



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FLÜOROKARBONLARDA EPR SPEKTRUMLARI,
SPİN-ÖRGÜ DURULMA ZAMANLARI VE
UV SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

Hüseyin OVALIOĞLU

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

BURSA - 2008



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FLÜOROKARBONLARDA EPR SPEKTRUMLARI,
SPİN-ÖRGÜ DURULMA ZAMANLARI VE
UV SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

Hüseyin OVALIOĞLU

**Prof. Dr. Aytaç YALÇINER
(Danışman)**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

BURSA – 2008



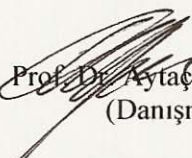
T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

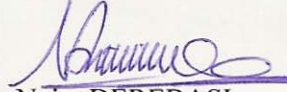
**FLÜOROKARBONLARDA EPR SPEKTRUMLARI,
SPİN-ÖRGÜ DURULMA ZAMANLARI VE
UV SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ**

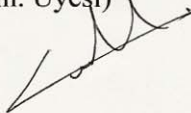
Hüseyin OVALIOĞLU


**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**


Bu tez 11 / 01 / 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Aytac YALÇINER
(Danışman)


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


Doç. Dr. Cengizhan MURATHAN
(Tez İzleme Kom. Üyesi)


Prof. Dr. Rifat ÇAPAN
(Üye)


Dr. M. Akif ÇİMENÖĞLU
(Başuzman Araştırmacı)

ÖZET

Bu çalışmada, çok sayıda flüor çekirdeği içeren 1-Iodotridecafluorohexane ($C_6F_{13}I$), N-Methyl-bis-trifluoroacetamide ($C_5H_3F_6NO_2$), Octafluorotoluene (C_7F_8), Hexafluorobenzene (C_6F_6) ve Hexafluoroacetylacetone ($C_5H_2F_6O_2$) gibi alifatik ve aromatik çözüen ortamlarında 4 farklı sıcaklıkta UV deneyleri yapıldı. Her bir sıcaklık için absorptans eğrisinin tepe noktasına karşılık gelen en büyük dalga boyu elde edildi. α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) ve Galvinoxyl (GV) serbest radikallerinin söz konusu çözüen ortamlarındaki çözüenlerinden elde edilmiş olan Overhauser büyüme faktörleri ile çözüenlerin UV'deki $\pi-\pi^*$ geçişlerinin dalga sayıları arasındaki ilişki incelendi. Beş farklı sıcaklıkta çözüenlerin T_1 durulma zamanları ölçüldü. Ayrıca örneklerin sıcaklığa bağlı EPR spektrumları elde edildi. Elde edilen sonuçlar tartışıldı ve literatürdekilerle karşılaştırıldı. BDPA serbest radikali ile elde edilen EPR spektrumlarının Gaussiyen formunda oldukları ve tepe noktalarına karşılık gelen büyüme faktörlerinin sıcaklığın tersi ile doğru orantılı olduğu bulundu. GV serbest radikali ile elde edilen EPR spektrumlarının üç Gaussiyenin toplamı olduğu ve bu Gaussiyenlerin tepe noktalarına karşılık gelen büyüme faktörlerinin sıcaklığın tersi ile doğru orantılı olduğu bulundu. 400 MHz'lik NMR spektrometresinde elde edilen T_1 durulma zamanlarının, 20 ile 40 $^{\circ}C$ aralığında, sıcaklıkla çok fazla değişmediği bulundu. Örneklerin UV spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen dalga sayıları ile büyüme faktörleri arasında, -10 ile 38 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında, lineer bir bağıntı olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler : EPR, UV, T_1 (Durulma Zamanı)

ABSTRACT

In this study, UV experiments of in highly fluorinated aliphatic and aromatic solvents, which are the 1-Iodotridecafluorohexane ($C_6F_{13}I$), N-Methyl-bis-trifluoroacetamide ($C_5H_3F_6NO_2$), Octafluorotoluene (C_7F_8), Hexafluorobenzene (C_6F_6) and Hexafluoroacetylacetone ($C_5H_2F_6O_2$) were performed at four different temperatures. For each temperature maximum wavelength value against peak point of absorbance curve was obtained. It was investigated relationship between the wave number of π - π^* transition and Overhauser enhancement factor the solutions of two free radicals, α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) and Galvinoxyl (GV). T_1 relaxation times of the solvents were measured at five temperature. EPR spectra of the samples depending on temperature were obtained. The results were discussed and compared with ones in the literature. It was found that EPR spectra obtained from BDPA free radical have Gaussian shape and enhancement factors against peak points are proportional to inverse of the temperature. It was seen that EPR spectra obtained from GV free radical are the sum of that three Gaussian and the enhancement factors against the peak points of these Gaussian curves are proportional to inverse of the temperature. T_1 relaxation times at the range of 20-40 $^{\circ}C$ performed at NMR spectrometer 400 MHz. A linear relationship was seen between wave numbers and enhancement factors against π - π^* transitions in UV spectra at the range of -10 - 38 $^{\circ}C$ of the samples.

Key Words : EPR, UV, T_1 (Relaxation Time)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	viii
SİMGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
GİRİŞ	1
1. KURAMSAL BİLGİLER	4
1.1. Manyetik Rezonans	4
1.2. Rezonans Koşulu	6
1.3. Çekirdek Mıknatıslanması	9
1.4. Çekirdek Manyetik Durulması	12
1.4.1. Enerjinin Soğurulması ve Spin-Örgü Durulması	12
1.4.2. Spin-Spin Durulması	17
1.4.3. Sıvılarda ve Katılarda Durulma Zamanları	18
1.5. RF Alanından Soğrulan Güç	20
1.6. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)	23
1.7. Sıvılarda DNP	25
1.7.1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme)	27
1.7.2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)	32
1.7.3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler	35
1.7.3.1. Doyma faktörü	35
1.7.3.2. Kaçak faktörü	35
1.7.3.3. Farklı çiftlenmeler	36
1.7.3.4. Spektrum yoğunluk fonksiyonu	37
1.7.4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi	37
1.7.5. Moleküller Arası Etkileşmeler	40
1.8. Yüksek Çözünürlüklü Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	41

1.9. Mor Ötesi Spektroskopisi.....	43
1.9.1. Elektronik Geçiş Türleri.....	43
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
2.1. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi	47
2.2. Yüksek Çözünürlüklü Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi.....	52
2.3. UV Spektrometresi.....	53
2.4. Örneklerin Hazırlanması	54
2.4.1. NMR İçin Örneklerin Hazırlanması.....	54
2.4.1.1. Vakum Sistemi	55
2.4.1.2. Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi	56
2.4.1.3. Otomatik Sıcaklık Kontrol Sistemi	57
2.4.2. T ₁ Durulma Zamanlarının Ölçülmesi İçin Örneklerin Hazırlanması 57	
2.4.3. UV İçin Örneklerin Hazırlanması	58
2.4.3.1. Soğutmalı Su Banyosu	60
2.4.3.2. Peltier Etkili Termohücreci	60
2.4.3.2.1. Peltier Termohücreci Donanımları.....	61
2.5. Çalışılan Çözgen ve Serbest Kökçeler	61
2.5.1. Çözgenler	61
2.5.2. Serbest Kökçeler	64
2.5.2.1. α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1 (BDPA) Serbest Kökçesi	66
2.5.2.2. Galvinoxyl (GV) Serbest Kökçesi	69
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	71
3.1. EPR Spektrumları	71
3.2. T ₁ Durulma Zamanları	83
3.3. UV Spektrumları	89
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	106
4.1. EPR Spektrumları	106
4.1.1. BDPA Örnekleri.....	106
4.1.2. GV Örnekleri.....	114
4.2. T ₁ Durulma Zamanları	119
4.3. UV Spektrumları	120

KAYNAKLAR	124
TEŞEKKÜR.....	129
ÖZGEÇMİŞ	130

KISALTMALAR

DNP	: Dinamik Nükleer Polarizasyon
ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
RF	: Radyo Frekans
MD	: Mikro Dalga
BDPA	: α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1
GV	: Galvinoxyl
ITFH	: 1-Iodotridecafluorohexane
MBFA	: N-Methyl-bis-trifluoroacetamide
OFT	: Octafluorotoluene
HFB	: Hexafluorobenzene
HFAA	: Hexafluoroacetylacetone

SİMGELER DİZİNİ

\vec{M}	: Mıknatıslanma vektörü
γ	: Jiromanyetik oran
\vec{I}	: Çekirdek spin açısal momentum vektörü
h	: Planck sabiti
\vec{H}	: Manyetik alan vektörü
$\vec{\mu}$: Manyetik moment vektörü
\vec{k}	: z yönündeki birim vektör
ν	: Frekans
m_l	: Manyetik kuantum sayısı
ΔE	: İki enerji düzeyi arasındaki fark ($\Delta E = E_2 - E_1$)
E	: Enerji
$ \alpha\rangle, \beta\rangle$: Belirli bir enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu
ω	: Açısal frekans
N_{m_l}	: Spin sayısı
k	: Boltzmann sabiti
T	: Sıcaklık
χ	: Manyetik alınganlık (süseptibilite)
$W_{\alpha\beta}$: α düzeyindeki bir spinin birim zamanda β düzeyine geçme olasılığı
$W_{\beta\alpha}$: β düzeyindeki bir spinin birim zamanda α düzeyine geçme olasılığı
N_α, N_β	: Enerji düzeylerinin nüfusları
χ'	: Dağılma (dispersiyon) alınganlığı
χ''	: Soğurma alınganlığı
Z	: Empedans
Q	: Kalite çarpanı
\bar{P}	: Ortalama güç
τ_e	: Kimyasal yer değiştirme 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 değişkenlerine etki eden hermitik olmayan operatörler
F_j	: İki spinin bağlı yerlerinin kompleks rasgele fonksiyonları
\vec{r}	: Spinleri birleştiren yer vektörü
τ_t	: Örnek içindeki moleküllerin ötelenme ilgi süresi
τ^{Sk}	: Skaler değme çiftlenmesinin devam süresini gösteren bir ilgi zamanı
L	: İndüktans
η	: Viskozite katsayısı
\mathcal{H}	: Etkileşme hamiltoniyeni
\vec{S}	: Elektron spin açısal momentum vektörü
$J(\omega)$: Spektrum yoğunluk fonksiyonu
$G(\tau)$: Otokorelasyon fonksiyonu
w_i	: Geçiş olasılıkları
τ_c	: Korelasyon zamanı
P_o, P_z	: Çekirdek spinleri için sırasıyla ısıl denge ve dinamik polarizasyonlar
Π_o, Π_z	: Serbest elektronlar için sırasıyla ısıl denge ve dinamik polarizasyonlar
T_{10}	: Saf çözügenin spin-örgü durulma zamanı
T'_1	: Çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanı
V_{et}	: Uygulanan ESR frekansındaki r.f. alanının etkin değeri
A_∞	: Sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü
R^2	: Deney noktalarının regresyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1.	Bir topacın düşey eksen etrafında hareketi 4
Şekil 1.2.	Manyetik momentlerin a) dış alan yok iken gelişigüzel dağılımı. b) dış manyetik alan etkisi ile yönelmeleri. 6
Şekil 1.3.	Manyetik momentin manyetik alan içinde hareketi 7
Şekil 1.4.	1/2 spinli çekirdekler için bir dış manyetik alanda Zeeman enerji düzeyleri 8
Şekil 1.5.	Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma 16
Şekil 1.6.	M_z düşey mıknatıslanmasının kurulması 16
Şekil 1.7.	χ' ve χ'' 'nün $T_2(\omega-\omega_0)$ 'a göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için) 22
Şekil 1.8.	İki spin sisteminde Overhauser Etkisinin (OE) açıklanmasına 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 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 30
Şekil 1.9.	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 37
Şekil 1.10.	Çekirdek spini ve topaç. Kendi eksen etrafında dönen ve bir gravitasyon alanında presesyon yapan bir topaç ile bir manyetik alanda presesyon yapan spinli bir çekirdek arasındaki benzerliğin şematik gösterimi 42
Şekil 1.11.	Sigma ve pi moleküler orbitallerinde elektron dağılımı 45
Şekil 1.12.	Elektronik geçiş türleri, enerji düzeyleri ve karşılık geldikleri mor ötesi soğurma dalga boyları 46
Şekil 2.1.	Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi 48
Şekil 2.2.	Örneğin konulduğu bobin sistemi 49
Şekil 2.3.	a) Rezonans eğrisi (ν modu), b) Rezonans eğrisinin türevi 51

Şekil 2.4.	Varian Mercury 400 MHz NMR spektrometresi	52
Şekil 2.5.	UV spektrometresi	
	a) soğutmalı su banyosu	
	b) peltier termohücresi	
	c) cintra 303 UV spektrometresi	
	d) bilgisayar ekranı.....	53
Şekil 2.6.	Vakum sistemi şeması.....	55
Şekil 2.7.	UV çalışmalarına başlamadan önce UV spektrometresini ayarlamak için alınan örnek baseline spektrumu.....	59
Şekil 2.8.	1-Iodotridecafluorohexane molekülünün açık yapısı ($C_6F_{13}I$).....	62
Şekil 2.9.	N-Methyl-bis-trifluoroacetamide molekülünün açık yapısı ($C_5H_3F_6NO_2$).....	63
Şekil 2.10.	Octafluorotoluene molekülünün açık yapısı (C_7F_8)	63
Şekil 2.11.	Hexafluorobenzene molekülünün açık yapısı (C_6F_6).....	64
Şekil 2.12.	Hexafluoroacetylacetone molekülünün açık yapısı ($C_5H_2F_6O_2$).....	64
Şekil 2.13.	BDPA serbest kökçesinin açık yapısı ($C_{33}H_{21}$).....	66
Şekil 2.14.	BDPA serbest kökçesinin Çizelge 2.5.'teki numaralandırılmış Toluene çözügen ortamında farklı konsantrasyon değerleri için gösterdiği ESR spektrumu	68
Şekil 2.15.	Toluene'nin 1.4 T'lık manyetik alanda elde edilen 1H spektrumu. Soldaki DNP olmaksızın, sağdaki ise DNP ile alınmıştır	68
Şekil 2.16.	Galvinoxyl serbest kökçesinin açık yapısı ($C_{29}H_{41}O_2$)	70
Şekil 3.1.	BDPA/ITFH için $t=-10$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	72
Şekil 3.2.	BDPA/ITFH için $t=7$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	72
Şekil 3.3.	BDPA/ITFH için $t=23$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	73
Şekil 3.4.	BDPA/ITFH için $t=38$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	73
Şekil 3.5.	BDPA/MBFA için $t=23$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	74

Şekil 3.6.	BDPA/MBFA için $t=38$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	74
Şekil 3.7.	BDPA/OFT için $t=-10$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	75
Şekil 3.8.	BDPA/OFT için $t=7$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	75
Şekil 3.9.	BDPA/OFT için $t=23$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	76
Şekil 3.10.	BDPA/OFT için $t=38$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	76
Şekil 3.11.	BDPA/HFB için $t=7$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	77
Şekil 3.12.	BDPA/HFB için $t=16.5$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	77
Şekil 3.13.	BDPA/HFB için $t=23$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	78
Şekil 3.14.	BDPA/HFB için $t=38$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	78
Şekil 3.15.	GV/MBFA için $t=-10$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	79
Şekil 3.16.	GV/MBFA için $t=7$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	79
Şekil 3.17.	GV/MBFA için $t=23$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	80
Şekil 3.18.	GV/MBFA için $t=38$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	80
Şekil 3.19.	GV/OFT için $t=-10$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	81
Şekil 3.20.	GV/OFT için $t=7$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	81
Şekil 3.21.	GV/OFT için $t=23$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	82

Şekil 3.22.	GV/OFT için $t=38$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.....	82
Şekil 3.23.	MBFA'nın ^{19}F spektrumu.....	83
Şekil 3.24.	MBFA'nın durulma zamanlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	84
Şekil 3.25.	HFB'nin ^{19}F spektrumu.....	85
Şekil 3.26.	HFB'nin'nin durulma zamanlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	86
Şekil 3.27.	HFAA'nın ^{19}F spektrumu.....	87
Şekil 3.28.	HFAA'nın durulma zamanlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	88
Şekil 3.29.	ITFH'in Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin -10 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 268.48$ nm olarak elde edilmiştir.....	91
Şekil 3.30.	ITFH'in Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 7 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 269.44$ nm olarak elde edilmiştir.....	91
Şekil 3.31.	ITFH'in Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 23 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 270.40$ nm olarak elde edilmiştir.....	92
Şekil 3.32.	ITFH'in Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 38 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 271.36$ nm olarak elde edilmiştir.....	92
Şekil 3.33.	ITFH için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (BDPA için).....	93
Şekil 3.34.	ITFH için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (GV için).....	93
Şekil 3.35.	MBFA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin -10 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 237.76$ nm olarak elde edilmiştir.....	94
Şekil 3.36.	MBFA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 7 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 238.72$ nm olarak elde edilmiştir.....	94
Şekil 3.37.	MBFA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 23 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 238.72$ nm olarak elde edilmiştir.....	95

Şekil 3.38.	MBFA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 38 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 239.68$ nm olarak elde edilmiştir.	95
Şekil 3.39.	MBFA için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (BDPA için).	96
Şekil 3.40.	MBFA için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (GV için).	96
Şekil 3.41.	OFT'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin -10 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 255.04$ nm olarak elde edilmiştir.	97
Şekil 3.42.	OFT'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 7 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 258.88$ nm olarak elde edilmiştir.	97
Şekil 3.43.	OFT'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 23 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 260.80$ nm olarak elde edilmiştir.	98
Şekil 3.44.	OFT'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 38 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 262.72$ nm olarak elde edilmiştir.	98
Şekil 3.45.	OFT için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (BDPA için).	99
Şekil 3.46.	OFT için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (GV için).	99
Şekil 3.47.	HFB'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 7 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 238.72$ nm olarak elde edilmiştir.	100
Şekil 3.48.	HFB'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözgeninin 16.5 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 238.72$ nm olarak elde edilmiştir.	100
Şekil 3.49.	HFB'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 23 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 243.52$ nm olarak elde edilmiştir.	101
Şekil 3.50.	HFB'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 38 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 246.40$ nm olarak elde edilmiştir.	101
Şekil 3.51.	HFB için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (BDPA için).	102

- Şekil 3.52. HFB için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (GV için)..... 102
- Şekil 3.53. HFAA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin -10 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 276.16$ nm olarak elde edilmiştir. 103
- Şekil 3.54. HFAA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 7 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 279.04$ nm olarak elde edilmiştir. 103
- Şekil 3.55. HFAA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 23 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 279.04$ nm olarak elde edilmiştir. 104
- Şekil 3.56. HFAA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 38 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 281.92$ nm olarak elde edilmiştir. 104
- Şekil 3.57. HFAA için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})'e göre grafiği (BDPA için). 105
- Şekil 4.1. Dört farklı sıcaklık için BDPA/ITFH örneğinin EPR spektrumu. Fit eğrileri yaklaşık olarak 45.5 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. $-(P_z - P_0)/P_0$ 'ın EPR frekansı $f(\text{MHz})$ ile değişimi -10 °C, 7 °C, 23 °C ve 38 °C sıcaklıkları için verilmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997 , 0.991 , 0.994 ve 0.999 olarak elde edilmiştir. 109
- Şekil 4.2. İki farklı sıcaklık için BDPA/MBFA örneğinin EPR spektrumu. Fit eğrileri yaklaşık olarak 45.5 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. $-(P_z - P_0)/P_0$ 'ın EPR frekansı $f(\text{MHz})$ ile değişimi 23 °C ve 38 °C sıcaklıkları için verilmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.990 ve 0.998 olarak elde edilmiştir. 110
- Şekil 4.3. Dört farklı sıcaklık için BDPA/OFT örneğinin EPR spektrumu. Fit eğrileri yaklaşık olarak 45.5 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. $-(P_z - P_0)/P_0$ 'ın EPR frekansı $f(\text{MHz})$ ile değişimi -10 °C, 7 °C, 23 °C ve 38 °C sıcaklıkları için verilmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini

- gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.980, 0.992, 0.971 ve 0.998 olarak elde edilmiştir. 111
- Şekil 4.4. Dört farklı sıcaklık için BDPA/HFB örneğinin EPR spektrumu. Fit eğrileri yaklaşık olarak 45.5 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. $-(P_z - P_o)/P_o$ 'ın EPR frekansı f (MHz) ile değişimi 7 °C, 16.5 °C, 23 °C ve 38 °C sıcaklıkları için verilmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.995, 0.994, 0.992 ve 0.990 olarak elde edilmiştir. 112
- Şekil 4.5. ○ BDPA/OFT, △ BDPA/HFB, ◇BDPA/MBFA, □ BDPA/ITFH. R^2 değerleri doğrusal fit fonksiyonu ve deneysel noktalar arasındaki uyuma derecesini gösterir. Sıcaklığa karşı EPR spektrumunun tepe noktalarının değişimi gösterilmiştir. Alifatik fluorkarbonlar (TFH ve MBFA) aromatik fluorkarbonlardan (HFB ve OFT) daha yüksek tepe noktasına ($y_0 + A$) sahiptir. 113
- Şekil 4.6. Dört farklı sıcaklık için GV/MBFA örneğinin EPR spektrumu. GV serbest radikalinin kimyasal yapısı nedeniyle bu konsantrasyon değerinde -10 °C, 7 °C, 23 °C ve 38 °C değerlerindeki dört farklı sıcaklık içinde EPR aşırı ince yapısı açık bir şekilde gözlenmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.992, 0.988, 0.987 ve 0.995 olarak elde edilmiştir. 116
- Şekil 4.7. ○ $y_0 + A_1$, □ $y_0 + A_2$ ve △ $y_0 + A_3$. R^2 değerleri doğrusal fit fonksiyonu ve deneysel noktalar arasındaki uyuma derecesini gösterir. Sıcaklığa karşı GV/MBFA'nın EPR spektrumunun tepe noktalarının değişimi gösterilmiştir. $y_0 + A_2$ daha yüksek tepe noktalarına ve daha iyi uyuma değerlerine sahiptir. 117
- Şekil 4.8. Dört farklı sıcaklık için GV/OFT örneğinin EPR spektrumu. GV serbest radikalinin kimyasal yapısı nedeniyle bu konsantrasyon değerinde -10 °C, 7 °C, 23 °C ve 38 °C değerlerindeki dört farklı sıcaklık içinde EPR aşırı ince yapısı açık bir şekilde gözlenmiştir. 118

Şekil 4.9.	Örneklerin sıcaklığa bağlı durulma zamanları.	119
Şekil 4.10.	Örneklerin A_{∞} değerlerine karşılık dalga sayısı grafiği (BDPA için)...	122
Şekil 4.11.	Örneklerin A_{∞} değerlerine karşılık dalga sayısı grafiği (GV için).....	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1.	Spin açısai momentumuna sahip bazı çekirdeklerin spin ve Larmor presesyon frekans değerleri.....	5
Çizelge 2.1.	UV örneklerinin hazırlanmasında kullanılan kloroformun bazı özellikleri.	59
Çizelge 2.2.	Soğutmalı su banyosunun özellikleri.	60
Çizelge 2.3.	Bu çalışmada çözgen olarak kullanılan flüorokarbonlar.....	62
Çizelge 2.4.	Serbest kökçe olarak kullanılan spin etiketleri.....	65
Çizelge 2.5.	BDPA/Toluen örneklerinin konsantrasyon değerleri ve çalışılmış sıcaklık değerleri.....	67
Çizelge 3.1.	MBFA'nın sıcaklığa bağlı durulma zamanları değerleri.	84
Çizelge 3.2.	HFB'nin sıcaklığa bağlı durulma zamanları değerleri.	86
Çizelge 3.3.	HFAA'nın sıcaklığa bağlı durulma zamanları değerleri.....	88
Çizelge 3.4.	ITFH için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.....	93
Çizelge 3.5.	MBFA için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.....	96
Çizelge 3.6.	OFT için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.....	99
Çizelge 3.7.	HFB için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.....	102
Çizelge 3.8.	HFAA için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.....	105
Çizelge 4.1.	BDPA ile hazırlanan çözeltilerin farklı sıcaklıklarda Gaussiyen parametreleri elde edildi. $y = -[P_z - P_0]/P_0$, $x = f(\text{MHz})$, burada \bar{x} , EPR spektrumunun tepe noktasının frekansını, σ , standart sapmayı, y_0 ve A , (4.1) ifadesindeki fit parametrelerini göstermektedir.....	108

Çizelge 4.2. GV ile hazırlanan MBFA çözeltisinin farklı sıcaklıklarda Gaussiyen parametreleri elde edildi. $y = -[P_z - P_o]/P_o$, $x = f(\text{MHz})$, burada \bar{x}_i , EPR spektrumunun tepe noktalarının frekansları, σ_i , standart sapmalar, y_o ve A_i değerleri, (4.2)'deki fit parametrelerini göstermektedir.....	115
Çizelge 4.3. Örneklerin sıcaklığa karşı durulma zamanları	119
Çizelge 4.4. Örneklerin sıcaklıklara karşılık dalga sayısı ve A_∞ değerleri (BDPA için)	122
Çizelge 4.5. Örneklerin sıcaklıklara karşılık dalga sayısı ve A_∞ değerleri (GV için)	123

GİRİŞ

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) gözlendiği 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 büyüebilir ya da terslenerek büyüebilir (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.

Moleküler hareketleri ve moleküller arası etkileşmeleri incelemek amacıyla, manyetik rezonans ile ilgili çalışmalar yıllardan beri süregelmektedir. Özellikle saf sıvılar ve çözeltilerde çekirdek durulma zamanları ölçümleri hareket ve ince yapı

hakkında bilgi sağlar. Diyamanyetik sıvılardaki durulma zamanları, küçük bir miktar çözünen ilave edildiğinde dikkate değer bir şekilde etkilenir. Üzerinde çalışılan çekirdek spini ile çözünen maddedeki çiftlenmemiş elektron spini arasındaki etkileşmelerin detaylı incelenmesi, çekirdek manyetik çiftlenmeleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir.

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

İnsan vücudunu görüntüleme su protonlarının yüksek konsantrasyonu elde edilebilecek yüksek kalitede anatomik görüntülemeye imkan sağlar. DNP ile ise protonlardan başka çekirdeklerle görüntüleme elde etmek mümkün olabilir, böylece mM düzeyindeki düşük konsantrasyon mertebesindeki görüntülemeye dayalı yeni bir uygulama alanı doğar (Wolber ve ark. 2004, 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 (Takeda ve ark. 2001, Farrar ve ark. 2000).

Wind ve ark. (2000) hazırladıkları BDPA/Ethylene örneği ile nispeten büyük 1.4 T'lık bir manyetik alanda, oda sıcaklığında ve farklı basınç değerlerinde ¹H dinamik nükleer polarizasyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. 60 bar için 11.9, 200 bar için 15.8 ve 300 bar için 17.1 sinyal büyümesi elde etmişlerdir. Bu basınç değerinde Ethylene sıvı

fazdadır. Ethylene molekülünün gaz fazında olduğu 45 bar basınç değerinde ise 13.0 sinyal büyümesi elde etmişlerdir. Tüm basınç değerlerinde DNP mekanizmasında skaler elektron-proton etkileşmesinin baskın olduğu anlamına gelen pozitif sinyal büyümeleri bulmuşlardır. Bu, skaler etkileşmenin genellikle ihmal edilebildiği proton DNP'si için alışılmamış bir durumdur (Wind ve ark. 2000).

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

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

^{19}F manyetik rezonans görüntüleme, dokularda oksijen ölçümü sağlar. Perfluorokimyasalların ^{19}F boyuna durulma zamanı oksijenle doğrusal bir ilişkiye sahiptir (Guiberteau ve Grucker 1997).

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

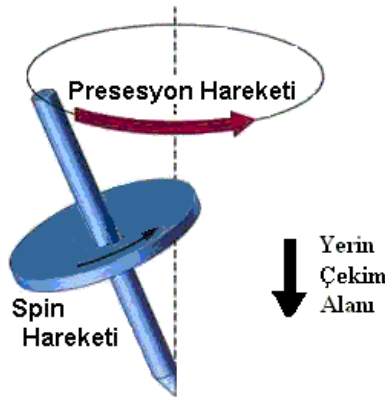
1. KURAMSAL BİLGİLER

1.1. Manyetik Rezonans

Manyetik rezonans, manyetik momentuma ve manyetik momente sahip sistemlerde görülen, 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 kullanılır. Sözü edilen doğal frekans, dış manyetik alan içindeki manyetik momentlerin prezesyon frekansı (Larmor) ile uyum içinde olan dış etkenin radyo frekans (RF) ya da mikro dalga (MD) frekansıdır.

Spin açısal momentumuna sahip bir atom çekirdeği, yüklü olması nedeni ile, çevresinde bir manyetik alan meydana getirir ve bu nedenle bir mıknatıs gibi düşünülebilir. Her açısal momentuma bir dipol manyetik moment eşlik edeceğinden çekirdek bir manyetik dipol olarak ifade edilebilir. Bununla birlikte, bir manyetik dipol sadece bir manyetik alan üretmekle kalmayıp, bir dış kaynaktan ileri gelen herhangi bir manyetik alana karşı da duyarlık gösterir.

Çekirdeğin eksenini etrafında dönmesi olayına spin hareketi denir. Nasıl ki, dönen bir topacın dönme eksenini düşey doğrultudan ayrıldığı zaman topaç bu doğrultu etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönü hareketini (prezesyon) sürdürmeye çalışırsa, bir dış manyetik alan içine yerleşmiş spin açısal momentumuna sahip çekirdek de dış alan etrafında prezesyon hareketi yapacaktır (Şekil 1.1.). Bu harekete Larmor prezesyon hareketi denir.



Şekil 1.1. Bir topacın düşey eksen etrafında hareketi.

Elektromanyetik spektrumun RF bölgesine düşen doğal frekanslı manyetik rezonansa Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) denir. NMR spektroskopisi yalnızca çekirdek spin açısai momentum kuantum sayısı (spini) sıfırdan farklı olan manyetik sistemleri inceler. Spini 1/2 olan ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P çekirdekleri NMR deneylerinde en sık kullanılanlardır (Çizelge 1.1.).

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

Çekirdek	Spin	Larmor Frekansı (MHz)*
^1H	1/2	42,58
^2H	1	6,54
^{31}P	1/2	17,25
^{23}Na	3/2	11,27
^{13}C	1/2	10,71
^{19}F	1/2	40,08

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

Elektromanyetik spektrumun MD enerji bölgesine düşen doğal frekanslı manyetik rezonansa Elektron Spin Rezonans (ESR) ya da Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) adı verilir. Burada söz konusu olan manyetik moment ise çiftlenmemiş elektron manyetik momentidir. O halde ESR, üzerinde çiftlenmemiş elektronu bulunan manyetik sistemleri inceler. Bu sistemler doğal olarak bulunabildiği gibi, fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle yapay olarak da elde edilebilmektedir.

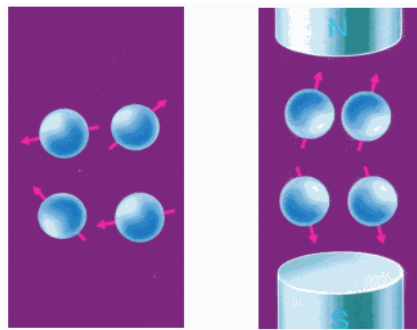
Hem çiftlenmemiş elektron hem de çekirdek spini içeren çekirdeklerden oluşan bir manyetik sistemde yalnızca RF tekniği kullanıldığında NMR ve yalnızca MD tekniği kullanıldığında EPR gözlenecektir. Bu sisteme, NMR ve EPR teknikleri ayrı ayrı uygulanmak yerine, her iki teknik birden uygulanarak yapılan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

Spinlerin hem kendi aralarında hem de çevreleri ile etkileşmeleri göz önünde bulundurularak elde edilen fiziksel nicelikler üzerindeki sonuçlar, spektroskopi ile uğraşanları incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürmüştür. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılında ve izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üzerine çok başarılı sonuçlar vermiştir (Apaydın 1996). NMR Spektroskopisinin çok karmaşık yapısal özellikleri incelemesindeki başarısı, biyolojik sistemlerin incelenmesine yansımıştır. Bunun sonucunda manyetik rezonans, günümüzde tıpta tanı amacıyla kullanılan vazgeçilmez teşhis yöntemlerinden biri olmuştur (Manyetik Rezonans Görüntüleme) ve her açıdan gelişimini sürdürmektedir.

1.2. Rezonans Koşulu

Çekirdek manyetik momentleri gelişigüzel bir yönelme içindedirler (Şekil 1.2a.). Ancak, bir dış manyetik alan içine konuldukları zaman manyetik momentler, manyetik alan çizgileri boyunca yönelme kazanırlar (Şekil 1.2b.).



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

Bir çekirdeğin jromanyetik oranı γ_1 olmak üzere, manyetik moment vektörünün büyüklüğü için;

$$|\text{Manyetik moment}| = \gamma_1 \cdot |\text{Mekanik dönme impulsu}| \quad (1.1)$$

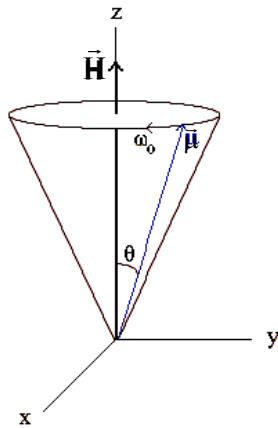
yazılabilir. Kuantum mekaniğine göre spin durumları kuantumludur ve dönme impulsunun büyüklüğü için şu eşitlik geçerlidir:

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

Burada I yarım ya da tam sayı olabilen “çekirdek dönme impulsu kuantum sayısı”dır ancak “çekirdek spin açısai momentum kuantum sayısı” ya da “çekirdek spini” adını alır ve h Planck sabitidir (Yalçiner 1970).

$\vec{\mu}$ manyetik moment vektörü, sabit bir dış manyetik alanı $\vec{H} = H_0 \vec{k}$ içinde bulunduğunda Larmor presesyon hareketi yapacaktır ve bir potansiyel enerjiye sahip olacaktır (Şekil 1.3.). Bu enerji şu şekilde ifade edilir:

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - \mu_z H_0 \quad (1.3)$$



Şekil 1.3. Manyetik momentin manyetik alan içinde hareketi.

Manyetik momentin sabit alan doğrultusundaki bileşeni ise

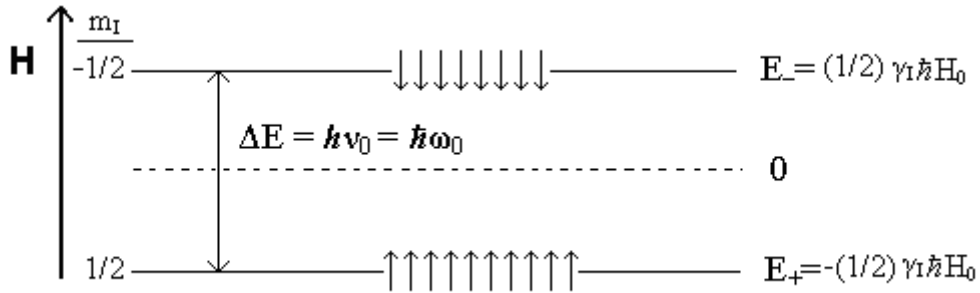
$$\mu_z = \mu \cos\theta = \gamma_I I \cos\theta = \gamma_I m_I \hbar \quad (1.4)$$

dır. Burada θ , $\vec{\mu}$ ile \vec{H} arasındaki açıdır. Kuantum mekaniğine göre, θ öyle değerler alabilir ki, çekirdek spin açısal momentumunun alan doğrultusundaki bileşenleri $m_I \hbar$ değerlerini alırlar. Manyetik kuantum sayısı m_I , olası $2I+1$ değer alabilir ($m_I = -I, -I+1, \dots, I$). Bu durumda manyetik yönelme enerjileri için de (1.3) eşitliği kullanılarak,

$$E = -\gamma_I m_I \hbar H_0 \quad (1.5)$$

elde edilir.

Spini $1/2$ olan bir çekirdek için, m_I 'nin alabileceği değerler $\pm 1/2$ 'dir. Dolayısıyla Şekil 1.4.'de gösterilen olası iki Zeeman enerji düzeyi olacaktır.



Şekil 1.4. $1/2$ spinli çekirdekler için bir dış manyetik alanda Zeeman enerji düzeyleri.

Zeeman enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı;

$$\Delta E = \gamma_I \hbar H_0 \quad (1.6)$$

dır. Bu bağıntıya göre; enerji düzeyleri arasındaki fark, manyetik alan şiddeti ile doğru orantılıdır.

İki enerji düzeyi arasındaki spin geçişlerini sağlamak için, sistem üzerine, $H_0 \vec{k}$ alanına dik olacak şekilde bir başka manyetik alan uygulanmalıdır. Uygulamada; RF

alanı adı verilen bu alan, çekirdekleri içeren örnek tüpü üzerine sarılan ve bir RF kaynağı ile beslenen bobinden elde edilir. RF alanının açısal frekansının (ω)

$$\Delta E = \hbar\omega_0 \quad (1.7)$$

Bohr rezonans koşulunu sağlaması halinde ($\omega=\omega_0$) alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçişler olacaktır. Buradan

$$\omega_0 = \gamma_I H_0 \quad (1.8)$$

olduğu söylenebilir.

Rezonans koşulu, manyetik alan ile dış etkenin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeni ile, pratikte ya manyetik alan değişmez alınarak, rezonans koşulunu sağlayacak şekilde frekans değiştirilir ya da frekans değişmez alınarak, rezonans koşulunu sağlayacak şekilde manyetik alan 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. (1.8) eşitliğinde çekirdeğe ait γ_I , elektrona ait γ_S jromanyetik oranı ile değiştirilerek rezonans şartı elde edilir. Ancak hatırlanmalıdır ki, $\gamma_S < 0$ 'dır.

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

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

$$N_{m_l} \propto \exp(-E_{m_l} / kT) \quad (1.9)$$

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 $\gamma_l m_l \hbar H_0$ değerinde bir enerjiye sahip olması olasılığı,

$$P = \frac{\exp(\gamma_l m_l \hbar H_0 / kT)}{\sum_{m_l=-l}^l \exp(\gamma_l m_l \hbar H_0 / kT)} \quad (1.10)$$

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

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

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

$$M_o = \frac{N \gamma_I^2 \hbar^2}{3kT} I(I+1) H_o \quad (1.11)$$

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

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

ile verilir. Bu ifadeye manyetik durgun alınganlık ya da hacim duygunluğu için “Curie formülü” denir. Görüldüğü gibi $\chi_o \propto 1/T$ şeklindedir.

