

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

**MC-800 SIVI ASFALTINDAN ELDE EDİLEN ASFALTENİN KSİLEN
İZOMERLERİNDEKİ SÜSPANSİYONLARINDA DİNAMİK NÜKLEER
POLARİZASYON**

DUYGU AYDOĞDU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

BURSA 2006

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MC-800 SIVI ASFALTINDAN ELDE EDİLEN ASFALTENİN KSİLEN
İZOMERLERİNDEKİ SÜSPANSİYONLARINDA DİNAMİK NÜKLEER
POLARİZASYON

DUYGU AYDOĞDU

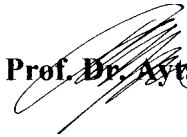
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 18.07.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. M. Akif CİMENOĞLU
(Danışman)



Prof. Dr. Aytaç YALÇINER



Yrd. Doç. Dr. Nevin ARIKAN



ÖZET

1,44 mT'lık bir sabit manyetik alanda ve üç farklı sıcaklıkta (15 °C, 25 °C ve 35 °C) ksilen izomerlerinde (o-, m-, p-) asfaltinin süspansiyonlarını incelemek için Overhauser Etkisi tipi Dinamik Nükleer Polarizasyon deneyleri gerçekleştirildi. Asfaltin MC-800 sıvı asfaltından elde edildi. Çözgen ortamdaki hidrojenin çekirdek spinleri ile asfaltin misellerindeki serbest elektron spinleri arasında moleküller arası spin-spin etkileşmeleri oluşur. Asfaltinin Elektron Paramanyetik Rezonans spektrumu elde edildi ve vakumda hazırlanan örneklerle doyma deneyleri uygulandı. Tüm ortamlar için, negatif sinyal büyümelerinden dolayı, dipol-dipol etkileşmesi baskındır. Tüm sıcaklıklarda; en büyük büyüme faktörü, en zayıf elektrik dipol momente sahip olan, p-ksilen çözgen ortamı için en küçüktür. Normalize alçak frekans durulma bileşenleri 25 °C için hesaplanmıştır ve çekirdek-elektron çiftlenme parametresinin bu bileşene göre davranışı literatürdeki diğer çalışmalar ile uyum içindedir.

ANAHTAR KELİMELER: Dinamik Nükleer Polarizasyon, çift rezonans, moleküller arası spin-spin etkileşmesi, asfaltin, ksilen izomerleri.

Dynamic Nuclear Polarization in Suspensions Consisting of Xylene Isomers and Asphaltene Extracted from MC-800 Liquid Asphalt

ABSTRACT

Overhauser effect type dynamic nuclear polarization experiments were performed to study suspensions of asphaltene in the xylene isomers (o-, m-, p-) at a low magnetic field of 1.44 mT and three different temperatures (15, 25 and 35 °C). The asphaltene was extracted from MC-800 liquid asphalt. Intermolecular spin-spin interactions occur between nuclear spins of hydrogen in the solvent medium and the free electron spins in the asphaltene micelles. The electron paramagnetic resonance spectrum of the asphaltene was obtained and the saturation experiments were applied to the samples prepared in vacuum. For all media, the dipole-dipole interaction is predominant due to the negative signal enhancements. In all temperatures, the ultimate enhancement is the smallest for the p-xylene solvent medium which has the lowest electrical dipole moment. The normalized low frequency relaxation components were calculated for 25 °C, and the behaviour of the nuclear-electron coupling parameter according to this component is in agreement with the other works in the literature.

KEYWORDS: Dynamic Nuclear Polarization, double resonance, intermolecular spin-spin interaction, asphaltene, xylene isomers.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	5
2.1. Manyetik Rezonans.....	5
2.2. Rezonans Koşulu ve Miknatıslanma.....	7
2.3. Çekirdek Durulması.....	11
2.3.1. Spin-Örgü Durulması.....	11
2.3.2. Spin-Spin Durulması.....	16
2.3.3. Sıvılarda Durulma Zamanları.....	17
2.4. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP).....	18
2.5. Sıvılarda DNP.....	20
2.5.1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme).....	22
2.5.2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi).....	27
2.5.3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler.....	30
2.5.4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi.....	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi.....	35
3.1.1. Çift Rezonans NMR sinyalinin (P_z) Çizdirilmesi.....	40
3.1.2. Saf NMR Sinyalinin (P_0) Çizdirilmesi.....	41
3.2. Asfalt ve Asfaltın.....	42
3.2.1. Asfalt ve Asfaltın Yapısı.....	42
3.2.2. Sıvı Petrol Asfaltları.....	47
3.2.3. Asfaltın Süspansiyonlarında DNP.....	47
3.3. Asfalttan Asfaltın Eldesi.....	48
3.4. Örneklerin Hazırlanması.....	51
3.5. Vakum Sistemi.....	52
3.6. Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi.....	54
3.7. NMR Duyarlılığı Hesabı.....	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	58
4.1. DNP Parametrelerinin Hesabı.....	58
4.2. ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (EPR Spektrumu).....	60

4.3. A_{∞} ve U_{∞} Parametrelerinin Elde Edilmesi.....	63
5. TARTIŞMA.....	85
5.1. EPR Spektrumu.....	85
5.2. Oda Sıcaklığında Çalışma.....	85
5.3. Sıcaklığa Bağımlılık.....	88
5.4. Oksijenin Etkisi.....	90
KAYNAKLAR.....	91
TEŞEKKÜR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	96

SİMGELER DİZİNİ

- γ : Jiromanyetik oran
I : Dönme impulsu vektörü, çekirdek spin açısal momentum vektörü
S : Elektron spin açısal momentum vektörü
I : Çekirdek spin açısal momentum kuantum sayısı
S : Elektron spin açısal momentum kuantum sayısı
h : Planck sabiti
H : Manyetik alan vektörü
k : +z yönü için birim vektör
 μ : Manyetik moment vektörü
E : Enerji
 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$: Belirli bir enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu
 ω : Açısal frekans
 m_l, m_s : Çekirdek ve elektron için izdüşüm kuantum sayıları
 ν : Frekans
 N_{m_l} : Spin sayısı
k : Boltzmann sabiti
T : Mutlak sıcaklık
M : Mıknatıslanma vektörü
 χ_0 : Manyetik durgun alınganlık (süseptibilite)
 $W_{\alpha\beta}$: α 'dan β 'ya geçiş olasılığı
 T_1 : Spin-örgü ya da boyuna durulma zamanı
 T_2 : Spin-spin ya da enine durulma zamanı
 τ_c : Korelasyon zamanı
 $G_j(\tau)$: Otokorelasyon fonksiyonu
 $J_j(\tau)$: Spektrum yoğunluk fonksiyonu
H : Etkileşme hamiltoniyeni
 w_i : Geçiş olasılıkları
 P_0, P_z : Çekirdek spinleri için sırasıyla ısıl denge ve dinamik polarizasyonlar
 Π_0, Π_z : Serbest elektronlar için sırasıyla ısıl denge ve dinamik polarizasyonlar
s : Doyma faktörü

- f : Kaçak faktörü
- ρ : Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi
- K : Skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre
- f_D, f_{Sk} : Dipolar ve skaler etkileşme için indirgenmiş normalize yoğunluk fonksiyonları
- η : Viskozite katsayısı
- V_{et} : ESR Bobininin uçları arasındaki gerilimin etkin değeri
- c : Konsantrasyon
- A : Büyüme faktörü $[(P_z - P_0)/P_0]$
- A_∞ : Sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü
- U_∞ : Sonsuz konsantrasyon için en büyük büyüme faktörü
- $2w'_1/c$: Konsantrasyona normalize alçak frekans durulma bileşeni

KISALTMALAR

- DNP : Dinamik Nükleer Polarizasyon
- ESR : Elektron Spin Rezonans
- EPR : Elektron Paramanyetik Rezonans
- NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
- RF : Radyo Frekans
- MD : Mikro Dalga
- OE : Overhauser Etkisi
- ENDOR : Elektron Nükleer Çift Rezonans
- NOE : Nükleer Overhauser Etkisi
- OHM : Overhauser Manyetometresi
- AA : Alternatif Akım
- DA : Doğru Akım

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sayfa No**

Şekil 2.1.	Bir topacın düşey eksen etrafında hareketi.....	5
Şekil 2.2.	Manyetik momentlerin (a) Dış alan yok iken gelişigüzel dağılımı, (b) Dış manyetik alan etkisi ile yönelmeleri.....	7
Şekil 2.3.	Manyetik momentin manyetik alan içinde hareketi.....	8
Şekil 2.4.	1/2 spinli çekirdekler için dış manyetik alanda Zeeman Enerji düzeyleri.....	9
Şekil 2.5.	Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma.....	15
Şekil 2.6.	İki spin sisteminde OE'nin açıklamasına ilişkin. (a) seviyelerin enerjileri, (b) ısı denge halinde seviyelerin nüfusları, (c) ω_S frekansında ESR'nin doygun hale getirilmesiyle n_1+n_2 , n_3+n_4 'e eşit olur, fakat w_0 durulma geçişi nedeniyle (I ve S spinleri arasında zamana bağlı bir değme çiftlenmesi olduğu varsayılıyor) n_1 ile n_4 arasındaki oran 1 ve 4 seviyeleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar	25
Şekil 2.7.	Spektrum yoğunluk fonksiyonu J' nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ' nun elektron spin rezonans frekansı ω ya da sıcaklığın tersi $1/T'$ ye bağlı davranışı.....	32
Şekil 3.1.	Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi.....	36
Şekil 3.2.	Örneğin konulduğu bobin sistemi.....	37
Şekil 3.3.	(a) Rezonans eğrisi, (b) Rezonans eğrisinin türevi.....	39
Şekil 3.4.	Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_z sinyali.....	41
Şekil 3.5.	Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_0 sinyali.....	41
Şekil 3.6.	Peptize olmuş asfalten misellerinin şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.7.	Bir araya gelmiş asfalten misellerinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.8.	Missisipi kaynaklı ham petrolde ESR absorpsiyonunun birinci türevi...46	
Şekil 3.9.	Benzende çözündürülen asfaltın petrol eterinde çökme işlemine tabi tutulması.....	49
Şekil 3.10.	24 saat sonraki durum.....	49

Şekil 3.11.	Süzme işlemine ilişkin.....	50
Şekil 3.12.	Kurutulmuş bir filtre kağıdı.....	50
Şekil 3.13.	Vakum sistemine bağlanmış 2 adet örnek tüpü.....	52
Şekil 3.14.	Vakum sistemi şeması.....	53
Şekil 3.15.	Vakum sisteminin resmi.....	53
Şekil 4.1.	Asfaltenin o-ksilen ($6,0 \text{ kg.m}^{-3}$) çözügen ortamındaki süspansiyonundan elde edilen ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörü (EPR spektrumu).....	62
Şekil 4.2.	35°C 'de asfaltenin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonunda $6,0 \text{ kg.m}^{-3}$ konsantrasyonlu örnek için, P_0 saf NMR sinyalleri.....	64
Şekil 4.3.	35°C 'de asfaltenin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonunda $6,0 \text{ kg.m}^{-3}$ konsantrasyonlu örnek için, P_z çift rezonans sinyalleri.....	64
Şekil 4.4.	15°C 'de asfaltenin o-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi.....	65
Şekil 4.5.	15°C 'de asfaltenin o-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi.....	66
Şekil 4.6.	15°C 'de asfaltenin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi.....	67
Şekil 4.7.	15°C 'de asfaltenin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi.....	68
Şekil 4.8.	15°C 'de asfaltenin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi.....	69
Şekil 4.9.	15°C 'de asfaltenin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi.....	70
Şekil 4.10.	25°C 'de asfaltenin o-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi.....	71
Şekil 4.11.	25°C 'de asfaltenin o-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi.....	72
Şekil 4.12.	25°C 'de asfaltenin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi.....	73
Şekil 4.13.	25°C 'de asfaltenin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi.....	74

Şekil 4.14.	25 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi.....	75
Şekil 4.15.	25 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.....	76
Şekil 4.16.	35 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi.....	77
Şekil 4.17.	35 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.....	78
Şekil 4.18.	35 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi.....	79
Şekil 4.19.	35 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.....	80
Şekil 4.20.	35 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi.....	81
Şekil 4.21.	35 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.....	82
Şekil 5.1.	Oda sıcaklığında (25 °C) toplam durulma hızının konsantrasyona bağlılığı.....	86
Şekil 5.2.	Normalize alçak frekans durulma bileşeni $2w_1'/c$ nin fonksiyonu olarak çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ' nun davranışı.....	87
Şekil 5.3.	Çalışılan sıcaklık aralığında, $-U_{\infty}$ değerlerinin çözügen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi.....	89
Şekil 5.4.	Vakum yapılmadan o-ksilen çözügeni ile hazırlanan 6.0 kg.m^{-3} konsantrasyonlu örneğin $-P_z/P_0$ oranının takibi.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1.	Spin açısıl momentuma sahip bazı çekirdeklerin spin ve Larmor Preseasyon Frekans değerleri.....	6
Çizelge 3.1.	Ksilen izomerlerinin bazı karakteristik özellikleri.....	56
Çizelge 3.2.	Ksilen izomerlerinin, çalışılan üç farklı sıcaklık için, Oswald viskozimetresi ile elde edilen viskozlukları.....	57
Çizelge 4.1.	Asfaltinin o-ksilen çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 15 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	65
Çizelge 4.2.	15 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	66
Çizelge 4.3.	Asfaltinin m-ksilen çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 15 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	67
Çizelge 4.4.	15°C 'de asfaltinin m-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	68
Çizelge 4.5.	Asfaltinin p-ksilen çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 15 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	69
Çizelge 4.6.	15 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	70
Çizelge 4.7.	Asfaltinin o-ksilen çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	71
Çizelge 4.8.	25 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	72
Çizelge 4.9.	Asfaltinin m-ksilen çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	73

Çizelge 4.10. 25 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	74
Çizelge 4.11. Asfaltinin p-ksilen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	75
Çizelge 4.12. 25 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	76
Çizelge 4.13. Asfaltinin o-ksilen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 35 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	77
Çizelge 4.14. 35 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	78
Çizelge 4.15. Asfaltinin m-ksilen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 35 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	79
Çizelge 4.16. 35 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	80
Çizelge 4.17. Asfaltinin p-ksilen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 35 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.....	81
Çizelge 4.18. 35 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.....	82
Çizelge 4.19. Asfaltin süspansiyonlarının oda sıcaklığında (25 °C) elde edilen DNP parametreleri.....	83
Çizelge 4.20. Asfaltin süspansiyonlarının 15 °C ve 35 °C sıcaklıkları için elde edilen DNP parametreleri.....	84

1. 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, kompleksleşmeye doğru eğilim de dahil olmak üzere moleküller arası etkileşmeler ve ince yapı çiftlenmesi, tüm gözlenen olayların kimyasal yapıya bağlılığı zayıf alan ölçümleriyle ve polarizasyonun frekans (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.

Son yıllarda zayıf manyetik alan çalışmaları ile DNP tekniği; biyolojik sıvılar, serbest radikal görüntüleme, oksimetri ve kömür süspansiyonlarında uygulanmaktadır (Sert ve ark. 2000, Grucker ve ark. 1995b, De Sousa ve ark. 1998, Planinšič ve ark. 1996, Clarkson ve ark. 1998). Özellikle Clarkson ve ark. (1998), sudaki protonlar ve

bazı farklı kömür türlerindeki serbest elektronlar arasında dipol-dipol ve skaler etkileşmelerin ayrı ayrı baskın olduklarını rapor etmişlerdir.

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

Petrol endüstrisinde, petrolün ve ürünlerinin işlenmesi ve taşınması sürecinde, organik tortulaşma önemli derecede sorun teşkil etmektedir. Bu durum için önemli faktör ise, asfalten topaklanmasıdır. Bu sıkıntıyı en aza indirmek amacı ile, asfaltenin yapısı ve özelliklerini tam anlamıyla ortaya çıkarmak ve onu iyi çözen, saf veya karışım şeklinde kaliteli çözümleri tespit etmek için birçok araştırma yapılmaktadır. Ayrıca, toluen ve ksilen asfalten için iyi çözümler olarak bilinmektedir (Branco ve ark. 2001, Jamaluddin ve ark. 1996).

Bu çalışmada kullanılan paramanyetik madde, bir ham petrol türevidir olan MC-800 sıvı petrol asfaltından elde edilen asfalttır. Gutowsky ve ark. (1958) tarafından ham petrol örnekleri üzerinde gerçekleştirilen ESR deneyleri, bu örneklerin kuvvetli sinyaller verdiklerini göstermiştir. Ölçülen spektroskopik yarılanma çarpanı (Landé faktörü) g 'nin değerinin $2,0030 \pm 0,0005$ olması paramanyetizmanın büyük ölçüde çiftlenmemiş elektronlardan ileri geldiğini göstermiştir. Rezonans, asfalten parçacıklarının (misel) yoğun aromatik yapısındaki tamamlanmamış karbon bağları nedeni ile meydana gelir. Yani, serbest (çiftlenmemiş) elektronlar tamamlanmamış karbon bağları üzerinde delokalize olmuşlardır. Asfalt örneklerinde elde edilen rezonans sinyal şekli örnekteki spin yoğunluğuna, H/C oranına, karbonlaşma sıcaklığına ve oksijenin varlığına oldukça duyarlıdır.

Farklı bölgelerden elde edilen asfalt ve asfalteni kullanarak zayıf alan çift rezonans spektrometrelerinde proton (^1H çekirdeği) DNP'si çalışmaları Poindexter (1959, 1965, 1972), Gülsün ve Yalçiner (1981), Gülsün (1981), Yalçiner (1981), Yalçiner ve ark. (1996), Çimenoglu (2001) ve daha birkaç araştırmacı tarafından yapılmıştır.

Asfalt süspansiyonlarında DNP, ilk olarak Poindexter (1959) tarafından 1,86 mT'lık sabit manyetik alanda, ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarda gerçekleştirilmiş ve asfalt süspansiyonlarının DNP çalışmaları için uygun olduğu, proton durulma hızlarının konsantrasyona çizgisel bağlı olduğu ve dipolar çekirdek-elektron etkileşmesinin baskın olduğu belirtilmiştir. Poindexter (1965,1972)'ın ilgili diğer çalışmaları Amerikan kaynaklı asfalt ve asfaltlenler ile 7,5 ve 7,4 mT'lık sabit manyetik alanda gerçekleştirilmiştir. Çözen ortam olarak alkil benzen serileri ile başka aromatik ve karışık ortamlar kullanılmıştır. Sinyal büyümelerinin zayıf etkili çözenlerde azaldığı ve etkileşmelerde dipolar kısmın baskın olduğu ifade edilmiştir.

Gülsün ve Yalçiner (1980), Türkiye'nin Raman bölgesi ham petrolü kaynaklı MC-0 ve MC-4 sıvı petrol asfaltlarından çıkarılan asfaltlenlerin süspansiyonlarında DNP çalışmalarını 1,53 mT'lık manyetik alanda gerçekleştirdiler. Çözen ortam olarak; benzen, toluen, ksilen, piridin, klorobenzen ve nitrobenzen kullanmışlardır. Doyma deneylerini 45 MHz'lik tek bir frekansta gerçekleştirmişlerdir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresinin konsantrasyona normalize alçak frekans durulma bileşenine bağlılığı için bir bağıntı elde etmişlerdir. Buna göre; alçak frekans durulma bileşeni arttıkça, çekirdek-elektron çiftlenme parametresi azalmaktadır.

Yalçiner ve ark. (1996)'nın çalışmasında Libya kaynaklı 60 ve 183 penetrasyon dereceli iki asfalt çimentosundan elde edilen asfaltlenler kullanılmıştır. Çözen ortam olarak; klorobenzen, toluen, nitrobenzen, piridin, tetralin ve kinolin kullanılmıştır. Yine bu çalışmada, çekirdek-elektron çiftlenme parametresinin konsantrasyona normalize alçak frekans durulma bileşenine bağlılığı için bir bağıntı elde edilmiştir. Klorobenzenin asfaltleni tercihli olarak çözme eğiliminde olduğu belirtilmiş, geçici kompleksleşme eğilimlerinin kimyasal olarak aktif bölgelere sahip çözenlerde beklendiği ifade edilmiştir.

Çimenoglu (2001)'nin çalışmasında, Libya kaynaklı MC-30 sıvı petrol asfaltından elde edilen asfaltın süspansiyonlarında, 1,44 mT'lık manyetik alanda, DNP deneyleri gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonlar 10 adet saf ve 6 adet karışık çözen ortamında hazırlanmıştır. Saf çözen ortamlar benzen, toluen, mesitilen, etilbenzen, tetralin, nitrobenzen, klorobenzen, piridin, kinolin ve tiyofendir. Karışık ortamlar için protonuz karbonditetraklorür ve karbondisülfür ayrı ayrı toluen, benzen ve piridin ile belli oranda karıştırılmıştır. Tüm süspansiyonlar için dipolar etkileşmenin baskın olduğu belirtilmiş, karbondisülfürün asfaltın için daha etkin bir çözen olduğu vurgulanmıştır. Yine bu çalışmada, çekirdek-elektron çiftlenme parametresinin normalize alçak frekans durulma bileşenine bağılılığı incelenmiş ve diğer çalışmalarla karşılaştırma yapılmıştır.

Bu çalışmanın amacı, Kırıkkale Tüpraş Petrol Rafinerisi'nden sağlanan, %50 Raman + %50 Heavy İran ham petrolü (karışık) kaynaklı, MC-800 sıvı petrol asfaltından elde edilen asfaltın ksilen izomerlerindeki (o-, m-, p-) süspansiyonlarında çözen proton spinlerinin asfaltındaki çiftlenmemiş elektron spinleri ile zayıf manyetik alanda etkileşmelerini DNP açısından incelemektir.

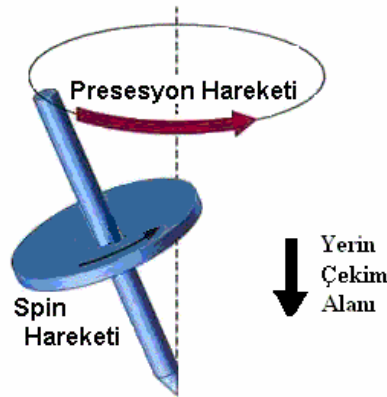
2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. 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 presesyon frekansı (Larmor) ile uyum içinde olan dış etkenin radyo frekans (RF) ya da mikro dalga (MD) frekansındır.

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 (presesyon) sürdürmeye çalışırsa, bir dış manyetik alan içine yerleşmiş spin açısal momentumuna sahip çekirdek de dış alan etrafında presesyon hareketi yapacaktır. Bu harekete Larmor presesyon hareketi denir.



Şekil 2.1 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 2.1. Spin açısai momentuma sahip bazı çekirdeklerin spin ve Larmor Presesyon Frekans değerleri.

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'lık 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, kimyasal tepkime ile yapay olarak da elde edilebilmektedir.

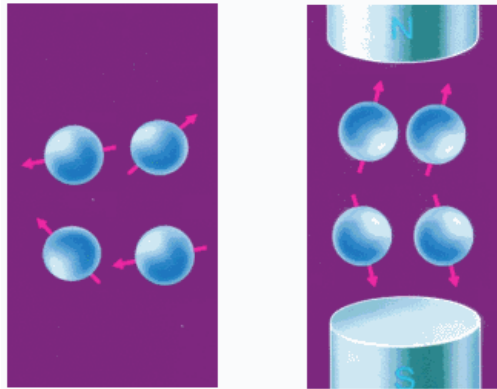
Hem çiftlenmemiş elektron hem de sıfırdan farklı çekirdek spini içeren çekirdeklerden oluşan bir manyetik sistemde yalnızca RF tekniği kullanıldığında NMR ve yalnızca MD tekniği kullanıldığında EPR gözlenecektir. Bu sisteme, NMR ve EPR teknikleri ayrı ayrı uygulanmak yerine, her iki teknik birden uygulanarak 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 1991). 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.

2.2. Rezonans Koşulu ve Miknatıslanma

Çekirdek manyetik momentleri gelişigüzel bir yönelme içindedirler (Şekil 2.2a). Ancak, bir dış manyetik alan içine konuldukları zaman manyetik momentler, manyetik alan çizgileri boyunca yönelme kazanırlar (Şekil 2.2b).



Şekil 2.2. 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;

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

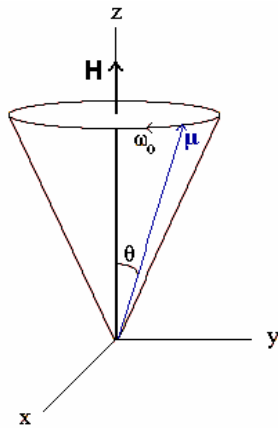
yazılabilir. Kuantum mekaniğine göre spin durumları kuantumludur ve dönme impulsunun büyüklüğü için şu eşitlik geçerlidir:

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

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

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

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_z H_0 \quad (2.3)$$



Şekil 2.3. Manyetik momentin manyetik alan içinde hareketi.

Manyetik momentin sabit alan doğrultusundaki bileşeni ise

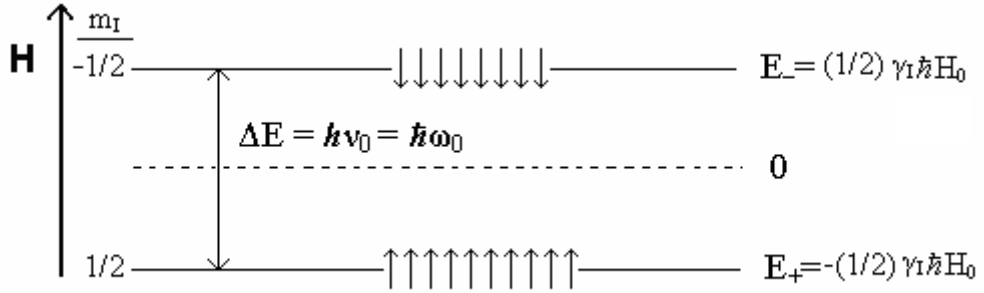
$$\mu_z = \mu \cos\theta = \gamma_I I \cos\theta = \gamma_I m_I \hbar \quad (2.4)$$

dır. Burada θ , $\boldsymbol{\mu}$ ile \mathbf{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 , mümkün $2I+1$ değer alabilir ($m_I = -I, -I+1, \dots, I$). Bu durumda manyetik yönelme enerjileri için de (2.3) eşitliği kullanılarak,

$$E = -\gamma_I m_I \hbar H_0 \quad (2.5)$$

elde edilir.

