T_1 'inden daha kısa ise, özel bir I spininin verilen bir S_i spini ile skaler çiftlenme sabiti sadece iki değeri olan zamanın rasgele bir $A_i(t)$ fonksiyonu olur. Çiftlenme sabiti, 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 'nin 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 fonksiyon, bir t anında I ve S spinleri aynı molekülde iseler $t + \tau$ anında da aynı molekülde olmaları olasılığını verir (Abragam 1961).

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

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

Skaler çiftlenme nedeniyle durulma mekanizmasında; her elemanter süreçte bir çekirdek ve bir elektron spini aynı anda ters döner, yani Şekil 1.12.'te göre $1 \rightarrow 4$ ve aksi geçişler olur (flip-flop). Belirli bir sıcaklık için bir makroskopik örnekte Boltzmann Dağılımı geçerlidir (Yalçın 1970).

E_a ve E_b gibi iki enerji düzeyli bir sistemin nüfusları arasındaki oran şöyle verilir:

$$\frac{n_a}{n_b} = \exp[-(E_a - E_b)/kT] \quad (1.70)$$

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

Bir çekirdek sisteminde $|+\rangle$ ve $|-\rangle$ enerji düzeyleri için nükleer polarizasyon - ya da çekirdek kutuplanması- aşağıdaki gibi yazılır,

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (1.71)$$

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

$$\frac{n_+^0}{n_-^0} = \frac{\exp[(1/2)\hbar(\omega_S + \omega_I)/kT]}{\exp[(1/2)\hbar(\omega_S - \omega_I)/kT]} = \exp[\hbar\omega_I/kT] \quad (1.72)$$

ve ısı denge polarizasyonu için

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

Şekil 1.12. İki spin sisteminde Overhauser etkisinin (OE) açıklamasına ilişkin. a) düzeylerin enerjileri, b) ısıl denge halinde düzeylerin nüfusları, c) ω_S frekansında ESR'nin doygun hale getirilmesiyle n_1+n_2, n_3+n_4 'e eşit olur, fakat w_o durulma geçişi nedeniyle (I ve S spinleri arasında zamana bağlı bir değme çiftlenmesi olduğu varsayılıyor) n_1 ile n_4 arasındaki oran 1 ve 4 düzeyleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar (Yalçiner, A., Doktora Tezi, 1970, s.25.).

$$P_o = \frac{\exp(\hbar\omega_1/kT) - 1}{\exp(\hbar\omega_1/kT) + 1} = \tanh \frac{\hbar\omega_1}{2kT} \cong \frac{\hbar\omega_1}{2kT} \quad (1.73)$$

ifadeleri geçerlidir. Son oran için $\hbar\omega_1 \ll kT$ koşulu vardır.

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

$$n_1 + n_2 = n_3 + n_4 \quad (1.74)$$

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

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

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

$$\frac{n_1}{n_4} = \exp[\hbar(\omega_s + \omega_1)/kT] \quad (1.75)$$

Keyfi standardizasyon şu şekilde yapılabilir:

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

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

Böylece dinamik polarizasyon,

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

$$P_z = \tanh \frac{\hbar(\omega_s + \omega_I)}{2kT} \cong \frac{\hbar(\omega_s + \omega_I)}{2kT} \quad (1.76)$$

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

$$\frac{P_z}{P_o} = \frac{\omega_s + \omega_I}{\omega_I} \cong \frac{\omega_s}{\omega_I} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (1.77)$$

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

1.9.2. Dipol-dipol çiftlenmesi (etkileşmesi)

Her iki spin çeşidi arasında bu kez Brown molekül hareketleri nedeni ile zamana bağlı olarak değişen dipolar çiftlenmeler bulunuyor. (1.67) eşitliğindeki $\mathcal{H}_{SI}^D(t)$ terimi ile verilen bu etkileşmenin bilinen gösterimi

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \quad (1.78)$$

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

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:

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \sum_j A_j F_j \quad (1.79)$$

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

$$\begin{aligned}
A_o &= \alpha \left[I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) \right] , & F_o &= \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\
A_{\pm 1} &= -\frac{2}{3} \alpha (I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z) , & F_{\pm 1} &= \frac{1}{r^3} \sin \theta \cos \theta e^{\mp i \phi} \\
A_{\pm 2} &= -\frac{3}{4} \alpha I_{\pm} S_{\pm} , & F_{\pm 2} &= \frac{1}{r^3} \sin^2 \theta e^{\mp 2 i \phi}
\end{aligned} \quad (1.80)$$

Burada $\alpha = \gamma_1 \gamma_s \hbar^2$ ve $F_j(t) = F_j\{r(t), \phi(t), \theta(t)\}$ dir.

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

$$\overline{F_j(t) F_k^*(t + \tau)} = \delta_{jk} G_j(\tau) \quad (1.81)$$

$$J_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_j(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (1.82)$$

Burada, $G_j(\tau)$, $F_j(t)$ rasgele fonksiyonun otokorelasyon fonksiyonu ve $J_j(\omega)$, $G_j(\tau)$ 'nin Fourier dönüşümü ya da spektrum yoğunluk fonksiyonudur. A_j operatöründen hangi geçişlerin olabileceği kolaylıkla görülür. Bu kez nükleer polarizasyon skaler çiftlenmedeki gibi kolaylıkla görülmez. Çünkü Şekil 1.12.'de görülen düzeyler arasında birçok durulma geçiş olasılığı vardır. Bir başka düşünce ile, kararlı durumda enerji düzeylerinin her biri, birim zamanda müsaade edildiği kadar, eşit sayıda parçacığa ulaşır (Yalçınar 1970). Basitleştirmek için etkileşen çekirdek ve elektron sayılarının eşit olduğu ($n=N$) varsayılır (bir çekirdek spini bir elektron spini ile çiftleniyor). Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Kramer ve Müller-Warmuth 1964):

$$(w_o + 2w_1 + w_2)(P_z - P_o) = (w_2 - w_o)(\Pi_z - \Pi_o) \quad (1.83)$$

Burada w_i 'ler aşağıdaki geçişlere aittirler:

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{ccc} m_S & m_I & m_S & m_I \\
 w_0 = w_0^{Sk} + w_0^D & : | + & - \rangle \Leftrightarrow | - & + \rangle & \text{flip-flop } (\omega_S + \omega_I \text{ frekansında}) \\
 w_2 = w_2^D & : | + & + \rangle \Leftrightarrow | - & - \rangle & \text{flip-flip } (\omega_S - \omega_I \text{ frekansında}) \\
 w_1 = w_1' + w_1'' & : | \pm & - \rangle \Leftrightarrow | \pm & + \rangle & m_S \text{ de\u0131şmiyor } (\omega_I \text{ frekansında})
 \end{array}
 \end{array}$$

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

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

$$w_0^D : w_1' : w_2^D = 2 : 3 : 12 \quad (1.84)$$

bağıntısı söz konusudur¹. Eğer bu, (1.83) eşitliğinde yerine konur ve elektron rezonansının doymuş hale getirildiği durum ($\Pi_z = 0$) dikkate alınırsa,

$$P_z = P_0 - \frac{1}{2} \Pi_0 \quad (1.85)$$

bulunur. NMR sinyalinin büyümesi için ise

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Pi_0}{P_0} \cong -\frac{1}{2} \left| \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right| \quad (1.86)$$

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

elde edilir. Burada ^1H 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 yani bir MASER davranışı gösterir (Yalçiner 1970). Bu ifade NMR sinyalinin terslenerek büyümesi anlamına da gelmektedir.

Viskozluğu düşük olan bir sıvıda moleküler hareketten ötürü, spinleri birleştiren \vec{r} vektörünün, sabit dış manyetik alan, \vec{H} ile yaptığı θ açısı hızla değiştiğinden, etkileşmenin dipolar kısmının ortalaması sıfır olur. Dolayısıyla sistemin zamandan bağımsız etkileşmesine katkıda bulunmaz; yani enerji düzeylerini etkilemez. Fakat durulma ve DNP gibi zamana bağlı olayları etkiler (Hausser ve Stehlik 1968).

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

1.9.3. Sinyal büyümesine etki eden faktörler

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

1.9.3.1. Doyma faktörü

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

$$s = \frac{\Pi_0 - \Pi_z}{\Pi_0} \quad 0 \leq s \leq 1 \quad (1.87)$$

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

1.9.3.2. 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:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1'} + \frac{1}{T_{10}} \quad (1.88)$$

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

$$f = \frac{T_1}{T_1'} = 1 - \frac{T_1}{T_{10}} \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (1.89)$$

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

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

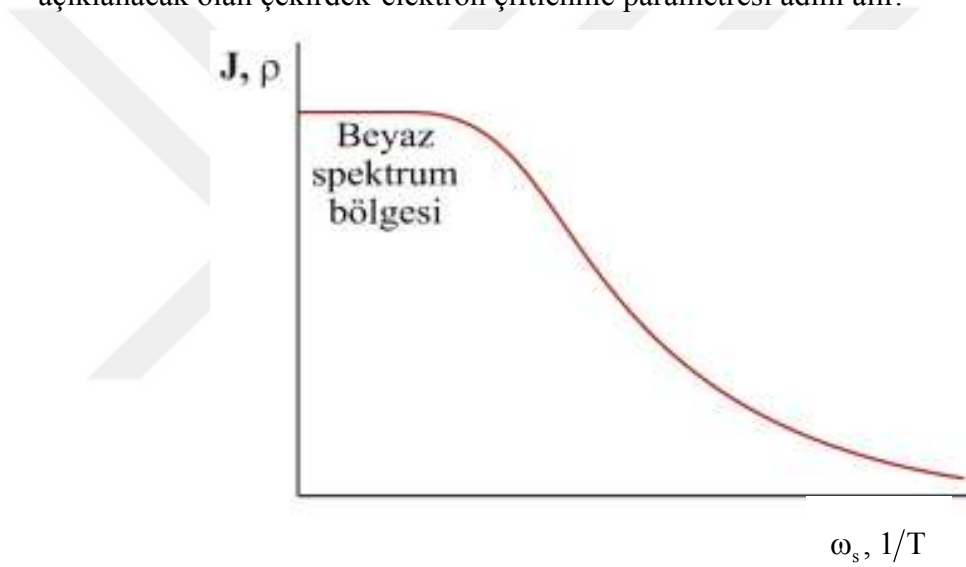
1.9.3.3. Farklı Çiftlenmeler

Çekirdek ve elektron spinleri arasında daha önce belirtilen dipolar ve skaler çiftlenmeler yan yana bulunabilirler. Yani etkileşme saf skaler veya saf dipolar

olmayabilir. Bu durumda büyüme (1.77) ve (1.86) eşitlikleri ile verilen sınır değerleri arasında bulunmalıdır.

1.9.3.4. Spektrum Yoğunluk Fonksiyonu

Durulma geçişleri için bir örgünün bulunması gereklidir. Sıvılarda bu Brown molekül hareketlerinin spektrumu ile gerçekleşir. Spektrum yoğunluk fonksiyonu esas olarak Şekil 1.13.'deki gibi bir davranış gösterir. ω_s ve $1/T$ 'nin küçük değerleri için spektrum beyazdır ve Overhauser etkisi en fazladır. Daha yüksek frekanslarda ya da daha alçak sıcaklıklarda büyüme küçülür. Şekil 1.13.'de görülen ρ , Kesim 1.9.4.'te açıklanacak olan çekirdek-elektron çiftlenme parametresi adını alır.



Şekil 1.13. Spektrum yoğunluk fonksiyonu J 'nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun elektron spin rezonans frekansı ω_s 'ye ya da sıcaklığın tersi $1/T$ 'ye bağlı davranışı.

1.9.4. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi

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

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \rho f_s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (1.90)$$

yazılabilir (Müller-Warmuth ve ark. 1970).

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

$$\frac{dP_z}{dt} = -(w_0 + 2w_1 + w_2) \left[(P_z - P_0) - \frac{w_2 - w_0}{w_0 + 2w_1 + w_2} (\Pi_z - \Pi_0) \right] \quad (1.91)$$

Burada çekirdek toplam durulma hızı,

$$\frac{1}{T_1} = w_0 + 2w_1 + w_2 \quad (1.92)$$

dir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,

$$\rho = \frac{w_2 - w_0}{w_0 + 2w_1' + w_2} \quad (1.93)$$

dir ve kaçak faktörü,

$$f = \frac{w_0 + 2w_1' + w_2}{w_0 + 2(w_1' + w_1'') + w_2} \quad (1.94)$$

dir. Dolayısıyla (1.91) denklemi

$$\frac{dP_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} \left[(P_z - P_0) - \rho f (\Pi_z - \Pi_0) \right] \quad (1.95)$$

olarak da yazılabilir.

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , çekirdek ve elektron spinleri arasındaki çiftlenmenin cinsine ve onların bağıl hareketlerine bağlıdır. Deneysel sonuçları açıklamak için ρ , dipolar ve skaler çiftlenme değişimlerinin spektrum yoğunluk fonksiyonları cinsinden ifade edilir. w_1' 'ler, bir dış manyetik alanda bulunan farklı moleküllerdeki iki spinin çiftlenmesi için normal olarak kullanılan pertürbasyon

işleminin sonucu (dipolar ve skaler çiftlenme), spektrum yoğunluk fonksiyonları cinsinden yazılırlar. Bu fonksiyonlar ω_s ve ω_1 'ya ve çiftlenmelerin istatistik zaman değişimlerine bağlıdır (Yalçiner 1970):

$$\begin{aligned}
 w_o^{\text{sk}} &= \frac{1}{3} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) J^{\text{sk}}(\omega_s + \omega_1) \\
 w_o^{\text{D}} &= \frac{1}{12} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) J_o^{\text{D}}(\omega_s + \omega_1) \\
 w_1^{\text{D}} &= \frac{3}{4} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) J_1^{\text{D}}(\omega_1) \\
 w_2^{\text{D}} &= \frac{3}{4} \gamma_1^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) J_2^{\text{D}}(\omega_s - \omega_1)
 \end{aligned}
 \tag{1.96}$$

Spinleri taşıyan moleküllerin izotrop difüzyon hareketi halinde şu yazılır: $J_o^{\text{D}} : J_1^{\text{D}} : J_2^{\text{D}} = 6 : 1 : 4$, $\omega_s \gg \omega_1$ olduğu için $J(\omega_s \pm \omega_1) \cong J(\omega_s)$ alınır. (1.96)'teki w_i 'ler (1.93)'de yerine konulursa çekirdek-elektron çiftlenme parametresi için,

$$\rho = \frac{J_1^{\text{D}}(\omega_s) - \frac{2}{15} J^{\text{sk}}(\omega_s)}{1.4J_1^{\text{D}}(\omega_s) + 0.6J_1^{\text{D}}(\omega_1) + \frac{2}{15} J^{\text{sk}}(\omega_s)}
 \tag{1.97}$$

elde edilir. Eğer yalnızca dipolar çiftlenmeler varsa;

$$\rho = \frac{J_1^{\text{D}}(\omega_s)}{1.4J_1^{\text{D}}(\omega_s) + 0.6J_1^{\text{D}}(\omega_1)}
 \tag{1.98}$$

olacaktır. Beyaz spektrum yaklaşımında $J_1^{\text{D}}(\omega_s) \cong J_1^{\text{D}}(\omega_1)$ olur ve $\rho = 0.5$ elde edilir. Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise $\rho = -1$ bulunur.

Ayrıca skaler ve dipolar çiftlenmelerin sıfır alandaki bağlı büyüklükleri için

$$K = \frac{2}{15} \frac{J^{\text{sk}}(0)}{J_1^{\text{D}}(0)}
 \tag{1.99}$$

şeklinde bir parametre ve $f_D(\omega) = J_1^D(\omega)/J_1^D(0)$, $f_{Sk}(\omega) = J^{Sk}(\omega)/J^{Sk}(0)$ indirgenmiş normalize yoğunluk fonksiyonları kullanılırsa (1.97) eşitliği,

$$\rho = \frac{f_D(\omega_S) - Kf_{Sk}(\omega_S)}{1.4f_D(\omega_S) + 0.6f_D(\omega_1) + Kf_{Sk}(\omega_S)} \quad (1.100)$$

olur.

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

$$\rho = \frac{1 - K}{2 + K} \quad (1.101)$$

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

1.9.5. Moleküller arası etkileşmeler

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

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

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışılan Çözgen ve Serbest Kökçeler

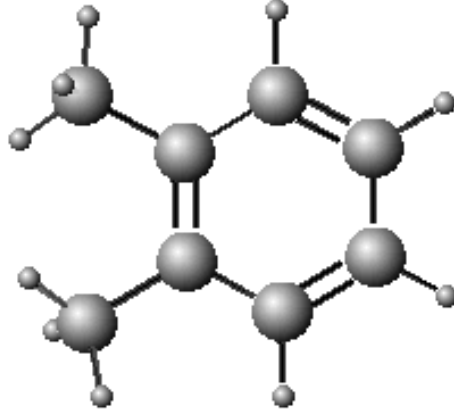
2.1.1. Çözgenler

Çizelge 2.1.'de verilen çözgenler ile çalışılmıştır. Burada çözgenlerin kapalı ve açık formülleri, saflık dereceleri, molekül ağırlıkları, kaynama ve donma noktaları, yoğunlukları ve hesaplanmış NMR duyarlılıkları verilmiştir. Bu çizelgede verilen donma noktaları literatürden belirlenmiştir. Çizelgedeki ¹H çekirdeği içeren ilk üçü ksilen izomerleri olmak üzere sekiz farklı çözgen aromatik yapıdadır. Bu çözgenler ile 1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β - fenil allil kompleksi (BDPA) ve Galvinoksil (GALV) serbest kökçeleri kullanılarak hazırlanan örneklerin DNP deneyleri gerçekleştirilmiştir.

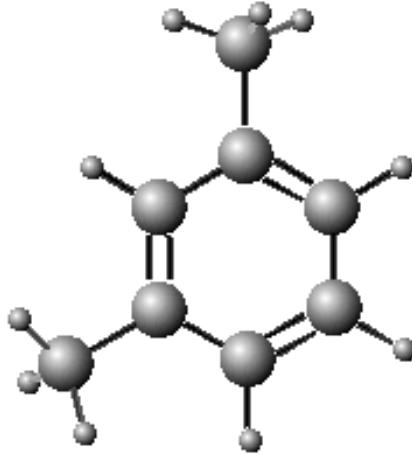
Çizelge 2.1. Bu çalışmada çözgen olarak kullanılan hidrokarbonlar.

Çöz. No	Adı	Formülü	Saflık \geq	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	NMR Duyarlılığı (x10 ²² spin·cm ⁻³)
1	o-Ksilen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	%99	106.17	144	-25	0.880	5.00
2	m-Ksilen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	%99	106.17	139	-48	0.860	4.90
3	p-Ksilen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	%99	106.17	138	13.3	0.860	4.90
4	Klorobenzen	C ₆ H ₅ Cl	%99	112.56	131-132	-45	1.106	2.96
5	Nitrobenzen	C ₆ H ₅ NO ₂	%99	123.11	211	5	1.203	2.94
6	Etilbenzen	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	%99	106.17	136	-95	0.867	4.94
7	Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	%99	132.21	206-208	-35	0.967	5.28
8	Kinolin	C ₉ H ₇ N	%97	129.16	237	-15	1.093	3.57

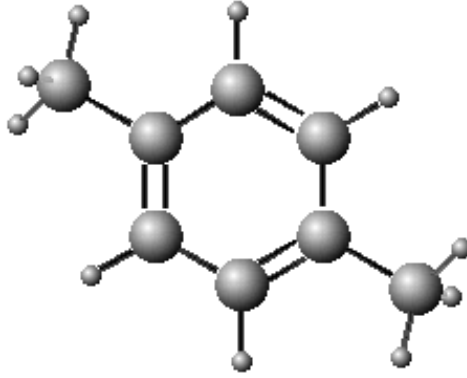
Çizelge 2.1.'de yer alan hidrokarbonların molekül yapıları sırasıyla verilmiştir. Moleküllerdeki farklı renkler farklı atomlara karşılık gelmektedir. Bu renklerin hangi atomları temsil ettiği şekil alt yazılarında verilmiştir.



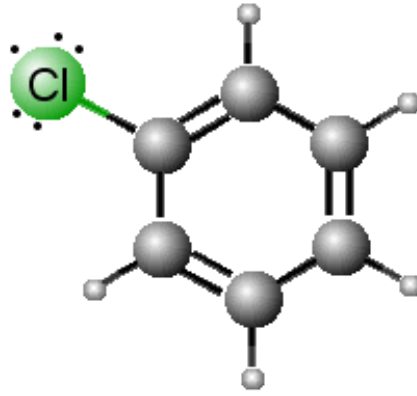
Şekil 2.1. *o*-Ksilen molekülünün açık yapısı ($C_6H_4(CH_3)_2$). Burada gri renkli büyük yuvarlaklar karbonu, gri renkli küçük yuvarlaklar protonu temsil etmektedir.



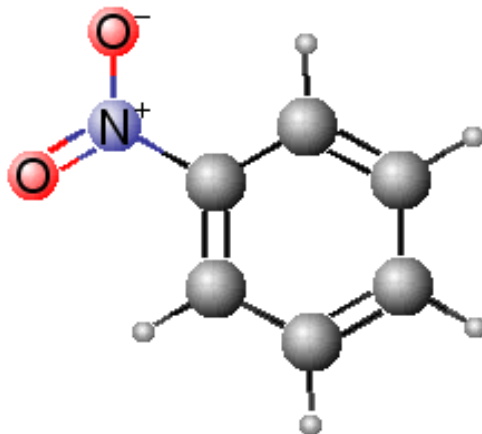
Şekil 2.2. *m*-Ksilen molekülünün açık yapısı ($C_6H_4(CH_3)_2$). Burada gri renkli büyük yuvarlaklar karbonu, gri renkli küçük yuvarlaklar protonu temsil etmektedir.



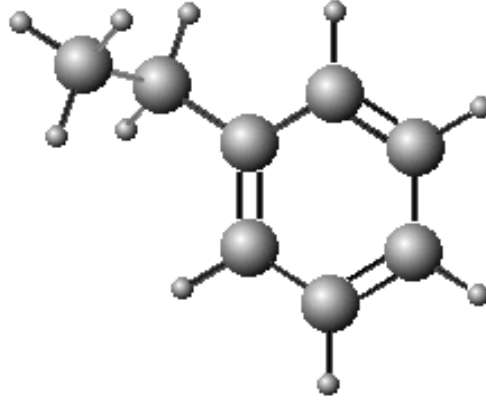
Şekil 2.3. *p*-Ksilen molekülünün açık yapısı ($C_6H_4(CH_3)_2$). Burada gri renkli büyük yuvarlaklar karbonu, gri renkli küçük yuvarlaklar protonu temsil etmektedir.



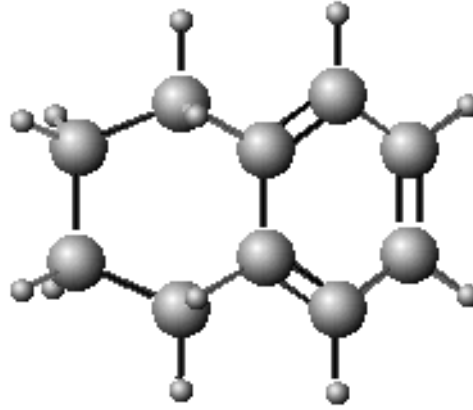
Şekil 2.4. Klorobenzen molekülünün açık yapısı (C_6H_5Cl). Burada gri renkli büyük yuvarlaklar karbonu, gri renkli küçük yuvarlaklar protonu ve yeşil renk ise kloru temsil etmektedir.



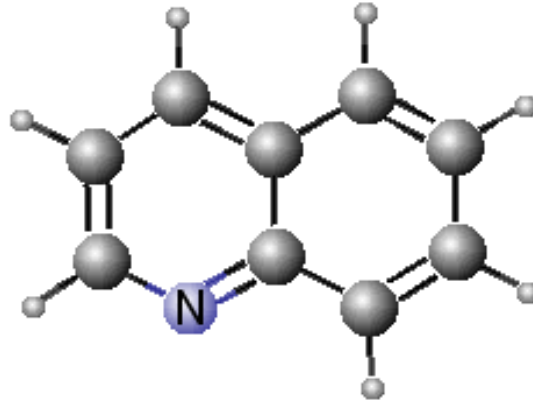
Şekil 2.5. Nitrobenzen molekülünün açık yapısı ($C_6H_5NO_2$). Burada gri renkli büyük yuvarlaklar karbonu, gri renkli küçük yuvarlaklar protonu, mavi renk azotu ve kırmızı renk ise oksijeni temsil etmektedir.



Şekil 2.6. Etilbenzen molekülünün açık yapısı ($C_6H_5C_2H_5$). Burada gri renkli büyük yuvarlaklar karbonu, gri renkli küçük yuvarlaklar protonu temsil etmektedir.



Şekil 2.7. Tetralin molekülünün açık yapısı ($C_{10}H_{12}$). Burada gri renkli büyük yuvarlaklar karbonu, gri renkli küçük yuvarlaklar protonu temsil etmektedir.

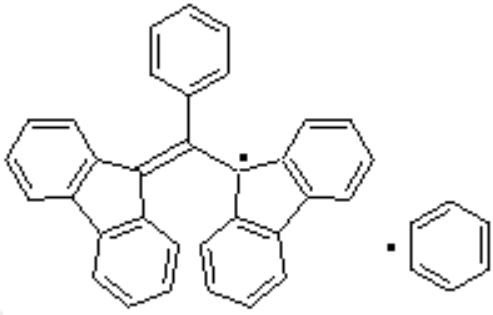
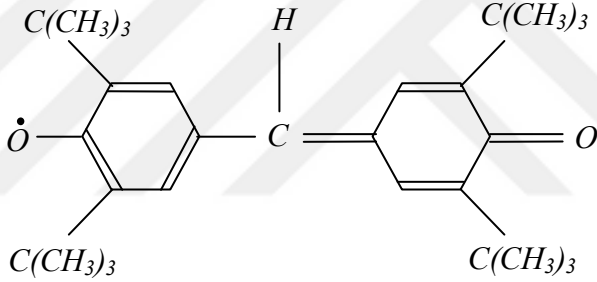


Şekil 2.8. Kinolin molekülünün açık yapısı (C_9H_7N). Burada gri renkli büyük yuvarlaklar karbonu, gri renkli küçük yuvarlaklar protonu ve mavi renk ise azotu temsil etmektedir.

2.1.2. Serbest kökçeler

Bu çalışmada kullanılan serbest kökçeler Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

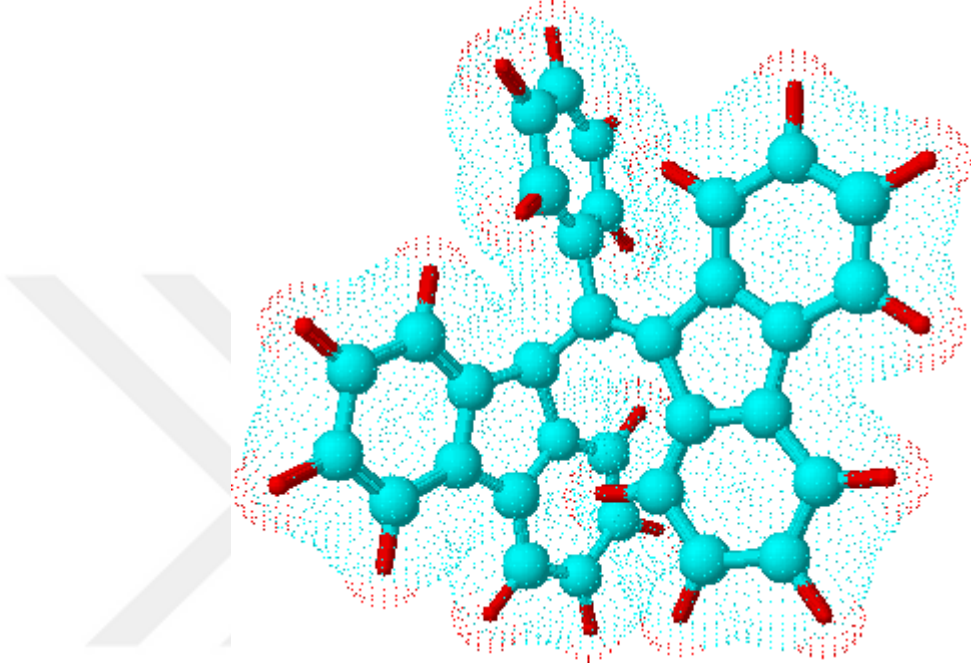
Çizelge 2.2. Serbest kökçe olarak kullanılan spin etiketleri.

Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı	Çözeltinin Rengi
1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β -fenil allil kompleksi		495.63	Koyu kahverengi
Galvinoksil		421	Koyu kahverengi

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

2.1.2.1. 1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β - fenil allil kompleksi (BDPA) serbest kökçesi

BDPA serbest kökçesinde serbest elektron on dört farklı konumda bulunabilir (Yalçiner 1978) yani yüksek mezomeri gösterir. Şekil 2.9'da bu serbest kökçenin açık yapısı verilmiştir.



Şekil 2.9. BDPA serbest kökçesinin açık yapısı ($C_{33}H_{21}$).
Turkuaz Karbonu, kırmızı Hidrojeni göstermektedir.

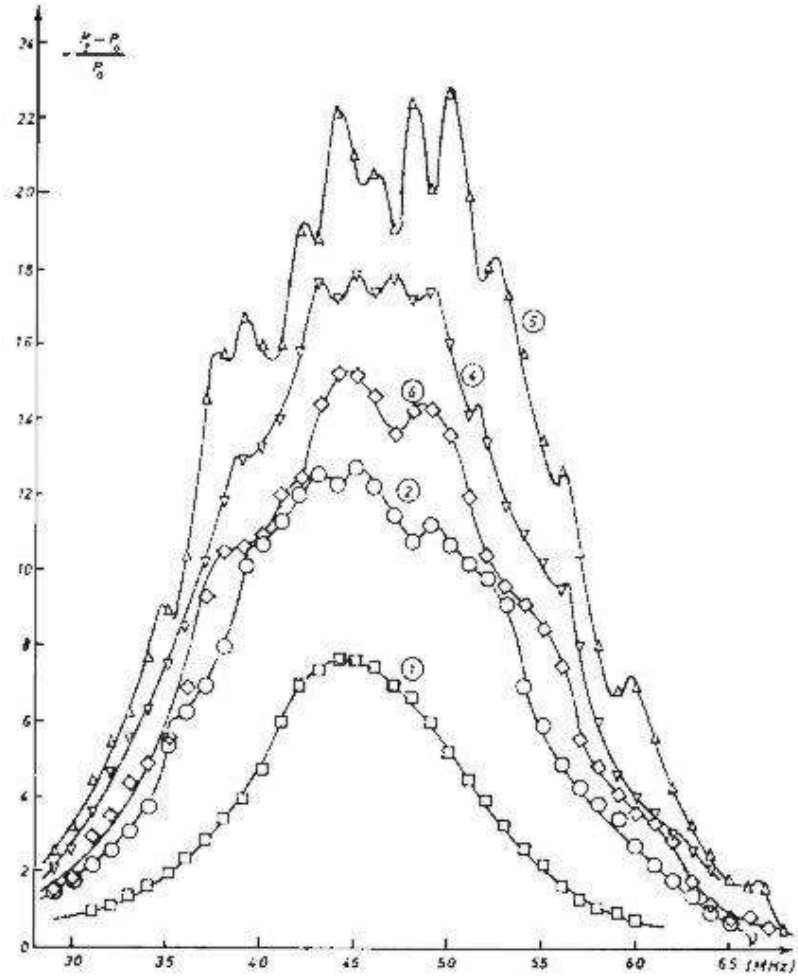
Yalçiner (1978) tarafından BDPA serbest kökçesinin Toluen çözügen ortamında farklı konsantrasyon değerlerinde yaklaşık 10^{-4} Torr basınçtaki vakum altında hazırlanan örneklerin (Çizelge 2.3.) ESR aşırı ince yapıları elde edilmiştir (Şekil 2.10.).

Şekil 2.10.'dan görüldüğü gibi en iyi aşırı ince yapı $5.09 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon değerinde elde edilmiştir ve grafikte bu (5) numara ile etiketlenmiştir. Aynı konsantrasyon değerinde -41.8 °C'de yani düşük sıcaklıkta ESR aşırı ince yapı çok daha az görülmektedir. Hemen hemen aynı sıcaklık değerinde çalışılan örneklerde konsantrasyon arttıkça, ESR aşırı ince yapının görülmesinin zorlaştığı ortaya çıkmıştır. Hatta Şekil 2.10.'a bakılacak olursa, $1.01 \cdot 10^{-2}$ M'lık örnekte ESR aşırı ince yapı görülmemektedir.

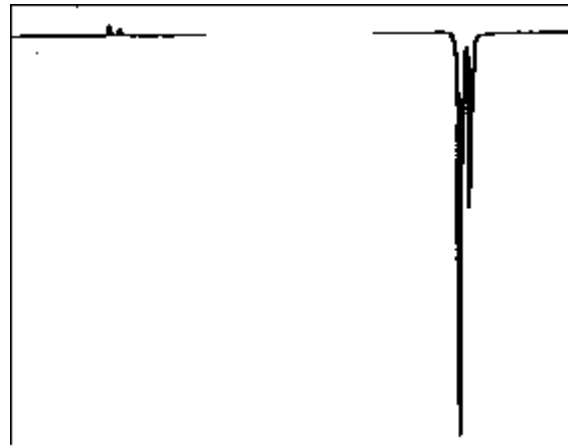
Çizelge 2.3. BDPA/Toluen örneklerinin konsantrasyon değerleri ve çalışılmış sıcaklık değerleri (Yalçiner 1978).

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

Wind ve ark. (1999) BDPA kararlı serbest kökçesini Toluen çözgen ortamında kullanarak hazırladıkları örneğin 1.4 T'lık bir manyetik alanda ve oda sıcaklığında ^1H spektrumuna bakmışlardır. DNP varken ve yokken elde ettikleri spektrum Şekil 2.11.'de verilmiştir. Metil grubundaki ^1H protonlarının piki ile halkadaki ^1H protonlarının piki ayrı ayrı görülmektedir. Zayıf alanda, toluendeki sekiz ^1H 'in tek sinyal verdiği ve kimyasal kayma gözlenemediği açıktır. İki durum için de aynı ölçek kullanılmıştır. Sinyal büyümesi (A_∞) yaklaşık olarak -40 gözlenmiştir. 1.4 T'lık manyetik alanda DNP ile elde edilebilen bu sinyal büyümesini DNP olmaksızın elde edebilmek için gerekli eş manyetik alanının 56 T olması gerektiği belirtilmiştir. Ancak günümüzde üretilebilen magnetlerin en iyisi 21 T'lık bir manyetik alan oluşturabilmektedir. Buradan DNP'nin NMR duyarlığında büyük bir artışa yol açabildiği söylenebilir.



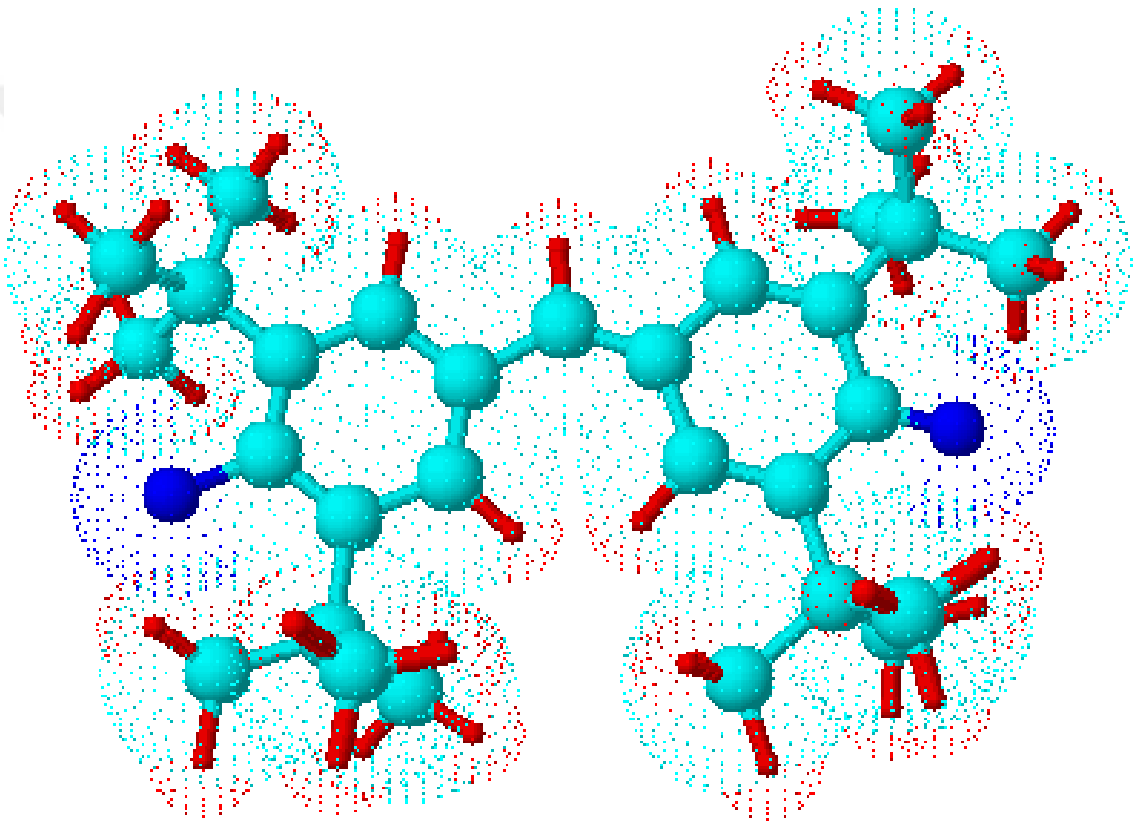
Şekil 2.10. BDPA serbest kökçesinin Çizelge 2.3.'teki numaralandırılmış Toluen çözgen ortamında farklı konsantrasyon değerleri için gösterdiği ESR spektrumu (Yalçiner 1978).



Şekil 2.11. Toluen'nin 1.4 T'lık manyetik alanda elde edilen ^1H spektrumu. Soldaki DNP olmaksızın, sağdaki ise DNP ile alınmıştır (Wind ve ark. 1999).

2.1.2.2. Galvinoxil (GALV) serbest kökçesi

Galvinoxil kararlı organik radikal olarak bilinir. Üstelik Galvinoxil kristalleri güçlü ferromanyetik eğilimler göstermektedir. Bu özellikleri Galvinoxil'in organik manyetik materyaller hazırlamak için elverişli olabileceğini göstermektedir (Shultz ve Tew 1994). Şekil 2.12.'de GALV serbest kökçesinin açık yapısı verilmiştir.

