

HAM PETROL, MC30 ve MC800 SIVI ASFALT
ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONUNUN
YAPILMASI ve BU ÖRNEKLERİN BENZEN
ÇÖZGEN ORTAMINDAKİ MANYETİK SPİN-
SPİN ETKİLEŞMELERİNİN İNCELENMESİ

Fevkani YILDIZ



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAM PETROL, MC30 ve MC800 SIVI ASFALT ÖRNEKLERİNİN
KARAKTERİZASYONUNUN YAPILMASI ve BU ÖRNEKLERİN BENZEN
ÇÖZGEN ORTAMINDAKİ MANYETİK SPİN-SPİN ETKİLEŞMELERİNİN
İNCELENMESİ

Fevkani YILDIZ

Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2014

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Fevkani YILDIZ tarafından hazırlanan “Ham Petrol, MC30 ve MC800 Sıvı Asfalt Örneklerinin Karakterizasyonunun Yapılması ve Bu Örneklerin Benzen Çözgen Ortamındaki Manyetik Spin-Spin Etkileşmelerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

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

İmza

Üye : Prof. Dr. İlhan TAPAN
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Üye : Doç. Dr. Sezayi HIZLIYEL
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi,
Matematik Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü Müdürü

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

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

beyan ederim.

21/04/2014

Fevkani YILDIZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HAM PETROL, MC30 ve MC800 SIVI ASFALT ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONUNUN YAPILMASI ve BU ÖRNEKLERİN BENZEN ÇÖZGEN ORTAMINDAKİ MANYETİK SPİN-SPİN ETKİLEŞMELERİNİN İNCELENMESİ

Fevkani YILDIZ

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Overhauser dinamik nükleer polarizasyon, çözgendeki ^1H çekirdekleri ile ham petrol ya da sıvı asfaltta bulunan asfalttenler üzerine delokalize olmuş elektronlar arasındaki manyetik spin-spin etkileşimleri nedeniyle nükleer manyetik rezonans deneylerinden elde edilen sinyalde dramatik bir artış sağlar. 1,53 mT'da ^1H Overhauser dinamik nükleer polarizasyon çalışmaları, belirli konsantrasyon aralığında ham petrol, MC30 ve MC800 sıvı asfaltı olmak üzere üç farklı radikal kaynağı ile benzen çözgen ortamı için rapor edildi. Sonuçlar, benzen protonlarının, dipolar çiftlenme için iyi bir dedektör olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada serbest radikal olarak kullanılan ham petrol, MC30 ve MC800 sıvı asfaltının gaz kromatografi kütle spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi ve taramalı elektron mikroskobu ile malzeme analizleri yapıldı. İncelemeler sonucunda bu petrol ürünlerinde bulunan moleküler yapılar ve fonksiyonel gruplar tayin edildi ve ayrıca malzemenin yüzey oluşumları detaylı bir şekilde aydınlatıldı.

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

ABSTRACT

MSc Thesis

Characterizing of Crude Petroleum, MC30 and MC800 Liquid Asphalt Samples, and Investigation of Magnetic Spin-Spin Interactions for These Samples in Benzene Solvent Media

Fevkani YILDIZ

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Overhauser dynamic nuclear polarization technique, can provide a dramatic increase in the signal obtained from nuclear magnetic resonance experiments owing to the magnetic spin-spin interactions between ^1H nuclei of the solvent and electrons delocalized on the asphaltene in crude petroleum or liquid asphalt. Studies of ^1H Overhauser dynamic nuclear polarization enhancements at 1.53 mT are reported for benzene solvent medium with three different radical sources: Iran crude petroleum, MC30 and MC800 liquid asphalts for a range of radical concentration. The results show that protons of benzene are good detectors for dipolar coupling.

Material analysis of crude petroleum, MC30 and MC800 liquid asphalt, which are used as free radical in this work were performed with gas chromatography mass spectrometer, Fourier transform infrared spectrometer, and scanning electron microscope. In the result of these investigations, molecular structures and functional groups existing in these petroleum products were determined and also surface formations of the materials were exposed in detail.