Spini 1/2 olan bir çekirdek için, m_I 'nin alabileceği değerler $\pm 1/2$ 'dir. Dolayısıyla Şekil 2.4'de gösterilen mümkün iki Zeeman enerji düzeyi olacaktır.



Şekil 2.4 1/2 spinli çekirdekler için dış manyetik alanda Zeeman enerji düzeyleri.

Zeeman enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı;

$$\Delta E = \gamma_I \hbar H_0 \quad (2.6)$$

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

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

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

$$\Delta E = \hbar\omega_0 \quad (2.7)$$

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

$$\omega_0 = \gamma_I H_0 \quad (2.8)$$

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, spini $1/2$ olan çekirdeklerde olduğu gibi, iki enerji düzeyi söz konusu olacaktır. (2.8) eşitliği, çekirdeğe ait olan γ_I jromanyetik oranı yerine, elektrona ait γ_S jromanyetik oranı konularak rezonans koşulu elde edilir. Ancak hatırlanmalıdır ki, $\gamma_S < 0$ 'dır.

Bu iki enerji düzeyindeki spin sayıları Boltzmann dağılımına uyar. Buna göre, alt düzeydeki spinlerin sayısı üst düzeydeki spinlerin sayısından fazladır.

$$N_{m_1} \propto \exp(-E_{m_1} / kT) \quad (2.9)$$

yazılabilir. Çekirdek manyetik momentleri içeren makroskopik bir örnekte, belirli bir T mutlak sıcaklığı için ve k Boltzmann sabiti olmak üzere enerji seviyelerindeki spin nüfusları bu dağılıma göre oluşacaktır.

Boltzmann dağılımının varlığı bir “çekirdek paramanyetizması” ile eş anlamlıdır. Isıl dengede, manyetik alan içinde bulunan spinler topluluğunun, alt enerji düzeyinin nüfusunun daha fazla olması nedeni ile bir makroskopik mıknatıslanma söz konusudur. Birim hacim için mıknatıslanma \mathbf{M} ile gösterilirse, $\mathbf{M}=\Sigma\boldsymbol{\mu}$ yazılabilir. +z yönünde sabit bir manyetik alana konulan bir örneğin makroskopik mıknatıslanmasının z bileşeni zamanla M_0 gibi sabit bir ısıl denge değerine ulaşır. Makroskopik mıknatıslanma, manyetik alan ile doğru orantılı olduğundan, $M_0 = \chi_0 H_0$ yazılabilir. Burada χ_0 manyetik durgun alınganlık (süseptibilite) adını alır. χ_0 aşağıdaki ifade ile verilebilir:

$$\chi_0 = \frac{N\gamma_I^2 \hbar^2}{3kT} I(I+1) \quad (2.10)$$

Burada N, çekirdek spin yoğunludur. “Curie Bağıntısı” adını alan bu ifade belirli bir çekirdek spini için, sıcaklıkla alınganlığın ters orantılı olduğunu belirtir. Dolayısıyla, belirli alan değerleri için M_0 'ın sıcaklık arttıkça daha küçük değerde kalacağı söylenebilir.

2.3. Çekirdek Durulması

2.3.1. Spin-Örgü Durulması

Sabit manyetik alan içerisinde bulunan, ısısal olarak yalıtık, N tane 1/2 çekirdek spini içeren bir makroskopik sistemde, E_+ enerjisine sahip N_α tane spin ve E_- enerjisine sahip N_β tane spin bulunsun (Şekil 2.4). Burada α alt enerji seviyesi, β üst enerji seviyesini temsil etmektedir. Spinlerin toplam sayısı N değişmeyecek şekilde, sisteme RF alanı uygulanması ile oluşacak geçişler sonucunda N_α ve N_β sayıları değişmeye zorlanacaktır. $W_{\alpha\beta}$, α düzeyindeki bir spinin birim zamanda β düzeyine geçme olasılığı, $W_{\beta\alpha}$ ise β düzeyindeki bir spinin birim zamanda α düzeyine geçme olasılığı olsun. Bu durumda N_α 'nın değişimi için,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (2.11)$$

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

$$N_\alpha = \frac{1}{2}(N + n), \quad N_\beta = \frac{1}{2}(N - n) \quad (2.12)$$

olur. (2.12) denklemini (2.11)'de yerine yazılırsa,

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (2.13)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadenin çözümü,

$$n = n(0)\exp(-2Wt) \quad (2.14)$$

dir. Burada $n(0)$, nüfus farkı 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 enerjisini çıkarılması ile elde edilir;

$$\frac{dE}{dt} = N_\alpha W\hbar\omega - N_\beta W\hbar\omega = \hbar\omega Wn \quad (2.15)$$

Denklem (2.15)'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 mutlak sıcaklığına karşılık gelinceye kadar devam eder.

Isıl dengede Boltzmann dağılımına göre;

$$\frac{N_\beta^0}{N_\alpha^0} = \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.16)$$

ifadesi söz konusudur.

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

$$\frac{N_\beta^0}{N_\alpha^0} = \frac{W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha}} \quad (2.17)$$

olur. (2.11) ve (2.12) den yararlanarak dn/dt için;

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}) - n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \quad (2.18)$$

bulunur. Buradan,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$n_0 = N \left(\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} \right), \quad \frac{1}{T_1} = W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta} \quad (2.20)$$

dır. Denklem (2.19)'un çözümü,

$$n = n_0 + A \exp(-t/T_1) \quad (2.21)$$

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

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

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.22)$$

denklemini ile verilir.

Kararlı halde ($dn/dt=0$),

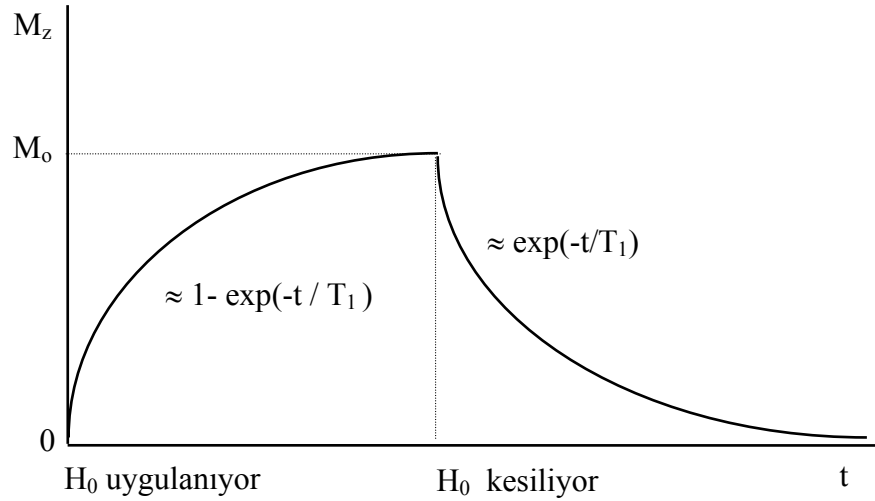
$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (2.23)$$

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

Örneğe +z yönünde bir sabit manyetik alan uygulanması ile kazandığı M_z mıknatıslanması (+z yönündedir) zamana bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir:

$$M_z = M_0 \{1 - \exp(-t/T_1)\} \quad (2.24)$$

Burada M_0 ısıl denge durumundaki mıknatıslanmadır. (2.24) ifadesinden T_1 durulma zamanının, M_z 'nin $(1-1/e)M_0$ değerine yükselmesi veya $(1/e)M_0$ değerine alçalması için geçen zaman olduğu tanımı da yapılabilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma.

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

2.3.2. Spin-Spin Durulması

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

Her çekirdeğin küçük bir manyetik dipolü bulunduğundan, her çekirdek çifti arasında manyetik dipol-dipol etkileşmesi var olacaktır. Klasik görüş açısından; bir çekirdek kendisini sadece uygulanan H_0 sabit alanı içinde değil, ayrıca komşu çekirdek mıknatısları tarafından oluşturulan küçük bir H_{yerel} alanı içinde bulacaktır. Bu yerel alanın yönü, komşu çekirdeklerin örgü içerisindeki bağlı yerlerine ve onların m_l manyetik kuantum sayısına bağlı olarak, çekirdekten çekirdeğe değişecektir. Eğer, en yakın komşunun uzaklığı r ise tipik bir çekirdeğin sabit alana ya eklenen ya da çıkarılan bir yerel manyetik alanı, $H_{\text{yerel}} \approx \mu/r^3$ mertebesinde dir. Böylece alan, r 'nin küpü ile ters orantılı davranır. Bu nedenle, en yakın komşular yerel manyetik alana katkıda bulunabilirler. Bu durumda, çekirdeklerin gördüğü toplam manyetik alan her çekirdek için aynı olmayacak ve aralarındaki etkileşmenin zayıf kabul edildiği spinler için öngörülen (2.8) eşitliğindeki rezonans koşulu bozulacaktır. Enerji düzeyleri $\gamma_1 \hbar H_{\text{yerel}}$ mertebesindeki bir değerle genişleyecektir. Eğer sabit ω_0 frekanslı RF alanı ve buna dik sabit manyetik varsa, rezonans H_{yerel} ile ilişkili olarak dağılıma uğrayacaktır. Aynı şekilde Larmor presesyon frekansında da bir dağılım meydana gelecektir:

$$\delta\omega_0 \approx \gamma_1 H_{\text{yerel}} \quad (2.25)$$

Eğer iki spin $\delta\omega_0$ kadar fark eden presesyon frekanslarına sahip iseler ve $t=0$ anında aynı fazda presesyon yapıyorlarsa $\approx 1/\delta\omega_0$ kadar bir sürede fazları değişecektir. Sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşeninde bir azalma olacaktır. İşte T_2 , bu azalmanın karakteristik zamanıdır. Spinler arası etkileşmelerden kaynaklandığı için “spin-spin durulma zamanı” ya da yukarıda bahsedilen, sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşeninin sönümünden dolayı “enine durulma zamanı” adını alır. Burada $T_2 \approx 1/\delta\omega_0$ dır.

Yukarıda anlatılan mekanizma, çizgi genişliğinin tek sebebi olmamakla beraber yeni tanımlanan T_2 zamanı, çizgi genişliğinin bir ölçüsü olarak alınabilir ve belirsizlik bağıntısına göre bir durumun enerjisindeki belirsizlik ömrün kısalmasıyla büyür, yani; yarı çizgi genişliği \approx enerji 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, genellikle 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 çevreleri ile komşu olacaklardır. Böyle çekirdekler genel olarak farklı manyetik alanların etkisinde kalacaklar ve fazdan ayrılacaklardır. Bu tesir, moleküllerin bir diğerine göre yavaş hareket ettiği viskoz sıvılarda önemlidir.

2.3.3. Sıvılarda Durulma Zamanları

Spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanları birbirinden 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 durulma da, spinlere etkiyen manyetik ya da elektrik alanlardan doğar. Bu yerel alanlar ise maddenin her fazında mevcut rasgele ısı hareketleri nedeniyle ortaya çıkar. Örneğin bir çekirdek spinini, yanından geçen diğer bir çekirdek spininden, çiftlenmemiş 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. 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 spin-örgü durulması gerçekleşemez ve T_1 yine uzundur. O halde spin-örgü durulması gerçekleşmesi için sistemin sıcaklığını düşürmek ya da moleküllerin serbestlik derecesini azaltmak, yani saf molekülli sıvıya daha büyük moleküller katmak gerekir.

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

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

2.4. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)

Birbiriyle zayıf etkileşen I ve S gibi iki tip spinden oluşan bir sistem, $\mathbf{H}=\mathbf{H}_0\mathbf{k}$ sabit dış manyetik alanına konulduğunda, spin tiplerinden birinin manyetik rezonans spektrumu, diğer tip spinin rezonansı da aynı anda uyarılınca değişir. Örneğin, sistemde n tane çekirdek spini (I, γ_I), N tane de çiftlenmemiş elektron spini (S, γ_S) bulunsun. Eğer S'nin Zeeman düzeyleri ν_S frekanslı bir RF alanı uygulanarak doyuma götürülürse, I'nın enerji düzeylerinin polarizasyonu değişecektir. Başka bir deyişle, bir maddenin etkileştiği paramanyetik maddeye ESR uygulanırken aynı anda NMR gözlemi yapılırsa,

NMR sinyali değişecektir. Buna ‘‘Dinamik Nüklear Polarizasyon (DNP)’’ adı verilir. DNP, I ve S spinlerinin her ikisini de içine alan durulma mekanizmalarından doğar. Çekirdek ve elektron spinleri arasında öyle birçok 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):

‘‘Nüklear rezonans deneylerinde genellikle oldukça k uk olan sinyal şiddeti nüklear polarizasyonun derecesiyle orantılıdır. Eğer elektron rezonansı da aynı anda satire edilmiş ise böyle nüklear rezonansların şiddeti birkaç kat arttırılabilir.’’

Yalçıner (1970)’in bildirdiğine göre bu etki, 1955’te Abragam ve Solomon tarafından da kullanıldı ve daha sonra protonlarda, fluorda ve başka çekirdeklerde, özellikle Müller-Warmuth, Poindexter, Richards, Yalçıner 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,  rneğin S spinlerini uyararak, oluşturulan yönelme değişimi aynı anda I spinlerinde de yönelme değişimi oluşturacaktır. Başlangıçta, yani ısıl denge durumunda, S ve I spinlerinin her ikisinde de üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine ve alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçen spin sayıları eşittir.

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

uygulanarak S spinlerinin neden olduğu elektron rezonansında doyma durumu elde edilsin. Bu durumda S spinlerinin sözü edilen enerji düzeylerindeki sayıları değişmiştir. Üst enerji düzeyindeki spin sayısı, alt enerji düzeyindeki spin sayısına eşit bir duruma gelmiştir. O halde kararlı denge durumunda, üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçiş daha fazla olacaktır. Böylece S spinlerindeki durumun tersine I spinlerinde alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçiş daha fazla olacaktır (Apaydın 1991).

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

2.5. Sıvılarda DNP

DNP' nin olabilmesi için gerek şart; örgünün, spin sistemi ile $\hbar (\omega_S \pm \omega_I)$ enerji kuantumlarını alıp verme yeteneğidir. Metallerle ilgili çalışmalarda gerekli serbestlik derecesi iletim elektronlarının ötelenme enerjileri ile sağlanmıştır.

Paramanyetik çözeltiler ve süspansiyonlarda DNP, iyi bilinen bir tekniktir. DNP, çekirdek ve serbest elektron spinlerini (I ve S) içeren moleküllerin hareketine sıkıca bağlıdır ve polarizasyon transferi OE tarafından yönetilir. Çiftlenmemiş elektronlar taşıyan serbest radikaller DNP araştırmaları için uygun sistemlerdir. Buna karşılık, paramanyetik geçiş metali iyonları daha az uygundur. Çünkü, onların elektronik Zeeman enerji seviyelerini doyuma götürmek daha zordur ve ayrıca bu iyonları elde etmek için kullanılan polar çözenler, MD bölgesindeki kayıplardan ötürü güçlülere 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 detaylı 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 etkileşmeler ve ince yapı çiftlenmesi, tüm gözlenen olayların kimyasal yapıya bağlılığı zayıf alan ölçümleriyle ve polarizasyonun frekans ve sıcaklık bağlılığı çalışmaları ile elde edilebilmektedir. Gözlenen dinamik çekirdek-elektron etkileşmeleri ve onların moleküler özellikler ile 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 (Sert ve ark. 2000, Grucker ve ark. 1995a,b , De Sousa ve ark. 1998, Planinšič ve ark. 1996, Clarkson ve ark 1998). Özellikle Clarkson ve ark. (1998) yapay kömürdeki serbest elektron ve sudaki protonlar arasında farklı başlangıç materyalleri için dipol-dipol ve skaler etkileşmenin ayrı ayrı baskın olduğunu gözlemlemişlerdir. 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 (Li ve ark. 2002, Clarkson ve ark. 1998, Guiberteau ve Grucker 1997).

Her spini 1/2 olan çekirdek ve elektron spininin ($I=1/2$, $S=1/2$) sabit $\mathbf{H}=\mathbf{H}_0\mathbf{k}$ dış manyetik alanında iki yönelme olasılığı vardır. İki spin sisteminde manyetik etkileşme için Hamiltoniyen şu şekildedir (Kramer ve Müller-Warmuth 1964):

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'(t) \quad (2.26)$$

$$\mathcal{H}_0 = |\gamma_S| \hbar \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} - \gamma_I \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (2.27)$$

$$\mathcal{H}'(t) = \mathcal{H}_{SI}(t) + \mathcal{H}_{SS}(t) + \mathcal{H}_{II}(t) + \mathcal{H}'_S(t) \quad (2.28)$$

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

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

$$\mathcal{H}_{SI}(t) = \mathcal{H}_{SI}^{\text{Sk}}(t) + \mathcal{H}_{SI}^{\text{D}}(t) \quad (2.29)$$

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

2.5.1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme)

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{\text{Sk}}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \mathbf{A}' \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (2.30)$$

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{\text{Sk}}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 A' \left[I_z S_z + \frac{1}{2} (I_+ S_- + I_- S_+) \right] \quad (2.31)$$

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. I ve S_i aynı moleküldeyseler A , değilseler sıfır değerini alır. $\overline{|A_i(t)|^2} = P_i A^2$ 'dir; burada P_i , I'nın S ile aynı molekülde bulunma olasılığıdır (Abragam 1961).

İkincisi ise, $S=S(t)$ ' dir (ikinci çeşit skaler durulma). Yani zamana bağlılık elektron hızı durulmasından kaynaklanır. I ve S spinleri arasındaki çiftlenme sabitinin zamana bağlılığına götüren, moleküller arasındaki kimyasal yer değiştirme gibi, sebepler 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 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 2.6'ya göre $1 \rightarrow 4$ ve aksi

geçişler olur (flip-flop). Belirli bir sıcaklık için Boltzmann Dağılımına göre nüfus oranları;

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp[-(E_+ - E_-)/kT] \quad (2.32)$$

ile verilir.

Burada E_+ , E_- ve n_+ , n_- Zeeman enerji düzeylerinin enerjileri ve nüfusları; k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır (bkz Şekil 2.4).

Nükleer polarizasyon –ya da çekirdek kutuplanması- aşağıdaki gibi yazılır (Yalçınır 1970):

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (2.33)$$

Isıl denge durumunda nüfus oranı;

$$\frac{n_+^0}{n_-^0} = \exp(\hbar\omega_1/kT) \quad (2.34)$$

ve ısı denge polarizasyonu P_0 için,

$$P_0 = \frac{\exp(\hbar\omega_1/kT) - 1}{\exp(\hbar\omega_1/kT) + 1} = \tanh \frac{\hbar\omega_1}{2kT} \quad (2.35)$$

yazılabilir. Eğer $\hbar\omega_1 \ll kT$ koşulu sağlanmış ise,

$$P_0 \cong \frac{\hbar\omega_1}{2kT} \quad (2.36)$$

olacaktır.

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

Şekil 2.6. İki spin sisteminde OE'nin açıklamasına ilişkin. (a) seviyelerin enerjileri, (b) ısı denge halinde seviyelerin nüfusları, (c) ω_S frekansında ESR 'nin doygun hale getirilmesiyle n_1+n_2, n_3+n_4 'e eşit olur, fakat w_o durulma geçişi nedeniyle (I ve S spinleri arasında zamana bağlı bir değme çiftlenmesi olduğu varsayılıyor) n_1 ile n_4 arasındaki oran 1 ve 4 seviyeleri arasında yine Boltzmann dağılımını sağlar.
KAYNAK: Yalçiner, A., Doktora Tezi, 1970, s.25.

Bu aşamada elektron rezonansının doyuma götürüldüğü varsayılırsa bunun sonucu şu olur:

$$n_1 + n_2 = n_3 + n_4 \quad (2.37)$$

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

$$mn_2 + n_2 = mn_4 + n_4 \therefore n_2 = n_4, \quad n_1 = n_3 \quad (2.38)$$

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

$$\frac{n_1}{n_4} = \exp[\hbar(\omega_s + \omega_l)/kT] \quad (2.39)$$

Keyfi standardizasyon şu şekilde yapılabilir:

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

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

Böylece dinamik polarizasyon P_z ,

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

$$P_z = \tanh \frac{\hbar(\omega_s + \omega_l)}{2kT} \cong \frac{\hbar(\omega_s + \omega_l)}{2kT} \quad (2.40)$$

olur. Burada da $\hbar\omega_s \ll kT$ olmalıdır. NMR sinyalinin büyümesi ise

$$\frac{P_z}{P_0} = \frac{\omega_s + \omega_I}{\omega_I} \cong \frac{\omega_s}{\omega_I} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.41)$$

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

2.5.2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)

Her iki spin çeşidi arasında bu kez Brown molekül hareketleri nedeni ile zamana bağlı olarak değişen dipolar çiftlenme bulunuyor. (2.29) eşitliğindeki $\mathcal{H}_{\text{SI}}^{\text{D}}(t)$ terimi ile verilen bu etkileşmenin bilinen gösterimi

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Burada, $G_j(\tau)$, F_j rasgele fonksiyonunun otokorelasyon fonksiyonu ve $J_j(\omega)$, $G_j(\tau)$ ' nun Fourier dönüşümü ya da spektrum yoğunluk fonksiyonudur. A_j operatöründen hangi geçişlerin olabileceği kolaylıkla görülür. Bu kez nükleer polarizasyon skaler çiftlenmedeki gibi kolaylıkla görülmez. Çünkü Şekil 2.6'da görülen seviyeler arasında birçok durulma geçiş olasılığı vardır. Bir başka düşünce ile, kararlı durumda enerji seviyelerinin her biri, birim zamanda müsaade edildiği kadar, eşit sayıda parçacığa ulaşır (Yalçiner 1970). Basitleştirmek için etkileşen çekirdek ve elektron sayılarının eşit olduğu varsayılır (bir çekirdek spini bir elektron spini ile çiftleniyor). Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Kramer ve Müller-Warmuth 1964):

$$(w_0 + 2w_1 + w_2)(P_z - P_0) = (w_2 - w_0)(\Pi_z - \Pi_0) \quad (2.47)$$

Burada w_i 'ler aşağıdaki geçişlere aittirler:

	$m_S \ m_I$	$m_S \ m_I$	
$w_0 = w_0^{Sk} + w_0^D$	$ + \ -\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 çözeltinin $1/T_{10}$ 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 durumu göz önüne alındığında geçiş olasılıkları arasında,

$$w_0^D : w'_1 : w_2^D = 2 : 3 : 12 \quad (2.48)$$

bağıntısı söz konusudur¹. Eğer bu, (2.47) eşitliğinde yerine konur ve elektron rezonansının doygun hale getirildiği durum ($\Pi_z = 0$) dikkate alınır,

$$P_z = P_0 - \frac{1}{2} \Pi_0 \quad (2.49)$$

bulunur. NMR sinyalinin büyümesi için ise;

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Pi_0}{P_0} \cong -\frac{1}{2} \left| \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right| \quad (2.50)$$

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

Viskozluğu düşük olan bir sıvıda moleküler hareketten ötürü, spinleri birleştiren \mathbf{r} vektörünün, sabit dış manyetik alan, \mathbf{H} ile yaptığı θ açısı hızla değiştiğinden,

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

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 çiftlenmedeki değişimlere duyarlı olarak tepki gösterir. Dipolar çiftlenmeler çarpışan moleküllerin geometrisine ve moleküler hareketin karakteristiklerine bağlı iken, skaler çiftlenme herşeyden önce alıcı çekirdek ve çiftlenmemiş elektronun her ikisinin de kimyasal çevrelerini yansıtır (Müller-Warmuth ve Meise-Gresch 1983).

2.5.3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler

Deney ile bulunan NMR sinyali büyümeleri, aslında yukarıda verilen değerlerden daha küçüktür. Bunun dört farklı nedeni aşağıda verilmiştir:

(a) *Doyma faktörü*: Elektron rezonansı tam olarak doymun hale getirilemez, yani elektron polarizasyonu Π_z , sıfırdan farklıdır. Bunun için doyma faktörü s tanımlanır:

$$s = \frac{\Pi_0 - \Pi_z}{\Pi_0} \quad 0 \leq s \leq 1 \quad (2.51)$$

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

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

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

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

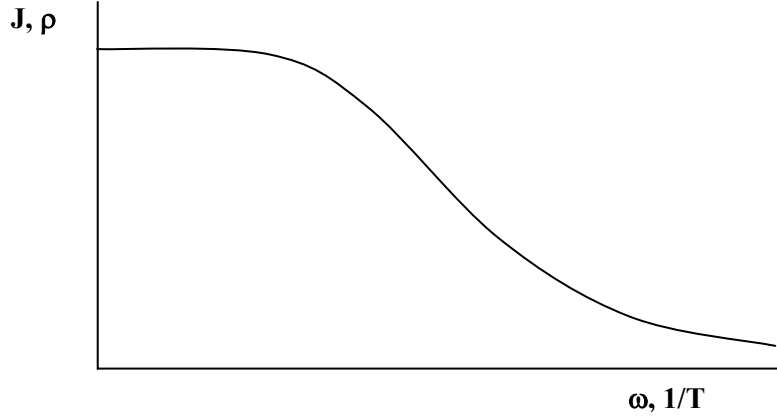
$$f = \frac{T_1}{T'_1} = 1 - \frac{T_1}{T_{10}} \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (2.53)$$

ile verilir. Kaçak faktörü f , çekirdek spinlerinin elektron spinleri tarafından ne kadar etkin olarak durulmaya uğratıldığıнын bir göstergesidir ve çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma yok ise sıfır (0), başka mekanizmalar nedeniyle durulma yok ise bir (1) değerini alır.