1.4. Çekirdek Manyetik Durulması

1.4.1. Enerjinin Soğurulması ve Spin-Örgü Durulması

Sabit manyetik alan içerisinde bulunan, ısı olarak yalıtık, N tane $1/2$ çekirdek spini içeren bir makroskopik sistemde, Şekil 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

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (1.13)$$

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,

$$N_\alpha = \frac{1}{2}(N + n), \quad N_\beta = \frac{1}{2}(N - n) \quad (1.14)$$

olur. (1.14)'ün (1.13)'ye yerleştirilmesiyle

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (1.15)$$

elde edilir. Bu ifadenin çözümü

$$n = n(0) \exp(-2Wt) \quad (1.16)$$

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

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

$$\frac{dE}{dt} = N_{\alpha} W \hbar \omega - N_{\beta} W \hbar \omega = \hbar \omega W n \quad (1.17)$$

Denklem (1.17)'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} 'nın sıfır olması durumu mutlak sıfırın üstündeki sıcaklıklarda beklenmez. Örneğin, mıknatıslanma süreci yüksek enerji durumundan alçak enerji durumuna net sayıda geçişlerin olmasına ihtiyaç duyar. Süreçte spinler örgüye enerji verir ve bu durumda bir ısı iletimi olduğu söylenir. En sonunda ne kadar büyüklükte bir spin sayısı farkı bulunacağı sorusunun yanıtı örgünün enerji kabullenmeye devam etme isteğinden çıkarılabilir. Termodinamik olarak ısı akışı, N_{β}/N_{α} bağıl nüfusları, enerjinin verildiği örgünün T sıcaklığına karşılık gelinceye kadar devam eder.

Isıl dengede Boltzmann dağılımına göre;

$$\frac{N_{\beta}^o}{N_{\alpha}^o} = \exp(-\Delta E / kT) \quad (1.18)$$

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

$$\frac{N_\beta^o}{N_\alpha^o} = \frac{W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha}} \quad (1.19)$$

olur. (1.13) ve (1.14)'ten yararlanılarak,

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}) - n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \quad (1.20)$$

bulunur. Bu

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad (1.21)$$

şeklinde yazılabilir, burada

$$n_o = N \left(\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} \right), \quad \frac{1}{T_1} = (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \quad (1.22)$$

dır. Denklem (1.21)'nin çözümü

$$n = n_o + A \exp(-t/T_1) \quad (1.23)$$

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

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

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (1.24)$$

denklemleri ile verilebilir.

Kararlı halde ($dn/dt = 0$),

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (1.25)$$

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

Enerjinin soğurulma hızı

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_0\hbar\omega \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad (1.26)$$

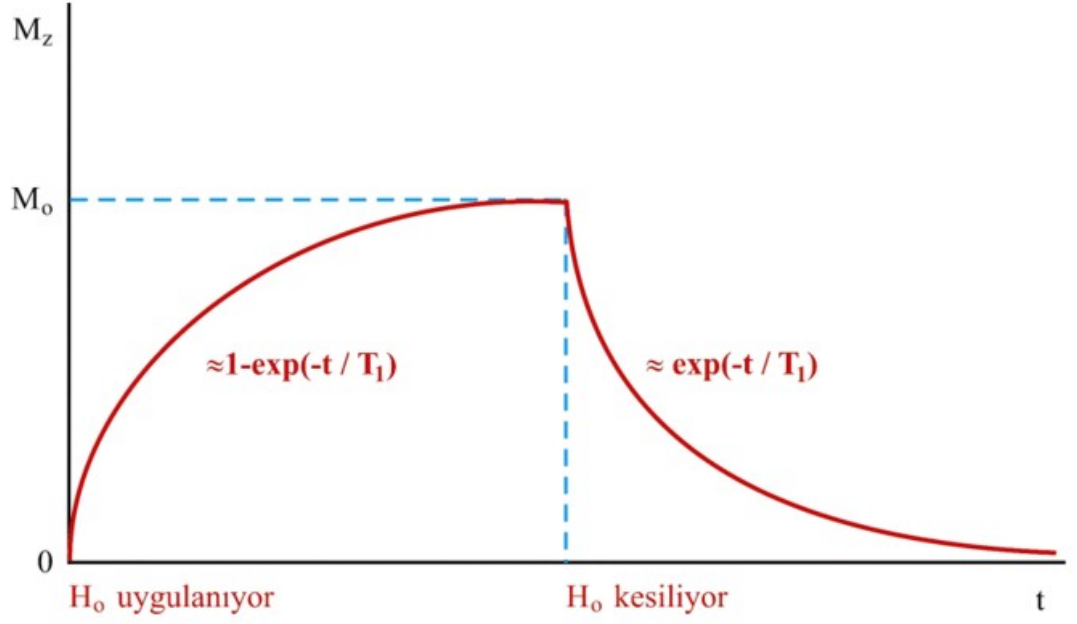
ile verilir. W yeterince büyük, yani $W \approx 1/2T_1$, olunca soğurulan güç düşer ve bu etki “doyma” olarak adlandırılır.

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

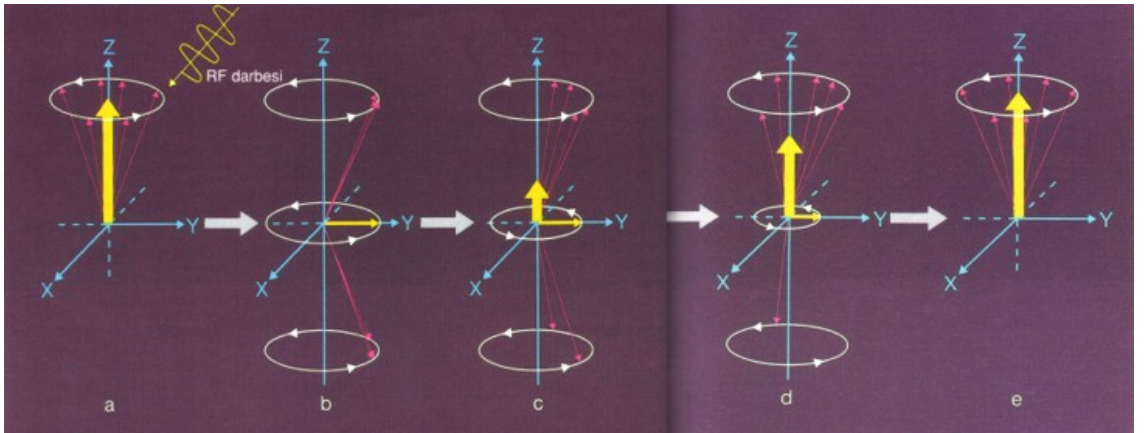
$$M_z = M_0 \{1 - \exp(-t/T_1)\} \quad (1.27)$$

Burada M_0 ısıl denge durumundaki mıknatıslanmadır. (1.27) ifadesinden T_1 durulma zamanının, mıknatıslanmanın $(1-1/e)$ değerine yükselmesi veya $1/e$ değerine alçalması için geçen zaman olduğu tanımı da yapılabilir (Şekil 1.5.).

M_z 'nin kurulmasında geçen süreçlere açıklık getirilecek olursa; Şekil 1.6a.'da RF alanının uygulanma anının hemen öncesi, Şekil 1.6b.'de 90° 'lik bir RF alanı uygulandıktan hemen sonra z-yönündeki mıknatıslanma vektörü sıfır oluyor, Şekil 1.6c., d., e.'de RF alanı kesildikten sonra z-yönündeki mıknatıslanma gittikçe artacak ve eski büyüklüğüne ulaşacaktır (Schild 1990).



Şekil 1.5. Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma.



Şekil 1.6. M_z düşey mıknatıslanmasının kurulması.

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

1.4.2. Spin-Spin Durulması

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

Her çekirdeğin küçük bir manyetik dipolü bulunduğundan, her çekirdek çifti arasında manyetik dipol-dipol etkileşmesi var olacaktır. Klasik görüş açısından; bir çekirdek sadece uygulanan H_0 sabit alanı içinde değil, ayrıca komşu çekirdek mıknatısları tarafından oluşturulan küçük bir $H_{\text{yere}}l$ 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, $H_{\text{yere}}l \approx \mu / r^3$ mertebesinde dir. 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 (1.8) eşitliğindeki rezonans koşulu bozulacaktır. Bunun yerine enerji düzeyleri $\gamma_1 \hbar H_{\text{yere}}l$ mertebesinde bir değer kadar genişleyecektir. Eğer sabit ν_0 frekanslı RF alanı ve buna dik sabit manyetik alan varsa, rezonans $H_{\text{yere}}l$ ile ilişkili olarak dağılıma uğrayacaktır. Aynı şekilde Larmor presesyon frekansında da bir dağılım meydana gelecektir:

$$\delta\omega_0 \approx \gamma_1 H_{\text{yere}}l \quad (1.28)$$

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.

1.4.3. Sıvılarda ve Katılarda Durulma Zamanları

Spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanları birbirlerinden bağımsız olmamakla beraber oldukça farklı rollere sahiptirler (Sungur 1974). T_1 durulma zamanı spin sisteminin doygunluk derecesini ve T_2 durulma zamanı da doygunluğa uğramamış çizgi genişliğini belirtirler. Her iki durumda da, durulma zamanları spinlere etkileyen manyetik ya da elektrik alanlardan doğar. Bu yerel alanlar ise maddenin her fazında bulunan rasgele ısıl hareketler nedeniyle ortaya çıkar. Örneğin bir çekirdek spini, yanından geçen diğer bir çekirdek spininden, çiftlenmemiş bir elektrondan ya da spin

dönme etkileşmelerinden doğan yerel alanların etkisinde kalır. Bu nedenlerle spine etki eden toplam alan modüle olur. Elektron spinleri de kendilerini diğer elektron ya da çekirdeklerden gelen çeşitli değişken alanların içerisinde bulabilirler.

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

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

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

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

1.5. RF Alanından Soğrulan Güç

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

Spin sisteminde soğrulan RF gücü şudur:

$$\bar{P} = -\vec{M} \cdot \frac{d\vec{H}}{dt} = -M_x \cdot \frac{dH_x}{dt} \quad (1.29)$$

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

$$M_x(t) = 2H_1 \{ \chi'(\omega)\cos\omega t + \chi''(\omega)\sin\omega t \} \quad (1.30)$$

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,

$$H_x(t) = 2H_1 \Re \{ e^{i\omega t} \} \quad (1.31)$$

$$M_x(t) = 2H_1 \Re \{ \chi e^{i\omega t} \} \quad (1.32)$$

eşitlikleriyle tanımlanmıştır. Bu eşitlikler (1.29) ifadesinde yerine konulursa,

$$\bar{P} = 2H_1^2 \omega \chi''(\omega) \quad (1.33)$$

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

$$M_x = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2 \cos\omega t - \gamma H_1 T_2 \sin\omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (1.34a)$$

$$M_y = \frac{\Delta\omega\gamma H_1 T_2^2 \sin\omega t + \gamma H_1 T_2 \cos\omega t}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (1.34b)$$

$$M_z = \frac{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2}{1 + (\Delta\omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_o \quad (1.34c)$$

(1.34a) ifadesinde M_o yerine $\chi_o H_o$ konularak $\chi'(\omega)$ ve $\chi''(\omega)$ için

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \frac{T_2 (\omega - \omega_o)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_o)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1.35)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_o)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1.36)$$

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 1.7.’de $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için adı geçen alınganlıkların $T_2(\omega - \omega_o)$ ’ın fonksiyonu olarak değişimi görülmektedir.

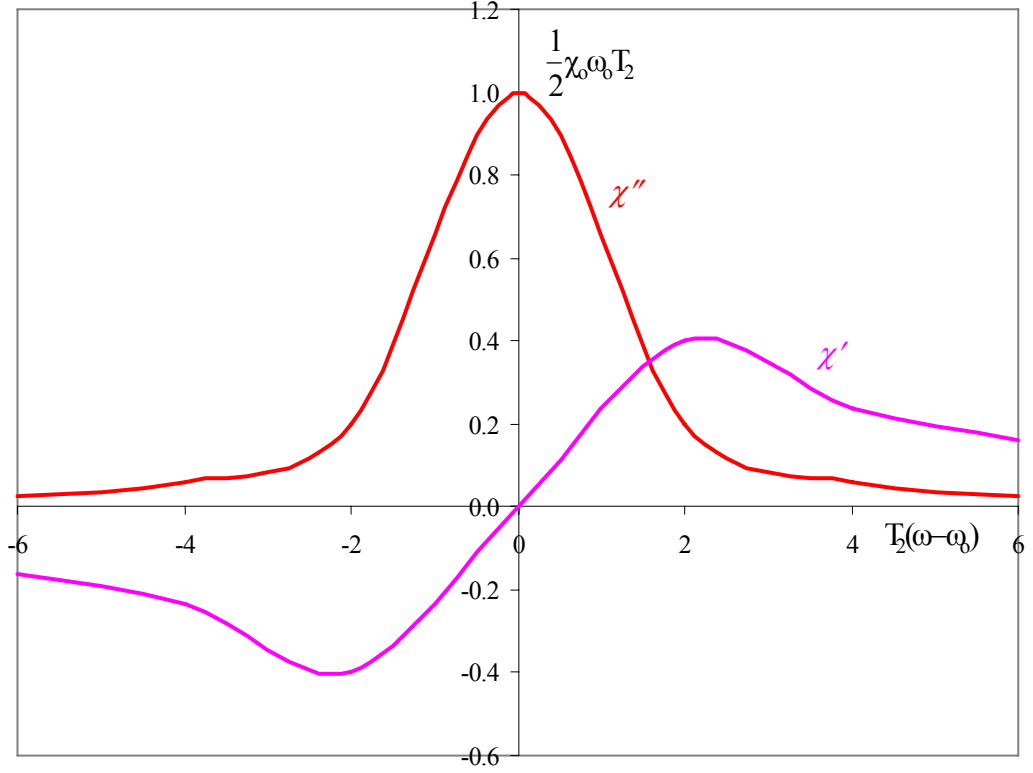
$\omega = \omega_o$, yani rezonans durumunda $\chi' = 0$ olmasına karşın χ'' en büyük değerine ulaşır. χ'' enerji soğurmasına karşı gelir ve frekansla değişimi soğurma eğrisini oluşturur.

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_o olan bir bobin, manyetik durgun alınganlığı χ_o olan bir maddeyle doldurulursa akı, aynı akım için $1 + 4\pi\chi_o$ 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,

$$L = L_0[1+4\pi\chi(\omega)], \quad (1.37)$$



Şekil 1.7. χ' ve χ'' 'nün $T_2(\omega - \omega_0)$ ' 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 (1.37) eşitliği, $L = L_0[1+4\pi\eta\chi(\omega)]$ olur.

İçinde örnek bulunmayan bobinin direnci R_0 ile gösterilirse bobinin empedansı

$$\begin{aligned} Z &= iL_0\omega[1+4\pi\chi'(\omega)-i4\pi\chi''(\omega)]+R_0 \\ &= iL_0\omega[1+4\pi\chi'(\omega)]+L_0\omega 4\pi\chi''(\omega)+R_0 \end{aligned} \quad (1.38)$$

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

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{L_0 \omega}{R_0} 4\pi\chi''(\omega) = 4\pi\chi''(\omega) Q \quad (1.39)$$

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

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

$$\frac{1}{2} L_0 i_0^2 = \frac{1}{2\pi} H_1^2 V \quad (1.40)$$

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

$$\bar{P} = 2\omega H_1^2 \chi''(\omega) V \quad (1.41)$$

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

1.6. 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 Nükleer Polarizasyon (DNP)” adı verilir. DNP, I ve S spinlerinin her ikisini de içine alan durulma mekanizmalarından doğar.

Çekirdek ve elektron spinleri arasında öyle bir çok katlı etkileşme bulunur ki, bir çekirdek spininin terslenmesi, durulma nedeniyle eş zamanlı bir elektron spininin terslenmesine bağlıdır.

Bu olay ilk olarak Overhauser tarafından metaller için bulundu. Bu yüzden bu olay Overhauser Etkisi (OE) olarak da bilinmektedir (Overhauser 1953).

Yalçın (1970)'in bildirdiğine göre bu etki, 1955'te Abragam ve Solomon tarafından da kullanıldı ve daha sonra protonlarda, fluorda ve başka çekirdeklerde, özellikle Müller-Warmuth, Poindexter, Richards, Yalçın 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, jromanyetik oranlar arasında oldukça büyük fark vardır ($|\gamma_I| \ll |\gamma_S|$). Burada, I=1/2 olan çekirdek spini ve çiftlenmemiş elektron spini (S=1/2) ele alınacaktır.

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

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

1.7. 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 çözgenler, 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

moleküllerinin 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 etkileşimler 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 etkileşimleri ve onların moleküler özellikler ile ilişkisinin incelenmesi oldukça yararlı bilgiler verebilir.

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. Örneğin, Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü'nde Overhauser Proton Manyetometresi (GEM SYSTEM) kullanılmaktadır.

Son yıllarda zayıf manyetik alanda DNP tekniği; biyolojik sıvılar, serbest radikal görüntüleme, oksimetri ve yapay kömür süspansiyonlarında kullanılmıştır (Gruker 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 Gruker 1997).

Spini 1/2 olan her çekirdek 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):

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t) \quad (1.42)$$

$$\mathcal{H}_0 = |\gamma_S| \hbar \vec{S} \cdot \vec{H} - \gamma_I \hbar \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (1.43)$$

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}_{SI}(t) + \mathcal{H}_{SS}(t) + \mathcal{H}_{II}(t) + \mathcal{H}'_S(t) \quad (1.44)$$

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

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

$$\mathcal{H}_{SI}(t) = \mathcal{H}_{SI}^{\text{Sk}}(t) + \mathcal{H}_{SI}^{\text{D}}(t) \quad (1.45)$$

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

1.7.1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme)

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{\text{Sk}}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \vec{I} \cdot \vec{S} = A \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (1.46)$$

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{\text{sk}}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \left[I_z S_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+) \right] \quad (1.47)$$

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 , değilse 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 1.8.'e göre $1 \rightarrow 4$ ve aksi geçişler olur (flip-flop). Belirli bir sıcaklık için bir makroskopik örnekte Boltzmann Dağılımı geçerlidir (Yalçiner 1970);

$$\frac{n_a}{n_b} = \exp[-(E_a - E_b)/kT] \quad (1.48)$$

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

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

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (1.49)$$

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

$$\frac{n_+^0}{n_-^0} = \exp(\hbar\omega_I / kT) \quad (1.50)$$

ve ısıl denge polarizasyonu için

$$P_o = \frac{\exp(\hbar\omega_I / kT) - 1}{\exp(\hbar\omega_I / kT) + 1} = \tanh \frac{\hbar\omega_I}{2kT} \cong \frac{\hbar\omega_I}{2kT} \quad (1.51)$$

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

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

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

$$n_1 + n_2 = n_3 + n_4 \quad (1.52)$$

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

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

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

$$\frac{n_1}{n_4} = \exp[\hbar(\omega_s + \omega_1)/kT] \quad (1.53)$$

Keyfi standardizasyon şu şekilde yapılabilir:

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

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

Böylece dinamik polarizasyon,

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

$$P_z = \tanh \frac{\hbar(\omega_s + \omega_1)}{2kT} \cong \frac{\hbar(\omega_s + \omega_1)}{2kT} \quad (1.54)$$

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

$$\frac{P_z}{P_o} = \frac{\omega_s + \omega_I}{\omega_I} \cong \frac{\omega_s}{\omega_I} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (1.55)$$

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

1.7.2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)

Her iki spin çeşidi arasında bu kez Brown molekül hareketleri nedeni ile zamana bağlı olarak değişen dipolar çiftlenmeler bulunuyor. (1.45) eşitliğindeki $\mathcal{H}_{SI}^D(t)$ terimi ile verilen bu etkileşmenin bilinen gösterimi

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \quad (1.56)$$

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

Yalçınar (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:

$$\mathcal{H}_{SI}^D(t) = \sum_j A_j F_j \quad (1.57)$$

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

$$\left. \begin{aligned} A_o &= \alpha \left[I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) \right] , & F_o &= \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ A_{\pm 1} &= -\frac{2}{3} \alpha (I_z S_\pm + I_\pm S_z) , & F_{\pm 1} &= \frac{1}{r^3} \sin \theta \cos \theta e^{\mp i \phi} \\ A_{\pm 2} &= -\frac{3}{4} \alpha I_\pm S_\pm , & F_{\pm 2} &= \frac{1}{r^3} \sin^2 \theta e^{\mp 2i \phi} \end{aligned} \right\} \quad (1.58)$$

Burada $\alpha = \gamma_I \gamma_S \hbar^2$ 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:

$$\overline{F_j(t)F_k^*(t+\tau)} = \delta_{jk}G_j(\tau) \quad (1.59)$$

$$J_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_j(\tau)e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (1.60)$$

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 1.8.'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):

$$(w_o + 2w_1 + w_2)(P_z - P_o) = (w_2 - w_o)(\Pi_z - \Pi_o) \quad (1.61)$$

Burada w_i 'ler aşağıdaki geçişlere aittirler:

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

Burada $w'_1 = w_1^D$ olup, çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle ve $w''_1 = w_{10}$ olup, burada göz önünde bulundurulmayan, başka mekanizmalar nedeniyle – serbest radikal çözeltileri için saf çözügenin $1/T_{10}$ 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,

$$w_0^D : w'_1 : w_2^D = 2 : 3 : 12 \quad (1.62)$$

bağıntısı söz konusudur¹. Eğer bu, (1.61) eşitliğinde yerine konur ve elektron rezonansının doymuş hale getirildiği durum ($\Pi_z = 0$) dikkate alınırsa,

$$P_z = P_0 - \frac{1}{2} \Pi_0 \quad (1.63)$$

bulunur. NMR sinyalinin büyümesi için ise

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Pi_0}{P_0} \cong -\frac{1}{2} \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (1.64)$$

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

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

Viskozluğu düşük olan bir sıvıda moleküler hareketten ötürü, spinleri birleştiren \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.

1.7.3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler

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

1.7.3.1. Doyma Faktörü

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

$$s = \frac{\Pi_o - \Pi_z}{\Pi_o} \quad 0 \leq s \leq 1 \quad (1.65)$$

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

1.7.3.2. Kaçak Faktörü

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

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

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1'} + \frac{1}{T_{10}} \quad (1.66)$$

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

$$f = \frac{T_1}{T_1'} = 1 - \frac{T_1}{T_{10}} \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (1.67)$$

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.

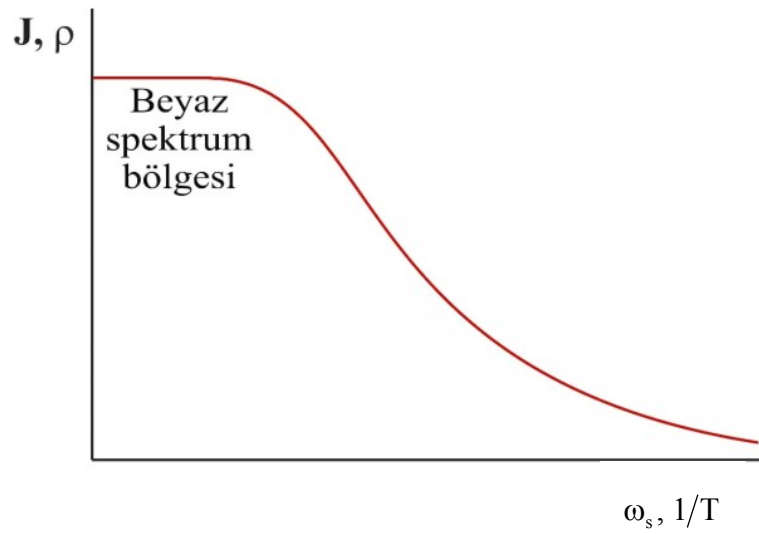
Burada T_1' , çiftlenmemiş elektron spinleri ile çekirdek spinlerinin çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanıdır ve T_{10} ise bunun dışında durulma mekanizmalarından ileri gelir (serbest radikal çözeltilerinde saf çözgenin durulma zamanıdır), çekirdek spinlerinin, aynı anda elektron spinlerinin tersine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

1.7.3.3. 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 (1.55) ve (1.64) eşitlikleri ile verilen sınır değerleri arasında bulunmalıdır.

1.7.3.4. Spektrum Yoğunluk Fonksiyonu

Durulma geçişleri için bir örgünün bulunması gereklidir. Sıvılarda bu Brown molekül hareketlerinin spektrumu ile gerçekleşir. Spektrum yoğunluk fonksiyonu esas olarak Şekil 1.9.'daki 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 1.9.'da görülen ρ , Kesim 1.7.4.'te açıklanacak olan çekirdek-elektron çiftlenme parametresi adını alır.



Şekil 1.9. 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.

1.7.4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi

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

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \rho f s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (1.68)$$

yazılabilir (Müller-Warmuth ve ark. 1970).

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

$$\frac{dP_z}{dt} = -(w_o + 2w_1 + w_2) \left[(P_z - P_o) - \frac{w_2 - w_o}{w_o + 2w_1 + w_2} (\Pi_z - \Pi_o) \right] \quad (1.69)$$

Burada çekirdek toplam durulma hızı,

$$\frac{1}{T_1} = w_o + 2w_1 + w_2 \quad (1.70)$$

dir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,

$$\rho = \frac{w_2 - w_o}{w_o + 2w_1' + w_2} \quad (1.71)$$

dir ve kaçak faktörü,

$$f = \frac{w_o + 2w_1' + w_2}{w_o + 2(w_1' + w_2'') + w_2} \quad (1.72)$$

dir. Dolayısıyla (1.69) denklemi

$$\frac{dP_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} [(P_z - P_o) - \rho f (\Pi_z - \Pi_o)] \quad (1.73)$$

olarak da yazılabilir.

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

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

$$\left. \begin{aligned} w_o^{\text{sk}} &= \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J^{\text{sk}}(\omega_S + \omega_I) \\ w_o^{\text{D}} &= \frac{1}{12} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_o^{\text{D}}(\omega_S + \omega_I) \\ w_1^{\text{D}} &= \frac{3}{4} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_1^{\text{D}}(\omega_I) \\ w_2^{\text{D}} &= \frac{3}{4} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_2^{\text{D}}(\omega_S - \omega_I) \end{aligned} \right\} \quad (1.74)$$

Spinleri taşıyan moleküllerin izotrop difüzyon hareketi halinde şu yazılır: $J_o^{\text{D}} : J_1^{\text{D}} : J_2^{\text{D}} = 6 : 1 : 4$, $\omega_S \gg \omega_I$ olduğu için $J(\omega_S \pm \omega_I) \cong J(\omega_S)$ alınır. (1.74)'teki w_i 'ler (1.71)'de yerine konulursa çekirdek-elektron çiftlenme parametresi için,

$$\rho = \frac{J_1^{\text{D}}(\omega_S) - \frac{2}{15} J^{\text{sk}}(\omega_S)}{1.4J_1^{\text{D}}(\omega_S) + 0.6J_1^{\text{D}}(\omega_I) + \frac{2}{15} J^{\text{sk}}(\omega_S)} \quad (1.75)$$

elde edilir. Eğer yalnızca dipolar çiftlenmeler varsa;

$$\rho = \frac{J_1^{\text{D}}(\omega_S)}{1.4J_1^{\text{D}}(\omega_S) + 0.6J_1^{\text{D}}(\omega_I)} \quad (1.76)$$

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

Ayrıca skaler ve dipolar çiftlenmelerin sıfır alandaki bağlı büyüklükleri için

$$K = \frac{2 J^{\text{Sk}}(0)}{15 J_1^{\text{D}}(0)} \quad (1.77)$$

şeklinde bir parametre ve $f_{\text{D}}(\omega_{\text{S}}) = J_1^{\text{D}}(\omega)/J_1^{\text{D}}(0)$, $f_{\text{Sk}}(\omega) = J^{\text{Sk}}(\omega_{\text{S}})/J^{\text{Sk}}(0)$ indirgenmiş normalize yoğunluk fonksiyonları kullanılırsa (1.75) eşitliği,

$$\rho = \frac{f_{\text{t}}(\omega_{\text{S}}\tau_{\text{t}}) - Kf_{\text{Sk}}(\omega_{\text{S}}\tau^{\text{Sk}})}{1.4f_{\text{t}}(\omega_{\text{S}}\tau_{\text{t}}) + 0.6f_{\text{t}}(\omega_{\text{t}}\tau_{\text{t}}) + Kf_{\text{Sk}}(\omega_{\text{S}}\tau^{\text{Sk}})} \quad (1.78)$$

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

Zayıf alan ve yüksek sıcaklıklarda yani beyaz spektrum bölgesinde (1.78) ifadesi

$$\rho = \frac{0.966 - K}{1.953 + K} \quad (1.79)$$

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

1.7.5. 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 arasındadır.

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.

1.8. Yüksek Çözünürlüklü Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

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 kütleye sahip olmalarına rağmen, herhangi bir elektriksel yüke sahip değildirler. En küçük çekirdek, tek bir protona sahip olan Hidrojendir. Hem protonlar hem de nötronlar, spin veya açısal momentum olarak adlandırılan bir özelliğe sahiptir. Bu kuantum fiziğine ait gizemli bir özellik olmasına rağmen, spin dünyanın kendi eksenini etrafında dönmesine benzer şekilde gerçek bir fiziksel dönme gibi düşünülebilir.

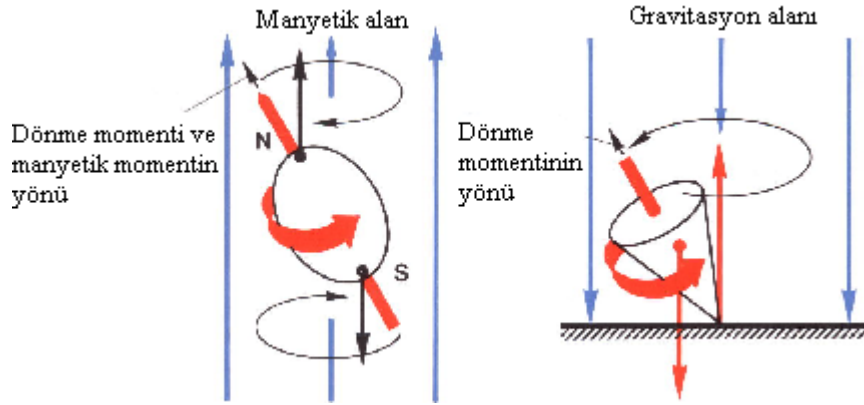
Proton, spinine ek olarak mıknatıs gibi davranış gösteren bir manyetik momente de sahiptir. Protona küçük bir mıknatıs olarak bakılabilmemesinin sebepleri şöyle sıralanabilir: (1) Protonun bir elektrik yüküne sahip olması ve (2) Protonun kendi eksenini etrafında dönmesi ile yaptığı spin adı verilen hareketi.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

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

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

Çekirdek dönen yüklü bir cisimdir ve dolayısıyla manyetik momenti vardır. Organik kimyada özel önemi olan birçok çekirdeğin nükleer spin değeri $1/2$ dir. Spini $1/2$ olan çekirdekleri, üzerinde düzgün yük dağılımı bulunan ve topaç gibi dönen küresel cisimler olarak kabul edebiliriz. Nasıl ki dönen bir topacın dönme eksenini düşey

doğrultusundan ayrıldığı zaman topaç düşey doğrultu etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönme hareketini (presesyon) sürdürmeye çalışıyorsa, bir manyetik alan içine yerleşmiş çekirdeklere karşı gelen \vec{M} mıknatıslanma vektörü de z ekseninden ayrıldığı zaman bu eksen etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönmesine devam eder. \vec{M} mıknatıslanma vektörünün yaptığı bu harekete Larmor presesyon hareketi denir (Şekil 1.10.). Dönen bu çekirdekler, dönen yüklere sahiptir ve dönen bu yükler bir manyetik alan meydana getirir; dolayısıyla çekirdeğin bir manyetik momenti vardır. Bu çekirdeklerin 1/2 spinine sahip olmasının anlamı, bir deneme yükü yaklaştığı zaman, yaklaşma doğrultusuna bağlı olmayan bir elektrostatik alanın etkisinde kalması ve dönmeyen çekirdeklerde olduğu gibi elektrik kuadropol momentin yine sıfır olmasıdır. Spini 1/2 olan çekirdekler arasında ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P vardır, bu çekirdekler nükleer manyetik rezonans deneylerinde özellikle kolaylık sağlar.



Şekil 1.10. 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.

Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üzerinde yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürmüştür. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir (Apaydın 1983). Gerçekte NMR Spektroskopisinin çok karmaşık yapısal özelliklerini

incelemedeki başarısı, biyolojik sistemlerin incelenmesine yansımıştır. Bunun sonucunda, artık günümüzde manyetik rezonans tıpta tanı amacıyla kullanılan vazgeçilmez yöntemlerden biridir ve geniş bir alanda devamlı olarak gelişimini sürdürmektedir.

1.9. Mor Ötesi Spektroskopisi

Mor ötesi ışınması, dalga boyu 10–400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X– ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10–200 nm bölgesinde **uzak mor ötesi** ve 200–400 nm bölgesine **mor ötesi (veya yakın mor ötesi)** denir. 400–800 nm bölgesi görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopi olarak adlandırılır.

Bütün organik bileşikler mor ötesi ışınmasını soğururlar, bununla beraber bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışınma yaptıklarından sadece 200 nm'den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır. Mor ötesi spektrometreleri, kırmızı ötesi, NMR ve kütle spektrometrelerinden önce geliştirilip kullanılmıştır; fakat günümüzde daha çok bu yeni tekniklerin kullanılmasından dolayı mor ötesi analizlerinden yapı aydınlatılmasında yararlanılması oldukça kısıtlıdır.

Mor ötesi spektroskopisinden elde edilen bilgi, organik yapı hakkında kırmızı ötesi ve NMR spektroskopilerinden elde edilen bilgi kadar belirtici ve güvenilir olmamakla beraber tamamlayıcıdır (Erdik).

1.9.1. Elektronik Geçiş Türleri

Bir organik molekülün absorpsiyonuna katkıda bulunan elektronlar; (1) atomlar arası bağ oluşumuna doğrudan katılan ve dolayısıyla birden fazla atomla ilişkili olanlar; (2) esas olarak oksijen, halojenler, kükürt ve azot gibi atomların çevresinde bulunan ve bağ yapmayan veya ortaklanmamış dış elektronlardır (Skoog ve ark.).

Kovalent bağların oluşumu, bağ oluşturan elektronların iki atomun merkezleri etrafındaki alanda, bu merkezler arasındaki itme kuvvetlerini en az düzeye indirecek şekilde hareket etmesine bağlı olarak gerçekleşir. Bağ elektronlarınca işgal edilmiş ve sınırı kesin belli olmayan alanlar **molekül yörüngemleri** olarak adlandırılır ve bunların atomik yörüngelerin çakışmasından ortaya çıktığı düşünülebilir. İki atomik yörünge birleştiğinde ya düşük enerjili bir **bağ molekül yörüngemsi** veya yüksek enerjili bir **antibağ molekül yörüngemsi** oluşur. Kararlı halde bir molekülün elektronları, bağ yörüngemlerini işgal eder.

Organik moleküllerde tek bağlarla ilgili molekül yörüngemleri sigma (σ) yörüngemleri olarak gösterilirler ve burada bulunan elektronlar σ elektronlarıdır. Şekil 1.11a.'da gösterildiği gibi, bir sigma yörüngemisinin yük yoğunluğu dağılımı bağ eksenini çevresinde dönele simetriktir. Burada iki pozitif çekirdek çevresindeki iki elektronun hareketinden kaynaklanan ortalama negatif yük yoğunluğu, tarama koyuluğuyla gösterilmiştir.

Bir organik moleküldeki çifte bağ, iki tür moleküler yörüngemsi içerir, bir çift bağ elektronuna karşılık olan sigma (σ) yörüngemsi ve diğer elektron çiftiyle ilgili olan pi (π) moleküler yörüngemsi. Pi yörüngeleri, atomik p yörüngelerinin paralel çakışmasıyla oluşurlar. Bunların yük dağılımı, bağ eksenini boyunca bir nodal (dügümsel) düzlem yani düşük yük yoğunluğundaki bölge ile ve düzlemin üstündeki ve altındaki bölgelerde daha fazla yük yoğunluğu ile nitelenir. (Şekil 1.11b.)

Şekil 1.11c. ve Şekil 1.11d.'de ise, antibağ sigma ve pi yörüngemlerinin yük yoğunluğu dağılımları gösterilmiştir; bu yörüngemler σ^* ve π^* sembolleriyle gösterilir.

σ ve π elektronlarına ek olarak, organik bileşiklerin çoğunda bağ yapmayan elektronlar vardır. Bu ortaklanmamış elektronlar n sembolüyle gösterilir.

Şekil 1.12.'de ise çeşitli tipte moleküler yörüngemlerin dalga boyu ve enerji yönünden farklılığı gösterilmiştir. Çoğu kez, bağ yapmayan bir elektronun enerji

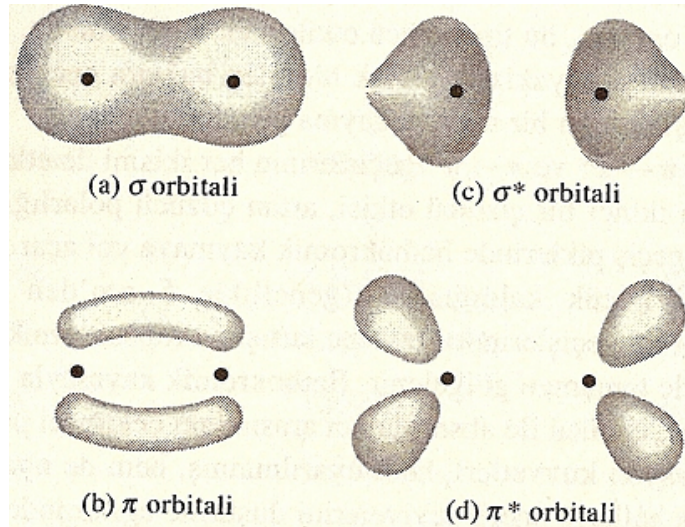
düzeyi, bağ ve antibağ π ve σ yörüngelerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Belirli enerji düzeyleri arasındaki elektronik geçişler, ışının absorplanmasıyla gerçekleşir. Şekil 1.12.'de gösterildiği gibi, dört tür elektronik geçiş olasıdır:

Bunlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.