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

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmam sırasında bilimsel tecrübeleri ile bana yol gösteren, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarım için gerekli olan sıvı asfalt örneklerini veren Kırıkkale Tüpraş Rafinerisi'ne, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne 2009/44 numaralı "Türkiye' deki çeşitli petrol kuyularından alınan asfalt ve asfaltın örneklerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi" konulu araştırma projesi ile destek veren Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim. NMR araştırma grubu arkadaşlarım Gökhan KESER'e, Tolga Murat DEMİRİZ'e, Yunus Emre FIRAT'a ve Hasan YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım. FTIR ölçümleri için Kimya Bölümünde görevli Araş.Gör.Yunus KAYA'ya ve kütle spektroskopisi ölçümleri için Bursa Polis Kriminal Laboratuvarına ve ölçümlerdeki yardımları için Volkan ŞENTÜRK'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamın en başından sonuna kadar maddi ve manevi tüm desteklerinden dolayı sevgili eşim Betül Zeynep YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

21/04/2014
Fevkani YILDIZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2. 1. Manyetik Rezonans	3
2. 2. Rezonans Koşulu.....	6
2. 3. Çekirdek Mıknatıslanması	11
2. 4. Çekirdek Manyetik Durulması	13
2. 4. 1. Enerjinin Soğurulması ve Spin-Örgü Durulması	13
2. 4. 2. Spin-Spin Durulması	17
2. 4. 3. Sıvılarda ve Katılarda Durulma Zamanları	19
2. 5. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)	20
2. 6. Sıvılarda DNP	22
2. 6. 1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme).....	24
2. 6. 2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)	28
2. 6. 3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler	31
2. 6. 3. 1. Doyma faktörü	31
2. 6. 3. 2. Kaçak faktörü	32
2. 6. 3. 3. Farklı çiftlenmeler	32
2. 6. 3. 4. Spektrum yoğunluk fonksiyonu	33
2. 6. 4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi.....	33
2. 6. 5. Moleküller Arası Etkileşmeler	36
2. 6. 5. 1. Dipolar Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları.....	37
2. 6. 5. 2. Skaler Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları	39
2. 7. Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi	41
2. 8. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi	44
2.8.1. Kızılaltı Bölgede Absorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	48
2.8.1.1. Molekül İçi Etkiler	48
2.8.1.2. Molekül Dışı Etkiler.....	48
2.8.2. İnfrared Spektrometre Sistemleri	48
3. MATERYAL VE YÖNTEM	50
3. 1. Asfalt ve Asfaltların Yapısı	50
3. 2. Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi Analizleri.....	53
3.2.1. Asfalttan Asfaltın Eldesi	53
3.2.2. Analiz İçin Örneklerin Hazırlanması	54
3.2.3. Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi.....	55
3. 3. Asfaltın Süspansiyonlarında DNP	57
3. 4. Çift Rezonans Çalışmaları İçin Örneklerin Hazırlanması.....	58
3. 5. Vakum Sistemi	58

3. 6. Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi.....	60
3. 7. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi	61
3. 8. Sinyal Alma Tekniği	66
3.8.1. Çift Rezonans NMR Sinyalinin (P_z) Çizdirilmesi.....	66
3.8.2. Saf NMR Sinyalinin (P_o) Çizdirilmesi.....	68
3. 9. NMR Duyarlılığı	68
4. BULGULAR.....	69
4.1. DNP Parametrelerinin Hesabı	69
4.2. A_∞ ve U_∞ Parametrelerinin Elde Edilmesi	70
4.3. Çift Rezonans Deneyleri	72
4.3.1 Ham Petrol örnekleri	72
4.3.2 MC30 Sıvı Asfalt Örnekleri	76
4.3.3 MC800 Sıvı Asfalt Örnekleri (Rezervuarın Üst Kismından).....	79
4.3.4 MC800 Sıvı Asfalt Örnekleri (Rezervuarın Orta Kismından)	83
4.3.5 MC800 Sıvı Asfalt Örnekleri (Rezervuarın Dip Kismından)	86
4.4. Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametreleri.....	90
4.5. Ham Petrol ve Sıvı Asfalt Numunelerinin FT-IR Spektroskopi Ölçümleri	91
4.6. Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Ölçüm Sonuçları	92
4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri	98
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	105
5.1. Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametreleri	105
5.2. FTIR Spektrumu	110
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER DİZİNİ