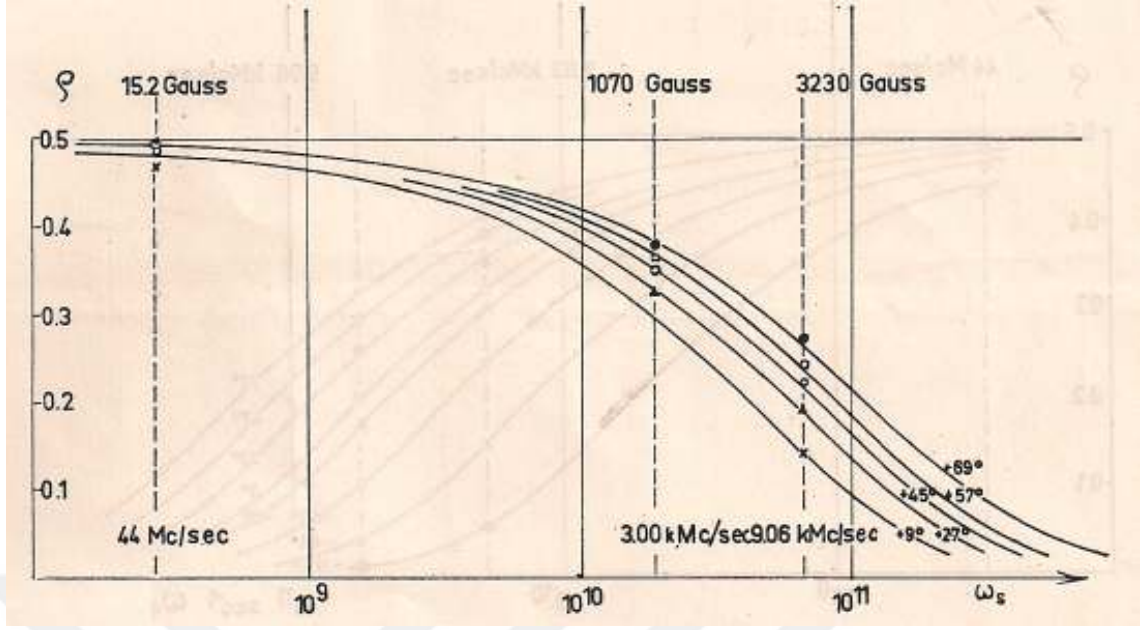


Şekil 2.12. Galvinoxil serbest kökçesinin açık yapısı ($C_{29}H_{41}O_2$). Turkuaz karbonu, mavi oksijeni ve kırmızı hidrojeni göstermektedir. Serbest elektron soldaki (ya da sağdaki) oksijenin üzerindedir ve bu oksijenin bağlı olduğu karbon ile arasındaki bağ uzunluğu 1.362 Å'dur. Molekülün sağında bulunan ve yakınındaki karbona çift bağla bağlanan oksijenin bağ uzunluğu ise 1.211 Å'dur. Bu değerler molekül çizimi optimize edildikten sonra hesaplatılmıştır.

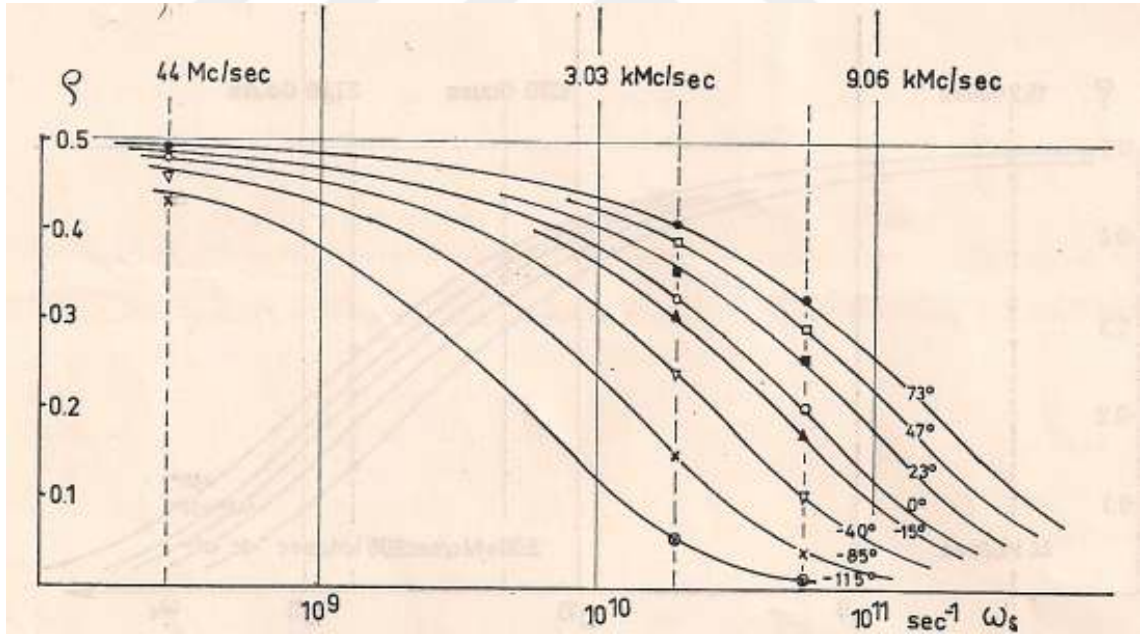
Organik radikaller ferromanyetik, antiferromanyetik ve paramanyetik davranışlar gösterebilmektedirler. Galvinoxil bu materyaller arasında en seçkin olanıdır. Manyetik alınganlığın sıcaklık bağımlılığı 85 K'nin altında (19 K) pozitif bir Weiss sabitine sahip Curie-Weiss kanununa uyar. O yüzden bu radikalın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

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

KRAMER ve arkadaşları (1965) tarafından GALV serbest kökçesinin $2.5 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu Benzen ve $0.93 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu Toluen çözgen ortamlarında üç farklı manyetik alanda, farklı sıcaklıklar için elde edilen grafikler verilmiştir (Şekil 2.13a. ve Şekil 2.13b.).



Şekil 2.13a. GALV/Benzen örneği için DNP ölçümleri sonucu elde edilen $\rho-\omega_s$ grafiği. (KRAMER ve arkadaşları 1965)



Şekil 2.13b. GALV/Toluen örneği için DNP ölçümleri sonucu elde edilen $\rho-\omega_s$ grafiği. (KRAMER ve arkadaşları 1965)

Şekil 2.13a. ve Şekil 2.13b.'den ölçekleme sonucu 1.52 mT (15.2 Gauss) ve 44 MHz ESR frekansı için elde edilen değerler Çizelge 2.4.'te (± 0.01 hassasiyetinde) verilmiştir.

Çizelge 2.4. GALV/Benzen ve GALV/Toluen örneklerinin konsantrasyon değerleri, çalışılmış sıcaklık değerleri ve elde edilen ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametreleri (KRAMER ve arkadaşları 1965).

Örnek	c (M)	t (°C)	ρ
1) GALV/Benzen	$2.5 \cdot 10^{-2}$	9	0.46
		45	0.47
		57	0.48
		69	0.49
2) GALV/Toluen	$0.93 \cdot 10^{-2}$	-85	0.43
		-40	0.46
		0	0.48
		23	0.49
		73	0.49

2.2. NMR İçin Örneklerin Hazırlanması

Serbest kökçe olarak kullanılan BDPA ile GALV'in $2.00 \cdot 10^{-2}$ M, $1.00 \cdot 10^{-2}$ M ve $0.50 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltileri hazırlandı. Bu konsantrasyon değeri için

BDPA ile hazırlanan örneklerde;

64.1 mg BDPA + 6.5 cc çözen molekülü,

31.6 mg BDPA + 6.5 cc çözen molekülü,

16.2 mg BDPA + 6.5 cc çözen molekülü,

GALV ile hazırlanan örneklerde ise;

43.8 mg GV + 6.5 cc çözen molekölü

21.3 mg GV + 6.5 cc çözen molekölü

10.3 mg GV + 6.5 cc çözen molekölü

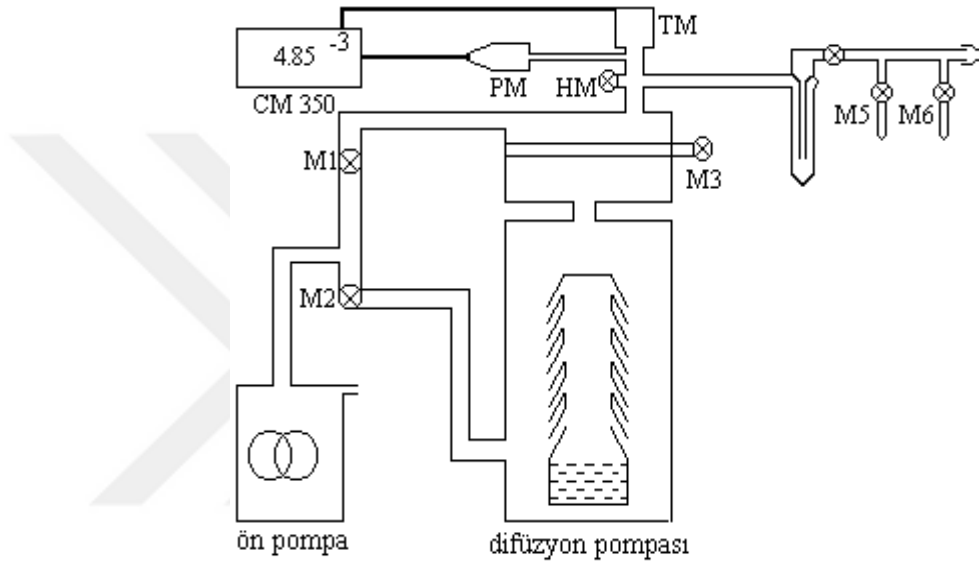
olması gerektiği hesaplandı. Her bir örneği hazırlama aşamasında; 10^{-1} mg hassasiyetine sahip elektronik terazi ile aydinger kağıdı üzerinde tartılan serbest radikal dikkatli bir şekilde özel imal edilmiş örnek tüpüne (çapı 18 mm, boğaza kadar yüksekliği 120 mm ve vakum sistemine bağlanması için bir rodaja sahip) boşaltıldı. Daha sonra çözen, üzerinde ölçeği bulunan ve ucu kılcal bir pipetle çekilerek, 6.5 cc olacak şekilde (ölçek izlenerek) örnek tüpünün içinde bulunan radikal moleküllerinin üstüne yavaşça döküldü. Elbette ki bu haliyle ortamda hava molekülleri bulunmaktadır. Grucker ve ark. (1995) normal bir deney tüpündeki örneğin en azından hava molekülleri ile etkileşme halinde olacağını ve bilhassa oksijenin varlığının büyüme faktörünü etkileyeceğini belirtmişlerdir. Hava molekülleri ile etkileşmeleri minimuma indirmek, EPR çizgisini kolay doyuma götürmek ve örneğin uzun ömürlü olmasını sağlamak için degaze işlemi yapılmalıdır (Çimenoğlu 1999). İşte bu amaçla hazırlanan her bir örnek rodajından vakum sistemine bağlanarak degaze edilmiştir (Şekil 2.14.).



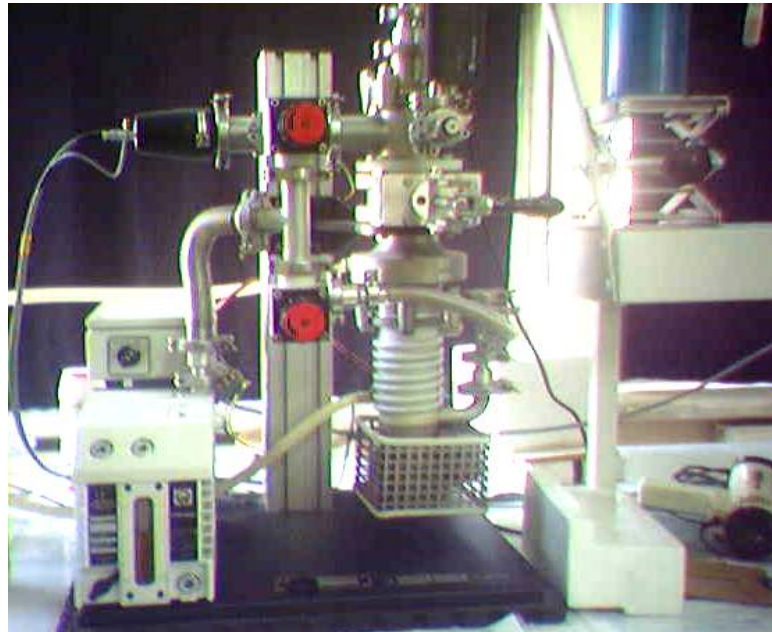
Şekil 2.14. Vakum sistemine bağlanmış iki adet örnek tüpü.

2.2.1. Vakum sistemi

Örneklerin degaze işleminin yapıldığı Leybold-Heraeus vakum sisteminin şeması Şekil 2.15.'de, resmi Şekil 2.16.'da verilmiştir. Sistemde vakum işlemi kaba ve ince olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Kaba vakum mekanik ön pompa ile sağlanır ve tüp içerisindeki havanın boşalması çevrim ile doğru orantılıdır. Bu şekilde yapılan degaze işlemi ile 10^3 mbar (10^5 Pa, 1 Atm)'dan, $4 \cdot 10^{-3}$ mbar ($4 \cdot 10^{-1}$ Pa) basınca kadar inilir. Bu değere kadar olan basınç değişimi termovac (TM) ile ölçülür.



Şekil 2.15. Vakum sistemi şeması.



Şekil 2.16 Vakum sisteminin resmi.

Daha düşük basınç değerlerine inmek için difüzyon pompası çalıştırılır. Bu pompanın altında bulunan yağ, yine altta bulunan bir ısıtıcı ile buharlaştırılır. Buharlaşarak yükselen yağ molekülleri, saçaklardan aşağı doğru düşerken beraberlerinde ortamdaki hava moleküllerini de aşağı doğru çekerek vakum yapılan ortamdaki molekül sayısında azalmaya sebep olurlar. Bu azalma basıncın 10^{-7} mbar (10^{-5} Pa)'a kadar düşmesini sağlayabilir. Bu arada, içerideki vakum seviyesini ölçmek için, penningvac (PM) ile, ortamda çok yüksek bir gerilim oluşturularak, moleküller iyonize edilir ve molekül sayısı ile orantılı bir akım oluşturulur. Hem termovac hem de penningvac, Leybold Heraues'un Combitron CM 350 elektronik ölçme cihazına bağlıdır (Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. Combitron CM 350 elektronik ölçme cihazının resmi.

2.2.2. Örnek tüplerinin degaze edilmesi

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

- 1) Örnek tüpü, aseton ya da benzeri bir çözücüde iyice yıkanmış, etüvde kurutulmuş ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yavaş yavaş soğutulmuş olmalıdır.
- 2) 10^{-1} mg'lık bir doğrulukta tartılmış radikal bir pipetle ölçülen çözücü içinde çözündürülür.
- 3) Pipetle istenildiği kadar bu çözücünden alınır ve özel imal edilmiş örnek tüpüne (çapı 18 mm, boğaza kadar yüksekliği 120 mm ve vakum sistemine bağlanması için bir rodaja sahip) boşaltılır (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. Hazırlanan çözeltinin örnek tüpüne boşaltılması.

- 4) Örnek tüpü, vakum sistemine rodajından bağlanır.
- 5) Şimdi çözelti dıştan, sıvı azot dolu Dewar kabı vasıtasıyla, dondurulur; 2 dakika içinde örnek sıvı azot sıcaklığına ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$) ulaşır.
- 6) Örnek tüpündeki havayı boşaltmak için M3 ve M2 kapatılır, M1 açılır, M5 (ikinci örnek varsa M6) açılır ve 1 dakika beklenir. M1 kapatılır, M2 ve M3 açılır, 1-2 dakika beklenir.
- 7) M5 (ikinci örnek varsa M6) kapatılır. Çözeltinin yeniden sıvı hale geçmesi için sıvı dolu Dewar kabı uzaklaştırılır. 0,5 litrelik su dolu bir beher alttan aniden örneği saracak şekilde yerleştirilir ve altına Jack sürülür. Bu sırada çözelti içinde kalmış hava kabarcıkları üstteki boşlukta toplanır (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. Dondurulan örneğin sıvı hale geçmesi.

- 8) (5), (6) ve (7) en azından üç defa tekrarlanır.
- 9) Örneği, örnek tüpünün boğazından ayırmak için, çözelti sıvı azot ortamında iken, 5 mm çaplı ince mavi hamlaç alevi ile tüpün boğazı ısıtılıp, eritilerek kesilir, kapatılır ve yavaş soğuma için isli alev ile islendirilir (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. Tüpün boğazı kesildikten sonra isli alev ile islenmesi.

- 10) Örnek sıvı azot içinde iken, tüpün alevle maruz kalan üst kısmının soğuması beklenir. Örnek oda sıcaklığında su dolu kaba konularak çözelti sıvı hale getirilir ve gerekli bilgiler üzerine etiketlenir. Şimdi örnek, DNP deneyleri için hazırdır.

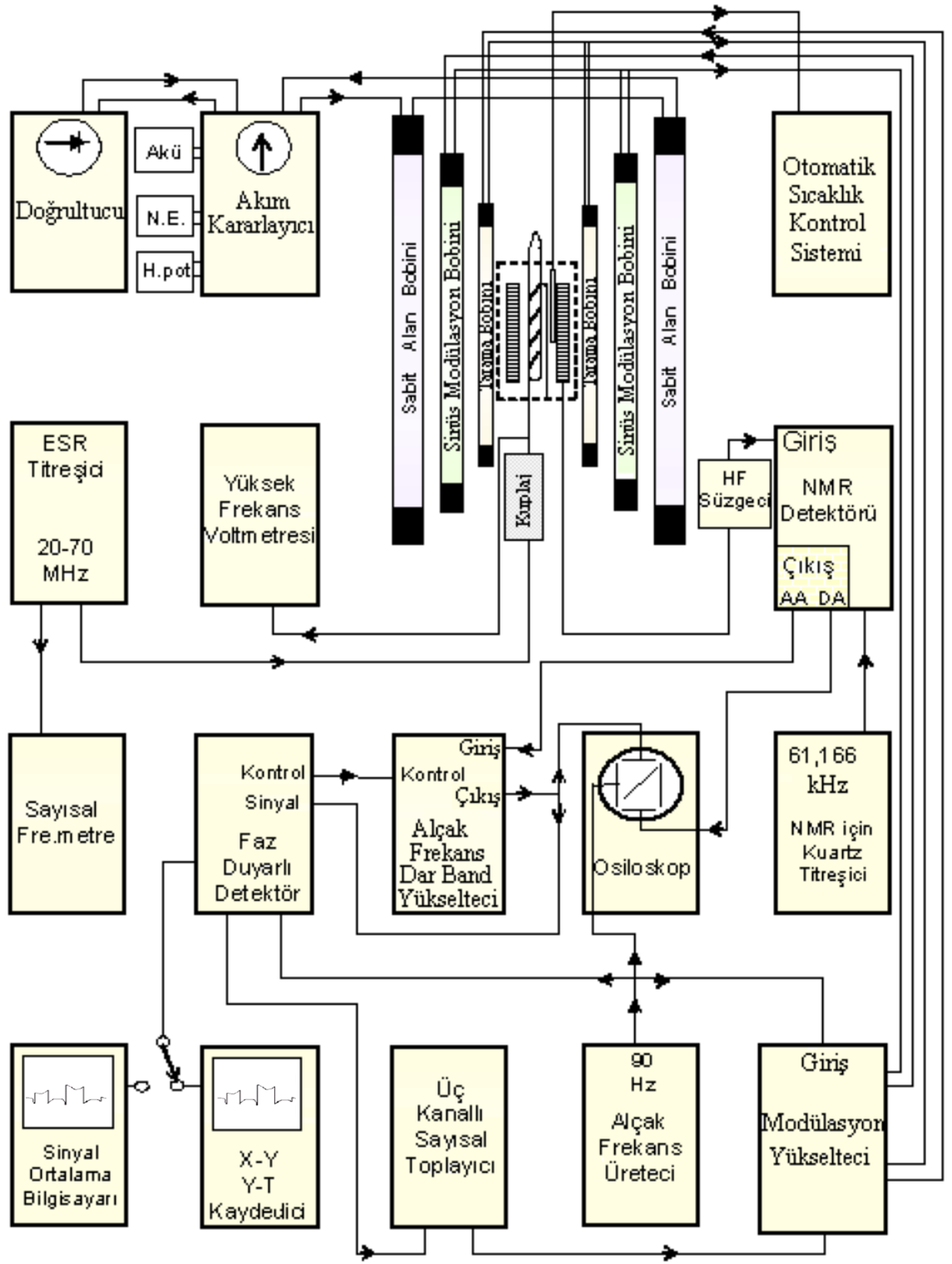
Bu süreç uygulanarak yapılan bu çalışmada, kullanılan hidrokarbon çözügenlerin donma noktaları dikkate alınmıştır. Hazırlanan çözeltilerin degaze edilmesi işleminde 10^{-3} Pa mertebesinde çalışılmıştır ve inilebilen en düşük basınç değeri 2.9×10^{-4} Pa'dır (Şekil 2.17.).

2.3. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi

Bu çalışma kullanılan spektrometre, sürekli dalga zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresidir. Proton rezonansı için 61,166 kHz' lik bir NMR frekansı ve 43.2 MHz' lik bir ESR frekansı ile 1.437 mT sabit manyetik alan değerine sahiptir. Sabit frekans için sürekli dalga tekniği ile çalışan spektrometrede sabit çekirdek rezonans

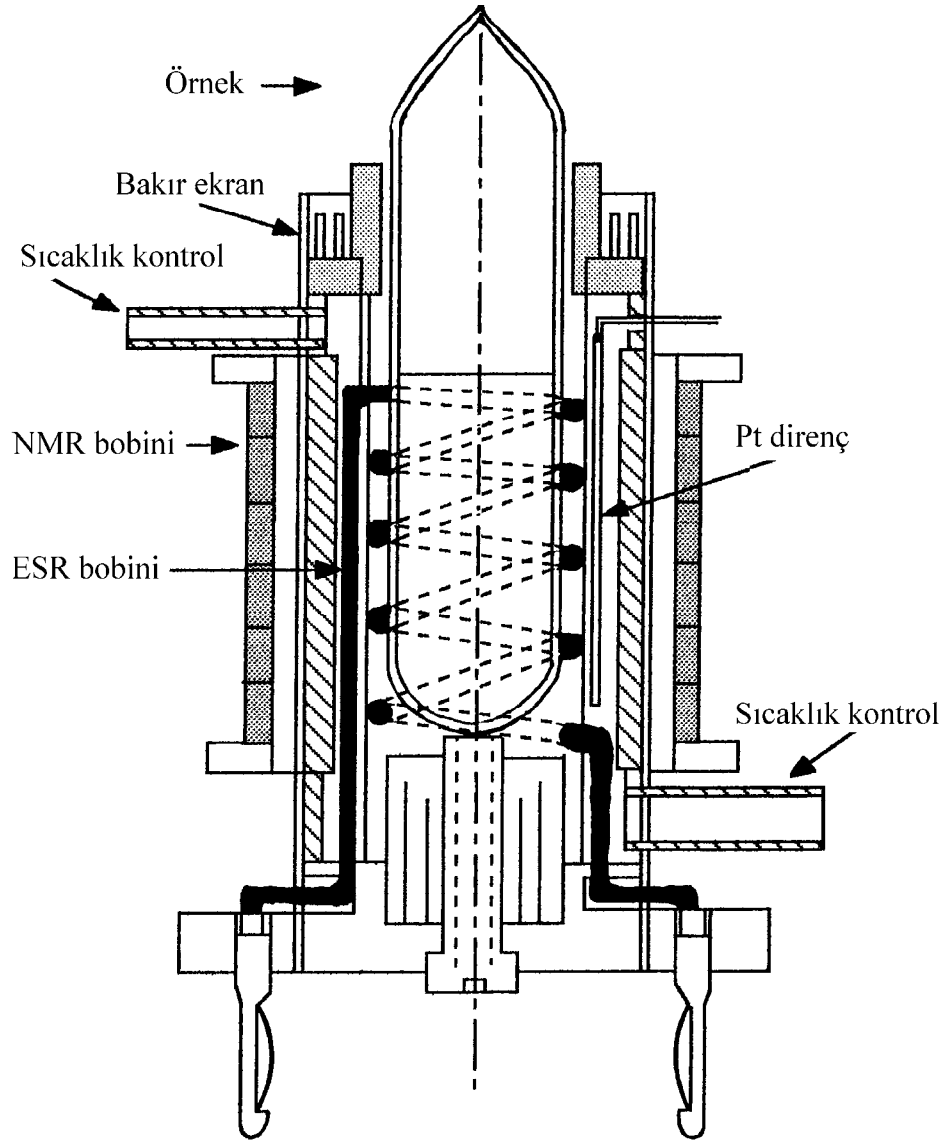
frekansı yaklaşık 61.166 kHz olduğuna göre, bu frekansa karşılık gelecek sabit manyetik alanı ($H_0 \cong 1.437$ mT) üretmek için akım kararlayıcı üniteden verilecek olan sabit akım değerinin $I_0 \cong 2.01878$ A DC olması gerektiği belirlendi. Spektrometre, Yalçiner (1970) tarafından bildirildiğine göre Parikh ve Müller-Warmuth tarafından yapıldı ve daha sonra Haupth ve Müller-Warmuth tarafından geliştirildi. Bu çalışmada kullanılan spektrometre yeni bir anlayışla, günümüzün toplu devre tekniğine uygun olarak, Yalçiner ve grubu tarafından kurgulanmıştır (Akay ve Yalçiner 1995). Spektrometrenin blok diyagramı Şekil 2.21.'de görülmektedir.

Spektrometrede, H_0 sabit manyetik alanı yarıçapı 40 cm, direnci soğuk iken 13.1 Ω , ısı dengede 13.8 Ω olan Helmholtz bobin takımı yardımıyla oluşturulmaktadır. Her bir bobin, 2 mm çaplı bakır telden 300 sarımlıdır. Daha içte; bir sinüs modülasyon aleti ile beslenen, yarıçapı 30 cm, direnci 30.1 Ω olan ve her bir bobini 1 mm çaplı bakır telden 321 sarımlı, ikinci bir Helmholtz bobin takımı, alternatif akım uygulanmasıyla manyetik alan modülasyonunu mümkün kılar. En içte ise; 19 cm yarıçaplı, direnci 79.4 Ω olan, her bir bobini 0.5 mm çaplı 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 zamansal stabilitesi çok önemlidir.



Şekil 2.21. Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi.

Bobin takımlarının merkezlerinden geçen eksenin ortasında, sabit manyetik alana dik konumda, emaye kaplı bakır telden (30x0.05) yapılmış, uzunluğu 40 mm, sarım sayısı 6x100, indüktansı 15 mH ve direnci 43 Ω olan ve 61.166 kHz'lik kuartz titreşici ile beslenen NMR bobini bulunur (Şekil 2.22.). Bu sistem çekirdek enerji düzeyleri arasındaki geçişi sağlar.



Şekil 2.22. Örneğin konulduğu bobin sistemi.

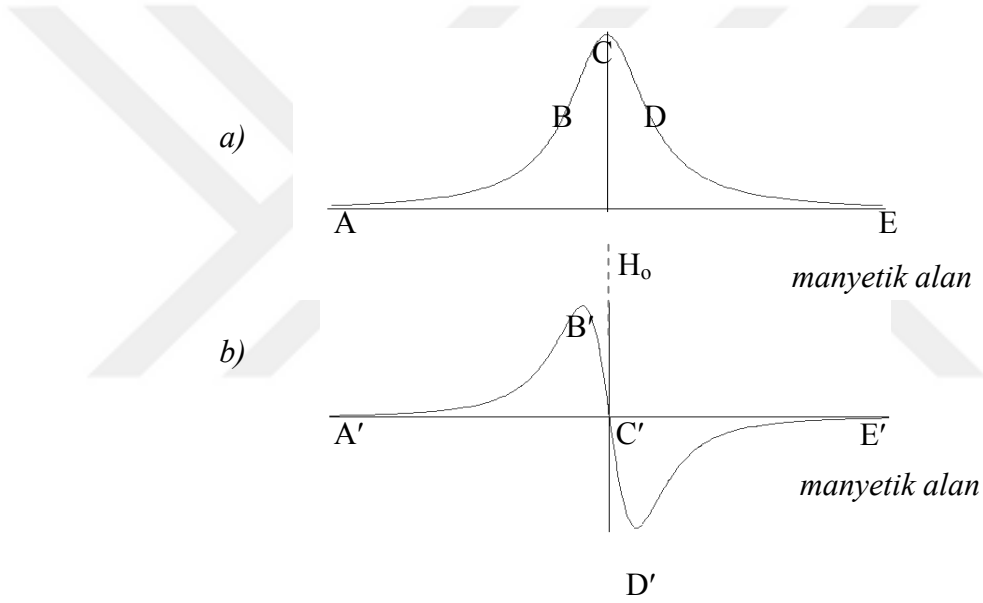
KAYNAK: Yalçın, A. 1970. Doktora tezi. s.22.

Bu bobinin iç kısmında, örnek tüpünü saran ESR bobini bulunmaktadır. 2 mm çaplı, gümüş kaplı Cu telden yapılmış olan bobinin uzunluğu 40 mm, iç çapı 18.2 mm, sarım sayısı 4.5 ve indüktansı $\sim 0.43 \mu\text{H}$ olup, ESR titreşici ile beslenir ve elektron spinlerinin enerji düzeylerini doyuma götürmek amacıyla kullanılır. NMR ve ESR bobinleri arasında, üzerinde RF alanının geçişine izin veren yarıklar bulunan bakır ekran bulunur. Bobinleri taşıyan gövde otomatik sıcaklık kontrolünü mümkün kılar ve bunun için duyar bir platin direnç (Fühler) taşır. En ortada ise, içinde yaklaşık 6.5 cm^3 çözelti bulunan 18 mm çapında özel camdan (jena ya da pyrex) yapılmış örnek tüpü bulunur. ESR titreşici 300 V etkin değere kadar yüksek frekans gerilimi verir ve 20-70 MHz arasında çalışabilmektedir.

Eğer bir rezonans meydana gelmiş ise sinyal bir yüksek frekans (HF) süzgeç devresi üzerinden NMR detektörüne verilir. Detektör, hem alıcı ve hem de verici olarak kullanılan, NMR bobinindeki mikrovolt mertebesindeki değişimleri algılayabilmektedir. Bunun için Q-metre deteksiyonu yapılmakta ve LC rezonans devresi, 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 bantlardan ayrılması sağlanır ($T_m \ll T_1, T_2$) (Müller-Warmuth ve ark. 1968). 90 Hz sinyalinin genliği ve fazı Lorentz şekilli rezonans sinyalinin eğimi ile orantılıdır. 90 Hz sinyali taşıyıcı sinyali (61.166 kHz) modüle eder. Taşıyıcı sinyal yükseltilir, yüksek frekans süzülür ve 90 Hz sinyali NMR detektörünün AA çıkışından alçak frekans dar band yükselteciye verilir. NMR detektörünün DA çıkışından ise 90 Hz'lik sinyalin zarfı alınır.

Alçak frekans dar band yükselteciye 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 olasıdır (0° - 360°). Sinyal faz kaydırıcısının çıkışından faz duyarlı detektöre verilir.

Faz duyarlı detektörde 90 Hz'lik bir sinüzoidal işaret referans sinyali olarak kullanılır. Detektör, giriş ve referans sinyalleri aynı fazda iseler pozitif bir DA çıkışa, 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 2.23.). Şekil 2.23a.'daki rezonans eğrisinde A, B, C, D ve E ile etiketlenen noktaların türevi alındığında sırasıyla Şekil 2.23b.'deki A' (eğimi sıfır), B' (pozitif maksimum eğim), C' (eğimi sıfır), D' (negatif maksimum eğim) ve E' (eğimi sıfır) noktalarına karşılık gelmektedir. İyi bir sinyal/gürültü (S/N) oranı elde etmek için detektör çıkışındaki RC süzgecin zaman sabitinin yeterince uzun olması gereklidir (Horowitz ve Hill 1980).



Şekil 2.23. a) Rezonans eğrisi (v modu), b) Rezonans eğrisinin türevi.

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

2.4. Spektrometrenin Ölçümlere Hazırlanması

2.4.1. Homojen manyetik alan elde edilmesi

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

Spektrometrede alan homojenliğine bakılması için aşağıdaki yol takip edilmelidir:

- 1) Kuvvetli sinyal veren 10^{-2} M konsantrasyonlu BDPA/Toluen gibi bir örnek bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Kuartz titreşicide; μA -metre yaklaşık 2 veya 5 civarında gösterecek şekilde ince ayar yapılır (Düşük genlikli ω_1).
- 3) NMR detektöründe; kaba yükselteç kademe-10 da iken, ince ayar potansiyometresi ile Q-metre'de (son rezonansa bakmak koşulu ile) 35 μA civarında rezonans bulunur.
- 4) NMR detektörünün DA çıkışı, storage moddaki osiloskobun Y girişine (CH-2) bağlanır.
- 5) Osiloskop ayarları şu şekildedir:
 CH-2 \Rightarrow 20 mV/div, DA modda çalışma
 Time/div \Rightarrow 0.1 s, CH-2 pozisyon düğmesi ortaya alınır.

- 6) NMR detektörünün AA çıkışından alçak frekans dar band yükseltecine olan bağlantı kaldırılır. Sinüs modülasyon genliği sıfırlanır. Gecikme 1/2, tarama süresi kademe-1 (3.4 s), testere dişli tarama genliği kademe-1 (tarama süresince kademe-5'ten kademe-1'e kadar azaltılır).
- 7) NMR detektörünün DA seviye düğmesi ile sinyal osiloskop ekranında tutulmaya çalışılır.
- 8) ESR titreşici açılır ve osiloskop ekranında wiggle sinyali gözlenir.
- 9) En uygun görüntü elde edilinceye kadar kum havuzundaki mıknatıs yavaşça hareket ettirilir.
- 10) NMR detektörünün rezonansı ara sıra kontrol edilir.
- 11) Wiggle sinyali ekranda görülecek şekilde, ana manyetik alan, akım kararlayıcı ünitedeki ince helipot ile kontrol edilir.

2.4.2. Faz kontrolü

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

- 1) BDPA/Toluen örnek tüpü, bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) NMR detektöründe Q-metrenin AA çıkışı, storage moddaki osiloskobun Y girişine (CH-2) bağlanır.
- 3) Akım kararlayıcı üniteye helipot yardımıyla sinyal bölgesinde merkezi banda karşılık gelen akım değeri - sayısal ampermetre gözlenerek - ayarlanır.
- 4) Evre test modunda, ön faz ayarı (0 ya da π) yapılarak sinyal moduna geçilir.
- 5) ESR titreşici açılır ve $V_{\text{eff}} = 100$ V uygulanır.
- 6) Alçak frekans dar band yükseltecinin ön yükselteç düğmesi 2 ya da 3 kademesine getirilir.
- 7) Osiloskopta; alçak frekans (90 Hz) üreticinin çıkışı X (CH-1) girişine, alçak frekans dar band yükseltecinin çıkışı Y (CH-2) girişine bağlanır ve faz moduna geçilir.

- 8) Tarama genliği 5 veya 6 kademesine, testere dişli tarama süresi 27 s'ye getirilir ve Q-metre rezonans ayarı gerçekleştirildikten sonra manyetik alan taramasına başlanır.
- 9) Osiloskop ekranından faz takip edilir, merkezi banda yaklaşıldığında, çok daha uzun bir tarama süresine gidilerek, faz düğmesi yardımıyla merkezi bandın tepelerinden birinde sinyal pozitif (ya da negatif) eğimli bir doğru haline getirilir (faz 0 ya da π).

2.5. Sinyal Alma Tekniği

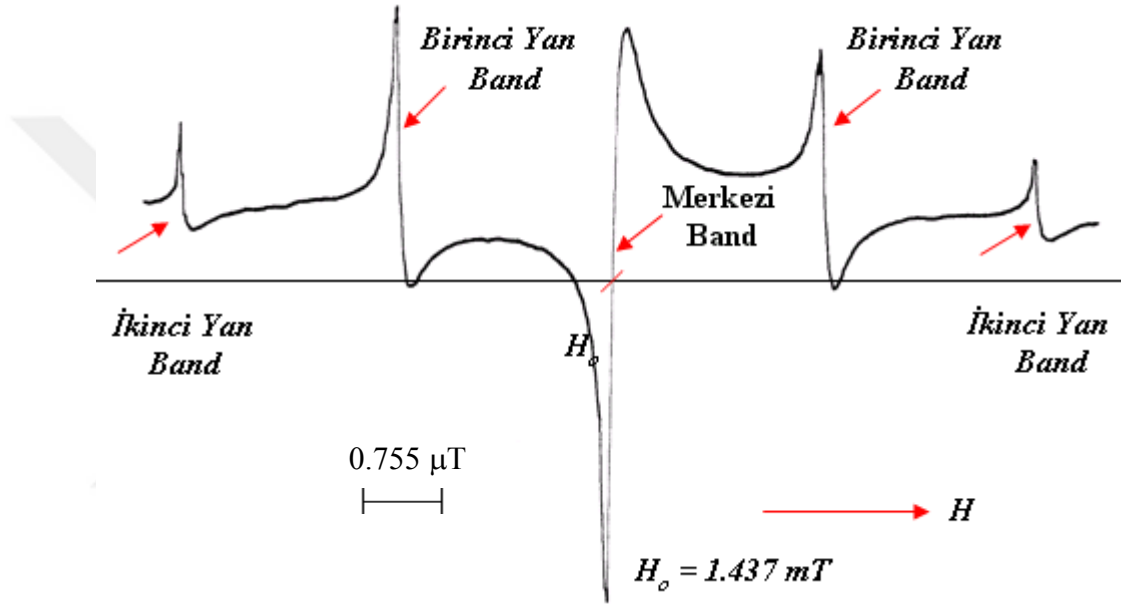
2.5.1. Çift rezonans NMR sinyalinin (P_z) izdirilmesi

ESR de uyarıldığında büyütölmüş NMR sinyalinin çizdirilmesi aşağdaki gibidir:

- 1) Örneğ tüp bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Kuartz titreşicide μA -metre 20 gösterecek şekilde ince ayar yapılır.
- 3) NMR detektöründe; kaba yükselteç kademe-4'te iken ince ayar potansiyometresi ile Q-metre'de (son rezonansa bakmak koşulu ile) 35 μA civarında rezonans bulunur. ıkış; eğer kuvvetli bir sinyal bekleniyor ise 1/100, aksi taktirde 1/1 konumuna getirilmelidir.
- 4) Modölasyon yükseltecinde; sinüs genliği, ampermetre yaklaşık 1.50 mA değerini gösterecek şekilde ayarlanır.
- 5) Delay düğmesi 1/16 pozisyonuna, tarama genliği 3 ya da 4 kademesine getirilir. Testere dişli tarama süresi sinyalin tarama bölgesinde olup olmadığına bakmak için önce 27 s değerine, kaydediciye sinyal çizdirilirken 531 s ya da 819 s değerine ayarlanır.
- 6) Alçak frekans dar band yükseltecinde; ön yükselteç kademesi, optimum bir sinyal çizimi elde edecek şekilde, uygun bir kazanç değerine ayarlanmalıdır.
- 7) ESR titreşici uygun frekans değerine getirilerek, $V_{\text{eff}} = 80-100 \text{ V}$ olacak şekilde ayarlanır.
- 8) Kaydedicide; tarama süresine uygun olarak, çizim süresi ve kazanç ayarları yapılır.