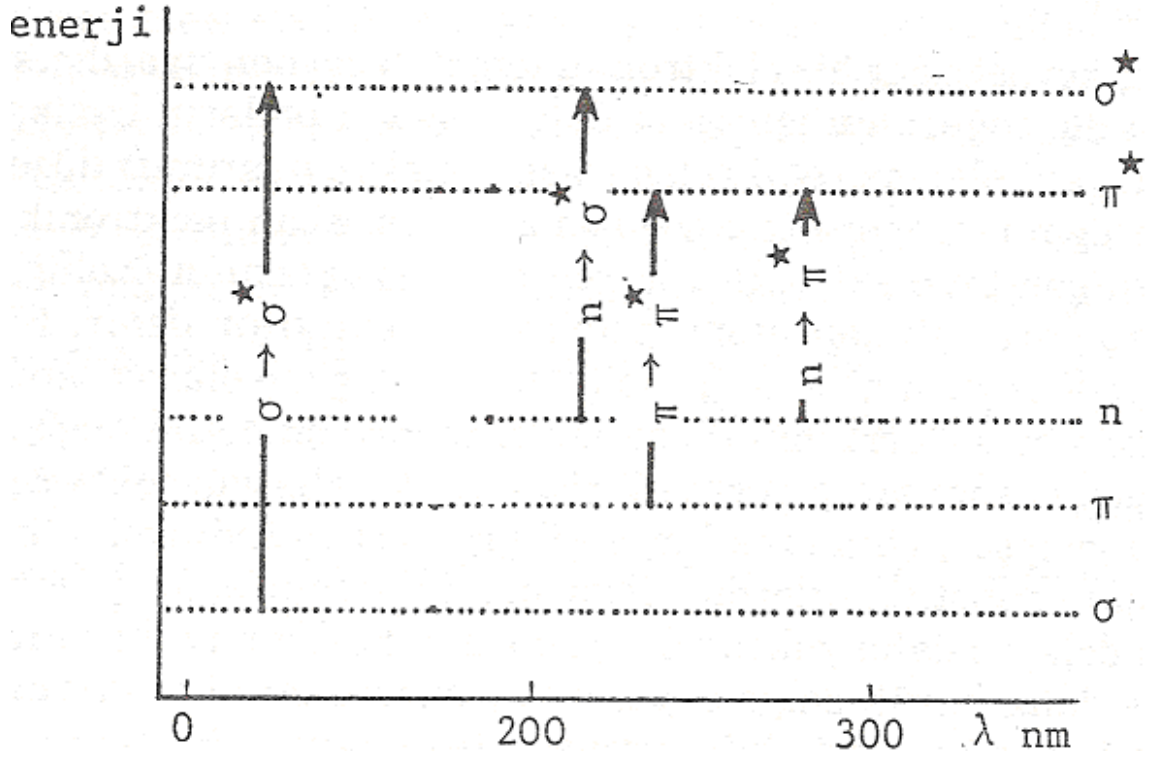
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri. Burada bir molekülün bir σ bağ yörüngesinde yer alan elektron, ışın absorplayarak karşı gelen σ^* antibağ yörüngesine uyarılır. Diğer elektronik geçişlere göre $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerini sağlamak için gerekli enerji oldukça yüksektir.

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri. Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren doymuş bileşikler (bağ yapmayan elektronlar taşıyanlar), $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilirler. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ tipinden daha az enerji gerektirirler ve absorpsiyon piklerinin çoğunun 200 nm'nin altında görüldüğü 150–250 nm aralığındaki bölgede yer alan ışınla sağlanabilirler.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri. Absorpsiyon spektroskopinin organik bileşiklere uygulamalarının çoğu, n veya π elektronlarının π^* uyarılmış düzeyine geçişine dayanır. Çünkü bu işlemler için gerekli enerjiler, absorpsiyon piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200–700 nm) getirir. Sözü geçen geçişlerin her ikisi de, π yörüngelerini sağlamak üzere doymamış fonksiyonel gruplara ihtiyaç duyarlar.



Şekil 1.11. Sigma ve pi moleküler yörüngelerinde elektron dağılımı (Skoog ve ark.).



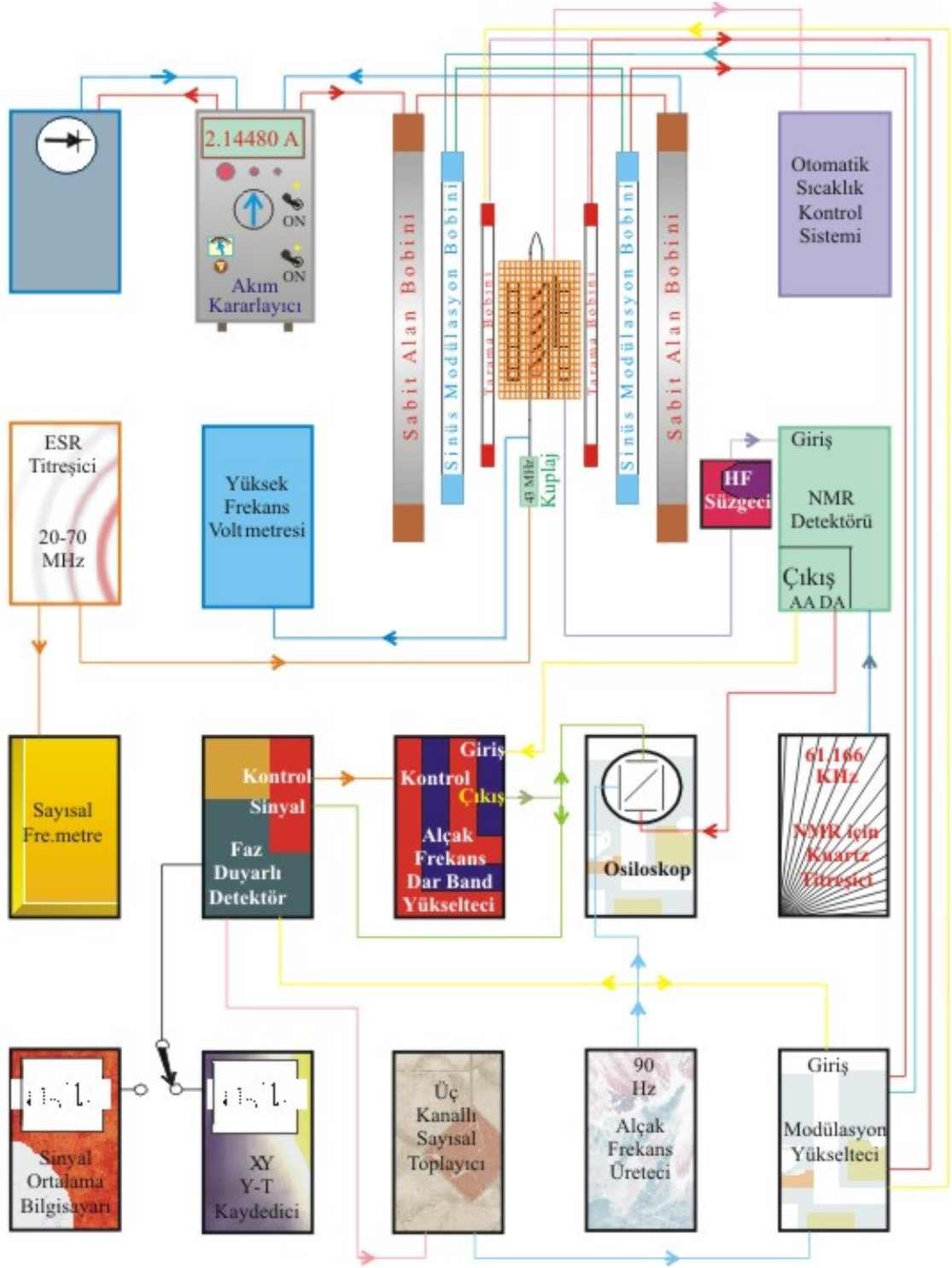
Şekil 1.12. Elektronik geçiş türleri, enerji düzeyleri ve karşılık geldikleri mor ötesi soğurma dalga boyları (Erdik).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

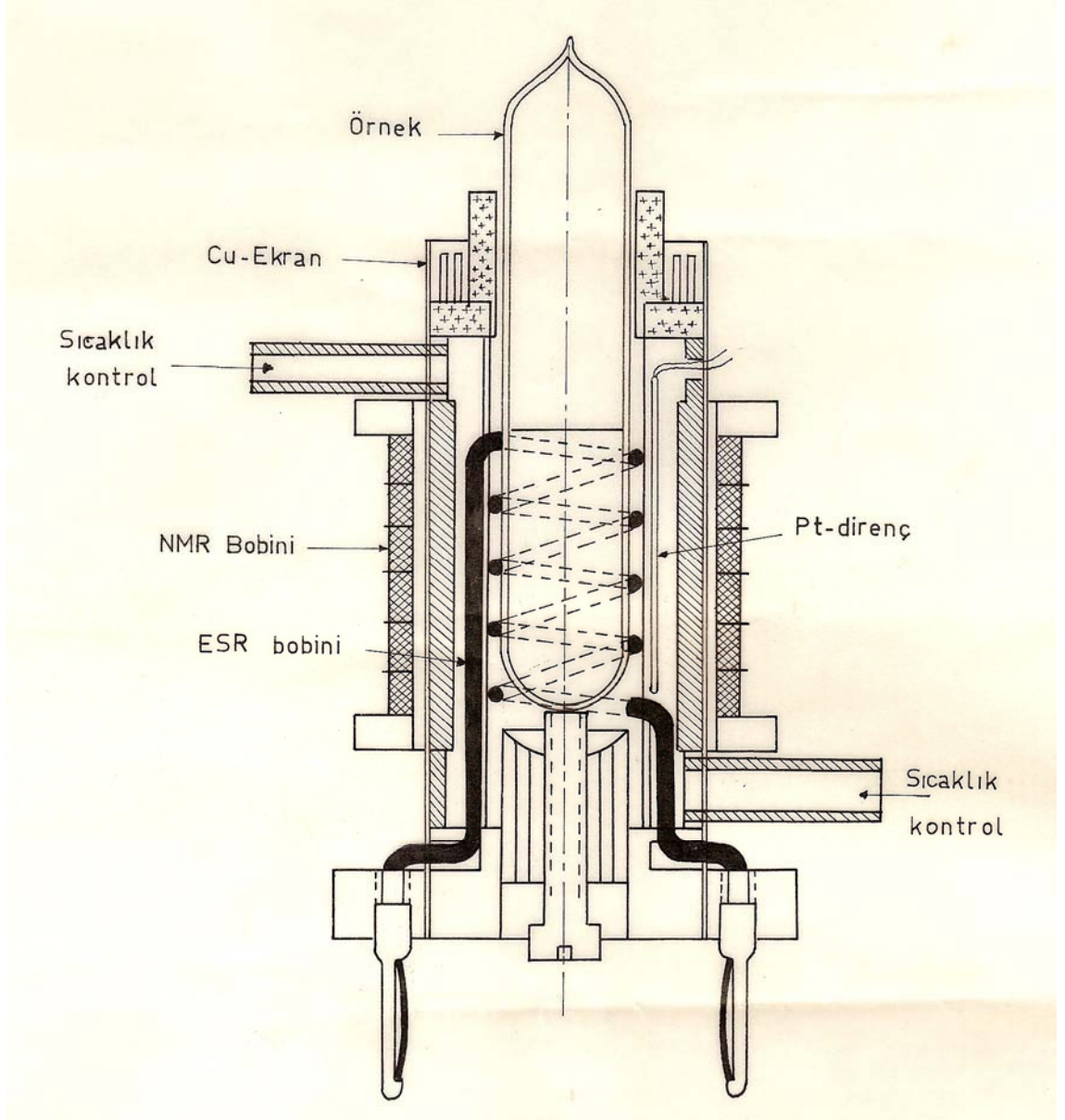
2.1. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi

Bu çalışmada kullanılan spektrometre, sürekli dalga zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresidir. ^{19}F rezonansı için 61.166 kHz'lik bir NMR frekansı ve 45.0 MHz'lik bir ESR frekansı ile 1.53213 mT sabit manyetik alan değerine sahiptir. Sabit frekans için sürekli dalga tekniği ile çalışan spektrometrede sabit çekirdek rezonans frekansı yaklaşık 61.166 kHz olduğuna göre, bu frekansa karşılık gelecek sabit manyetik alanı ($H_0 \cong 1,52872$ mT) üretmek için akım kararlayıcı üniteden verilecek olan sabit akım değerinin $I \cong 2.14003$ A DC olması gerektiği belirlendi. Bununla birlikte, yapılan çalışmada merkezi bandın $I_0 = 2.14480$ A DC olduğu görüldü ($H_0 \cong 1.53213$ mT'ya karşılık gelir) ve ^{19}F için bu akım değerinde çalışıldı. Spektrometre, (Yalçiner 1970) tarafından bildirildiğine göre Parikh ve Müller-Warmuth tarafından yapıldı ve daha sonra Haupt ve Müller-Warmuth tarafından geliştirildi. Bu çalışmada kullanılan spektrometre yeni bir anlayışla, günümüzün toplu devre tekniğine uygun olarak, Yalçiner ve grubu tarafından kurgulanmıştır (Akay ve Yalçiner 1995). Spektrometrenin blok diyagramı Şekil 2.1.'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 2.1. Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi.



Şekil 2.2. Örneğin konulduğu bobin sistemi (Yalçiner, A. 1970. Doktora tezi. s. 22.).

Bobin takımlarının merkezlerinden geçen eksenin ortasında, sabit manyetik alana dik konumda, emaye kaplı bakır telden (30x0.05) yapılmış, uzunluğu 40 mm, sarım sayısı 6x100, indüktansı 15 mH ve direnci 43 Ω olan ve 61.166 kHz'lik kuartz titreşici ile beslenen NMR bobini bulunur (Şekil 2.2.). Bu sistem çekirdek enerji düzeyleri arasındaki geçişi sağlar. 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, ^{19}F rezonans frekansına sahip bir sinüzoidal dalga ile beslenmektedir. NMR sinyalini elde etmek için yavaşça taranmakta olan manyetik alan (yavaş geçiş), bu sırada hızlı modülasyon tekniği kullanılarak 90 Hz frekanslı sinüzoidal bir alan ile, modüle edilir. Bu sayede merkezi bandın yan bandlardan 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 yükseltecine verilir. NMR detektörünün DA çıkışından ise 90 Hz'lik sinyalin zarfı alınır.

Alçak frekans dar band yükseltecine verilen NMR sinyali 12 kademeli bir ön yükselteç tarafından yükseltilir. Ana yükselteç, 1 Hz band genişlik, 90 Hz'e ayarlı, bir çift-T süzgecini geri besleme devresi olarak kullanır ve sadece 90 Hz frekanslı işaretler

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).

2.2. Yüksek Çözünürlüklü Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi

T_1 durulma zamanlarının ölçüldüğü cihaz Şekil 2.4.'te görülmektedir. Bu sistem kimyasal araştırma ve analizler için kullanılır. Sıvı veya katı örnekler için doğrudan ve dolaylı deteksiyon analizlerinde yüksek performans sağlar.

Sistem İçerikleri:

Yüksek çözünürlük konsolu

400 MHz geniş band RF sistemi

9.4 T 54 mm mıknatıs

$^1\text{H} / ^{19}\text{F} / ^{31}\text{P} / ^{13}\text{C}$ 5 mm PFG otomatik değişebilir prob

Bilgisayar ve CRT ekran

Tek pulslu alan gradienti



Şekil 2.4. Varian Mercury 400 MHz NMR Spektrometresi.

2.3. UV Spektrometresi

Ölçümleri yaptığımız UV cihazı Şekil 2.5c.'de gösterilen GBC Cintra 303 UV spektrometresidir. Cintra 303 UV bölgesinde yüksek duyarlığa sahip bir dereceli spektrometredir. Bu spektrometre en iyi çözünürlük ve duyarlık için değişken yarık genişliklerine sahiptir. Cintra 303'de 190–900 nm dalga boyu aralığı için GBC UV–VIS donanımı kullanılmaktadır.

Fotometrik doğruluğun geniş bir soğurma aralığında elde edilmesi için düşük dağılımlı ışık düzeyleri holografik derecelendirme kullanılarak elde edilmiştir. Cintra 202 ve Cintra 303 ile 4 Absorbans değerine kadar güvenilirlik sağlanır. Cintra 202, bir çok uygulama için ideal olarak 1.5 nm'lik sabit yarık genişliğine sahiptir. Cintra 303 ve 404'te herhangi bir örnek için en iyi yarık seçimini sağlayan sürekli değişken yarıklar vardır. Kullanılan ışık kaynağı 180–400 nm dalga boyu aralığında döteryum lamba (özellikle 300 nm'nin altında) ve 300–2000 nm aralığında (özellikle 300-400 nm aralığında) tungsten iyot lambadır.



Şekil 2.5. UV spektrometresi a) soğutmalı su banyosu b)peltier termohücreci c) cintra 303 UV spektrometresi d) bilgisayar ekranı.

Şekil 2.5.'de kullanılan UV spektrometresinin yanında kullanılan diğer aksesuarlar (Şekil 2.5a. ve Şekil 2.5c.) bölüm 2.4.3.1. ve 2.4.3.2.'de açıklanmıştır.

2.4. Örneklerin Hazırlanması

2.4.1. NMR İçin Örneklerin Hazırlanması

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

9.7 mg BDPA + 6.5 cc çözgen molekülü,

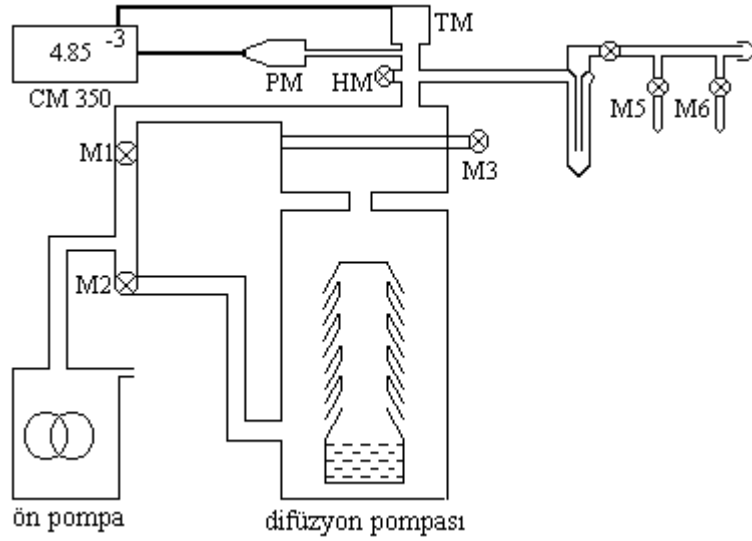
GV ile hazırlanan örneklerde ise;

8.2 mg GV + 6.5 cc çözgen molekülü

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

2.4.1.1. Vakum Sistemi

Örneklerin degaze işleminin yapıldığı Leybold-Heraeus vakum sistemi Şekil 2.6.'da verilmektedir. Sistemde vakum işlemi kaba ve ince olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Kaba vakum mekanik ön pompa ile sağlanır ve tüp içerisindeki havanın boşalması çevrim ile doğru orantılıdır. Bu şekilde yapılan degaze işlemi ile 10^3 mbar (10^5 Pa, 1 Atm)'dan, $4 \cdot 10^{-3}$ mbar ($4 \cdot 10^{-1}$ Pa) basınca kadar inilir. Bu değere kadar olan basınç değişimi termovac (TM) ile ölçülür.



Şekil 2.6. Vakum sistemi şeması.

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

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

2.4.1.2. Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi

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

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

- 13) Örnek sıvı azot içinde iken hamlaç alevine maruz kalan üst kısmı islendirme ile soğutulur. Tam soğuması beklenir. 5 dk. boş bir yerde beklettikten sonra ılık su içine konularak çözelti sıvı hale getirilir. Şimdi örnek dinamik çekirdek kutuplanması ölçümleri için hazırdır.

2.4.1.3. Otomatik Sıcaklık Kontrol Sistemi

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

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

2.4.2. T₁ Durulma Zamanlarının Ölçülmesi için Örneklerin Hazırlanması.

T₁ durulma zamanını ölçmek için hazırlanan örnekler, öncelikle üzerinde ölçeği bulunan 1 cc'lik bir şırınga ile 0.60 cc döterokloroform ve bir başka şırınga ile de 0.05 cc örnek molekülünden çekilerek örnek tüpünün (çapı 5 mm, boğaza kadar yüksekliği 150 mm ve vakum sistemine bağlanması için bir rodaja sahip) içine yavaşça döküldüler. Elbette ki bu haliyle ortamda hava molekülleri bulunmaktadır. Oksijenin varlığı sonuçlarımızı etkileyeceğinden 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.

2.4.3. UV İçin Örneklerin Hazırlanması

Örnekler 4 ml kuvartz hücrelere 1–10 µl ve 100–1000 µl olmak üzere 2 mikro pipet yardımıyla hava ortamında $3.00 \cdot 10^{-3}$ M olarak hazırlandı. Bu molarite değerinin hesabı aşağıda verilmiştir.

$$M = \frac{n}{V_T} \quad (2.1)$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (2.2)$$

$$d = \frac{m}{V} \quad (2.3)$$

(2.1) ifadesinde istenilen molarite değeri ($3.00 \cdot 10^{-3}$ M) yerine konulduğunda ve V_T değeri olarak kullanılan UV kuvartz hücresinin toplam hacmi olan 4 cc yerine konulduğunda n mol sayısı bulunur. Bulunan n mol sayısı ve örneğin molekül ağırlığı (2.2)'de yerine konursa hazırlamamız gereken örneğin kaç gram (m) alınacağı bulunur. Bulunan m değeri ve örneğin yoğunluğu (2.3)'de yerine konularak örneğimizden kaç cc alınacağı bulunur. Bulduğumuz örneğin cc değerini de 4 cc olan UV kuvartz hücresinin toplam hacminden çıkardığımızda çözücü olarak da ne kadar kloroform almamız gerektiğini buluruz. Bu anlattığımız hesaplamalar yapıldığında $3.00 \cdot 10^{-3}$ molarite değerinde ITFH örneği için,

$$2.6 \mu l \text{ ITFH} + 3997.4 \mu l \text{ Kloroform,}$$

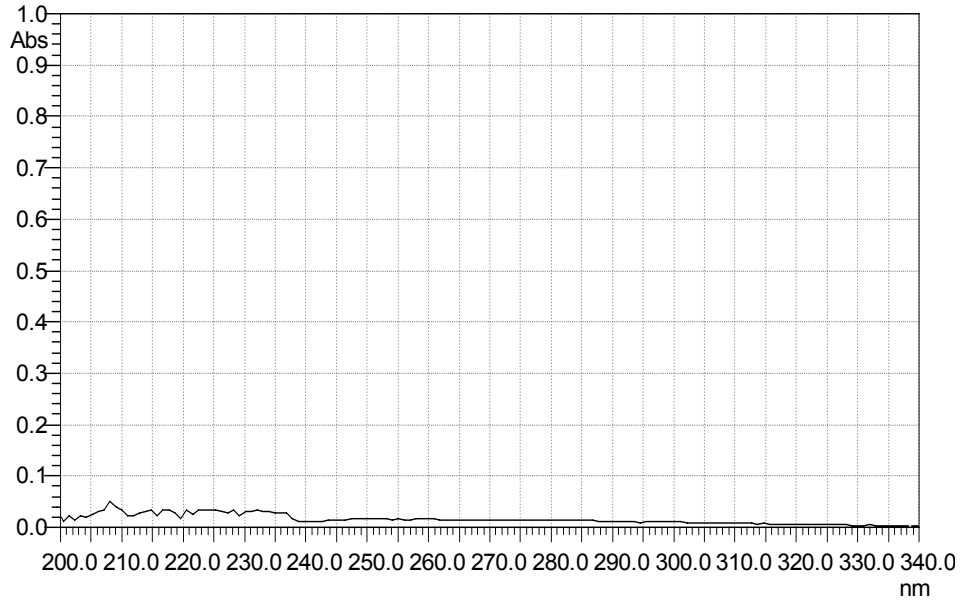
olması gerektiği hesaplandı.

Diğer örnekler de benzer şekilde hesaplanarak hazırlandı. Kullanılan kloroformun özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. UV örneklerinin hazırlanmasında kullanılan kloroformun bazı özellikleri.

KLOROFORM (Merck 102445)	
CHCl₃ (Trichloromethane)	
M	119.38 g/mol
Safılık	%99-%99.4
Yoğunluk	1.475-1.481 g/cm ³
Donma Noktası	-63 °C
Kaynama Noktası	60-62 °C
Viskozite (20 °C)	0.56 mPoise
Dipole Moment (20 °C)	1.01 D
Dielektrik Sabiti (20 °C)	4.8
ZARARLI ve TAHRİŞ EDİCİ	

Sinyal almaya başlamadan önce UV spektrometresinde çözücü olarak kullandığımız kloroformun etkisini kaldırmak için her bir örnekte baseline spektrumu alındı. Şekil 2.7.'de örnek baseline spektrumu verilmiştir. Baseline yaptıktan sonra hazırlanan örnek için belirtilen sıcaklıklarda UV spektrumları alındı.



Şekil 2.7. UV çalışmalarına başlamadan önce UV spektrometresini ayarlamak için alınan örnek baseline spektrumu.

2.4.3.1. Soğutmalı Su Banyosu

Çalışma ortamının sıcaklığının ayarlanması için Çizelge 2.2’de özellikleri verilen soğutmalı su banyosundan yararlanılır.

Çizelge 2.2. Soğutmalı su banyosunun özellikleri.

	BS 302 Soğutmalı Su Banyosu
Sıcaklık Çalışma Aralığı	0 °C - 80 °C
Sıcaklık Sensörü	Pt-100
Kontrol Sistemi	Programlanabilir Mikroprosesör
Sıcaklık Ayar ve Okuma Hassasiyeti	± 0.1 °C
Sıcaklık Değişimi 37 °C	$< \pm 0.4$ °C
Sıcaklık Dalgalanması	± 0.1 °C
Zamanlayıcı	100 Saat + Süresiz Çalışma
Pompa Kapasitesi	5 ℓ t. / dk.
Harici Sirkülasyon	Opsiyonel
Kullanılabilir Hacim (ℓ t)	14
Kurulu Güç	1250 W
Güç Değerleri	230 V, 50 Hz.
İç Yüzey Yapısı	Paslanmaz Çelik
Dış Yüzey Yapısı	Elektrostatik toz boyalı paslanmaz çelik
Tank Ölçüleri (ExDxY) (mm)	240 x 300 x 200
Dış Ölçüler (ExDxY) (mm)	445 x 340 x 590
Paket Ölçüleri (ExDxY) (mm)	560 x 410 x 670
Net Paketli Ağırlık (Kg)	26 - 28

2.4.3.2. Peltier Etkili Termohücre

Peltier termohücreleri sıcaklık kontrol programı ile kontrol edilir. Daldırma problemleri ile örnek sıcaklığı izlenebilir. Peltier elemanı hava soğutma düzeneği ile soğutulur.

2.4.3.2.1. Peltier Termohücresi Donanımları

Peltier termohücresinin sıcaklığı bilgisayar programı ile kontrol edilebilir. Peltier elemanı bir dış su soğutma sistemi ile soğutulur. Örnek sıcaklığının izlenmesi için opsiyonel daldırma problemleri vardır.

Sıcaklık aralığı (su sıcaklığına bağlı olarak) :	(-15) °C-(+100) °C
Isıtma / soğutma hızı :	0.1-10 °C/dakika
Sıcaklık kontrol doğruluğu :	± 0.5 °C
Sıcaklık kontrol hassasiyeti :	± 0.5 °C
Sıcaklık kararlılığı :	0.1-5 °C aralığında

kullanıcı seçimli.

2.5. Çalışılan Çözgen ve Serbest Kökçeler

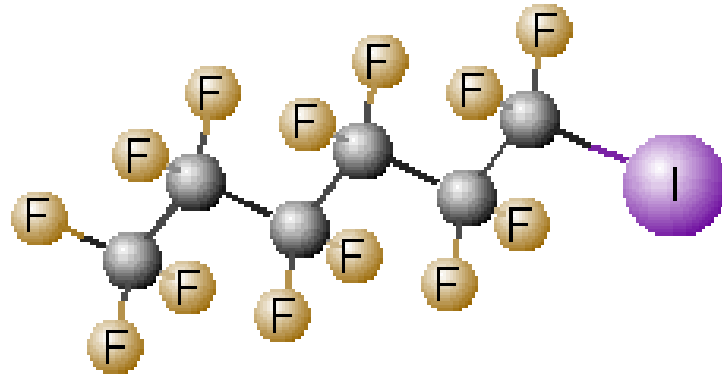
2.5.1. Çözgenler

Çizelge 2.3.'de verilen çözgenler ile çalışılmıştır. Çözgenlerin tamamı Fluka firmasından satın alınmıştır. Burada çözgenlerin molekül formülleri, saflık dereceleri, molekül ağırlıkları, kaynama ve donma noktaları, yoğunlukları ve hesaplanmış NMR duyarlılıkları verilmiştir. Çizelgedeki ¹⁹F çekirdeği içeren 1, 2 ve 5 nolu çözgenler alifatik, 3 ve 4 nolu çözgenler de aromatik olmak üzere beş farklı çözgen ile çalışıldı.

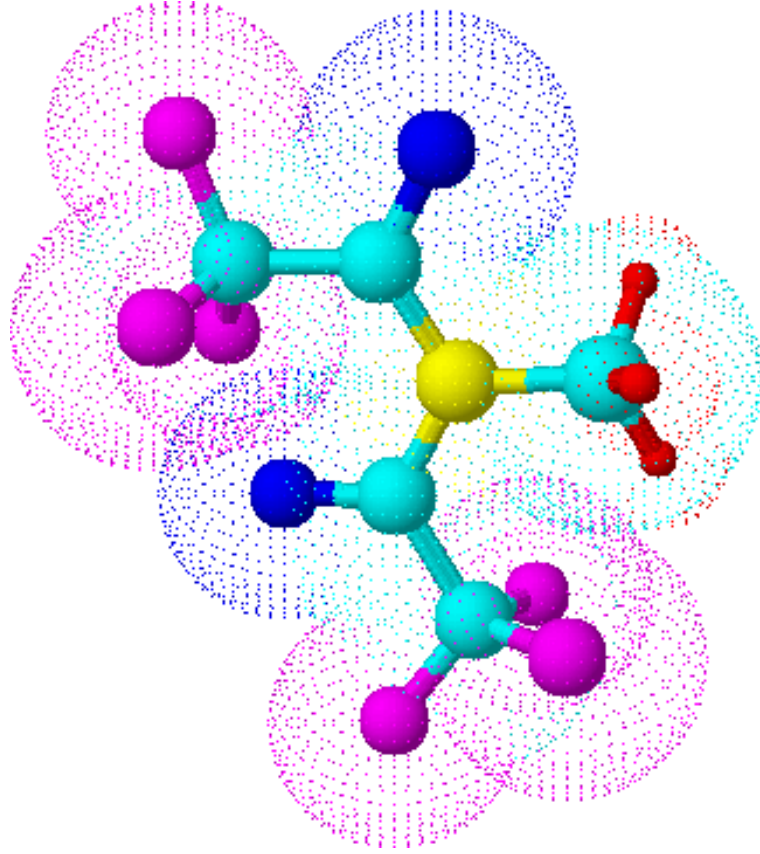
Çizelge 2.3. Bu çalışmada çözen olarak kullanılan flüorokarbonlar.

Çöz. No	Adı	Formülü	Safılık \geq	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Donma Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	NMR Duyarlılığı (x10 ²² spin·cm ⁻³)
1	1-Iodotridecafluorohexane (ITFH)	C ₆ F ₁₃ I	% 96	445.95	115 - 117	< - 15	2.053	3.60
2	N-Methyl-bis-trifluoroacetamide (MBFA)	C ₅ H ₃ F ₆ NO ₂	% 97	223.08	122	< - 10	1.569	2.54
3	Octafluorotoluene (OFT)	C ₇ F ₈	% 98	236.07	104	- 70	1.672	3.41
4	Hexafluorobenzene (HFB)	C ₆ F ₆	% 99	186.06	80.5	4	1.620	3.15
5	Hexafluoroacetylacetone (HFAA)	C ₅ H ₂ F ₆ O ₂	% 95	208.06	68 - 71	< - 10	1.490	2.59

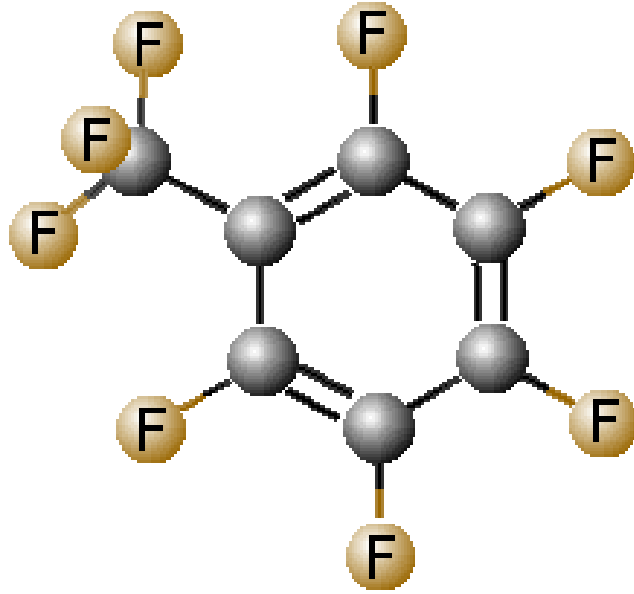
Çizelge 2.3.'te yer alan flüorokarbonların molekül yapıları aşağıda Şekil 2.8-12.'de verilmiştir. Moleküllerdeki farklı renkler farklı atomlara karşılık gelmektedir. Bu renklerin hangi atomları temsil ettiği şekil alt yazılarında verilmiştir.



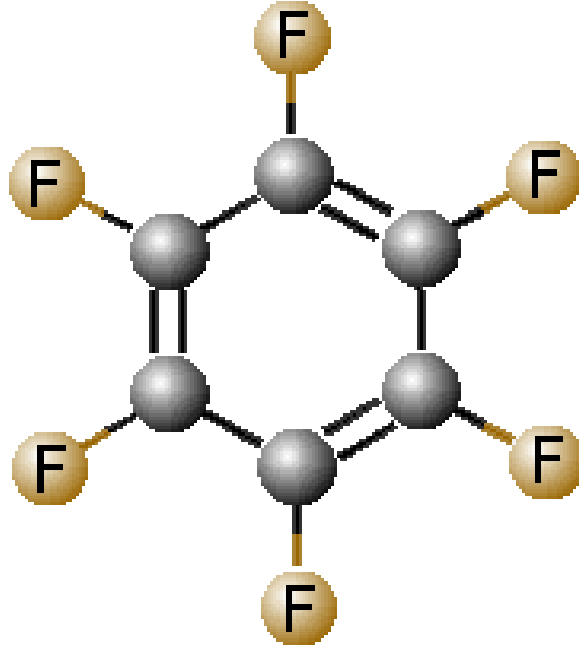
Şekil 2.8. 1-Iodotridecafluorohexane molekülünün açık yapısı (C₆F₁₃I). Burada gri rengi karbonu, kahve rengi fluoru ve mor da iyodu temsil etmektedir.



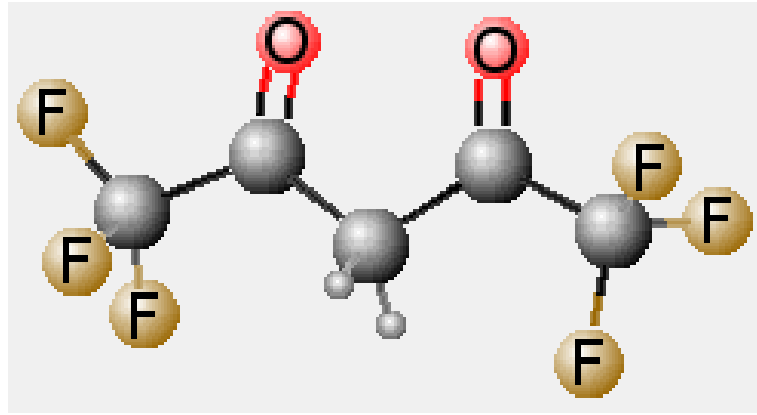
Şekil 2.9. *N*-Methyl-bis-trifluoroacetamide molekülünün açık yapısı ($C_5H_3F_6NO_2$). Burada turkuaz karbonu, eflatun flüoru, sarı azotu, kırmızı hidrojeni ve lacivert de oksijeni temsil etmektedir.



Şekil 2.10. Octafluorotoluene molekülünün açık yapısı (C_7F_8). Burada gri karbonu ve kahve rengi fluoru temsil etmektedir.



Şekil 2.11. Hexafluorobenzene molekülünün açık yapısı (C_6F_6). Burada gri karbonu ve kahve rengi fluoru temsil etmektedir.



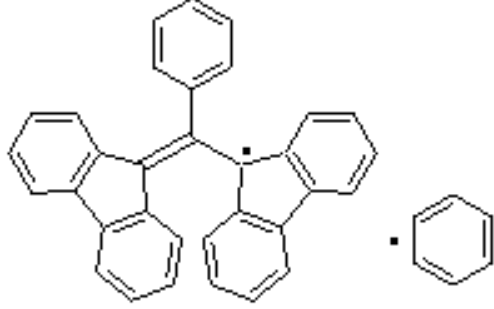
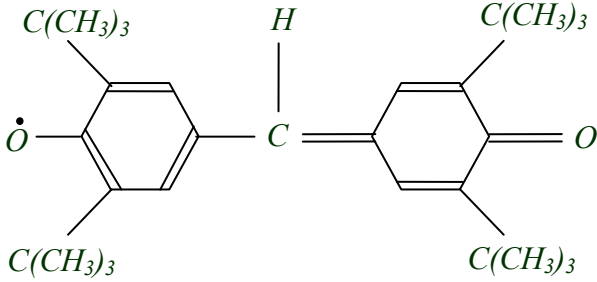
Şekil 2.12. Hexafluoroacetylacetone molekülünün açık yapısı ($C_5H_2F_6O_2$). Burada büyük gri karbonu, küçük gri protonu, kahverengi fluoru ve kırmızı da oksijeni temsil etmektedir.

2.5.2. Serbest Kökçeler

Bu çalışmada kullanılan serbest kökçeler Çizelge 2.4.'te verilmiştir.

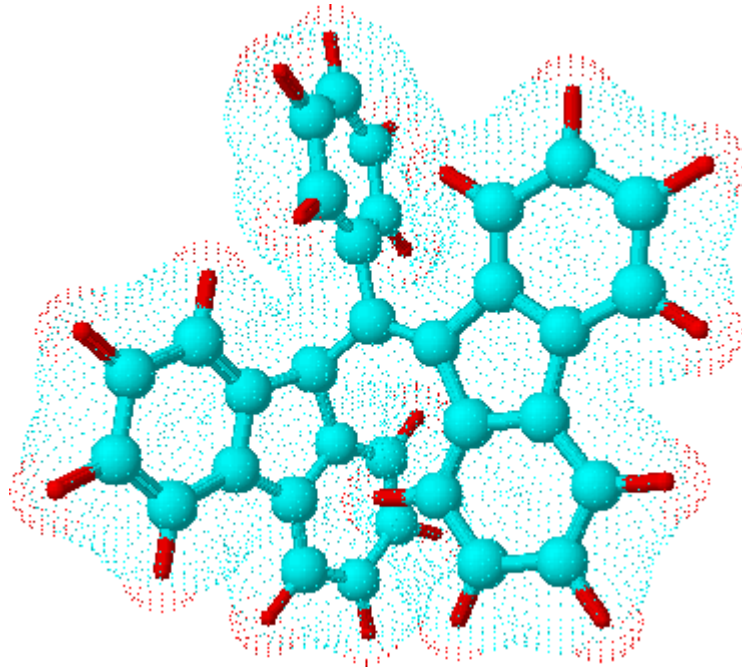
Kararlı organik radikaller çekirdek polarizasyonunu arttırmak için DNP deneylerinde kullanılan paramanyetik malzemelerdir (Bunyatova 2004).