Burada T'_1 , çiftlenmemiş elektron ve çekirdek spinlerinin çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanıdır ve T_{10} ise bunun dışında durulma mekanizmalarından ileri gelir (serbest radikal çözeltilerinde saf çözünenin durulma zamanıdır), çekirdek spinlerinin, aynı anda elektron spinlerinin tersine dönüşü olmaksızın, mümkün tersine bir dönüşünü temsil eder (Yalçınmer 1970).

(c) *Farklı çiftlenmeler:* Çekirdek ve elektron spinleri arasında daha önce belirtilen dipolar ve skaler çiftlenmeler yan yana bulunabilirler. Yani etkileşme saf skaler veya saf dipolar olmayabilir. Bu durumda büyüme (2.41) ve (2.50) eşitlikleri ile verilen sınır değerleri arasında bulunmalıdır.

(d) *Spektrum yoğunluk fonksiyonu:* Durulma geçişleri için bir örgünün bulunması gereklidir. Sıvılarda bu Brown molekül hareketlerinin spektrumu ile gerçekleşir. Spektrum yoğunluk fonksiyonu esas olarak Şekil 2.7.'deki gibi bir davranış gösterir. ω_S ve $1/T'$ nin küçük değerleri için spektrum beyazdır ve Overhauser etkisi en fazladır. Daha yüksek frekanslarda ya da daha alçak sıcaklıklarda büyüme küçülür. Şekil 2.7'de görülen ρ , Kesim 2.5.4.' te açıklanacak olan çekirdek-elektron çiftlenmesi parametresi adını alır.



Şekil 2.7. Spektrum yoğunluk fonksiyonu J' nin ya da çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ' nun elektron spin rezonans frekansı ω ya da sıcaklığın tersi $1/T$ ' ye bağlı davranışı.

2.5.4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi

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

$$\frac{P_z}{P_0} = 1 - \rho f s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right| \quad (2.54)$$

yazılabilir (Müller-Warmuth ve ark. 1970).

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

$$\frac{dP_z}{dt} = -(w_0 + 2w_1 + w_2) \left[(P_z - P_0) - \frac{w_2 - w_0}{w_0 + 2w_1 + w_2} (\Pi_z - \Pi_0) \right] \quad (2.55)$$

Burada çekirdek toplam durulma hızı,

$$\frac{1}{T_1} = w_0 + 2w_1 + w_2 \quad (2.56)$$

dir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,

$$\rho = \frac{w_2 - w_0}{w_0 + 2w'_1 + w_2} \quad (2.57)$$

dir ve kaçak faktörü,

$$f = \frac{w_0 + 2w'_1 + w_2}{w_0 + 2(w'_1 + w''_1) + w_2} \quad (2.58)$$

dir. Böylece (2.55) ifadesi,

$$\frac{dP_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} [(P_z - P_0) - \rho f (\Pi_z - \Pi_0)] \quad (2.59)$$

olarak da yazılabilir.

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , çekirdek ve elektron spinleri arasındaki çiftlenmenin tipine 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 moleküldeki 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 'ye ve çiftlenmelerin istatistik zaman değişimlerine bağlıdır (Yalçiner 1970):

$$\left. \begin{aligned} w_0^{Sk} &= \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J^{Sk}(\omega_S + \omega_I) \\ w_0^D &= \frac{1}{12} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_0^D(\omega_S + \omega_I) \\ w_1^D &= \frac{3}{4} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_1^D(\omega_I) \\ w_2^D &= \frac{3}{4} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) J_2^D(\omega_S - \omega_I) \end{aligned} \right\} \quad (2.60)$$

Spinleri taşıyan moleküllerin izotrop difüzyon hareketi halinde şu yazılır:
 $J_0^D : J_1^D : J_2^D = 6 : 1 : 4$. $\omega_S \gg \omega_I$ olduğu için $J(\omega_S \pm \omega_I) \cong J(\omega_S)$ alınır. (2.60) daki w_i 'ler
 (2.57) de yerine konursa çekirdek-elektron çiftlenme parametresi için,

$$\rho = \frac{J_1^D(\omega_S) - \frac{2}{15} J^{Sk}(\omega_S)}{1,4J_1^D(\omega_S) + 0,6J_1^D(\omega_I) + \frac{2}{15} J^{Sk}(\omega_S)} \quad (2.61)$$

elde edilir. Eğer yalnızca dipolar çiftlenmeler varsa;

$$\rho = \frac{J_1^D(\omega_S)}{1,4J_1^D(\omega_S) + 0,6J_1^D(\omega_I)} \quad (2.62)$$

olacaktır. Beyaz spektrum yaklaşımında $J_1^D(\omega_S) \cong J_1^D(\omega_I)$ olur ve $\rho = 0,5$ elde edilir.
 Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise $\rho = -1$ bulunur.

Ayrıca skaler ve dipolar çiftlenmelerin sıfır alandaki bağıl büyüklükleri için

$$K = \frac{2J^{Sk}(0)}{15J_1^D(0)} \quad (2.63)$$

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

$$\rho = \frac{f_D(\omega_S) - Kf_{Sk}(\omega_S)}{1,4f_D(\omega_S) + 0,6f_D(\omega_I) + Kf_{Sk}(\omega_S)} \quad (2.64)$$

olur (Müller-Warmuth ve Yalçın 1971).

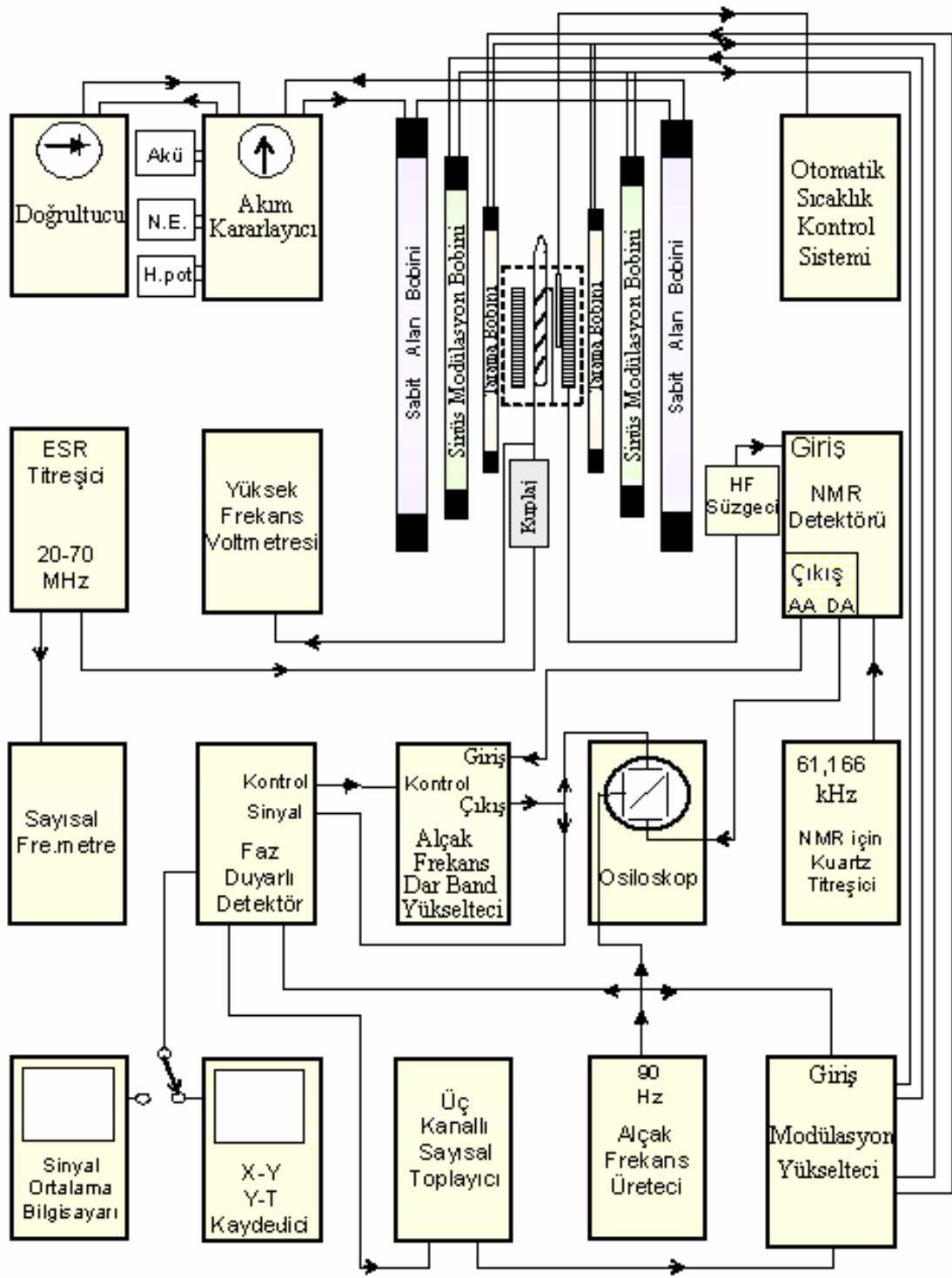
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi

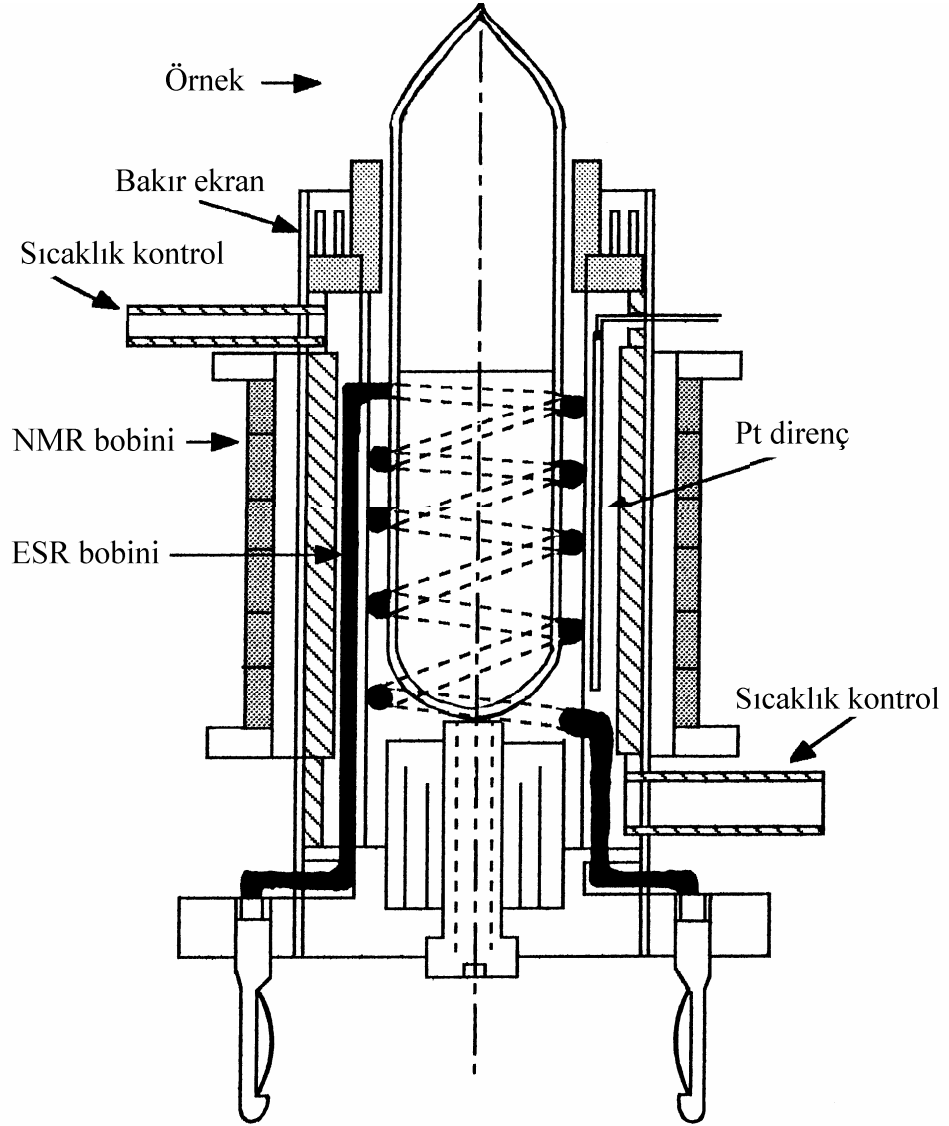
Bu çalışma kullanılan spektrometre, sürekli dalga zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresidir. Proton rezonansı için 61,166 kHz' lik bir NMR frekansı ve 40,247 MHz' lik bir ESR frekansı ile 1,437 mT sabit manyetik alan değerine sahiptir. Spektrometre, Yalçiner (1970) tarafından bildirildiğine göre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

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

Bobin takımlarının merkezlerinden geçen eksenin ortasında, sabit manyetik alana dik konumda, emaye kaplı bakır telden (30x0,05) yapılmış, uzunluğu 40 mm, sarım sayısı 6x100, indüktansı 15 mH ve direnci 43 Ω olan ve 61,166 kHz' lik kuartz titreşici ile beslenen NMR bobini bulunur (Şekil 3.2). Bu sistem çekirdek enerji düzeyleri arasındaki geçişi sağlar. Bu bobinin iç kısmında, örnek tüpünü saran ESR bobini bulunmaktadır. 2 mm kalınlıklı, gümüş kaplı bakır telden yapılmış olan bu 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



Şekil 3.1. Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi.



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

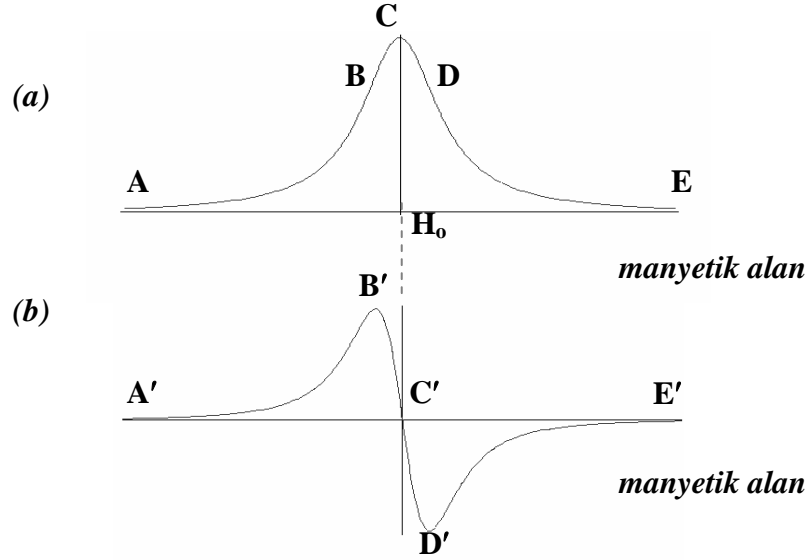
geçişine izin veren yarıklar bulunan, bakır ekran bulunur. En ortada ise, içinde yaklaşık 7 cm^3 çözelti bulunan 18 mm çapında özel camdan (jena ya da pyrex) yapılmış örnek tüpü bulunur. ESR titreşici 300 V etkin değere kadar yüksek frekans gerimi verir ve 20-70 MHz arasında çalışabilmektedir.

Eğer bir rezonans meydana gelmiş ise sinyal bir yüksek frekans (HF) süzgeç devresi üzerinden NMR detektörüne verilir. Detektör, hem alıcı ve hem de verici olarak kullanılan, NMR bobinindeki mikrovolt mertebesindeki değişimleri algılayabilmektedir. Bunun için Q-metre deteksiyonu yapılmakta ve LC rezonans devresi, proton rezonans frekansına sahip bir sinüzoidal işaret 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. 1961). 90 Hz sinyalinin genliği ve fazı Lorentz şekilli rezonans sinyalinin eğimi ile orantılıdır. 90 Hz sinyali taşıyıcı sinyal (61,166 kHz) modüle eder. Taşıyıcı sinyal yükseltilir, yüksek frekans süzülür ve 90 Hz sinyali NMR detektörünün AA çıkışından alçak frekans dar band yükseltecine verilir. NMR detektörünün DA çıkışından ise 90 Hz' lik sinyalin zarfı alınır.

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

Faz duyarlı detektörde, 90 Hz' lik bir sinüzoidal işaret referans sinyali olarak kullanılır. Detektör, giriş ve çıkış referans sinyalleri aynı fazda iseler pozitif bir DA çıkış, eğer zıt fazda iseler negatif bir DA çıkışa sahiptir. Detektör çıkışında, genlik modülasyonundan doğan merkezi ve yan soğurma bandlarının türevi ile doğru orantılı bir DA sinyali elde edilir. Şekil 3.3.a'da rezonans eğrisi ve Şekil 3.3.b'de bu eğrinin türevi görülmektedir. Buna göre eğim A' 'de sıfır, B' 'de pozitif maksimum, C' 'de sıfır, D' 'de negatif maksimum ve E' 'de yeniden sıfır olmaktadır.

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



Şekil 3.3. (a) Rezonans eğrisi, (b) Rezonans eğrisinin türevi.

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

Bobinleri taşıyan gövde otomatik sıcaklık kontrolünü mümkün kılar ve bunun için duyar bir platin direnç (Fühler) taşır. Bu direnç otomatik sıcaklık kontrol sistemindeki bir Wheatstone köprüsünün kollarından birini oluşturur (Çimenoğlu ve ark. 1992). Sıcaklık kontrolü, sıvı azot buharı veya ısıtılmış hava akışı sağlanarak ± 2 °C belirsizlikle gerçekleştirilir. Eğer istenilen sıcaklık, örneğin bulunduğu ortamın sıcaklığından daha düşük ise sistem soğut komutu verecektir ve örneğin bulunduğu ortama sıvı azot buharı gönderilecektir. İstenilen sıcaklığa ulaştığında köprü dengeye gelecektir ve sıvı azot buharının akışı, sıcaklığı o değerde sabit tutmaya yetecek bir düzeye düşecektir. İstenilen sıcaklık örneğin bulunduğu ortam sıcaklığından daha

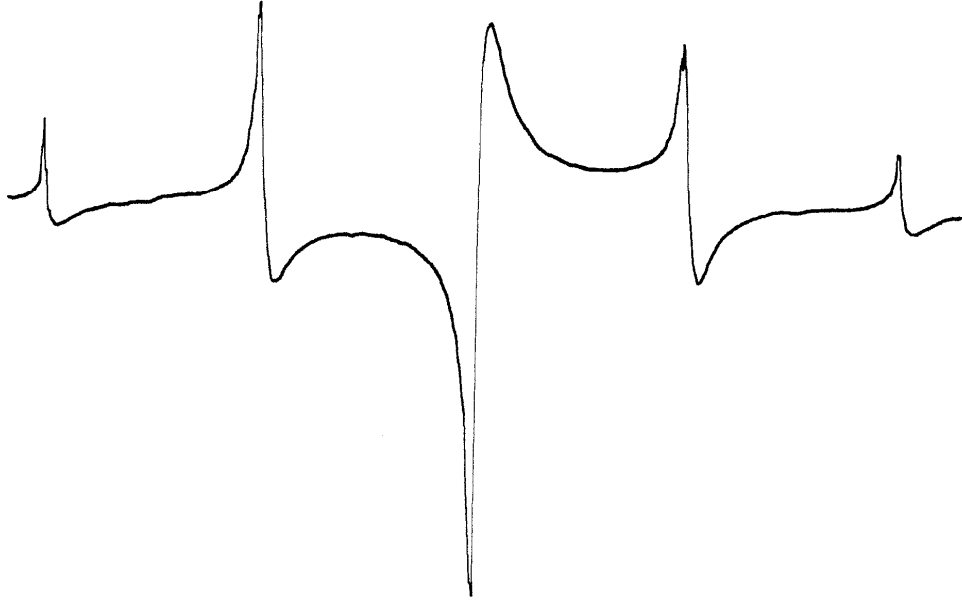
yüksek ise, sistem ısıt komutu verecektir; köprü ısıt yönünde bozulacağından rezistanstan akım geçecek ve hava pompasından gelen havanın ısınmasına yol açacaktır. Bu ısınmış hava da örneğin bulunduğu ortama gönderilecektir.

3.1.1. Çift Rezonans NMR sinyalinin (P_z) Çizdirilmesi

ESR de uyarıldığında büyütülmüş NMR sinyalinin çizdirilmesi aşağıdaki gibidir:

- 1) Örnek tüp, bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Kuartz titreşicide μA -metre 20 gösterecek şekilde ince ayar yapılır.
- 3) NMR dedektöründe; kaba yükselteç kademe-4'te iken, ince ayar potansiyemetresi ile Q-metre'de (son rezonansa bakmak koşulu ile) $35 \mu\text{A}$ civarında rezonans bulunur. Çıkış; eğer kuvvetli bir sinyal bekleniyorsa 1/100, aksi takdirde 1/1 konumuna getirilmelidir.
- 4) Modülasyon yükseltecinde; sinüs genliği, ampermetre 1,49 mA değerini gösterecek şekilde ayarlanır.
- 5) Delay düğmesi 1/16 pozisyonuna, tarama genliği 3 ya da 4 kademesine getirilir. Eğer sadece merkezi band çizdirilecek ise, tarama genliği 1 kademesinde iken çalışılmalıdır. Testere dişli tarama süresi, sinyalin tarama bölgesinde olup olmadığına bakmak için, önce 27 s değerine, kaydediciye sinyal çizdirilirken 531 s ya da 819 s değerine ayarlanır.
- 6) Alçak frekans dar band yükseltecinde; ön yükselteç kademesi, optimum bir sinyal çizimi elde edilecek şekilde uygun bir kazanç değerine ayarlanmalıdır.
- 7) ESR titreşici uygun frekans değerine getirilerek, $V_{et} = 80-100 \text{ V}$ olacak şekilde ayarlanır.
- 8) Kaydedicide; tarama süresine uygun olarak, çizim süresi ve kazanç ayarları yapılır.
- 9) Tüm bu işlemler yapıldıktan sonra, aynı anda, tarama düğmesi ve kaydedici ON konumuna getirilerek sinyal çizdirilmeye başlanır.
- 10) Tarama ve sinyal çizimi gerçekleştirilirken, spektrometre bileşenlerine ait olan göstergeler dikkatle takip edilmelidir.

Şekil 3.4'te spektrometreden elde edilmiş bir P_z sinyali görülmektedir.

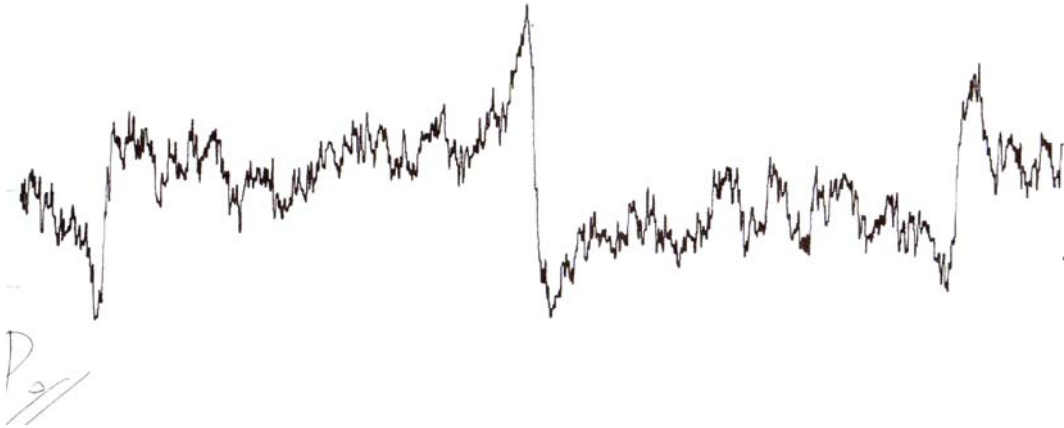


Şekil 3.4. Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_z sinyali (Örnek:BDPA/Toluen- $9,05 \times 10^{-3}$ M, ön yükselteç:1/100, kademe-4, tarama gen. kademe: 6, sinüs mod. genl.: 1,50 mA, Q-metre: kademe-4/35, kuartz titr.: kademe-4/20 μ A, delay: 1/16, faz duy. det.: $\tau=5,64$ s, tarama sür.: 800 s, ESR titr.: $v_s=41,0$ MHz / $V_{et}=100$ V, kaydedici: Y: 1V/cm, T= 50 s/cm).

3.1.2. Saf NMR Sinyalinin (P_0) Çizdirilmesi

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

Şekil 3.5’de spektrometreden elde edilmiş bir P_0 sinyali görülmektedir.



Şekil 3.5. Spektrometrede elde edilmiş olan bir P_0 sinyali (Örnek:BDPA/Toluen- $9,05 \times 10^{-3}$ M, ön yükselteç:1/1, kademe-4, tarama gen. kademe: 3, sinüs mod. genl.: 1,51 mA, Q-metre: kademe-4/35, kuartz titr.: kademe-4/20 μ A, delay: 1/16, faz duy. det.: $\tau=5,64$ s, tarama sür.: 800 s, kaydedici: Y: 1V/cm, T= 50 s/cm).

3.2. Asfalt ve Asfaltten

3.2.1. Asfalt ve Asfaltinin Yapısı

Asfalt, koyu kahverengi renkten siyaha kadar değişen, kuvvetli bağlayıcı özelliği olan, kıvamlılık bakımından katı, yarı-katı veya sıvı olabilen, doğal halde bulunan veya ham petrolün damıtılmasından elde edilen bir maddedir.