- 9) Tüm bu işlemler yapıldıktan sonra, aynı anda, tarama düğmesi ve kaydedici ON konumuna getirilerek sinyal çizdirilmeye başlanır.
- 10) Tarama ve sinyal çizimi gerçekleştirilirken, spektrometre bileşenlerine ait olan tüm göstergeler dikkatle takip edilmelidir.

Şekil 2.24.'de spektrometreden BDPA/o-Ksilen örneği için elde edilen P_z sinyali görülmektedir.

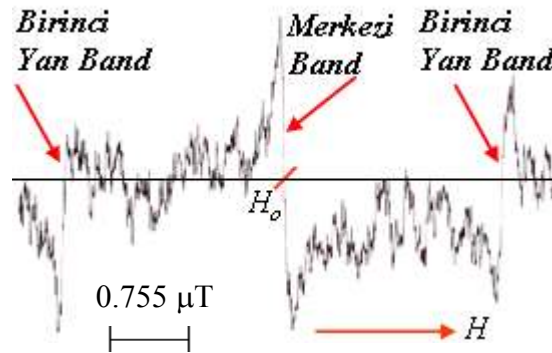


Şekil 2.24. Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_z sinyali (Örnek:BDPA/o-Ksilen $1.99 \times 10^{-2} M$, ön yükselteç:1/100, kademe-3, tarama gen. kademe: 6, sinüs mod. genl.: 1.50 mA, Q-metre: kademe-5/35, kuartz titr.: kademe-4/20 μA , delay: 1/16, faz duy. det.: $\tau=5,64 s$, tarama sür.: 800 s, ESR titr.: $\nu_S=43.2 MHz / V_{eff}= 100 V$, kaydedici: Y: 1V/cm, $T= 50 s/cm$).

2.5.2. Saf NMR Sinyalinin (P_0) Çizdirilmesi

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

Şekil 2.25.'de spektrometreden alınan bir P_0 sinyali görülmektedir.



Şekil 2.25. Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_0 sinyali (Örnek:BDPA/Toluen- $9.05 \times 10^{-3} M$, ön yükselteç: 1/1, kademe-5, tarama gen. kademe: 4, sinüs mod. genl.: 1.49 mA, Q-metre: kademe-4/35, kuartz titr.: kademe-4/20 μA , delay: 1/16, faz duy. det.: $\tau=5,64$ s, tarama sür.: 800 s, kaydedici: Y: 1V/cm, T= 50 s/cm).

2.6. Otomatik Sıcaklık Kontrol Sistemi

Bu çalışmada sıcaklığa bağlı DNP deneyleri hedeflenmiştir. Bu nedenle otomatik sıcaklık kontrol sistemi çok önemli bir rol oynamıştır. Öncelikle sistemin hassasiyeti ve ölçümlere hazırlanması ile ilgili olarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan kalibrasyon çalışmalarında örneğin istenilen sıcaklığı alma süresinin 40 dakika olduğu görülmüştür. Yani örnek yerleştirildikten 40 dakika sonra ölçümlere başlanmıştır. Sıcaklıktaki hata payı ± 2 $^{\circ}\text{C}$ 'dir.

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

2.7. NMR Duyarlılığı Hesabı

Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde gözlenebilir bir saf NMR sinyali için çözen ortamda cm^3 'teki proton sayısı (NMR duyarlılığı) önemlidir. Bu nedenle Çizelge 2.3.'teki hidrokarbonlu çözenlerin NMR duyarlılığı hesapları yapılarak tabloya ilave edilmiştir. Bu hesabın nasıl yapıldığına ilişkin olarak, aşağıda o-Ksilen için NMR duyarlılığı hesabı verilmiştir:

o-Ksilen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ için,

Molekül Ağırlığı	$M = 1106.17 \text{ g.mol}^{-1}$
Yoğunluğu	$d = 0.88 \text{ g.cm}^{-3}$
Mol hacmi	$V_{\text{mol}} = M/d = 1.2 \times 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Çözgendeki proton sayısı (hidrojen çekirdeği sayısı)=10 spin.molekül⁻¹ ve bir protonun NMR duyarlılığı 1 olduğundan 1 cm^3 'teki molekül sayısı;

$$6.023 \times 10^{23} \text{ molekül.mol}^{-1} / 1.2 \times 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 5.0 \times 10^{21} \text{ molekül.cm}^{-3} \text{ olur.}$$

Buradan o-ksilenin NMR duyarlılığı;

$$\begin{aligned} (\text{NMR duyarlılığı})_{\text{o-ksilen}} &= 10 \text{ spin.molekül}^{-1} \times 5.0 \times 10^{21} \text{ molekül.cm}^{-3} \\ &= 5.0 \times 10^{22} \text{ spin.cm}^{-3} \end{aligned}$$

olarak elde edilir.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

3.1. DNP Parametrelerinin Hesabı

DNP'de, Denklem (1.73) ile verilen hareket denklemini kararlı halde, yani $dP_z/dt=0$ için,

$$\frac{P_z - P_0}{P_0} = -\rho f \frac{\Pi_0 - \Pi_z}{\Pi_0} \cdot \frac{\Pi_0}{P_0} \quad (3.1)$$

yazılabilir. Burada,

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

doyma faktörüdür ve genel olarak şu eşitlik geçerlidir:

$$s = aH_{1e}^2 / (1 + aH_{1e}^2) \quad (3.2)$$

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

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

olduğundan, büyüme faktörü A ,

$$A = \frac{P_z - P_0}{P_0} = -\rho f s \left| \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right| \quad (3.3)$$

olarak yazılır. Doyma şartının sağlandığı durumda,

$$\left(\frac{P_z - P_0}{P_0} \right)_{s \rightarrow 1}^{-1} = - \left(\rho f \left| \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right| \right)^{-1} = A_{\infty}^{-1} \quad (3.4)$$

dir. Bu durum ise deneysel olarak ESR gücünün limitte sonsuza gitmesi ile sağlanır (yani $V_{\text{eff}}^2 \rightarrow \infty$).

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

$$f^{-1} = \frac{T_1^{-1}}{T_1'^{-1}} = \frac{T_1'^{-1} + T_1''^{-1}}{T_1'^{-1}} = 1 + \frac{T_{10}^{-1}}{T_1'^{-1}} \quad (3.5)$$

yazılabilir. Burada $T_1'^{-1}$ ($T_1'^{-1} = w_0 + 2w_1' + w_2$) çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma hızı ve $T_1''^{-1}$ ($T_1''^{-1} = T_{10}^{-1} = 2w_1''$) başka mekanizmalar nedeniyle durulma hızı olup, serbest kökçelerin çözeltilerinde T_{10}^{-1} saf çözgenin çekirdek spin-örgü durulma hızıdır.

Saf çözgenin durulma hızı T_{10}^{-1} konsantrasyondan bağımsız iken, çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma hızı $T_1'^{-1}$ konsantrasyon ile orantılıdır (Hausser ve Stehlik 1968). Buna göre (3.4),

$$A_{\infty}^{-1} = \left(1 + \frac{T_{10}^{-1}}{kc} \right) \left(-\rho \left| \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right| \right)^{-1} \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada k , bir orantı sabitidir. Kaçak faktörü f , çözeltilinin spin-örgü durulma zamanı T_1' 'i ve saf çözgenin spin-örgü durulma zamanı T_{10} 'ı ölçerek, (3.5) bağıntısı yardımı ile belirlenir. Ya da farklı serbest radikal konsantrasyonları hazırlayarak ve konsantrasyonun tersi c^{-1} 'e göre A_{∞}^{-1} 'in bir çizimini yaparak, sonsuz konsantrasyona ekstrapolasyon yapmak suretiyle $f=1$ yapılır. Bu çalışmada kullanılan ikinci durum, yalnızca üzerinde çalışılan çekirdek spini serbest radikale ait değilse uygulanabilir (moleküller arası etkileşme). Aşırı elektron spin konsantrasyonu durumunda

$$\left(A_{\infty}^{-1}\right)_{\substack{c \rightarrow \infty \\ f \rightarrow 1}} = \left(-\rho \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_1} \right| \right)^{-1} = U_{\infty}^{-1} \quad (3.7)$$

dir.

Burada U_{∞}^{-1} , en büyük büyüme faktörünün tersidir. Proton için $|\gamma_s/\gamma_1|=658$ olduğundan,

$$\rho = -\frac{U_{\infty}}{658} \quad (3.8)$$

ifadesi yardımıyla çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ belirlenebilir.

Kaçak faktörü f , $f=A_{\infty}/U_{\infty}$ ifadesinden hesaplanabilir. Doyma faktörü s ise, $s=A_{\text{son}}/A_{\infty}$ ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Burada A_{son} , ilgili örneğin doyma deneyinde, deneysel olarak ulaşılabilen en büyük ESR gücü için elde edilen büyüme faktörüdür.

Eğer saf çözgenin T_{10}^{-1} çekirdek durulma hızı biliniyorsa, T_1^{-1} daha önce elde edilmiş olan kaçak faktörü kullanılarak (3.5) ifadesinden hesaplanabilir.

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

$$T_1'^{-1} \cong 2w_1' = T_1^{-1} - T_{10}^{-1} \quad (3.9)$$

yazılabilir (Poindexter 1972). Buradan örnek için T_1^{-1} çekirdek durulma hızı elde edilebilir.

DNP ile sıcaklığa bağlı çalışmalar hazırlanan örneklerin en büyük konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Tek konsantrasyonla U_{∞} elde edilemez. Dolayısıyla sıcaklık çalışmalarında doyma şartının sağlandığı durumda, f bilindiğinden ρ için

$$\rho = - \frac{A_{\infty}}{f \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right|} \quad (3.10)$$

elde edilir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun elde edilmesi için kaçak faktörü f ' in her bir örnek için oda sıcaklığındaki değeri alınmıştır. Çünkü çalışılan sıcaklıklar oda sıcaklığına yakındır. Bu çalışma ^1H çekirdeği ile gerçekleştirildi ve ^1H için $|\gamma_s/\gamma_I| = 658$ olduğundan,

$$\rho = - \frac{A_{\infty}}{f \cdot 658} \quad (3.11)$$

ifadesi yardımıyla ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi bulunabilir.

3.2. EPR Spektrumları

DNP'de doyma deneylerinin hangi frekans veya frekanslarda gerçekleştirileceğinin belirlenmesi için ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörlerinin elde edilmesi gereklidir. Bu amaçla; bu çalışmada BDPA radikalinin o-ksilen çözügen ortamındaki $0.50 \cdot 10^{-2}$ M, $0.98 \cdot 10^{-2}$ M ve $1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde ayrıca m-ksilen çözügen ortamında $1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu ve klorobenzen çözügen ortamında $1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde oda sıcaklığında ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edilmiştir. GALV radikalinin ise o-ksilen çözügen ortamında $1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu ve klorobenzen çözügen ortamında $1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde oda sıcaklığında ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edilmiştir.

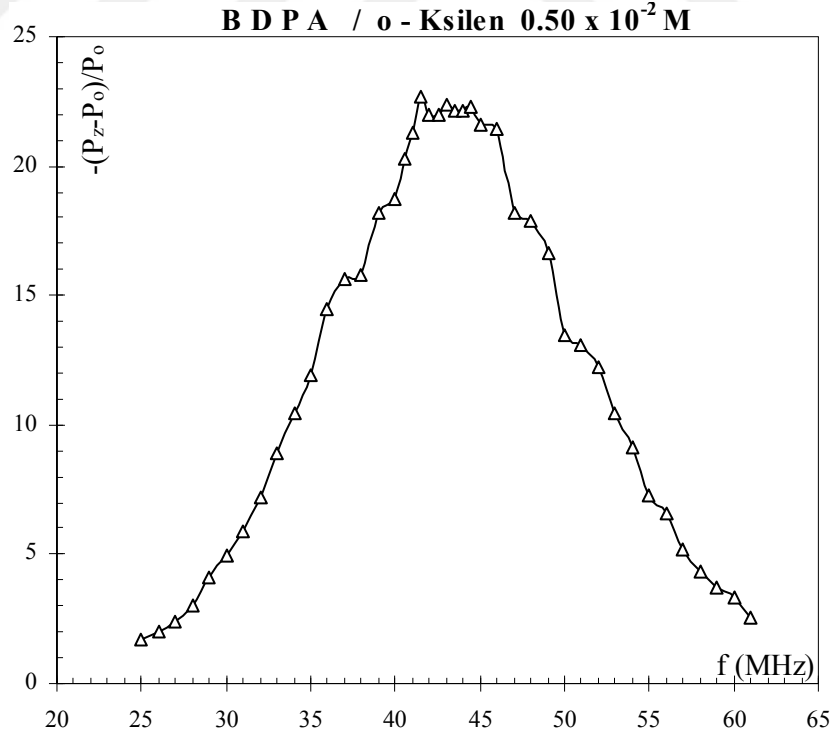
Bu aşamada; başlangıçta dört P_0 sinyali alınmıştır. P_z sinyalleri ise, Rohde&Schwarz sml 01 sinyal jeneratörü (9 kHz-1.1 GHz) ve P/N LA-50 HF yükseltici kullanılarak önce 45 MHz'ten aşağı ve daha sonra 45 MHz'ten yukarı frekanslar yaklaşık 1 MHz aralıkla (40-47 MHz arası 0.5 MHz aralıkla) taranarak, genelde 25-61 MHz aralığında alınmıştır. Bu sinyallerin elde edilmesi sırasında doyma

durumundan uzak kalmak için ESR voltajının ESR frekansına oranı yani V_{eff} (V)/f (MHz) oranı tüm frekans aralığında 1/2 olarak kalması sağlanmıştır. Bunun sebebi doyma durumunda enerji seviyeleri arasındaki nüfus farkı sıfır olur, yani düzey nüfusları eşittir. Böyle bir durumda rezonans gözlenmez (Yalçın 1978).

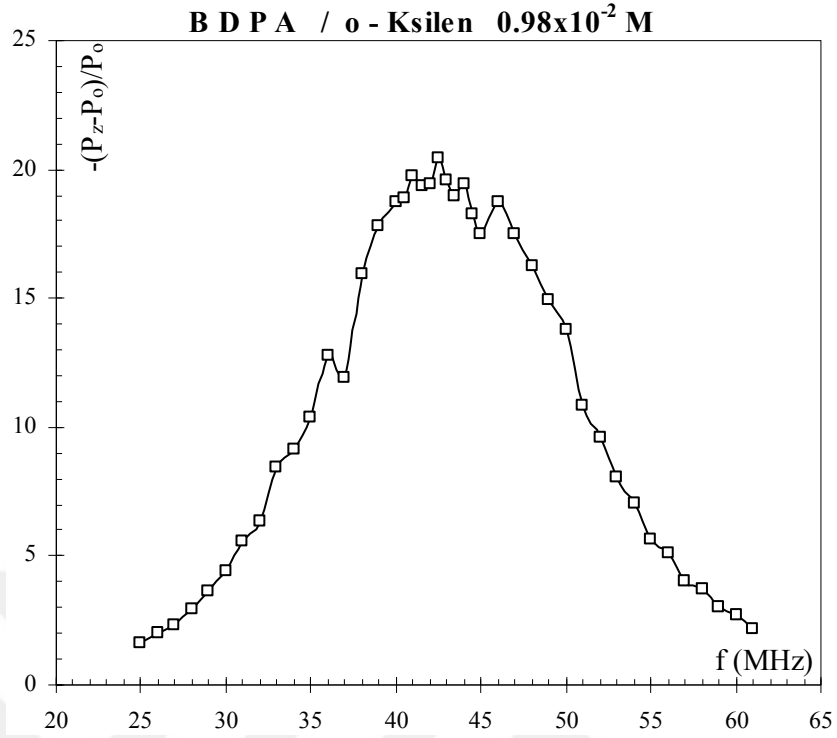
Sonunda dört P_0 sinyali daha çizilmiş ve hesaplamalarda başta ve sonda elde edilen P_0 sinyal büyüklüklerinin ortalaması kullanılmıştır. Deneyle sırasında, 20-55 MHz ve 55-80 MHz frekans bölgesi, iki adet kuplaj kutusu kullanılmıştır. Kuplaj kutusu değişikliğinde üç frekans değeri için iki kuplaj kutusuyla da ölçüm yapılarak bu geçişten dolayı bir katsayı gelip gelmediğine hassasiyetle bakılmıştır.

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

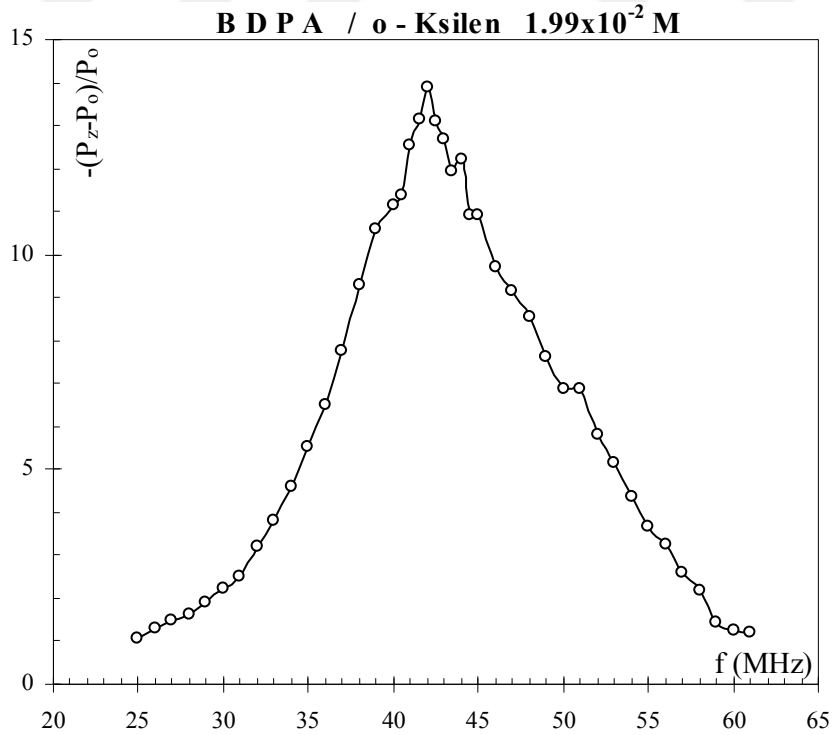
Elde edilen grafikler Şekil 3.1. ile Şekil 3.8. arasında verilmiştir.



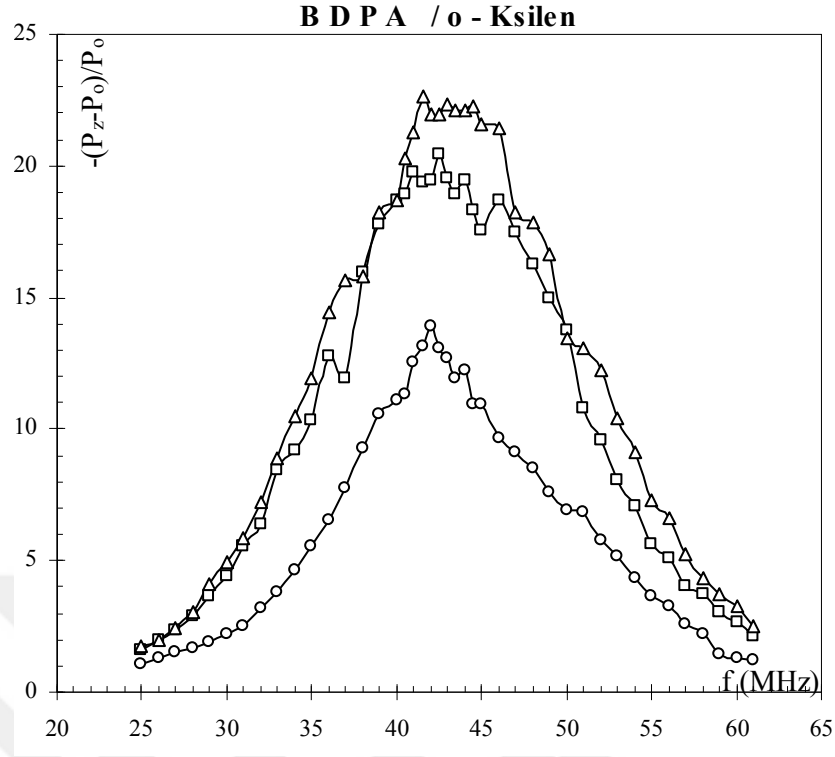
Şekil 3.1. BDPA/ o-ksilen çözgen ortamında $0.50 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu örnek için $t=25^\circ C$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



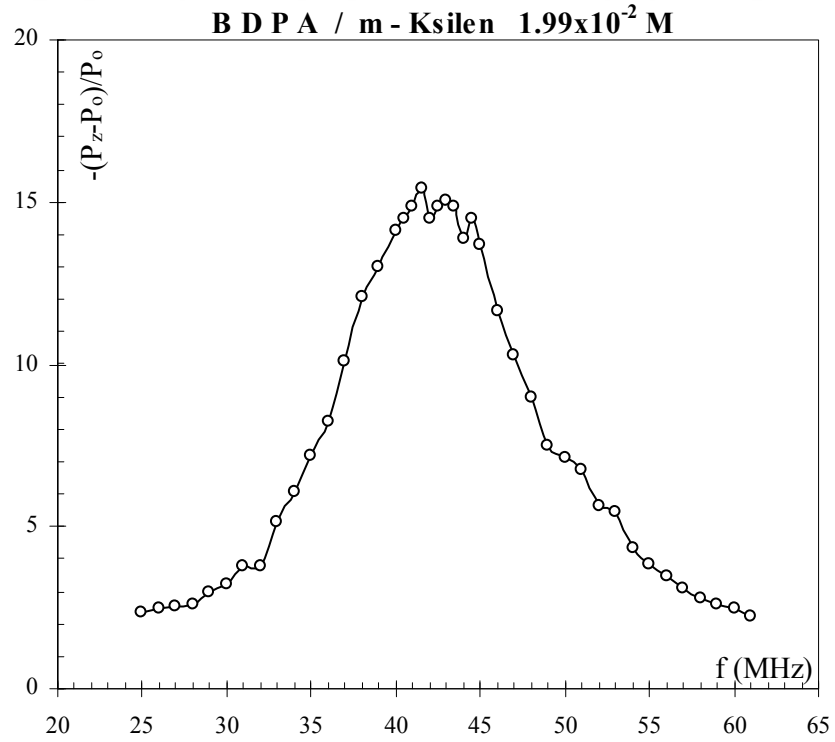
Şekil 3.2. BDPA/ o-ksilen çözgen ortamında $0.98 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu örnek için $t=25^{\circ}C$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



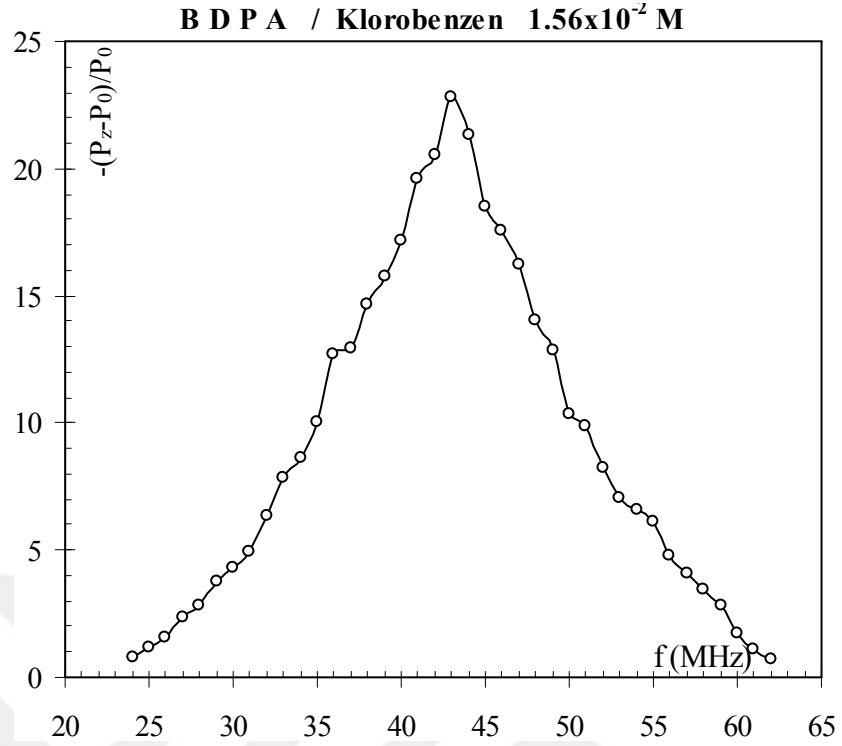
Şekil 3.3. BDPA/ o-ksilen çözgen ortamında $1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu örnek için $t=25^{\circ}C$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



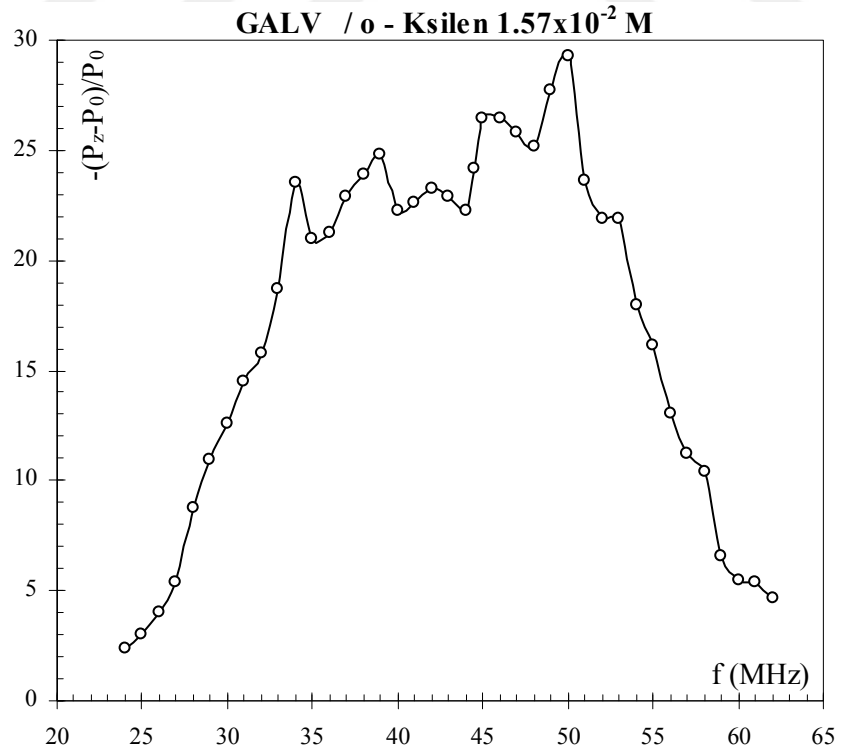
Şekil 3.4. BDPA/ o-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.50 \cdot 10^{-2} M$, $\square 0.98 \cdot 10^{-2} M$, $\circ 1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu örnekler için $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğriler, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



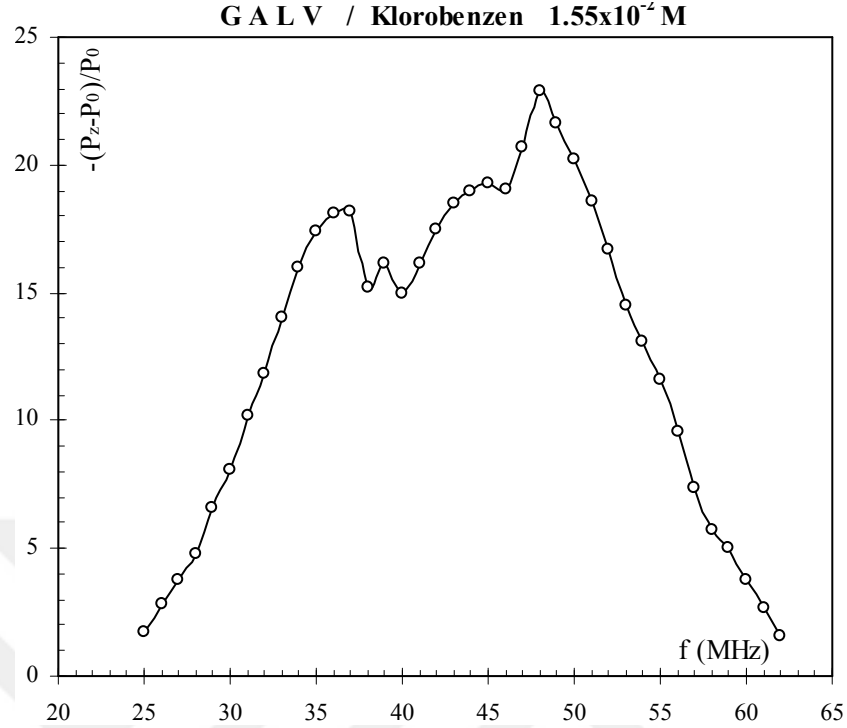
Şekil 3.5. BDPA/ m-ksilen çözgen ortamında $1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu örnek için $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



Şekil 3.6. BDPA/ klorobenzen çözgen ortamında $1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu örnek için $t=25$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



Şekil 3.7. GALV/ o-ksilen çözgen ortamında $1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu örnek için $t=25$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



Şekil 3.8. GALV /klorobenzen çözgen ortamında $1.55 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu örnek için $t=25 \text{ }^{\circ}C$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.

Bir manyetik alandaki EPR spektrumunu elde etmek, bulunacak olan DNP parametreleri için gerekli ve önemlidir. Bir EPR spektrumundaki ayırık pikler ayrı ayrı doyuma götürülmelidir. Bu çalışmada elde edilen EPR spektrumlarının her biri, çeşitli Lorentzianların bir birleştirimi olan tek çizgili Gaussian formundadır. Spektrumların tepe bölgeleri geniştir. BDPA/o-ksilen örneğinin farklı konsantrasyonlarındaki EPR spektrumlarının maksimumları 43.2 MHz civarındadır. Bu maksimumların ortalaması alınarak doyma deneyleri için çalışılacak frekans belirlendi. Ayrıca BDPA/m-ksilen ve BDPA/klorobenzen EPR spektrumlarının maksimumları bu frekansa yakındır. Dolayısıyla BDPA serisi doyma deneyleri tepe bölgesinde kalan 43.2 MHz 'lik tek bir ESR frekansında gerçekleştirilmiştir.

GALV ile yapılan deneysel çalışma sonucu elde edilen EPR spektrumunun verildiği Şekil 3.7. ve Şekil 3.8.'den görüldüğü gibi eğriler geniş bir tepe bölgesine sahiptir ve GALV radikali etkisi nedeniyle de BDPA'da görülmeyen ESR aşırı ince yapı görülmektedir. Buna karşın GALV serisi ile yapılan DNP doyma deneyleri de 43.2 MHz'te gerçekleştirilmiştir.

3.3. A_∞ Parametrelerinin Elde Edilmesi

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

Eşitlik (3.2)'den $s^{-1} = 1 + a^{-1}H_{1e}^{-2}$ yazılabilir. H_{1e}^{-2} yani W^{-1} ya da $V_{\text{eff}}^{-2} \rightarrow 0$ 'a

giderse $s^{-1} \rightarrow 1$ yani $s \rightarrow 1$ 'e gider. Eşitlik (3.3)'ten $s^{-1} = \left(\frac{P_z - P_0}{P_0} \right)^{-1} \frac{1}{-\rho f \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right|}$ yazılabilir.

Böylece (3.4)'e göre A_∞^{-1} değerleri, deneysel olarak elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının $V_{\text{eff}}^{-2}=0$ doğrusu ile kesişme noktalarına karşılıktır. ESR gücü sonsuza veya V_{eff}^{-2} , sıfır (0)'a götürüldüğünde, yani tam doyma durumunda, $\Pi_z = 0$ olacaktır ve böylece doyma faktörü s , bir (1)'e gidecektir. Grafikteki tek bir nokta için en büyük belirsizlik $\pm \%10$ 'dur.

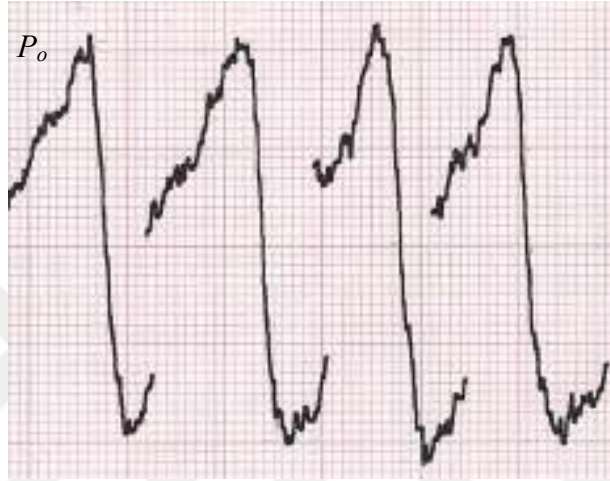
Eşitlik (3.6)'dan $c \rightarrow \infty$ için (3.7) elde edilir. Her bir çözgen ortam için en büyük büyüme faktörü U_∞ , konsantrasyonun tersi c^{-1} 'in fonksiyonu olarak o ortam için bulunmuş olan A_∞^{-1} değerlerine en uygun çizilen fit doğrulardan, sonsuz konsantrasyona ($c^{-1}=0$) ekstrapolasyon yapmak suretiyle tayin edilmiştir.

U_∞^{-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.

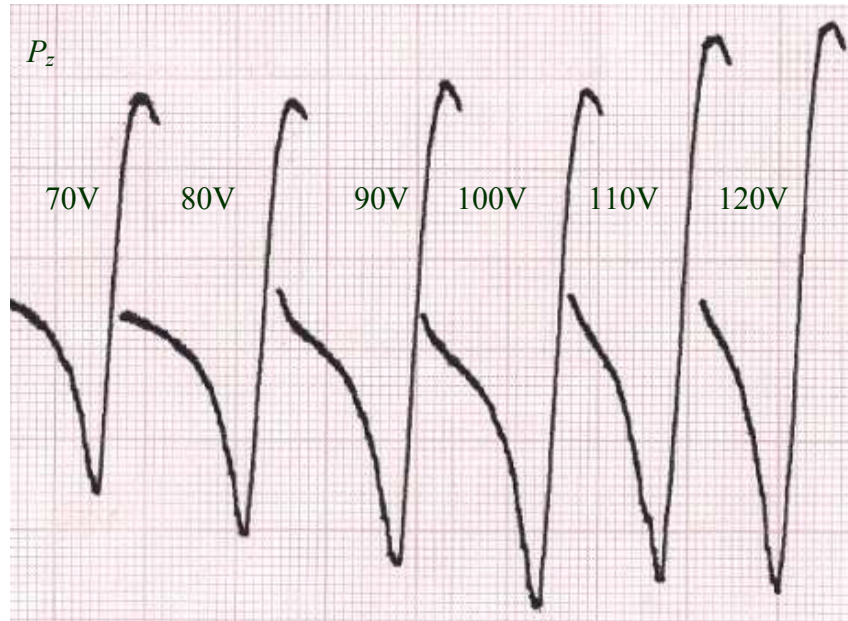
Doyma deneyleri, EPR spektrumlarının tepe bölgesinde kalan 43.2 MHz'lik ESR frekanslarında gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için yapılan doyma deneyinde, P_0 sinyali başta ve sonda birkaç defa çizdirilmiş (genelde 4 adet başlangıçta ve 4 adet deney sonunda) ve hesaplamalarda bu değerlerin ortalamaları kullanılmıştır. P_z

sinyalleri ise, yüksek frekans gerilimi V_{eff} 'in 70 V, 80 V, 90 V, 100 V, 110 V, 120 V, 130 V değerlerinin en az altı (6) tanesi için alınmıştır.

P_o ve P_z sinyalleri alınırken sadece merkezi band çizdirilmiş ve sinyal büyüklükleri, kaydedici kağıdı üzerinde, sinyalin türev eğrisinin tepe değerleri arasındaki farkın ölçülmesiyle tayin edilmiştir ve en büyük konsantrasyon için (istenilen sıcaklık ± 2) °C hassasiyetinde sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9. ve 3.10.).



Şekil 3.9. $t = 25$ °C' de GAVL/m-ksilen çözeltisinde $1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu örnek için, P_o saf NMR sinyalleri.



Şekil 3.10. $t = 25$ °C' de GAVL/m-ksilen çözeltisinde $1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu örneğin altı farklı V_{eff} değeri için P_z çift rezonans sinyalleri.

3.3.1. 1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β - fenil allil kompleksi (BDPA) Serisi

Çizelge 3.1.'de BDPA' nın o-ksilen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.11.'de BDPA' nın o-ksilen çözen ortamında Δ $0.50 \cdot 10^{-2}$ M, \square $0.98 \cdot 10^{-2}$ M ve \diamond $1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde $t = 25$ °C için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.982 ve 0.976 olarak elde edilmiştir.