Çizelge 2.4. Serbest kökçe olarak kullanılan spin etiketleri.

Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı	Çözeltinin Rengi
α,γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl complex with benzene 1:1		495.63	Koyu kahverengi
Galvinoxyl (Coppinger's radical)		421	Koyu kahverengi

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

BDPA serbest kökçesinde serbest elektron on dört farklı konumda bulunabilir (Yalçiner 1978) yani yüksek mezomeri gösterir. Serbest elektronun çok fazla sayıda olasılıkla konumunun değişmesi demek serbest elektron ile ^{19}F çekirdeği arasındaki skaler etkileşme olasılığının da yüksek olması demektir. Şekil 2.13'te bu serbest kökçenin açık yapısı verilmiştir.



Şekil 2.13. BDPA serbest kökçesinin açık yapısı ($\text{C}_{33}\text{H}_{21}$).
Turkuaz Karbonu, kırmızı Hidrojeni göstermektedir.

Yalçiner (1978) tarafından BDPA serbest kökçesinin Toluene çözen ortamında farklı konsantrasyon değerlerinde yaklaşık 10^{-4} Torr basınçtaki vakum altında hazırlanan örneklerin (Çizelge 2.5.) ESR aşırı ince yapıları elde edilmiştir (Şekil 2.14.).

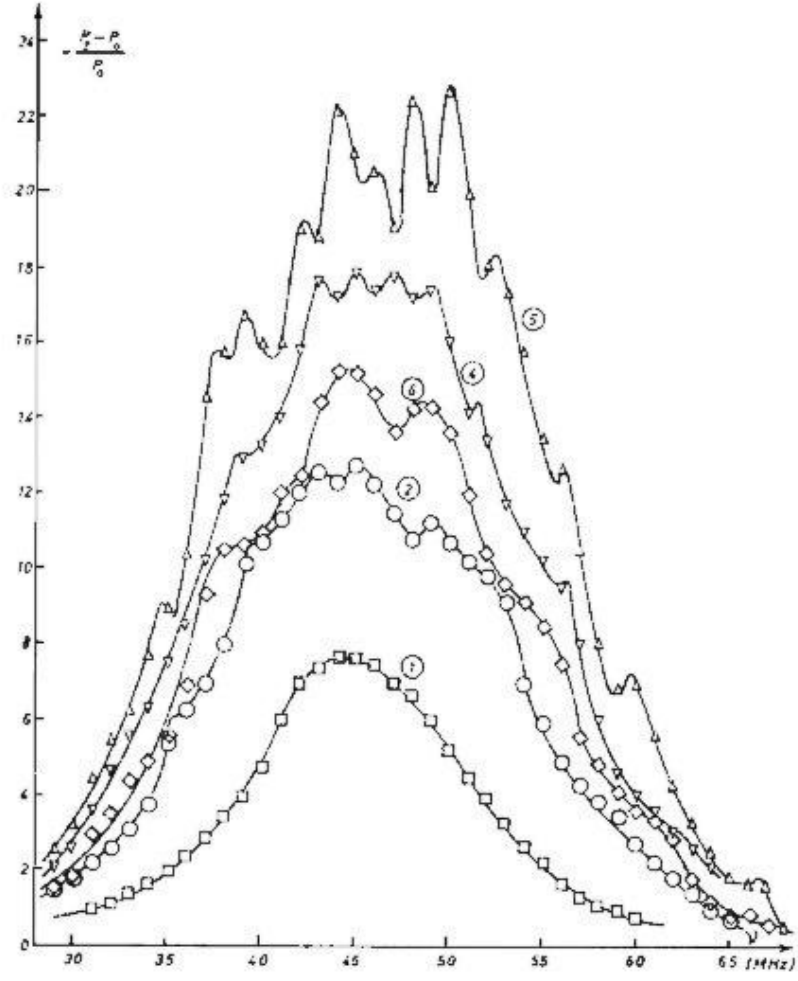
Şekil 2.14.'den görüldüğü gibi en iyi aşırı ince yapı $5.09 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon değerinde elde edilmiştir ve grafikte bu (5) numara ile etiketlenmiştir. Aynı konsantrasyon değerinde -41.8 °C'de yani düşük sıcaklıkta ESR aşırı ince yapı çok daha az görülmektedir. Hemen hemen aynı sıcaklık değerinde çalışılan örneklerde

konsantrasyon arttıkça, ESR aşırı ince yapının görülmesinin zorlaştığı ortaya çıkmıştır. Hatta Şekil 2.14.'e bakılacak olursa, $1.01 \cdot 10^{-2}$ M'lık örnekte ESR aşırı ince yapı görülmemektedir.

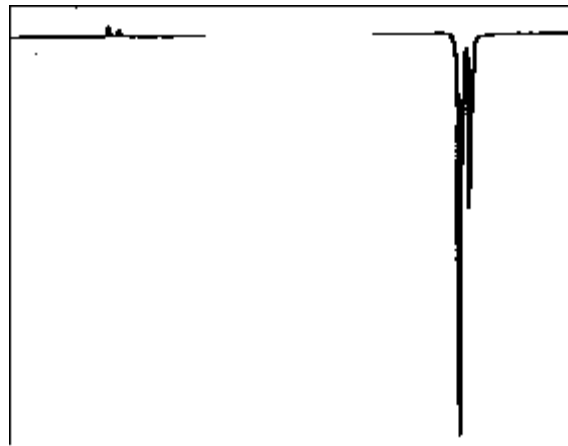
Çizelge 2.5. BDPA/Toluene örneklerinin konsantrasyon değerleri ve çalışılmış sıcaklık değerleri (Yalçiner 1978).

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

Wind ve ark. (1999) BDPA kararlı serbest kökçesini Toluene çözen ortamında kullanarak hazırladıkları örneğin 1.4 T'lık bir manyetik alanda ve oda sıcaklığında ^1H spektrumuna bakmışlardır. DNP varken ve yokken elde ettikleri spektrum Şekil 2.15.'de verilmiştir. İki durum için de aynı ölçek kullanılmıştır. Sinyal büyümesi (A_{∞}) yaklaşık olarak -40 gözlenmiştir. 1.4 T'lık manyetik alanda DNP ile elde edilebilen bu sinyal büyümesini DNP olmaksızın elde edebilmek için gerekli eş manyetik alanının 56 T olması gerektiği belirtilmiştir. Ancak günümüzde üretilebilen magnetlerin en iyisi 21 T'lık bir manyetik alan oluşturabilmektedir. Buradan DNP'nin NMR duyarlığında büyük bir artışa yol açabildiği söylenebilir.



Şekil 2.14. BDPA serbest kökçesinin Çizelge 2.5.'teki numaralandırılmış Toluene çözügen ortamında farklı konsantrasyon değerleri için gösterdiği ESR spektrumu (Yalçınar 1978).



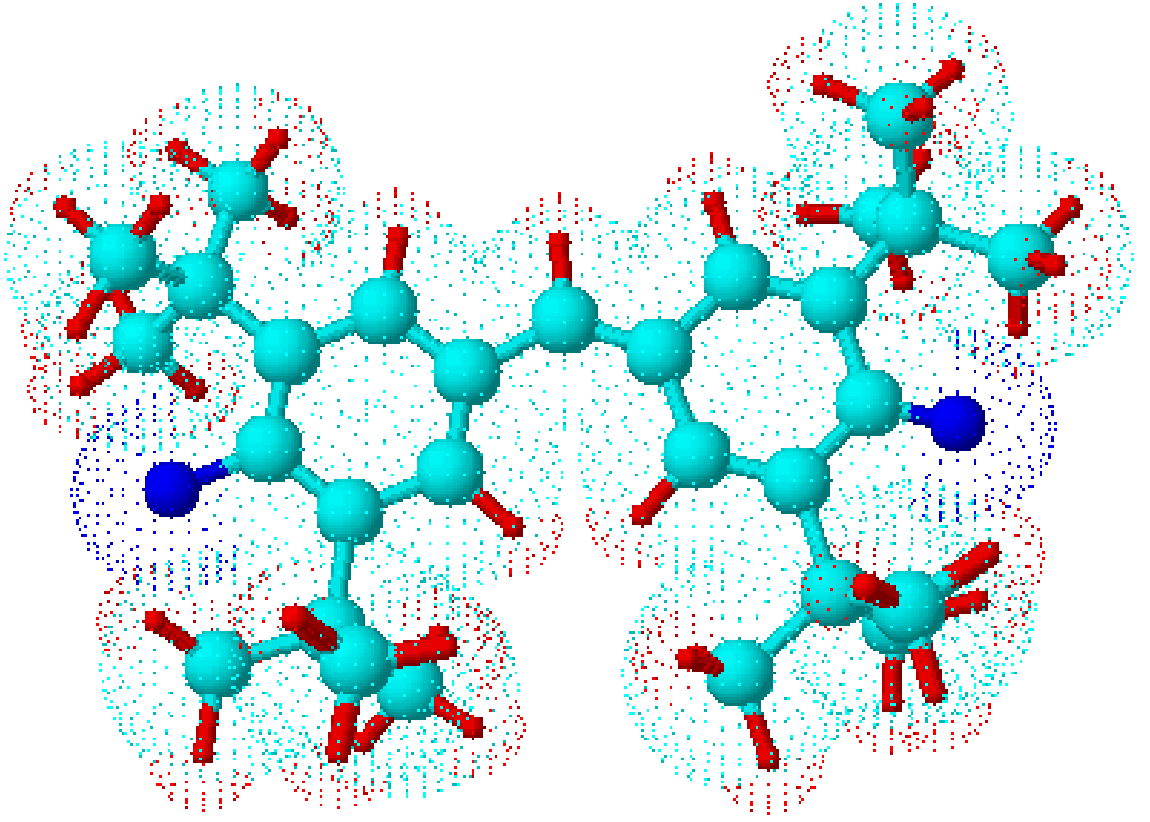
Şekil 2.15. Toluene'nin 1.4 T'lık manyetik alanda elde edilen ^1H spektrumu. Soldaki DNP olmaksızın, sağdaki ise DNP ile alınmıştır (Wind ve ark. 1999).

2.5.2.2. Galvinoxyl (GV) Serbest Kökçesi

Galvinoxyl kararlı organik radikal olarak bilinir. Üstelik Galvinoxyl kristalleri güçlü ferromanyetik eğilimler göstermektedir. Bu özellikleri Galvinoxyl'in organik manyetik materyaller hazırlamak için elverişli olabileceğini göstermektedir (Shultz ve Tew 1994). Şekil 2.16'da GV serbest kökçesinin açık yapısı verilmiştir.

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

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



Şekil 2.16. Galvinoxyl 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 optime edildikten sonra hesaplatılmıştır.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

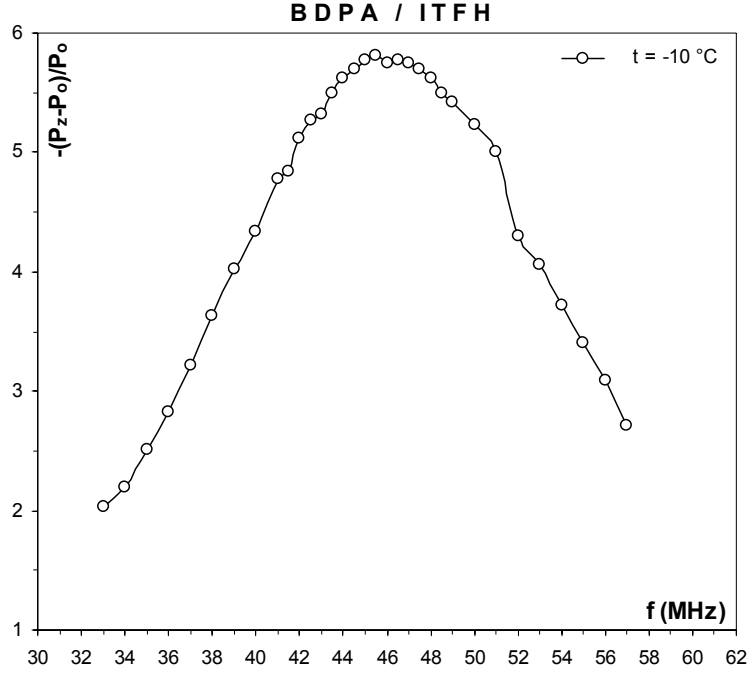
3.1. EPR Spektrumları

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 radikalının Çizelge 2.3.’deki 1-5 nolu çözen ortamlarındaki $3.01 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde ve GV radikalının Çizelge 2.3.’deki 2 ve 3 nolu çözen ortamlarındaki $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltilerinde dört farklı sıcaklıkta (sadece 2 nolu çözen ortamında iki farklı sıcaklıkta) EPR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edilmiştir.

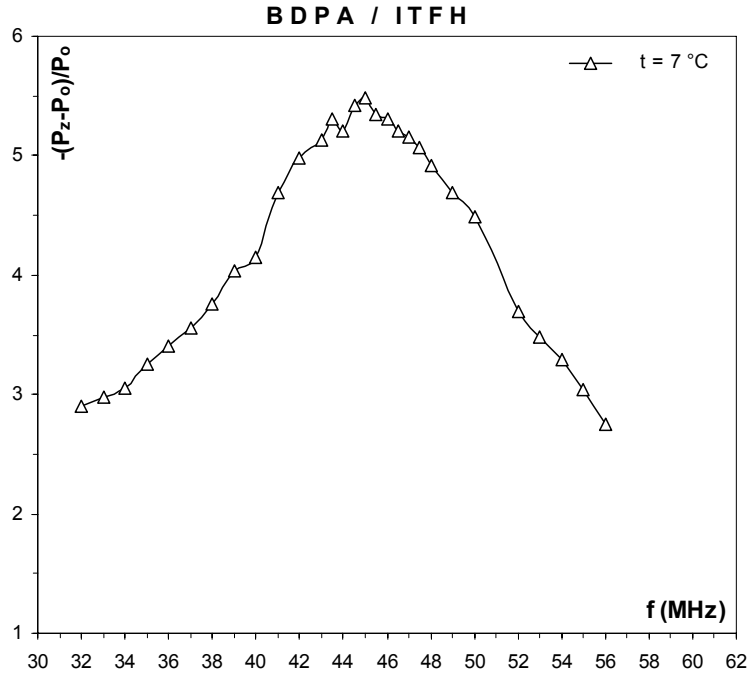
Bu aşamada; başlangıçta beş P_0 sinyali alınmıştır. P_z sinyalleri ise, Rohde&Schwarz sml 01 sinyal jeneratörü (9 kHz-1.1 GHz) ve LA-50 yükseltici kullanılarak önce 43 MHz’ten aşağı ve daha sonra 43 MHz’ten yukarı frekanslar yaklaşık 1 MHz aralıkla (40-47 MHz arası 0.5 MHz aralıkla) taranarak, genelde 31-59 MHz aralığında alınmıştır. Bu sinyallerin elde edilmesi sırasında doyma durumundan uzak kalmak için $V_{et}(V)/f(\text{MHz})$ oranının 1/2 olarak kalması sağlanmıştır. Sonunda beş P_0 sinyali daha çizilmiş ve hesaplamalarda başta ve sonda elde edilen P_0 sinyal büyüklüklerinin ortalaması kullanılmıştır. Deneyler sırasında, 20-55 MHz ve 55-80 MHz frekans bölgesi, iki adet kuplaj kutusu kullanılmıştır. Kuplaj kutusu değişikliğinde üç frekans değeri için iki kuplaj kutusuyla da ölçüm yapılarak bu geçişten dolayı bir katsayı gelip gelmediğine hassasiyetle bakılmıştır.

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

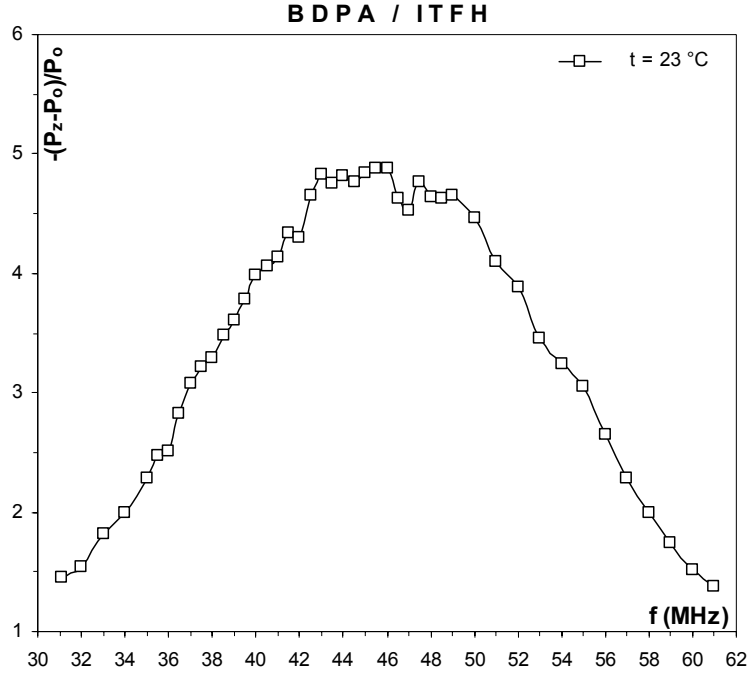
Elde edilen grafikler Şekil 3.1. ile Şekil 3.22. arasında verilmiştir.



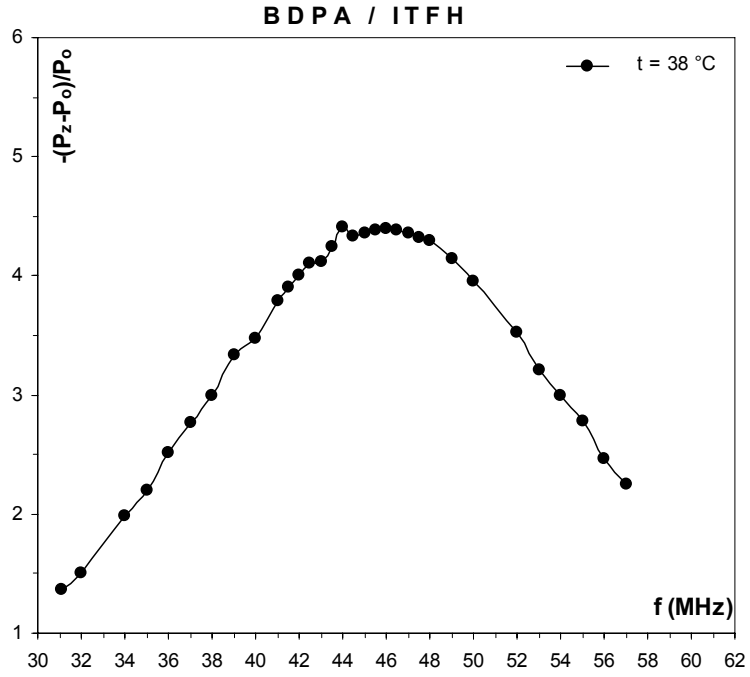
Şekil 3.1. BDPA/ITFH için $t = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



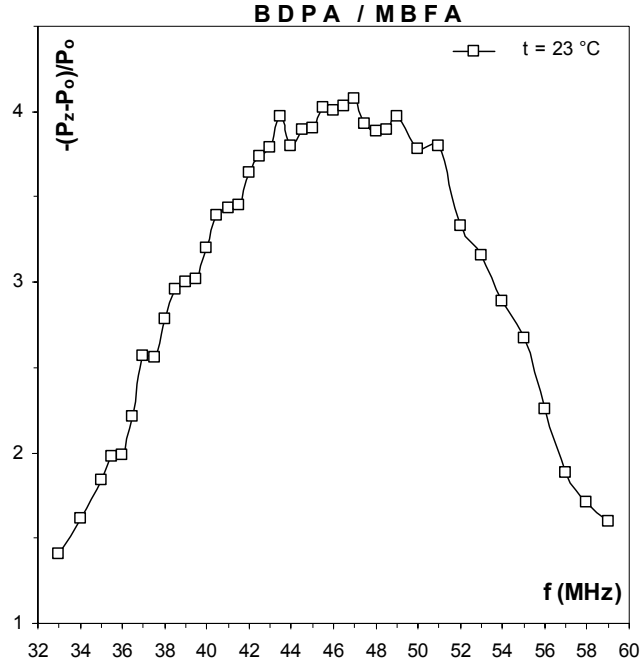
Şekil 3.2. BDPA/ITFH için $t = 7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



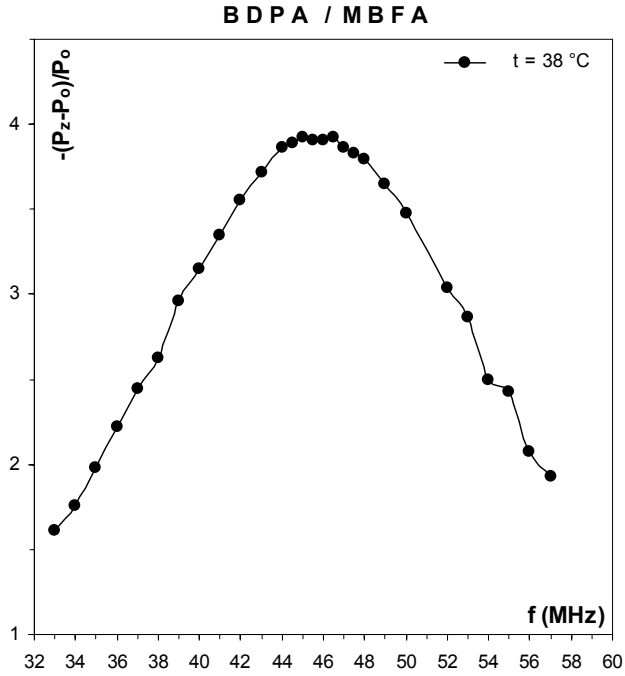
Şekil 3.3. BDPA/ITFH için $t=23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



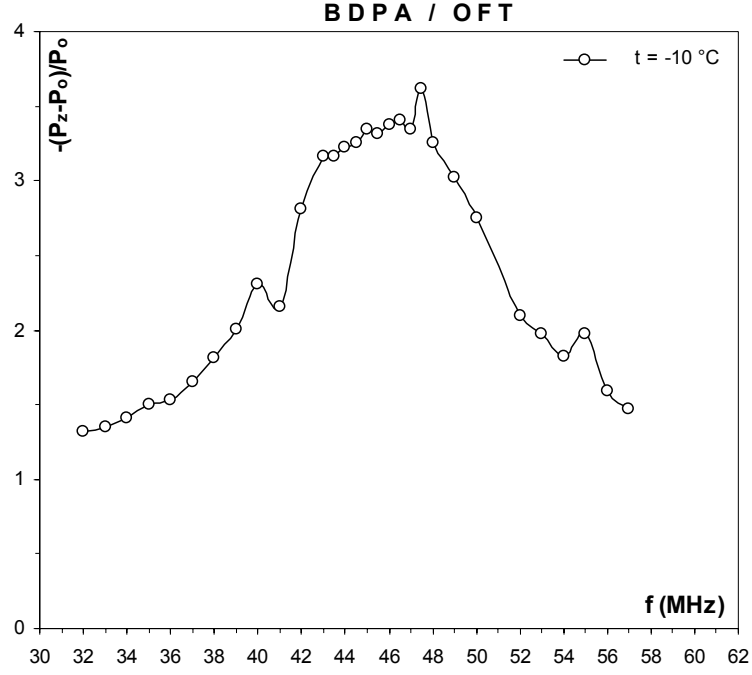
Şekil 3.4. BDPA/ITFH için $t=38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



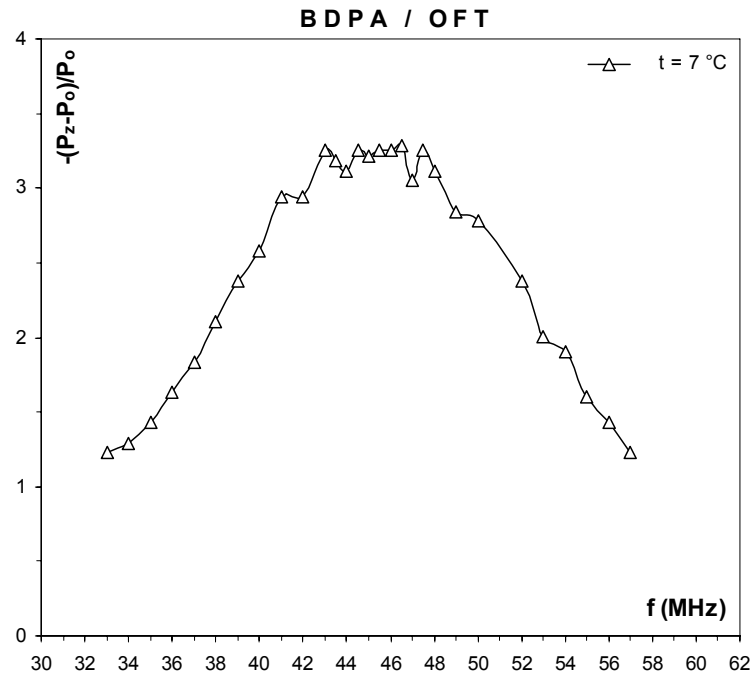
Şekil 3.5. BDPA/MBFA için $t=23$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



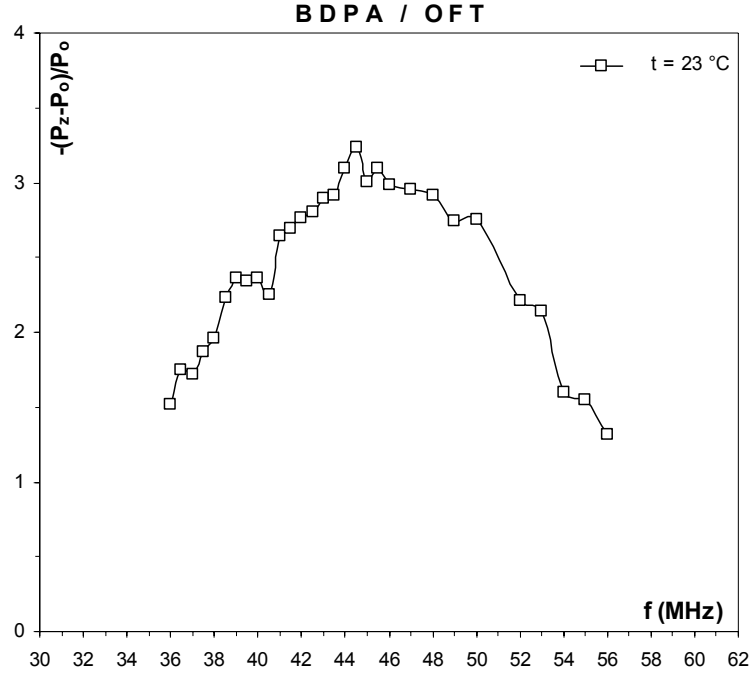
Şekil 3.6. BDPA/MBFA için $t=38$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



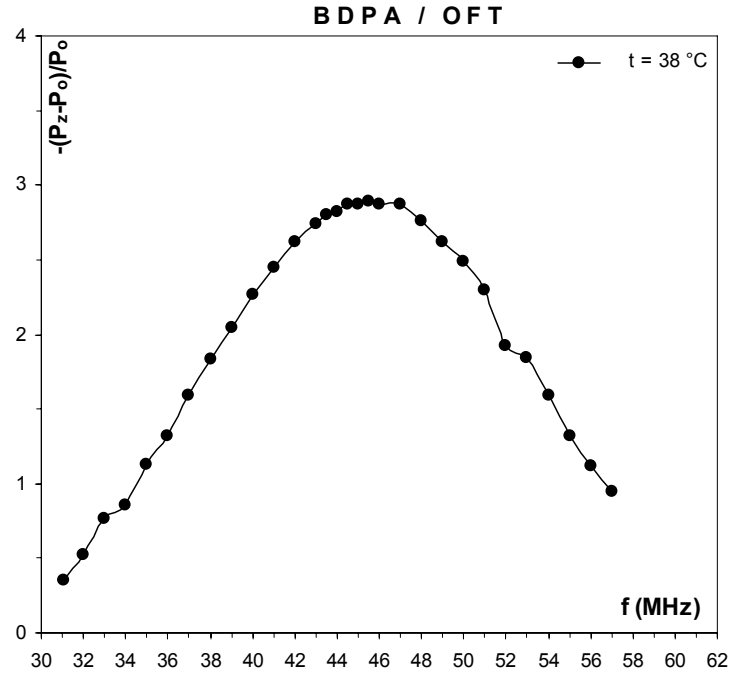
Şekil 3.7. BDPA/OFT için $t = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



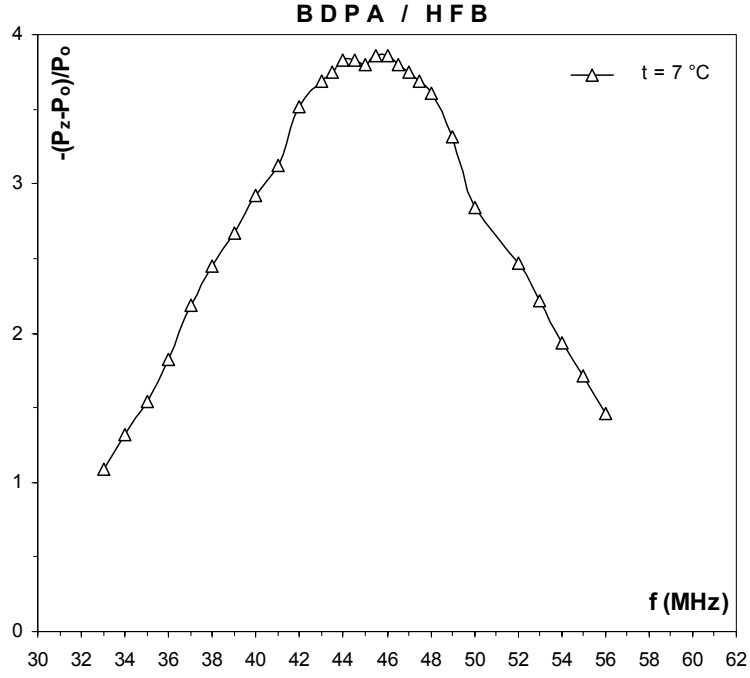
Şekil 3.8. BDPA/OFT için $t = 7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



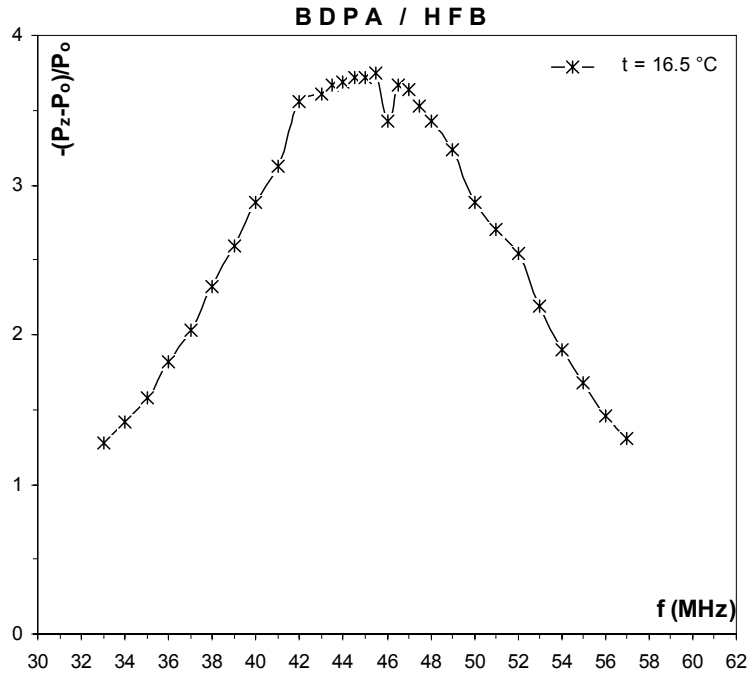
Şekil 3.9. BDPA/OFT için $t=23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



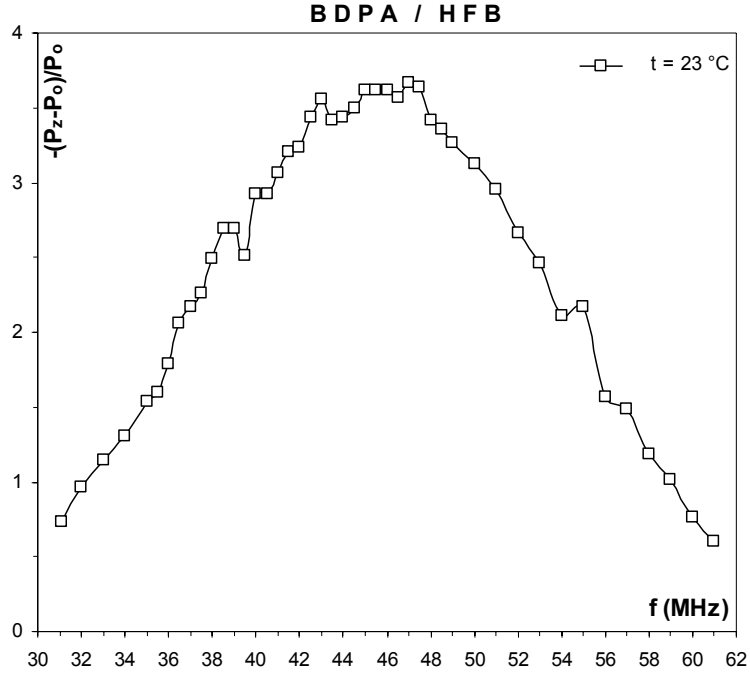
Şekil 3.10. BDPA/OFT için $t=38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



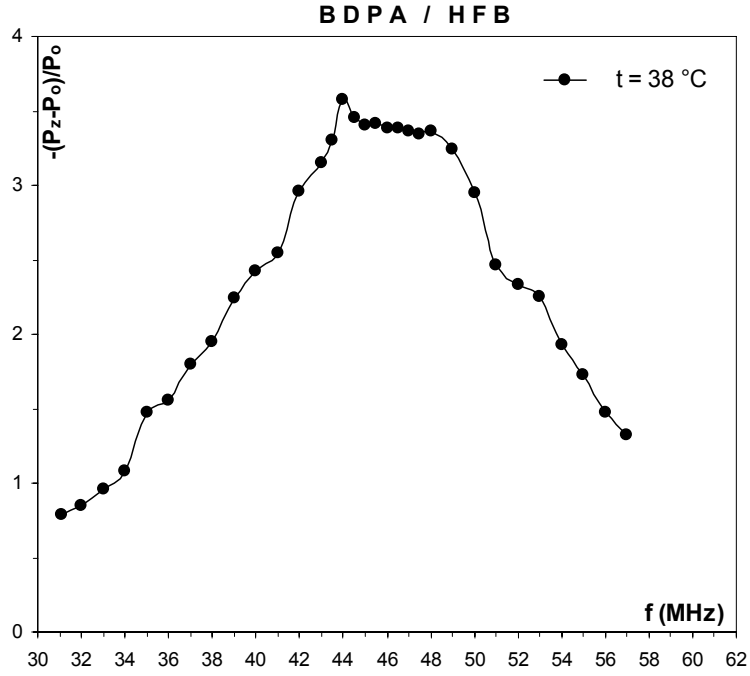
Şekil 3.11. BDPA/HFB için $t=7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



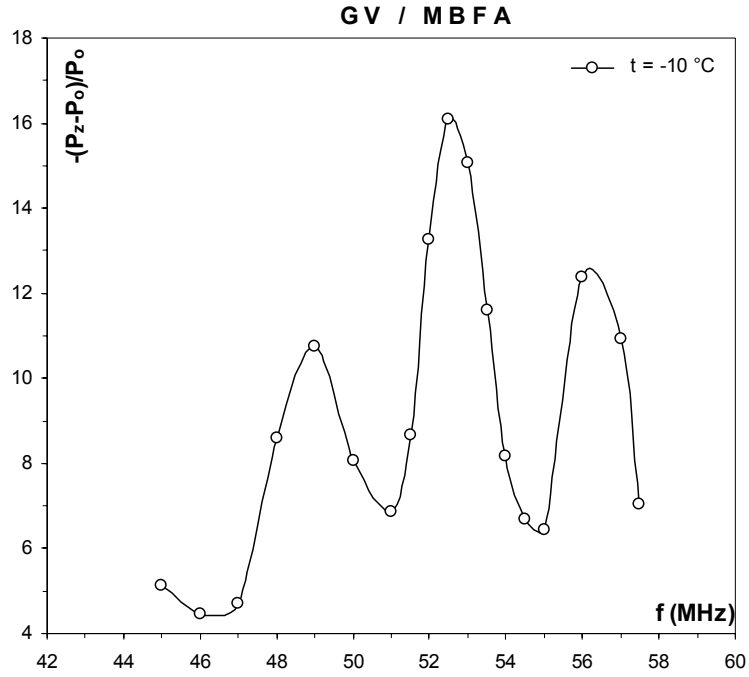
Şekil 3.12. BDPA/HFB için $t=16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



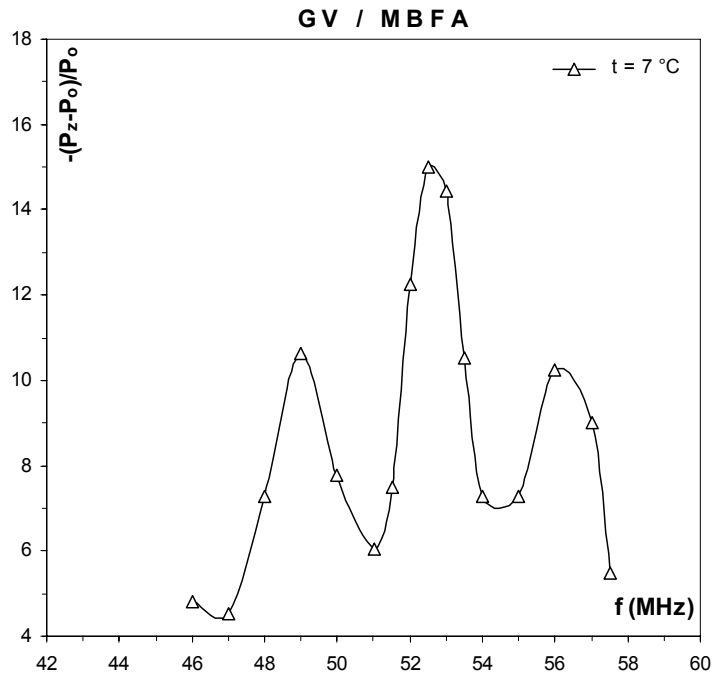
Şekil 3.13. BDPA/HFB için $t=23\text{ °C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