M	: Mıknatıslanma vektörü
γ	: Jiromanyetik oran
I	: Çekirdek spin açısal momentum vektörü
h	: Planck sabiti
H	: Manyetik alan vektörü
μ	: Manyetik moment vektörü
k	: z yönündeki birim vektör
ν	: Frekans
m_l	: Manyetik kuantum sayısı
ΔE	: İki enerji düzeyi arasındaki fark ($\Delta E = E_2 - E_1$)
E	: Enerji
$ \alpha\rangle, \beta\rangle$	: Belirli bir enerji durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonu
ω	: Açısal frekans
N_{m_l}	: Spin sayısı
k	: Boltzmann sabiti
T	: Sıcaklık
χ	: Manyetik alınganlık (süseptibilite)
$W_{\alpha\beta}$	: α düzeyindeki bir spinin birim zamanda β düzeyine geçme olasılığı
$W_{\beta\alpha}$	: β düzeyindeki bir spinin birim zamanda α düzeyine geçme olasılığı
N_α, N_β	: Enerji düzeylerinin nüfusları
χ'	: Dağılma (dispersiyon) alınganlığı
χ''	: Soğurma alınganlığı
Z	: Empedans
Q	: Kalite çarpanı
$\bar{P}$	: Ortalama güç
τ_e	: Kimyasal yer değiştirme zaman sabiti
A	: İntegral sabiti
T_1	: Spin-örgü ya da boyuna durulma zamanı
T_2	: Spin-spin ya da enine durulma zamanı
A_j	: Spin değişkenlerine etki eden hermitik olmayan operatörler
F_j	: İki spinin bağlı yerlerinin kompleks rasgele fonksiyonları
r	: Spinleri birleştiren yer vektörü
τ_t	: Örnek içindeki moleküllerin ötelenme ilgi süresi
τ^{sk}	: Skaler değme çiftlenmesinin devam süresini gösteren bir ilgi zamanı
d	: Etkileşen spinlerin en yakın yaklaşma mesafesi
β	: Bağlı ilgi zamanı
$v(t)$	: Puls şekil fonksiyonu
$\langle r^2 \rangle$	: Bir difüzyon adımında spinleri taşıyan moleküllerin ortalama kayması
D	: Radikal ve çözgen moleküllerinin ortalama difüzyon katsayısı
L	: İndüktans
η	: Viskozite katsayısı
$\mathcal{H}$	: Etkileşme hamiltoniyeni
S	: Elektron spin açısal momentum vektörü
$J(\omega)$	: Spektrum yoğunluk fonksiyonu

$G(\tau)$	: Otokorelasyon fonksiyonu
w_i	: Geçiş olasılıkları
τ_c	: Korelasyon zamanı
P_o, P_z	: Çekirdek spinleri için sırasıyla ısıl denge ve dinamik polarizasyonlar
Π_o, Π_z	: Serbest elektronlar için sırasıyla ısıl denge ve dinamik polarizasyonlar
s	: Doyma faktörü
f	: Kaçak faktörü
T_{10}	: Saf çözgenin spin-örgü durulma zamanı
T'_1	: Çekirdek-elektron çiftlenmesi nedeniyle durulma zamanı
ρ	: Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi
K	: Skaler çiftlenmenin bağıl önemi için parametre
V_{et}	: Uygulanan ESR frekansındaki r.f. alanının etkin değeri
A	: Büyüme faktörü $[(P_z - P_o)/P_o]$
A_{son}	: En büyük deneysel ESR gücü için büyüme faktörü
A_{∞}	: Sonsuz ESR gücü için büyüme faktörü