Asfaltlar, kökenlerine göre doğal ve yapay asfaltlar olarak ikiye ayrılabilir. Ancak doğal asfaltları kullanılabilir hale getirmek için bir takım işlemlerden geçirmek gerekir. Yapay asfaltlar ham petrolün damıtılmasından elde edilirler. Petrol kuyularından çıkarılan ham petrol rafineriye gelir, buradan pompalarla tanklara boşaltılır. Oradan ısıtma kulelerine gönderilerek sıcaklığı yükseltilir ve daha sonra damıtma kulelerine gönderilir. Kolay uçucu olan kısımlar bu kulelerin üst kısmından çıkar soğutucularda yoğunlaşarak ayrılırlar ve bunlar hafif ürünleri oluştururlar. Daha az uçucu olanlar aynı şekilde orta ürünleri, en ağır uçanlar ise ağır ürünleri meydana getirirler. Asfalt içeren kısımlar ise kulelerin dibinde birikir (Keçeciler ve ark. 1990).

Asfaltlar, kabaca maltenler (pentanda çözünebilen kısımlar) ve asfalttenler (pentanda çözünmeyen kısımlar) olarak ikiye ayrılabilir (Bukka ve ark.1991). Amerikan ASTM D4124¹ standardına göre ise dört bileşene ayrılabilir: Doymuşlar, aromatikler reçineler ve asfalttenler. Doymuşlar, aromatikler ve reçineler maltenleri teşkil ederler. Bu dört bileşenin polariteleri, doymuşlar<aromatikler<reçineler<asfalttenler şeklinde sıralanır (Lin ve ark. 1991).

Asfaltın bileşimi oldukça karmaşık olmakla beraber, başlıca geniş hidrokarbon gruplarının karışımından meydana gelmiştir. Elemanter kimyasal analizler, asfaltı teşkil eden elementler içerisinde karbon ve hidrojenin baskın olduğunu göstermiştir. Azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) de az miktarlarda bulunmaktadır. Asfaltların Brown molekül hareketleri üzerine yapılan deneylerde sistemin üç bileşenden oluştuğu sonucuna varılmıştır:

¹ ASTM D4124: Asfaltı dört kısma ayırmak için Amerikan Standart Test Metodu.

- 1) Dağılma ortamını oluşturan yağ bileşenleri,
- 2) Koruyucu cisim olarak etki eden asfaltik reçinelerden ibaret liyofilik faz,
- 3) Esas kolloid karbon parçacıklarından oluşan liyofob faz¹.

Son bileşen asfaltini teşkil eder (Tüzün ve Yağız 1973).

Toulhoat ve ark. (1994), asfaltinin kullanım açısından düz zincir bir alkanda (örn. n-heptan) çözünmeyen, hafif bir aromatikte çözünebilen (örn. toluen) hidrokarbon yakıtların bir kesri olarak tanımlandığını ve fosil organik maddenin olgunlaşmasından kaynaklanan en heteroatomik ve poliaromatik bileşikleri topladıklarını, böylece kimyasal görüş açısından doğal yakıtların bileşenleri arasında en çok fonksiyonel olduklarını belirtmişlerdir.

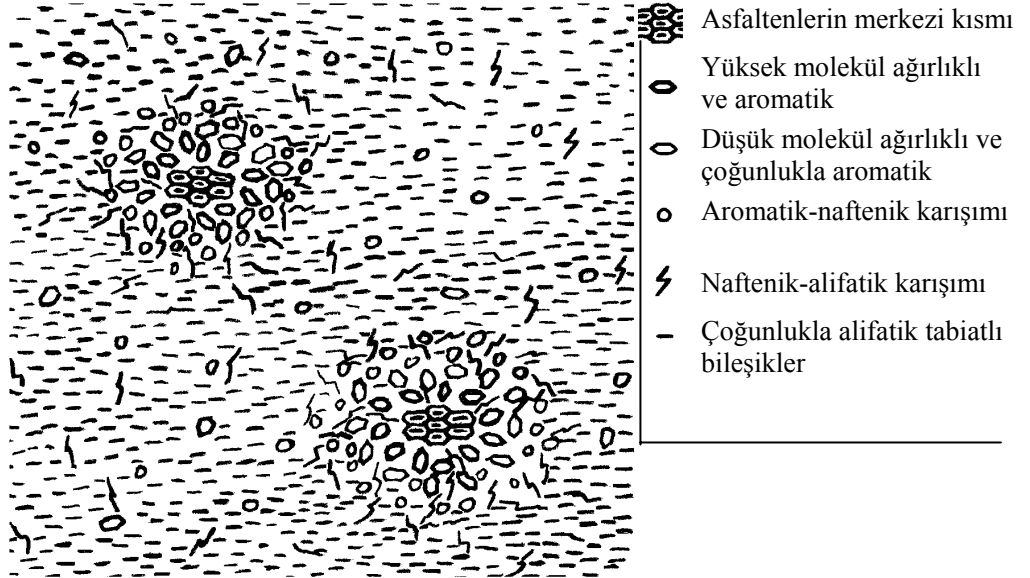
Speight (1999)'in bildirdiğine göre, asfaltinler ham petrolerin önemli bileşenleridir ve amorf (şekilsiz) yapıdadırlar. Koyu kahverengiden siyaha kadar renk alabilen kırılğan yapılardır. Benzen gibi çözücülerde çözünürken n-pentan veya n-heptan gibi n-alkan yapılarda çözünemezler. Asfaltinler yoğun polinükleer aromatik zincir sistemlerinden ibarettir, ki bu zincir sistemleri hetero elementli alkil yan zincirleri taşırlar (azot, oksijen ve kükürt). Kesin bir yapıya ve erime noktasına sahip değildirler.

Bukka ve ark. (1991) iki farklı asfalt üzerine yaptıkları çalışmalarda, asfalt viskozitesinin doymuşların ve asfaltinlerin oranı ile reçine ve aromatik kısımların kimyasal yapısına bağlı olduğunu, viskozite farklılığından asfaltinin tek başına sorumlu olmadığını ve reçinedeki karboksil grupları aromatiklerden daha fazla olduğundan, reçine-asfaltin etkileşmelerinin aromatik-asfaltin etkileşmelerinden daha fazla kararlılık gösterdiğini belirtmişlerdir.

Gülsün'ün (1981) bildirdiğine göre, Pfeiffer ve Saal, doğal ham petrolde bulunan asfaltinlerin, çöktürme işleminin birinci basamak ürünü olarak meydana

¹ Homojen bir ortamda tam olarak çözünmeyen bir maddenin tanecikler halinde dağılmasından kolloidal çözeltiler meydana gelir. Kolloid tanecikler, süzgeç kağıdı ile süzülme suretiyle ayrılabilen taneciklerden küçük, küçük molekül ve atomlardan ise büyüktürler. Örneğin, kan kolloidal bir çözeltilidir. Kolloidler liyofob ve liyofili gruplarına ayrılmaktadırlar: Liyofoblarda, taneciklerle sıvı arasında bir ilgi yoktur. Liyofillerde, ortamın sıvısı ile tanecikler arasında bir ilgi vardır ve kendilerine bir miktar sıvı bağlarlar (Baysal 1956).

geldiklerini, yağlarda çözünmediklerini, yüzeylerinde adsorblanan asfaltik reçinelerin peptizasyon etkisinden dolayı asfalt içerisinde bir misel dağılımı teşkil edecek şekilde bulduklarını ve misellerin merkezi kısmını oluşturduklarını belirtmişlerdir^{1,2}. Böylece bir miselin yapısı şöyledir: En büyük molekül ağırlıklı ve çoğunlukla aromatik karakterde olan maddeler çekirdeğe en yakın dizilmişlerdir. Bunlar tekrar daha az aromatik tabiatlı ve daha hafif maddeler tarafından sarılmışlardır ve bu şekilde kademe kademe miseller arası sıvı fazına geçinceye kadar devam eder. Ancak, miselin dışında veya merkezi civarında bu tabakaları birbirinden ayıran kesin sınır yoktur. Tüm sistemde miseller arası bölge uygun şekilde oluşmuşsa, asfalttenler tamamen peptize olurlar ve miseller arası fazın viskozitesinin izin verdiği ölçüde asfalt içinde serbestçe hareket etme yeteneği kazanırlar (Şekil 3.6). Bununla beraber eğer asfaltik reçineler herhangi bir yolla uzaklaştırılırlarsa, misel oluşumuna sebep olan kuvvetlerin bir kısmı, artık reçinelerin adsorbsiyonu sayesinde dengelenemeyecek ve miseller, karşılıklı çekime maruz kalacaklardır. Böylece miseller, karşılıklı itme ve çekme kuvvetlerinin dengelenmesi ile aralarında minimum bir potansiyel enerji oluşacak şekilde birbirlerine yaklaşırlar ve bir çeşit bağ oluştururlar (Şekil 3.7) (Gülsün 1981).

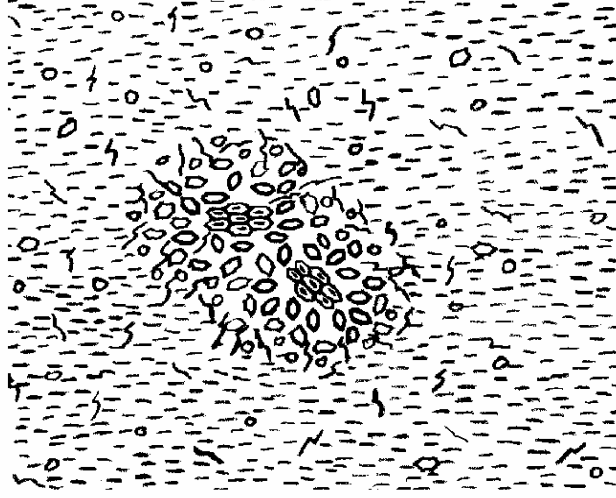


Şekil 3.6. Peptize olmuş asfaltten misellerinin şematik gösterimi.

KAYNAK: Gülsün, Z. 1981. Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara. 30 (3):s.24.

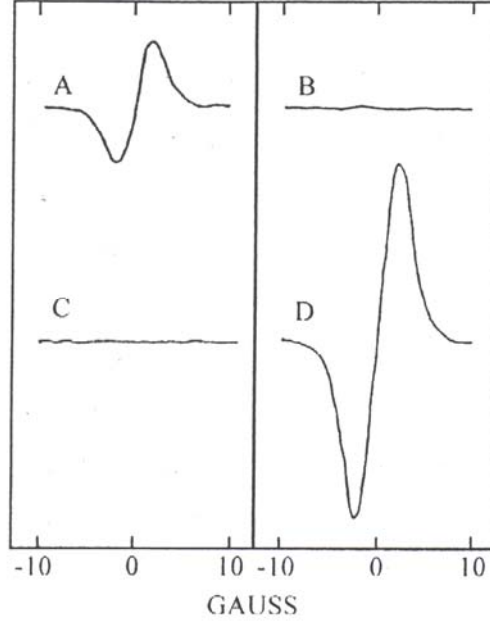
¹ Baysal (1956) tarafından bildirildiğine göre, Staudinger kolloidleri, yapı bakımından, misel tipi kolloidler ve moleküler kolloidler şeklinde ayırmıştır. Her ikisi de organik veya anorganik olabilirler. Moleküler kolloidler tek başına büyük bir moleküldür. Atomların kimyasal bağlarla birleşmesinden oluşur. Misel tipi kolloidler atom veya küçük moleküllerin kümeleşmesinden oluşurlar ve moleküllerden çok daha kompleks yapıdadırlar.

² Peptizasyon: Kolloidal çözeltilerde bir tür pıhtılaşma şekli.



Şekil 3.7. Bir araya gelmiş asfaltten misellerinin şematik gösterimi.
KAYNAK: Gülsün, Z. 1981. Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara.30 (3):
s.25.

Gutowsky ve ark. (1958) tarafından, ABD'nin Missisipi bölgesinden elde edilen, ham petroleri üzerinde yapılan ESR deneyleri, bu örneklerin kuvvetli ESR sinyalleri verdiklerini gösterdi. 80 kG 'ta 58 saat süreyle ultrasantrifüj işlemine tabi tutulan ham petrol örneklerinden elde edilen ESR sinyalleri Şekil 3.8'de görülmektedir. Santrifüj tüpünün üst ve orta kısımlarından alınan örnekler herhangi bir ESR absorpsiyonu göstermezken, alt kısmından alınan örnekler ile orijinal örneğin kuvvetli sinyaller verdiği gözlenmiştir. Tüpün altına biriken tortunun sinyali orijinal örneğinkinden daha şiddetlidir. Katı tortu, sıvı örnekle aynı çizgi şekline sahip olan çok kuvvetli absorpsiyon sinyali vermektedir. Bu da göstermektedir ki, absorpsiyon, katı parçacıklardan ileri gelmektedir. Ölçülen Landé faktörü g 'nin değerinin $2,0030 \pm 0,0005$ olarak çıkması paramanyetizmanın büyük ölçüde serbest radikallerden geldiğini göstermektedir. Ultrasantrifüj çalışmaları, elde edilen tortunun, ortalama molekül ağırlığı 30.000, çapı 40 Å olan asfaltten parçacıklarından oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca rezonansın asfaltten parçacıklarının yoğun aromatik yapısındaki tamamlanmamış karbon bağlarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Yani serbest elektron tamamlanmamış karbon bağlarında delokalizedir.



Şekil 3.8. Mississippi kaynaklı ham petrolde ESR absorpsiyonunun birinci türevi. A:orijinal örnek B, C, D:Ultrasantrifüj işlemine tabi tutulan tüpün sırasıyla üst, orta ve alt kısımlarından alınan örnekler için alınan sinyaller. KAYNAK: Gutowsky,H. S., B.R. Ray, R.L. Rutledge, R.R. Untenberger. 1958. J. Chem. Phys., 28: s.744.

Asfalt örneklerinden elde edilen rezonans sinyal şekli ve örnekteki spin konsantrasyonu şu değişkenlere oldukça duyarlıdır: H/C oranı, karbonlaşma sıcaklığı ve oksijenin varlığı. Bu değişkenler asfaltların oluşum koşullarına ve yerel özelliklerine bağlı olduğundan ayrı yerlerden alınan asfalt örneklerinin farklı sonuçlar vermesini beklemek doğaldır. Örneğin, Ul-Hasan ve ark.'nın (1988) Arap Yarımadası kaynaklı dört ayrı tip asfaltende yaptıkları çalışmalarında azot oranı %0,27 ile %0,84 arasında, kükürt oranı %6,30 ile %7,18 arasında, oksijen oranı %0,5 ile %1,1 arasında, H/C oranı %1,02 ile %1,19 arasında değişmektedir. Sheu ve ark. (1994) ise Ratawi-Irak kaynaklı asfaltende azot oranını %0,9, kükürt oranını %7,7 ve H/C oranını %1,22 olarak bildirmişlerdir. Ayrıca ABD-Conoco kaynaklı asfaltta asfalt oranı %16,7 iken, Türkiye-Raman kaynaklı asfaltta bu oran %28,36'dır (Wong ve Yen 1988, Tüzün ve Yağız 1973).

3.2.2. Sıvı Petrol Asfaltları

Sıvı petrol asfaltları, çabuk kür olan RC sınıfı, orta hızda kür olan MC sınıfı ve yavaş kür olan SC sınıfı olmak üzere üçe ayrılırlar. Ayrıca her sınıf da kendi arasında kinematik viskozite değerlerine göre tiplerine ayrılır. RC, MC ve SC harflerinden sonra konulan sayılar o tipin kinematik viskozite değerinin alt sınırını gösterir. Bu değerler asfalt kıvamlılığının artması yani viskozitenin yükselmesi ile büyür. Örneğin MC-30 sıvı petrol asfaltı, MC-800'e göre daha çok ince ve akıcıdır. MC sınıfı sıvı petrol asfaltı, asfalt çimentosu ile orta derecede uçucu bir çözügenin (örneğin gazyağı) karıştırılması ile elde edilir. Bu sınıftan bir asfalt yola püskürtüldüğü ya da agrega ile birleştirildiği zaman RC sınıfında olduğu kadar çabuk kür olmaz¹. Bunların viskoziteleri MC-30'dan MC-3000'e kadar değişir (Keçeciler ve ark. 1990).

Bu çalışmada kullanılan MC-800 sıvı petrol asfaltı Kırıkkale Tüpraş Petrol Rafineri'sinden alındı. Bu sıvı petrol asfaltı, Türkiye ve İran ham petrolü kaynaklıdır (%50 Raman-Türkiye + %50 Heavy İran karışımı). Bu asfaltın parlama noktası 125°C, özgül ağırlığı² 0,9750, viskozitesi³ 117 s 'dir (Saybold Furol, 82°C'de).

3.2.3. Asfaltın Süspansiyonlarında DNP

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

Asfalt ve asfaltın süspansiyonlarının gözlenen saf NMR sinyali, hemen hemen yalnız çözügenin ve asfaltik maddenin, çözügen içerisinde dağılmış bulunan diğer hareketli moleküllerdeki protonlarından (¹H çekirdeği) elde edilir. Asfaltik maddedeki

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

² 25 °C'de hacmi bilinen bir miktarının ağırlığının, aynı sıcaklıkta ve aynı hacimdeki suyun ağırlığına bölünmesiyle elde edilen oran.

³ Belirli kaptaki bir delikten belirli bir sıcaklıktaki akma süresinin saniye birimiyle verilen değeri.

protonlar ise iki sebepten ötürü önemli sinyaller vermezler: Birincisi, onlar ortamın çok küçük bir kesrini oluştururlar ve ikincisi, asfaltındaki serbest elektrona yakın olan moleküllerden elde edilen saf NMR sinyali spektrometre tarafından detekte edilemeyecek kadar geniştir. Dolayısıyla, saf NMR sinyali için gözlemler asfaltın misellerinden çoğunlukla uzakta olan ve serbestçe difüze olan çözgen molekülleri üzerinde yapılmaktadır. Bununla beraber, serbest elektron ile olan etkileşme, geniş çözgen bölgesinde maruz kalınan çekirdekler arası etkileşmeden çok daha kuvvetlidir. DNP'nin kaynağı olan bu etkileşmeler büyük öneme sahiptirler. Çekirdek ile elektron, çözgen molekülleri ile misellerin difüzyonu ve yuvarlanmaları sebebi ile birbirlerine göre hareket halindedirler. Doğada rasgele olan bu hareket, çekirdek ile elektron arasındaki dipolar etkileşmeyi modüle eder. Skaler etkileşme ise, çarpışmalar sonucu modüle edilir. Bileşke modülasyon; akışkan içerisinde çoğunlukla spin sisteminin enerji düzeyleri arasındaki farka denk olan frekans bileşenleri ve karakteristik korelasyon zamanlı zamana bağlı süreçler içerir, böylece düzeyler arasındaki geçişler indüklenir. Burada ele alınan DNP tekniği moleküller arası spin-spin etkileşmelerine dayanır. Çekirdek spinleri çözgen ortamın ^1H çekirdekleridir. Elektron spinleri asfaltın misellerindeki serbest elektronlara aittir. Asfaltın makromoleküllerini daha etkin bir şekilde dağıtan ve asan çözgenler daha yüksek sinyal büyümeleri verir (Poindexter 1959, Poindexter ve Uebersfeld 1962, Poindexter 1972, Yalçiner 1981).

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

3.3. Asfalttan Asfaltın Eldesi

Bu çalışmada kullanılan asfaltın, Kırıkkale Tüpraş Rafinerisi'nden alınan, %50 Raman + %50 Heavy İran ham petrolü kaynaklı, MC-800 sıvı petrol asfaltından elde edilmiştir. Bu işlem için öncelikle; kullanılacak malzemeler alkol ve saf su ile yıkandı ve etüvde $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutuldu. Kurutulan 100 ml 'lik boş beherin, 10^{-4} g hassasiyetli elektronik terazide darası alındı ve sıvı asfalt eklenerek istenen miktarda tartıldı. Tartılan 15,0181 g asfalt, 150 cc benzende çözüldürüldü ve daha sonra iki eşit hacme

ayrılarak kaynama noktası 40-60 °C olan toplam 1500 cc petrol eterinde çöktürme işlemine tabi tutuldu (1 birim asfalt + 10 birim benzen + 100 birim petrol eteri) (Poindexter 1972, Gülsün ve Yalçın 1980).



Şekil 3.9. Benzende çözündürülen asfaltın petrol eterinde çökme işlemine tabi tutulması.

Bu haliyle iki beher 24 saat süreyle beklemeye alındı.



Şekil 3.10. 24 saat sonraki durum.

24 saat sonra sıvı miktarlarında azalma görülen çözeltiler, her birinin boş kütlesi önceden belirlenmiş, White Ribbon ashlees 589² filtre kağıtlarından geçirilerek süzme işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 3.11. Süzme işlemine ilişkin.

Toplam 7 adet filtre kağıdı kullanıldı. Islak filtre kağıtları geniş cam kaplara konularak iç sıcaklığı 100 °C' olan etüve yerleştirilerek 24 saat bekleme alındı. Kurutulan filtre kağıtlarındaki asfaltan parçacıkları bir spatül ile özenle kazındı, önceden darası alınmış koyu renkli ufak bir kavanoza aktarıldı ve terazide kütlesi bulundu. Ardından her bir filtre kağıdı yeniden tartıldı, temiz iken sahip olduğu kütlesinden farkı alınarak, filtre kağıdında kalan asfaltan miktarı tespit edildi.



Şekil 3.12. Kurutulmuş bir filtre kağıdı.

15,0181 g asfalt ile başlanan işlemde sonra toplam asfaltten miktarı 2,1013 g, kullanılabilir asfaltten miktarı (kavanozdaki) 0,7717 g olarak tespit edilmiştir ve MC-800 sıvı petrol asfaltındaki asfaltten yüzdesi %14 olarak hesaplanmıştır. Bu oran literatüre uygun bir orandır. Örneğin, Çimenoğlu (1999) Libya kaynaklı MC-30 sıvı petrol asfaltında asfaltten oranını %16 olarak rapor etmiştir.

Bu yöntem ile elde edilen asfaltten parçacıkları siyah ve kırılğan yapıda idi.

3.4. Örneklerin Hazırlanması

Asfaltten için kesin bir kimyasal formül ve molekül ağırlığı olmadığından, hazırlanan örneklerinin konsantrasyonlarının molar olarak verilmesi mümkün değildir. Bundan dolayı örnekler, kg.m^{-3} birimi kullanılarak, her bir çözgen ortam için üç ayrı konsantrasyonda ve maksimum konsantrasyon makroskopik viskoziteyi etkilemeyecek şekilde hazırlanmıştır.

Örnekler için saf çözgen ortam olarak; ksilenin izomerleri, o-ksilen (Merck, ≥ 99), m-ksilen (Merck, ≥ 99) ve p-ksilen (Merck, > 99) kullanıldı.¹

Asfaltten örneklerinin hazırlanmasında; her bir konsantrasyondaki asfaltten miktarı her defasında bir öncekinin yarısı kütlede olacak şekilde, elektronik terazide 10^{-1} mg hassasiyetle, genelde 42,0 mg, 21,0 mg ve 10,5 mg şeklinde tartıldı (Gülsün ve Yalçın 1980). Aydın kağıdı üzerinde tartılan asfaltten, dikkatle özel imal edilmiş pyrex örnek tüpüne alındı. Ucu kılcal bir pipetle çözgen şişesinden 7 cc çözgen alınarak örnek tüpüne aktarıldı ve asfalttenin, çözgen ortam içinde dağılmasını sağlamak için dikkatlice çalkalandı. Örnek tübü rodajından vakum sistemine bağlanarak degaze edildi (Şekil 3.13).

¹ Parantez içindekiler, sırasıyla, o çözgenin satın alındığı firma ismi ve saflık derecesidir.



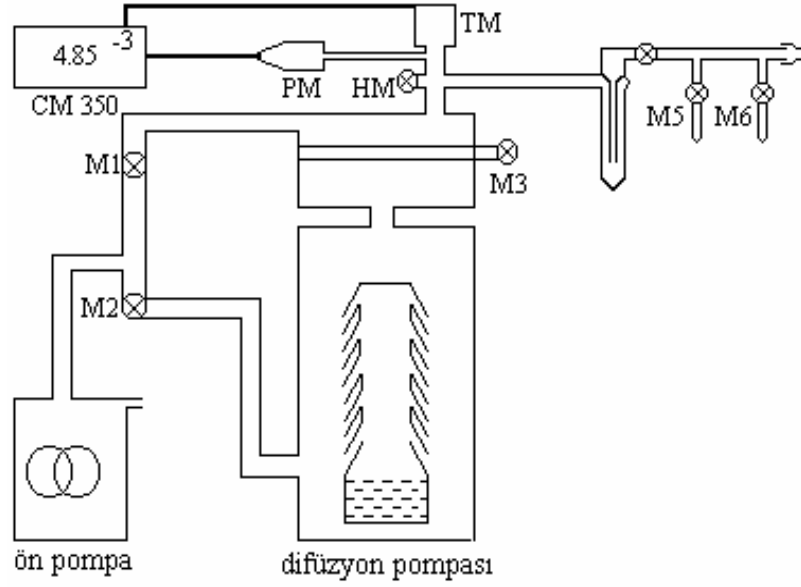
Şekil 3.13. Vakum sistemine bağlanmış 2 adet örnek tüpü.