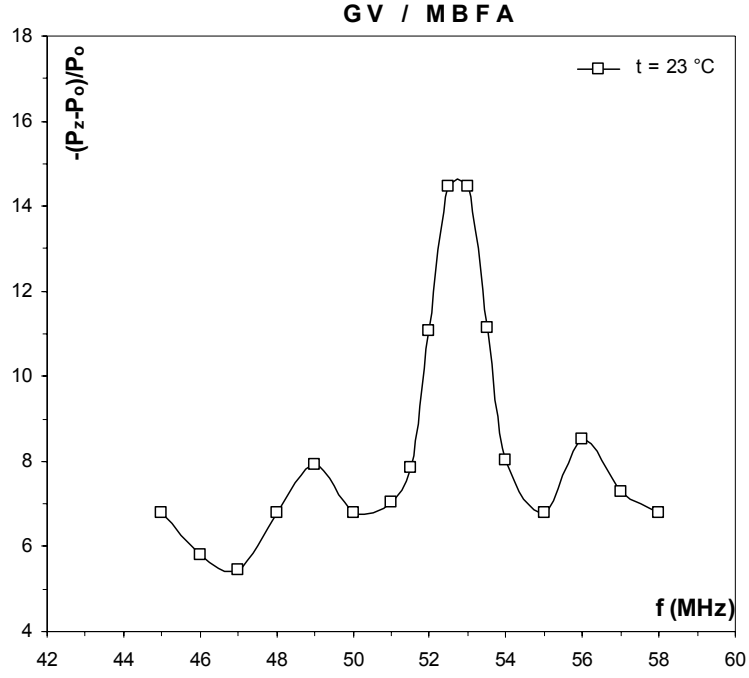
Şekil 3.14. BDPA/HFB için $t=38\text{ °C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



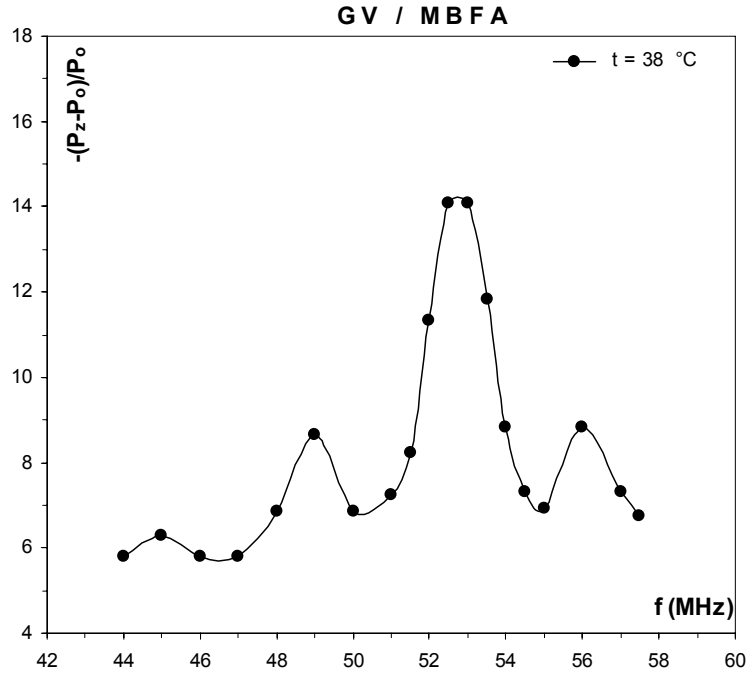
Şekil 3.15. GV/MBFA için $t = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



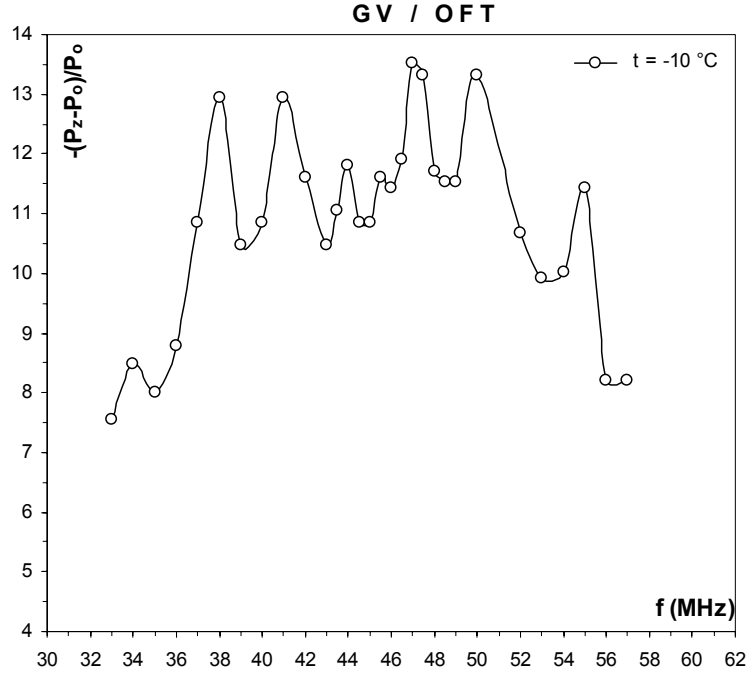
Şekil 3.16. GV/MBFA için $t = 7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



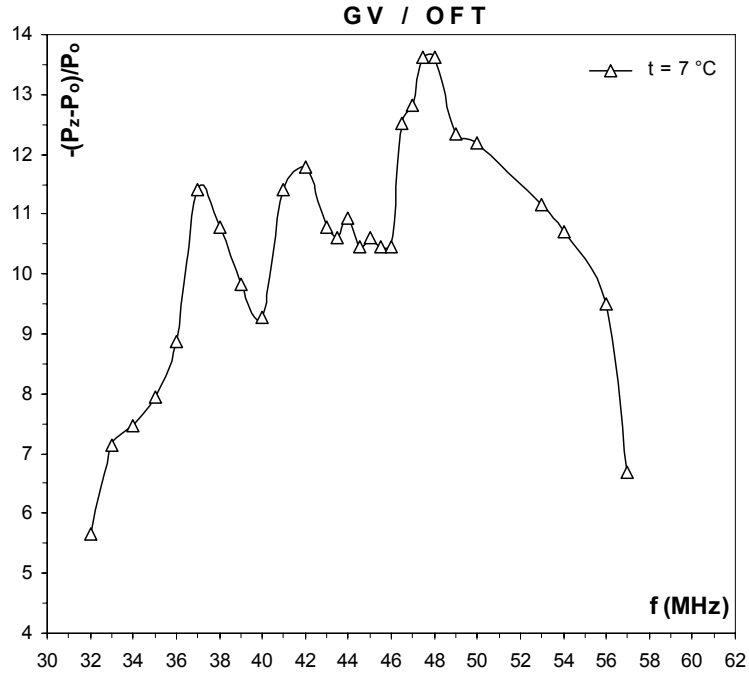
Şekil 3.17. GV/MBFA için $t=23$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



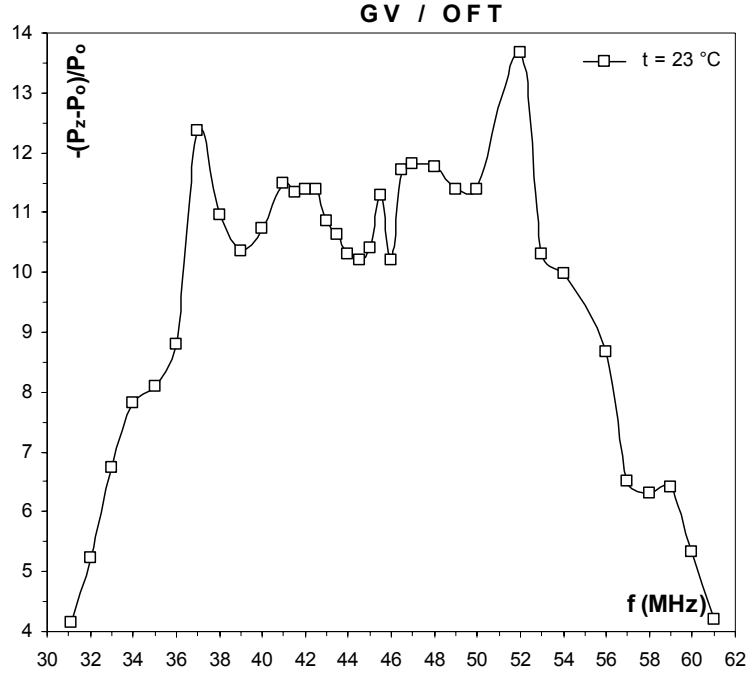
Şekil 3.18. GV/MBFA için $t=38$ °C'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



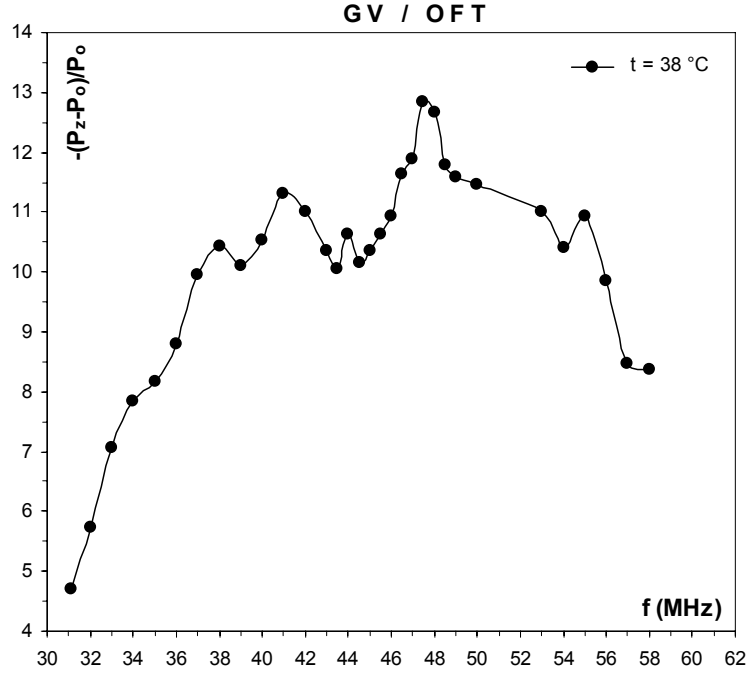
Şekil 3.19. GV/OFT için $t=-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



Şekil 3.20. GV/OFT için $t=7\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



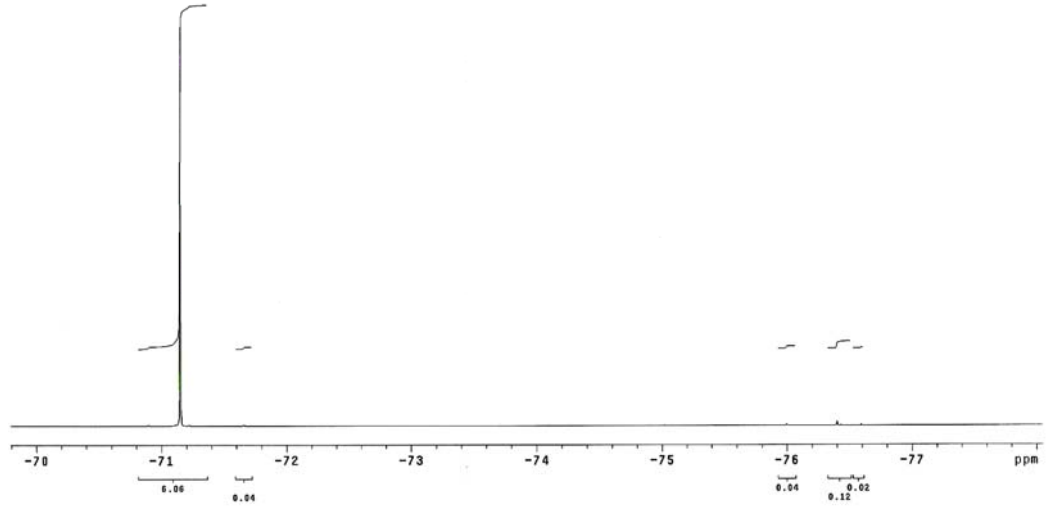
Şekil 3.21. GV/OFT için $t=23\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.



Şekil 3.22. GV/OFT için $t=38\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki EPR spektrumu. Eğri, deneysel noktaları daha iyi izlemek içindir.

3.2. T₁ Durulma Zamanları

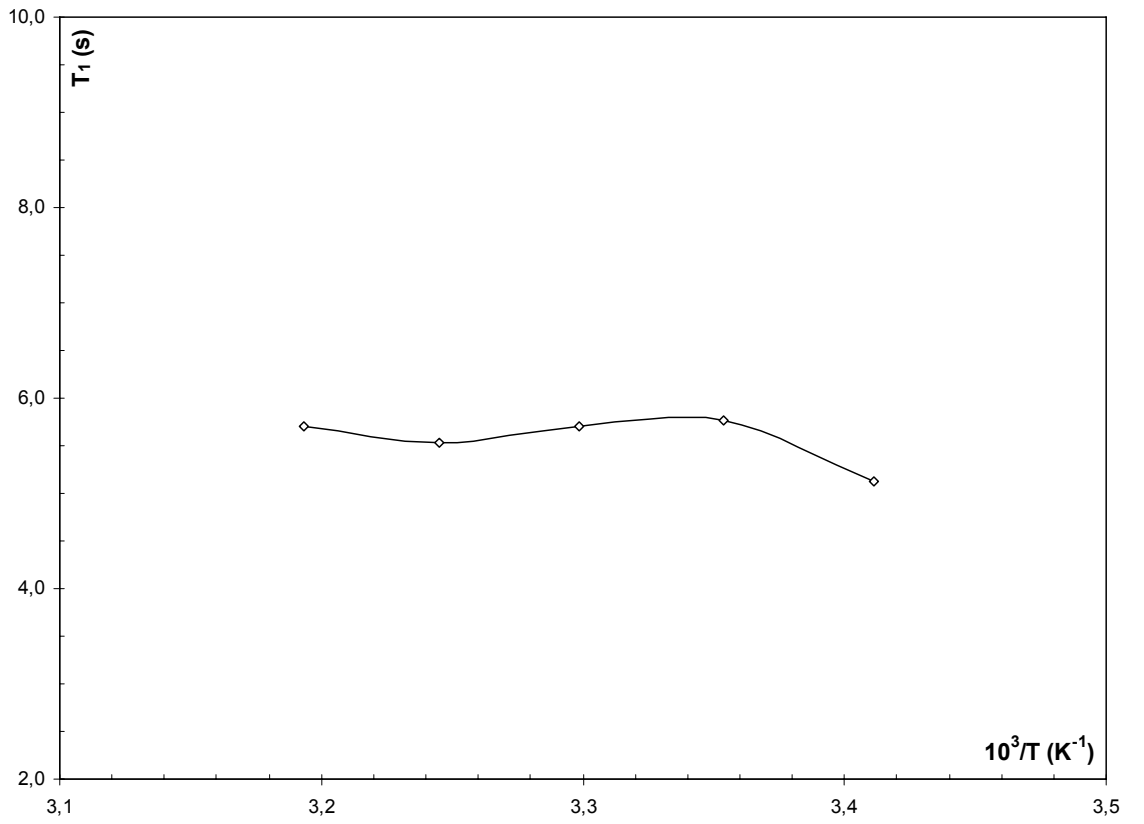
Çizelge 3.1.'e baktığımızda beşer derece aralıklarla 20 °C ile 40 °C arasında MBFA çözgeni için elde edilen T₁ değerleri Şekil 3.23.'de yaklaşık -71 ppm'de görmüş olduğumuz tek pikin T₁ değerleridir. MBFA çözgeni için sıcaklığa bağlı durulma zamanı grafiği de Şekil 3.24.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.23. MBFA'nın ¹⁹F spektrumu.

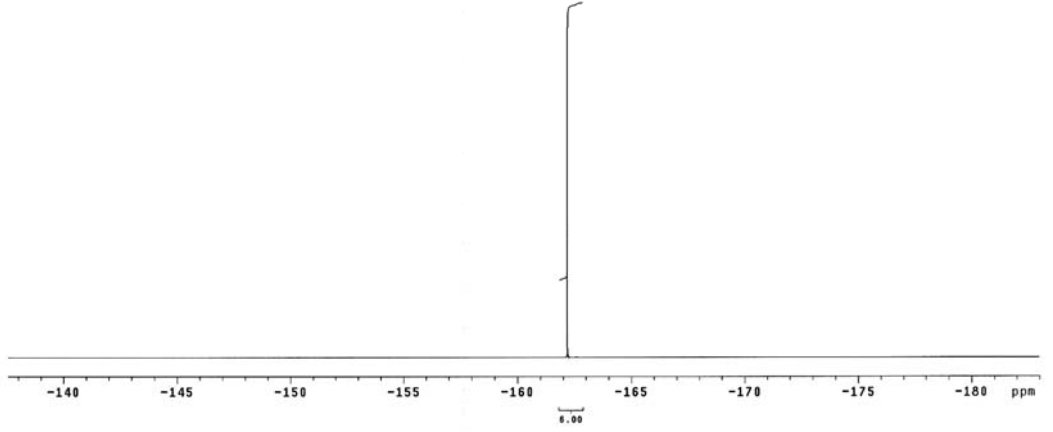
Çizelge 3.1. MBFA'nın sıcaklığa bağlı durulma zamanları değerleri.

t (°C)	T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	T ₁ (s)
20	293.15	3.4112	5.123
25	298.15	3.3540	5.760
30	303.15	3.2987	5.702
35	308.15	3.2452	5.532
40	313.15	3.1934	5.696



Şekil 3.24. MBFA'nın durulma zamanlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

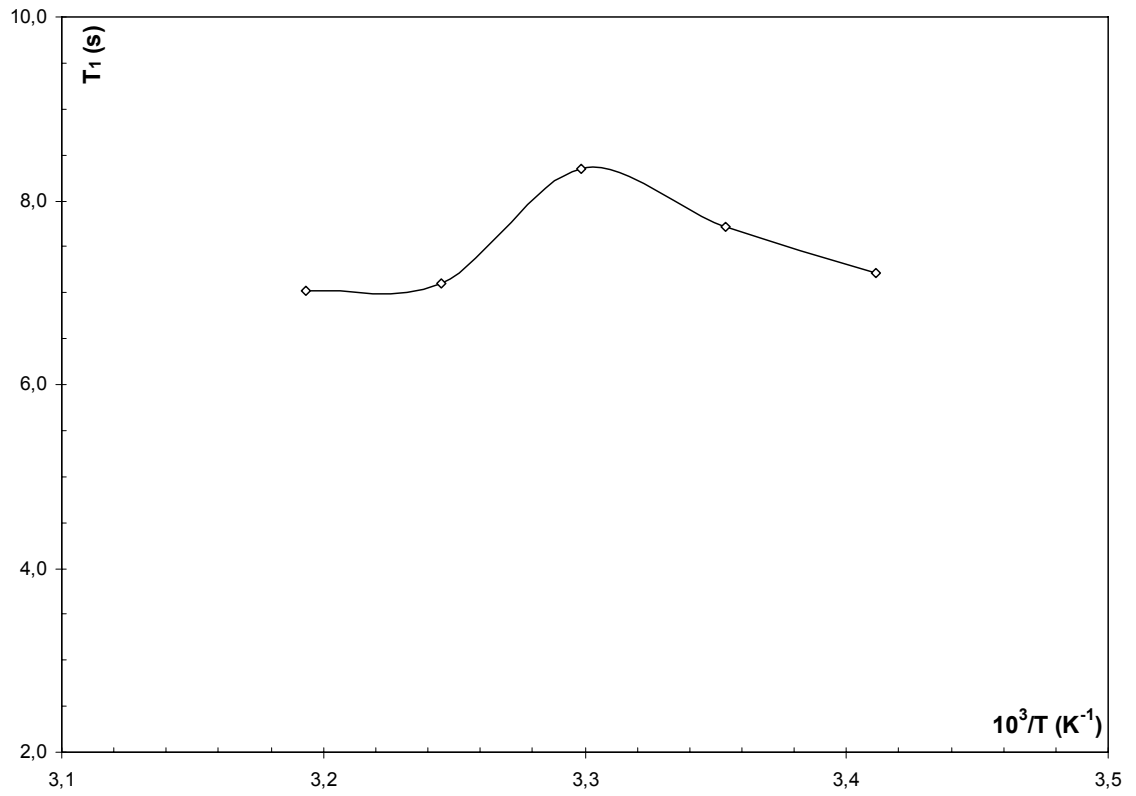
Çizelge 3.2.'ye baktığımızda beşer derece aralıklarla 20 °C ile 40 °C arasında HFB çözüeni için elde edilen T_1 değerleri Şekil 3.25.'te yaklaşıkça -162 ppm'de görmüş olduğumuz tek pikin T_1 değerleridir. HFB çözüeni için sıcaklığa bağlı durulma zamanı grafiği de Şekil 3.26.'da gösterilmiştir. 30 °C'de T_1 'in değeri bir maksimumdan geçmektedir.



Şekil 3.25. HFB'nin ^{19}F spektrumu.

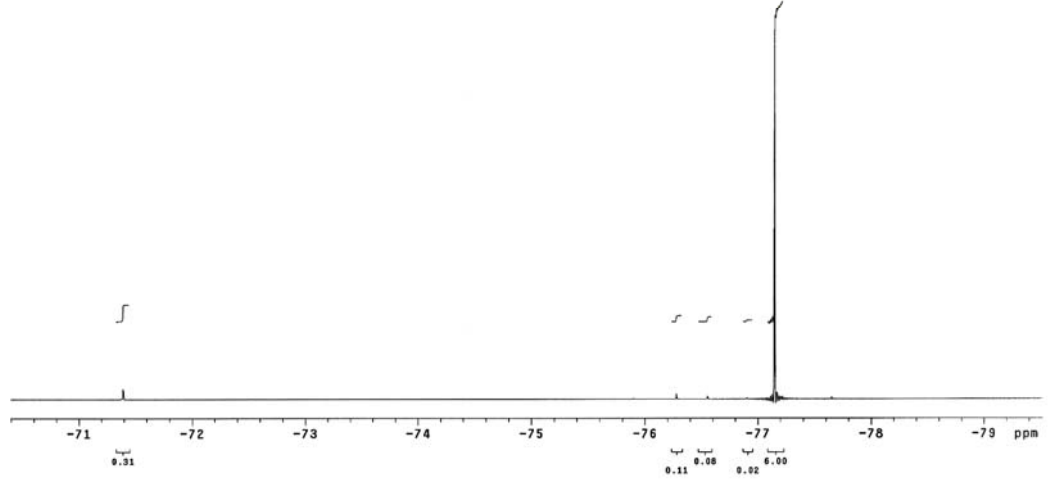
Çizelge 3.2. HFB'nin sıcaklığa bağlı durulma zamanları değerleri.

t (°C)	T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	T ₁ (s)
20	293.15	3.4112	7.221
25	298.15	3.3540	7.719
30	303.15	3.2987	8.351
35	308.15	3.2452	7.098
40	313.15	3.1934	7.025



Şekil 3.26. HFB'nin durulma zamanlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

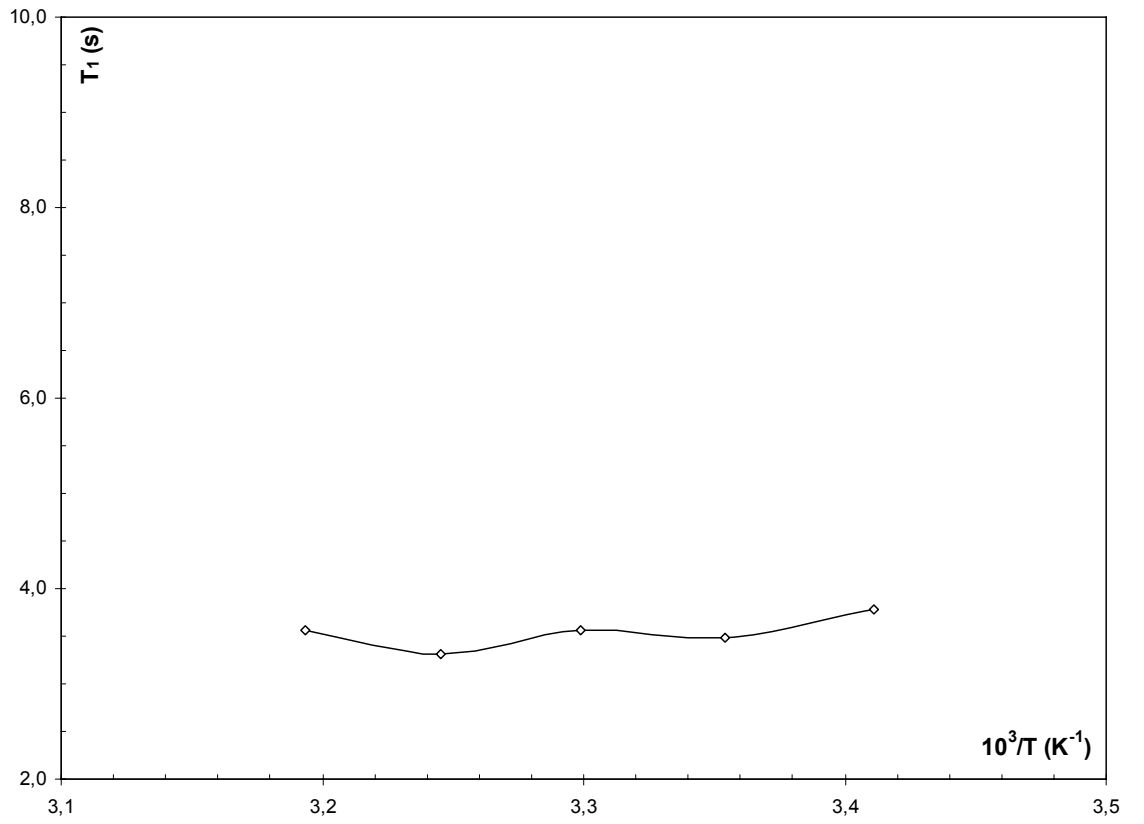
Çizelge 3.3.'e baktığımızda beşer derece aralıklarla 20 °C ile 40 °C arasında HFAA çözgeni için elde edilen T_1 değerleri Şekil 3.27.'de yaklaşık -77 ppm'de görmüş olduğumuz tek pikin T_1 değerleridir. HFAA çözgeni için sıcaklığa bağlı durulma zamanı grafiği de Şekil 3.28.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.27. HFAA'nın ^{19}F spektrumu.

Çizelge 3.3. HFAA'nın sıcaklığa bağlı durulma zamanları değerleri.

t (°C)	T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	T ₁ (s)
20	293.15	3.4112	3.789
25	298.15	3.3540	3.478
30	303.15	3.2987	3.570
35	308.15	3.2452	3.309
40	313.15	3.1934	3.568



Şekil 3.28. HFAA'nın durulma zamanlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

3.3. UV Spektrumları

Çizelge 2.3.'deki 1-5 nolu çözümler kloroform çözümler ortamında $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu olarak hazırlandı. Bu örneklerin 200-340 nm aralığında absorbanza bağlı UV dalga boyu spektrumları elde edildi.

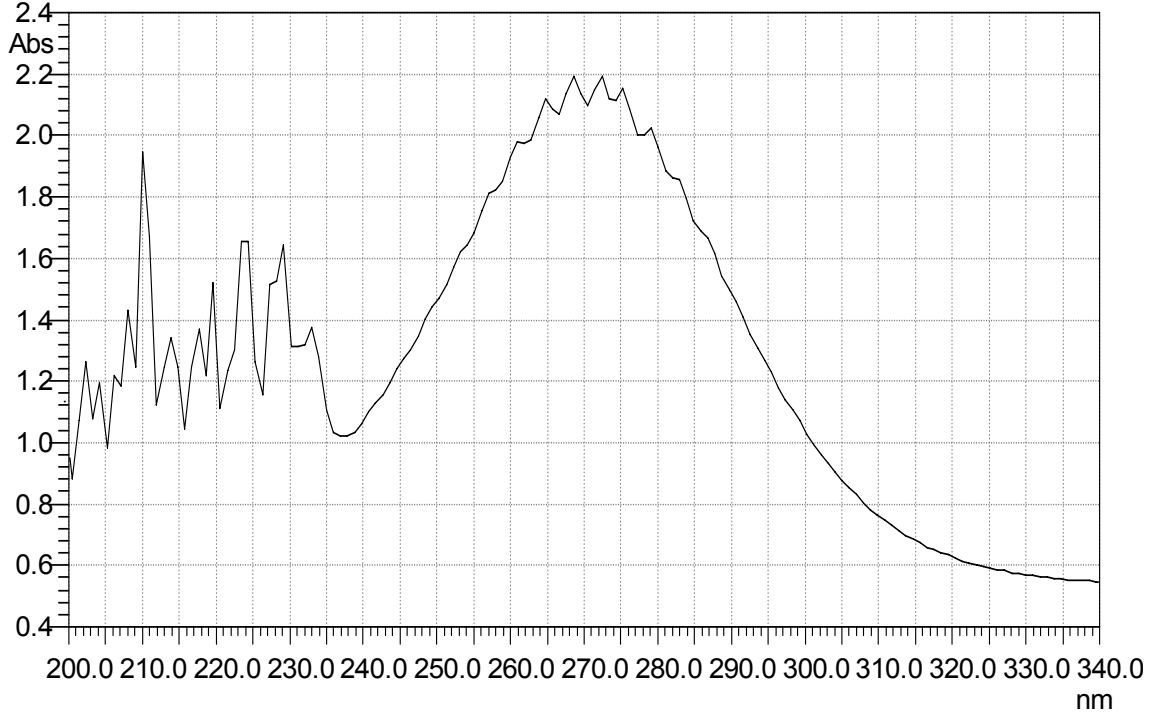
ITFH için -10, 7, 23 ve 38 °C'de elde edilen UV spektrumları Şekil 3.29.-32.'de verilmiştir. Çizelge 3.4.'te elde edilen veriler kullanılarak BDPA/ITFH örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağlılığı Şekil 3.33.'de verilmiştir. GV/ITFH örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağlılığı Şekil 3.34.'de verilmiştir.

MBFA için -10, 7, 23 ve 38 °C'de elde edilen UV spektrumları Şekil 3.35.-38.'de verilmiştir. Çizelge 3.5.'te elde edilen veriler kullanılarak BDPA/MBFA örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağlılığı Şekil 3.39.'da verilmiştir. GV/MBFA örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağlılığı Şekil 3.40.'da verilmiştir.

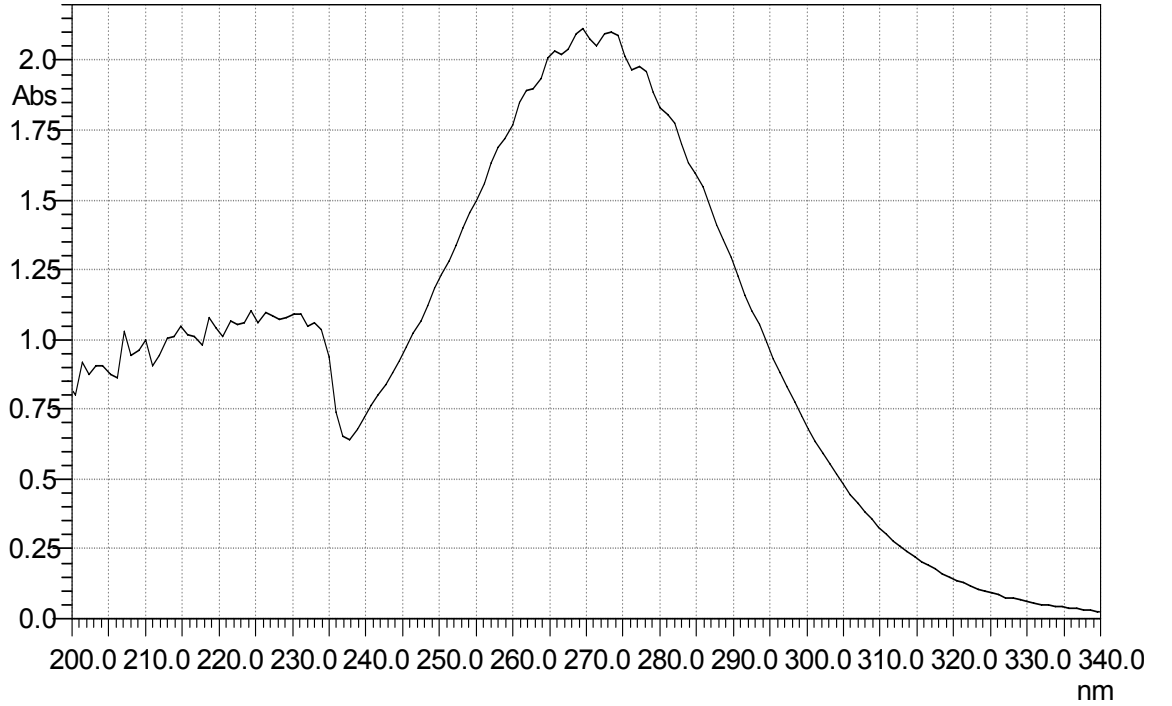
OFT için -10, 7, 23 ve 38 °C'de elde edilen UV spektrumları Şekil 3.41.-44.'de verilmiştir. Çizelge 3.6.'da elde edilen veriler kullanılarak BDPA/OFT örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağlılığı Şekil 3.45.'de verilmiştir. GV/OFT örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağlılığı Şekil 3.46.'da verilmiştir.

HFB için 7, 16.5, 23 ve 38 °C'de elde edilen UV spektrumları Şekil 3.47.-50.'de verilmiştir. Çizelge 3.7.'de elde edilen veriler kullanılarak BDPA/HFB örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağılılığı Şekil 3.51.'de verilmiştir. GV/HFB örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağılılığı Şekil 3.52.'de verilmiştir.

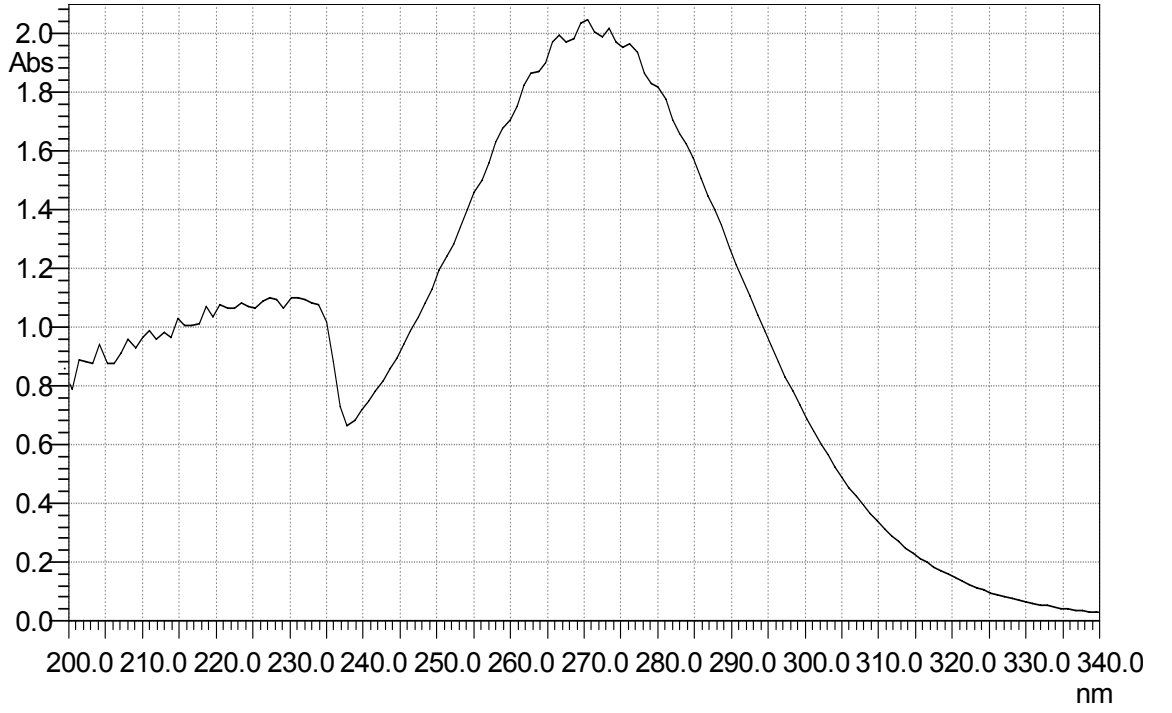
HFAA için -10, 7, 23 ve 38 °C'de elde edilen UV spektrumları Şekil 3.53.-56.'da verilmiştir. Çizelge 3.8.'de elde edilen veriler kullanılarak BDPA/HFAA örneği için elde edilen A_{∞} büyüme faktörlerinin, UV spektrumundaki uzun dalga boyunda gözlenen $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen $\tilde{\nu}$ dalga sayısına bağılılığı Şekil 3.57.'de verilmiştir.



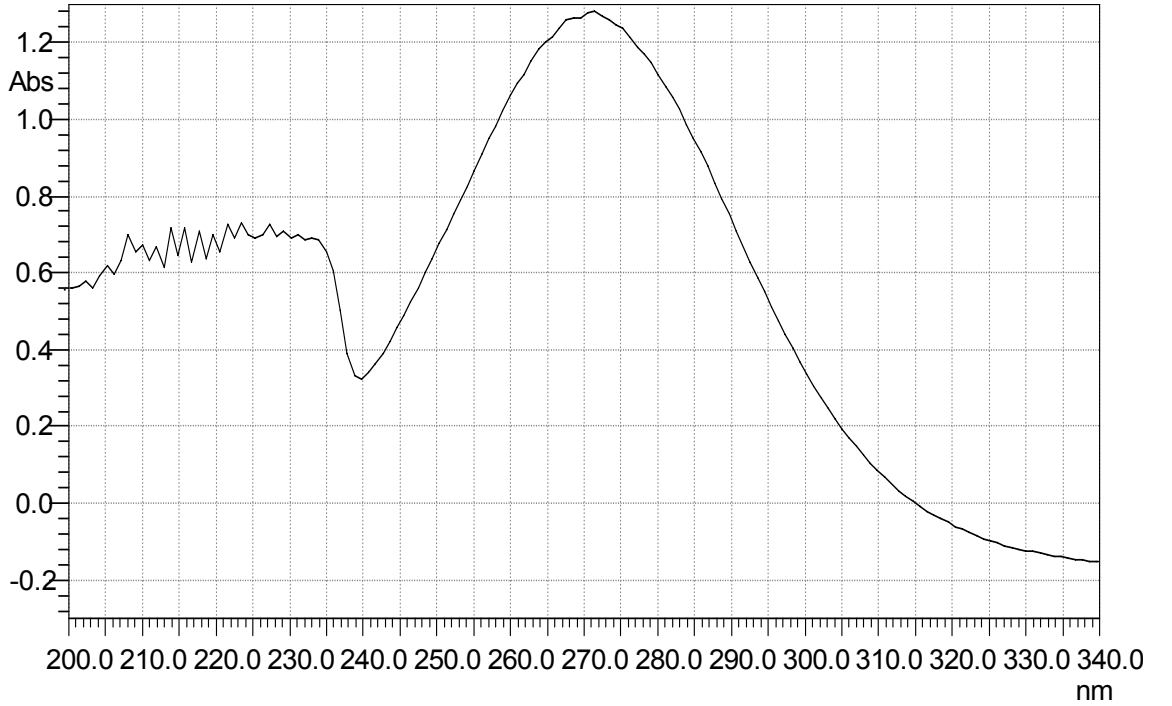
Şekil 3.29. ITFH'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin -10 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 268.48$ nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.30. ITFH'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 7 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 269.44$ nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.31. ITFH'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 270.40 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.