KISALTMALAR

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Kendi eksenini etrafında dönen ve bir gravitasyon alanında presesyon yapan bir topaç ile bir manyetik alanda presesyon yapan spinli bir çekirdek arasındaki benzerliğin şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2.	Manyetik momentlerin a) Dış manyetik alan yokken gelişigüzel dağılımı, b) Dış alanın etkisinde alan yönünde net bir yönelme kazanması	7
Şekil 2.3.	Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi.....	8
Şekil 2.4.	$I = 1/2$ olan çekirdekler için enerji düzeyleri	9
Şekil 2.5.	a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi, b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum	9
Şekil 2.6.	Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma	17
Şekil 2.7.	M_z düşey mıknatıslanmasının kurulması.....	18
Şekil 2.8.	M_{xy} mıknatıslanmasının zamana göre değişimi	19
Şekil 2.9.	İki spin sistemi için enerji düzey diyagramı ve geçişler	26
Şekil 2.10.	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	33
Şekil 2.11.	Kütle spektrometresinin bileşenleri	42
Şekil 2.12.	Elektromanyetik spektrum ve moleküler etkiler	45
Şekil 2.13.	Gerilme titreşimleri	46
Şekil 2.14.	Eğilme titreşimleri.....	46
Şekil 3.1.	Asfalt yapısına şematik olarak çok yakından bakıldığı resimde asfaltın, polar aromatiklerin ve doymuşların dağılımı temsil edilmektedir. Reçineler, yağlı fazda asfaltın çevreleri ve ayrışmayı engeller. Şematik olarak resmedilen asfaltın miselleri ve reçineler, bir açık ağ düzeninde birbirlerine bağlıdır. Bununla birlikte, gerçek düzenleme reçine, asfalt ve yağların bağl miktarlarına bağlıdır	51
Şekil 3.2.	Meksika Maya ham petrolünden elde edilen asfaltın için önerilen moleküler yapı.....	52
Şekil 3.3.	Venezuela ham petrolünden elde edilen asfaltın için önerilen moleküler yapı.....	52
Şekil 3.4.	İki farklı kaynaktan elde edilen asfaltın partiküllerinin görünümü.....	53
Şekil 3.5.	gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde analiz için örneklerin hazırlanması	54
Şekil 3.6.	Analiz için hazırlanan çözeltilerin sistemin örnek hücreğine aktarılması.....	55
Şekil 3.7.	Analizlerin yapıldığı Agilent 6890/5973N gaz kromatografisi-kütle spektrometresi	56
Şekil 3.8.	Vakum sistemine bağlanmış iki adet örnek tüp	58
Şekil 3.9.	Vakum sistemi şeması.....	59
Şekil 3.10.	Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi	62
Şekil 3.11.	Örneğin konulduğu bobin sistemi	64
Şekil 3.12.	a) Rezonans eğrisi (ν modu), b) Rezonans eğrisinin türevi	65
Şekil 3.13.	Spektrometreden elde edilmiş olan P_z sinyali	67
Şekil 3.14.	Spektrometreden elde edilmiş olan P_0 sinyali.....	68
Şekil 4.1.	MC800 asfaltının benzen çözgen ortamında 60 mg/7 cm^3 konsantrasyonlu örneğine ait P_0 NMR sinyalleri.....	72