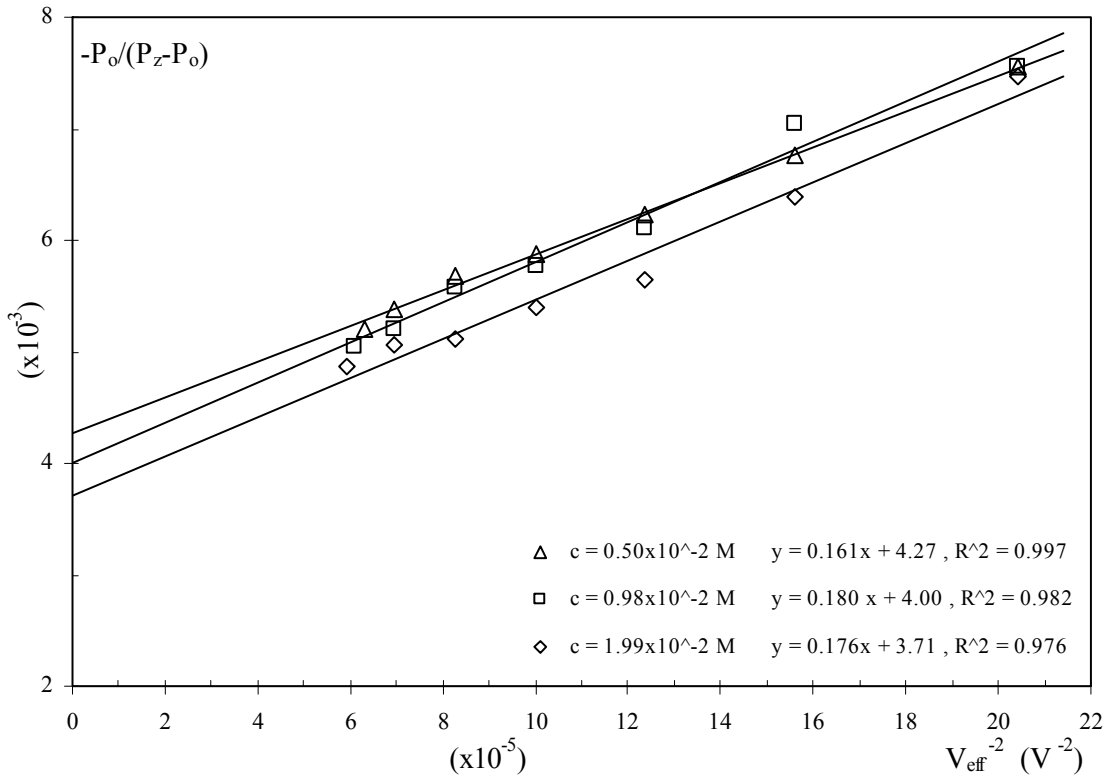
Çizelge 3.2.'de $t = 25$ °C' de BDPA' nın o-ksilen çözen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_∞^{-1} değerleri verilmiştir. Şekil 3.12.'de $t = 25$ °C' de BDPA' nın o-ksilen çözen ortamında U_∞ 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.963 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.3.'de BDPA' nın o-ksilen çözen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltileri için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\frac{[P_z - P_0]}{P_0}]^{-1}$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.13.'de BDPA/o-ksilen örneği için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.4.'te BDPA' nın o-ksilen çözen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltileri için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. BDPA' nın o-ksilen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

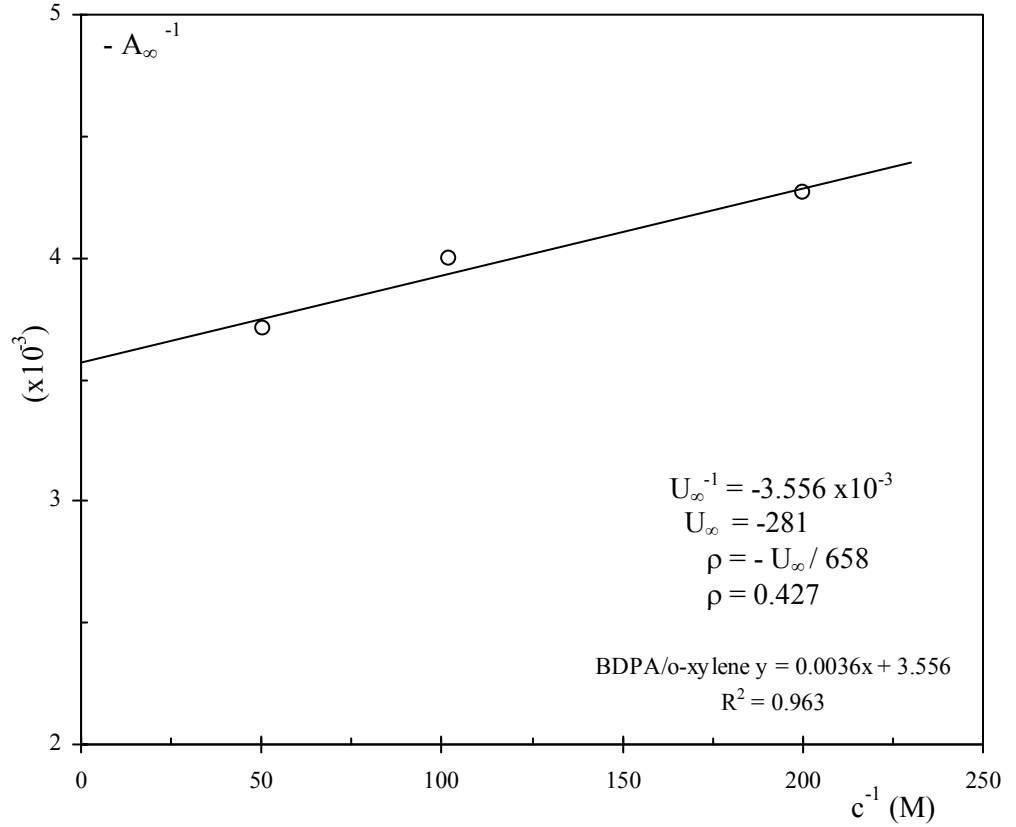
$c = 0.50 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.98 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.99 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	7.6	70	20.41	7.6	70	20.41	7.5
80	15.63	6.8	80	15.63	7.1	80	15.63	6.4
90	12.35	6.2	90	12.35	6.1	90	12.35	5.7
100	10.00	5.9	100	10.00	5.8	100	10.00	5.4
110	8.26	5.7	110	8.26	5.6	110	8.26	5.1
120	6.94	5.4	120	6.94	5.2	120	6.94	5.1
126	6.30	5.2	128	6.10	5.0	130	5.92	4.9



Şekil 3.11. $t = 25$ °C' de BDPA' nın o-ksilen çözügen ortamında Δ $0.50 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.98 \cdot 10^{-2} M$ ve \diamond $1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.982 ve 0.976 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.2. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın o-ksilen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki, A_{∞} değerleri.

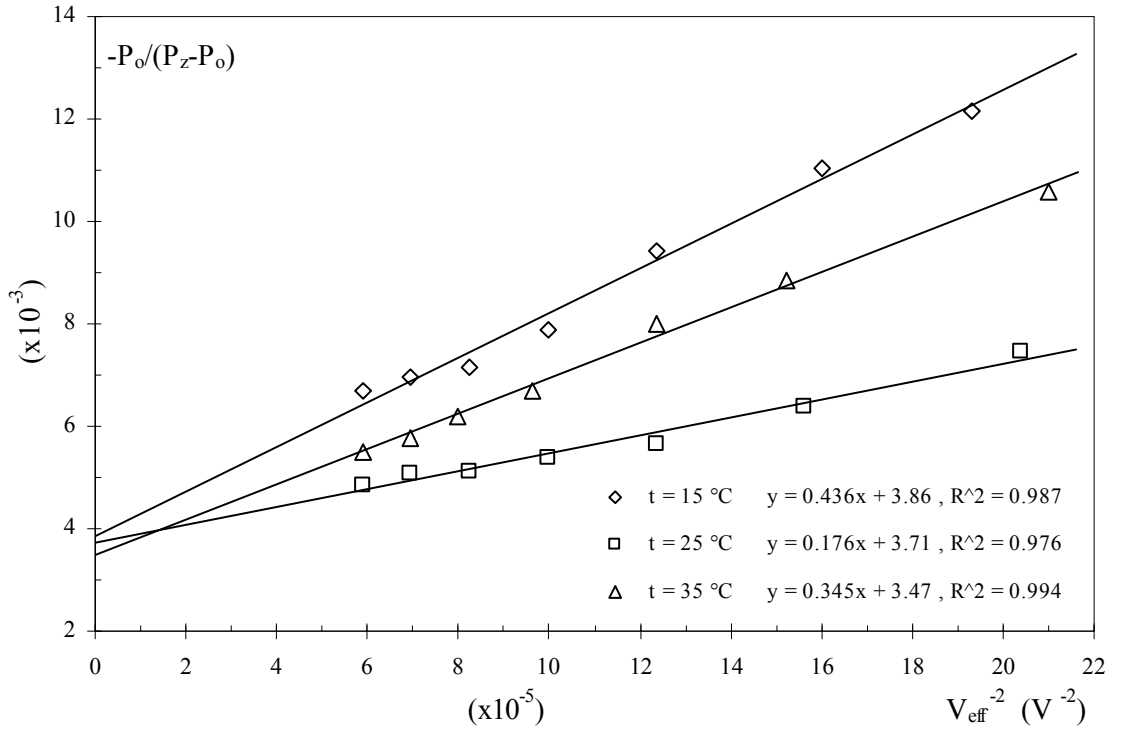
c ($\times 10^{-2}$ M)	c^{-1} (M^{-1})	$-A_{\infty}^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	$-A_{\infty}$
0.50	200.0	4.27	234
0.98	102.0	4.00	250
1.99	50.3	3.71	269



Şekil 3.12. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın o-ksilen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyumu derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.963 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.3. BDPA' nın o-ksilen çözgen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
72	19.29	12.2	70	20.41	7.5	69	21.00	10.6
79	16.02	11.0	80	15.63	6.4	81	15.24	8.9
90	12.35	9.4	90	12.35	5.7	90	12.35	8.0
100	10.00	7.9	100	10.00	5.4	102	9.61	6.7
110	8.26	7.2	110	8.26	5.1	112	7.97	6.2
120	6.94	7.0	120	6.94	5.1	120	6.94	5.8
130	5.92	6.7	130	5.92	4.9	130	5.92	5.5



Şekil 3.13. BDPA' nın o-ksilen çözgen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 3.4. BDPA' nın o-ksilen çözüen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözüeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	259
25	270
35	288

Çizelge 3.5.'te BDPA' nın m-ksilen çözüen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözüelteleri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.14.'te BDPA' nın m-ksilen çözüen ortamında $\Delta 0.50 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.95 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözüeltelerinde $t = 25$ °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.948, 0.977 ve 0.989 olarak elde edilmiştir.

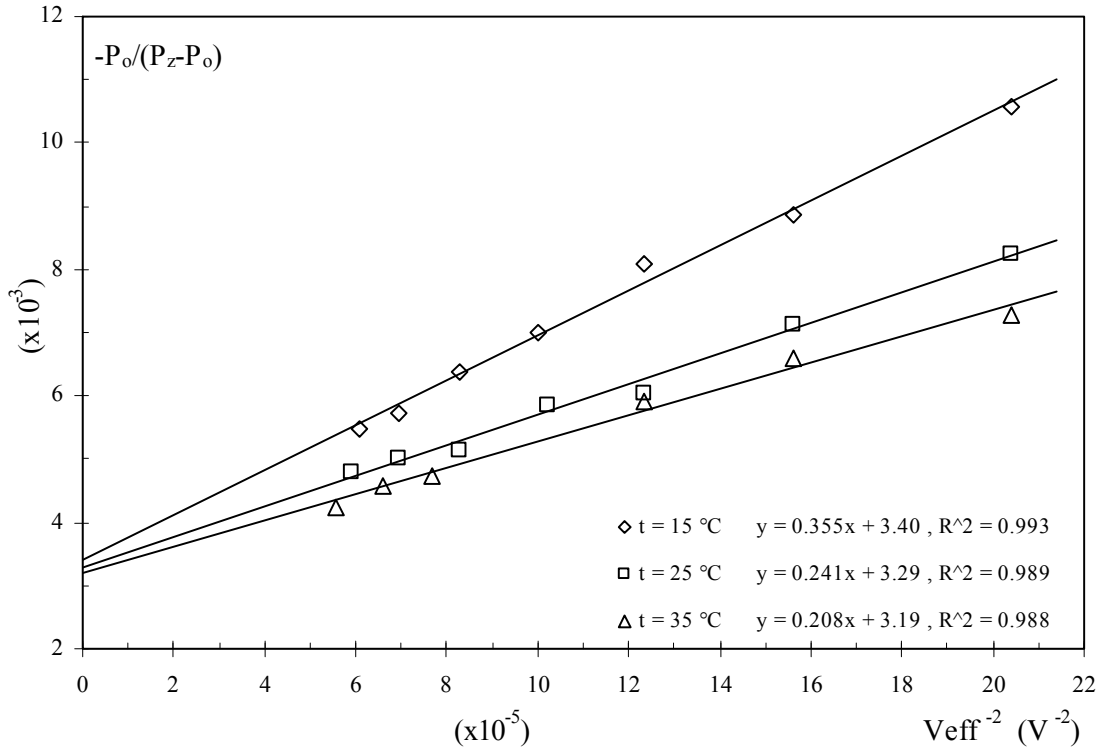
Çizelge 3.6.'te $t = 25$ °C' de BDPA' nın m-ksilen çözüen ortamındaki çözüeltelerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.15.'te $t = 25$ °C' de BDPA' nın m-ksilen çözüen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.992 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.7.'da BDPA' nın m-ksilen çözüen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözüeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.16.'da BDPA/m-ksilen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.8.'de BDPA' nın m-ksilen çözüen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözüeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.5. BDPA' nın m-ksilen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

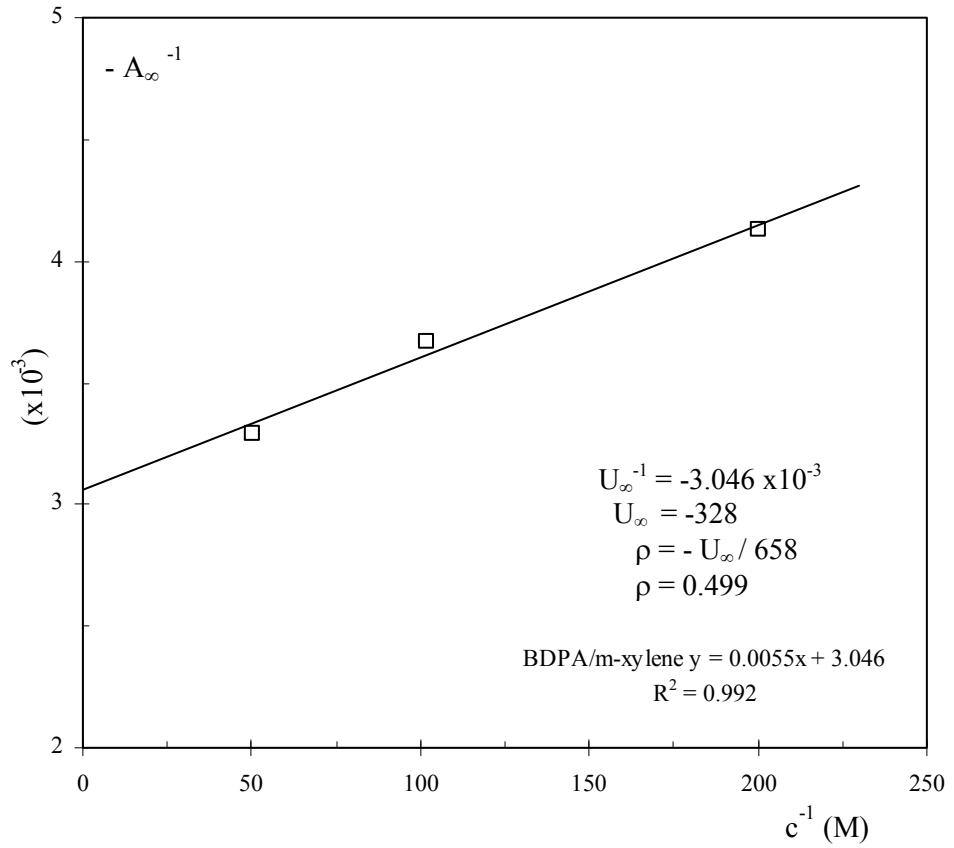
$c = 0.50 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.95 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.99 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	6.3	70	20.41	6.9	70	20.41	8.2
80	15.63	5.6	80	15.63	6.4	80	15.63	7.1
91	12.08	5.2	90	12.35	6.0	90	12.35	6.0
100	10.00	5.0	100	10.00	5.3	99	10.20	5.9
110	8.26	4.9	111	8.12	4.9	110	8.26	5.1
120	6.94	4.9	121	6.83	4.7	120	6.94	5.0
130	5.92	4.9	130	5.92	4.6	130	5.92	4.8



Şekil 3.14. $t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ' de BDPA' nın m-ksilen çözen ortamında $\Delta 0.50 \cdot 10^{-2} M$, $\square 0.95 \cdot 10^{-2} M$ ve $\diamond 1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.948, 0.977 ve 0.989 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.6. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA'nın *m*-ksilen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

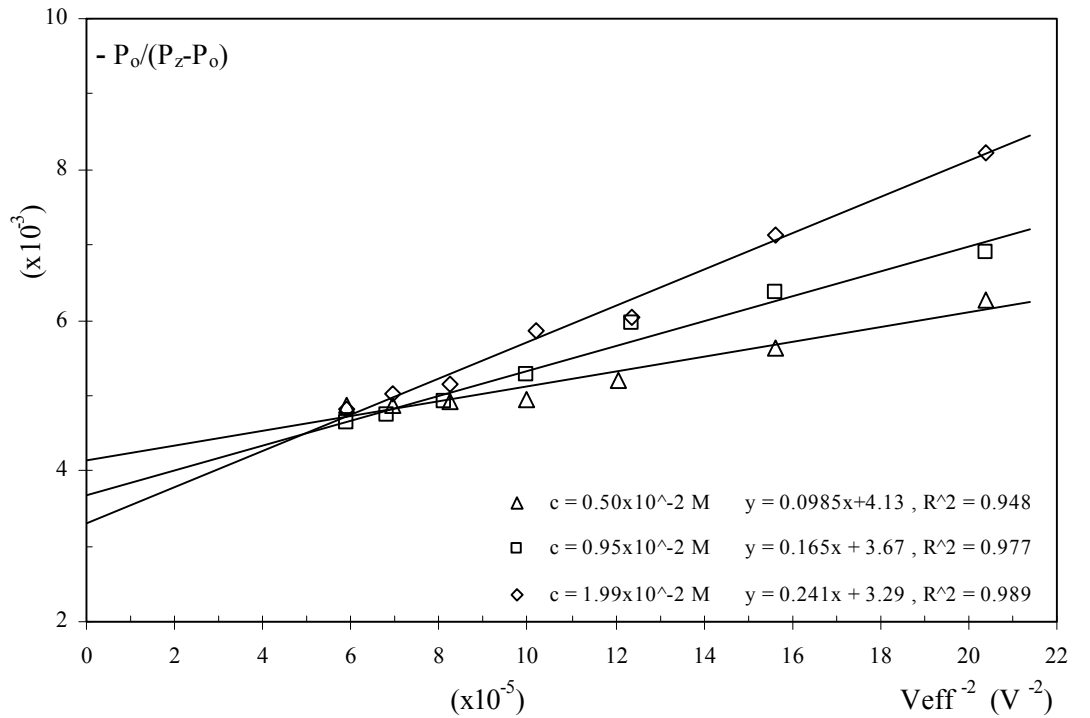
c ($\times 10^{-2}$ M)	c^{-1} (M^{-1})	$-A_{\infty}^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	$-A_{\infty}$
0.50	200.0	4.13	242
0.98	102.0	3.67	273
1.99	50.3	3.29	304



Şekil 3.15. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA'nın *m*-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyumu derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.992 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.7. BDPA' nın m-ksilen çözgen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	10.6	70	20.41	8.2	70	20.41	7.3
80	15.63	8.9	80	15.63	7.1	80	15.63	6.6
90	12.35	8.1	90	12.35	6.0	90	12.35	5.9
100	10.00	7.0	99	10.20	5.9	114	7.69	4.7
110	8.26	6.4	110	8.26	5.1	123	6.61	4.6
120	6.94	5.7	120	6.94	5.0	134	5.57	4.2
128	6.10	5.5	130	5.92	4.8	-	-	-



Şekil 3.16. BDPA' nın m-ksilen çözgen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi .

Çizelge 3.8. BDPA' nın m-ksilen çözgen ortamında $c = 1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	294
25	304
35	313

Çizelge 3.9.'da BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.17.'de BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.47 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.95 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.95 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde t = 25 °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.987, 0.995 ve 0.985 olarak elde edilmiştir.

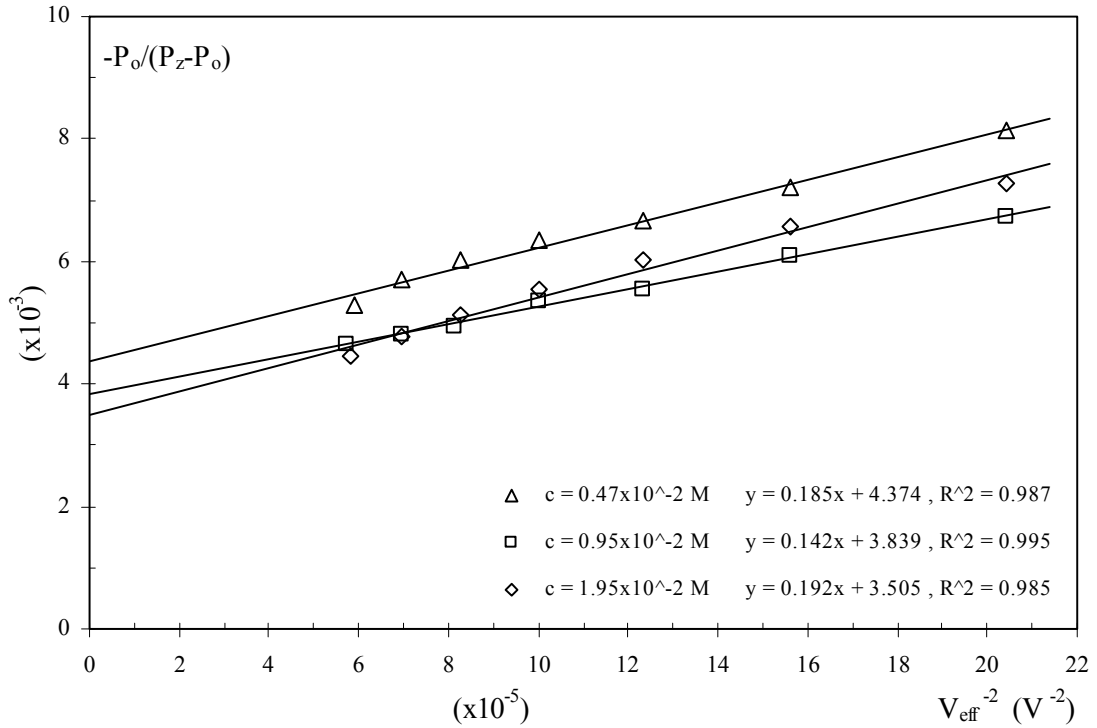
Çizelge 3.10.'da t = 25 °C' de BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.18.'de t = 25 °C' de BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.997 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.11.'de BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.95 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.19.'da BDPA/p-ksilen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.12.'de BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.95 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.9. BDPA' nın p-ksilen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

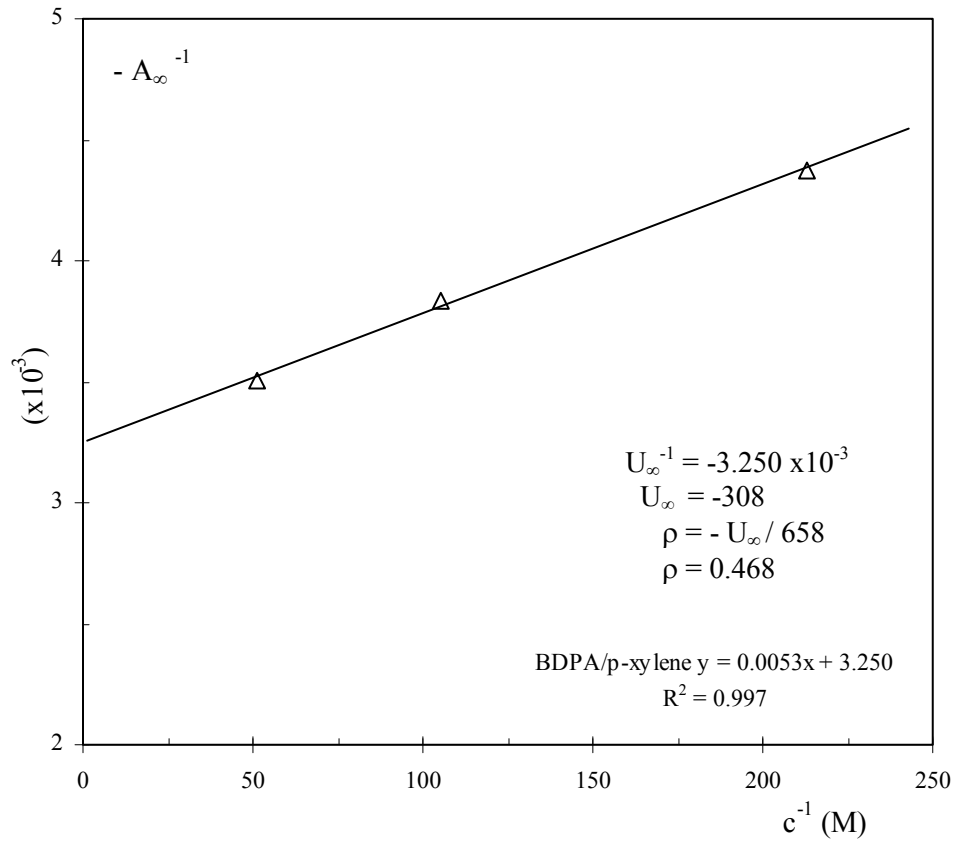
$c = 0.47 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.95 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.95 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	8.1	70	20.41	6.7	70	20.41	7.3
80	15.63	7.2	80	15.63	6.1	80	15.63	6.6
90	12.35	6.7	90	12.35	5.6	90	12.35	6.0
100	10.00	6.4	100	10.00	5.4	100	10.00	5.5
110	8.26	6.0	111	8.12	5.0	110	8.26	5.1
120	6.94	5.7	120	6.94	4.8	120	6.94	4.8
130	5.92	5.3	132	5.74	4.7	131	5.83	4.5



Şekil 3.17. $t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ' de BDPA' nın p-ksilen çözügen ortamında $\Delta 0.47 \cdot 10^{-2} M$, $\square 0.95 \cdot 10^{-2} M$ ve $\diamond 1.95 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.987, 0.995 ve 0.985 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.10. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA'nın p -ksilen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

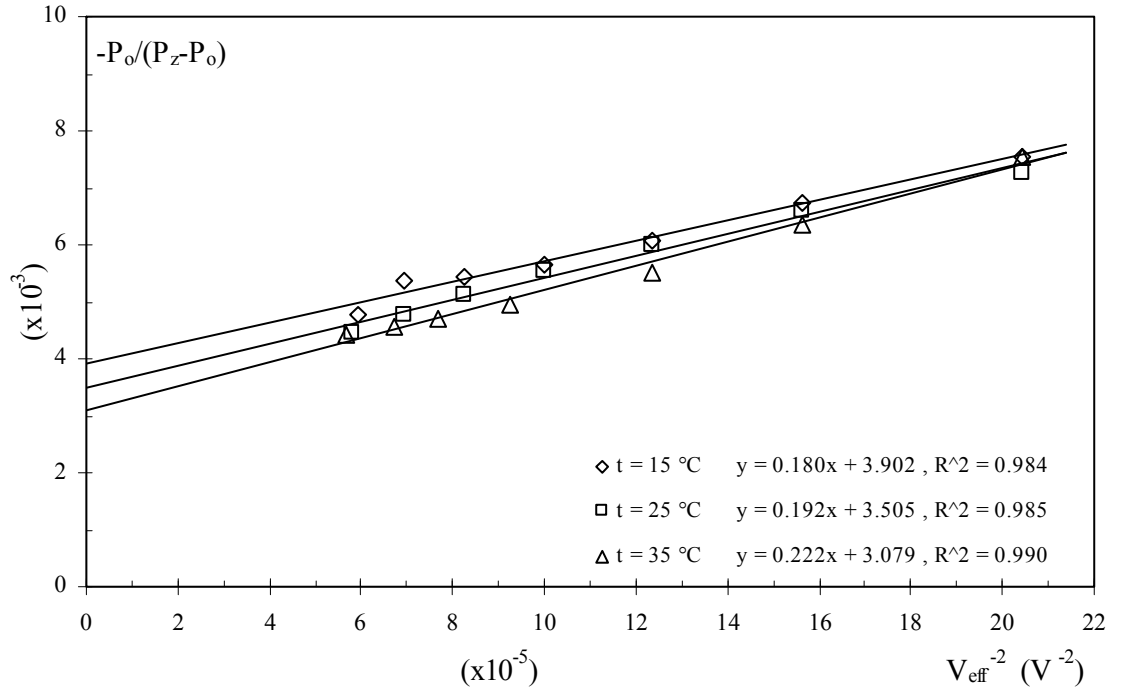
$c(\times 10^{-2}\text{M})$	$c^{-1} (\text{M}^{-1})$	$- A_{\infty}^{-1} (\times 10^{-3})$	$- A_{\infty}$
0.47	212.8	4.37	229
0.95	105.3	3.84	261
1.95	51.3	3.51	285



Şekil 3.18. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA'nın p -ksilen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.997 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.11. BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.95 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	7.6	70	20.41	7.3	70	20.41	7.5
80	15.63	6.7	80	15.63	6.6	80	15.63	6.4
90	12.35	6.1	90	12.35	6.0	90	12.35	5.5
100	10.00	5.6	100	10.00	5.5	104	9.25	4.9
110	8.26	5.4	110	8.26	5.1	114	7.69	4.7
120	6.94	5.4	120	6.94	4.8	122	6.72	4.6
130	5.92	4.8	131	5.83	4.5	133	5.65	4.4



Şekil 3.19. BDPA' nın p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.95 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi .

Çizelge 3.12. BDPA' nın p-ksilen çözen ortamında $c = 1.95 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	256
25	285
35	325

Çizelge 3.13.'de BDPA' nın klorobenzen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.20.'de BDPA' nın klorobenzen çözen ortamında Δ $0.35 \cdot 10^{-2}$ M, \square $0.75 \cdot 10^{-2}$ M ve \diamond $1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde t = 25 °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.980, 0.991 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

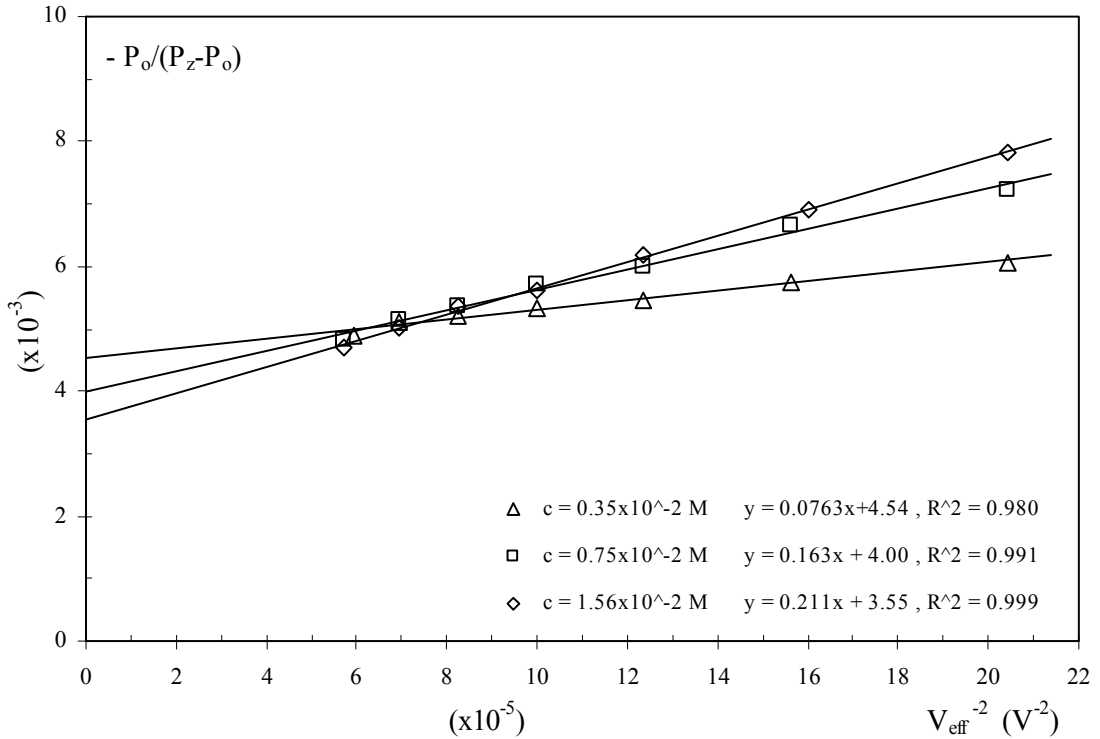
Çizelge 3.14.'te t = 25 °C' de BDPA' nın klorobenzen çözen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.21.'de t = 25 °C' de BDPA' nın klorobenzen çözen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.975 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.15.'de BDPA' nın klorobenzen çözen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.22.'de BDPA/klorobenzen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.16.'da BDPA' nın klorobenzen çözen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.13. BDPA' nın klorobenzen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

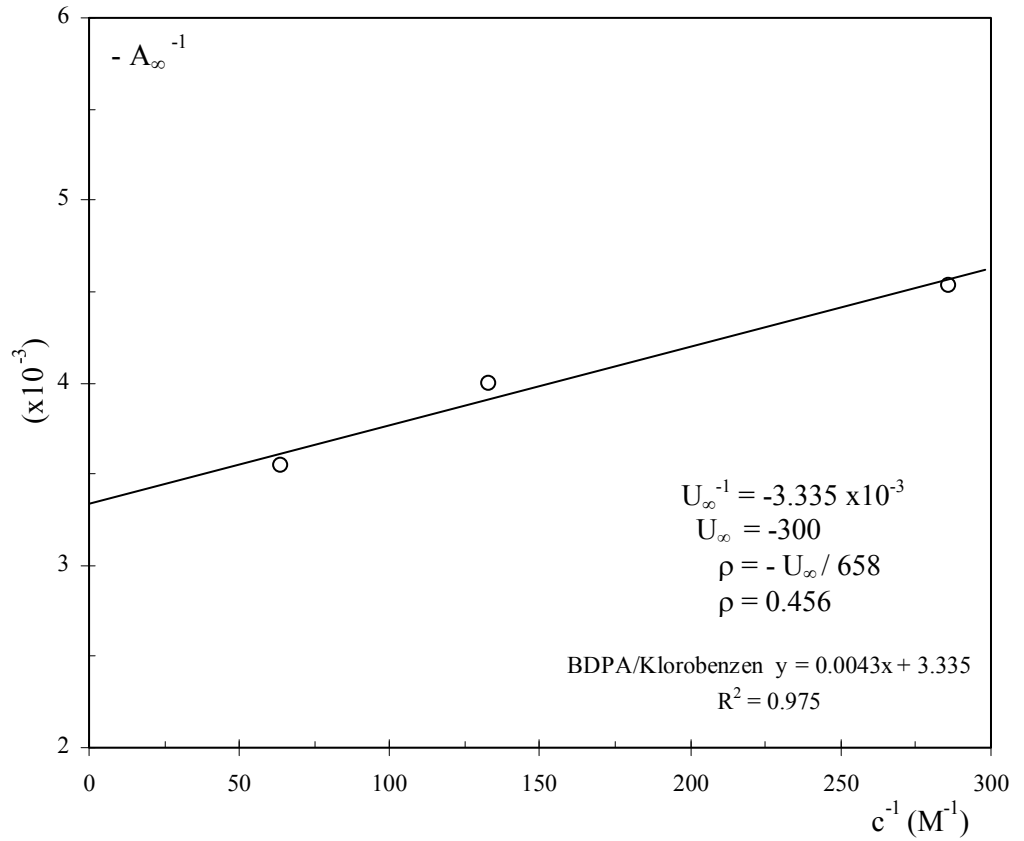
$c = 0.35 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.75 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.56 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	6.1	70	20.41	7.2	70	20.41	7.8
80	15.63	5.8	80	15.63	6.6	79	16.02	6.9
90	12.35	5.5	90	12.35	6.0	90	12.35	6.2
100	10.00	5.3	100	10.00	5.7	100	10.00	5.6
110	8.26	5.2	110	8.26	5.3	110	8.26	5.4
120	6.94	5.1	120	6.94	5.1	120	6.94	5.0
130	5.92	4.9	132	5.74	4.8	132	5.74	4.7



Şekil 3.20. $t = 25$ °C' de BDPA' nın klorobenzen çözgen ortamında Δ $0.35 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.75 \cdot 10^{-2} M$ ve \diamond $1.56 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.980, 0.991 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.14. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA'nın klorobenzen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

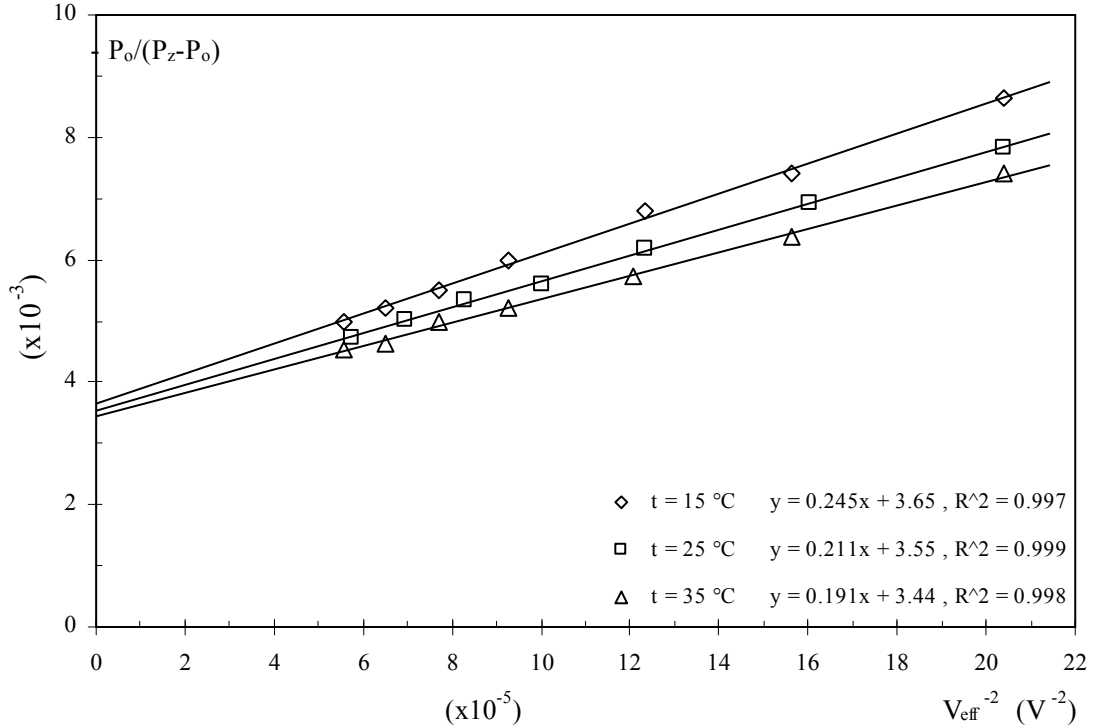
c ($\times 10^{-2}$ M)	c^{-1} (M^{-1})	$-A_{\infty}^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	$-A_{\infty}$
0.35	285.7	4.54	220
0.75	133.3	4.00	250
1.56	64.1	3.55	282



Şekil 3.21. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA'nın klorobenzen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.975 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.15. BDPA' nın klorobenzen çözügen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	8.6	70	20.41	7.8	70	20.41	7.4
80	15.63	7.4	79	16.02	6.9	80	15.63	6.4
90	12.35	6.8	90	12.35	6.2	91	12.08	5.7
104	9.25	6.0	100	10.00	5.6	104	9.25	5.2
114	7.69	5.5	110	8.26	5.4	114	7.69	5.0
124	6.50	5.2	120	6.94	5.0	124	6.50	4.6
134	5.57	5.0	132	5.74	4.7	134	5.57	4.5



Şekil 3.22 BDPA' nın klorobenzen çözügen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi .