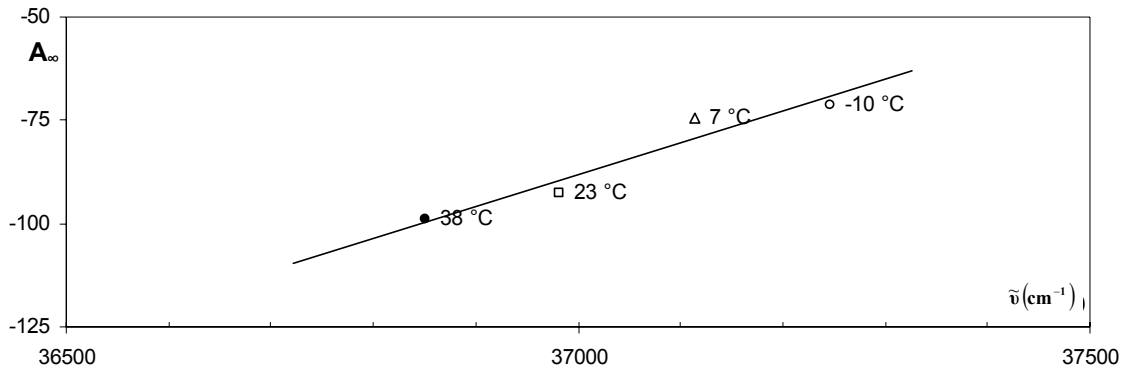


Şekil 3.32. ITFH'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $38 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 271.36 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.

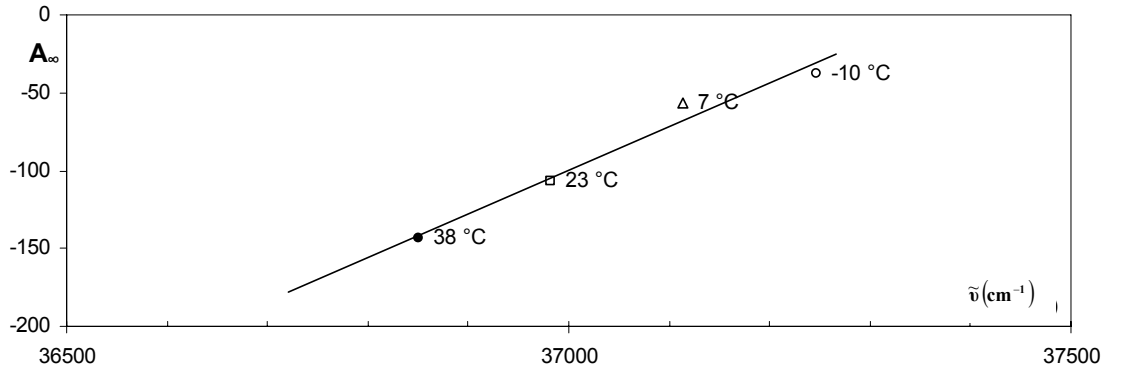
Çizelge 3.4. ITFH için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.

Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu λ (nm)	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} * BDPA	A_{∞} * GV
-10	268.48	37247	-71.4	-37.4
7	269.44	37114	-74.6	-56.2
23	270.40	36982	-92.6	-106.7
38	271.36	36851	-99.0	-143.7

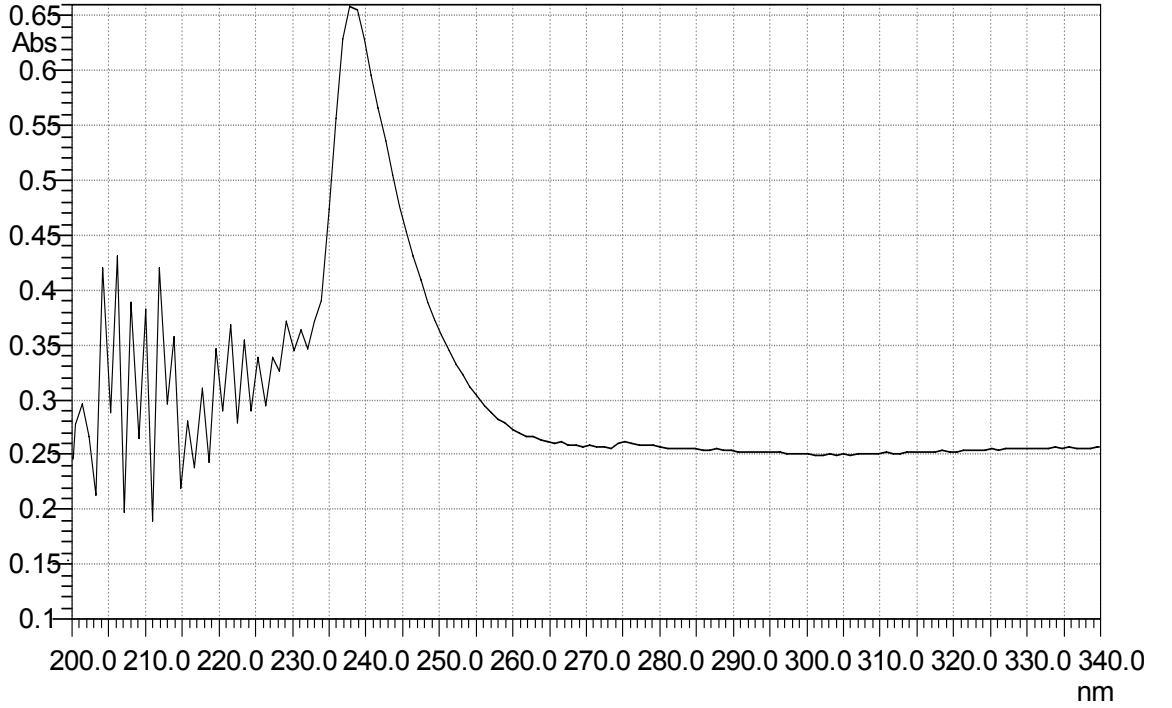
* A_{∞} değerleri (Peksöz 2005)'in çalışmasından alınmıştır.



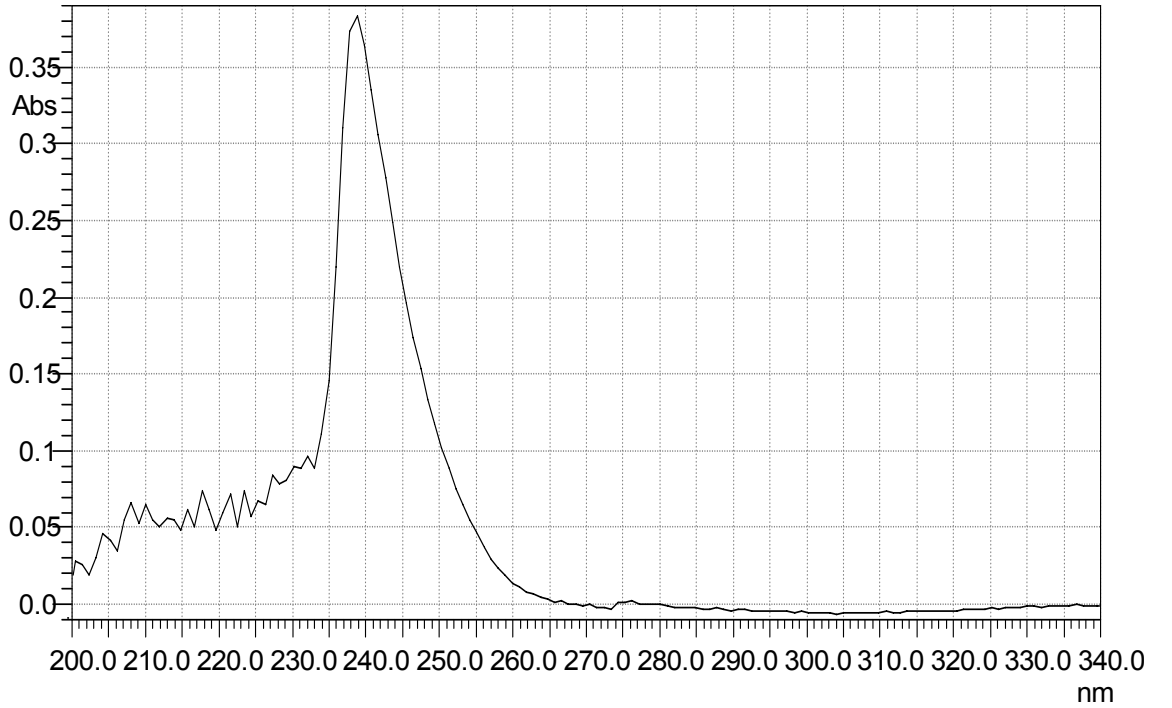
Şekil 3.33. ITFH için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (BDPA için).



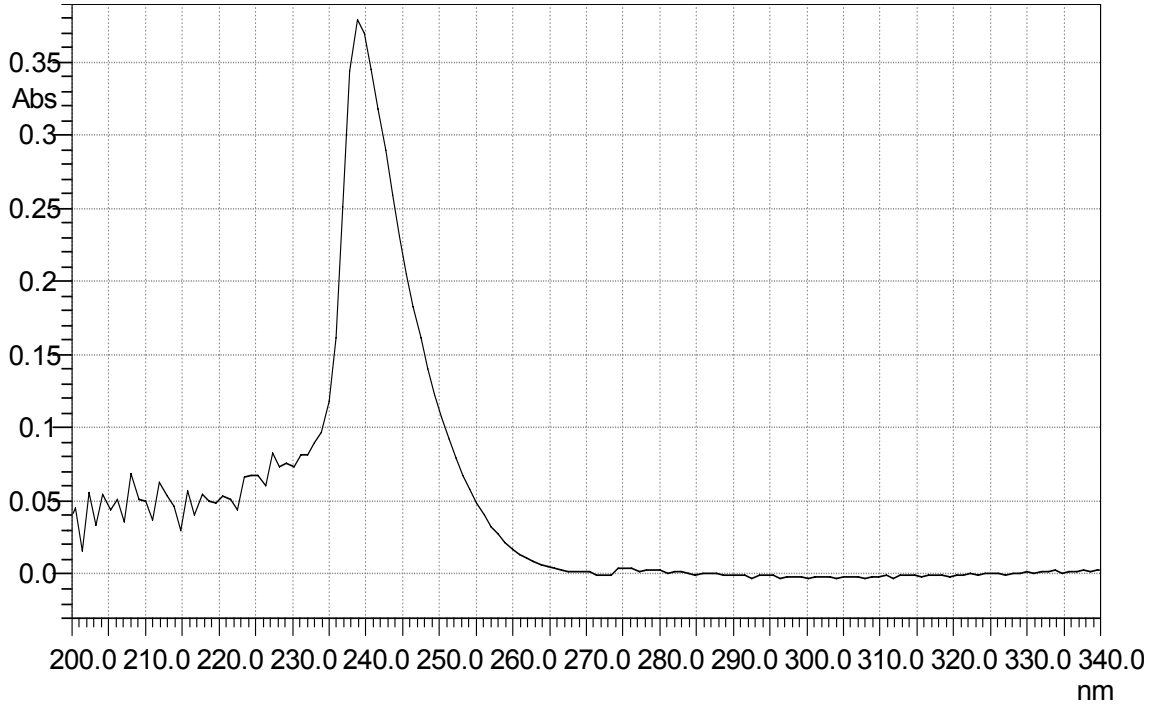
Şekil 3.34. ITFH için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (GV için).



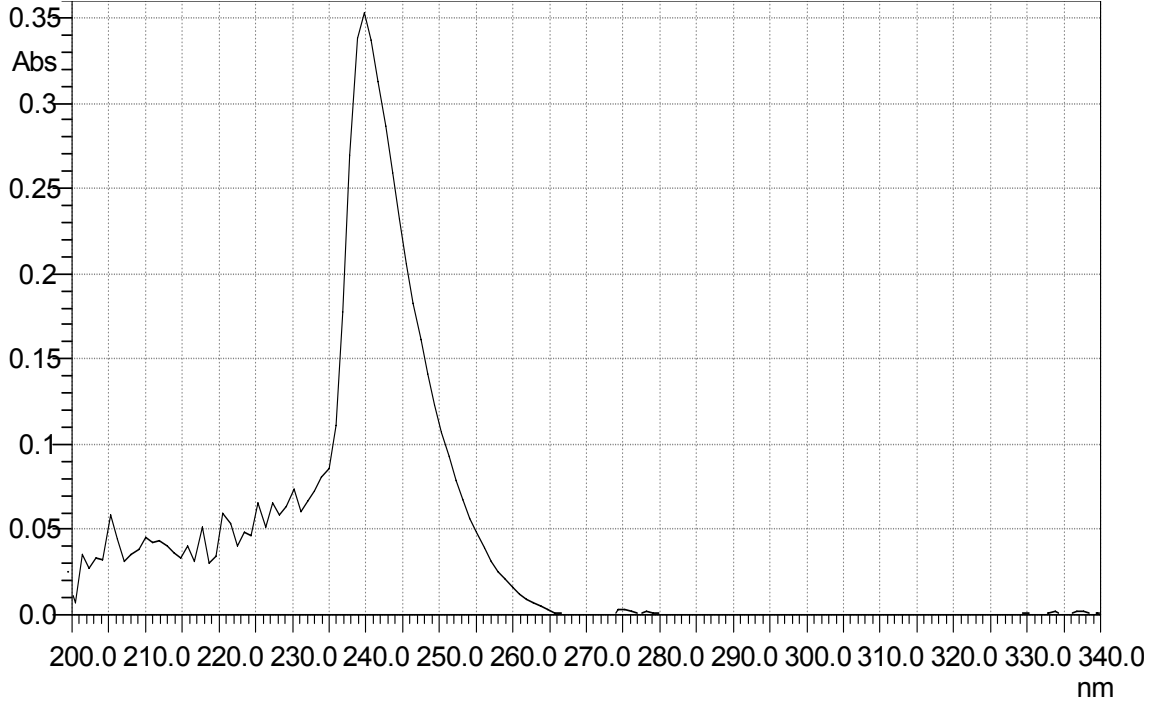
Şekil 3.35. MBFA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 237.76 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.36. MBFA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $7 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 238.72 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.37. MBFA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 23 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 238.72$ nm olarak elde edilmiştir.

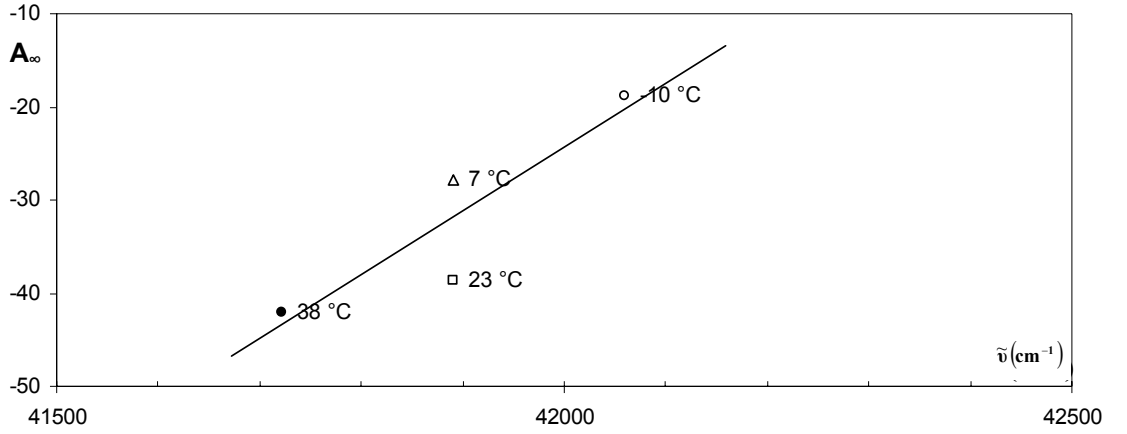


Şekil 3.38. MBFA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 38 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 239.68$ nm olarak elde edilmiştir.

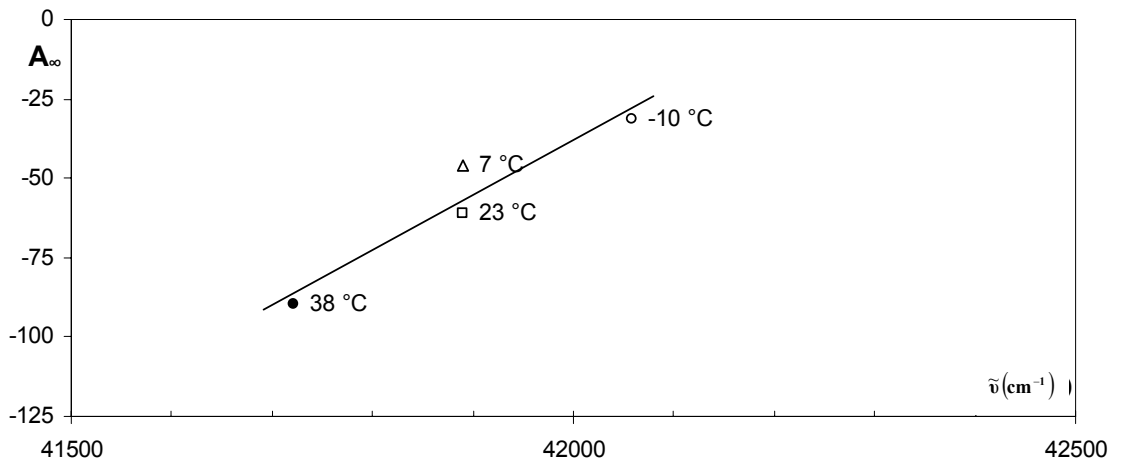
Çizelge 3.5. MBFA için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.

Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu λ (nm)	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} * BDPA	A_{∞} * GV
-10	237,76	42059	-18,9	-31,3
7	238,72	41890	-27,9	-46,0
23	238,72	41890	-38,6	-61,0
38	239,68	41722	-42,0	-89,5

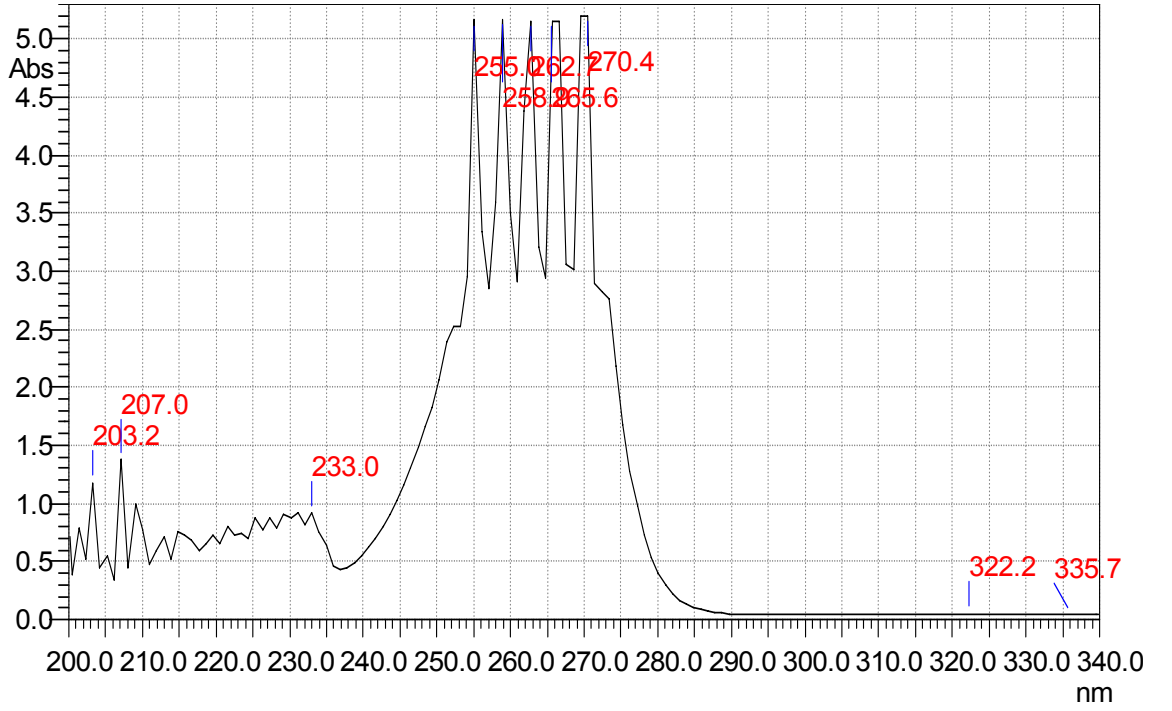
* A_{∞} değerleri (Peksöz 2005)'in çalışmasından alınmıştır.



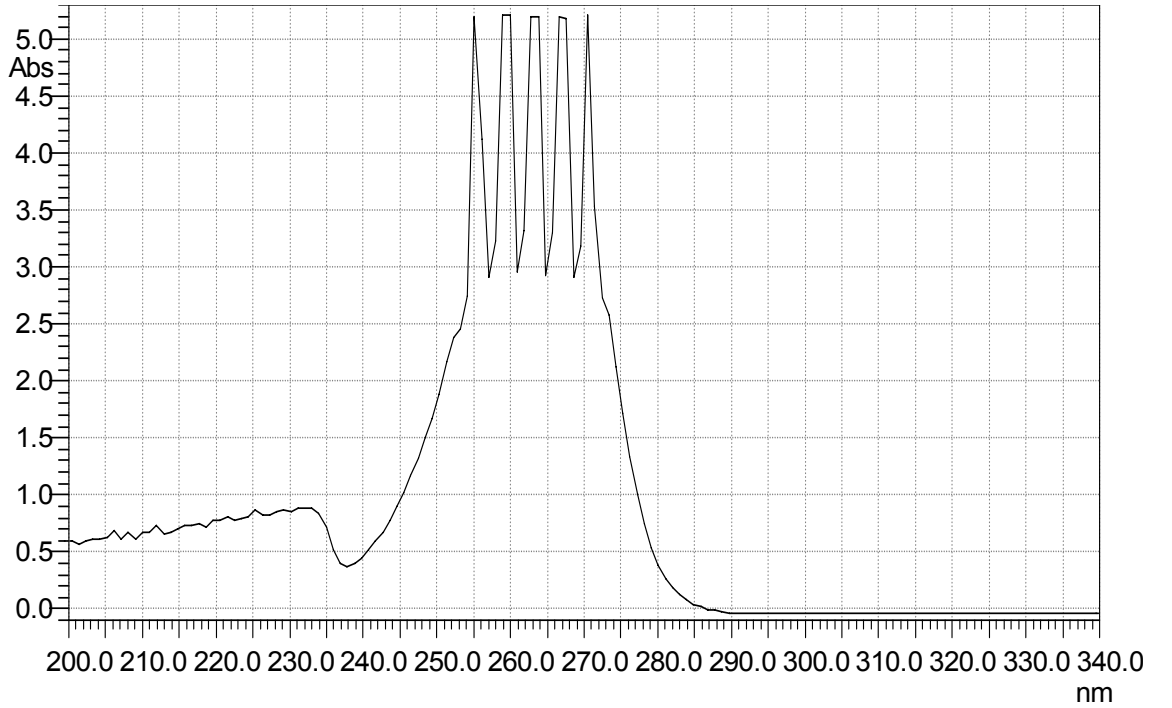
Şekil 3.39. MBFA için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (BDPA için).



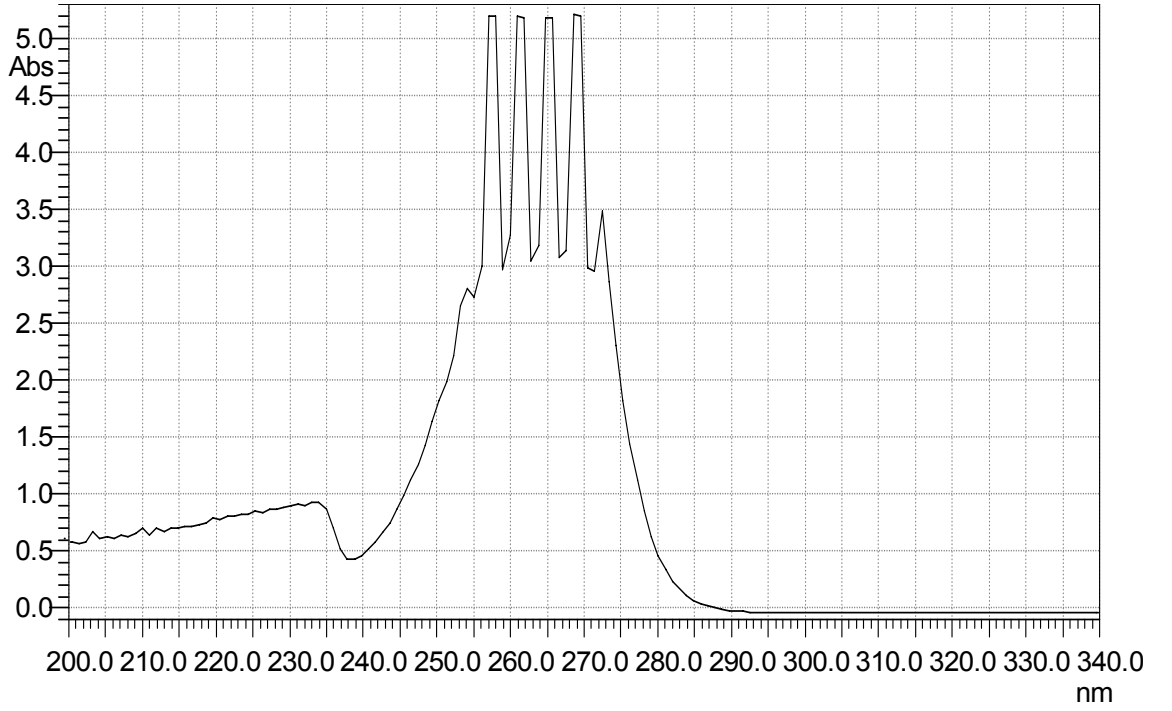
Şekil 3.40. MBFA için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (GV için).



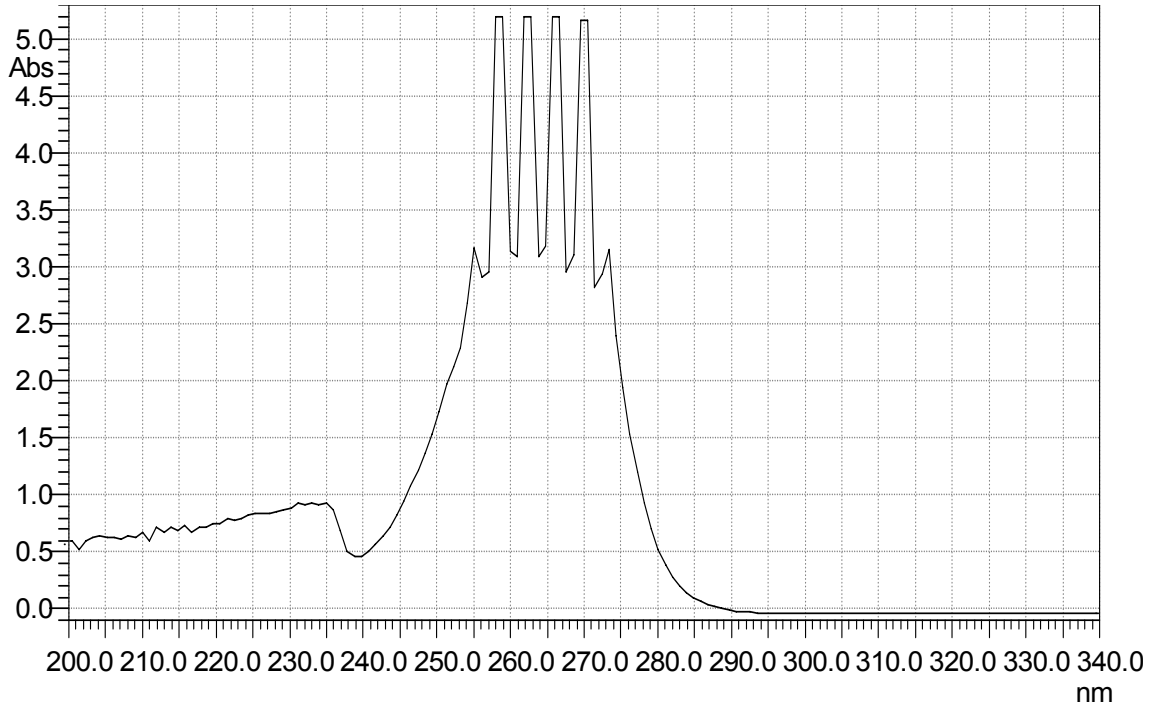
Şekil 3.41. OFT'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin -10 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 255.04$ nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.42. OFT'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 7 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 258.88$ nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.43. OFT'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 23 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 260.80$ nm olarak elde edilmiştir

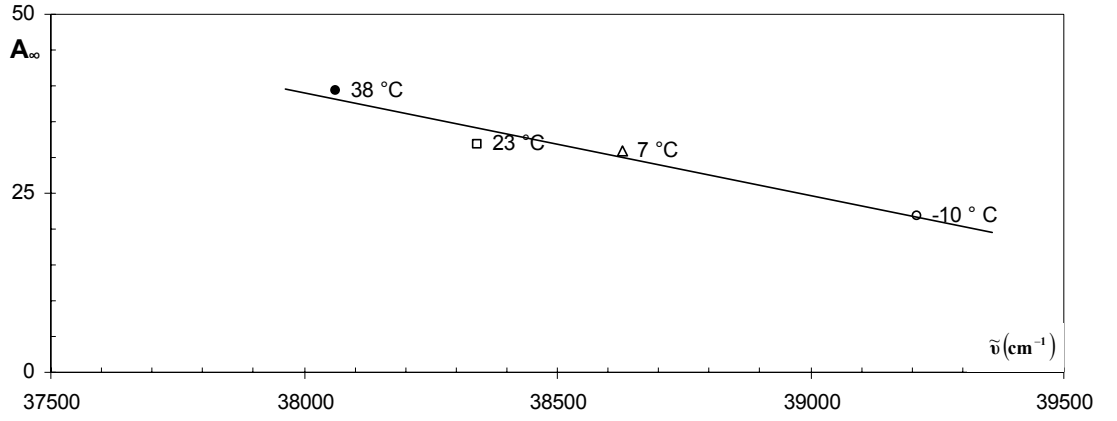


Şekil 3.44. OFT'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 38 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 262.72$ nm olarak elde edilmiştir

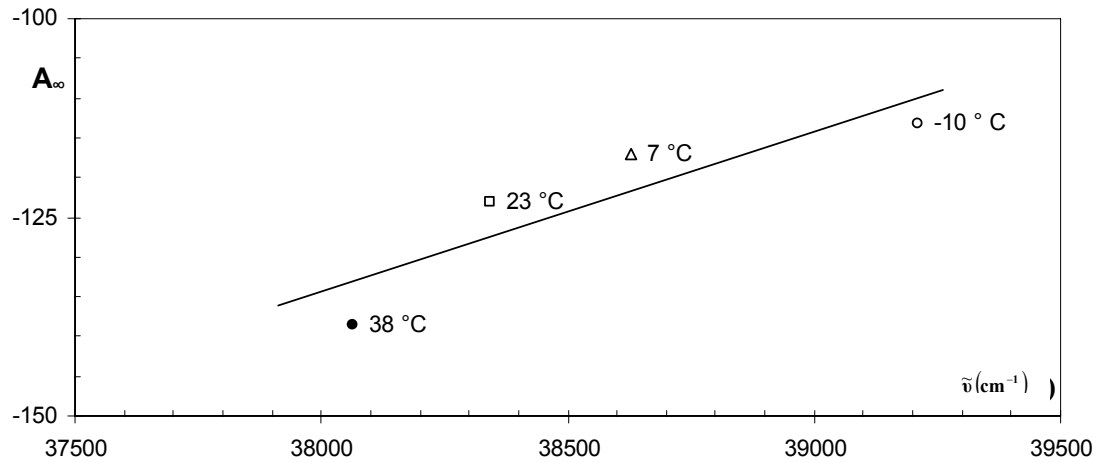
Çizelge 3.6. OFT için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.

Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu λ (nm)	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} * BDPA	A_{∞} * GV
-10	255.04	39210	21.9	-113.3
7	258.88	38628	30.8	-117.1
23	260.80	38344	31.9	-123.2
38	262.72	38063	39.4	-138.5

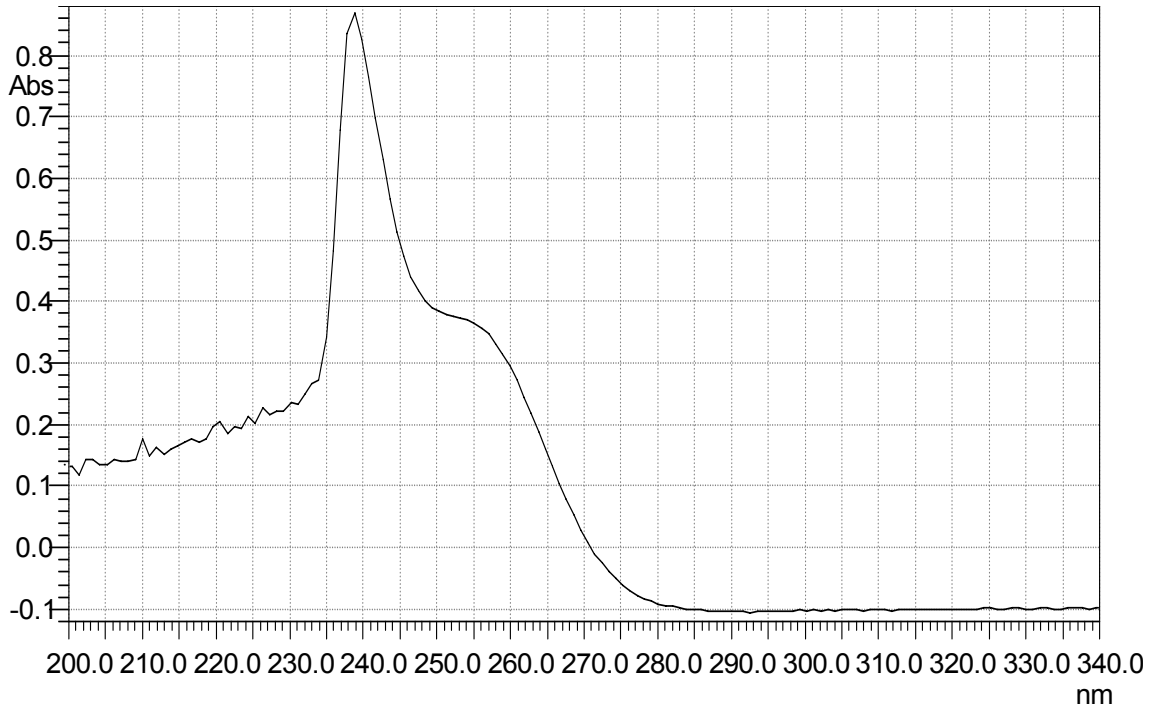
* A_{∞} değerleri (Peksöz 2005)'in çalışmasından alınmıştır.



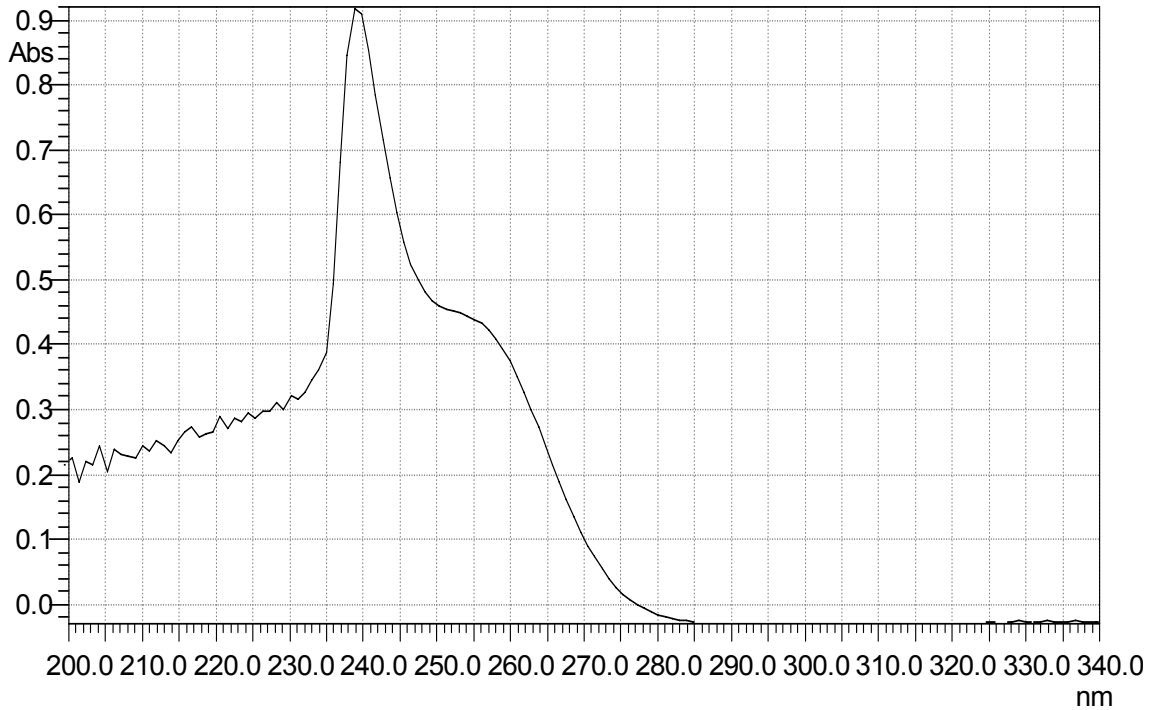
Şekil 3.45. OFT için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (BDPA için).