Şekil 4.2.	MC800 asfaltının benzen çözgen ortamında 60 mg/7 cm ³ konsantrasyonlu örneğine ait P _z NMR sinyalleri	72
Şekil 4.3.	Ham petrolün benzen ortamındaki süspansiyonlarında A _∞ 'un elde edilmesi	75
Şekil 4.4.	Ham petrolün benzen ortamındaki süspansiyonlarında U _∞ 'un elde edilmesi	75
Şekil 4.5.	MC30 sıvı asfaltın benzen ortamındaki süspansiyonlarında A _∞ 'un elde edilmesi	78
Şekil 4.6.	MC30 sıvı asfaltın benzen ortamındaki süspansiyonlarında U _∞ 'un elde edilmesi	79
Şekil 4.7.	MC800 sıvı asfaltının (üst) benzen ortamındaki süspansiyonlarında A _∞ 'un elde edilmesi	82
Şekil 4.8.	MC800 sıvı asfaltın (üst) benzen ortamındaki süspansiyonlarında U _∞ 'un elde edilmesi.....	82
Şekil 4.9.	MC800 sıvı asfaltın (orta) benzen ortamındaki süspansiyonlarında A _∞ 'un elde edilmesi.....	85
Şekil 4.10.	MC800 sıvı asfaltın (orta) benzen ortamındaki süspansiyonlarında U _∞ 'un elde edilmesi.....	86
Şekil 4.11.	MC800 sıvı asfaltın (dip) benzen ortamındaki süspansiyonlarında A _∞ 'un elde edilmesi.....	89
Şekil 4.12.	MC800 sıvı asfaltın (dip) benzen ortamındaki süspansiyonlarında U _∞ 'un elde edilmesi.....	89
Şekil 4.13.	Ölçümlerin yapıldığı Thermonicolet FT-IR-6700 spektrometresi	91
Şekil 4.14.	FT-IR ölçümüne hazırlık a) Sıvı fazdaki petrol numunesi örnek gözüne damlatıldı b) Cihazın aparatı ile sıkıştırılarak ölçüme hazır hale getirildi.....	91
Şekil 4.15.	MC800 asfaltının FT-IR spektrumu	92
Şekil 4.16.	Ham petrolün GC kromatogramı	93
Şekil 4.17.	MC30 sıvı asfaltın GC kromatogramı.....	94
Şekil 4.18.	Şekil 4.17'deki 1 numaralı pikin detayı	94
Şekil 4.19.	Şekil 4.17'deki 2 numaralı pikin detayı	95
Şekil 4.20.	Şekil 4.17'deki 3 numaralı pikin detayı	95
Şekil 4.21.	Şekil 4.17'deki 4 numaralı pikin detayı	95
Şekil 4.22.	Şekil 4.17'deki 5 numaralı pikin detayı	96
Şekil 4.23.	Şekil 4.17'deki 6 numaralı pikin detayı	96
Şekil 4.24.	Şekil 4.17'deki 7 numaralı pikin detayı	96
Şekil 4.25.	Şekil 4.17'deki 8 numaralı pikin detayı	97
Şekil 4.26.	Şekil 4.17'deki 9 numaralı pikin detayı	97
Şekil 4.27.	Ham petrolün 3000 büyütmede alınan SEM resmi	98
Şekil 4.28.	Ham petrolün başka bir yerinden 3000 büyütmede alınan SEM resmi ..	99
Şekil 4.29.	Ham petrolün 5000 büyütmede alınan SEM resmi	99
Şekil 4.30.	MC30 sıvı asfaltının 3000 büyütmede alınan SEM resmi	100
Şekil 4.31.	MC30 sıvı asfaltının başka bir yerinden 3000 büyütmede alınan SEM resmi.....	100
Şekil 4.32.	MC30 sıvı asfaltının 5000 büyütmede alınan SEM resmi	101
Şekil 4.33.	MC30 sıvı asfaltının başka bir yerinden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.....	101