Çizelge 3.16. BDPA' nın klorobenzen çözen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	274
25	282
35	290

Çizelge 3.17.'de BDPA' nın nitrobenzen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.23.'de BDPA' nın nitrobenzen çözen ortamında Δ $0.35 \cdot 10^{-2}$ M, \square $0.77 \cdot 10^{-2}$ M ve \diamond $1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde t = 25 °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.989, 0.991 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

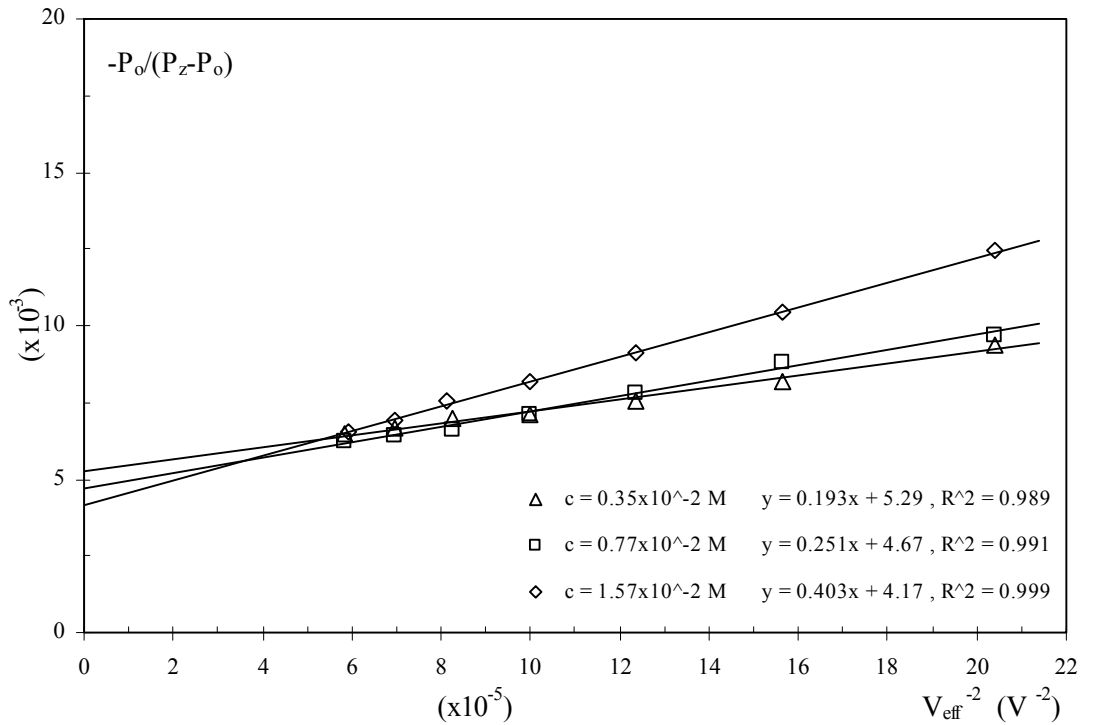
Çizelge 3.18.'de t = 25 °C' de BDPA' nın nitrobenzen çözen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri verilmiştir. Şekil 3.24.'te t = 25 °C' de BDPA' nın nitrobenzen çözen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.973 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.19.'da BDPA' nın nitrobenzen çözen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.25.'te BDPA/nitrobenzen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.20.'te BDPA' nın nitrobenzen çözen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.17. BDPA' nın nitrobenzen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

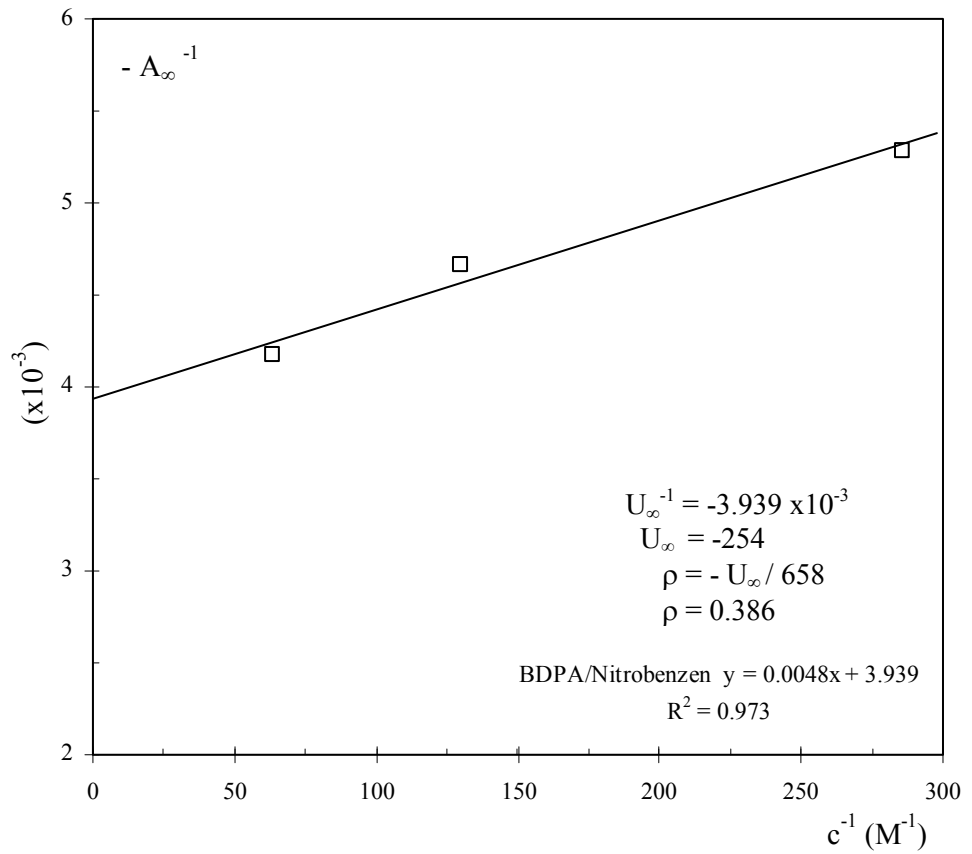
$c = 0.35 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.77 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.57 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	9.4	70	20.41	9.7	70	20.41	12.4
80	15.63	8.2	80	15.63	8.8	80	15.63	10.4
90	12.35	7.6	90	12.35	7.8	90	12.35	9.1
100	10.00	7.1	100	10.00	7.1	100	10.00	8.2
110	8.26	7.0	110	8.26	6.6	111	8.12	7.6
120	6.94	6.7	120	6.94	6.4	120	6.94	6.9
131	5.83	6.5	131	5.83	6.2	130	5.92	6.5



Şekil 3.23. $t = 25$ °C' de BDPA' nın nitrobenzen çözügen ortamında Δ $0.35 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.77 \cdot 10^{-2} M$ ve \diamond $1.57 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.989, 0.991 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.18. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA'nın nitrobenzen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

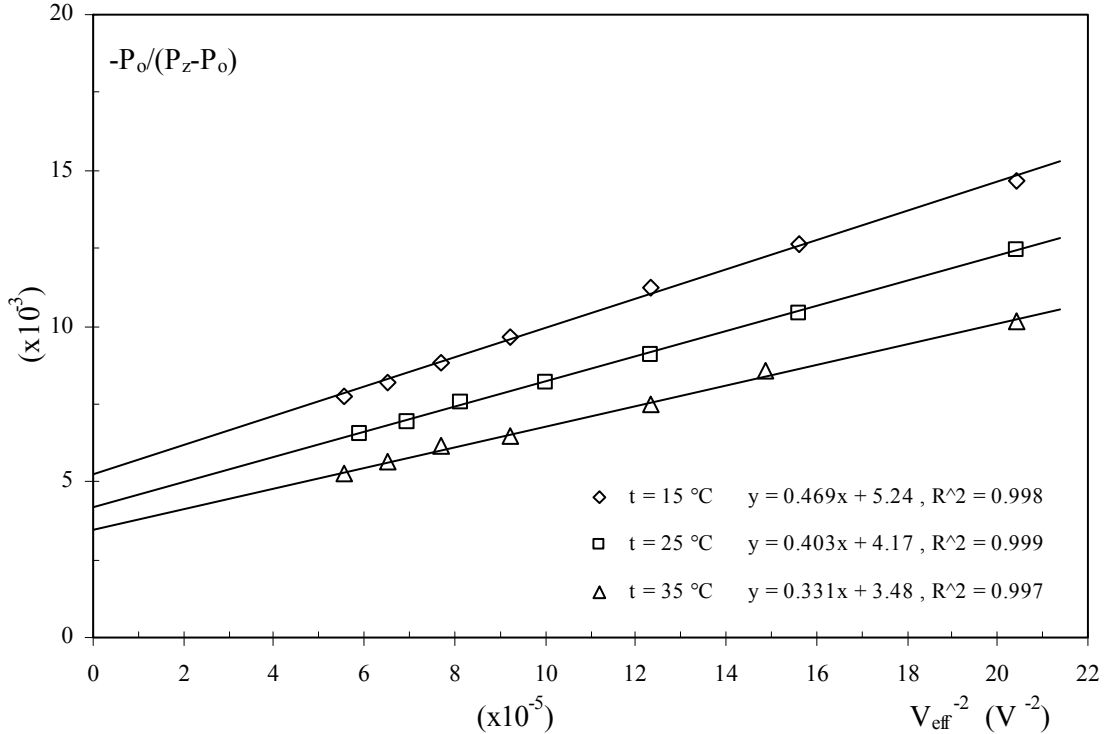
c ($\times 10^{-2}$ M)	c^{-1} (M^{-1})	$-A_{\infty}^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	$-A_{\infty}$
0.35	285.7	5.29	189
0.77	129.9	4.67	214
1.57	63.7	4.17	240



Şekil 3.24. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA'nın nitrobenzen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyuşum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.973 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.19. BDPA' nın nitrobenzen çözügen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	14.7	70	20.41	12.4	70	20.41	10.2
80	15.63	12.6	80	15.63	10.4	82	14.87	8.6
90	12.35	11.2	90	12.35	9.1	90	12.35	7.5
104	9.25	9.7	100	10.00	8.2	104	9.25	6.5
114	7.69	8.8	111	8.12	7.6	114	7.69	6.1
124	6.50	8.2	120	6.94	6.9	124	6.50	5.6
134	5.57	7.8	130	5.92	6.5	134	5.57	5.3



Şekil 3.25. BDPA' nın nitrobenzen çözügen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 3.20. BDPA' nın nitrobenzen çözen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	191
25	240
35	288

Çizelge 3.21.'de BDPA' nın etilbenzen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.26.'da BDPA' nın etilbenzen çözen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.78 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde $t = 25$ °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.996 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

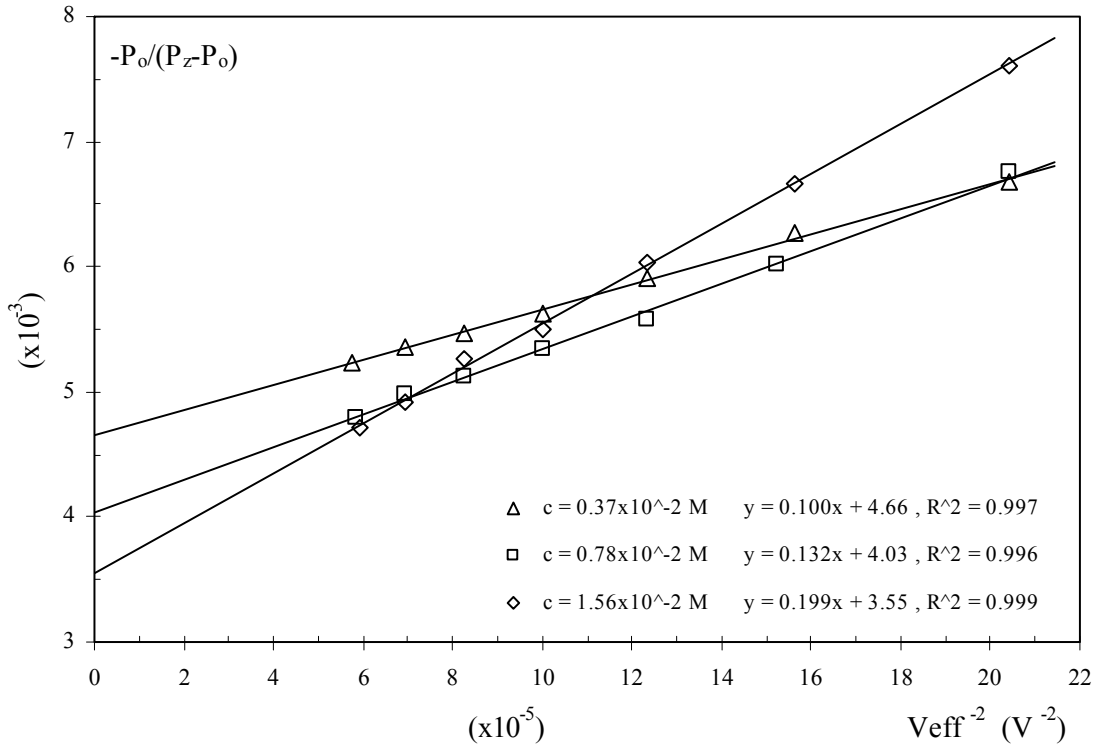
Çizelge 3.22.'de $t = 25$ °C' de BDPA' nın etilbenzen çözen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.27.'de $t = 25$ °C' de BDPA' nın etilbenzen çözen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.986 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.23 'de BDPA' nın etilbenzen çözen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.28.'de BDPA/etilbenzen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.24.'te BDPA' nın etilbenzen çözen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.21. BDPA' nın etilbenzen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

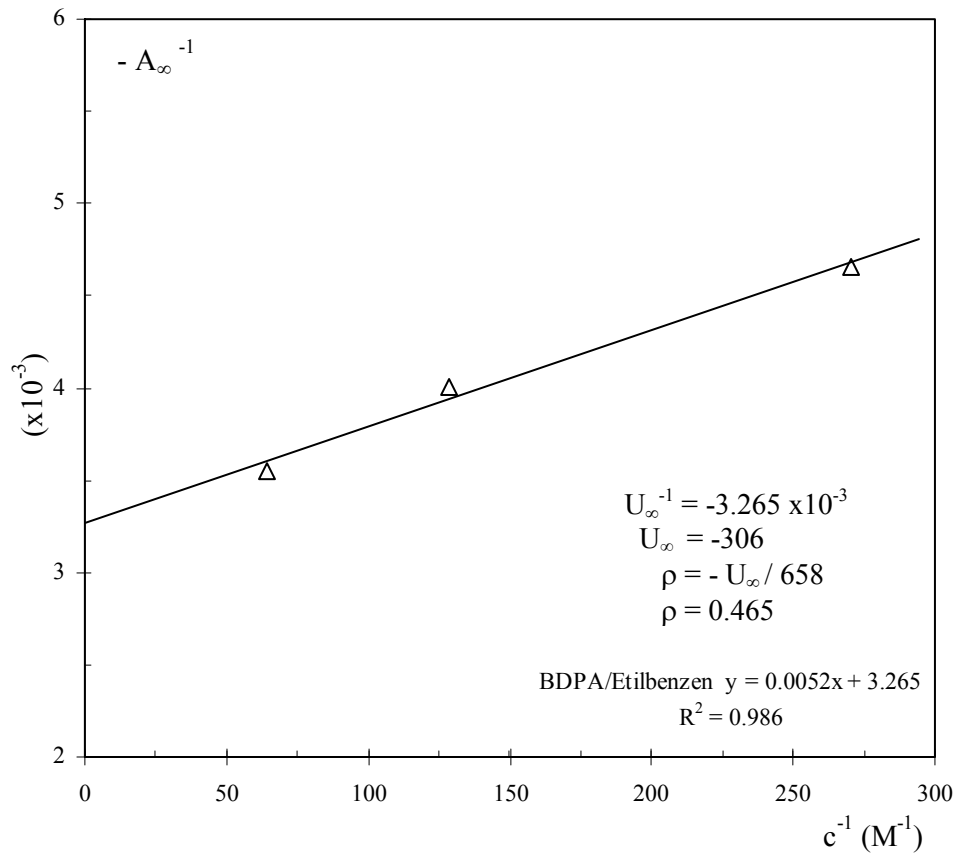
$c = 0.37 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.78 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.56 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	6.7	70	20.41	6.8	70	20.41	7.6
80	15.63	6.3	81	15.24	6.0	80	15.63	6.7
90	12.35	5.9	90	12.35	5.6	90	12.35	6.0
100	10.00	5.6	100	10.00	5.3	100	10.00	5.5
110	8.26	5.5	110	8.26	5.1	110	8.26	5.3
120	6.94	5.4	120	6.94	5.0	120	6.94	4.9
132	5.74	5.2	131	5.83	4.8	130	5.92	4.7



Şekil 3.26. $t = 25$ °C' de BDPA' nın etilbenzen çözügen ortamında Δ $0.37 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.78 \cdot 10^{-2} M$ ve \diamond $1.56 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.996 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.22. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın etilbenzen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

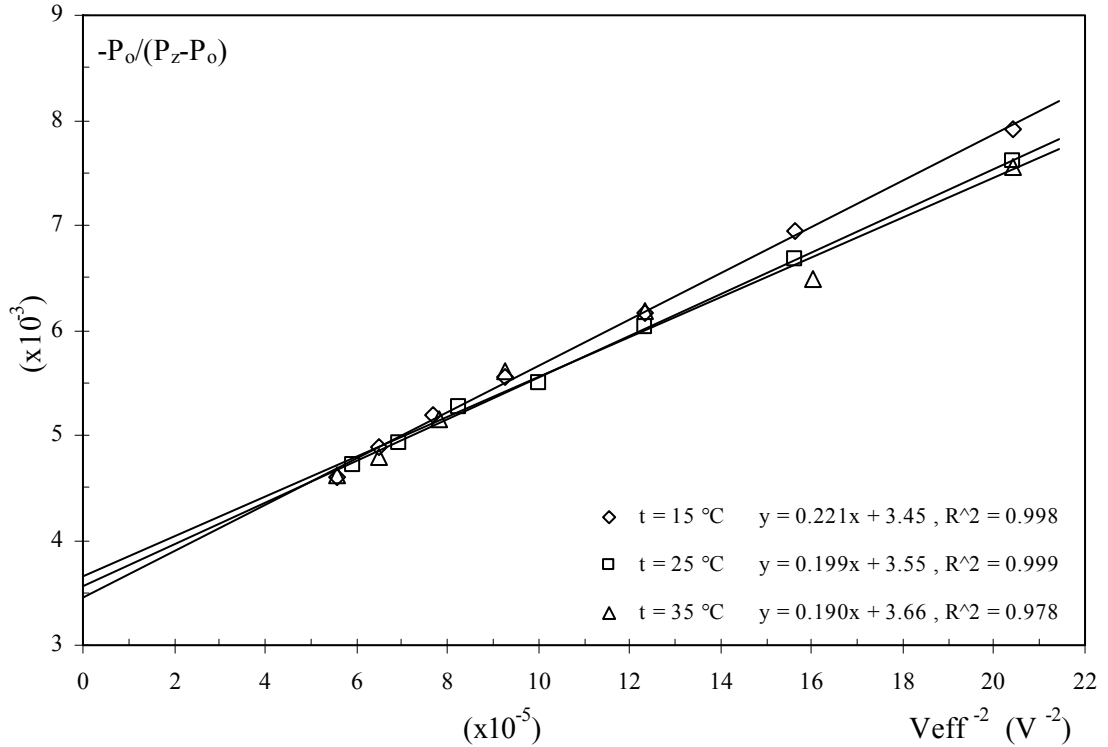
c ($\times 10^{-2}$ M)	c^{-1} (M^{-1})	$-A_{\infty}^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	$-A_{\infty}$
0.37	270.3	4.66	215
0.78	128.2	4.03	249
1.56	64.1	3.55	282



Şekil 3.27. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın etilbenzen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyumu derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.986 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.23 BDPA' nın etilbenzen çözügen ortamında $c = 1.56 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	7.9	70	20.41	7.6	70	20.41	7.6
80	15.63	6.9	80	15.63	6.7	79	16.02	6.5
90	12.35	6.2	90	12.35	6.0	90	12.35	6.2
104	9.25	5.6	100	10.00	5.5	104	9.25	5.6
114	7.69	5.2	110	8.26	5.3	113	7.83	5.1
124	6.50	4.9	120	6.94	4.9	124	6.50	4.8
134	5.57	4.6	130	5.92	4.7	134	5.57	4.6



Şekil 3.28 BDPA' nın etilbenzen çözügen ortamında. $c = 1.56 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 3.24. BDPA' nın etilbenzen çözgen ortamında. $c = 1.56 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	290
25	282
35	273

Çizelge 3.25.'de BDPA' nın tetralin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.29.'da BDPA' nın tetralin çözgen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2} M$, $\square 0.78 \cdot 10^{-2} M$ ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde $t = 25$ °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.994, 0.999 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

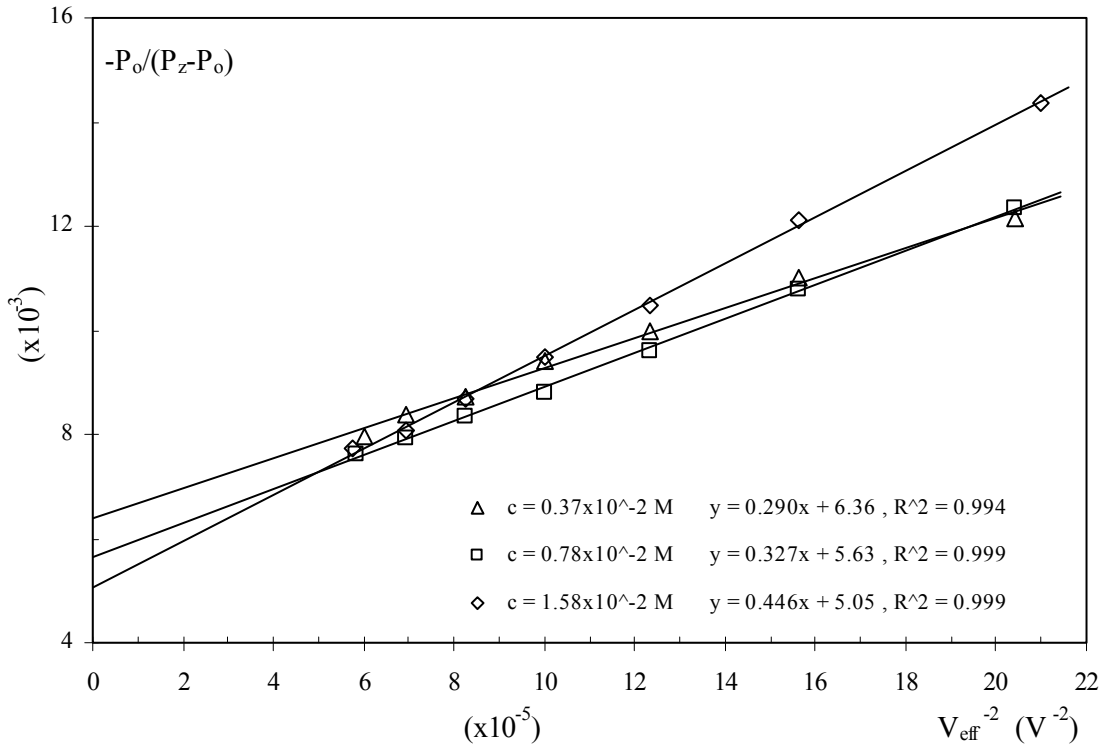
Çizelge 3.26.'da $t = 25$ °C' de BDPA' nın tetralin çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.30.'da $t = 25$ °C' de BDPA' nın tetralin çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.979 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.27.'da BDPA' nın tetralin çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.31.'de BDPA/tetralin örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.28.'de BDPA' nın tetralin çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.25. BDPA' nın tetralin çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

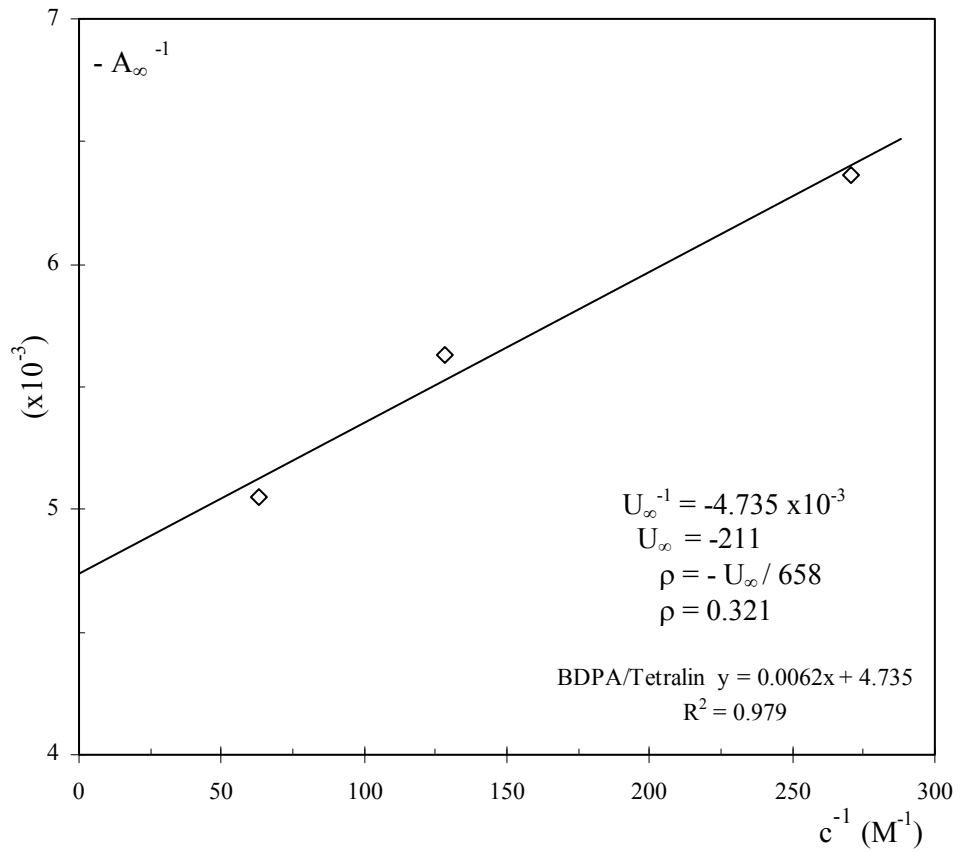
$c = 0.37 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.78 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	12.1	70	20.41	12.3	69	21.00	14.4
80	15.63	11.0	80	15.63	10.8	80	15.63	12.1
90	12.35	10.0	90	12.35	9.6	90	12.35	10.5
100	10.00	9.4	100	10.00	8.8	100	10.00	9.5
110	8.26	8.7	110	8.26	8.3	110	8.26	8.7
120	6.94	8.4	120	6.94	7.9	120	6.94	8.1
129	6.01	8.0	131	5.83	7.6	132	5.74	7.7



Şekil 3.29. $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de BDPA' nın tetralin çözen ortamında Δ $0.37 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.78 \cdot 10^{-2} M$ ve \diamond $1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.994, 0.999 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.26. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın tetralin çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

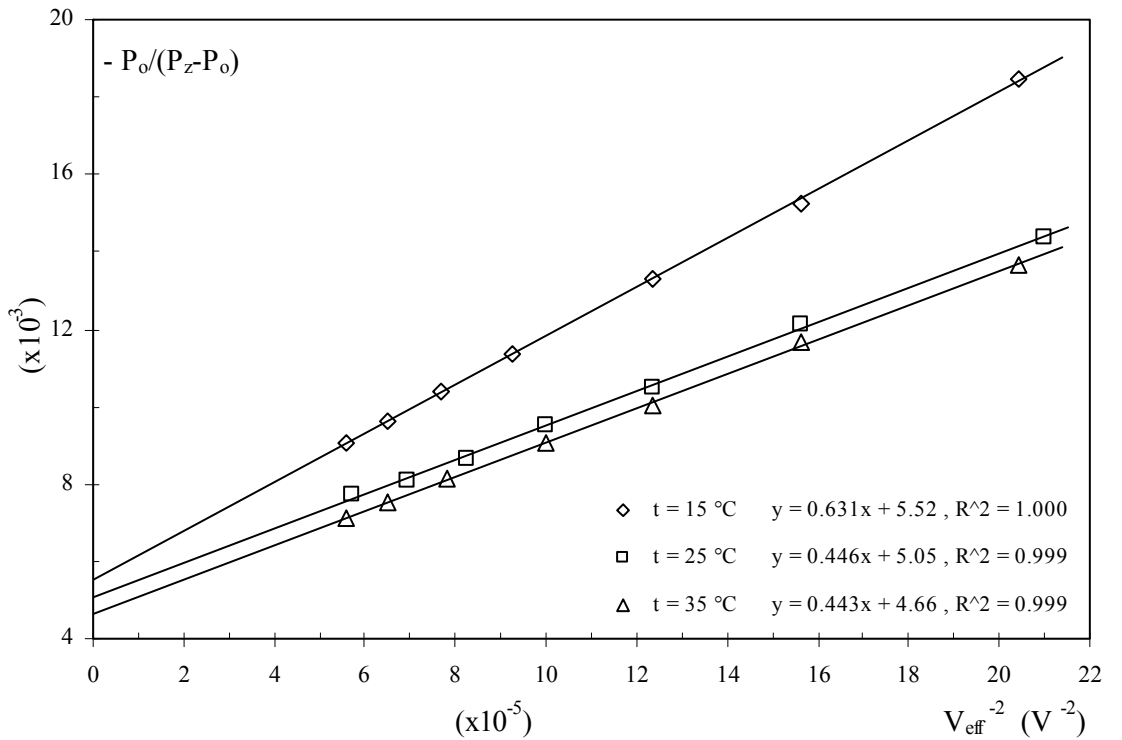
c ($\times 10^{-2}$ M)	c^{-1} (M^{-1})	$-A_{\infty}^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	$-A_{\infty}$
0.37	270.3	6.36	157
0.78	128.2	5.63	178
1.58	63.3	5.05	198



Şekil 3.30. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın tetralin çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.979 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.27. BDPA' nın tetralin çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	18.5	69	21.00	14.4	70	20.41	13.7
80	15.63	15.3	80	15.63	12.1	80	15.63	11.7
90	12.35	13.3	90	12.35	10.5	90	12.35	10.0
104	9.25	11.4	100	10.00	9.5	100	10.00	9.1
114	7.69	10.4	110	8.26	8.7	113	7.83	8.2
124	6.50	9.6	120	6.94	8.1	124	6.50	7.5
134	5.57	9.0	132	5.74	7.7	134	5.57	7.1



Şekil 3.31. BDPA' nın tetralin çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi .

Çizelge 3.28. BDPA' nın tetralin çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	181
25	198
35	215

Çizelge 3.29.'de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.32.'de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.77 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde $t = 25$ °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. A_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.978, 0.997 ve 0.994 olarak elde edilmiştir.

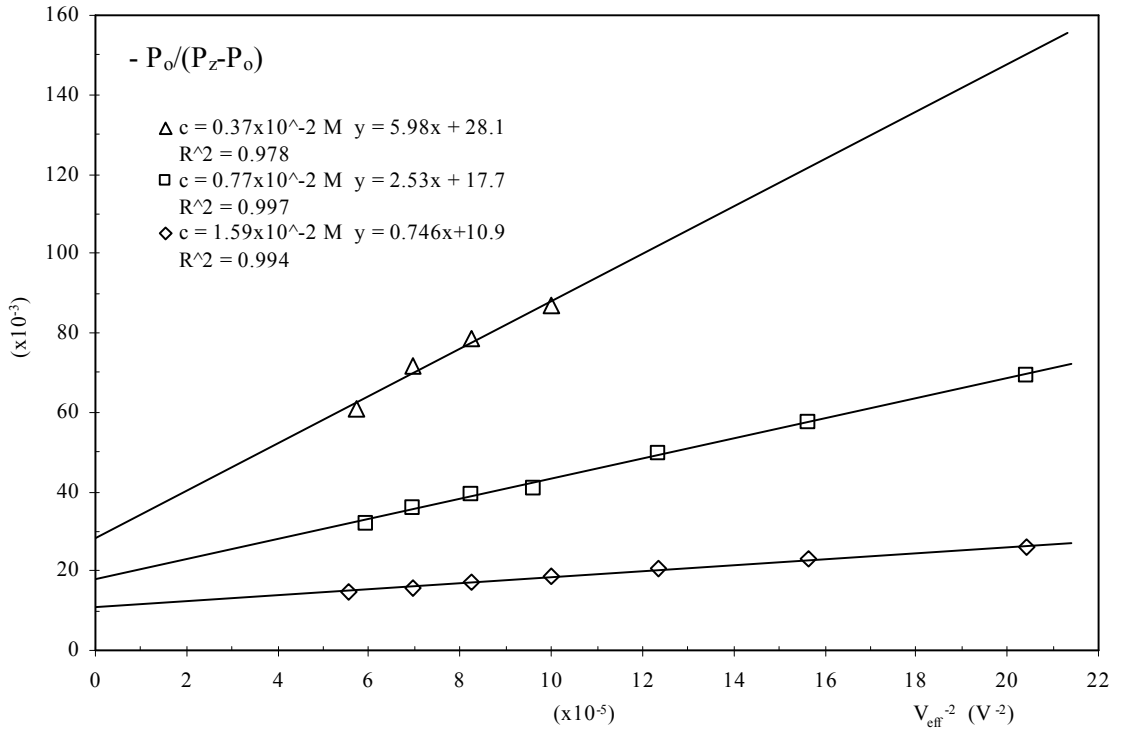
Çizelge 3.30.'de $t = 25$ °C' de BDPA' nın kinolin çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.33.'te $t = 25$ °C' de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.993 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.31.'de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.34.'de BDPA/kinolin örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.32.'de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.29. BDPA' nın kinolin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

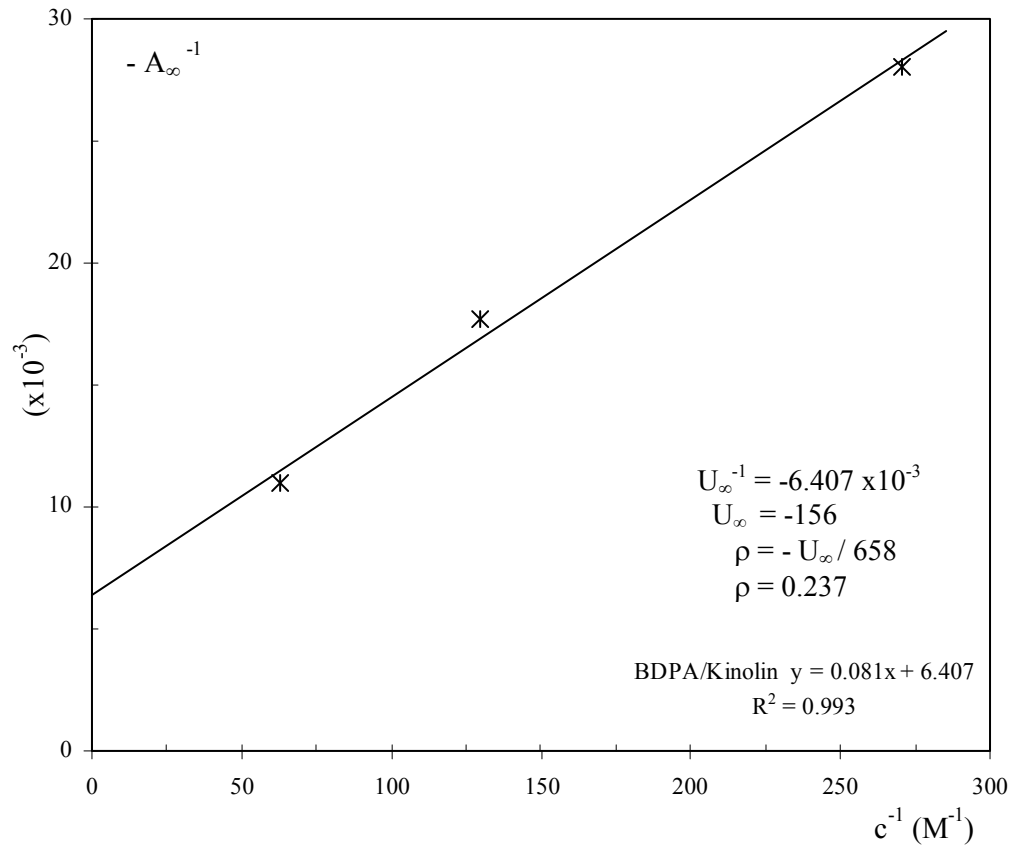
$c = 0.37 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.77 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.59 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
-	-	-	70	20.41	69.1	70	20.41	25.8
-	-	-	80	15.63	57.6	80	15.63	22.9
-	-	-	90	12.35	49.4	90	12.35	20.4
100	10.00	86.8	102	9.61	41.0	100	10.00	18.6
110	8.26	78.4	110	8.26	39.4	110	8.26	17.2
120	6.94	71.5	120	6.94	35.8	120	6.94	15.8
132	5.74	60.7	130	5.92	32.1	134	5.57	14.9



Şekil 3.32. $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2} M$, $\square 0.77 \cdot 10^{-2} M$ ve $\diamond 1.59 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.978, 0.997 ve 0.994 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.30. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın kinolin çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

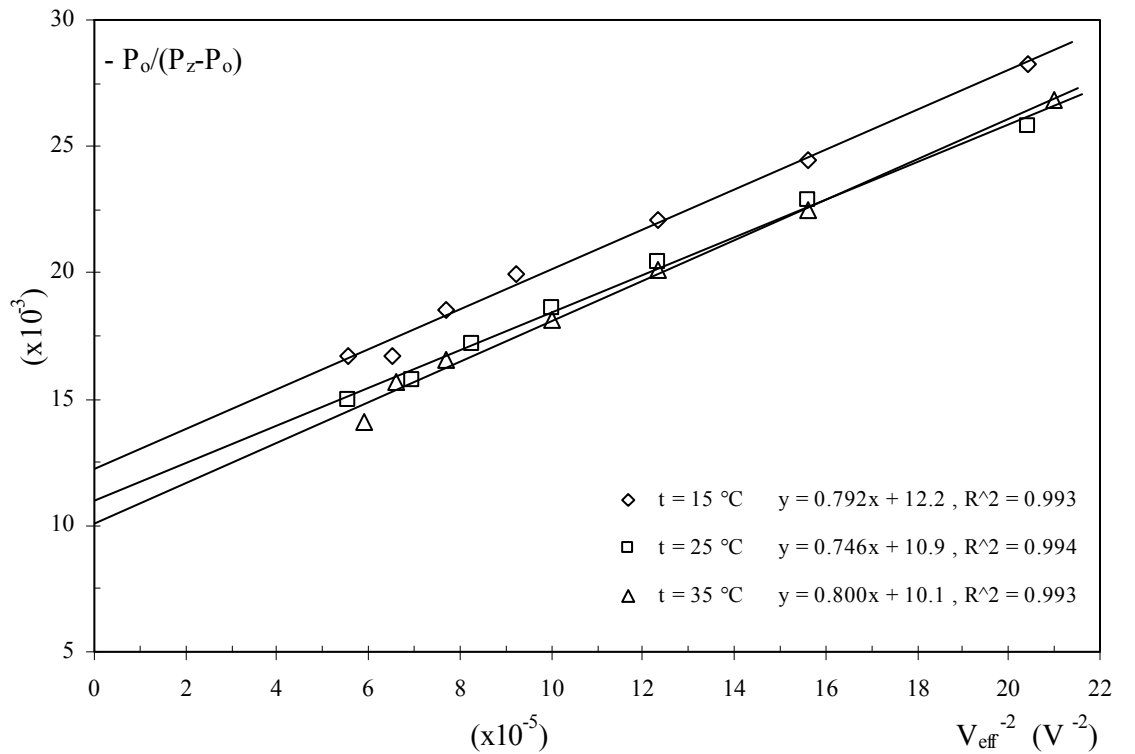
c ($\times 10^{-2}$ M)	c^{-1} (M^{-1})	$-A_{\infty}^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	$-A_{\infty}$
0.37	270.3	28.1	36
0.77	129.9	17.7	56
1.59	62.9	10.9	91



Şekil 3.33. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de BDPA' nın kinolin çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.993 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.31. BDPA' nın kinolin çözgen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	28.3	70	20.41	25.8	69	21.00	26.8
80	15.63	24.5	80	15.63	22.9	80	15.63	22.5
90	12.35	22.1	90	12.35	20.4	90	12.35	20.1
104	9.25	20.0	100	10.00	18.6	100	10.00	18.2
114	7.69	18.5	110	8.26	17.2	114	7.69	16.6
124	6.50	16.7	120	6.94	15.8	123	6.61	15.7
134	5.57	16.7	134	5.57	14.9	130	5.92	14.1



Şekil 3.34 BDPA' nın kinolin çözgen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 3.32. BDPA' nın kinolin çözüen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözüeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	82
25	91
35	99

1:1 benzen: α,γ -bisdifenil- β - fenil allil kompleksi (BDPA) serbest kökçesinin o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen, klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, tetralin ve kinolin çözüen ortamlarındaki çözüeltisinde, oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) elde edilen DNP parametreleri Çizelge 3.33.'de verilmiştir. Burada sırasıyla, kullanılan her bir çözüen ortam için; M birimiyle c konsantrasyonları, A_{∞} büyüme faktörleri, U_{∞} en büyük büyüme faktörü, ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, s doyma ve f kaçak faktörleri, K skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre, T_{10}^{-1} saf çözüenin spin-örgü durulma hızı, T_1^{-1} çekirdek durulma hızı, $s^{-1} \cdot M^{-1}$ birimleri ile $2w_1'/c$ normalize alçak frekans durulma bileşeni ve son olarak $s^{-1} \cdot M^{-1}$ birimleri ile $(w_2-w_0)/c$ normalize yüksek frekans durulma bileşeni verilmiştir.