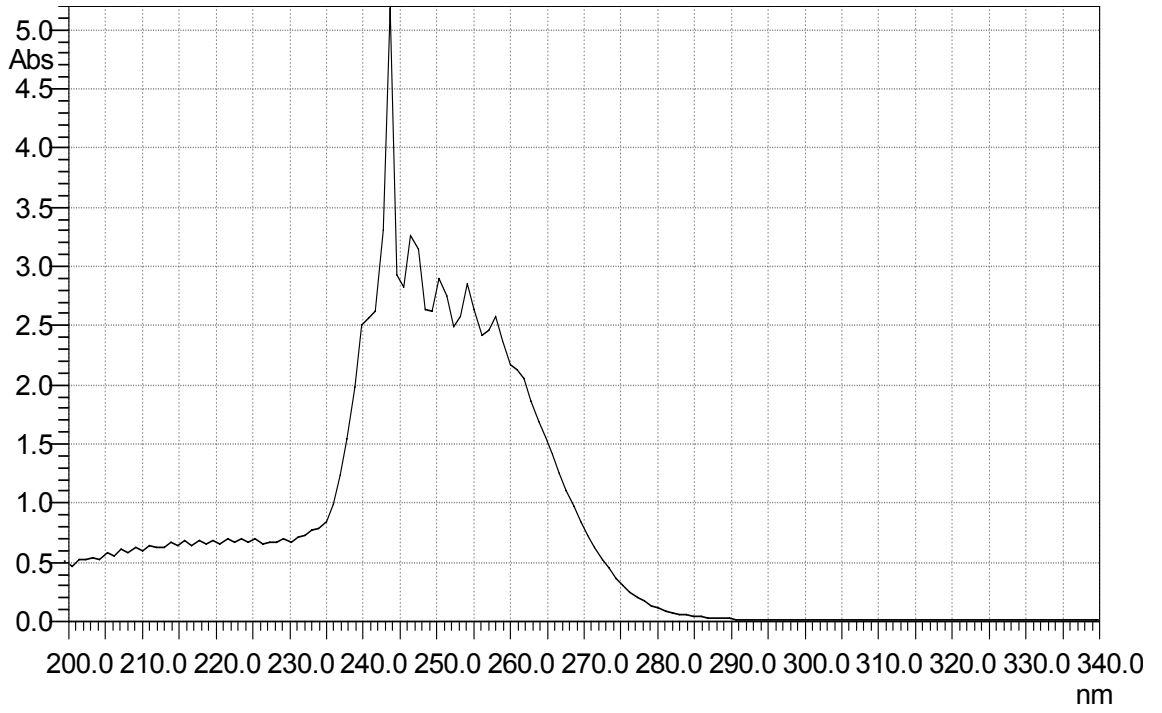
Şekil 3.46. OFT için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (GV için).



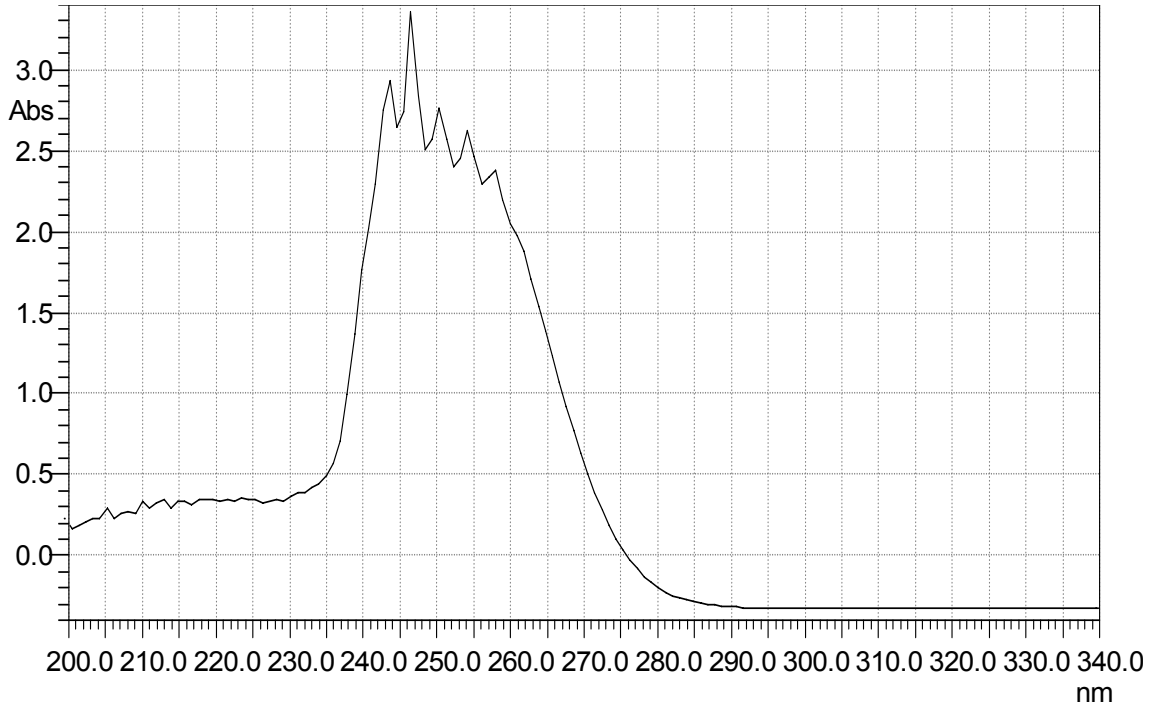
Şekil 3.47. HFB'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $7 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 238.72 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir



Şekil 3.48. HFB'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $16.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 238.72 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.49. HFB'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 23 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 243.52$ nm olarak elde edilmiştir.

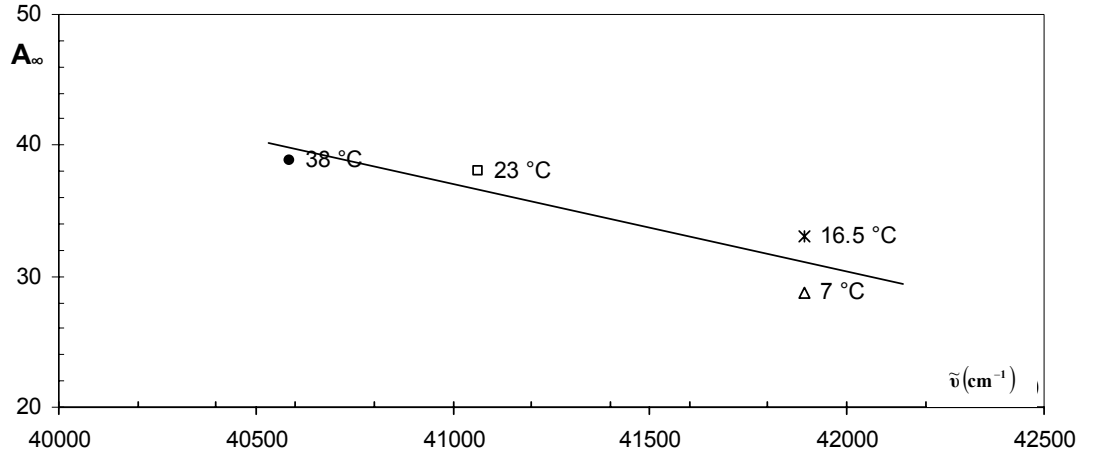


Şekil 3.50. HFB'nin Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin 38 °C'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{maksimum} = 246.40$ nm olarak elde edilmiştir.

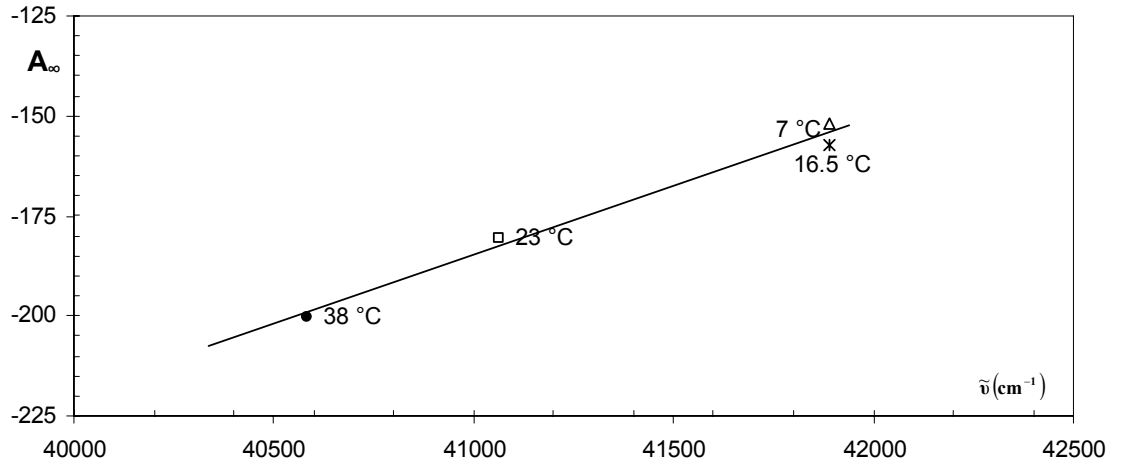
Çizelge 3.7. HFB için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.

Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu λ (nm)	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} * BDPA	A_{∞} * GV
7	238.72	41890	28.74	-152.0
16.5	238.72	41890	33.00	-157.2
23	243.52	41064	38.00	-180.5
38	246.4	40584	38.90	-200.4

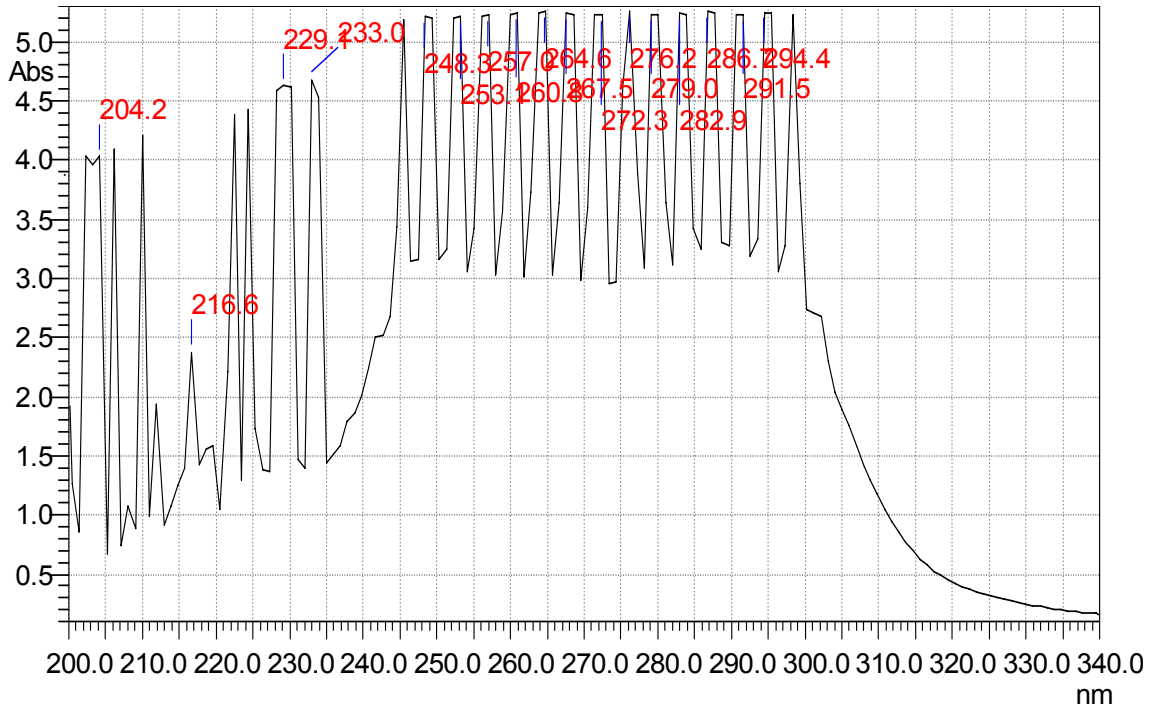
* A_{∞} değerleri (Peksöz 2005)'in çalışmasından alınmıştır.



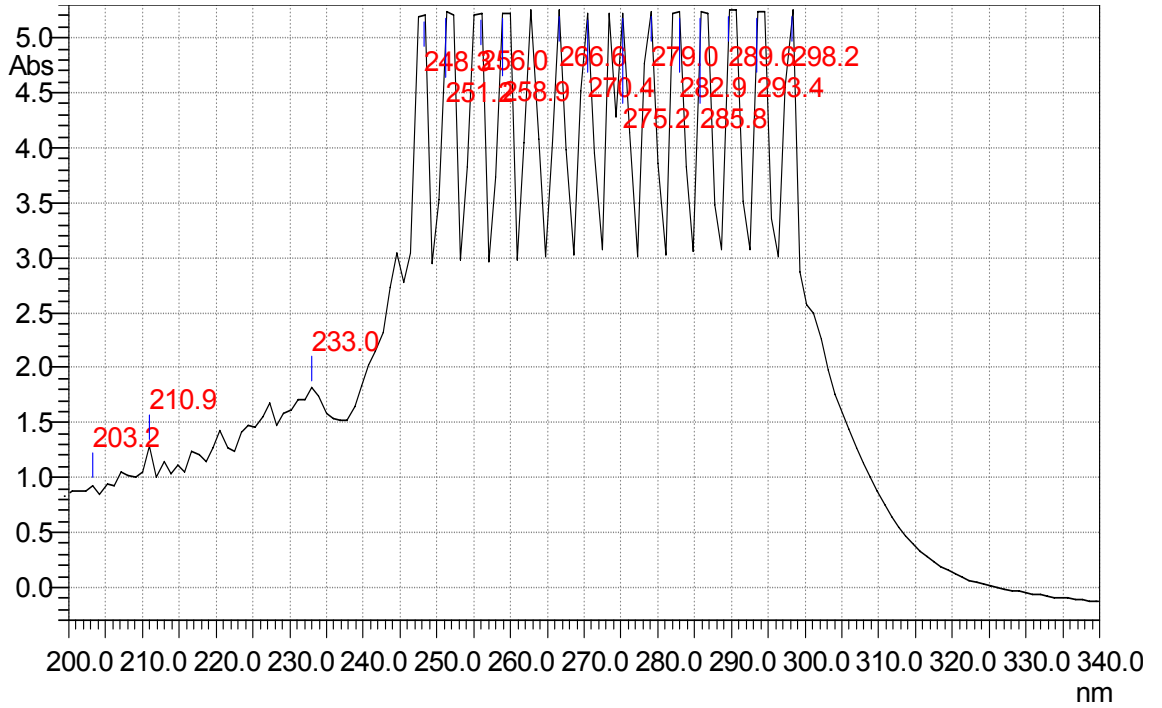
Şekil 3.51. HFB için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (BDPA için).



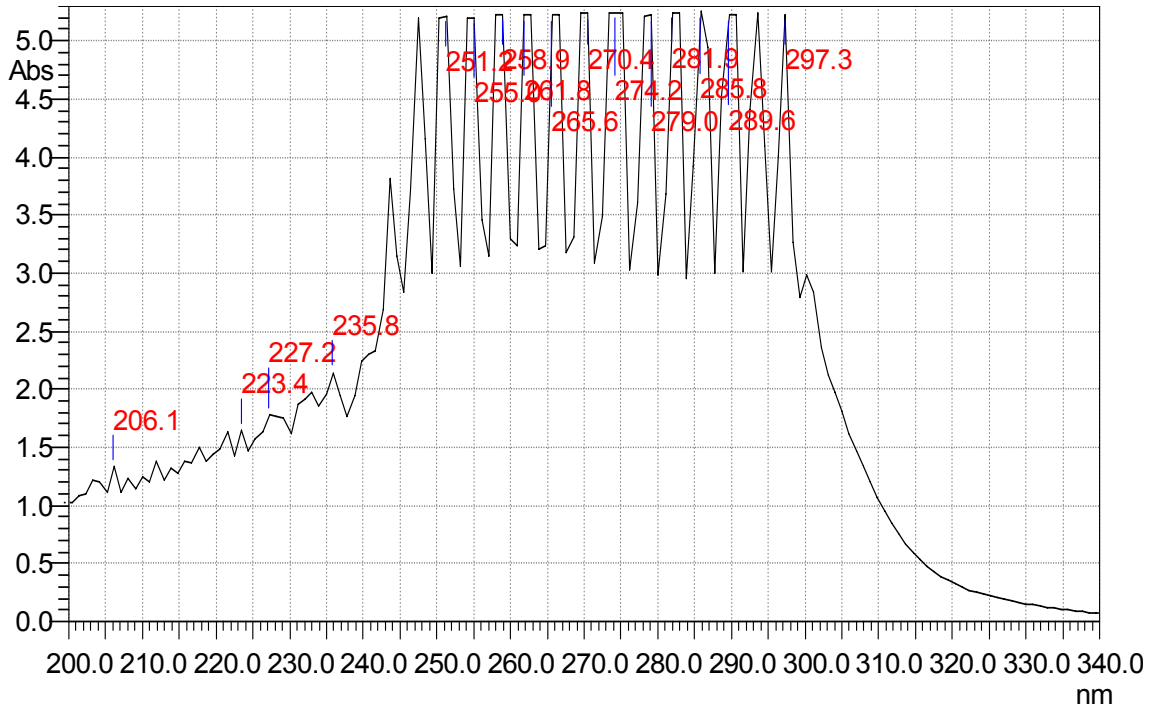
Şekil 3.52. HFB için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (GV için).



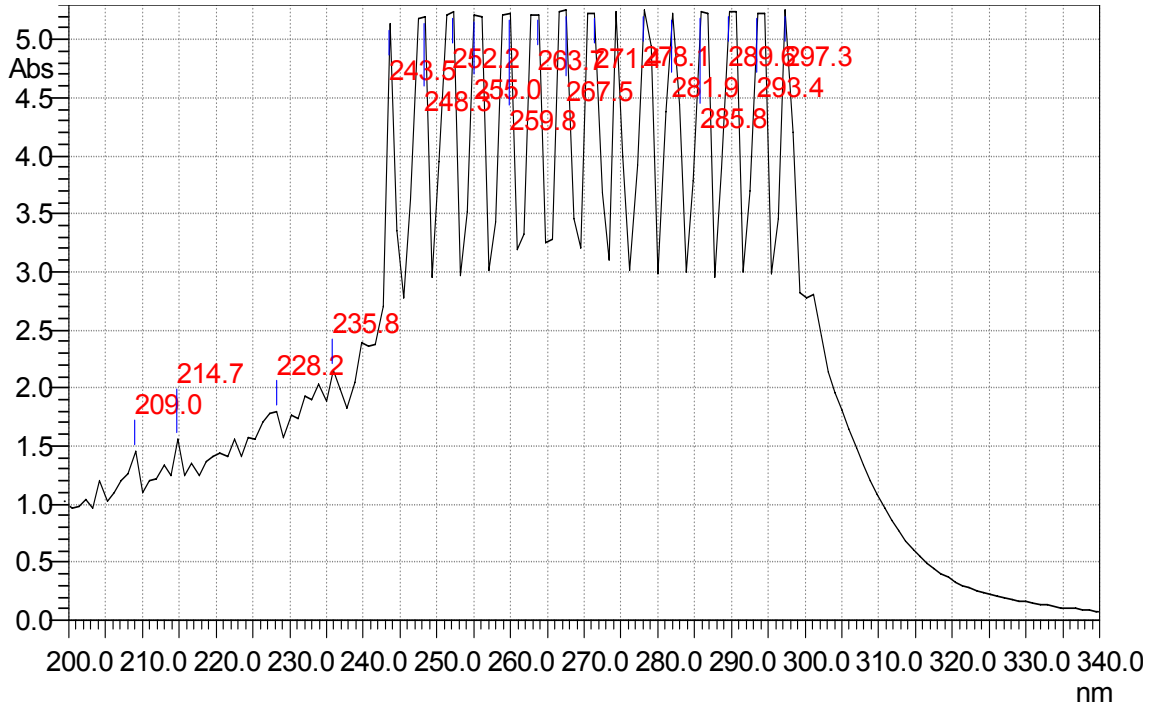
Şekil 3.53. HFAA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 276.16 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.54. HFAA'nın Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $7 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 279.04 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.55. HFAA'nun Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 279.04 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.

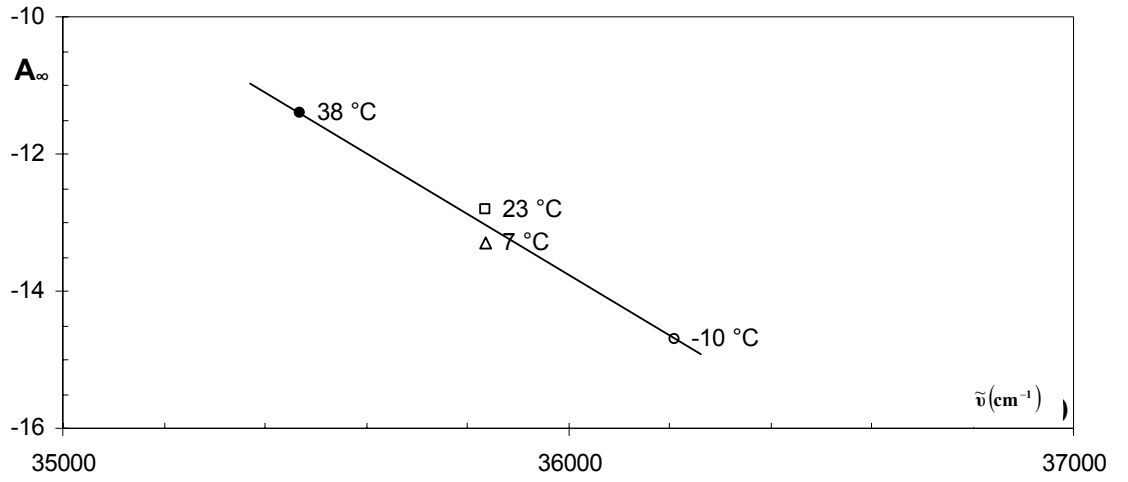


Şekil 3.56. HFAA'nun Kloroform içinde $3.00 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonlu çözeltisinin $38 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de alınan UV spektrumu. Maksimum absorbansa karşılık gelen dalga boyu $\lambda_{\text{maksimum}} = 281.92 \text{ nm}$ olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.8. HFAA için sıcaklığa bağlı dalga boyu, dalga sayısı ve A_{∞} (BDPA ve GV için) değerleri.

Sıcaklık (°C)	Dalga Boyu λ (nm)	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} * BDPA	A_{∞} * GV
-10	276.16	36211	-14.7	-
7	279.04	35837	-13.3	-
23	279.04	35837	-12.8	-
38	281.92	35471	-11.4	-

* A_{∞} değerleri (Peksöz 2005)'in çalışmasından alınmıştır.



Şekil 3.57. HFAA için A_{∞} 'un $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)'e göre grafiği (BDPA için).

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. EPR Spektrumları

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.

Büyük bir mezomeriye sahip olan BDPA ile florlu aromatik çözen molekülleri arasındaki düzlem-düzlem çarpışmaları fluorlu alifatik çözen moleküllerinden daha baskın olarak skaler çiftlenmeye neden olur. Bu yüzden skaler etkileşmenin detayları etkileşen her iki molekülün kimyasal ve elektronik özelliklerine bağlıdır.

Biyolojik örneklerde kimyasal çevre hakkında detaylı bilginin aromatik fluorlu çözenlerle ve OE ile desteklenen EPR oksimetride skaler etkileşmeye eğilimli serbest radikallerle elde edilebileceğine inanıyoruz (Guiberteau ve ark. 1997-Murugesan ve ark. 2002). HFB aromatik ve simetrik yapısı nedeniyle biyolojik örnekler için iyi bir oksijen miktar belirleyicisidir. Özellikle bu çalışma DNP deneylerine, proton-elektron çift rezonans görüntüleme (PEDRI) ve fluor-elektron çift rezonans görüntüleme (FEDRI) katkıda bulunabilir.

4.1.1. BDPA Örnekleri

ITFH, MBFA, HFB ve OFT çözen ortamında dört farklı sıcaklıkta BDPA serbest radikalının EPR spektrumu için en iyi Gaussiyen fit fonksiyonu elde edildi. Bu fonksiyon,

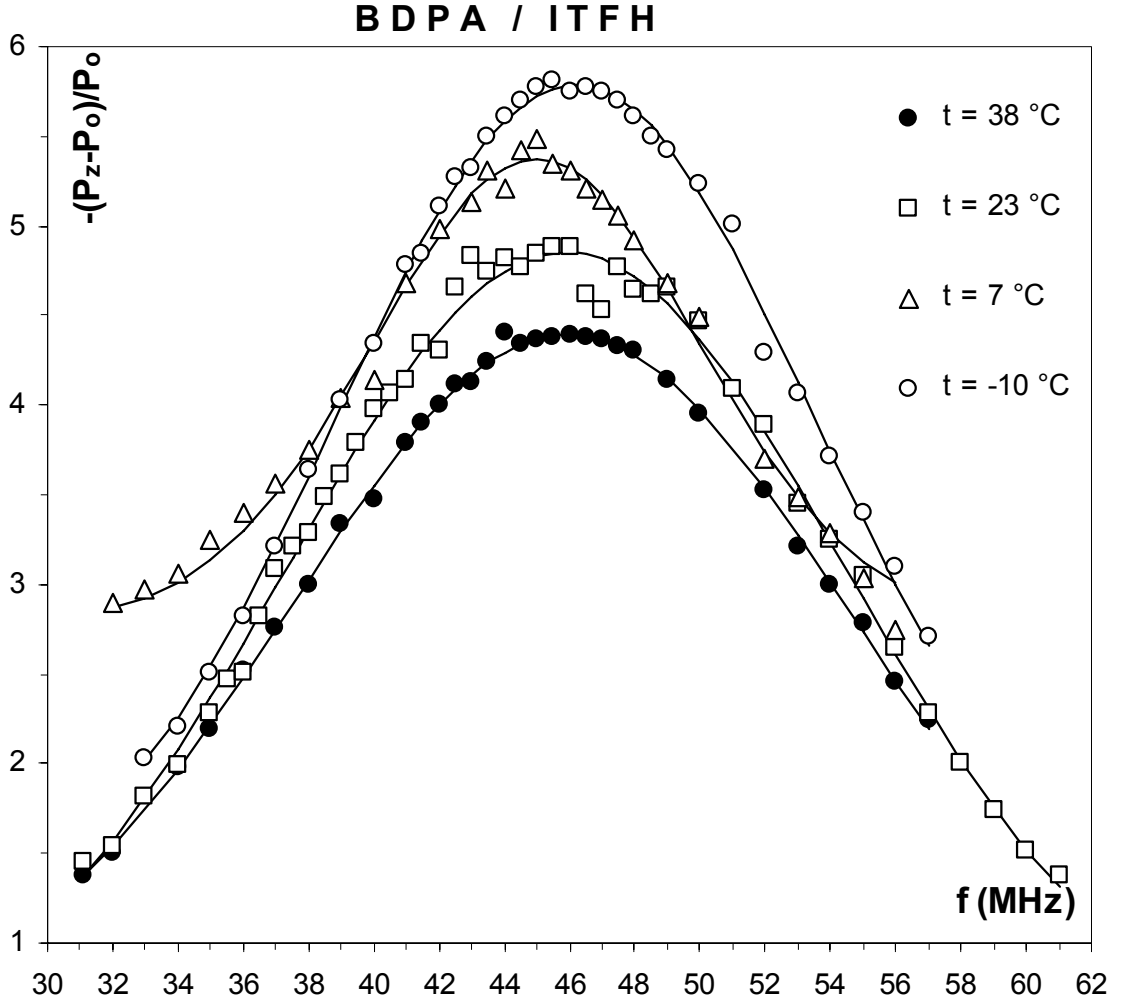
$$y = y_0 + A \exp\left[\frac{-(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.1)$$

dir. Burada $y = -[P_z - P_0]/P_0$, $x = f$ (MHz), \bar{x} , tepe noktasına karşılık gelen MHz olarak EPR frekansı ve σ , MHz olarak standart sapmadır. y 'nin en büyük değeri $x = \bar{x}$ 'ya karşılık gelmektedir. Tüm örnekler için farklı sıcaklıklarda elde edilen Gaussiyen parametreleri Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir. Bu spektrumların tepe frekanslarının ortalaması 45.6 MHz'dir ve tepe frekansı Çizelge 4.1.'de gösterildiği gibi farklı çözen ortamında çok az bir değişim göstermektedir. Gaussiyen parametreleri kullanılarak çizilmiş eğriler ve deney noktaları Şekil 4.1.-4.'te gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça EPR spektrumlarının tepe değerlerinin azaldığı söylenebilir. BDPA/MBFA örneği için, deneyler dört farklı sıcaklıkta yapıldı. Fakat iki düşük sıcaklıkta (280 K ve 263 K) OE büyümesi gözlenemediği için tatmin edici sonuçlar elde edilemedi. EPR spektrumu çözen ortamına bağlı değildir. Büyüme sinyalleri doyuma götürülmemelidir; bu koşulu sağlamak için EPR voltajının EPR frekansına oranı yani V_{et} (V)/ f (MHz) oranı tüm frekans aralığında 1/2 olacak şekilde seçildi.

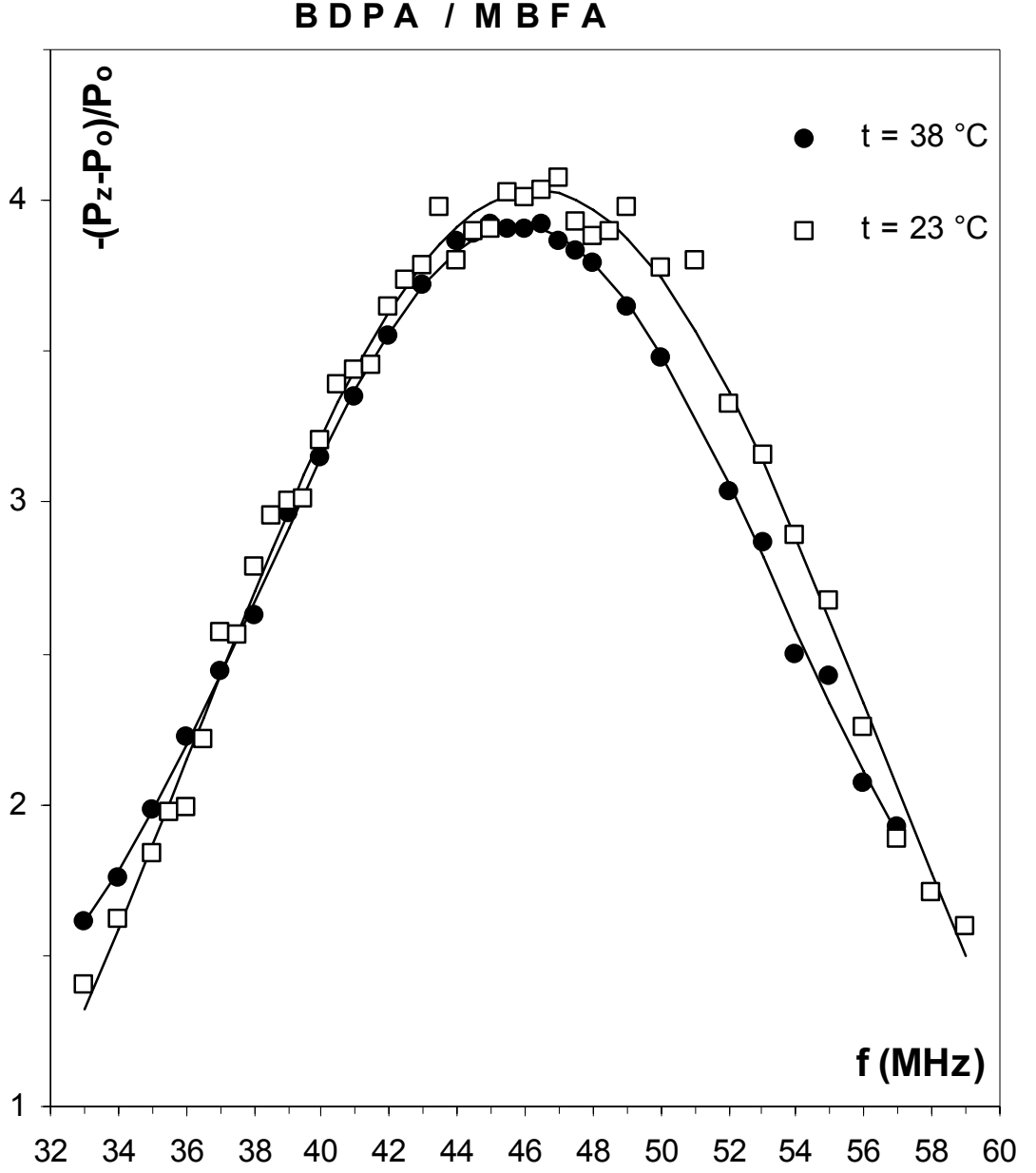
Sıcaklığa karşı BDPA serbest radikalinin EPR spektrumunun tepe noktalarının değişimi Şekil 4.5.'de gösterildi. Tüm örnekler için elde edilen deneysel noktalar lineer davranış gösterir. Şekil 4.5.'den alifatik fluorokarbonların (ITFH ve MBFA), aromatik fluorokarbonlar (HFB ve OFT)'dan daha yüksek tepe noktalarına sahip oldukları söylenebilir.

Çizelge 4.1. BDPA ile hazırlanan çözeltilerin farklı sıcaklıklarda Gaussiyen parametreleri elde edildi. $y = -[P_z - P_o]/P_o$, $x = f(\text{MHz})$, burada \bar{x} , EPR spektrumunun tepe noktasının frekansını, σ , standart sapmayı, y_o ve A , (4.1) ifadesindeki fit parametrelerini göstermektedir.

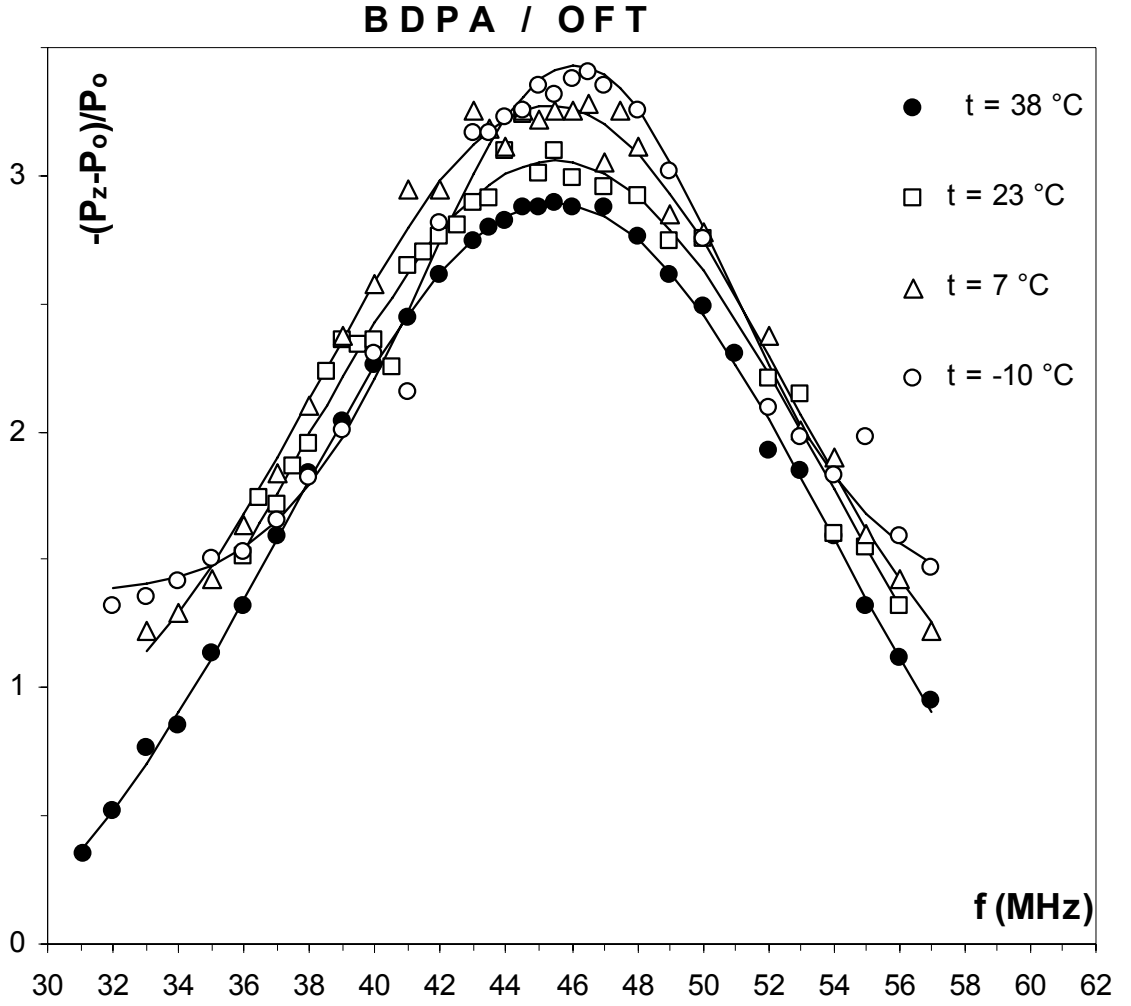
Örnek	T(K)	y_o	A	\bar{x} (MHz)	σ (MHz)
BDPA/ITFH	311	0.5370	3.856	45.959	8.507
	296	0.3453	4.506	45.886	8.606
	280	2.7797	2.593	44.973	4.992
	263	1.0979	4.689	46.181	7.295
BDPA/MBFA	311	0.8555	3.062	45.795	7.636
	296	-0.8320	4.862	46.328	10.439
BDPA/HFB	311	0.6086	2.833	45.886	6.521
	296	-0.2070	3.805	45.664	8.735
	290	0.7684	2.950	45.146	6.386
	280	0.5951	3.249	45.181	6.550
BDPA/OFT	311	-0.3722	3.263	45.506	8.391
	296	-0.0835	3.141	45.523	8.264
	280	0.5767	2.695	45.367	6.997
	263	1.3750	2.058	45.367	4.539



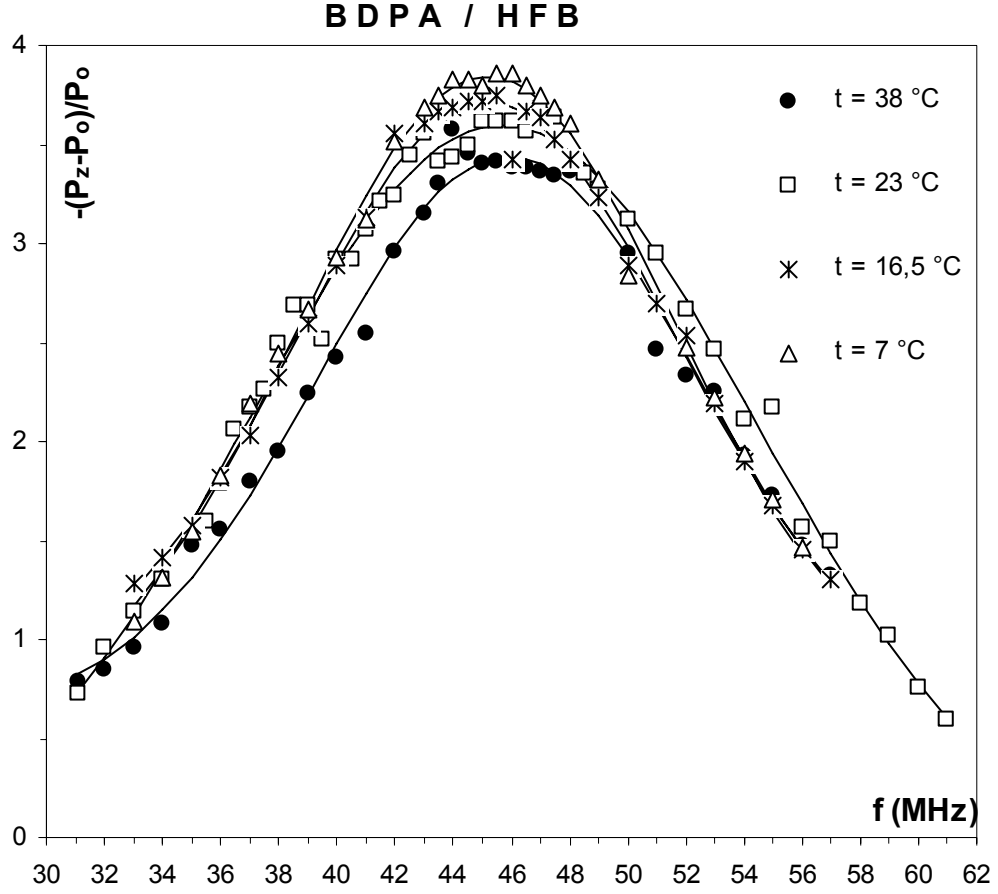
Şekil 4.1. Dört farklı sıcaklık için BDPA/ITFH örneğinin EPR spektrumu. Fit eğrileri yaklaşık olarak 45.5 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. $-(P_z - P_o)/P_o$ 'ın EPR frekansı f (MHz) ile değişimi $-10\text{ }^\circ\text{C}$, $7\text{ }^\circ\text{C}$, $23\text{ }^\circ\text{C}$ ve $38\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları için verilmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.991, 0.994 ve 0.999 olarak elde edilmiştir.