3.5. Vakum Sistemi

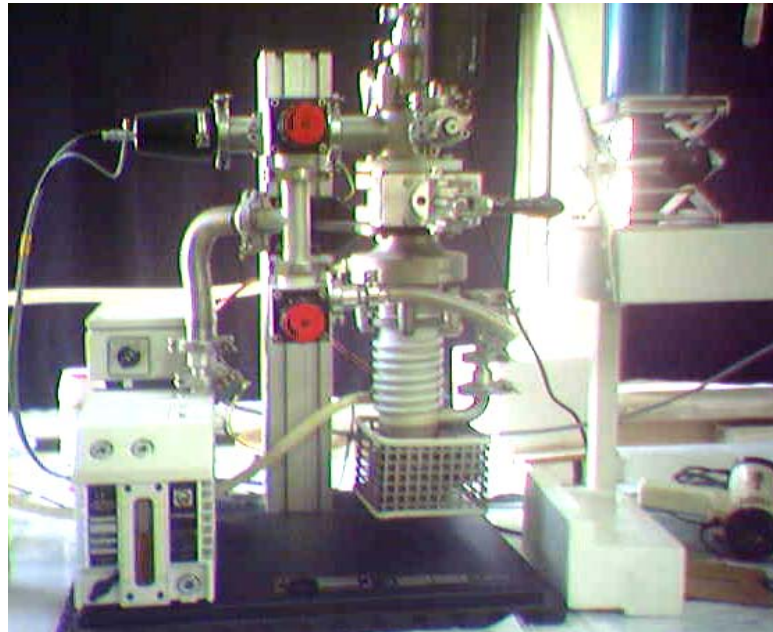
Normal bir deney tüpündeki örnek en azından hava molekülleri ile etkileşme halindedir. Bilhassa oksijenin varlığı büyüme faktörünü etkiler (Gruker ve ark. 1995a,b). Hava molekülleri ile etkileşmeleri minimuma indirmek, EPR çizgisini kolay doyuma götürmek ve örneğin uzun ömürlü olmasını sağlamak için degaze işlemi yapılmalıdır.

Örneklerin degaze işleminin yapıldığı Leybold-Heraeus vakum sistemi Şekil3.14 ve Şekil 3.15’de verilmektedir. Sistemde vakum işlemi kaba ve ince olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir: Kaba vakum, mekanik ön pompa ile sağlanır ve tüp içerisindeki havanın boşalması çevrim ile doğru orantılıdır. Bu şekilde yapılan degaze işlemi ile 10^5 Pa (10^3 mbar, 1 Atm)’ dan, 4×10^{-1} Pa (4×10^{-3} mbar) basınca kadar inilir. Bu değere kadar olan basınç değişimi termovac (TM) ile ölçülür. İnce vakum için, yani daha düşük basınç değerlerine inmek için, difüzyon pompası kullanılır. Bu pompanın altında bulunan yağ, yine altta bulunan bir ısıtıcı ile buharlaştırılır. Buharlaşarak yükselen yağ molekülleri, saçaklardan aşağı düşerlerken beraberlerinde ortamdaki hava moleküllerini de aşağı çekerek, vakum yapılan ortamdaki molekül sayısında azalmaya sebep olurlar. Bu azalma basıncın 10^{-5} Pa (10^{-7} mbar)’ 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 doğru orantılı bir akım oluşturulur. Hem termovac hem de penningvac, Leybold Heraeus' un Combitron CM 350 elektronik basınç ölçüm cihazına bağlıdır.



Şekil 3.14. Vakum sistemi Şeması.



Şekil 3.15 Vakum sisteminin resmi.

3.6. Örnek Tüplerin Degaze Edilmesi

Her bir örnek, örnek tüpü vakum sisteminde dondurma-pompalama-tavlama döngüsü (freze-pump-thaw) en az beş kez uygulanarak degaze edilmiş ve DNP deneyleri için hazır hale getirilmiştir. Degaze işleminde aşağıdaki genel çalışma sürecine bağlı kalınmıştır.

1) Örnek tüpü, aseton ya da benzeri bir çözügede iyice yıkanmış ve etüvde kurutulmuş olmalıdır.

2) İçine çözelti yerleştirilmiş örnek tüpü vakum sistemine rodajından bağlanır (bu işlem için öncelikle bir miktar silikon vakum yağı rodaja sürülür).

3) Çözelti dıştan, sıvı azot dolu Dewar kabı vasıtasıyla, dondurulur; 2 dakika içinde çözelti sıvı azot sıcaklığına (-195 °C) ulaşır.

4) Örnek tüpündeki havayı boşaltmak için M3 ve M2 kapatılır, M1 açılır, M5 (varsa M6) açılır ve 1 dakika beklenir. M1 kapatılır, M2 ve M3 açılır, 1-2 dakika beklenir (bkz Şekil 3.14).

5) M5 (varsa M6) kapatılır. Çözeltinin yeniden sıvı hale geçmesi için sıvı dolu Dewar kabı uzaklaştırılır. 0,5 litrelik su dolu bir beher alttan aniden örneği saracak şekilde yerleştirilir ve altına Jack sürülür. Bu sırada çözelti içinde kalmış hava kabarcıkları üstteki boşlukta toplanır.

6) (3), (4) ve (5) en azından üç defa tekrarlanır.

7) (3) uygulanır, M5 (varsa M6) açılır, 1-2 dakika beklenir.

8) (5) uygulanır.

9) (7) uygulanır. M5 (varsa M6) kapatılır.

10) Örneği, örnek tüpünün boğazından ayırmak için, çözelti sıvı azot ortamında iken, M5 (varsa M6) musluğunun kapalı olmasına dikkat edilerek, 5 mm çaplı ince mavi hamlaç alevi ile tüpün boğazı ısıtılıp, eritilerek kesilir, kapatılır ve yavaş soğuma için isli alev ile ısılandırılır.

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

Bu süreç uygulanarak bu çalışmada hazırlanan dokuz adet süspansiyonun degaze edilmesi işleminde 10^{-3} Pa mertebesinde çalışılmıştır ve inilebilen en düşük basınç değeri $1,2 \times 10^{-3}$ Pa'dır.

Hazırlanan dokuz adet örnekte görsel olarak net bir ayırım söz konusu değildir. Ayrıca hızlı bir çökelme gözlenmemiştir.

3.7. NMR Duyarlılığı Hesabı

Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde gözlenebilir bir saf NMR sinyali için çözgen ortamda cm^3 'teki proton sayısı (NMR duyarlılığı) önemlidir. Aşağıda o-ksilen için NMR duyarlılığı hesabı verilmiştir:

Çözgenin molekül ağırlığı ve yoğunluğundan mol hacmi bulunur. o-ksilen için molekül ağırlığı $MA=106,17 \text{ g.mol}^{-1}$ ve yoğunluk $D=0,88 \text{ g.cm}^{-3}$ alınarak mol hacmi,

$$V_{\text{mol}}=MA/D= 1,2 \times 10^2 \text{ cm}^3 .\text{mol}^{-1}$$

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

$$6,023 \times 10^{23} \text{ molekül.mol}^{-1} / 1,2 \times 10^2 \text{ cm}^3 .\text{mol}^{-1} = 5,0 \times 10^{21} \text{ molekül.cm}^{-3} \text{ olur.}$$

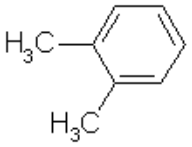
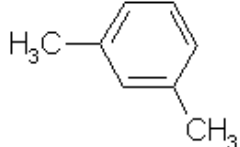
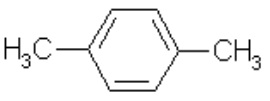
Buradan o-ksilenin NMR duyarlılığı;

$$\begin{aligned} (\text{NMR duyarlılığı})_{\text{o-ksilen}} &= 10 \text{ spin.molekül}^{-1} \times 5,0 \times 10^{21} \text{ molekül.cm}^{-3} \\ &= 5,0 \times 10^{22} \text{ spin.cm}^{-3} \end{aligned}$$

olarak elde edilir.

Çizelge 3.1’de ksilen izomerlerinin kapalı ve açık formülleri, molekül ağırlıkları, 20°C’deki yoğunlukları, NMR duyarlılıkları, donma noktaları, 20°C’deki viskoziteleri, dipol momentleri ve oda sıcaklığındaki çekirdek spin-örgü durulma hızları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ksilen izomerlerinin bazı karakteristik özellikleri.

Özellikler	o-ksilen	m-ksilen	p-ksilen
Molekül formülü	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3)_2$
Molekül yapısı			
Molekül ağırlığı (g.mol ⁻¹)	106,17	106,17	106,17
Yoğunluğu ¹ (g.cm ⁻³) (20 °C)	0,88	0,86	0,86
NMR Duyarlılığı (x10 ²² spin.cm ⁻³)	5,0	4,9	4,9
Donma noktası ¹ (°C)	-25	-48	13,3
Viskozite ¹ η (x10 ⁻³ Pa.s) (20°C)	0,81	0,62	0,65
Dipol moment ² (Debye)	0,45	0,30	0,02
Durulma hızı ³ T_{10}^{-1} (s ⁻¹)	0,135	0,12	0,11

[1]: Merck firmasının katalog bilgilerinden yararlanılarak verilmiştir.

[2]: Kanai ve ark. (2005)’nin çalışmasından alınmıştır.

[3]: Poindexter (1972)’in çalışmasından alınmıştır (23±2) °C.

Aynı çözen ortamda üç farklı sıcaklıkta DNP sonuçlarını viskoziteyi de dikkate alarak yorumlamak amacı ile, çalışılan sıcaklık değerlerinde, çözen ortamların viskoziteleri Oswald viskozimetresi kullanılarak ($\pm 0,01 \times 10^{-3}$ Pa.s belirsizlikle) elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Ksilen izomerlerinin, çalışılan üç farklı sıcaklık için, Oswald viskozimetresi ile elde edilen viskozlukları.

Çözen Ortam	η ($\times 10^{-3}$ Pa.s)		
	15 °C	25 °C	35 °C
o-ksilen	0,90	0,76	0,61
m-ksilen	0,68	0,61	0,49
p-ksilen	0,69	0,61	0,50

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. DNP Parametrelerinin Hesabı

DNP'de, Denklem (2.59) ile verilen hareket denklemini kararlı halde, yani $dP_z/dt=0$ için,

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

yazılabilir. Burada,

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

doyma faktörüdür ve genel olarak şu eşitlik geçerlidir:

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

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

Ayrıca $H_{1e}^2 \propto W \propto V_{et}^2$ olup W , ESR bobinindeki güçtür (Yalçınmer 1970). $\frac{\Pi_0}{P_0} = \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_1} \right|$

olduğundan, büyüme faktörü A ,

$$A = \frac{P_z - P_0}{P_0} = -\rho f s \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_1} \right| \quad (4.3)$$

olarak yazılır. Doyma şartının sağlandığı durumda,

$$\left(\frac{P_z - P_0}{P_0} \right)_{s \rightarrow 1}^{-1} = - \left(\rho f \left| \frac{\gamma_s}{\gamma_1} \right| \right)^{-1} = A_\infty^{-1} \quad (4.4)$$

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

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

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

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

Kaçak faktörü f 'yi belirlemenin iki yolu vardır: Birincisi; çözeltinin spin-örgü durulma zamanı T_1' 'i ve saf çözügenin spin-örgü durulma zamanı T_{10} 'ı ölçerek, (4.5) bağıntısı yardımı ile belirlemektir. İkincisi ise; farklı serbest radikal konsantrasyonları hazırlayarak ve konsantrasyonun tersi c^{-1} 'e göre A_∞^{-1} 'in bir çizimini yaparak, sonsuz konsantrasyona ekstrapolasyon yapmak suretiyle ($f=1$) belirlemektir. Bu çalışmada kullanılan ikinci durum, yalnızca üzerinde çalışılan çekirdek spini serbest radikale ait değilse uygulanabilir (moleküller arası etkileşme). Saf çözügenin durulma hızı T_{10}^{-1} konsantrasyondan bağımsız iken, çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma hızı $T_1'^{-1}$ konsantrasyon ile orantılıdır (Hausser ve Stehlik 1968). Buna göre;

$$A_\infty^{-1} = \left(1 + \frac{T_{10}^{-1}}{kc} \right) \left(-\rho \begin{vmatrix} \gamma_S \\ \gamma_I \end{vmatrix} \right)^{-1}$$

yazılabilir. Burada k , bir orantı sabitidir. Aşırı elektron spin konsantrasyonu durumunda

$$\left(A_\infty^{-1} \right)_{\substack{c \rightarrow \infty \\ f \rightarrow 1}} = \left(-\rho \begin{vmatrix} \gamma_S \\ \gamma_I \end{vmatrix} \right)^{-1} = U_\infty^{-1} \quad (4.6)$$

elde edilir.

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

$$\rho = -\frac{U_{\infty}}{658} \quad (4.7)$$

ifadesi yardımıyla çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ belirlenebilir.

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

Eğer saf çözünenin T_{10}^{-1} çekirdek durulma hızı biliniyorsa, $T_1'^{-1}$ daha önce elde edilmiş olan kaçak faktörü kullanılarak (4.5) ifadesinden hesaplanabilir.

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

$$T_1'^{-1} \cong 2w_1' = T_1^{-1} - T_{10}^{-1} \quad (4.8)$$

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

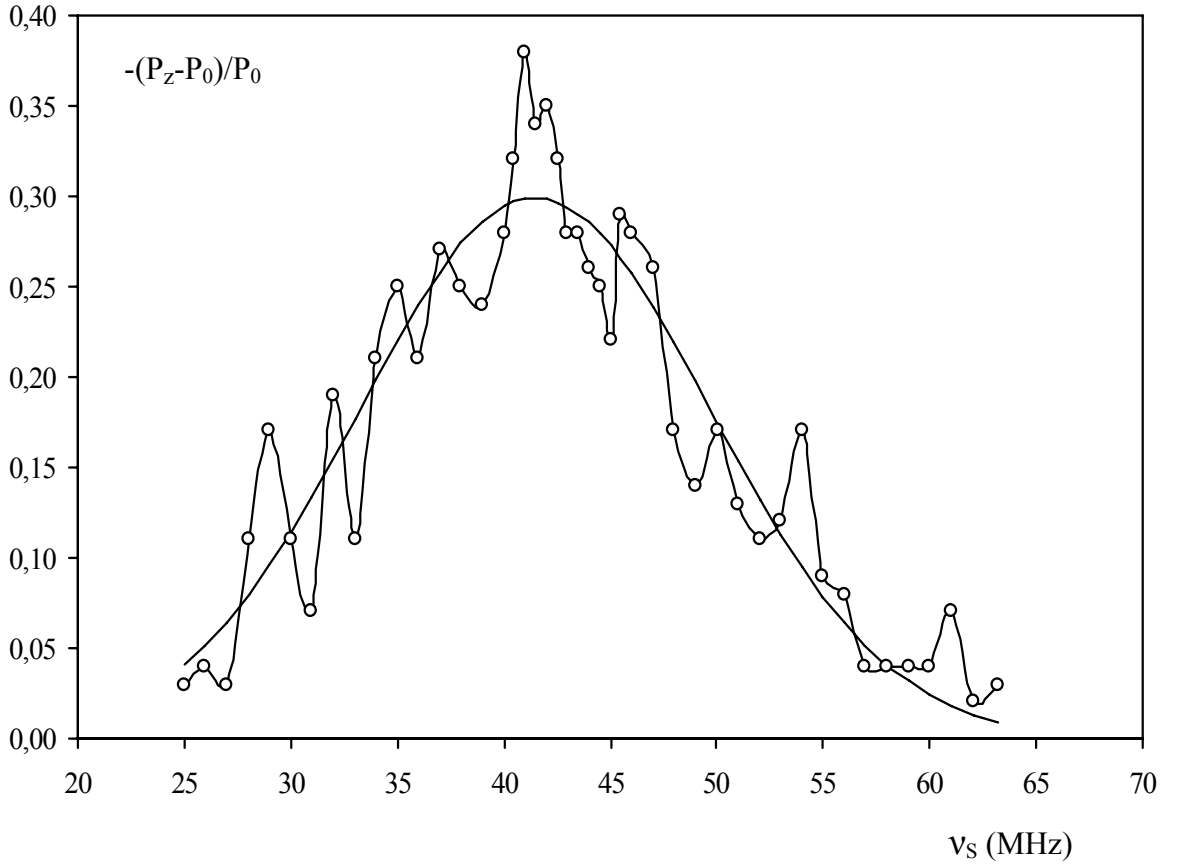
4.2. ESR Frekansına Bağlı Olarak NMR Büyüme Faktörü (EPR Spektrumu)

DNP'de doyma deneylerinin hangi frekans veya frekanslarda gerçekleştirileceğinin belirlenmesi için ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörlerinin elde edilmesi gereklidir. Bu amaçla; bu çalışmada MC-800 sıvı petrol asfaltından elde edilen asfaltın, o-ksilen çözünen ortamındaki $6,0 \text{ kg.m}^{-3}$ konsantrasyonlu süspansiyonu için ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörleri elde edilmiştir.

Bu aşamada; başlangıçta beş adet P_0 sinyali alınmıştır. P_z sinyalleri ise, 25-64 MHz arasında 1 MHz (40-46 MHz arası 0,5 MHz) aralıkla taranmıştır. 25-50 MHz arası için 1. kuplaj (20-55 MHz kuplajı) ve Rohde&Schwarz SML 01 (1,1GHz) Sinyal Jeneratörü kullanılmıştır. 50-64 MHz arası için ise 2. kuplaj (55-80 MHz kuplajı) ve ESR güç jeneratörü kullanılmıştır. Bu sinyallerin elde edilmesi sırasında, doyma durumundan uzak kalmak için, v_s (MHz) / V_{et} (V) oranının yaklaşık 6,5 olması sağlanmıştır. Sonunda beş adet P_0 sinyali daha alınmış ve hesaplamalarda başta ve sonda elde edilen sinyal büyüklüklerinin ortalaması kullanılmıştır. Deney sırasında, kuplaj kutusu değişiminden kaynaklanan sinyal şiddeti değişimleri hesaplamalarda göz önünde bulundurulmuştur.

Hesaplamalarda; P_0 ve P_z büyüklükleri, her bir sinyalin türev eğrisinin tepe değerleri arasındaki fark, kaydedici kağıdından birim olarak okunmak ve gerekli yükseltme faktörleriyle çarpmak suretiyle edilmişlerdir. Sinyaller tüm frekanslar için birbirlerine göre ters olduklarından P_0 büyüklüğü önüne bir “-” işareti almıştır.

Şekil 4.1’de, oda sıcaklığında (25 °C) yapılan çalışma sonucu elde edilen EPR spektrumu ve CurveExpert 1.3 fit programı kullanılarak belirlenen en uygun Gauss eğrisi birlikte verilmiştir. Bu Gauss eğrisi, 41,47 MHz’de bir maksimuma sahiptir, standart sapması 8,26 MHz’dir ve yarı yükseklikteki yarı çizgi genişliği 9,7 MHz’dir. Eğrinin deney noktaları ile uyumunu gösteren ve program tarafından tespit edilen korelasyon katsayısı 0,939 ve standart hata 0,037’dir.



Şekil 4.1. Asfaltinin o-ksilen ($6,0 \text{ kg.m}^{-3}$) çözgen ortamındaki süspansiyonundan elde edilen ESR frekansına bağlı olarak NMR büyüme faktörü (EPR spektrumu).

4.3. A_∞ ve U_∞ Parametrelerinin Elde Edilmesi

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

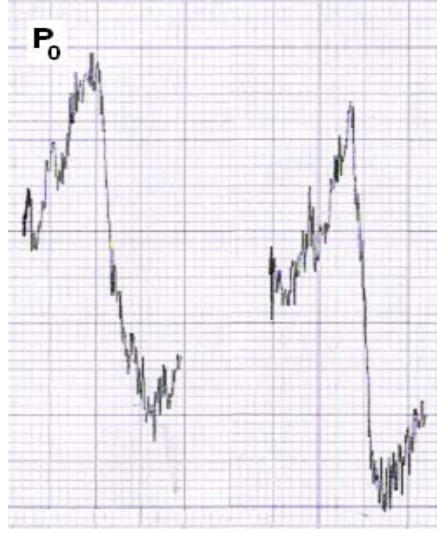
A_{∞}^{-1} değerleri, deneysel olarak elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının, $V_{et}^{-2}=0$ doğrusu ile kesişme noktalarına karşılıktır. ESR gücü sonsuza veya V_{et}^{-2} sıfır (0)'a götürüldüğünde, yani tam doyma durumunda, $\Pi_z =0$ olacaktır ve böylece doyma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

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

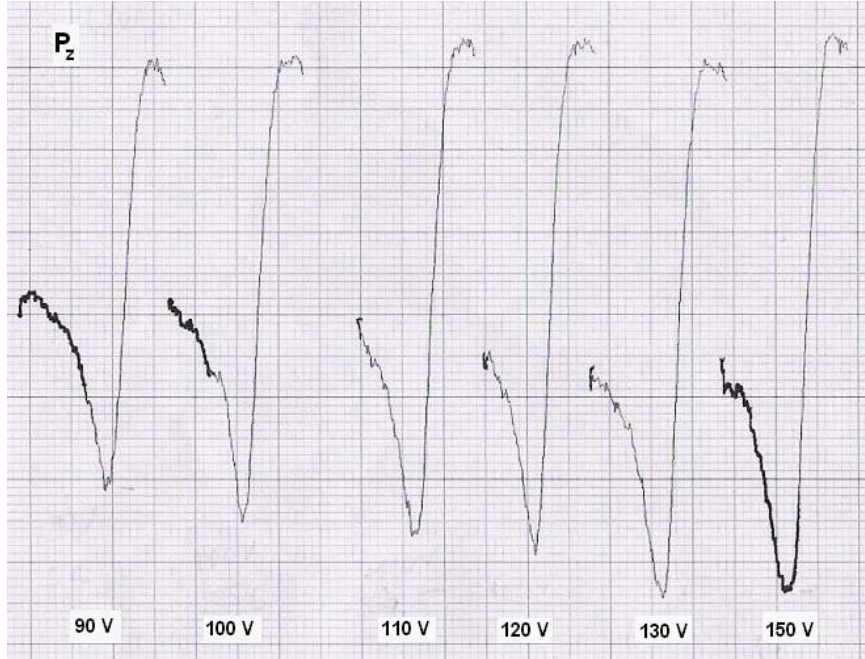
U_{∞}^{-1} değeri, elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının $c^{-1}=0$ doğrusu ile kesişme noktasına karşılıktır. Konsantrasyon sonsuza götürüldüğünde (aşırı serbest elektron spin konsantrasyonu), f de bir (1)'e gidecektir.

Tüm doyma deneyleri, EPR spektrumunda tepe bölgesinde kalan ve deneysel olarak elde edilen maksimuma karşılık gelen 41,0 MHz'lik tek bir ESR frekansında gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için yapılan doyma deneyinde, P_0 sinyali başta ve sonda birkaç defa çizdirilmiş (genelde 4 adet başlangıçta ve 4 adet deney sonunda) ve hesaplamalarda bu değerlerin ortalamaları kullanılmıştır. P_z sinyalleri ise, yüksek frekans gerilimi V_{et} 'in en az beş (5) en fazla yedi (7) ayrı değeri için alınmıştır.

P_0 ve P_z sinyalleri alınırken sadece merkezi band çizdirilmiş ve sinyal büyüklükleri, kaydedici kağıdı üzerinde, sinyalin maksimum ve minimum noktaları arasının birim olarak ölçülmesi ile tayin edilmiştir ve tüm deneyler üç farklı sıcaklıkta (15, 25 ve 35 °C), ± 2 °C belirsizlikle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2 ve 4.3).



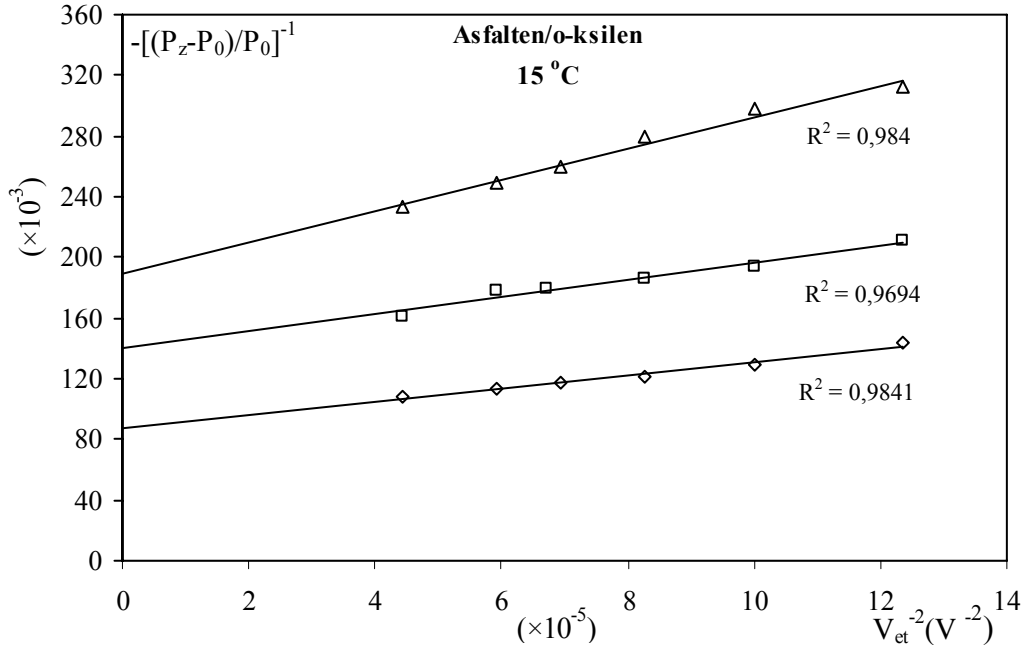
Şekil 4.2. 35 °C 'de asfaltenin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonunda 6,0 kg.m⁻³ konsantrasyonlu örnek için, P_0 saf NMR sinyalleri.



Şekil 4.3. 35 °C 'de asfaltenin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonunda 6,0 kg.m⁻³ konsantrasyonlu örnek için, P_2 çift rezonans sinyalleri.