Çizelge 3.34.'te ise, örneklerin zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde (15 ± 2), (25 ± 2) °C ve (35 ± 2) °C'de gerçekleştirilen doyma deneylerinin değerlendirilmesiyle elde edilen A_{∞} değerleri verilmiştir. Yine bu çizelgede yer alan çekirdek-elektron etkileşme parametresi ρ , kaçak faktörü f' in her bir örnek için oda sıcaklığındaki değeri alınarak hesaplanmıştır. ρ deneysel olarak elde edilebilen bir parametre olduğu için skaler çiftlenmenin bağıl önemi olan K parametresi ise Denklem (1.101) kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 3.35.'te BDPA serbest kökçesinin farklı çözüenlerle 15, 25 ve 35 °C'de yapılan deneylerinden elde edilen ve Çizelge 3.34'te verilen ρ değerlerinin $10^3/T$ ' ye göre değişimleri görülmektedir.

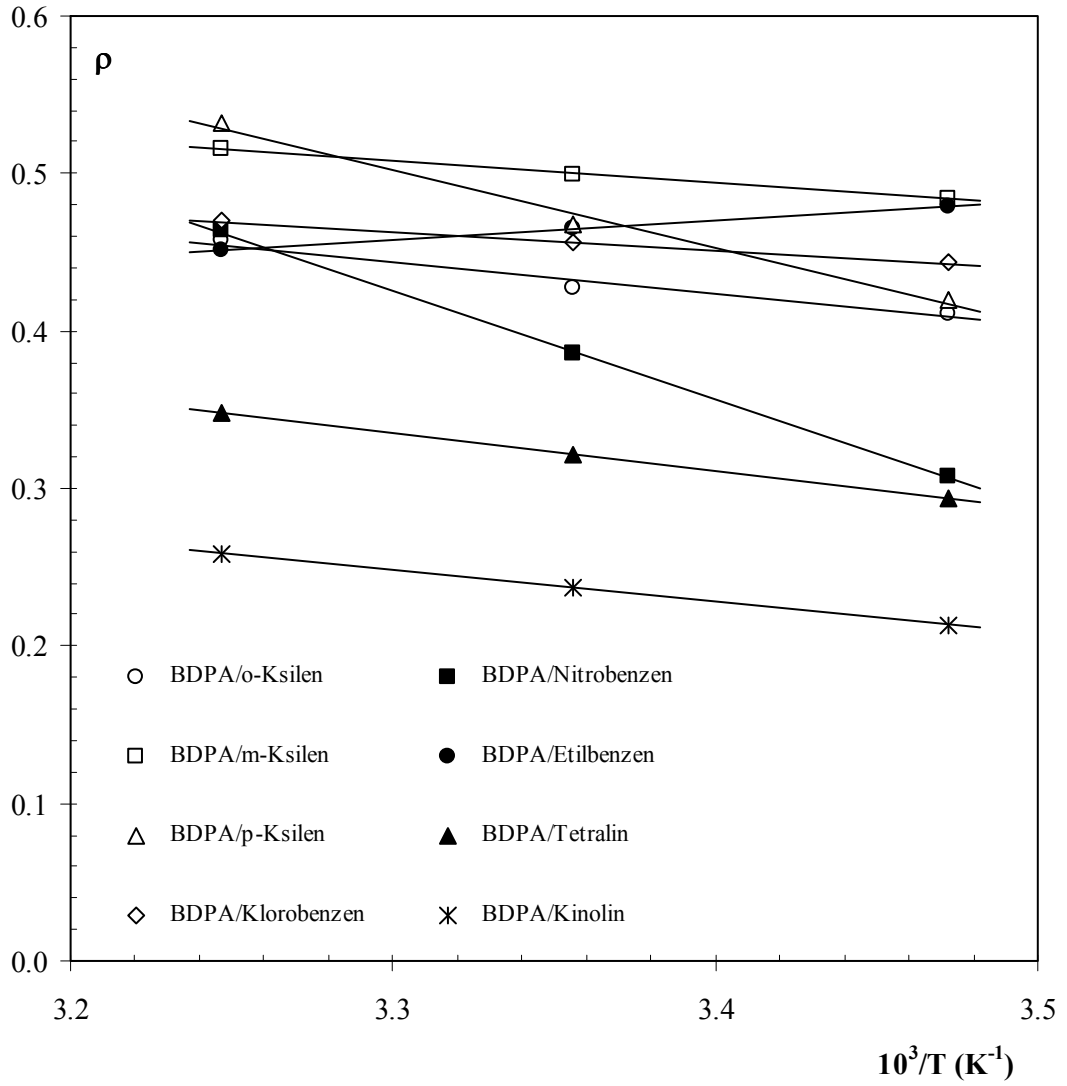
Çizelge 3.33. BDPA'nın sekiz farklı çözgen ortamındaki çözeltilerinde, oda sıcaklığında ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) elde edilen DNP parametreleri.

Çözgenler	c ($\times 10^{-2}$ M)	- A_∞	- U_∞	ρ (*)	s	f	K	T_{10}^{-1} (s^{-1}) ^a	T_1^{-1} (s^{-1})	$2w_1'c$ ($\text{s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)	$(w_2 - w_0)/c$ ($\text{s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)
o-Ksilen	0.50	234	281	0.43	0.82	0.83	0.10	0.14	0.81	134	57
	0.98	250			0.80	0.89			1.22		
	1.99	270			0.76	0.96			3.23		
m-Ksilen	0.50	242	328	0.50	0.84	0.74	0.00	0.12	0.46	68	34
	0.98	273			0.80	0.83			0.71		
	1.99	304			0.69	0.92			1.59		
p-Ksilen	0.47	229	308	0.47	0.83	0.74	0.04	0.11	0.43	68	32
	0.95	260			0.82	0.85			0.72		
	1.95	285			0.78	0.93			1.51		
Klorobenzen	0.35	220	300	0.46	0.93	0.74	0.06	0.06	0.21	45	21
	0.75	250			0.83	0.83			0.33		
	1.56	282			0.76	0.94			0.91		
Nitrobenzen	0.35	189	254	0.39	0.81	0.74	0.16	0.13	0.50	110	42
	0.77	214			0.75	0.84			0.81		
	1.57	240			0.64	0.94			2.25		
Etilbenzen	0.37	215	306	0.47	0.90	0.70	0.05	0.11	0.35	67	31
	0.78	248			0.84	0.81			0.55		
	1.56	282			0.76	0.92			1.31		
Tetralin	0.37	157	211	0.32	0.80	0.74	0.27	0.35	1.37	281	90
	0.78	178			0.74	0.84			2.20		
	1.58	198			0.66	0.94			5.60		
Kinolin	0.37	36	156	0.24	0.46	0.23	0.42	0.30	0.39	24	6
	0.77	56			0.55	0.36			0.47		
	1.59	91			0.74	0.58			0.72		

(a) Poindexter (1972). (*) ± 0.01

Çizelge 3.34. BDPA'nın sekiz farklı çözen ortamındaki çözeltilerinin en büyük konsantrasyonları için $(15 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ve $(35 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 'de elde edilen DNP parametreleri.

Sıcaklık		$(15 \pm 2) ^\circ\text{C}$			$(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$			$(35 \pm 2) ^\circ\text{C}$		
Çözgenler	c ($\times 10^{-2}$ M)	$-A_\infty$	ρ	K	$-A_\infty$	ρ	K	$-A_\infty$	ρ	K
o-Ksilen	1.99	259	0.41	0.13	270	0.43	0.10	288	0.46	0.06
m-Ksilen	1.95	294	0.48	0.02	304	0.50	0.00	313	0.52	-0.02
p-Ksilen	1.99	256	0.42	0.11	285	0.47	0.04	325	0.53	-0.04
Klorobenzen	1.56	274	0.44	0.08	282	0.46	0.06	290	0.47	0.04
Nitrobenzen	1.57	191	0.31	0.29	240	0.39	0.16	288	0.46	0.05
Etilbenzen	1.56	290	0.48	0.03	282	0.47	0.05	273	0.45	0.07
Tetralin	1.58	181	0.29	0.32	198	0.32	0.27	215	0.35	0.23
Kinolin	1.59	82	0.21	0.47	91	0.24	0.42	99	0.26	0.38



Şekil 3.35. BDPA serbest kökçesinin farklı çözüenlerle 15, 25 ve 35 °C'de yapılan deneylerinden elde edilen ve Çizelge 3.34'te verilen ρ değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir.

3.3.2. Galvinoksil (GALV) Serisi

Çizelge 3.35.'de GALV' in o-ksilen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.36.'da GALV' in o-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.38 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.76 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde $t = 25$ °C' için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.992, 0.992 ve 0.994 olarak elde edilmiştir.

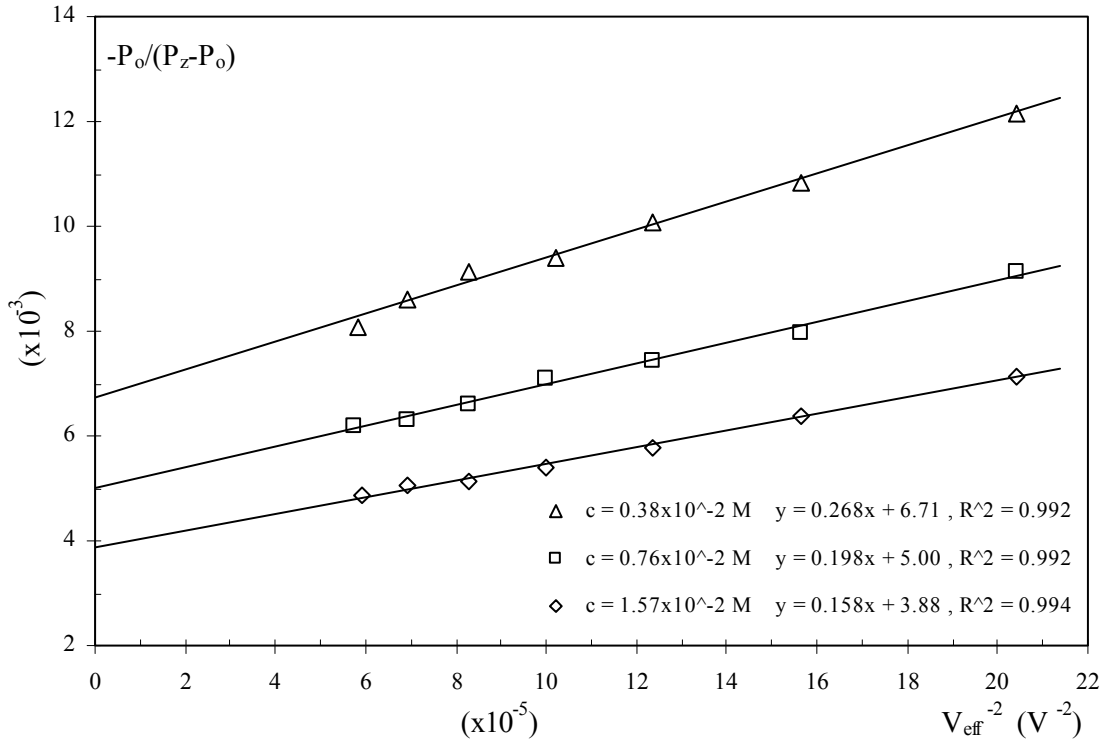
Çizelge 3.36.'da $t = 25$ °C' de GALV' in o-ksilen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_∞ değerleri verilmiştir. Şekil 3.37.'de $t = 25$ °C' de GALV' in o-ksilen çözgen ortamında U_∞ 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.996 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.37.'de GALV' in o-ksilen çözgen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltileri için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.38.'de GALV/o-ksilen örneği için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.38.'de GALV' in o-ksilen çözgen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltileri için üç farklı sıcaklıktaki, A_∞ değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.35. GALV' in o-ksilen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

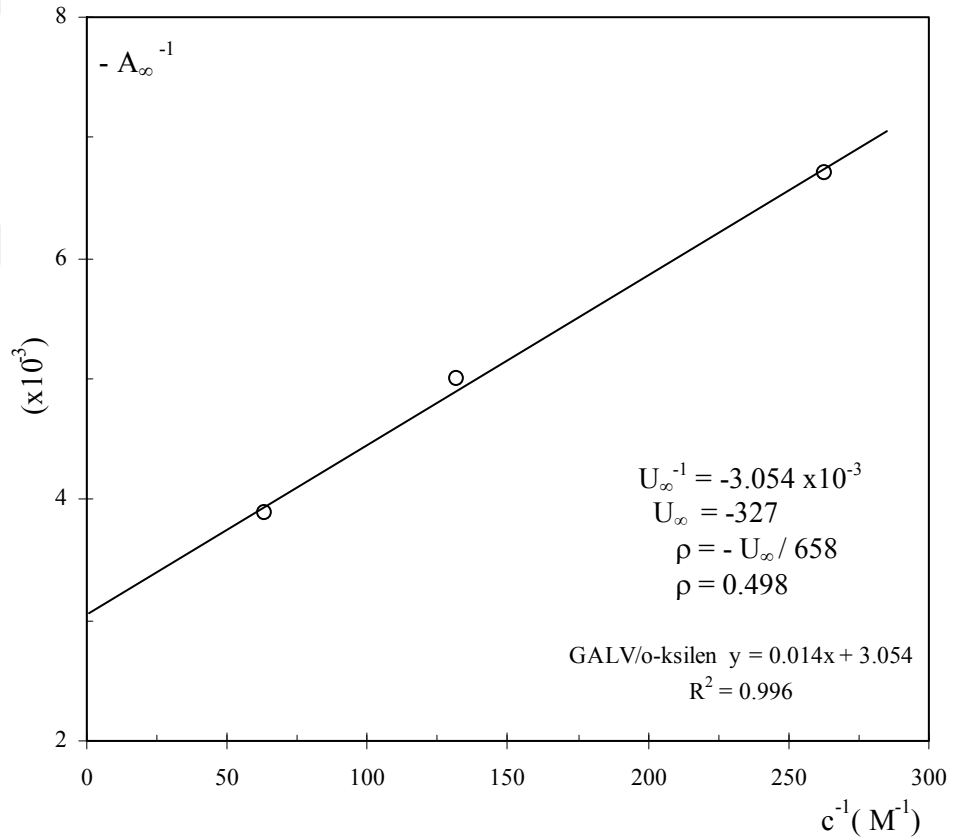
$c = 0.38 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.76 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.57 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	12.2	70	20.41	9.1	70	20.41	7.1
80	15.63	10.8	80	15.63	7.9	80	15.63	6.4
90	12.35	10.1	90	12.35	7.4	90	12.35	5.8
99	10.20	9.4	100	10.00	7.1	100	10.00	5.4
110	8.26	9.1	110	8.26	6.6	110	8.26	5.1
120	6.94	8.6	120	6.94	6.3	120	6.94	5.1
131	5.83	8.1	132	5.74	6.2	130	5.92	4.9



Şekil 3.36. $t = 25$ °C' de GALV' in o-ksilen çözgen ortamında Δ $0.38 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.76 \cdot 10^{-2} M$ ve \diamond $1.57 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.992, 0.992 ve 0.994 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.36. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in o-ksilen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

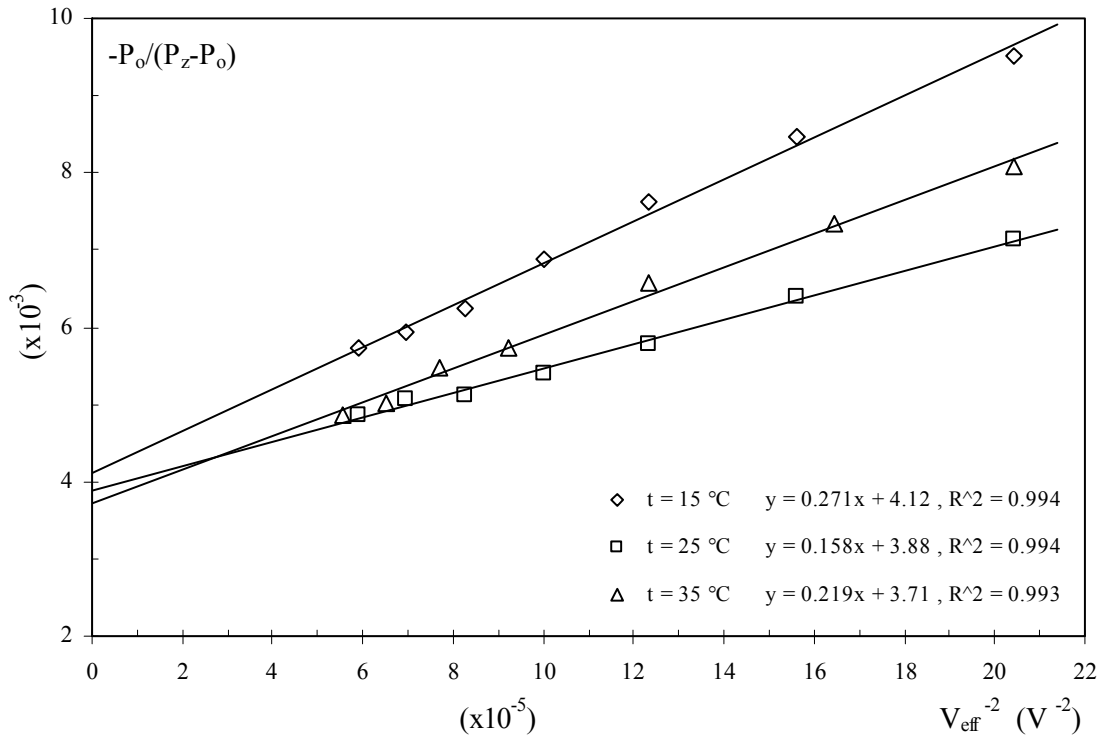
$c(\times 10^{-2}\text{ M})$	$c^{-1}(\text{M}^{-1})$	$-A_{\infty}^{-1}(\times 10^{-3})$	$-A_{\infty}$
0.38	263.2	6.71	149
0.76	131.6	5.00	200
1.57	63.7	3.88	258



Şekil 3.37. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in o-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.996 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.37. GALV' in o-ksilen çözen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	9.5	70	20.41	7.1	70	20.41	8.1
80	15.63	8.5	80	15.63	6.4	78	16.44	7.3
90	12.35	7.6	90	12.35	5.8	90	12.35	6.6
100	10.00	6.9	100	10.00	5.4	104	9.25	5.7
110	8.26	6.2	110	8.26	5.1	114	7.69	5.5
120	6.94	5.9	120	6.94	5.1	124	6.50	5.0
130	5.92	5.7	130	5.92	4.9	134	5.57	4.9



Şekil 3.38 GALV' in o-ksilen çözen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 3.38. GALV' in o-ksilen çözen ortamında $c = 1.57 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	243
25	258
35	270

Çizelge 3.39.'da GALV' in m-ksilen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.39.'da GALV' in m-ksilen çözen ortamında Δ $0.37 \cdot 10^{-2}$ M, \square $0.77 \cdot 10^{-2}$ M ve \diamond $1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde $t = 25$ °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.998, 0.997 ve 0.997 olarak elde edilmiştir.

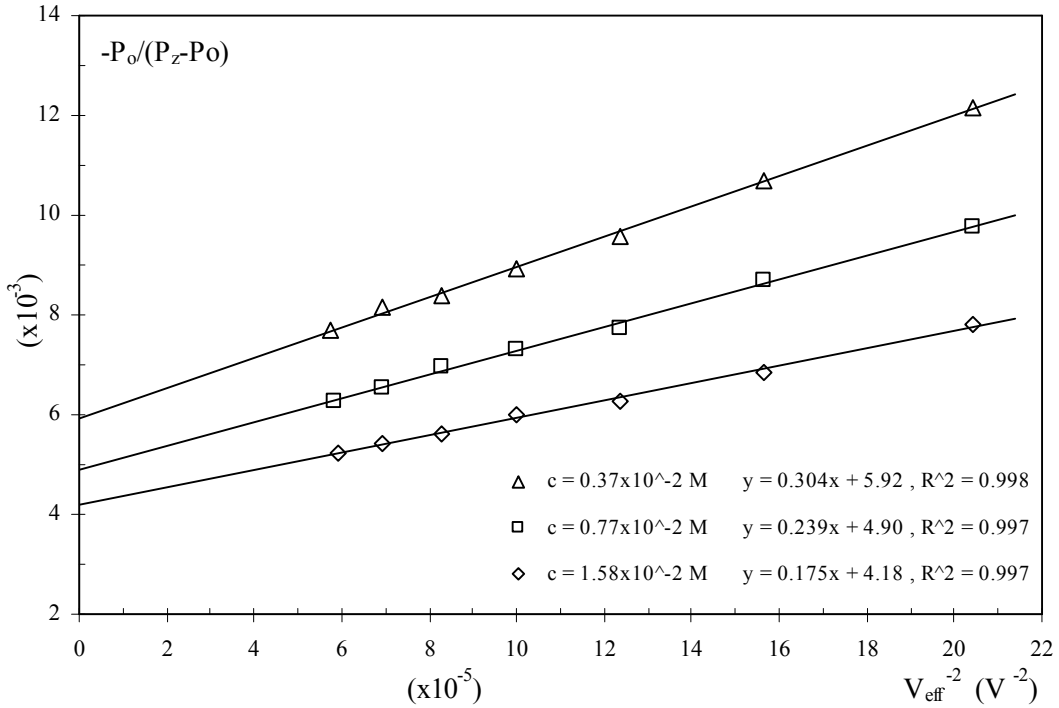
Çizelge 3.40.'da $t = 25$ °C' de GALV' in m-ksilen çözen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.40.'ta $t = 25$ °C' de GALV' in m-ksilen çözen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.990 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.41.'de GALV' in m-ksilen çözen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.41.'de GALV/m-ksilen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.42.'de. GALV' in m-ksilen çözen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.39. GALV' in m-ksilen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

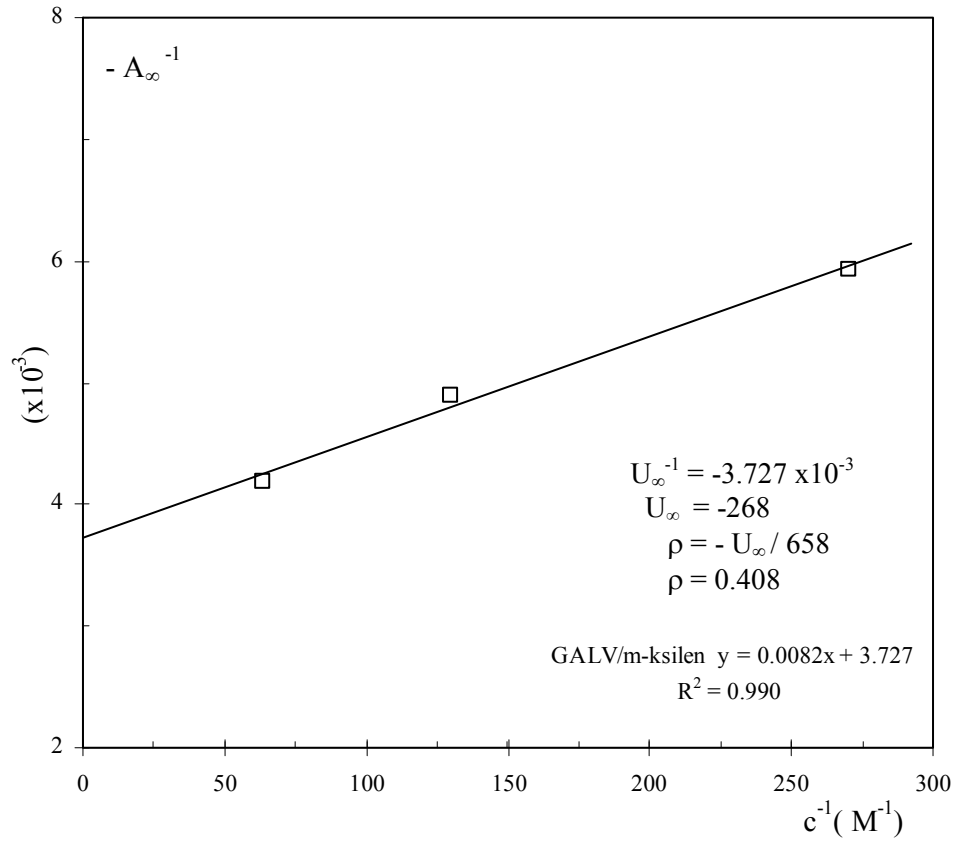
$c = 0.37 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.77 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	12.2	70	20.41	9.8	70	20.41	7.8
80	15.63	10.7	80	15.63	8.7	80	15.63	6.9
90	12.35	9.6	90	12.35	7.7	90	12.35	6.3
100	10.00	8.9	100	10.00	7.3	100	10.00	6.0
110	8.26	8.4	110	8.26	7.0	110	8.26	5.6
120	6.94	8.1	120	6.94	6.5	120	6.94	5.4
-	-	-	131	5.83	6.3	130	5.92	5.2



Şekil 3.39. $t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ' de GALV' in m-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.37 \cdot 10^{-2} M$, $\square 0.78 \cdot 10^{-2} M$ ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.998, 0.997 ve 0.997 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.40. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in m-ksilen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

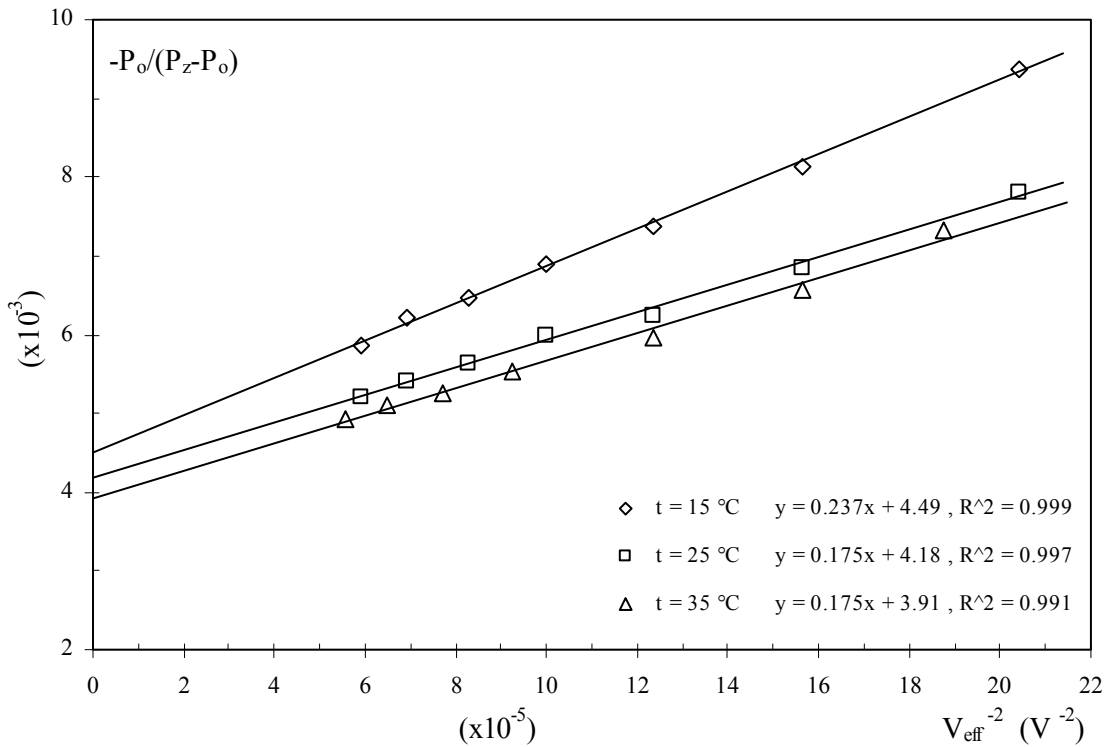
$c(\times 10^{-2}\text{ M})$	$c^{-1}(\text{M}^{-1})$	$-A_{\infty}^{-1}(\times 10^{-3})$	$-A_{\infty}$
0.37	270.3	5.92	169
0.77	129.9	4.90	204
1.58	63.3	4.18	239



Şekil 3.40. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in m-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.990 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.41. GALV' in m-ksilen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	9.4	70	20.41	7.8	73	18.77	7.3
80	15.63	8.1	80	15.63	6.9	80	15.63	6.6
90	12.35	7.4	90	12.35	6.3	90	12.35	6.0
100	10.00	6.9	100	10.00	6.0	104	9.25	5.5
110	8.26	6.5	110	8.26	5.6	114	7.69	5.3
120	6.94	6.2	120	6.94	5.4	124	6.50	5.1
130	5.92	5.9	130	5.92	5.2	134	5.57	4.9



Şekil 3.41. GALV' in m-ksilen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 3.42. GALV' in m-ksilen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	223
25	239
35	255

Çizelge 3.43.'te GALV' in p-ksilen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.42.'de GALV' in p-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.39 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.78 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde $t = 25$ °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.953, 0.995 ve 0.903 olarak elde edilmiştir.

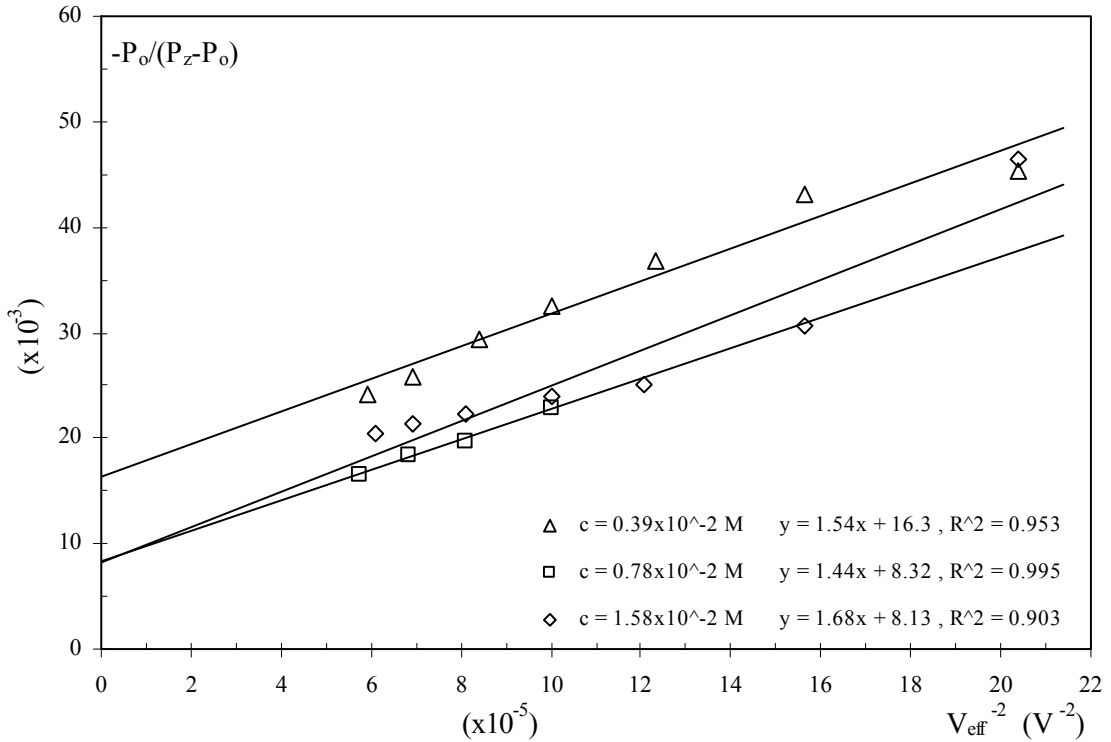
Çizelge 3.44.'te $t = 25$ °C' de GALV' in p-ksilen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.43.'te $t = 25$ °C' de GALV' in p-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.996 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.45.'te GALV' in p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.44.'te GALV/p-ksilen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.46.'da GALV' in p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.43. GALV' in p-ksilen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

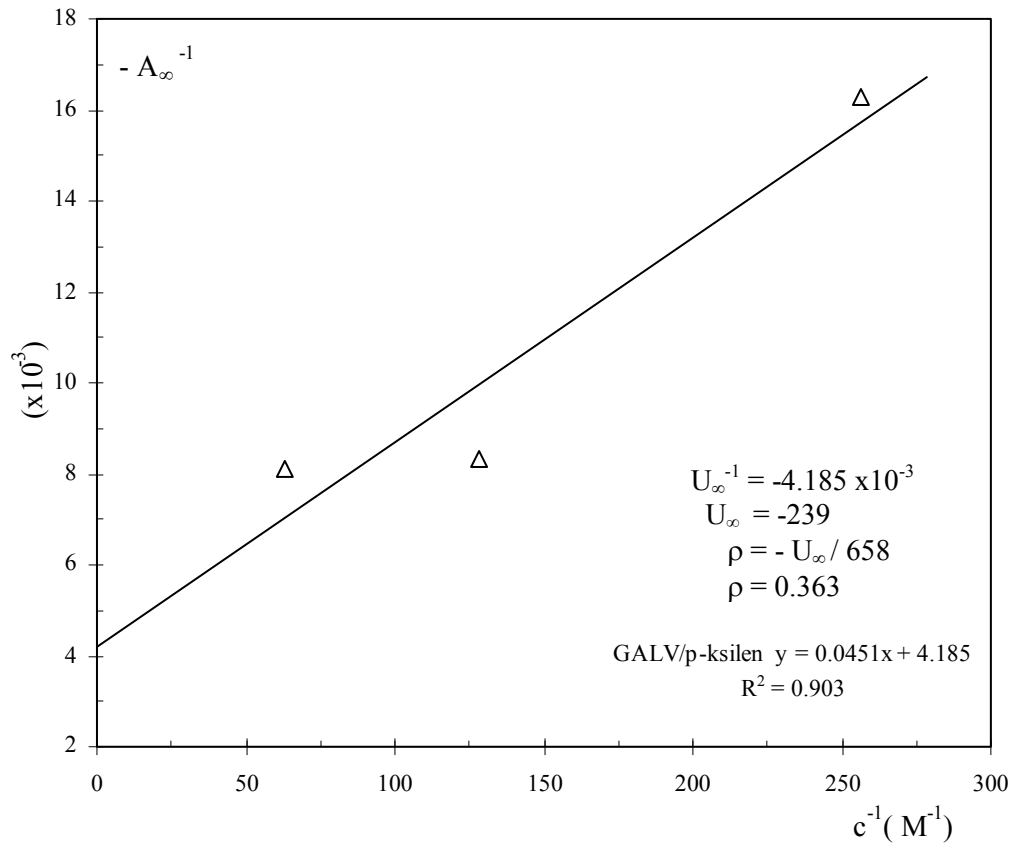
$c = 0.39 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.78 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	45.3	100	10.00	22.8	70	20.41	46.4
80	15.63	43.0	111	8.12	19.7	80	15.63	30.6
90	12.35	36.8	121	6.83	18.3	91	12.08	25.1
100	10.00	32.5	132	5.74	16.6	100	10.00	23.9
109	8.42	29.4	-	-	-	111	8.12	22.3
120	6.94	25.9	-	-	-	120	6.94	21.3
130	5.92	24.2	-	-	-	128	6.10	20.4



Şekil 3.42. $t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ' de GALV' in p-ksilen çözgen ortamında $\Delta 0.39 \cdot 10^{-2} M$, $\square 0.78 \cdot 10^{-2} M$ ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.953, 0.995 ve 0.903 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.44. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in p-ksilen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

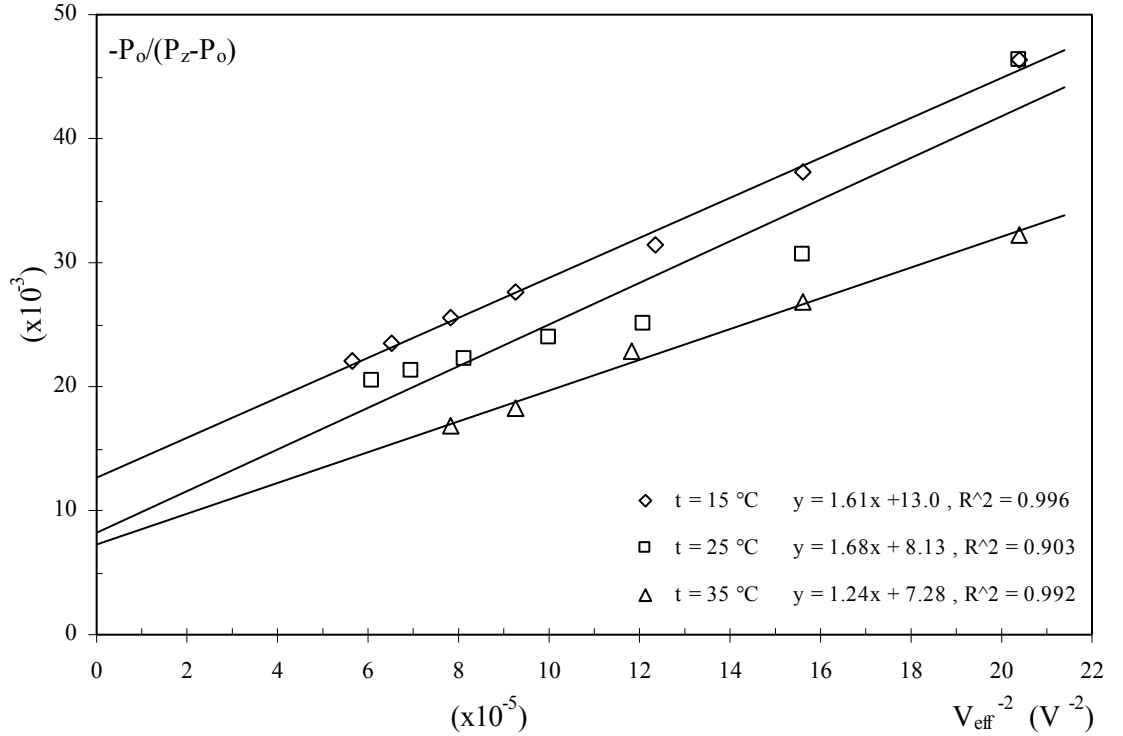
$c(\times 10^{-2}\text{ M})$	$c^{-1}(\text{M}^{-1})$	$-A_{\infty}^{-1}(\times 10^{-3})$	$-A_{\infty}$
3.90	256.4	16.3	61
0.78	128.2	8.32	120
1.58	63.3	8.13	123



Şekil 3.43. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in p-ksilen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.996 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.45. GALV' in p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[-P ₀ / (P _Z - P ₀)] (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[-P ₀ / (P _Z - P ₀)] (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	[-P ₀ / (P _Z - P ₀)] (x10 ⁻³)
70	20.41	46.3	70	20.41	46.4	70	20.41	33.0
80	15.63	37.3	80	15.63	30.6	80	15.63	26.6
90	12.35	30.4	91	12.08	25.1	92	11.80	22.7
104	9.25	27.6	100	10.00	23.9	104	9.25	18.2
113	7.83	25.2	111	8.12	22.3	113	7.83	16.8
124	6.50	23.2	120	6.94	21.3	-	-	-
133	5.65	22.1	128	6.10	20.4	-	-	-



Şekil 3.44 GALV' in p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_∞ 'un elde edilmesi .