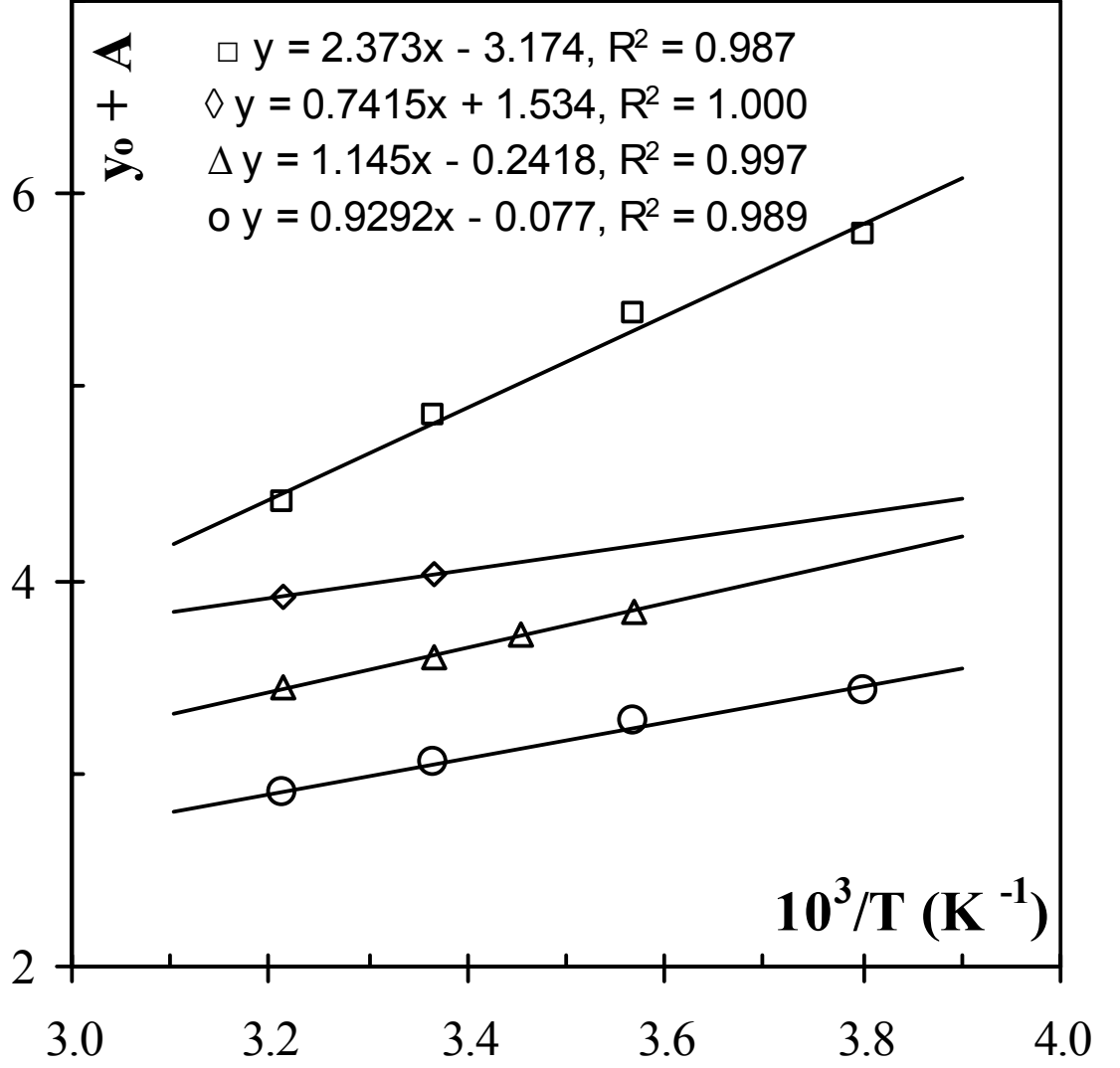
Şekil 4.2. İki farklı sıcaklık için BDPA/MBFA örneğinin EPR spektrumu. Fit eğrileri yaklaşık olarak 45.5 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. $-(P_z - P_0)/P_0$ 'ın EPR frekansı $f(\text{MHz})$ ile değişimi $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları için verilmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.990 ve 0.998 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Dört farklı sıcaklık için BDPA/OFT örneğinin EPR spektrumu. Fit eğrileri yaklaşık olarak 45.5 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. $-(P_z - P_0)/P_0$ 'ın EPR frekansı $f(\text{MHz})$ ile değişimi $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları için verilmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.980, 0.992, 0.971 ve 0.998 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Dört farklı sıcaklık için BDPA/HFB örneğinin EPR spektrumu. Fit eğrileri yaklaşık olarak 45.5 MHz tepe frekansına sahip tek bir Gauss davranışı göstermektedirler. $-(P_z - P_0)/P_0$ 'ın EPR frekansı f (MHz) ile değişimi 7 °C, 16.5 °C, 23 °C ve 38 °C sıcaklıkları için verilmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.995, 0.994, 0.992 ve 0.990 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.5. \circ BDPA/OFT, \triangle BDPA/HFB, \diamond BDPA/MBFA, \square BDPA/ITFH. R^2 değerleri doğrusal fit fonksiyonu ve deneysel noktalar arasındaki uyuma derecesini gösterir. Sıcaklığa karşı EPR spektrumunun tepe noktalarının değişimi gösterilmiştir. Alifatik fluorkarbonlar (TFH ve MBFA) aromatik fluorkarbonlardan (HFB ve OFT) daha yüksek tepe noktasına ($y_0 + A$) sahiptir.

4.1.2. GV Örnekleri

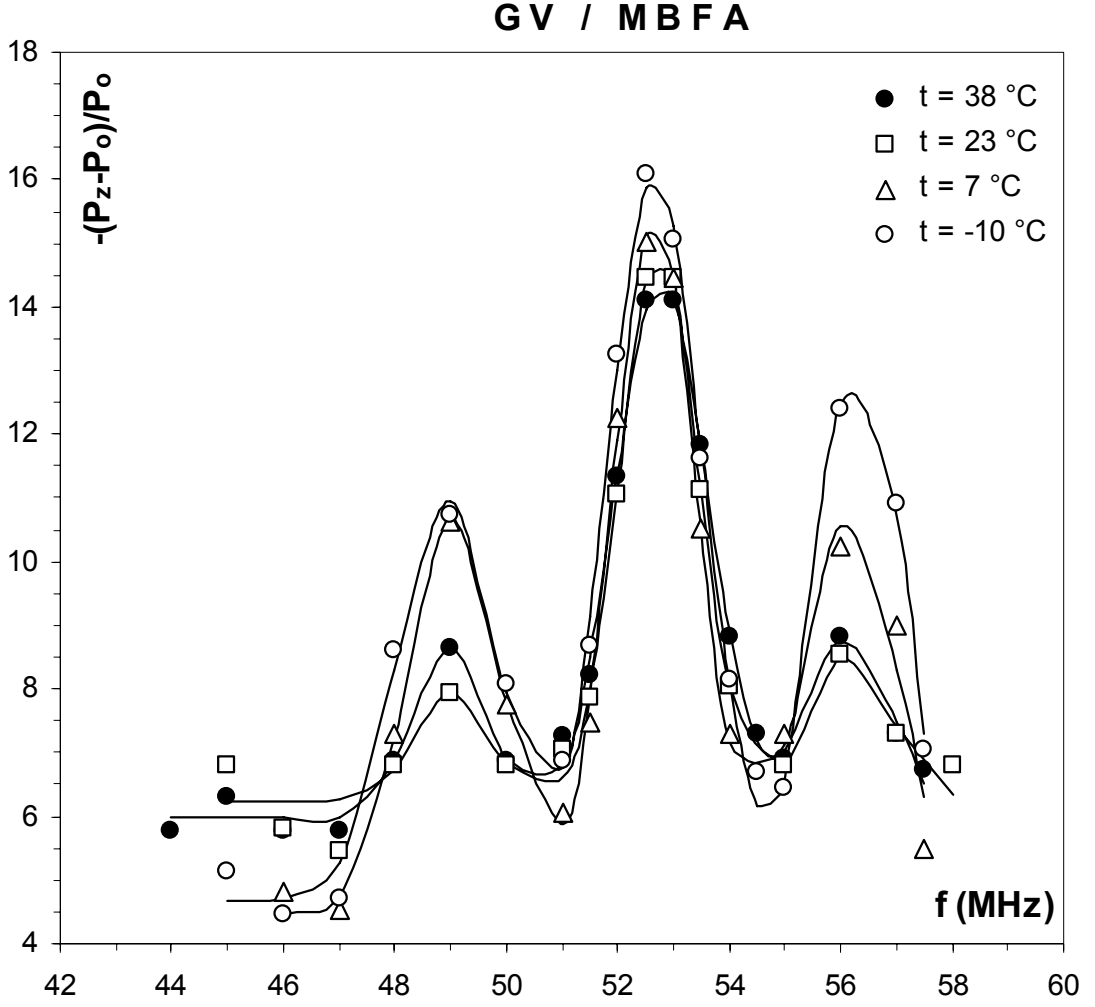
MBFA çözgen ortamında dört farklı sıcaklıkta GV serbest radikalının EPR spektrumu için en iyi fit fonksiyonu (4.2) ifadesindeki gibi üç Gaussiyen'in toplamı olarak elde edildi:

$$y = y_0 + A_1 \exp\left[-\frac{(x - \bar{x}_1)^2}{2\sigma_1^2}\right] + A_2 \exp\left[-\frac{(x - \bar{x}_2)^2}{2\sigma_2^2}\right] + A_3 \exp\left[-\frac{(x - \bar{x}_3)^2}{2\sigma_3^2}\right] \quad (4.2)$$

Burada $y = -[P_z - P_0]/P_0$, $x = f$ (MHz), \bar{x}_i , tepe noktalarına karşılık gelen MHz olarak EPR frekansları ve σ_i , MHz olarak standart sapmalardır. GV serbest radikalının MBFA çözgen ortamında farklı sıcaklıklarda elde edilen fit parametreleri Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir. Bu spektrumların tepe frekansları farklı sıcaklıklarda çok az bir değişim göstermektedir. Fit parametreleri kullanılarak çizilmiş eğriler ve deney noktaları Şekil 4.6.'da verilmiştir.

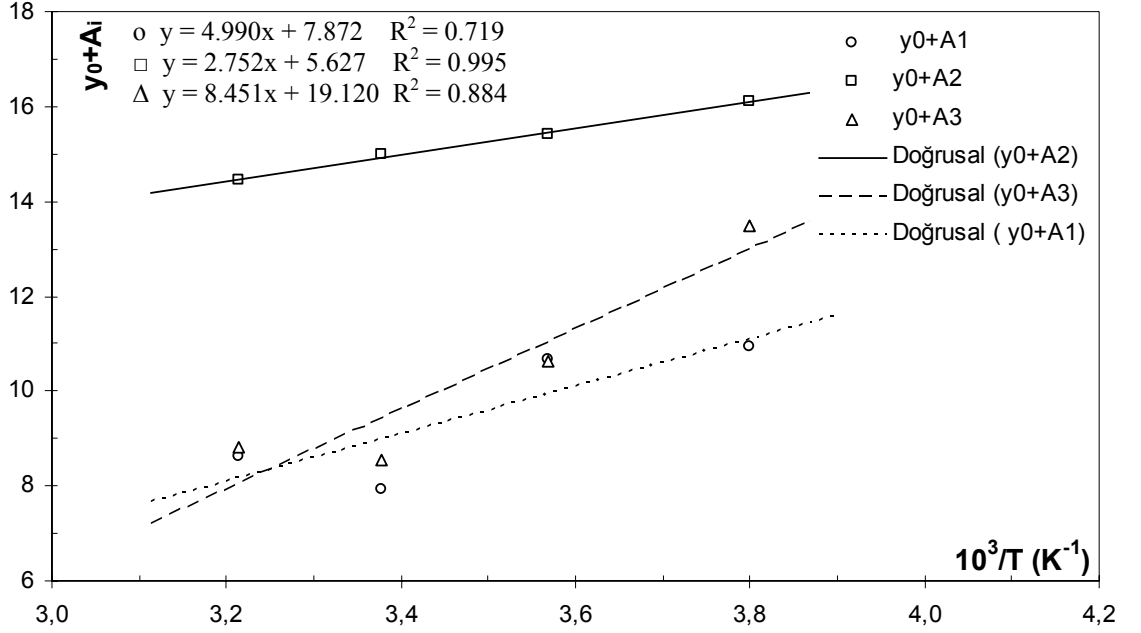
Çizelge 4.2. GV ile hazırlanan MBFA çözeltisinin farklı sıcaklıklarda Gaussiyen parametreleri elde edildi. $y = -[P_z - P_o]/P_o$, $x = f(\text{MHz})$, burada \bar{x}_i , EPR spektrumunun tepe noktalarının frekansları, σ_i , standart sapmalar, y_0 ve A_i değerleri, (4.2) ifadesindeki fit parametrelerini göstermektedir.

	t = 38 °C	t = 23 °C	t = 7 °C	t = -10 °C
y_0	5.9690	6.2475	4.4539	4.6811
A_1	2.673	1.682	6.208	6.266
A_2	8.480	8.734	10.948	11.419
A_3	2.860	2.295	6.183	8.801
$y_0 + A_1$	8.642	7.930	10.662	10.947
$y_0 + A_2$	14.449	14.982	15.402	16.100
$y_0 + A_3$	8.829	8.543	10.637	13.482
\bar{X}_1 (MHz)	49.006	49.036	49.060	48.951
\bar{X}_2 (MHz)	52.785	52.753	52.673	52.675
\bar{X}_3 (MHz)	56.163	56.175	56.151	56.361
σ_1 (MHz)	0.678	0.664	0.836	0.902
σ_2 (MHz)	0.827	0.696	0.764	0.846
σ_3 (MHz)	0.735	0.708	0.866	0.733



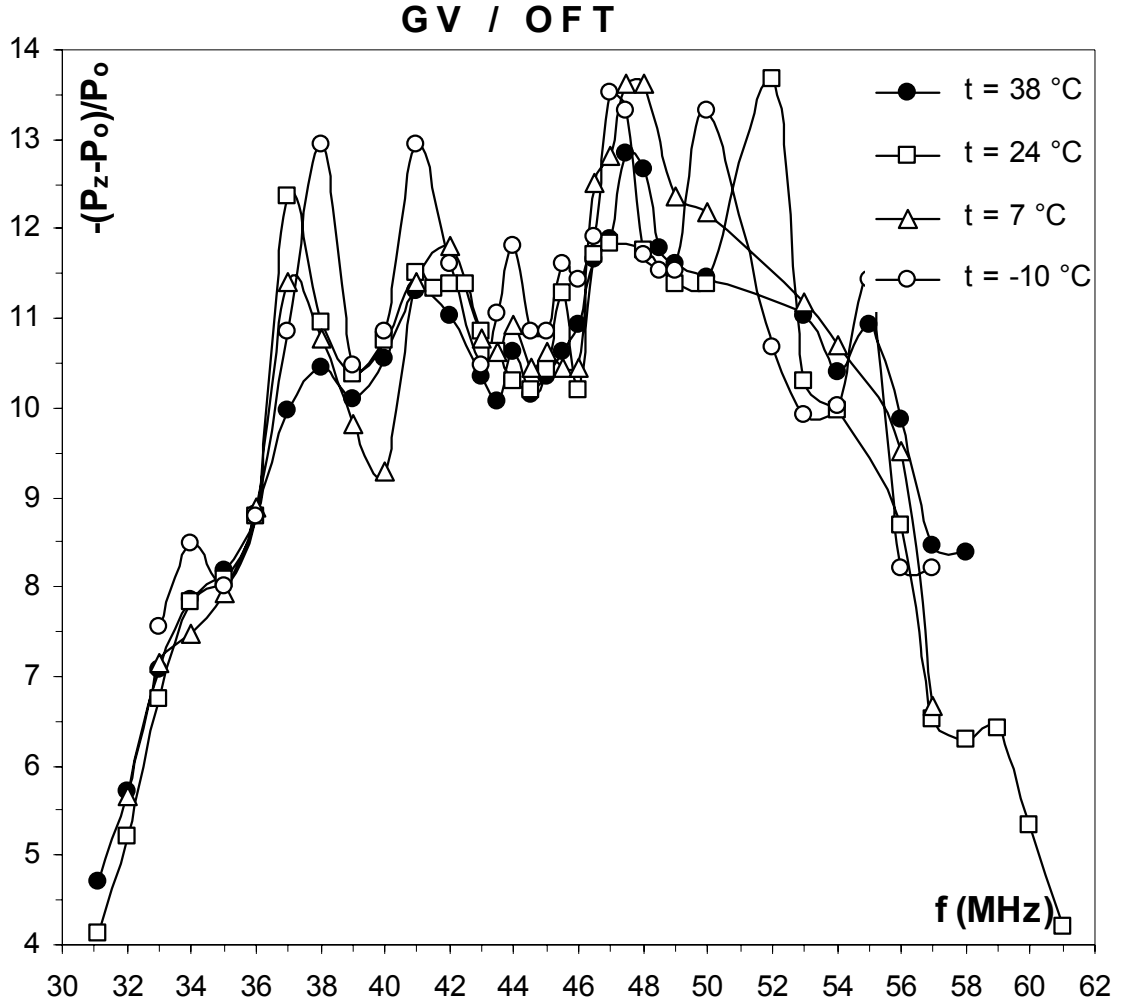
Şekil 4.6. Dört farklı sıcaklık için GV/MBFA örneğinin EPR spektrumu. GV serbest radikalinin kimyasal yapısı nedeniyle bu konsantrasyon değerinde $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerlerindeki dört farklı sıcaklık içinde EPR aşırı ince yapısı açık bir şekilde gözlenmiştir. Gauss fit fonksiyonu ile deneysel veriler arasındaki uyumun derecesini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0.992, 0.988, 0.987 ve 0.995 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.2.'de $y_0 + A_i$ parametreleri Gaussiyenlerin tepe noktalarına karşılık gelen $-(P_z - P_0)/P_0$ değerleridir.



Şekil 4.7. ○ $y_0 + A_1$, □ $y_0 + A_2$ ve △ $y_0 + A_3$. R^2 değerleri doğrusal fit fonksiyonu ve deneysel noktalar arasındaki uyuma derecesini gösterir. Sıcaklığa karşı GV/MBFA'nın EPR spektrumunun tepe noktalarının değişimi gösterilmiştir. $y_0 + A_2$ daha yüksek tepe noktalarına ve daha iyi uyuma değerlerine sahiptir.

Şekil 4.7.'de Sıcaklığa karşı GV serbest radikalının MBFA çözgen ortamında EPR spektrumunun tepe noktalarının değişimi gösterildi. Üç pik için de fit parametrelerinden elde edilen tepe değerlerinin sıcaklığa karşı değişimi lineer davranış gösterir. En iyi uyumayı ise en büyük tepe değerleri olan $y_0 + A_2$ gösterir.



Şekil 4.8. Dört farklı sıcaklık için GV/OFT örneğinin EPR spektrumu. GV serbest radikalinin kimyasal yapısı nedeniyle bu konsantrasyon değerinde $-10\text{ }^\circ\text{C}$, $7\text{ }^\circ\text{C}$, $23\text{ }^\circ\text{C}$ ve $38\text{ }^\circ\text{C}$ değerlerindeki dört farklı sıcaklık içinde EPR aşırı ince yapısı açık bir şekilde gözlenmiştir.

Şekil 4.8.'de görüldüğü gibi OFT için EPR spektrumu 31-61 MHz arasında elde edilmiştir. Elde edilen spektruma bir Gaussiyen fit edilemedi.

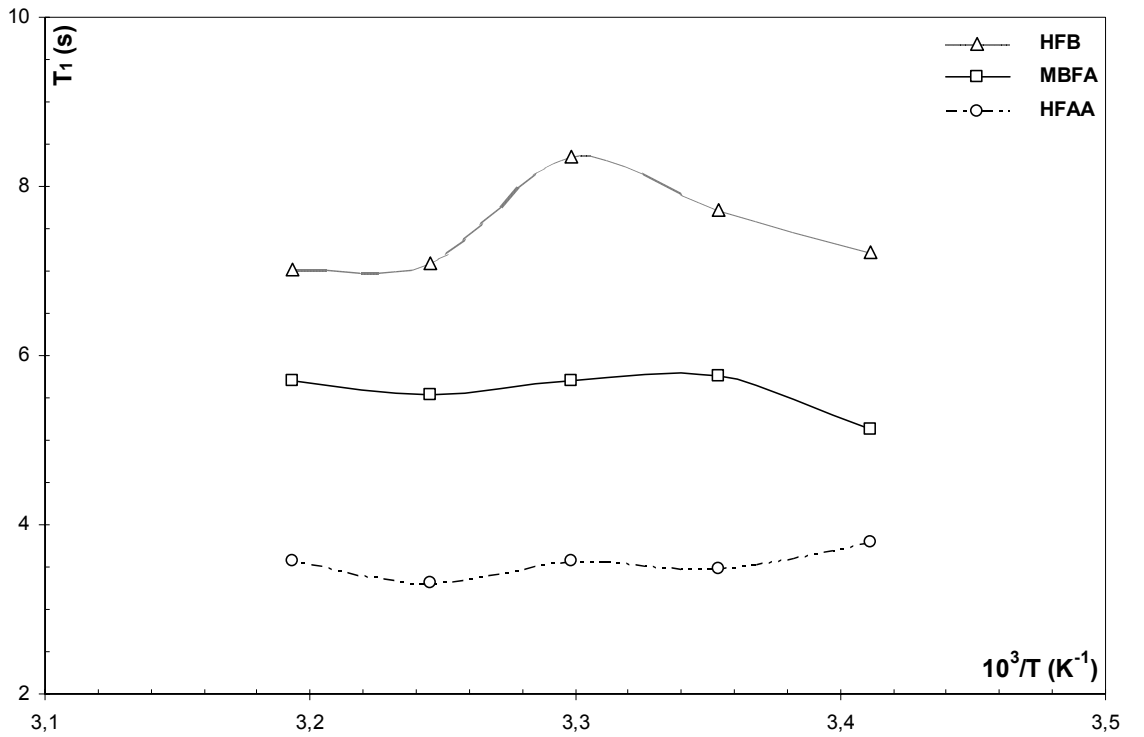
4.2. T_1 Durulma Zamanları

Varian 400 MHz NMR Spektrometresinde elde ettiğimiz sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanları terslendirme yeniden kurulma yöntemiyle elde edilip Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3.'deki değerlere ve Şekil 4.9.'a baktığımızda T_1 değerleri fazla bir değişim göstermemiştir. Çekirdek spinlerinin örgüye enerji aktarma hızı hemen hemen sabit kalmaktadır. Daha geniş bir sıcaklık aralığı için farklı T_1 durulma süreleri beklenebilir.

Çizelge 4.3. Örneklerin sıcaklığa karşı durulma zamanları.

			MBFA	HFB	HFAA
t (°C)	T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	T_1 (s)	T_1 (s)	T_1 (s)
20	293.15	3.4112	5.123	7.221	3.789
25	298.15	3.3540	5.760	7.719	3.478
30	303.15	3.2987	5.702	8.351	3.570
35	308.15	3.2452	5.532	7.098	3.309
40	313.15	3.1934	5.696	7.025	3.568



Şekil 4.9. Örneklerin sıcaklığa bağlı durulma zamanları.

4.3. UV Spektrumları

Daha önceki bir çalışmada substitüe edilmiş fluorobenzenler için K ile, işgal edilmiş en yüksek π ve işgal edilmemiş en alçak π^* yörüngelerinin $\tilde{\nu}$ dalga sayısı arasında bir bağıntı bulunmuştu (Müller-Warmuth ve Yalçiner 1971). K değerleri ile $\tilde{\nu}$ arasında bir ilişki vardır. Aynı zamanda K ile A_∞ değerleri arasında da bir ilişki vardır.

Şekil 4.10'da elde ettiğimiz doğruların denklemleri ve R^2 uyuşma değerleri örneklerin numara sırasıyla verilirse $A_\infty = -2917.9 + 0.0765\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.931$ (ITFH için), $A_\infty = -2905.3 + 0.0686\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.805$ (MBFA için), $A_\infty = 582.14 - 0.0143\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.954$ (OFT için), $A_\infty = 308.88 - 0.0066\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.822$ (HFB için) ve $A_\infty = 146.8 - 0.0045\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.978$ (HFAA için) elde edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak Çizelge 4.4. ve Şekil 4.10.'a baktığımızda BDPA serbest kökçesi için aromatik fluoro karbonlardan OFT ve HFB ve alifatik fluorokarbonlardan HFAA için artan $\tilde{\nu}$ dalga sayısı için A_∞ değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu elde ettiğimiz sonuçtan bu çözeltiler için skaler etkileşmenin artan $\tilde{\nu}$ dalga sayısı ile ters orantılı olduğunu yani azaldığını söyleyebiliriz. Yine Çizelge 4.4. ve Şekil 4.10.'a baktığımızda BDPA serbest kökçesi için alifatik fluorokarbonlardan ITFH ve MBFA için ise $\tilde{\nu}$ dalga sayısı ile A_∞ değerlerinin doğru orantılı olduğunu görmekteyiz. Yani artan $\tilde{\nu}$ dalga sayısına karşılık A_∞ değerlerinde artmakta olduğunu dolayısıyla skaler etkileşmenin de arttığını söyleyebiliriz.

Aynı şekilde Şekil 4.11'de elde ettiğimiz doğruların denklemleri ve R^2 uyuşma değerleri örneklerin numara sırasıyla verilirse $A_\infty = -10468.9 + 0.2802\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.973$ (ITFH için), $A_\infty = -7289.6 + 0.1727\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.913$ (MBFA için), $A_\infty = -896.52 + 0.0201\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.785$ (OFT için), ve $A_\infty = -1593.6 + 0.0344\tilde{\nu}$ ve $R^2 = 0.987$ (HFB için) elde edilmiştir.

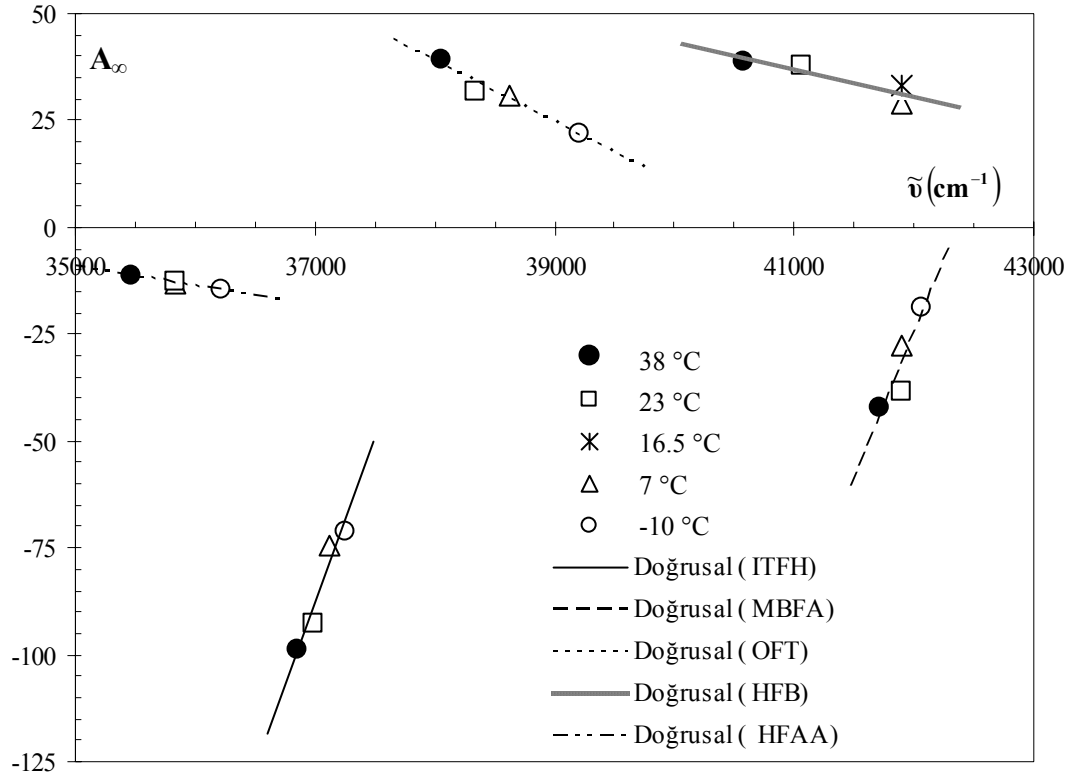
Bu sonuçlardan yola çıkarak Çizelge 4.5. ve Şekil 4.11.'e baktığımızda GV serbest kökçesi için aromatik fluorokarbonlar ve alifatik fluorokarbonlar için artan $\tilde{\nu}$ dalga sayısı için A_{∞} değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu elde ettiğimiz sonuçtan bu çözeltiler için skaler etkileşmenin artan $\tilde{\nu}$ dalga sayısı ile doğru orantılı olduğunu yani arttığını söyleyebiliriz.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile (Müller-Warmuth ve ark. 1971) ve (Yalçiner 1974)'de elde edilen sonuçları karşılaştırdığımızda BDPA serbest kökçesi için aromatik fluorokarbon çözeltilerindeki sonuçlarımızın (Müller-Warmuth ve ark. 1971)'deki monofluorobenzen çözeltileri için elde edilen korelasyon ile aynı olduğu görülmektedir. Ancak (Yalçiner 1974)'deki pentafluorobenzen çözeltileri için elde edilen korelasyon bu çalışmada elde edilen korelasyon ile terstir. GV serbest kökçesi için aromatik fluorokarbon çözeltileri için elde edilen korelasyon ise (Müller-Warmuth ve ark. 1971)'deki monofluorobenzen çözeltileri için elde edilen korelasyon ile terstir.

Çizelge 4.4. Örneklerin sıcaklıklara karşılık dalga sayısı ve A_{∞} değerleri (BDPA için).

Sıcaklık (°C)	1 ITFH		2 MBFA		3 OFT		4 HFB		5 HFAA	
	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *
-10	37247	-71.4	42059	-18.9	39210	21.9	-	-	36211	-14.7
7	37114	-74.6	41890	-27.9	38628	30.8	41890	28.8	35837	-13.3
16.5	-	-	-	-	-	-	41890	33.0	-	-
23	36982	-92.6	41890	-38.6	38344	31.9	41064	38.0	35837	-12.8
38	36851	-99.0	41722	-42.0	38063	39.4	40584	38.9	35471	-11.4

* A_{∞} değerleri (Peksöz 2005)'in çalışmasından alınmıştır.

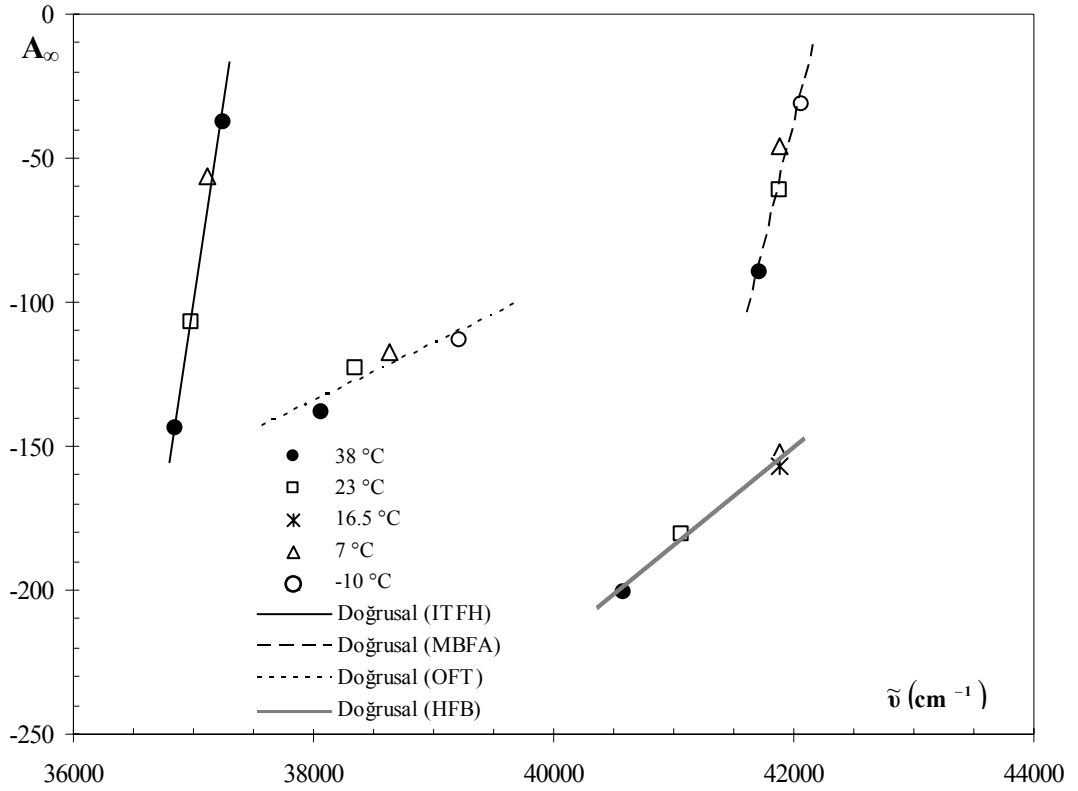


Şekil 4.10. Örneklerin A_{∞} değerlerine karşılık dalga sayısı grafiği (BDPA için).

Çizelge 4.5. Örneklerin sıcaklıklara karşılık dalga sayısı ve A_{∞} değerleri (GV için).

Sıcaklık (°C)	1 ITFH		2 MBFA		3 OFT		4 HFB		5 HFAA	
	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *	Dalga Sayısı $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	A_{∞} *
-10	37247	-37.4	42059	-31.3	39210	-113.3	-	-	36211	-
7	37114	-56.2	41890	-46.0	38628	-117.1	41890	-152.0	35837	-
16.5	-	-	-	-	-	-	41890	-157.2	-	-
23	36982	-107.0	41890	-61.0	38344	-123.2	41064	-180.5	35837	-
38	36851	-144.0	41722	-89.5	38063	-138.5	40584	-200.4	35471	-

* A_{∞} değerleri (Peksöz 2005)'in çalışmasından alınmıştır.



Şekil 4.11. Örneklerin A_{∞} değerlerine karşılık dalga sayısı grafiği (GV için).

KAYNAKLAR

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

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

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

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

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

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

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

ERDİK, E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler s(15-18).

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

GUIBERTEAU, T., D. GRUCKER, J. Magn. Reson. 124 (1997) 263-266.

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

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

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

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

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

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.

MURUGESAN, R., S. ENGLISH et al. *Magn. Reson. Med.* 48 (2002) 523-529.

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

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

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

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

PEKSÖZ, A. 2005. Serbest Kökçelerin Flüorlu Çözeltilerinde Dinamik Nükleer Polarizasyon.

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

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

SKOOG, D. A., HOLLER F. J. et al. *Principles Instrumental Analysis* p(330-332).

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

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

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

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

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

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

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

YALÇINER, A. 1974. Dynamische Kernpolarisation in Lösungen von freien Radikalen in substituierten Pentafluorbenzolen. Laboratorium Magnetische Resonanz, Fen Fakültesi Ankara.

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

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

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

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Aytaç YALÇINER'e sonsuz teşekkür ederim. Tezimin gelişmesindeki katkılarından dolayı Tez İzleme Komitesinin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Naim DEREBAŞI ve Sayın Doç. Dr. Cengizhan MURATHAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında her türlü desteğini esirgemeyen değerli kardeşim Öğr. Gör. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e deneysel çalışmalarımda bana destek olan Araş. Gör. Handan ENGİN'e tezimin yazımı esnasında çıkan sorunlarımı çözmemde yardımcı olan değerli kardeşim Araş. Gör. M. Cüneyt HACİİSMAİLOĞLU'na laboratuvar ve çalışma olanakları sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi ve Fizik Bölümü'ne, U. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunun desteklediği 2006/62 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 ailem, sevgili eşim Esra OVALIOĞLU ve biricik kızım Nehir OVALIOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

05. 03. 1973 yılında Balıkesir’de doğdu. İlköğretimini ve ortaöğretimini burada tamamladı. 1990’da Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans öğrenimine başlayıp 1995’de aynı bölümden mezun oldu. 1996’da Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini Temmuz 1998’de tamamladı Ocak 1999’da aynı anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. Kasım 1996’da Fizik Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı görevi sürdürmektedir.