Çizelge 4.1. Asfaltinin o-ksilen çözen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 15 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

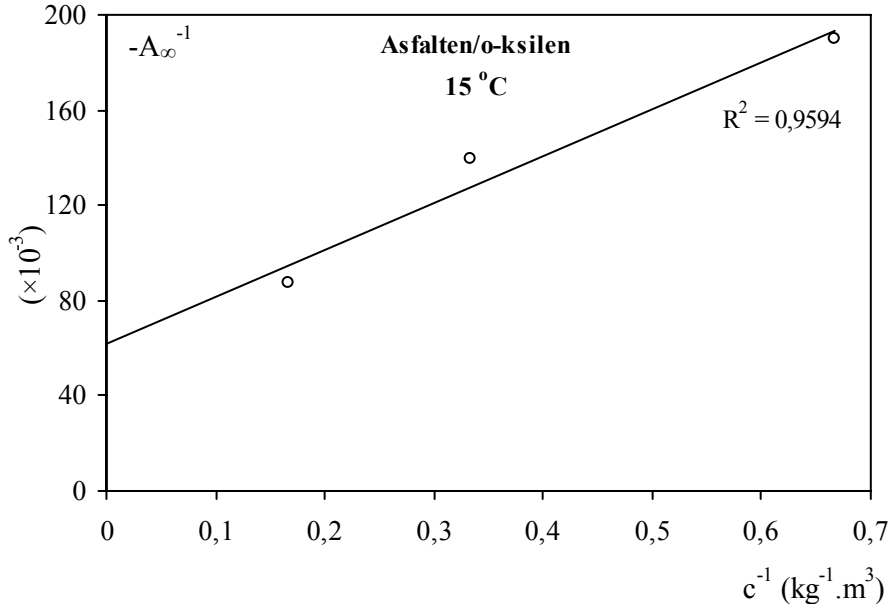
$c= 1,5 \text{ kg.m}^{-3}$			$c= 3,0 \text{ kg.m}^{-3}$			$c= 6,0 \text{ kg.m}^{-3}$		
V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
90	12,35	312,3	90	12,35	210,7	90	12,35	143,4
100	10,00	297,4	100	10,00	193,7	100	10,00	129,7
110	8,26	279,5	110	8,26	186,2	110	8,26	121,5
120	6,94	259,9	120	6,72	179,2	120	6,94	117,7
130	5,92	249,5	130	5,92	177,6	130	5,92	112,8
150	4,44	233,8	150	4,44	161,2	150	4,44	108,4



Şekil 4.4. 15 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi. Δ 1,5 kg.m^{-3} , \square 3,0 kg.m^{-3} , \diamond 6,0 kg.m^{-3} . R^2 değerleri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir.

Çizelge 4.2. 15 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

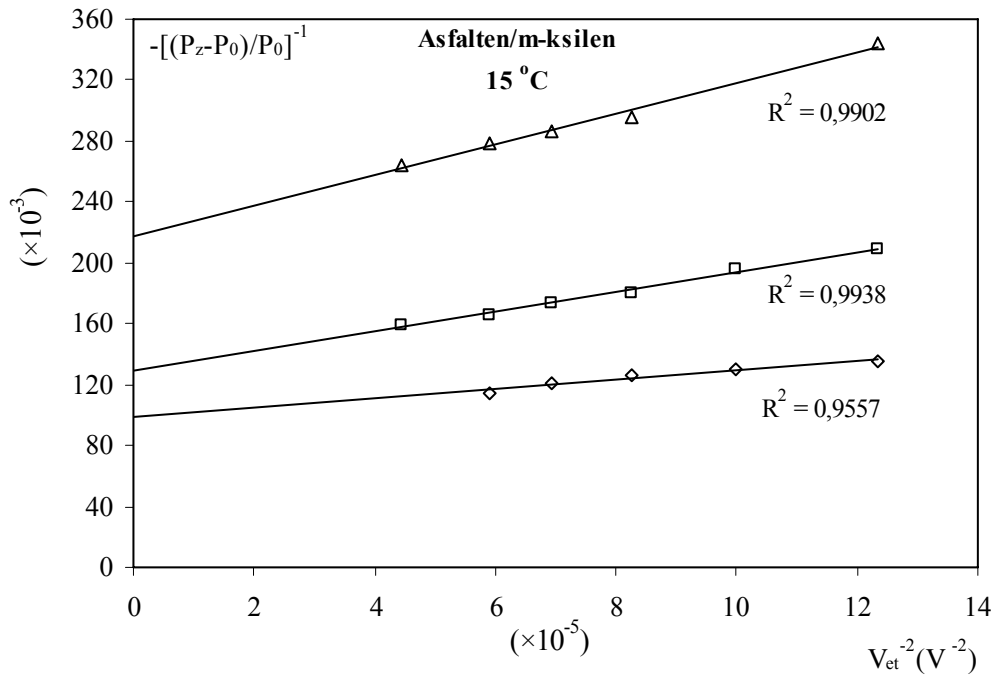
c (kg.m ⁻³)	c^{-1} (x10 ⁻² kg ⁻¹ .m ³)	$-A_{\infty}^{-1}$ (x10 ⁻³)
1,5	66,7	189,8
3,0	33,3	139,5
6,0	16,7	87,2



Şekil 4.5. 15 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi. R^2 değeri, lineer fit doğrusu ve deney noktalarının uyum derecesini göstermektedir.

Çizelge 4.3. Asfaltinin m-ksilen çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 15 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

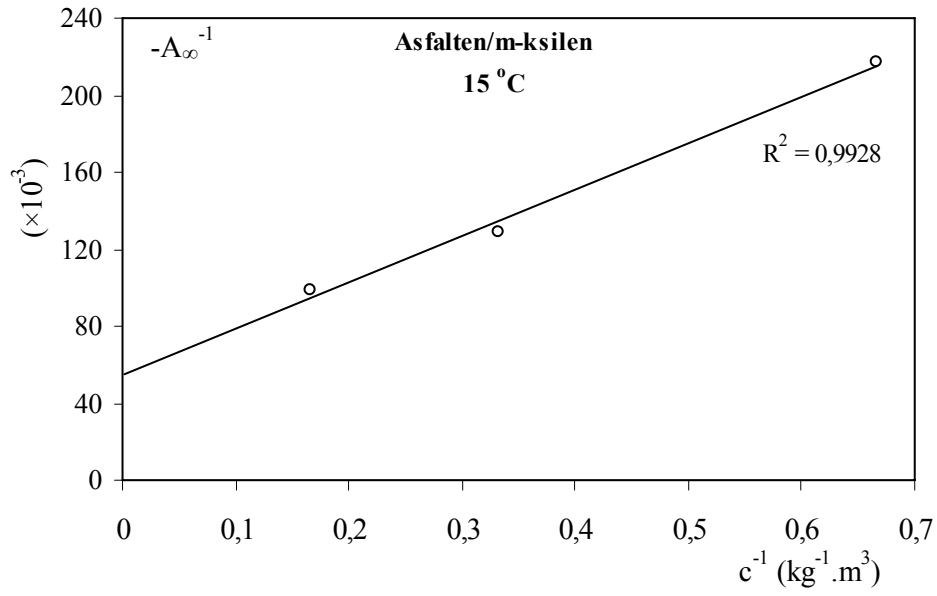
$c=1,5 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=3,0 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=6,0 \text{ kg.m}^{-3}$		
V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
90	12,35	343,9	90	12,35	208,6	90	12,35	135,5
100	10,00	--	100	10,00	195,5	100	10,00	130,6
110	8,26	295,4	110	8,26	180,4	110	8,26	126,0
120	6,94	286,7	120	6,94	173,7	120	6,94	121,0
130	5,92	278,6	130	5,92	166,0	130	5,92	114,8
150	4,44	263,6	150	4,44	159,0	150	4,44	--



Şekil 4.6. 15 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi. Δ 1,5 kg.m^{-3} , \square 3,0 kg.m^{-3} , \diamond 6,0 kg.m^{-3} .

Çizelge 4.4. 15 °C 'de asfaltenin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

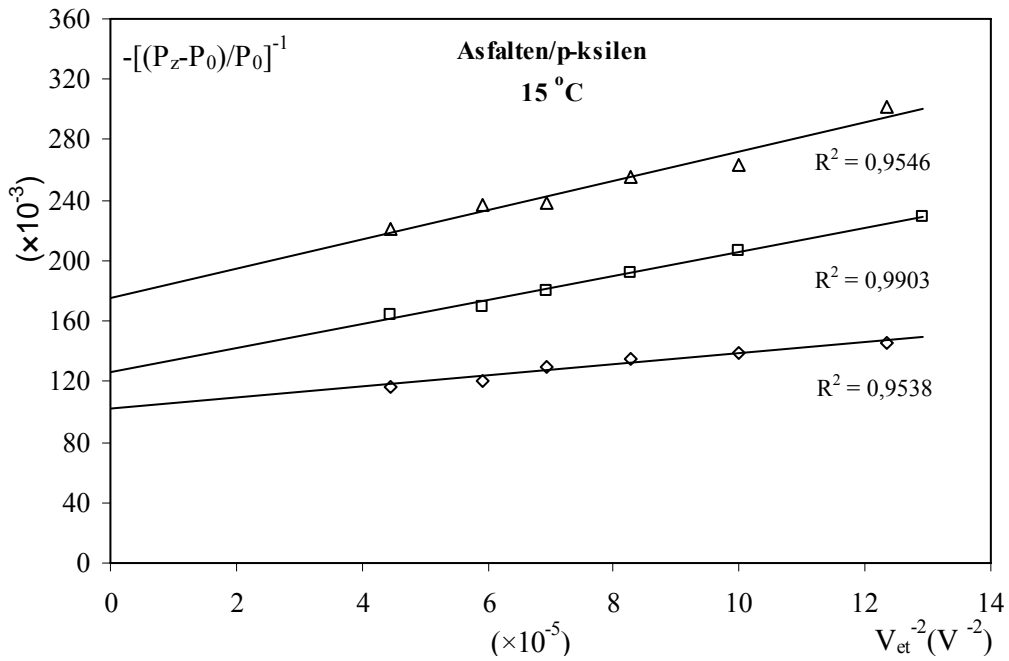
c (kg.m ⁻³)	c^{-1} (x10 ⁻² kg ⁻¹ .m ³)	$-A_{\infty}^{-1}$ (x10 ⁻³)
1,5	66,7	217,4
3,0	33,3	128,9
6,0	16,7	98,7



Şekil 4.7. 15 °C 'de asfaltenin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.5. Asfaltinin p-ksilen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 15 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

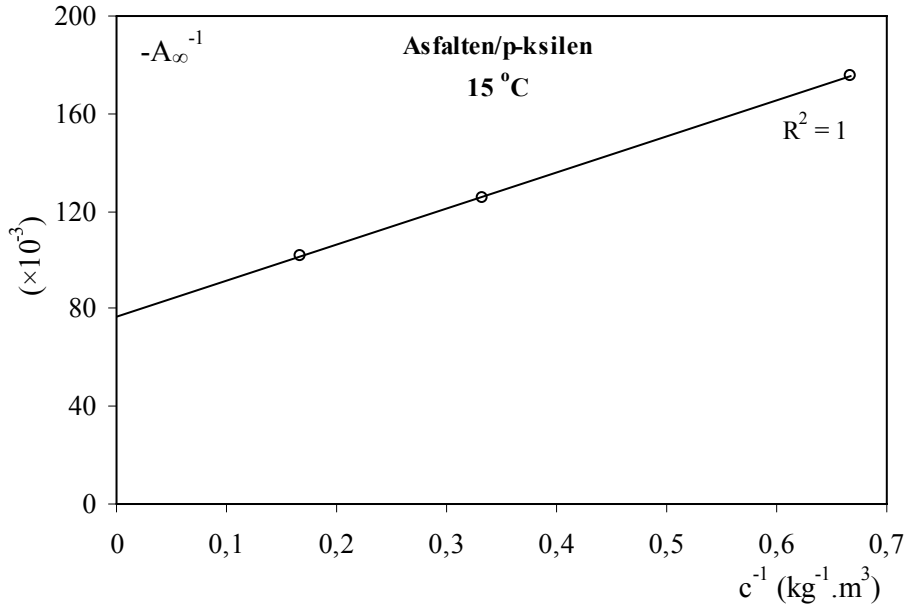
$c=1,5 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=3,0 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=6,0 \text{ kg.m}^{-3}$		
V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
90	12,35	302,3	88	12,91	229,0	90	12,35	145,5
100	10,00	262,9	100	10,00	206,3	100	10,00	138,9
110	8,26	255,8	110	8,26	191,5	110	8,26	134,8
120	6,94	238,4	120	6,94	180,4	120	6,94	130,1
130	5,92	236,4	130	5,92	169,0	130	5,92	120,7
150	4,44	221,6	150	4,44	164,6	150	4,44	116,9



Şekil 4.8. 15 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi. Δ $1,5 \text{ kg.m}^{-3}$, \square $3,0 \text{ kg.m}^{-3}$, \diamond $6,0 \text{ kg.m}^{-3}$.

Çizelge 4.6. 15 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

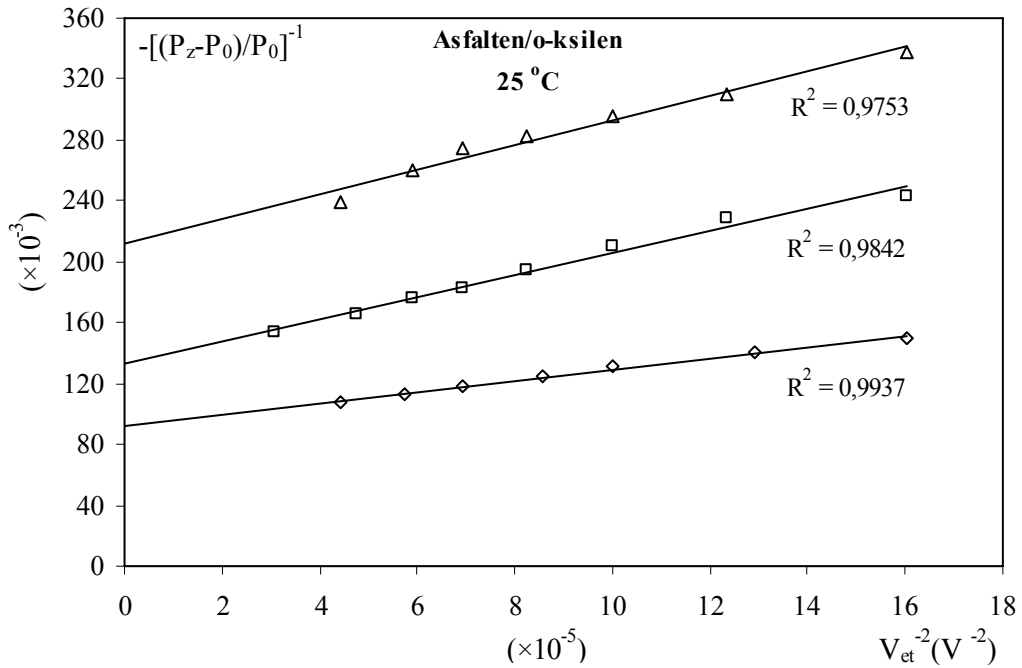
c (kg.m ⁻³)	c^{-1} (x10 ⁻² kg ⁻¹ .m ³)	$-A_{\infty}^{-1}$ (x10 ⁻³)
1,5	66,7	175,8
3,0	33,3	125,8
6,0	16,7	101,5



Şekil 4.9. 15 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.7. Asfaltenin o-ksilen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

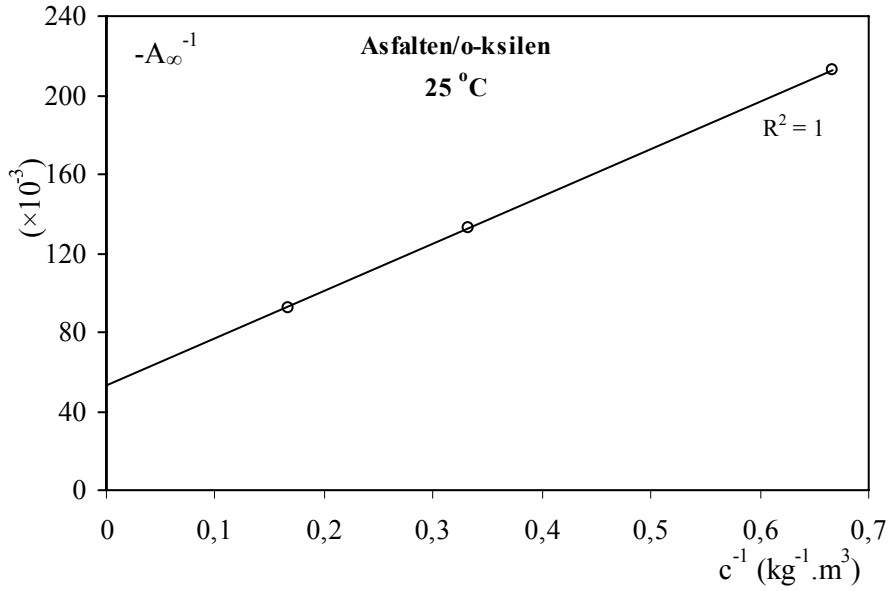
$c=1,5 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=3,0 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=6,0 \text{ kg.m}^{-3}$		
V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
79	16,02	338,3	79	16,02	242,9	79	16,02	150,1
90	12,35	310,0	90	12,35	228,9	88	12,91	140,1
100	10,00	295,9	100	10,00	210,0	100	10,00	131,1
110	8,26	283,1	110	8,26	193,9	108	8,57	125,2
120	6,94	274,2	120	6,94	182,5	120	6,94	118,1
130	5,92	260,5	130	5,92	175,6	132	5,74	113,2
150	4,44	239,0	145	4,76	166,2	150	4,44	107,4
180	3,09	--	180	3,09	153,4	180	3,09	--



Şekil 4.10. 25 °C 'de asfaltenin o-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi. Δ 1,5 kg.m^{-3} , \square 3,0 kg.m^{-3} , \diamond 6,0 kg.m^{-3} .

Çizelge 4.8. 25 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

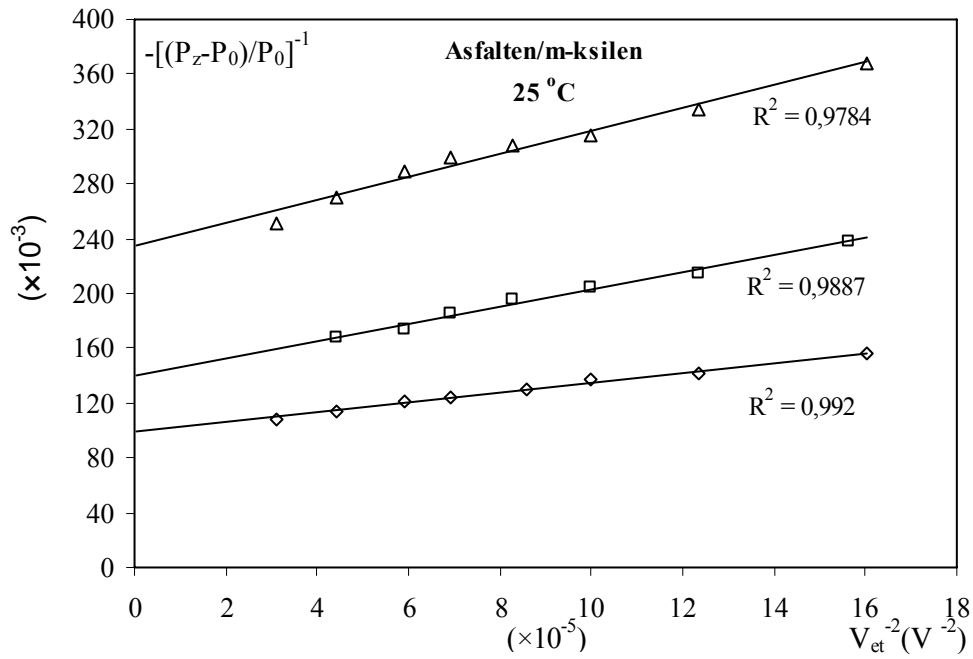
c ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	c^{-1} ($\times 10^{-2} \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$)	$-A_{\infty}^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
1,5	66,7	212,3
3,0	33,3	133,0
6,0	16,7	92,5



Şekil 4.11. 25 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.9. Asfaltinin m-ksilen çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

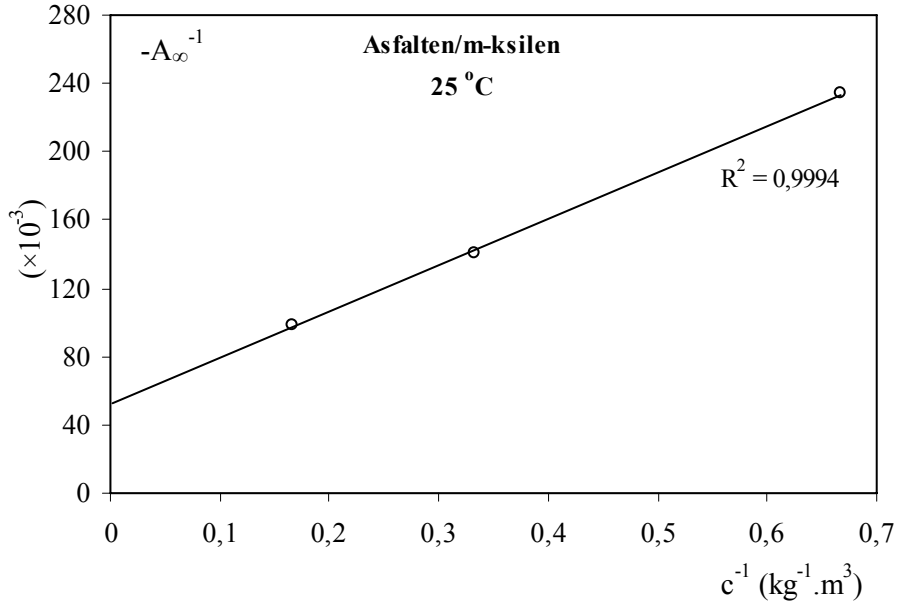
c=1,5 kg.m ⁻³			c=3,0 kg.m ⁻³			c=6,0 kg.m ⁻³		
V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)	V _{et} (V)	V _{et} ⁻² (x10 ⁻⁵ V ⁻²)	-[(P _z -P ₀)/P ₀] ⁻¹ (x10 ⁻³)
79	16,02	368,2	80	15,63	238,6	80	15,63	156,0
90	12,35	333,6	90	12,35	214,1	90	12,35	141,4
100	10,00	315,3	100	10,00	205,0	100	10,00	137,1
110	8,26	308,4	110	8,26	195,4	108	8,57	129,3
120	6,94	298,7	120	6,94	185,5	120	6,94	124,8
130	5,92	289,6	130	5,92	174,4	130	5,92	120,7
150	4,44	270,4	150	4,44	167,4	150	4,44	113,8
180	3,09	251,3	180	3,09	--	180	3,09	108,4



Şekil 4.12. 25 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi. Δ 1,5 kg.m⁻³, \square 3,0 kg.m⁻³, \diamond 6,0 kg.m⁻³.