Çizelge 3.46. GALV' in p-ksilen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	77
25	123
35	138

Çizelge 3.47.'de GALV' in klorobenzen çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.45.'te GALV' in klorobenzen çözgen ortamında Δ $0.35 \cdot 10^{-2}$ M, \square $0.78 \cdot 10^{-2}$ M ve \diamond $1.55 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde t = 25 °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.993, 0.996 ve 0.993 olarak elde edilmiştir.

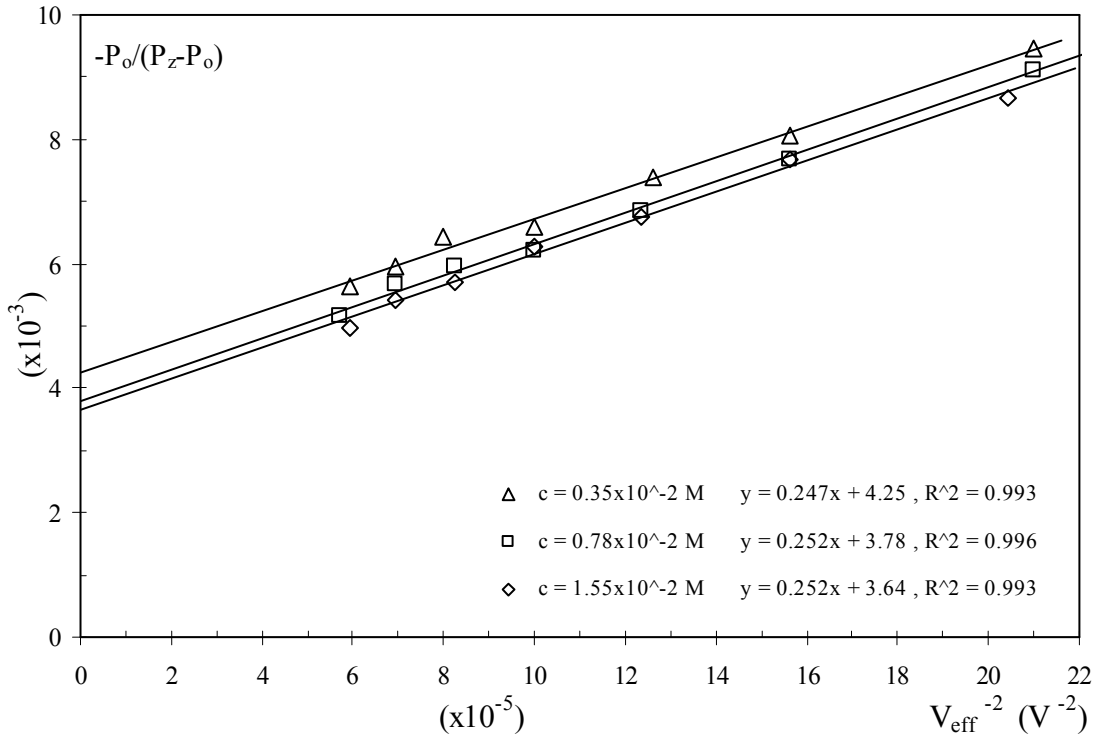
Çizelge 3.48.'de t = 25 °C' de GALV' in klorobenzen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.46.'da t = 25 °C' de GALV' in klorobenzen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.997 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.49.'da GALV' in klorobenzen çözgen ortamında $c = 1.55 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.47.'de GALV/ klorobenzen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.50.'de GALV' in klorobenzen çözgen ortamında $c = 1.55 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.47. GALV' in klorobenzen çözüen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyuma deneyleri sonucunda elde edilen- $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

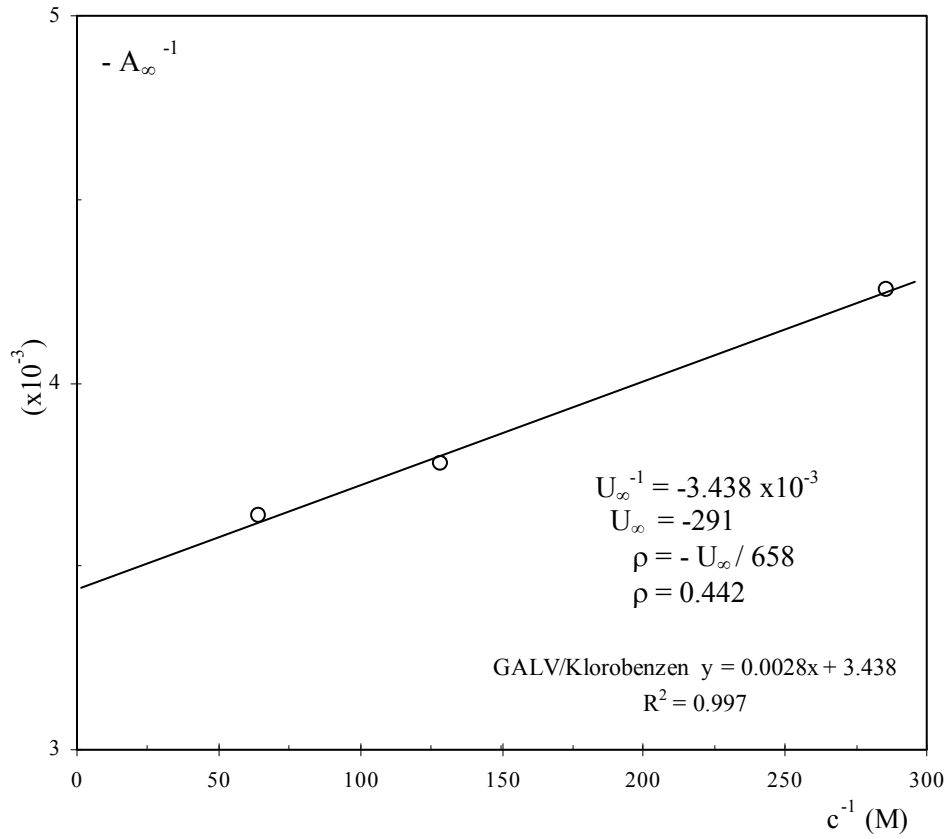
$c = 0.35 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.78 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.55 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
69	21.00	9.5	69	21.00	9.1	70	20.41	8.7
80	15.63	8.1	80	15.63	7.7	80	15.63	7.7
89	12.62	7.4	90	12.35	6.9	90	12.35	6.7
100	10.00	6.6	100	10.00	6.2	100	10.00	6.3
112	7.97	6.4	110	8.26	5.9	110	8.26	5.7
120	6.94	5.9	120	6.94	5.7	120	6.94	5.4
130	5.92	5.6	132	5.74	5.2	130	5.92	5.0



Şekil 3.45. $t = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ ' de GALV' in klorobenzen çözüen ortamında Δ $0.35 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.78 \cdot 10^{-2} M$ ve \diamond $1.55 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_∞ 'un elde edilmesi. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.993, 0.996 ve 0.993 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.48. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in klorobenzen çözgen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

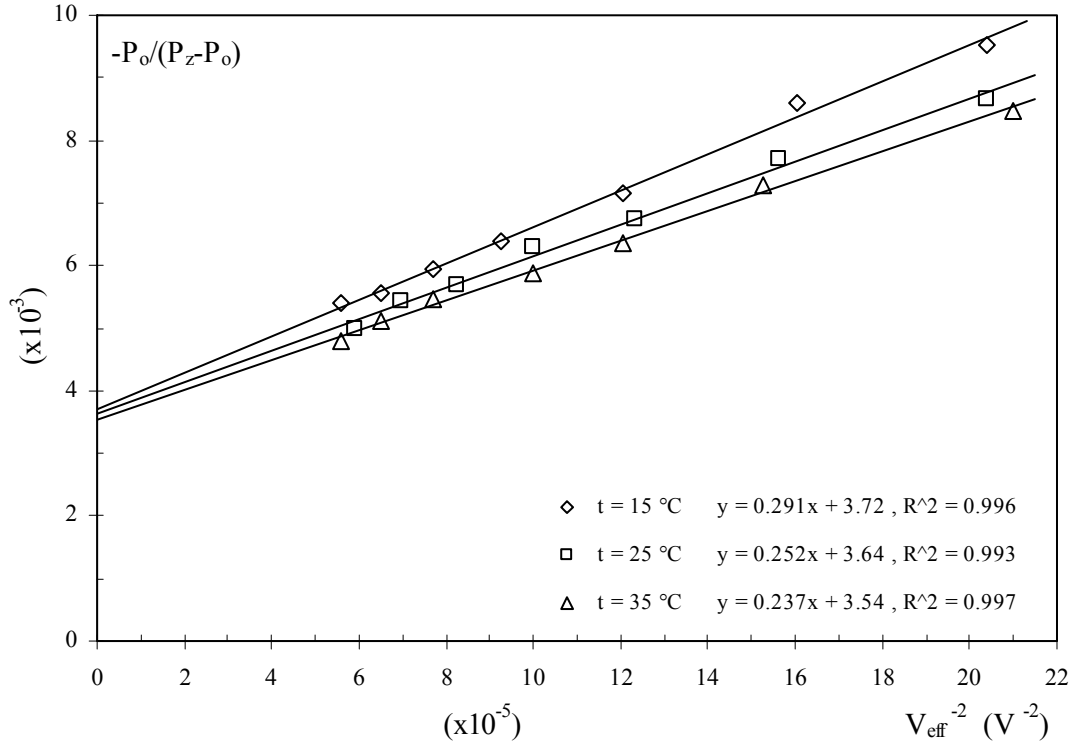
$c(\times 10^{-2}\text{ M})$	$c^{-1}(\text{M}^{-1})$	$-A_{\infty}^{-1}(\times 10^{-3})$	$-A_{\infty}$
0.35	285.7	4.25	235
0.78	128.2	3.78	265
1.55	64.5	3.64	275



Şekil 3.46. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in klorobenzen çözgen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyuşum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.997 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.49. GALV' in klorobenzen çözügen ortamında $c = 1.55 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	9.5	70	20.41	8.7	69	21.00	8.5
79	16.02	8.6	80	15.63	7.7	81	15.24	7.3
91	12.08	7.2	90	12.35	6.7	91	12.08	6.4
104	9.25	6.4	100	10.00	6.3	100	10.00	5.9
114	7.69	5.9	110	8.26	5.7	114	7.69	5.5
124	6.50	5.6	120	6.94	5.4	124	6.50	5.1
134	5.57	5.4	130	5.92	5.0	134	5.57	4.8



Şekil 3.47 GALV' in klorobenzen çözügen ortamında $c = 1.55 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_∞ 'un elde edilmesi.

Çizelge 3.50. GALV' in klorobenzen çözügen ortamında $c = 1.55 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	269
25	275
35	282

Çizelge 3.51.'de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir. Şekil 3.48.'de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında $\Delta 0.40 \cdot 10^{-2}$ M, $\square 0.77 \cdot 10^{-2}$ M ve $\diamond 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde t = 25 °C için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafik yer almaktadır. Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.986 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

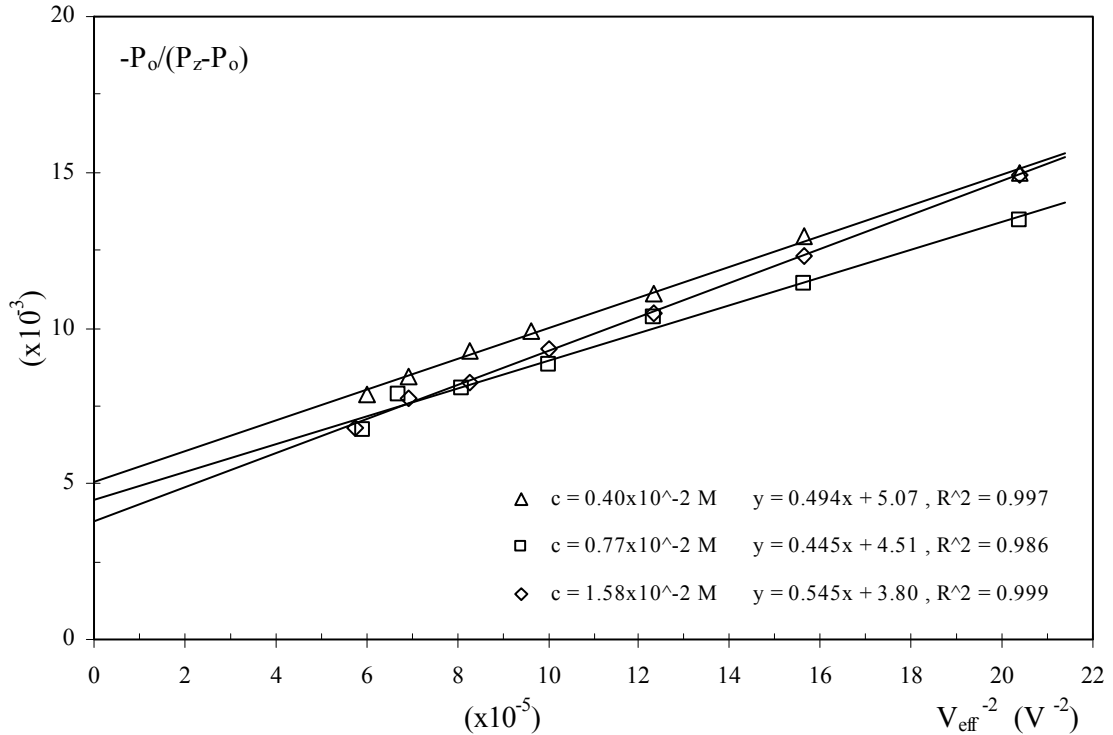
Çizelge 3.52.'de t = 25 °C' de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri verilmiştir. Şekil 3.49.'da t = 25 °C' de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi gösterilmiştir. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.948 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.53.'de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri verilmiştir ve bu değerler Şekil 3.50.'de GALV/ nitrobenzen örneği için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla grafiğe dökülmüştür.

Çizelge 3.54. 'te GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.51. GALV' in nitrobenzen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z-P_0)/P_0$ değerleri.

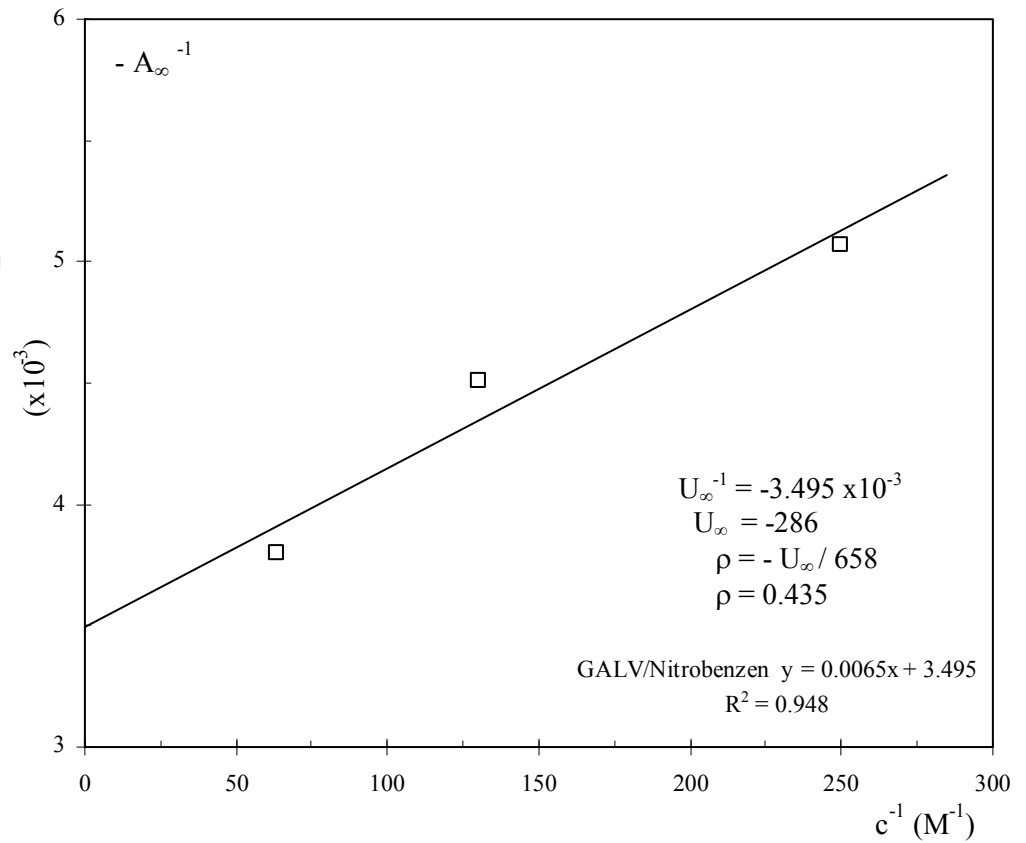
$c = 0.40 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.77 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	15.0	70	20.41	13.5	70	20.41	14.9
80	15.63	13.0	80	15.63	11.5	80	15.63	12.3
90	12.35	11.1	90	12.35	10.3	90	12.35	10.5
102	9.61	9.9	100	10.00	8.8	100	10.00	9.3
110	8.26	9.3	111	8.12	8.1	110	8.26	8.2
120	6.94	8.4	122	6.72	7.9	120	6.94	7.7
129	6.01	7.9	130	5.92	6.7	132	5.74	6.8



Şekil 3.48. $t = 25$ °C' de GALV' in nitrobenzen çözen ortamında Δ $0.40 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.77 \cdot 10^{-2} M$ ve \diamond $1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltilerinde A_{∞} 'un elde edilmesi . Fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.986 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.52. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamındaki çözeltilerinin üç farklı konsantrasyondaki A_{∞} değerleri.

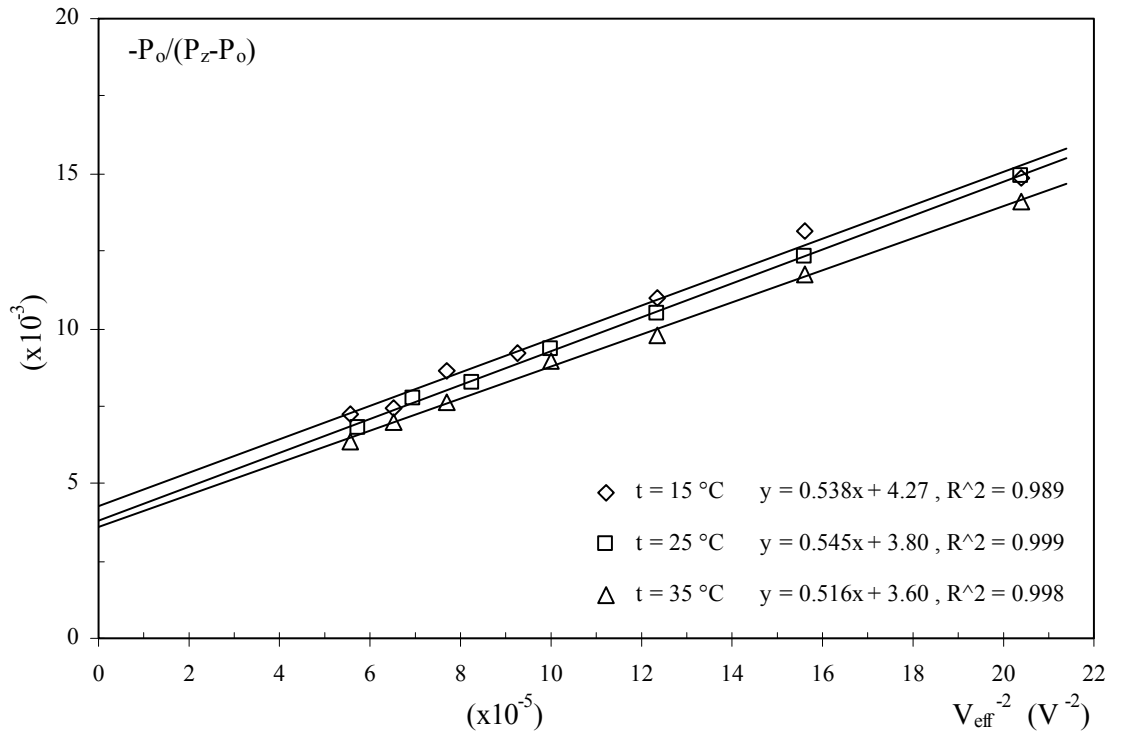
$c(\times 10^{-2}\text{ M})$	$c^{-1}(\text{M}^{-1})$	$-A_{\infty}^{-1}(\times 10^{-3})$	$-A_{\infty}$
0.40	250.0	5.07	197
0.77	129.9	4.51	222
1.58	63.3	3.80	263



Şekil 3.49. $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de GALV' in nitrobenzen çözügen ortamında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir. R^2 değeri 0.948 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.53. GALV' in nitrobenzen çözgen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleri.

t = 15 °C			t = 25 °C			t = 35 °C		
V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{eff} (V)	V _{eff} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-(P _z -P ₀)/P ₀ ⁻¹ (x10 ⁻³)
70	20.41	14.9	70	20.41	14.9	70	20.41	14.1
80	15.63	13.2	80	15.63	12.3	80	15.63	11.7
90	12.35	11.0	90	12.35	10.5	90	12.35	9.8
104	9.25	9.2	100	10.00	9.3	100	10.00	8.9
114	7.69	8.6	110	8.26	8.2	114	7.69	7.6
124	6.50	7.4	120	6.94	7.7	124	6.50	7.0
134	5.57	7.2	132	5.74	6.8	134	5.57	6.3



Şekil 3.50. GALV' in nitrobenzen çözgen ortamında. $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta A_{∞} 'un elde edilmesi .

Çizelge 3.54. GALV' in nitrobenzen çözen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıktaki, A_{∞} değerleri.

t (°C)	- A_{∞}
15	234
25	263
35	278

Çizelge 3.55.'de GALV' in etilbenzen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yoktur.

Çizelge 3.56.'da GALV' in etilbenzen çözen ortamında $c = 1.60 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yoktur.

Çizelge 3.55. GALV' in etilbenzen çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.

$c = 0.39 \cdot 10^{-2} M$			$c = 0.77 \cdot 10^{-2} M$			$c = 1.60 \cdot 10^{-2} M$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} V^{-2}$)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	S. B. Yok	70	20.41	S. B. Yok	70	20.41	S. B. Yok
80	15.63	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok
90	12.35	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok	91	12.08	S. B. Yok
100	10.00	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok	102	9.61	S. B. Yok
110	8.26	S. B. Yok	110	8.26	S. B. Yok	-	-	-
120	6.94	S. B. Yok	120	6.94	S. B. Yok	-	-	-
130	5.92	S. B. Yok	130	5.92	S. B. Yok	-	-	-

$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de GALV' in etilbenzen çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda sinyal büyümesi gözlenememiştir.

Çizelge 3.56. GALV' in etilbenzen çözügen ortamında $c = 1.60 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sonucunda sinyal büyümesi yok.

$t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$			$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$			$t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}\text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}\text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}\text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	S. B. Yok	70	20.41	S. B. Yok	70	20.41	S. B. Yok
80	15.63	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok
90	12.35	S. B. Yok	91	12.08	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok
100	10.00	S. B. Yok	102	9.61	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok
110	8.26	S. B. Yok	-	-	-	110	8.26	S. B. Yok
120	6.94	S. B. Yok	-	-	-	120	6.94	S. B. Yok
130	5.92	S. B. Yok	-	-	-	130	5.92	S. B. Yok

GALV' in etilbenzen çözügen ortamında $c = 1.60 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisinde sinyal gürültü içinde kaybolduğu için sinyal büyümesi gözlenememiştir.

Çizelge 3.57.'de GALV' in tetralin çözügen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yoktur.

Çizelge 3.58.'de GALV' in tetralin çözügen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yoktur.

Çizelge 3.57. GALV' in tetralin çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.

$c = 0.38 \cdot 10^{-2} \text{ M}$			$c = 0.77 \cdot 10^{-2} \text{ M}$			$c = 1.58 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	S. B. Yok	70	20.41	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok
80	15.63	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok
90	12.35	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok
100	10.00	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok	120	6.94	S. B. Yok
110	8.26	S. B. Yok	110	8.26	S. B. Yok	130	5.92	S. B. Yok
120	6.94	S. B. Yok	131	5.83	S. B. Yok	-	-	-

$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de GALV' in tetralin çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda sinyal büyümesi gözlenememiştir.

Çizelge 3.58. GALV' in tetralin çözen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltileri için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.

$t = 15 \text{ }^\circ\text{C}$			$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$			$t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-\left[\frac{P_z - P_0}{P_0}\right]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok	70	20.41	S. B. Yok
80	15.63	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok
90	12.35	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok
100	10.00	S. B. Yok	120	6.94	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok
110	8.26	S. B. Yok	130	5.92	S. B. Yok	110	8.26	S. B. Yok
120	6.94	S. B. Yok	-	-	-	120	6.94	S. B. Yok
130	5.92	S. B. Yok	-	-	-	130	5.92	S. B. Yok

GALV' in tetralin çözen ortamında $c = 1.58 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ konsantrasyonlu çözeltilerinde sinyal gürültü içinde kaybolduğu için sinyal büyümesi gözlenememiştir.

Çizelge 3.59.'da GALV' in kinolin çözen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yoktur.

Çizelge 3.60.'ta GALV' in kinolin çözgen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yoktur.

Çizelge 3.59. GALV' in kinolin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için, 25°C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.

$c = 0.39 \cdot 10^{-2}$ M			$c = 0.78 \cdot 10^{-2}$ M			$c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}$ V ⁻²)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}$ V ⁻²)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}$ V ⁻²)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	S. B. Yok	70	20.41	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok
90	12.35	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok
110	8.26	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok
-	-	-	100	10.00	S. B. Yok	120	6.94	S. B. Yok
-	-	-	111	8.12	S. B. Yok	130	5.92	S. B. Yok
-	-	-	120	6.94	S. B. Yok	-	-	-

$t = 25^{\circ}\text{C}$ 'de GALV' in kinolin çözgen ortamında üç farklı konsantrasyonda sinyal büyümesi gözlenememiştir.

Çizelge 3.60. GALV' in kinolin çözgen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisi için üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda sinyal büyümesi yok.

$t = 15^{\circ}\text{C}$			$t = 25^{\circ}\text{C}$			$t = 35^{\circ}\text{C}$		
V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}$ V ⁻²)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}$ V ⁻²)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)	V_{eff} (V)	V_{eff}^{-2} ($\times 10^{-5}$ V ⁻²)	$-(P_z - P_0)/P_0$ ⁻¹ ($\times 10^{-3}$)
70	20.41	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok	70	20.41	S. B. Yok
80	15.63	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok	80	15.63	S. B. Yok
90	12.35	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok	90	12.35	S. B. Yok
100	10.00	S. B. Yok	120	6.94	S. B. Yok	100	10.00	S. B. Yok
110	8.26	S. B. Yok	130	5.92	S. B. Yok	110	8.26	S. B. Yok
120	6.94	S. B. Yok	-	-	-	120	6.94	S. B. Yok
130	5.92	S. B. Yok	-	-	-	130	5.92	S. B. Yok

GALV' in kinolin çözen ortamında $c = 1.59 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltisinde üç farklı sıcaklıkta sinyal gürültü içinde kaybolduğu için sinyal büyümesi gözlenememiştir.

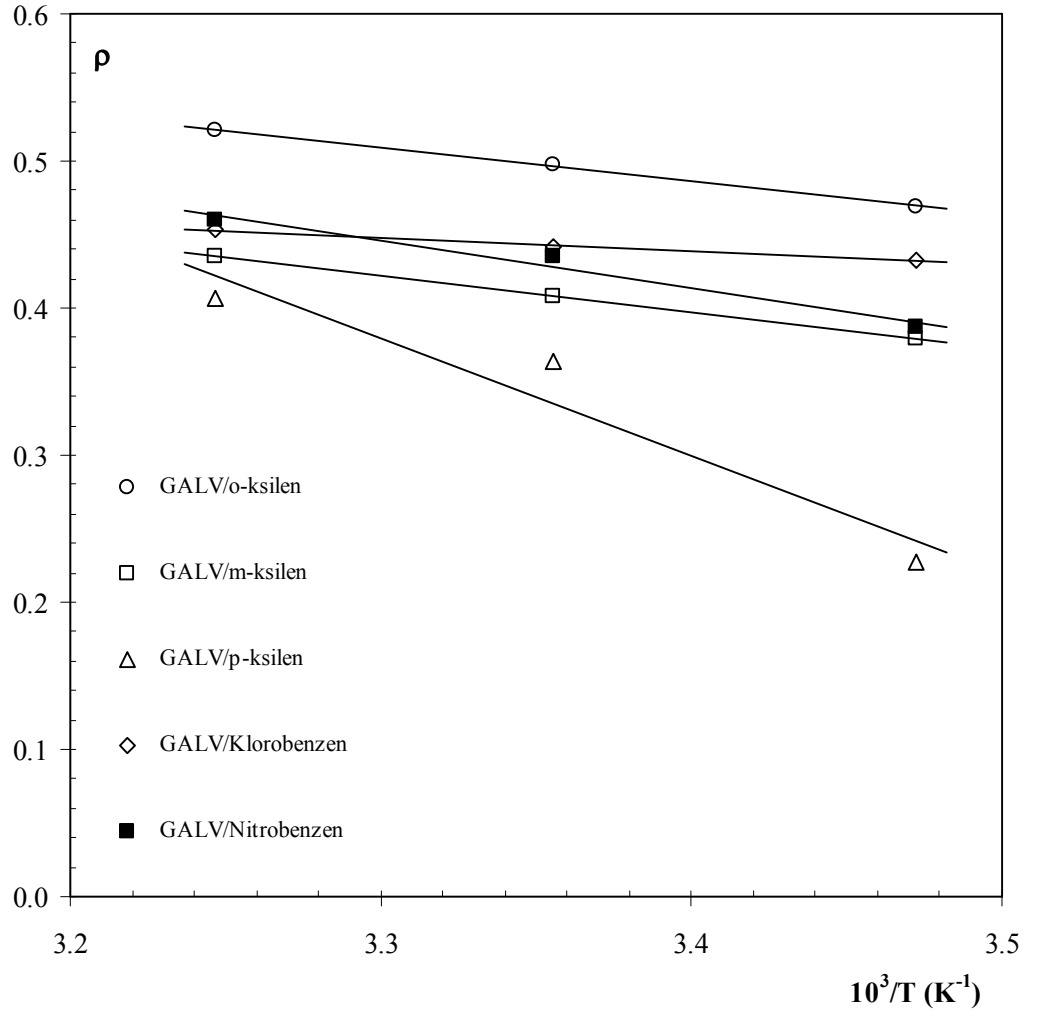
Galvinoksil (GALV) serbest kökçesinin o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen, klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, tetralin ve kinolin çözen ortamlarındaki çözeltilerinde, oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) elde edilen DNP parametreleri Çizelge 3.61.'de verilmiştir. Burada sırasıyla, kullanılan her bir çözen ortam için; M birimiyle c konsantrasyonları, A_∞ büyüme faktörleri, U_∞ en büyük büyüme faktörü, ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, s doyma ve f kaçak faktörleri, K skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre, T_{10}^{-1} saf çözenin spin-örgü durulma hızı, T_1^{-1} çekirdek durulma hızı, $s^{-1} \cdot M^{-1}$ birimleri ile $2w'_1/c$ normalize alçak frekans durulma bileşeni ve son olarak $s^{-1} \cdot M^{-1}$ birimleri ile $(w_2-w_0)/c$ normalize yüksek frekans durulma bileşeni verilmiştir. S. B. Sinyal büyümesi anlamını taşımaktadır.

Çizelge 3.62.'de ise, örneklerin zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde (15 ± 2) °C, (25 ± 2) °C ve (35 ± 2) °C'de gerçekleştirilen doyma deneylerinin değerlendirilmesiyle elde edilen A_∞ değerleri verilmiştir. Yine bu çizelgede yer alan çekirdek-elektron etkileşme parametresi ρ , kaçak faktörü f' in her bir örnek için oda sıcaklığındaki değeri alınarak hesaplanmıştır. ρ deneysel olarak elde edilebilen bir parametre olduğu için skaler çiftlenmenin bağıl önemi olan K parametresi ise Denklem (1.101) kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 3.51.'de GALV serbest kökçesinin farklı çözenlerle 15 , 25 ve 35 °C'de yapılan deneylerinden elde edilen ve Çizelge 3.62'de verilen ρ değerlerinin $10^3/T$ ye göre değişimleri görülmektedir.

Çizelge 3.61. GALV'nın sekiz farklı çözgen ortamındaki çözeltilerinde, oda sıcaklığında ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) elde edilen DNP parametreleri.

Çözgenler	c ($\times 10^{-2}$ M)	- A_∞	- U_∞	ρ (*)	s	f	K	T_{10}^{-1} (s^{-1}) ^a	T_1^{-1} (s^{-1})	$2w_1'c$ ($s^{-1} \cdot M^{-1}$)	$(w_2 - w_0)/c$ ($s^{-1} \cdot M^{-1}$)
o-Ksilen	0.38	149	327	0.50	0.83	0.46	0.00	0.14	0.25	30	15
	0.76	200			0.81	0.61			0.35		
	1.57	258			0.79	0.79			0.63		
m-Ksilen	0.37	169	268	0.41	0.77	0.63	0.13	0.12	0.32	56	23
	0.77	204			0.78	0.76			0.50		
	1.58	239			0.80	0.89			1.11		
p-Ksilen	0.39	61	239	0.36	0.67	0.26	0.20	0.11	0.15	10	4
	0.78	120			0.50	0.50			0.22		
	1.58	123			0.40	0.51			0.23		
Klorobenzen	0.35	235	291	0.44	0.76	0.81	0.08	0.06	0.29	66	29
	0.78	265			0.73	0.91			0.61		
	1.55	275			0.73	0.95			1.01		
Nitrobenzen	0.40	197	286	0.43	0.64	0.69	0.09	0.13	0.41	73	32
	0.77	222			0.67	0.78			0.56		
	1.58	263			0.56	0.92			1.57		
Etilbenzen	0.39	0	S.B. Yok	S.B. Yok	-	-	-	-	-	-	-
	0.77	0			-	-			-		
	1.60	0			-	-			-		
Tetralin	0.38	0	S.B. Yok	S.B. Yok	-	-	-	-	-	-	-
	0.77	0			-	-			-		
	1.58	0			-	-			-		
Kinolin	0.39	0	S.B. Yok	S.B. Yok	-	-	-	-	-	-	-
	0.78	0			-	-			-		
	1.59	0			-	-			-		

(a) Poindexter (1972). (*) ± 0.01



Şekil 3.51. GALV serbest kökçesinin farklı çözenlerle 15 , 25 ve 35 °C'de yapılan deneylerinden elde edilen ve Çizelge 3.62'de verilen ρ değerlerinin $10^3/T$ 'ye göre değişimleri görülmektedir.

3.3.3. Çözgenlerin viskoziteleri

o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen, klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, tetralin ve kinolin çözgen ortamlarında, üç farklı sıcaklıkta (15, 25 ve 35 °C'de ± 2 °C belirsizlikle) DNP sonuçlarını viskoziteyi de dikkate alarak yorumlamak amacı ile, çalışılan sıcaklık değerlerinde, çözgen ortamların viskoziteleri Oswald viskozimetresi kullanılarak ($\pm 0,01 \times 10^{-3}$ Pa.s belirsizlikle) elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler Çizelge 3.63' de verilmiştir.

Çizelge 3.63. Sekiz farklı çözgenin, çalışılan üç farklı sıcaklık için, Oswald viskozimetresi ile elde edilen viskozlukları.

Çözgen Ortam	η ($\times 10^{-3}$ Pa.s)		
	15 °C	25 °C	35 °C
o-Ksilen	0.90	0.76	0.61
m-Ksilen	0.68	0.61	0.49
p-Ksilen	0.69	0.61	0.50
Klorobenzen	0.95	0.76	0.59
Nitrobenzen	2.07	1.64	1.23
Etilbenzen	0.81	0.59	0.46
Tetralin	2.35	1.77	1.30
Kinolin	4.16	2.99	2.01

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. EPR Spektrumları

DNP’de doyma deneylerine başlamadan önce çalışılan serbest kökçelerin her biriyle EPR spektrumları elde edilmelidir. EPR spektrumunu elde etmekteki amaç maksimum soğurmanın hangi frekansta gerçekleştiğinin bulunmasıdır. Maksimum soğurmanın gerçekleştiği frekans değeri o radikalle hazırlanan bütün örneklerin doyma deneylerinde kullanılır. Bu çalışmada ^1H çekirdeği içeren sekiz farklı çözen molekülü ile ilk önce BDPA ve daha sonra da GALV serbest kökçelerinin kullanıldığı örnekler hazırlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan manyetik alan (1.437 mT) ve ESR frekansı (43.2 MHz) beyaz spektrum (zayıf alanda ve yüksek sıcaklıkta) bölgesindedir.