Çizelge 4.10. 25 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

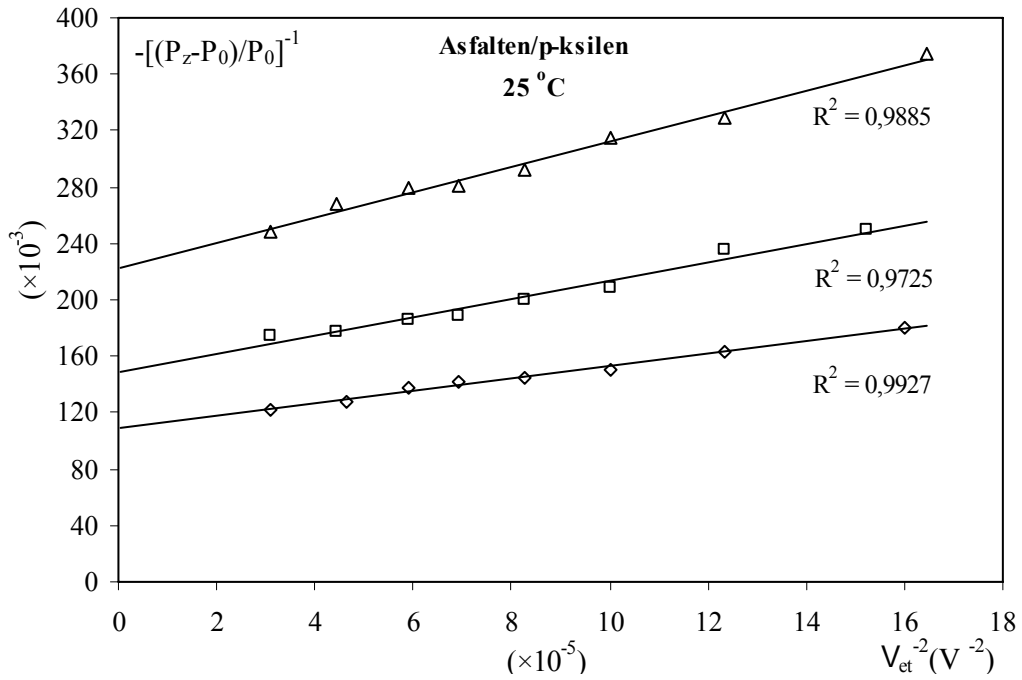
c (kg.m ⁻³)	c^{-1} (x10 ⁻² kg ⁻¹ .m ³)	$-A_{\infty}^{-1}$ (x10 ⁻³)
1,5	66,7	234,0
3,0	33,3	140,4
6,0	16,7	98,5



Şekil 4.13. 25 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.11. Asfaltinin p-ksilen çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 25 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

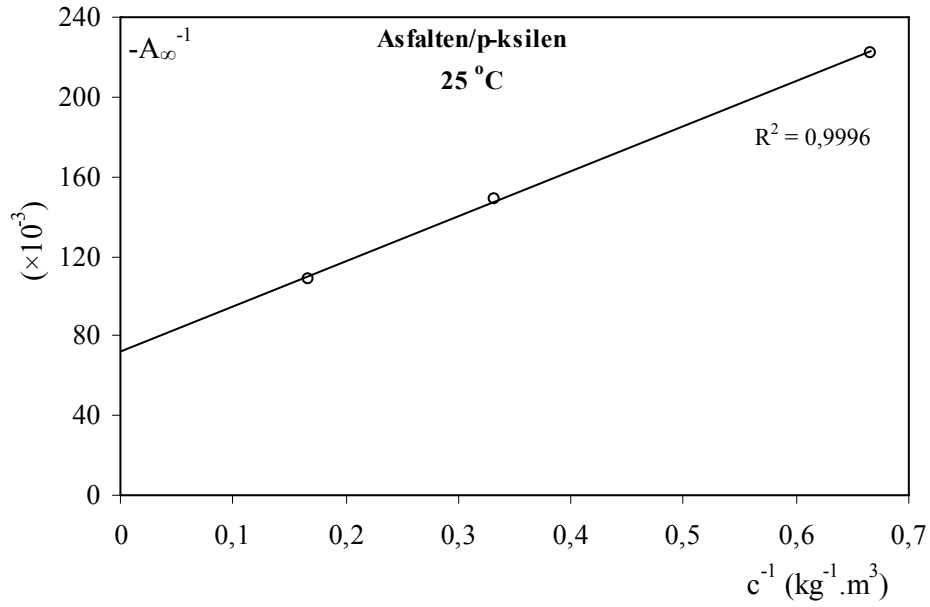
$c=1,5 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=3,0 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=6,0 \text{ kg.m}^{-3}$		
V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^3$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^3$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^3$)
78	16,44	374,8	81	15,24	249,2	79	16,02	180,3
90	12,35	328,7	90	12,35	234,9	90	12,35	162,6
100	10,00	314,6	100	10,00	207,9	100	10,00	150,5
110	8,26	292,7	110	8,26	200,7	110	8,26	144,6
120	6,94	281,5	120	6,94	188,9	120	6,94	141,2
130	5,92	278,8	130	5,92	185,3	130	5,92	137,0
150	4,44	268,6	150	4,44	177,3	147	4,63	127,4
180	3,09	248,2	180	3,09	175,1	180	3,09	122,3



Şekil 4.14. 25 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi. Δ 1,5 kg.m^{-3} , \square 3,0 kg.m^{-3} , \diamond 6,0 kg.m^{-3} .

Çizelge 4.12. 25 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

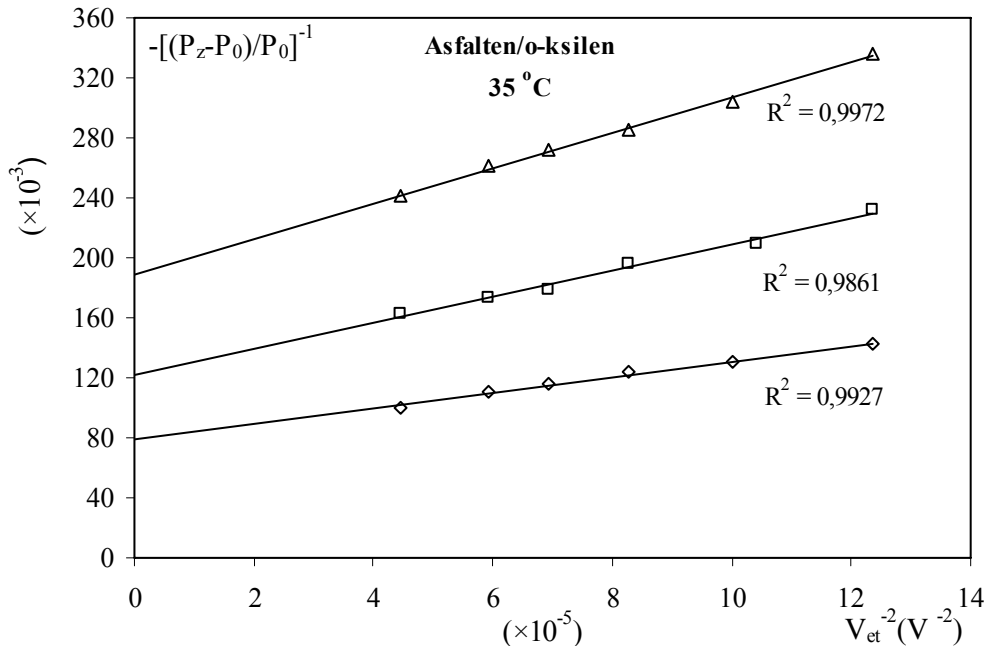
c (kg.m ⁻³)	c^{-1} (x10 ⁻² kg ⁻¹ .m ³)	$-A_{\infty}^{-1}$ (x10 ⁻³)
1,5	66,7	222,4
3,0	33,3	148,4
6,0	16,7	108,7



Şekil 4.15. 25 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.13. Asfaltenin o-ksilen çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 35 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

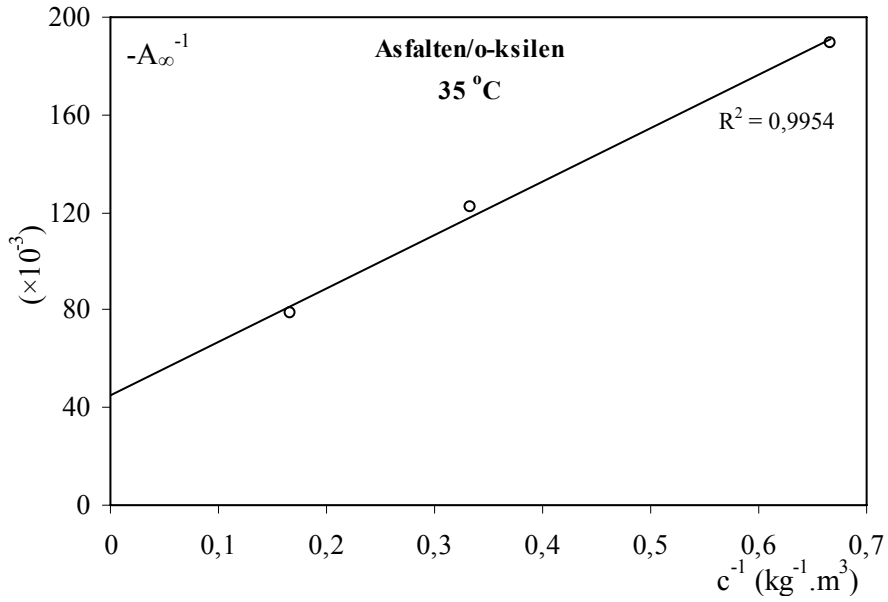
$c=1,5 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=3,0 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=6,0 \text{ kg.m}^{-3}$		
V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	$-(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
90	12,35	336,6	90	12,35	232,5	90	12,35	142,3
100	10,00	304,6	98	10,41	208,8	100	10,00	130,7
110	8,26	285,7	110	8,26	195,6	110	8,26	123,4
120	6,94	271,6	120	6,94	178,6	120	6,94	115,4
130	5,92	261,2	130	5,92	173,6	130	5,92	110,4
150	4,44	240,8	150	4,44	162,9	150	4,44	99,8



Şekil 4.16. 35 °C 'de asfaltenin o-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi. Δ $1,5 \text{ kg.m}^{-3}$, \square $3,0 \text{ kg.m}^{-3}$, \diamond $6,0 \text{ kg.m}^{-3}$.

Çizelge 4.14. 35 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

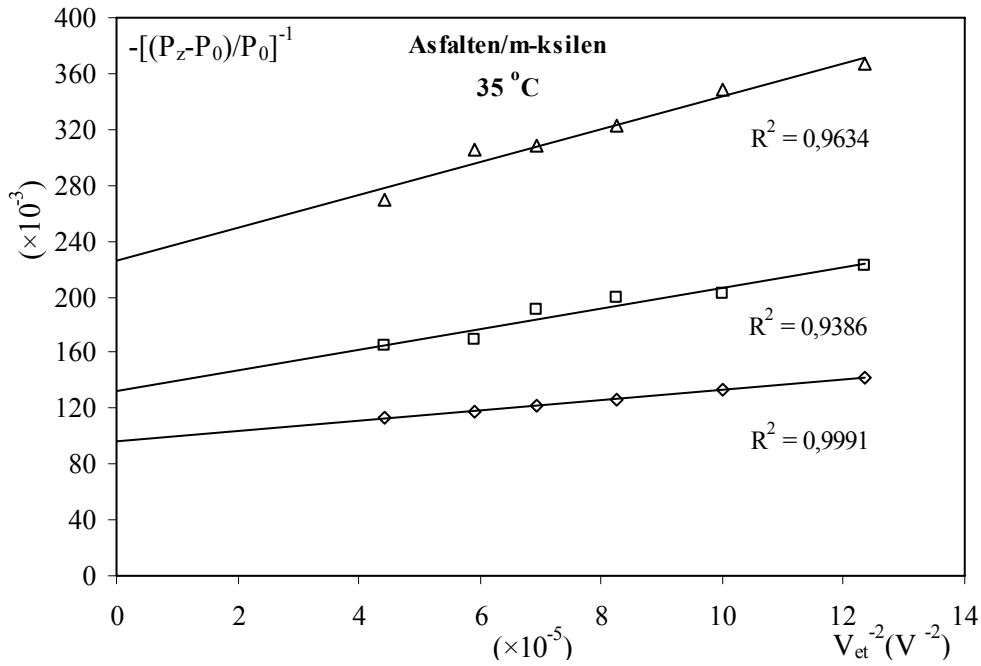
c (kg.m ⁻³)	c^{-1} (x10 ⁻² kg ⁻¹ .m ³)	$-A_{\infty}^{-1}$ (x10 ⁻³)
1,5	66,7	189,3
3,0	33,3	121,9
6,0	16,7	78,4



Şekil 4.17. 35 °C 'de asfaltinin o-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.15. Asfaltinin m-ksilen çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 35 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

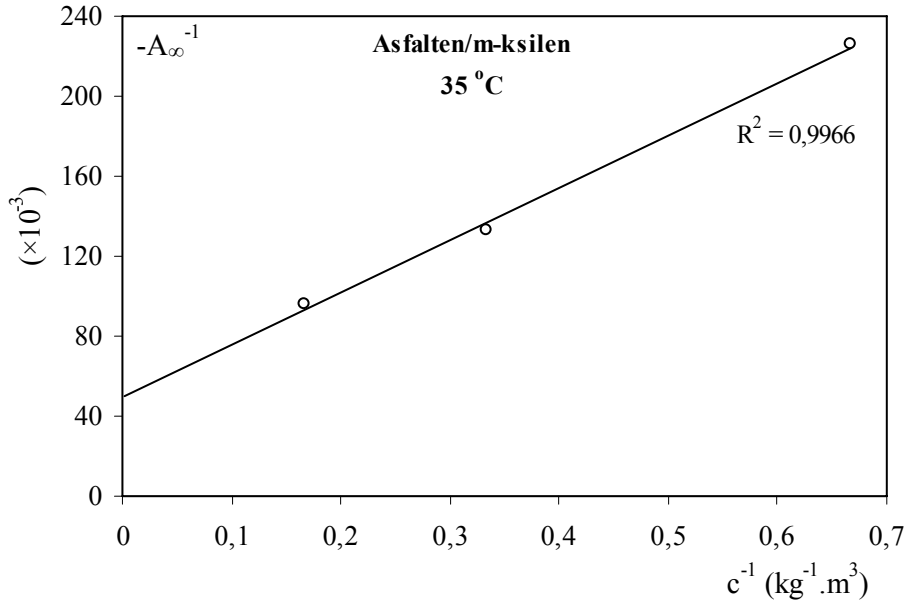
$c=1,5 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=3,0 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=6,0 \text{ kg.m}^{-3}$		
V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
90	12,35	366,8	90	12,35	222,9	90	12,35	142,2
100	10,00	347,9	100	10,00	201,6	100	10,00	133,4
110	8,26	323,2	110	8,26	199,2	110	8,26	126,6
120	6,94	308,5	120	6,94	190,3	120	6,94	122,1
130	5,92	305,2	130	5,92	169,4	130	5,92	117,9
150	4,44	268,9	150	4,44	164,4	150	4,44	113,3



Şekil 4.18. 35 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında A_{∞} 'un elde edilmesi. Δ 1,5 kg.m^{-3} , \square 3,0 kg.m^{-3} , \diamond 6,0 kg.m^{-3} .

Çizelge 4.16. 35 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

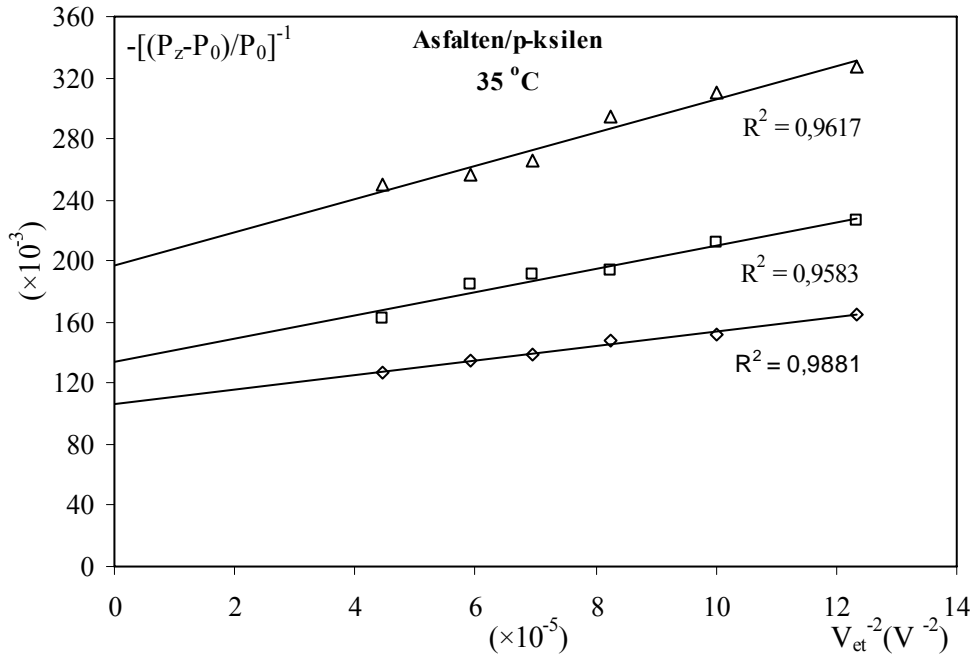
c (kg.m ⁻³)	c^{-1} (x10 ⁻² kg ⁻¹ .m ³)	$-A_{\infty}^{-1}$ (x10 ⁻³)
1,5	66,7	225,9
3,0	33,3	132,6
6,0	16,7	96,5



Şekil 4.19. 35 °C 'de asfaltinin m-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.17. Asfaltinin p-ksilen çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için, 35 °C 'de gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucunda elde edilen $[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ değerleri.

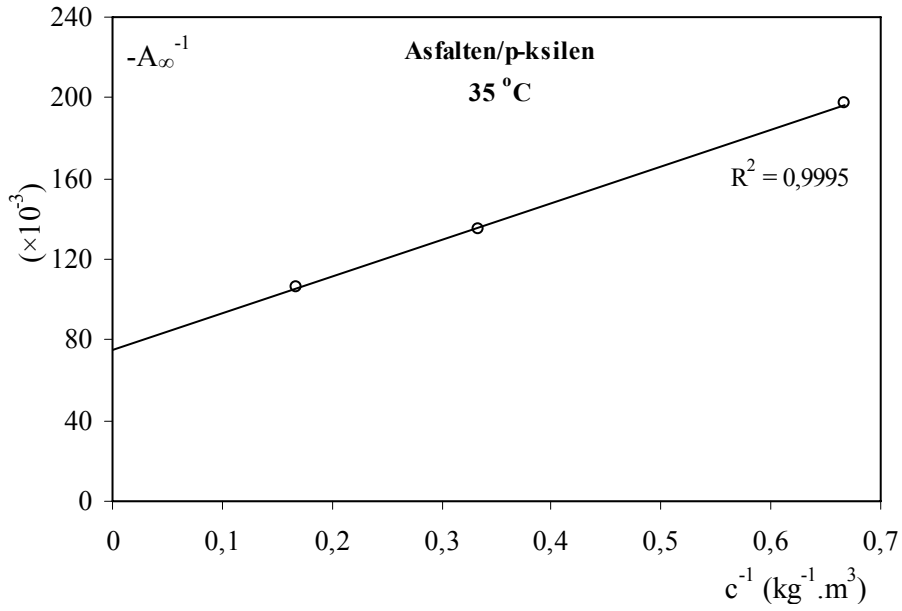
$c=1,5 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=3,0 \text{ kg.m}^{-3}$			$c=6,0 \text{ kg.m}^{-3}$		
V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)	V_{et} (V)	V_{et}^{-2} ($\times 10^{-5} \text{V}^{-2}$)	$[(P_z-P_0)/P_0]^{-1}$ ($\times 10^{-3}$)
90	12,35	327,9	90	12,35	226,2	90	12,35	165,3
100	10,00	310,4	100	10,00	212,2	100	10,00	151,4
110	8,26	294,9	110	8,26	193,2	110	8,26	147,7
120	6,94	265,4	120	6,94	191,0	120	6,94	138,6
130	5,92	256,1	130	5,92	184,9	130	5,92	134,5
150	4,44	249,5	150	4,44	162,3	150	4,44	126,9



Şekil 4.20. 35 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi. Δ 1,5 kg.m^{-3} , \square 3,0 kg.m^{-3} , \diamond 6,0 kg.m^{-3} .

Çizelge 4.18. 35 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarının üç farklı konsantrasyondaki A_{∞}^{-1} değerleri.

c (kg.m ⁻³)	c^{-1} (x10 ⁻² kg ⁻¹ .m ³)	$-A_{\infty}^{-1}$ (x10 ⁻³)
1,5	66,7	197,2
3,0	33,3	134,5
6,0	16,7	106,2



Şekil 4.21. 35 °C 'de asfaltinin p-ksilen çözen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi.

Çizelge 4.19’da asfaltın ve üç adet saf çözügen ortamı ile hazırlanan toplam dokuz adet örneğin, zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde doyma deneylerine tabi tutulması sonucu, oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) elde edilen DNP parametreleri verilmiştir. Burada sırasıyla, kullanılan her bir çözügen ortam için; $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ birimiyle c konsantrasyonları, A_{∞} büyüme faktörleri, U_{∞} en büyük büyüme faktörü, ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, s doyma ve f kaçak faktörleri, T_1^{-1} durulma hızları ve son olarak $\text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$ birimleri ile $2w'_1/c$ konsantrasyona normalize alçak frekans durulma bileşeni verilmiştir.

Çizelge 4.19. Asfaltın süspansiyonlarının oda sıcaklığında (25 °C) elde edilen DNP parametreleri.

Çözügen	c ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	A_{∞}	U_{∞}	ρ	s ($A_{\text{son}}/A_{\infty}$)	f (A_{∞}/U_{∞})	T_1^{-1} (s^{-1})	$2w'_1/c$ ($\text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$)
o-ksilen	1,5	-4,7	-18,9	0,029	0,894	0,249	0,18	0,030
	3,0	-7,5			0,867	0,397	0,22	
	6,0	-10,8			0,861	0,571	0,32	
m-ksilen	1,5	-4,3	-19,3	0,029	0,860	0,223	0,15	0,023
	3,0	-7,1			0,845	0,368	0,19	
	6,0	-10,2			0,902	0,529	0,26	
p-ksilen	1,5	-4,5	-14,0	0,021	0,889	0,321	0,16	0,035
	3,0	-6,7			0,851	0,479	0,21	
	6,0	-9,2			0,891	0,657	0,32	

Çizelge 4.20’de ise, örneklerin zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresinde 15 ± 2 °C ve 35 ± 2 °C’de her bir çözügen ortam için; c konsantrasyonları, A_{∞} büyüme faktörleri, U_{∞} en büyük büyüme faktörü, ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, s doyma ve f kaçak faktörleri verilmiştir.

Çizelge 4.20. Asfaltın süspansiyonlarının 15 °C ve 35 °C sıcaklıkları için elde edilen DNP parametreleri.

Çözgen ortam	c (kg.m ⁻³)	A_{∞}		U_{∞}		ρ		s		f	
		15 °C	35 °C	15 °C	35 °C	15 °C	35 °C	15 °C	35 °C	15 °C	35 °C
o-ksilen	1,5	-5,3	-5,3					0,811	0,792	0,329	0,237
	3,0	-7,2	-8,2	-16,1	-22,4	0,025	0,034	0,861	0,744	0,447	0,366
	6,0	-11,5	-12,8					0,800	0,781	0,714	0,571
m-ksilen	1,5	-4,6	-4,4					0,826	0,841	0,250	0,219
	3,0	-7,8	-7,5	-18,4	-20,1	0,028	0,031	0,808	0,813	0,424	0,373
	6,0	-10,1	-10,4					0,861	0,846	0,549	0,517
p-ksilen	1,5	-5,7	-5,1					0,789	0,784	0,435	0,381
	3,0	-7,9	-7,5	-13,1	-13,4	0,020	0,020	0,772	0,838	0,603	0,552
	6,0	-9,9	-9,4					0,869	0,840	0,756	0,702

5. TARTIŞMA

5.1. EPR Spektrumu

Şekil 4.1’de verilen EPR spektrumu, MC-800 sıvı petrol asfaltından elde edilen asfaltın o-ksilen ortamındaki $6,0 \text{ kg.m}^{-3}$ konsantrasyonlu süspansiyonundan, oda sıcaklığında, elde edilmiştir.

Yalçiner (1978), serbest radikallerin EPR spektrumlarının çözen ortamdan bağımsız olduğunu ve radikallerin en yakın kendi protonlarının spektrum yapısından sorumlu olduğunu belirtmiştir. Bundan dolayı bu çalışmada, asfaltın için tek bir çözüne ait EPR spektrumu elde edilmiştir. Yalçiner (1981)’in çalışmasında olduğu gibi, bu spektrum şu şartlar altında elde edilmiştir: (i) Homojen olmayan çizgi genişlemesi söz konusudur ve bu genişleme, tek bir EPR çizgisinin çizgi genişliğinden daha büyüktür. (ii) Yerel alanın dağılımı Lorentzian formundadır.

Bir manyetik alandaki EPR spektrumu elde etmek, bulunacak olan DNP parametreleri için gerekli ve önemlidir. Bir EPR spektrumundaki pikler ayrı ayrı doymaya götürülmelidir. Bu çalışmada elde edilen EPR spektrumu, çeşitli Lorentzianların bir birleştirimi olan tek çizgili Gaussian formundadır. Dolayısıyla, doyma deneylerini tek bir frekansta gerçekleştirmek yeterlidir. Tüm doyma deneyleri, deneysel olarak elde edilen, maksimum büyümeye karşılık gelen $41,0 \text{ MHz}$ ’lik tek bir ESR frekansında gerçekleştirilmiştir.

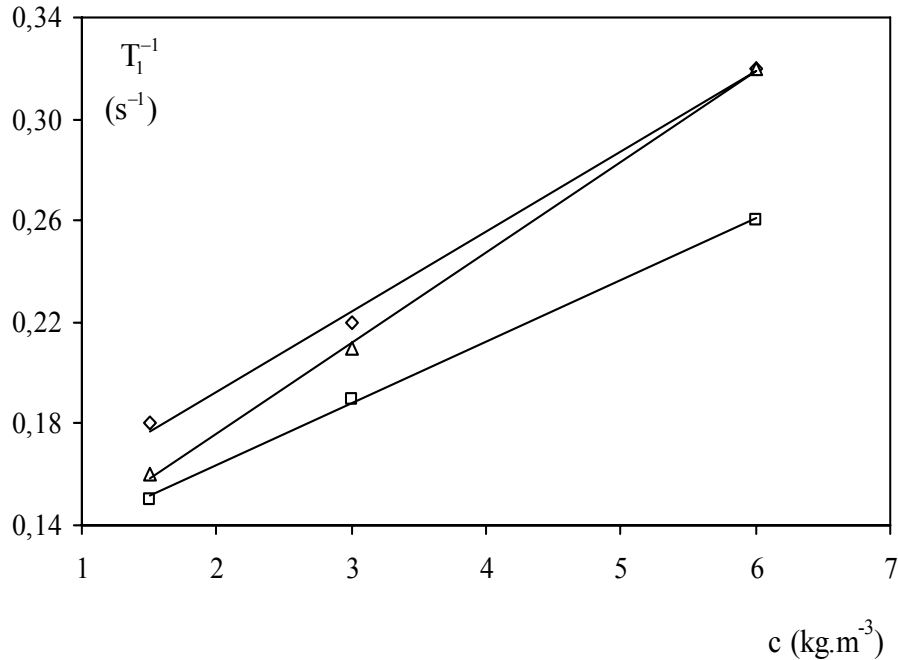
5.2. Oda Sıcaklığında Çalışma

Çizelge 4.19’de görüldüğü gibi, tüm A_∞ ve U_∞ değerleri negatiftir. Bu, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’te görüldüğü üzere, sinyalin terslenerek büyümesinden kaynaklanmakta ve moleküller arası çekirdek-elektron etkileşmesinde, çekirdek ve elektron spinlerinin arasındaki uzaklığın kübünün tersi ($1/r^3$) ile orantılı olan, dipol-dipol (dipolar) etkileşmesinin baskın olduğunu göstermektedir. A_∞ değerlerindeki artan konsantrasyonla artma, serbest elektronların sayısındaki artış nedeniyledir. s doyma

faktörlerinden görülebileceği gibi; doyma deneylerinde %85 ile %90 arasında başarı sağlanmıştır.