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

Etkileşen çekirdek-elektron sistemleri iki tip spin-spin etkileşmesi gösterir. Bu etkileşmeler, çözen çekirdeğinin ve serbest radikalın çiftlenmemiş elektronunun spinleri arasındaki uzaklığın küpünün tersiyle orantılı olan dipolar etkileşme ve çözen çekirdeğindeki çiftlenmemiş elektron yoğunluğuyla orantılı olan skaler etkileşmedir.

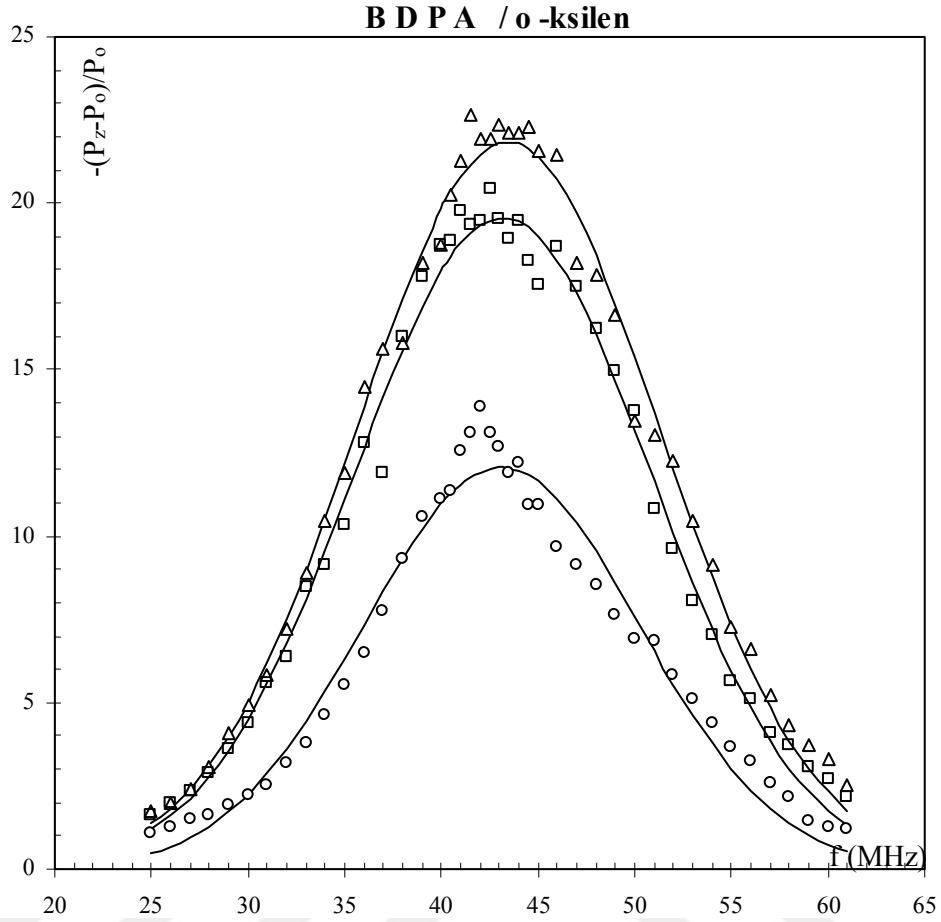
4.1.1. BDPA ve GALV örnekleri

BDPA serbest radikalının o-Ksilen, m-Ksilen, Klorobenzen çözen ortamında ve GALV serbest radikalının o-Ksilen, Klorobenzen çözen ortamında EPR spektrumları için en iyi Gaussiyen fit fonksiyonu elde edildi. Bu fonksiyon,

$$y = A \exp\left[\frac{-(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.1)$$

dir. Burada $y = -(P_z - P_0)/P_0$, $x = f$ (MHz), \bar{x} , tepe noktasına karşılık gelen MHz olarak ESR frekansı ve σ , MHz olarak standart sapmadır. A, y'nin en büyük değeri $x = \bar{x}$ 'ya karşılık gelen büyüme faktörüdür. BDPA radikalinin o-ksilen çözen ortamındaki $0.50 \cdot 10^{-2}$ M, $0.98 \cdot 10^{-2}$ M ve $1.99 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde oda sıcaklığında elde edilen verileri (4.1)'e fit edildi. Fit eğrileri ve deney noktaları Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Deney noktalarının fit edilmesi sonucu elde edilen gaussiyen parametreleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bu spektrumların tepe frekanslarının ortalaması 43.2 MHz'dir ve konsantrasyon azaldıkça tepe frekansı artmakta yani spektrumun tepe frekansı sağa doğru kaymaktadır. Konsantrasyona karşı BDPA serbest radikalinin o-ksilen çözen ortamındaki EPR spektrumunun tepe noktalarına karşı gelen büyüme faktörleri Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Fit parametrelerinden elde edilen tepe değerlerinin konsantrasyona karşı değişimi lineer davranış gösterir.

BDPA serbest radikalinin o-ksilen çözen ortamında $1.99 \cdot 10^{-2}$ M, m-ksilen çözen ortamında $1.99 \cdot 10^{-2}$ M ve klorobenzen çözen ortamında $1.56 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde oda sıcaklığında elde edilen verileri (4.1)'e fit edildi. Fit eğrileri ve deney noktaları Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Deney noktalarının fit edilmesi sonucu elde edilen gaussiyen parametreleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

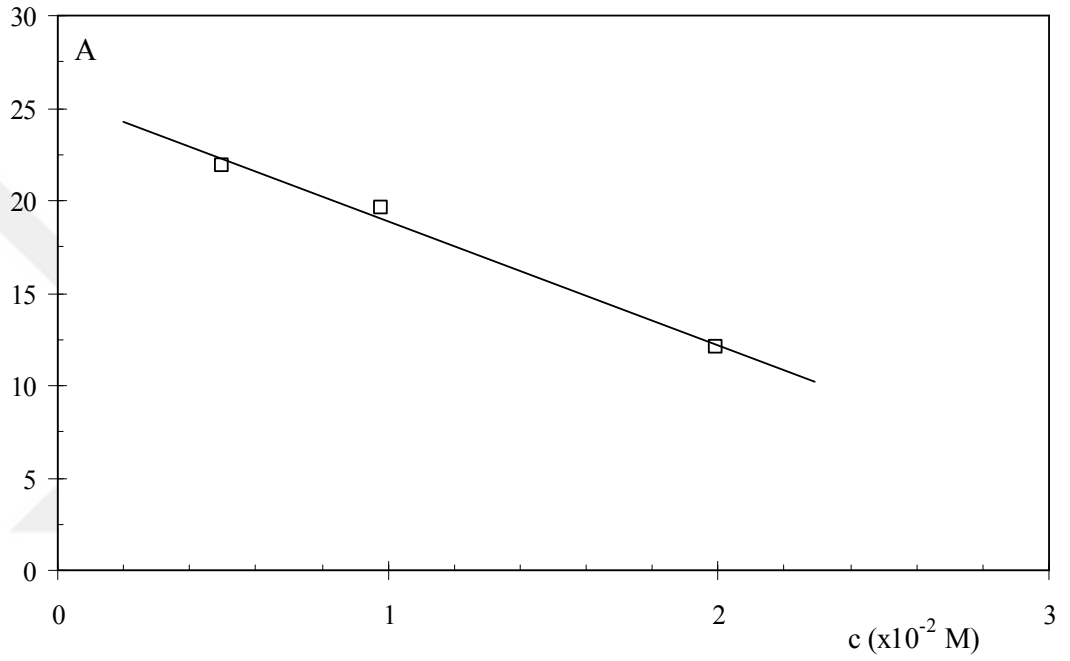


Şekil 4.1. \square $0.50 \cdot 10^{-2} M$, \square $0.98 \cdot 10^{-2} M$, \square $1.99 \cdot 10^{-2} M$ konsantrasyonlu BDPA/o-Ksilen örneklerinin $t=25^\circ C$ 'deki EPR spektrumları. Fit eğrileri yaklaşık olarak 43.2 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.992, 0.990 ve 0.967 olarak elde edilmiştir.

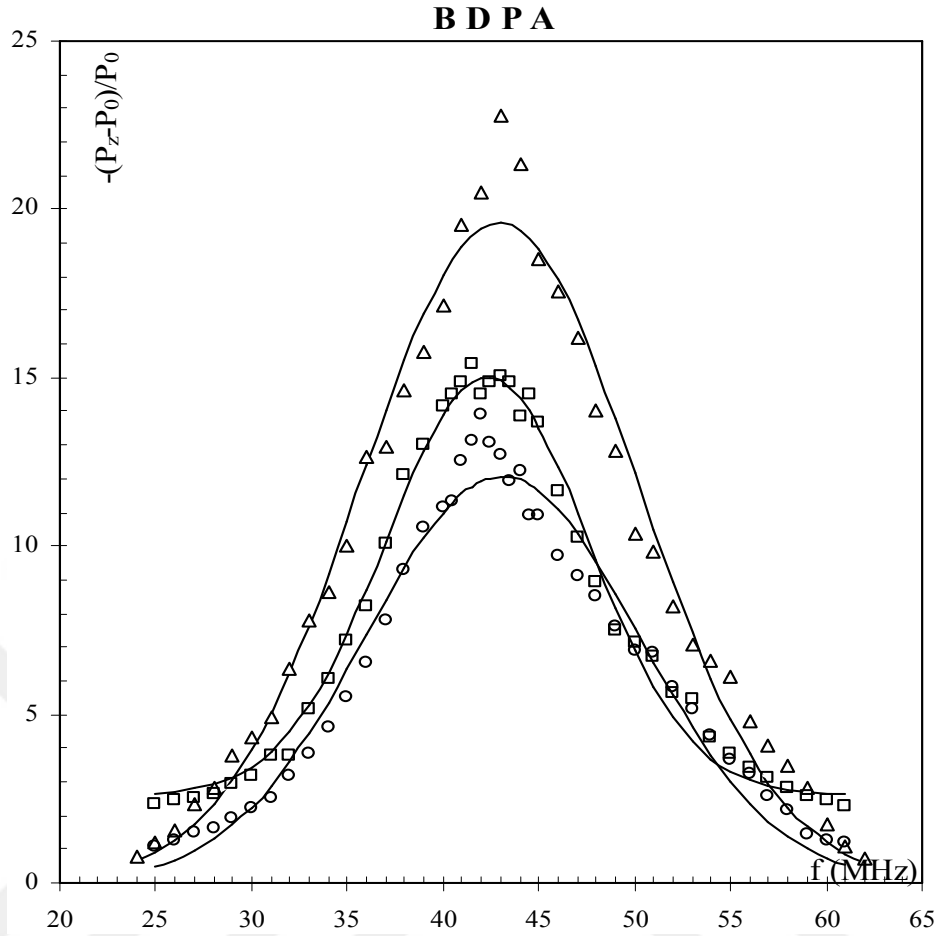
Çizelge 4.1. BDPA/o-ksilen ile hazırlanan çözeltinin üç farklı konsantrasyonda Gaussiyen parametreleri elde edildi. $y = -[P_z - P_o]/P_o$, $x = f(\text{MHz})$, burada \bar{x} , EPR spektrumunun tepe noktasının frekansı, σ , standart sapma, A , eğrinin maksimumuna karşı gelen büyümedir.

Örnek	c ($\times 10^{-2} M$)	A	\bar{x} (MHz)	σ (MHz)
BDPA/o-Ksilen	0.50	21.8	43.4	7.8
	0.98	19.6	43.2	7.7
	1.99	12.1	43.1	7.1

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile Yalçiner (1978) tarafından BDPA serbest kökçesinin Toluen çözügen ortamında farklı konsantrasyon değerleri için elde ettiği sonuçları karşılaştırdığımızda (bkz. Bölüm 2.1.2.1.) sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. Konsantrasyona karşı BDPA serbest radikalinin o-k silen çözügen ortamındaki EPR spektrumunun tepe noktalarına karşı gelen büyüme faktörleri. R^2 değeri 0.991 olarak elde edildi.



Şekil 4.3. □ BDPA/o-Ksilen, □ BDPA/m-Ksilen, □ BDPA/Klorobenzen örneklerinin $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumları. Fit eğrileri yaklaşık olarak 42.8 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.967, 0.954, ve 0.978 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. BDPA serisi ile hazırlanan üç çözgenin Gaussiyen parametreleri elde edildi. $y = -[P_z - P_0]/P_0$, $x = f(\text{MHz})$, burada \bar{x} , EPR spektrumunun tepe noktasının frekansı, σ , standart sapma, A , eğrinin maksimumuna karşı gelen büyümedir.

Örnek	c ($\times 10^{-2}$ M)	A	\bar{x} (MHz)	σ (MHz)
BDPA/o-Ksilen	1.99	12.1	43.1	7.1
BDPA/m-Ksilen	1.99	14.3	42.5	7.1
BDPA/Klorobenzen	1.56	19.6	42.9	7.2

Yalçın (1978), serbest radikallerin EPR spektrumlarının çözen ortamdan bağımsız olduğunu ve radikallerin en yakın kendi protonlarının spektrum yapısından sorumlu olduğunu belirtmiştir. Farklı çözen ortamlarında BDPA ve GALV serisi için elde edilen tepe frekanslarında çok az bir değişim görülmektedir.

4.2. Çözen Etkileri

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

Serbest radikaldeki elektron ve çözücüdeki çekirdek 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 çözücü içerisindeki hareket spektrumlarının bir fonksiyonudur. Bu hareketler, baskın olarak çözen moleküllerinin başlı başına difüzyon hareketi ve serbest kökçe moleküllerinin yuvarlanma hareketidir. Geçiş manyetik rezonans frekansı, moleküllerin hareket spektrumlarının frekansına denk olduğu zaman, ilgili geçiş olasılığı bir maksimuma varır. Hareketler bundan daha yavaş veya daha hızlı olursa söz konusu geçiş olasılığı azalacaktır (Poindexter 1972).

Viskozluğun artması sonucu molekül hareketleri engellenirse, yüksek frekans geçiş olasılıkları w_0 ve w_2 azalacaktır. Bunun sonucu olarak, çekirdek ile elektron arasındaki etkileşmenin şiddeti için bir ölçü olan, çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ azalacaktır. Serbest kökçeyi etkin bir şekilde dağıtan çözenlerin hızlı molekül hareketleri nedeniyle büyük sinyal büyümelerine dolayısıyla büyük ρ değerlerine eşlik edecekleri umulmuştur. Tersine zayıf çözenler ise, yavaş hareketlere ve küçük sinyal büyümelerine yol açacaktır. Çizelge 3.33. bu açıdan incelendiğinde ksilen izomerleri, klorobenzen ve etilbenzen diğer nitrobenzen, tetralin ve kinolin

çözgen ortamlardan daha büyük ρ değerleri vermiştir. Böylece BDPA için ksilen izomerleri, klorobenzen ve etilbenzen diğerlerinden daha etkin bir çözgen olarak kabul edilebilir.

Daha düşük ρ değeri daha büyük K parametrelerine, yani daha fazla skaler etkileşmeye karşılıktır. Kimyasal olarak daha aktif bölgelere sahip (örneğin Cl, N, S) çözgenlerden geçici kompleks oluşturma eğilimleri beklenir. Dolayısıyla bu çözgenlerin K parametreleri daha büyüktür. BDPA serisinde en büyük K değeri kinolin çözgen ortamında görülmüştür. Buna kinolindeki azotun elektronegatifliği sebep olabilir.

Çalıştığımız sekiz farklı çözgen aromatik yapıdadır. Tetralin ve kinolin çift halkalıdır. BDPA'nın tek halkalı çözgenlerinden nitrobenzen en büyük K değerine dolayısıyla en küçük ρ değerine sahiptir. Azotun daha aktif bölgelere sahip olması böyle bir sonucu doğurur.

Çift halkalı çözgenlerin ρ değeri tek halkalı çözgenlerin ρ değerinden daha düşüktür. Serbest kökçedeki elektron ile çözgendeki çekirdeğin daha kısa sürede temas ile etkileştiği düşünülebilir. BDPA/ksilen izomerlerini kendi arasında karşılaştırdığımızda en büyük ρ değeri m-ksilen iken GALV/ksilen izomerlerinden en büyük ρ değeri o-ksilendedir.

Çizelge 3.61. incelendiğinde ksilen izomerleri, klorobenzen ve nitrobenzen diğer tetralin ve kinolin çözgen ortamlardan daha büyük ρ değerleri vermiştir. Etilbenzen, tetralin ve kinolinde OE büyümesi gözlenemediği için tatmin edici sonuçlar elde edilemedi.

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

Elde edilen ρ değerlerinin sınır değerleri olan 0.5 ile -1 arasında çıkması, moleküller arası çiftlenmenin hem dipolar hem de skaler olduğunu; ρ 'nun pozitif olması dipolar etkileşmelerin skaler etkileşmelere baskın olduğunu göstermektedir. BDPA'nın çözgen etkisinin görüldüğü Çizelge 3.33'te ρ , 0.24 ile 0.50 arasında değerler almaktadır. GALV'in çözgen etkisinin görüldüğü Çizelge 3.61'de ρ , 0.36 ile 0.50 arasında değerler almaktadır. Bu sonuçlara ilgili çizelgelerden bakılacak olursa, K parametrelerinin de desteklediği görülebilir. $K = 0$ saf dipolar etkileşmeye karşılık gelmektedir. K değeri arttıkça dipolar etkileşmenin baskınlığında azalma görülür.

4.3. Sıcaklığa Bağlılık

Çizelge 3.33'te ve Çizelge 3.61'de görüldüğü gibi, oda sıcaklığında tüm A_∞ ve U_∞ değerleri negatiftir. Bu, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da görüldüğü üzere, sinyalin terslenerek büyümesinden kaynaklanmakta ve moleküller arası çekirdek-elektron etkileşmesinde, çekirdek ve elektron spinlerinin arasındaki uzaklığın kübünün tersi ($1/r^3$) ile orantılı olan, dipol-dipol (dipolar) etkileşmesinin baskın olduğunu göstermektedir. A_∞ değerlerindeki artan konsantrasyonla artma, serbest elektronların sayısındaki artış nedeniyledir. T_1^{-1} proton durulma hızının en büyük değeri BDPA serisinde tetralin çözgen ortamında, GALV serisinde ise nitrobenzen çözgen ortamındadır. Ayrıca proton durulma hızının konsantrasyonla çizgisel bir ilişkiye sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.34'ten ve Çizelge 3.62'den görüleceği üzere, BDPA'lı ve GALV'li çözeltilerde $15\text{ }^\circ\text{C}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ ve $35\text{ }^\circ\text{C}$ için de A_∞ (dolayısıyla U_∞) değerleri negatiftir. Böylece, oda sıcaklığının $10\text{ }^\circ\text{C}$ altında ve üstünde kalan, bu iki sıcaklıkta da dipolar etkileşmenin baskın olduğu söylenebilir.

Sıcaklığın azalmasıyla ve/veya çözgen viskozitesinin artmasıyla, mutlak U_∞ değerinde düşme beklenir. Sıcaklık bağıllığı, polarizasyon ve durulma sürecinin mikroskopik tarifinde doğrudan yer almaz. Ancak, ötelenme ve dönme hareketlerinin

korelasyon zamanları ile kendisini hissettirir. Dolayısıyla U_{∞} 'un davranışı, daha büyük veya daha küçük parçacık büyüklüğünden ziyade, hareketin korelasyon zamanlarının değişimine bağlıdır. Sıcaklığın artması korelasyon zamanını kaydırabilir, ki böylece alçak frekans geçişleri bastırılırken yüksek frekans geçişleri ön plana çıkar (Kramer ve ark. 1965, Poindexter ve ark. 1967).

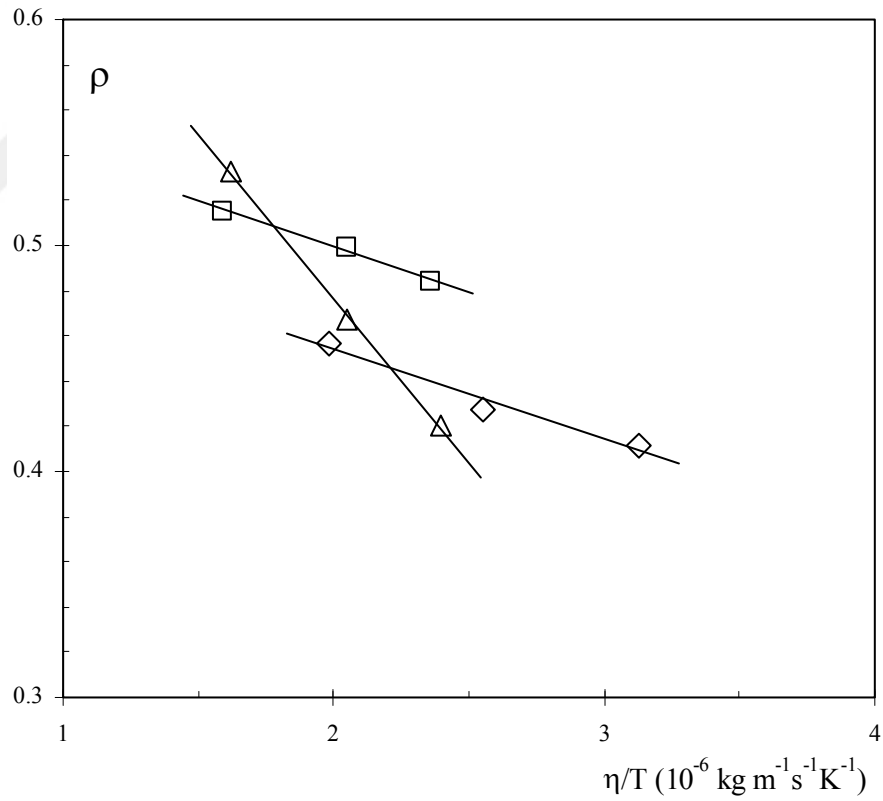
Çizelge 4.3.' te ksilen izomerlerinin üç farklı sıcaklıkta (15, 25 ve 35°C'ye karşılık gelen 288, 298 ve 308 K' de) çözgen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak BDPA serbeset kökçesi için ρ değerleri verilmiştir. Şekil 4.5.'te çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözgen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi görülmektedir. Burada sırasıyla; \diamond BDPA/o-Ksilen, \square BDPA/m-Ksilen ve Δ BDPA/p-Ksilen'dir. η/T arttıkça ρ değerleri azalmaktadır.

Çizelge 4.4.'te klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, tetralin ve kinolin çözgenlerinin üç farklı sıcaklıkta (15, 25 ve 35°C'ye karşılık gelen 288, 298 ve 308 K' de) çözgen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak BDPA serbeset kökçesi için ρ değerleri verilmiştir. Şekil 4.6.'da çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözgen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi görülmektedir. Burada sırasıyla; \circ BDPA/Klorobenzen, \bullet BDPA/Nitrobenzen, \blacktriangle BDPA/Etilbenzen, \blacksquare BDPA/Tetralin ve \blacklozenge BDPA/Kinolin'dir. Tüm sıcaklık aralığında, en düşük değeri kinolin çözgen ortamında gözlenmiştir.

Çizelge 4.5.'de o-Ksilen, m-Ksilen, p-Ksilen, klorobenzen ve nitrobenzen çözgenlerinin üç farklı sıcaklıkta (15, 25 ve 35°C'ye karşılık gelen 288, 298 ve 308 K' de) çözgen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak GALV serbeset kökçesi için ρ değerleri verilmiştir. Şekil 4.7.'de çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözgen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi görülmektedir. Burada sırasıyla; \diamond GALV/o-Ksilen; \square GALV/m-Ksilen; Δ GALV/p-Ksilen, \circ GALV/Klorobenzen ve \bullet GALV/Nitrobenzen.'dir. DNP çalışmalarında büyüme faktörleri elde edilemediği için etilbenzen, tetralin ve kinolin çözgenleri Şekil 4.7'ye konulmamıştır.

Çizelge 4.3 Ksilen izomerlerinin üç farklı sıcaklıkta çözen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak BDPA serbeset kökçesi için ρ değerleri.

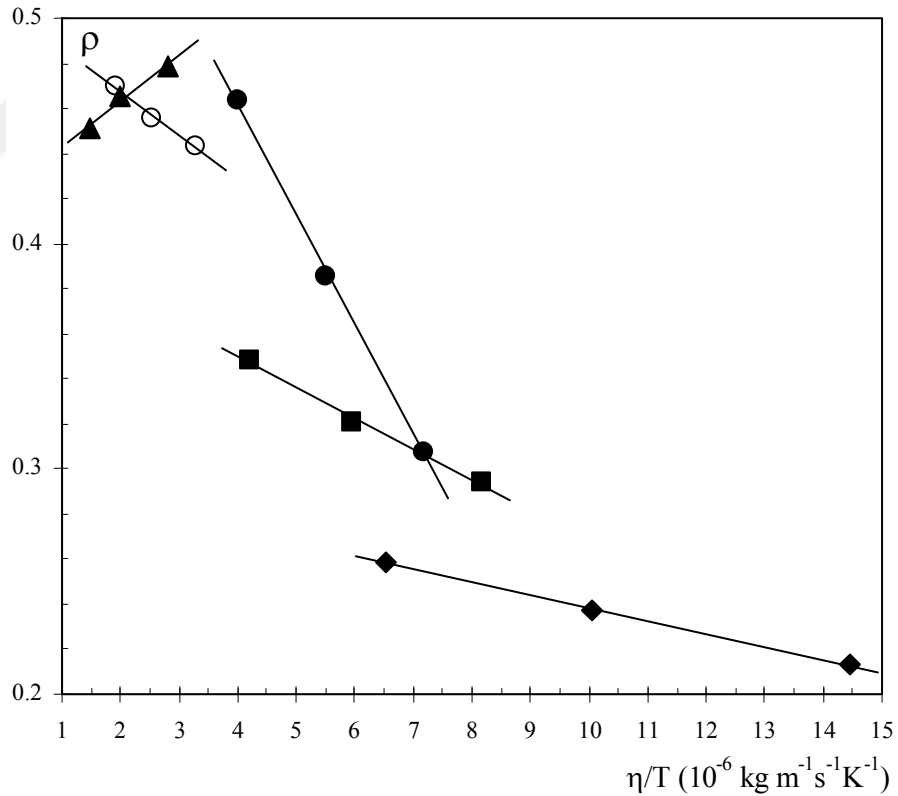
BDPA/o-Ksilen		BDPA/m-Ksilen		BDPA/p-Ksilen	
η/T ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	η/T ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	η/T ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ
3.13	0.41	2.36	0.48	2.40	0.42
2.55	0.43	2.05	0.50	2.05	0.47
1.98	0.46	1.59	0.52	1.62	0.53



Şekil 4.5. Çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi. \diamond BDPA/o-Ksilen; \square BDPA/m-Ksilen; Δ BDPA/p-Ksilen.

Çizelge 4.4 Klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, tetralin ve kinolin çözümlerinin üç farklı sıcaklıkta çözümler viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak BDPA serbest kökçesi için ρ değerleri.

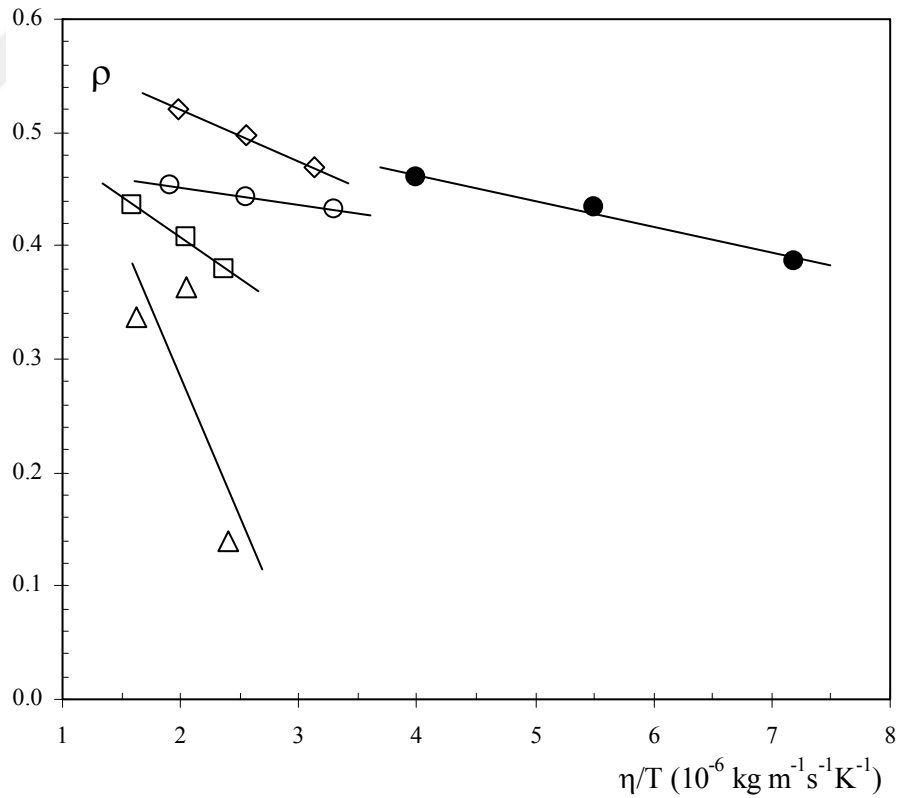
BDPA/Klorobenzen		BDPA/Nitrobenzen		BDPA/Etilbenzen		BDPA/Tetralin		BDPA/Kinolin	
η/T ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	η/T ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	η/T ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	η/T ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	η/T ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ
3.30	0.44	7.19	0.31	2.81	0.48	8.16	0.29	14.44	0.21
2.55	0.46	5.50	0.39	1.98	0.47	5.94	0.32	10.03	0.24
1.92	0.47	3.99	0.46	1.49	0.45	4.22	0.35	6.53	0.26



Şekil 4.6. Çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözümler viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi. \circ BDPA/Klorobenzen, \bullet BDPA/Nitrobenzen, \blacktriangle BDPA/Etilbenzen, \blacksquare BDPA/Tetralin ve \blacklozenge BDPA/Kinolin.

Çizelge 4.5 *o*-Ksilen, *m*-Ksilen, *p*-Ksilen,, klorobenzen ve nitrobenzeninin üç farklı sıcaklıkta çözgen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak GALV serbeset kökçesi için ρ değerleri.

GALV/ <i>o</i> -Ksilen		GALV/ <i>m</i> -Ksilen		GALV/ <i>p</i> -Ksilen		GALV/Klorobenzen		GALV/Nitrobenzen	
$\bar{\eta}T$ ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	$\bar{\eta}T$ ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	$\bar{\eta}T$ ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	$\bar{\eta}T$ ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ	$\bar{\eta}T$ ($10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ρ
3.13	0.47	2.36	0.38	2.40	0.23	3.30	0.43	7.19	0.39
2.55	0.50	2.05	0.41	2.05	0.36	2.55	0.44	5.50	0.43
1.98	0.52	1.59	0.44	1.62	0.41	1.92	0.45	3.99	0.46



Şekil 4.7. Çalışılan sıcaklık aralığında, ρ parametrelerinin çözgen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi. \diamond GALV/*o*-Ksilen; \square GALV/*m*-Ksilen; Δ GALV/*p*-Ksilen, \circ GALV/Klorobenzen ve \bullet GALV/Nitrobenzen.

Şekil 4.5. incelendiğinde, çalışılan sıcaklık aralığında (15°C'den 35°C'ye) en büyük azalma oranı (%21), p-ksilen çözen ortamında gözlenmiştir. Aynı oran o-ksilen ve m-ksilen için sırasıyla %10 ve %6'dır. ρ değerlerinin, hata sınırları içerisinde ve çalışılan bu sıcaklık aralığında, o-ksilen ve m-ksilen çözen ortamları için hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olduğu söylenebilir. Bu durum, bu iki çözen ortam için, olasılıkla beyaz spektrum bölgesinde kalındığını akla getirmektedir.

Şekil 4.6. incelendiğinde, çalışılan sıcaklık aralığında (15°C'den 35°C'ye) en büyük azalma oranı (%34), nitrobenzen çözen ortamında gözlenmiştir. Aynı oran, kinolin, tetralin ve klorobenzen için sırasıyla %17, %16 ve %6'dır. Çalışılan üç farklı sıcaklık için sekiz adet çözen içerisinde en küçük viskozite değerlerine sahip olan etilbenzen çözen ortamında sıcaklıkla azalış gözlenirken diğer çözenlerde tam tersine sıcaklıkla artış gözlenmiştir.

Şekil 4.7. incelendiğinde, çalışılan sıcaklık aralığında (15°C'den 35°C'ye) en büyük azalma oranı (%46) p-ksilen çözen ortamında gözlenmiştir. Aynı oran, nitrobenzen, m-ksilen, o-ksilen ve klorobenzen için sırasıyla %16, %13, %10 ve %5'dir. Tüm çözenlerde sıcaklıkla artış gözlenmiştir.

4.4. Serbest Kökçe Etkileri

Elde edilen tüm veriler incelendiğinde, BDPA serisinin ρ değerlerinin genellikle GALV serinden büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum BDPA serbest kökçesinde serbest elektronun tüm molekül üzerine delokalize olması ve yüksek mezomeri göstermesinden kaynaklanmaktadır.

KRAMER ve arkadaşları (1965) GALV serbest kökçesinin aromatik hidrokarbon olan, $2.5 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu Benzen ve $0.93 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonlu Toluen çözen ortamlarında 1.52 mT (15.2 Gauss) ve 44 MHz ESR frekansı için farklı

sıcaklıklarda DNP deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Ölçekleme sonucu elde edilen ρ değerlerinin sıcaklıkla değiştiği görülmektedir (bkz. 2.1.2.2.). Bu çalışmada GALV serbest kökçesi ile aromatik hidrokarbonlu çözenler ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler ile KRAMER ve ark.'nın çalışmalarından elde edilen verilerin uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışma zayıf manyetik alanda gerçekleştirilmiştir. Aynı örneklerin daha büyük ve farklı manyetik alan değerlerinde DNP deneyleri yapılırdı, hiç şüphe yok ki çekirdek-elektron etkileşmeleri hakkında çok daha geniş bilgiler edinilebilirdi. Dipolar etkileşmeyi ötelenme ve yuvarlanma hareketi modüle ederken, skaler etkileşmeyi çözen molekülü ile serbest kökçesinin çarpışmaları modüle eder. Dipolar etkileşme tek bir zaman sabiti ile verilirken, skaler etkileşmeye katkı birçok farklı şekilde olduğu için bu katkıların her birinin devam süreleri farklı değerler alabilmektedir

Bu çalışmadaki sonuçlardan, elde edilen çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ değerlerinin pozitif ve 0.5 değeri civarında olduğu görülmüştür. Böylece şu sonucu söyleyebiliriz; protonlarda büyüme ve çiftlenme faktörleri, genellikle dipolar etkileşme limitindedir.

KAYNAKLAR

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

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

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

APAYDIN, F. 1986. NMR Spektroskopisinde Son Gelişmeler. Çağdaş Fizik Dergisi, sayı:18, s.22.

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

ATKINS,. P. W. 2006. Spin-Lattice Relaxation Times. Physical Chemistry, 18.1-18.6

BREITMAIER, E., W. Voelter. 1987. Spin-Lattice Relaxation Times. Carbon 13 NMR Spectroscopy,3rd ed., 3.3.2.

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

CLARKSON, R. B., B. M. ODINTSOV, P. J. CEROKE, J. H. ARDENKJAER-LARSEN, M. FRUIANU ve R. L. BELFORD. 1998. Electron Paramagnetic Resonance and Dynamic Nuclear Polarization of Char Suspensions: Surface Science and Oximetry. Phys. Med. Biol., 43: 1907-1920.

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

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

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

GRUCKER, D., T. GUIBERTEAU ve B. ECLANCHER. 1995a. Oximetry by Dynamic Nuclear Polarization. Magn. Reson. Med., 34: 219-226.

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

GUIBERTEAU T. ve D. GRUCKER. 1997. Dynamic Nuclear Polarization Imaging in Very Low Magnetic Fields as a Noninvasive Technique for Oximetry. *J.of Mag. Res.* 124, 263-266

GUIBERTEAU T. ve D. GRUCKER. 1998. Dynamic Nuclear Polarization at Very Low Magnetic Fields. *Phys. Med. Biol.* 43, 1887-1892.

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.

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

KRISHNA, M. C. , S. ENGLISH, K. YAMADA, J. YOO, R. MURUGESAN, N. DEVASAHAYAM, J. A. COOK, K. GOLMAN, J. H. ARDENKJAER-LARSEN, S. SUBRAMANIAN ve J. B. MITCHELL. 2002. Overhauser Enhanced Magnetic Resonance Imaging for Tumor Oximetry: Coregistration of Tumor Anatomy and Tissue Oxygen Concentration. *PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99 (4): 2216-2221.

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

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

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

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. Naturforsch.*, A20 (11): 1688-1695.

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

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

PEKSÖZ, A. 2005. Serbest Kökçelerin Flüorlu Çözeltilerinde Dinamik Nükleer Polarizasyon. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa. 134 s.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

YALÇINER, A., 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.

http://www.konez.com/atomic_particles.htm, Erişim Tarihi: 16.11.2009. Konu: MRG Temel bilgiler:



TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen, yetişmemde çok büyük emeği olan ilk danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Aytaç YALÇINER'e sonsuz teşekkür ederim. Prof. Dr. Aytaç YALÇINER'in emekli olmasından sonra sırasıyla tezimin gelişmesinde bana danışmanlık yapan Sayın Prof. Dr. Naim DEREBAŞI'na ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e teşekkürü bir borç bilirim. Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri Sayın Doç. Dr. Rahmiye AYDIN'na ve Sayın Doç. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU'na teşekkür ederim. Çalışmalarım esnasında her türlü desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Araş. Gör. Dr. Hüseyin OVALIOĞLU'na laboratuvar ve çalışma olanakları sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi ve Fizik Bölümü'ne, U. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunun desteklediği 2006/61 nolu projeye, her konuda bana destek olan ilgilerini esirgemeyen tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma, anorganik kimya laboratuvarında bulunanlar başta olmak üzere Kimya Bölümündeki arkadaşlarıma, her zaman bana destek olan değerli ENGİN ve KIRIMLI ailelerime, sevgili eşim Erhan KIRIMLI'ya ve biricik oğlum Erdem KIRIMLI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

18. 08. 1978 tarihinde Erzurum' un İspir ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini burada tamamladı. 1995 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimine başlayıp, 1999' da bu öğrenimini dönem birincisi olarak tamamlayıp Fizikçi ünvanını aldı. Eylül 2001'de Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini Temmuz 2004'te tamamladı. Eylül 2005'te aynı anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. Kasım 2002'de Fizik Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı görevi sürdürmektedir.