En küçük mutlak U_{∞} (dolayısıyla ρ) değeri, p-ksilen çözügen ortamında elde edilmiştir. Böylece, o-ksilenin ve m-ksilenin asfaltını daha etkin bir şekilde dağıttığı ve astığı söylenebilir. p-ksilenin elektrik dipol momentinin izomerler arasında en küçük değere sahip olması bu yorumu desteklemektedir. Öte yandan Poindexter (1972)'ın 7,4 mT (74 G)'da, Amerikan kaynaklı Asfalt A'dan elde ettiği asfaltının o-ksilen çözügen ortamındaki mutlak U_{∞} değeri yalnızca 6'dır ve bu çalışmadaki değerden daha düşüktür.

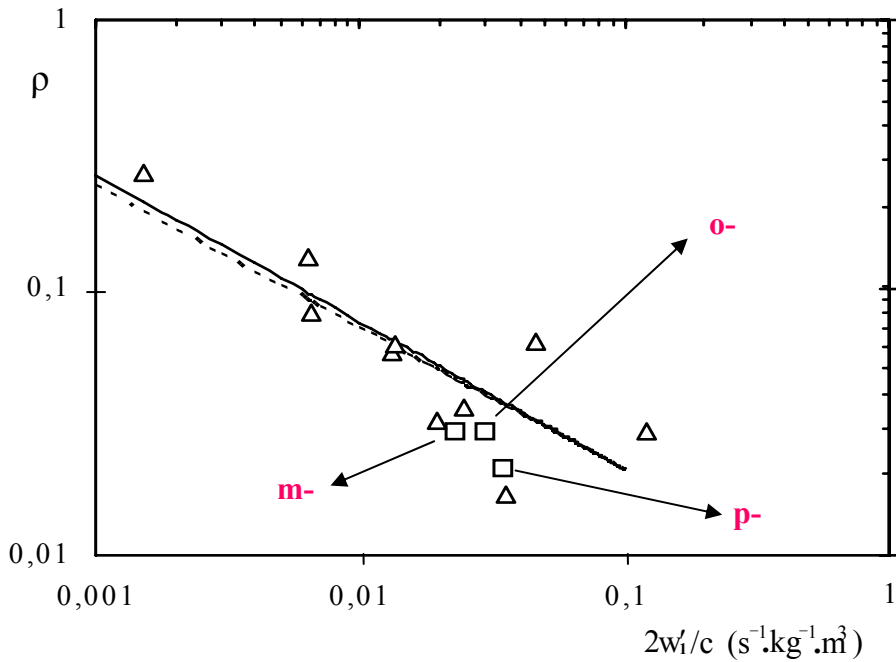
Şekil 5.1'de T_1^{-1} toplam durulma hızının, bu çalışmadaki tüm izomerler için, asfaltın konsantrasyonuna çizgisel bir fonksiyonu olduğu görülmektedir (Poindexter 1959). En hızlı davranış p-ksilen çözügen ortamında gözlenirken en yavaş davranış m-ksilen ortamında gözlenmiştir.



Şekil 5.1. Oda sıcaklığında (25 °C) toplam durulma hızının konsantrasyona bağlılığı. ◇ o-ksilen; □ m-ksilen; Δ p-ksilen.

Bu çalışmadaki asfaltten süspansiyonlarında; normalize alçak frekans durulma bileşeni $2w_1'/c$ değeri, $0,023 \text{ s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$ ile, m-ksilen çözgen ortamı için en küçüktür. Buradan, asfaltten kolloid parçacık büyüklüğünün m-ksilen ortamında diğer izomerlerdekine kıyasla daha küçük olduğu söylenebilir (Poindexter 1965).

Şekil 5.2'de $2w_1'/c$ 'nin fonksiyonu olarak çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun davranışı, Çimenoğlu (2001) ile Gülsün ve Yalçın (1980)'in yaptığı çalışmaların noktaları ve fit çizgileri ile birlikte, bir log-log grafiğinde verilmiştir. Gülsün ve Yalçın (1980)'in çalışmasında kullanılan asfalttenler, Raman kaynaklı, MC-0 ve MC-4 (yeni sınıflandırmada sırasıyla, MC-30 ve MC-800) sıvı asfaltlarından elde edilmişlerdir. Çimenoğlu (2001)'nin çalışmasında ise, Libya kaynaklı MC-30 sıvı asfaltından elde edilen asfaltten kullanılmıştır. Her iki çalışmada da ksilen izomerleri ile çalışılmamıştır.



Şekil 5.2. Normalize alçak frekans durulma bileşeni $2w_1'/c$ nin fonksiyonu olarak çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun davranışı. \square : bu çalışmanın noktaları; Δ ve düz çizgi: Çimenoğlu (2001)'nin çalışma noktaları ve fit çizgisi; kesikli çizgi: Gülsün ve Yalçın (1980)'in çalışma noktalarının fit çizgisi.

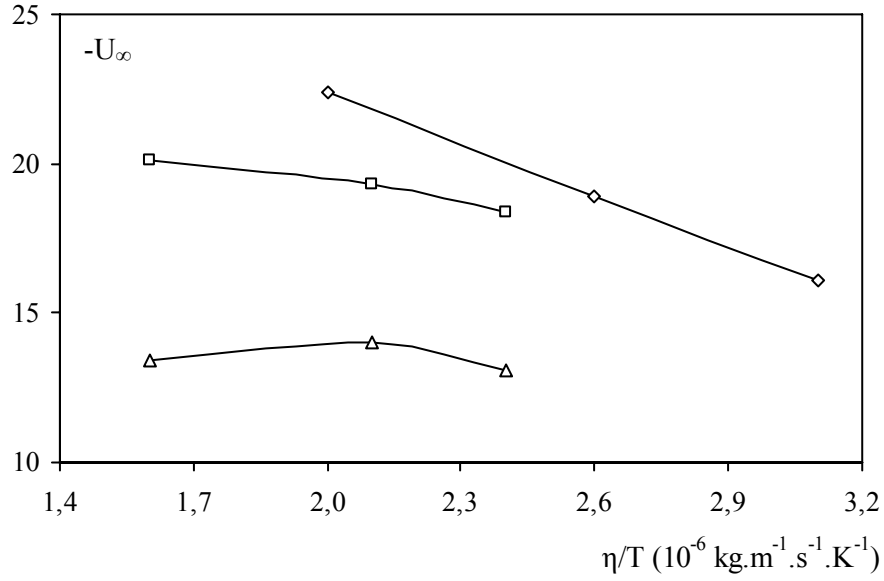
Genelde, farklı bölgelerin asfaltlarından farklı sonuçların beklenmesi doğaldır (Gawrys ve ark. 2003). Yine de bu çalışmada, Şekil 5.2'den görüleceği üzere, karışık orijinli sıvı asfaltın asfaltından elde edilen sonuçların diğer iki çalışmanın sonuçları ile iyi bir uyum içinde olduğu söylenebilir.

5.3. Sıcaklığa Bağımlılık

Oda sıcaklığı dışında, 15 °C ve 35 °C olmak üzere, iki farklı sıcaklıkla daha çalışılmıştır. Çizelge 4.20'den görüleceği üzere, bu iki sıcaklık için de A_{∞} (dolayısıyla U_{∞}) değerleri her üç izomer için yine negatiftir. Böylece, oda sıcaklığının 10 °C altında ve üstünde kalan, bu iki sıcaklıkta da dipolar etkileşmenin baskın olduğu söylenebilir. Doyma deneylerinde %74 ile %87 arasında başarı sağlanmıştır.

Sıcaklığın azalmasıyla ve/veya çözen viskozitesinin artmasıyla, mutlak U_{∞} değerinde düşme beklenir. Sıcaklık bağımlılığı, polarizasyon ve durulma sürecinin mikroskopik tarifinde doğrudan yer almaz. Ancak, ötelenme ve dönme hareketlerinin korelasyon zamanları ile kendisini hissettirir. Dolayısıyla U_{∞} 'un davranışı, daha büyük veya daha küçük parçacık büyüklüğünden ziyade, hareketin korelasyon zamanlarının değişimine bağlıdır. Sıcaklığın artması korelasyon zamanını kaydırabilir, ki böylece alçak frekans geçişleri bastırılırken yüksek frekans geçişleri ön plana çıkar (Kramer ve ark. 1965, Poindexter 1962, Wong ve Yen 2000).

Şekil 5.3'te tüm sıcaklıklarda her üç izomer için çözen viskozitesinin sıcaklığa oranına (η/T) bağlı olarak en büyük büyüme faktörü verilmiştir. Tüm sıcaklık aralığında, onun en düşük değeri p-ksilen çözen ortamında gözlenmiştir.



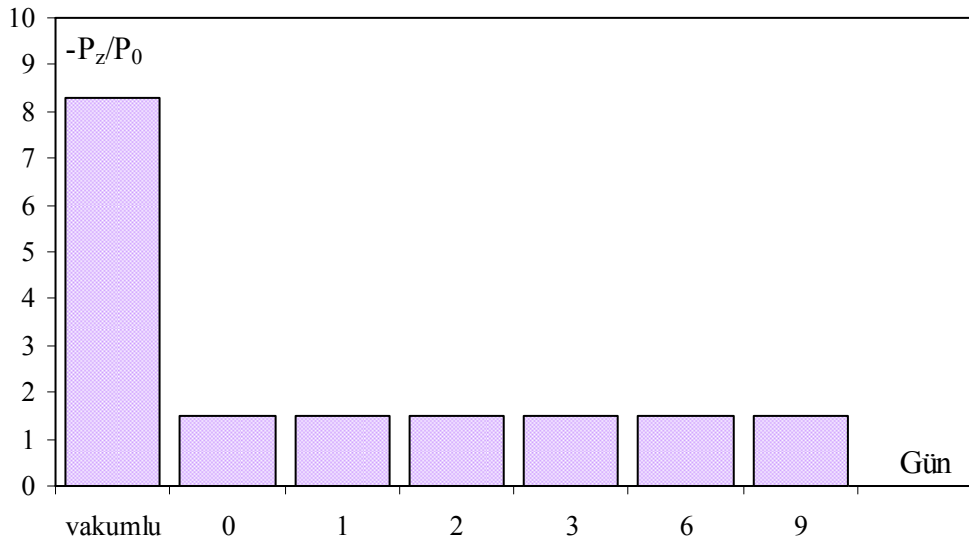
Şekil 5.3. Çalışılan sıcaklık aralığında, $-U_{\infty}$ değerlerinin çözen viskozitesinin sıcaklığa oranı η/T ile değişimi. \diamond o-ksilen; \square m-ksilen; Δ p-ksilen.

Çalışılan sıcaklık aralığında en büyük azalma oranı (%28), diğer izomerlerden daha büyük viskozite değerine sahip olan, o-ksilen çözen ortamında gözlenmiştir. Aynı oran m-ksilen ve p-ksilen için sırasıyla %9 ve %2'dir. U_{∞} değerlerinin, hata sınırları içerisinde ve çalışılan bu sıcaklık aralığında, m-ksilen ve p-ksilen çözen ortamları için hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olduğu söylenebilir. Bu durum, bu iki çözen ortam için, olasılıkla beyaz spektrum bölgesinde kalındığını akla getirmektedir.

Bu çalışmadaki sonuçlar, elde edilen çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ değerlerinin pozitif, 0,5 değerinden küçük ve sıfıra yakın olmalarından ötürü, dipolar ve skaler olmak üzere iki temel korelasyon zamanını (τ_d, τ_{sk}) gerektirir. Şüphesiz ki, farklı manyetik alanlar ve daha geniş sıcaklık aralığında çalışılarak daha fazla bilgi elde edilebilir.

5.4. Oksijenin Etkisi

Ortamda çözünmüş oksijen moleküllerinin varlığı, oksijen molekülünün paramanyetizmasından ötürü, DNP deneylerinde EPR çizgi genişliğini büyülterek ve sinyal büyümelerini küçülterek etkili olur (Grucker ve ark. 1995a,b , Clarkson ve ark. 1998). Bu çalışmada, oksijen moleküllerinin sinyal büyümesine etkisini görmek amacıyla, sadece o-ksilen çözgen ortamında $6,0 \text{ kg.m}^{-3}$ konsantrasyonlu bir örnek, vakum yapmadan, hazırlanmıştır. Süspansiyonun bulunduğu tüp, bir mantar tıpa ile kapatılmıştır ve 9 gün süre ile örnekten alınan çift rezonans ($V_{et}=100 \text{ V}$) ve saf NMR sinyalinin oranı oda sıcaklığında takip edilmiştir. Şekil 5.4'te bu çalışmaya ilişkin histogram verilmiştir.



Şekil 5.4. Vakum yapılmadan o-ksilen çözgeni ile hazırlanan $6,0 \text{ kg.m}^{-3}$ konsantrasyonlu örneğin $-P_z/P_0$ oranının takibi. İlk sütun, aynı konsantrasyonlu vakumlu örneğe aittir.

Şekil 5.4'ten görüleceği üzere, vakumlu ortama nazaran belirgin bir düşme gözlenmiştir ve vakumlu ortamda elde edilen oran, vakumsuz ortamdaki oranın yaklaşık 6 katıdır. Bununla birlikte takip süresince bu oran korunmuştur. Böylece, paramanyetik oksijen molekülü varlığının sinyal büyümesini büyük oranda etkilediği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- ABRAGAM, A. 1961. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, London. 599 p.
- AKAY, C. ve A. YALÇINER. 1995. A New Weak Field Double Resonance NMR Spectrometer. Z. Naturforsch., 50a: 177-185.
- APAYDIN, F. 1991. Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Deney Düzenekleri, Ölçüm Düzenekleri. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları No:3. Ankara. 600 s.
- BAYSAL, B. Modern Kolloidler. Ankara Üniv. Fen Fak. Yayınları (çeviri. Yazan: R. B. DEAN). Um 76, Fiz-Kim 3, İstanbul. 322 s.
- BRANCO, V. A. M., G. A. MANSOORI, L. C. D. A. XAVIER, S. J. PARK ve H. MANAFI. 2001. Asphaltene Flocculation and Collapse from Petroleum Fluids. J. of Petroleum Science and Engineering, 32: 217-230.
- BUKKA, K., J. D. MILLER ve A.G. OBLAD. 1991. Fractionation and Characterization of Utah Tar Sand Bitumens: Influence of Chemical Composition on Bitumen Viscosity. Energy&Fuels, 5: 333-340.
- CLARKSON, R. B., B. M. ODINTSOV, P. J. CEROKE, J. H. ARDENKJAER-LARSEN, M. FRUIANU ve R. L. BELFORD. 1998. Electron Paramagnetic Resonance and Dynamic Nuclear Polarization of Char Suspensions: Surface Science and Oximetry. Phys. Med. Biol., 43: 1907-1920.
- ÇİMENOĞLU, M. A., A. KIVRAK ve A. YALÇINER. 1992. Otomotik Sıcaklık Kontrol Sistemi. TFD 13. Ulusal Fizik Kongresi Bildirisi. Anadolu Üniversitesi. Eskişehir. 30 Eylül-2 Ekim 1992. Bildiri Kitabı. s. 152.
- ÇİMENOĞLU, M. A. 1999. Sıvı Asfaltların ve Bunlardan Elde Edilen Asfaltların Süspansiyonlarında Dinamik Nükleer Polarizasyon. Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi, Bursa. 118 s.
- ÇİMENOĞLU, M. A. 2001. Dynamic Nuclear Polarization in Suspensions of Asphaltene Obtained from MC-30 Liquid Asphalt. Fuel, 80 (14): 2041-2047.
- DE SOUSA, P. L., R. E. DE SOUSA, M. ENGELSBERG, and L. A. COLNAGO. 1998. Mobility and Free Radical Concentration Effects in Proton-electron Double-resonance Imaging. J. Magn. Reson., 135: 118-125.
- GAWRYS, K. L., P. M. SPIECKER ve P. K. KILPATRICK. 2003. The Role of Asphaltene Solubility and Chemical Composition on Asphaltene Aggregation. Petroleum Science and Technology, 21 (3-4): 461-489.
- GRUCKER, D., T. GUIBERTEAU ve B. ECLANCHER. 1995a. Oximetry by Dynamic Nuclear Polarization. Magn. Reson. Med., 34: 219-226.

- GRUCKER, D., T. GUIBERTEAU, B. ECLANCHER, J. CHAMBRON, R. CHIARELLI, A. RASSAT, G. SUBRA ve B. GALLEZ. 1995b. Dynamic Nuclear Polarization with Nitroxides Dissolved in Biological Fluids. *J. Magn. Reson. B*, 106: 101-109.
- GUIBERTEAU T. ve D. GRUCKER. 1997. Dynamic Nuclear Polarization Imaging in Very Low Magnetic Fields as a Noninvasive Technique for Oximetry. *J. of Mag. Res.* 124, 263-266
- GUIBERTEAU T. ve D. GRUCKER. 1998. Dynamic Nuclear Polarization at Very Low Magnetic Fields. *Phys. Med. Biol.* 43, 1887-1892.
- GUTOWSKY, H. S., B. R. RAY, R. L. RUTLEDGE ve R. R. UNTERBERGER. 1958. Carbonaceous Free Radicals in Crude Petroleum. *J. Chem. Phys.*, 28: 744-745.
- GÜLSÜN, Z. ve A. YALÇINER. 1980. Dynamic Nuclear Polarization in Colloidal Asphaltene Suspensions. *Comm. Fac. Sci. Univ., Ankara.* 29: 1-17.
- GÜLSÜN, Z. 1981. Dynamic Nuclear Polarization in Suspensions Asphalts MC-0 and MC-4. *Comm. Fac. Sci. Univ., Ankara.* 30 (3): 20-35.
- HAUSSER, K. H. ve D. STEHLIK. 1968. Dynamic Nuclear Polarization in Liquids. *Adv. Magn. Reson.*, 3: 79-139.
- HOROWITZ, P. ve W. HILL. 1980. *The Art of Electronics.* Cambridge University Press, New York. p. 628-631.
- JAMALUDDIN, A. K. M., T. W. NAZARKO, S. SILLS ve B. J. FUHR. 1996. De-Asphalted Oil: A Natural Asphaltene Solvent. *SPE Production&Facilities*, (8): 161-165.
- KANAI, H., V. INOUE, L. YAZAWA, R. GOO ve H. WAKATSUKI. 2005. Importance of Debye and Keesom Interactions in Separating m-xylene and p-xylene in GC-MS Analysis Utilizing PEG Stationary Phase. *J. Chromatographic Sci.*, 43: 57-62.
- KEÇECİLER, A. F., A. GÜMRÜKÇÜOĞLU, G. AKKOL ve A. F. GÖKÇE. 1990. Bitümlü Malzemeler Laboratuvar El Kitabı. T.C. Bayındırlık Bakanlığı Karayolları Gen. Müd., Yayın No. 239, Ankara. 156 s.
- KRAMER, K. D. ve W. MÜLLER-WARMUTH. 1964. Über Zusammenhänge der Overhauser-kernpolarisation mit der Molekülbewegung, der Frequenz und der Relaxation in Flüssigkeiten. *Z. Naturforsch.*, 19a (3): 375-387.
- KRAMER, K. D., W. MÜLLER-WARMUTH ve J. SCHINDLER. 1965. Molecular Motion and Relaxation in Free-radical Solutions of Benzene, Toluene and Some Ethers as Studied by Dynamic Nuclear Polarization. *J. Chem. Phys.*, 43 (1): 31-43.

KRISHNA, M. C. , S. ENGLISH, K. YAMADA, J. YOO, R. MURUGESAN, N. DEVASAHAYAM, J. A. COOK, K. GOLMAN, J. H. ARDENKJAER-LARSEN, S. SUBRAMANIAN ve J. B. MITCHELL. 2002. Overhauser Enhanced Magnetic Resonance Imaging for Tumor Oximetry: Coregistration of Tumor Anatomy and Tissue Oxygen Concentration. PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences, 99 (4): 2216-2221.

MÜLLER-WARMUTH, W., E. ÖZTEKİN, R. VILHJALMSSON ve 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. ve 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. ve K. MEISE-GRESCH. 1983. Molecular Motions and Interactions as Studied by Dynamic Nuclear Polarization (DNP) in Free Radical Solutions. Advances in Mag. Res., 11, p. 1-45.

LIN, J. R., H. LIAN, K. M. SADEGHI ve T. F. YEN. 1991. Asphalt Colloidal Types Differentiated by Korcak Distribution. Fuel, 70, (12): 1439-1444.

LI, H., Y. DENG, G. HE, P. KUPPUSAMY, D. J. LURIE ve J. L. ZWEIER. 2002. Proton Electron Double Resonance Imaging of the In Vivo Distribution and Clearance of a Triaryl Methyl Radical in Mice. Magn. Res. in Med., 48: 530-534.

OVERHAUSER, A. W. 1953. Polarization of Nuclei in Metals. Phys. Rev., 92 (2): 411-415.

PLANINŠIČ, G., T. GUIBERTEAU ve D. GRUCKER. 1996. Dynamic Nuclear Polarization Imaging in Very Low Magnetic Fields. J. Magn. Reson. B, 110: 205-209.

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

POINDEXTER, E. H. 1962. Double Resonance and Proton Relaxation in Asphalt Solutions. J. Chem. Phys., 37 (3): 463-468.

POINDEXTER, E. H. 1965. Dynamic Nuclear Polarization by Asphaltene Radicals: Effects of Colloid Size and Solvent Diffusion. J. Chem. Phys., 43 (10): 3587-3592.

POINDEXTER, E. H. 1972. Dynamic Nuclear Polarization and Molecular Aggregation in Asphaltene Suspensions. J. Colloid Interf. Sci., 38 (2): 412-423.

POINDEXTER, E. H. ve J. UEBERSFELD. 1962. Dynamic Polarization in Asphaltene Solutions. J. Chem. Phys., 36 (10): 2706-2709.

SERT, İ., M. M. SÜNNETÇİOĞLU, R. SUNGUR ve G. BİNGÖL. 2000. Dynamic Nuclear Polarization Studies of TANOL/water-glycerol Solutions. *Z. Naturforsch.* 55a: 682-686.

SHEU, E. Y., M. B. SHIELDS ve D. A. STORM. 1994. Viscosity of Base Treated Asphaltene Solutions. *Fuel*, 73 (11): 1766-1771.

SPEIGHT, J .G. 1999. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd Ed.; Markel Dekker Inc.: New York.

THOULHOAT, H., C. PRAYER ve G. ROUQUET. 1994. Characterization by Atomic Microscopy of Adsorbed Asphaltenes. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91: 267-283.

TÜZÜN, C. ve F. YAĞIZ. 1973. Changes in South-East Anatolian Bitumens and Their Main Fractions Under Various Oxidative Conditions. *J. Appl. Chem. And Biotechn.*, 23: 781-802.

UL-HASAN, M., M. N. SIDDIQUI ve M. ARAB. 1988. Separation and Characterization of Asphaltenes from Saudi Arabian Crudes. *Fuel*, 67 (8): 1131-1134.

WONG, E. ve T. F. YEN. 1988. Formation of the Carbonaceous Mesophase from a Petroleum-Derived Paving Asphalt. *Energy Sources*, 10: 201-208.

WONG, G. K. ve T. F. YEN. 2000. An Electron Spin Resonance Probe Method for The Understanding of Petroleum Asphaltene Macrostructure. *J. Petroleum Sci. and Eng.*, 28 (1-2): 55-64.

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

YALÇINER, A.1978. ESR Hyperfine Structure of α , γ -Bisdiphenylene- β -phenyl allyl via Overhauser Effect in Weak Magnetic Fields. *Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara*, 27 (1): 1-20.

YALÇINER, A.1981. Dynamic Nuclear Polarization in Colloidal Asphalt Suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 79 (1): 114-125.

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

YALÇINER, A., C. AKAY, M. A. ÇİMENOĞLU ve 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

Tez çalışmamın planlanmasından sonuca ulaşmasına kadar geçen sürede, sabır ve özveriyle, her türlü yardımını esirgemeyen ve yetişmemde büyük emeği olan çok değerli danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Akif Çimenoglu'na sonsuz teşekkür ederim. Bilgi ve tecrübelerini bizden esirgemeyen Fizik Anabilim Dalı Başkanı, Sayın Prof. Dr. Aytaç Yalçiner'e, sıvı petrol asfalt numunesinin temin edilmesini sağlayan Kırıkkale Tüpraş Rafinerisi'ne, çalışmalarım süresince yardımcı olan, Araş. Gör. Handan Engin, Araş. Gör. Dr. Ahmet Peksöz, Araş. Gör. Hüseyin Ovalıoğlu'na ve devamlı desteğini hissettiğim arkadaşlarım Ayşegül Kahraman ve Araş. Gör. C. Gökhan Ünlü'ye, tezimin deney aşamasını gerçekleştirmemde payı olan Kimya Bölümü'ne ve Araş. Gör. Elif Öztürk'e, yetişmemde emeği geçen, her zaman yanımda olan aileme ve özellikle sevgisini hep yanımda hissettiğim kardeşim Serçin Aydoğdu'ya teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

Araştırmacı, 18.11.1981 tarihinde Bursa'da dünyaya gelmiştir. İlköğrenimini Setbaşı İlköğretim Okulu, ortaöğrenimini Bursa Cumhuriyet Lisesi'nde tamamlamıştır. 1999 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde lisans öğrenimine başlamış, 2003 yılında mezun olarak Fizikçi ünvanını almıştır. şubat 2004'te Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Ocak 2006'da fizik ve geometride bilgisayar simülasyonları üzerine mühendislik hizmetleri veren bir firmada satış asistanı olarak göreve başlamıştır. Halen bu görevi sürdürmektedir.