Şekil 4.34.	MC30 sıvı asfaltının farklı bir yerinden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.....	102
Şekil 4.35.	MC800 sıvı asfaltının 3000 büyütmede alınan SEM resmi	102
Şekil 4.36.	MC800 sıvı asfaltının başka bir yerinden 3000 büyütmede alınan SEM resmi.....	103
Şekil 4.37.	MC800 sıvı asfaltının 5000 büyütmede alınan SEM resmi	103
Şekil 4.38.	MC800 sıvı asfaltının başka bir yerinden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.....	104
Şekil 5.1.	Benzenin elektrostatik potansiyel resmi.....	105
Şekil 5.2.	Sıvı asfaltın temsili bir yapısı.....	106
Şekil 5.3.	Oda sıcaklığında, toplam çekirdek durulma hızının, ham petrol ya da sıvı asfalt konsantrasyonuna göre değişimi	109
Şekil 5.4.	Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nun alçak frekans durulma bileşeni $2wI/c$ 'ye göre değişimi	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	MRG çalışmalarında kullanılabilecek elementler	4
Çizelge 2.2.	İki spin sistemi için Şekil 2.9’da verilen enerji düzey diyagramındaki Overhauser etkisinin (OE) açıklamasına ilişkin veriler	27
Çizelge 4.1.	Ham petrolün benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR’den önce ve dört kez de ESR’den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	73
Çizelge 4.2.	Ham petrolün benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	73
Çizelge 4.3.	Ham petrolün benzen çözügen ortamında, $17,10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	74
Çizelge 4.4.	Ham petrolün benzen çözügen ortamında, $34,30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.....	74
Çizelge 4.5.	İran kaynaklı MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR’den önce ve dört kez de ESR’den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması	76
Çizelge 4.6.	MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	77
Çizelge 4.7.	MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, $17,10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	77
Çizelge 4.8.	MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, $34,30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	78
Çizelge 4.9.	İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın üst kısmından alınan) benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR’den önce ve dört kez de ESR’den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	80
Çizelge 4.10.	MC800 sıvı asfaltının (üst) benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	80
Çizelge 4.11.	MC800 sıvı asfaltının (üst) benzen çözügen ortamında, $17,10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	81
Çizelge 4.12.	MC800 sıvı asfaltının (üst) benzen çözügen ortamında, $34,30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	81

Çizelge 4.13.	İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın orta kısmından alınan) benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	83
Çizelge 4.14.	MC800 sıvı asfaltının (orta) benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	84
Çizelge 4.15.	MC800 sıvı asfaltının (orta) benzen çözügen ortamında, $17,10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	84
Çizelge 4.16.	MC800 sıvı asfaltının (orta) benzen çözügen ortamında, $34,30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	85
Çizelge 4.17.	İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın dip kısmından alınan) benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.....	87
Çizelge 4.18.	MC800 sıvı asfaltının (dip) benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	87
Çizelge 4.19.	MC800 sıvı asfaltının (dip) benzen çözügen ortamında, $17,10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri. 150 V için ölçüm 1/1,2 kademesinde alındığından dolayı 6,86'lık çevirme çarpanı kullanıldı	88
Çizelge 4.20.	MC800 sıvı asfaltının (dip) benzen çözügen ortamında, $34,30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri	88
Çizelge 4.21.	Farklı petrol numunelerinin ^1H çekirdeği içeren benzen ortamındaki üç farklı konsantrasyonlu çözeltilerinde, oda sıcaklığında yapılan DNP deneylerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen DNP parametreleri	90
Çizelge 4.22.	FT-IR spektrum bantları.....	92
Çizelge 4.23.	İran kaynaklı ham petrolde bulunan ve GC-MS ile tespit edilen bazı moleküler yapılar.	93
Çizelge 4.24.	MC30 ve MC80 bulunan ve GC-MS ile tespit edilen bazı moleküler yapılar.....	97
Çizelge 5.1.	Örnekler için durulma hızları, alçak ve yüksek frekans geçiş olasılıkları.....	108

1. GİRİŞ

Moleküler hareketleri ve moleküller arası etkileşimleri incelemek amacıyla, manyetik rezonans ile ilgili çalışmalar yıllardan beri süregelmektedir. Özellikle saf sıvılar ve çözeltilerde çekirdek durulma zamanları ölçümleri hareket ve ince yapı hakkında bilgi sağlar. Diyamanyetik sıvılardaki durulma zamanları, küçük bir miktar çözünen ilave edildiğinde dikkate değer bir şekilde etkilenir. Üzerinde çalışılan çekirdek spini ile çözünen maddedeki çiftlenmemiş elektron spini arasındaki etkileşmelerin detaylı incelemesi, çekirdek manyetik çiftlenmeleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir.

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

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

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

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

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

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

Bu çalışmada, Kırıkkale Tüpraş petrol rafinerisinden sağlanan İran kaynaklı ham petrol, MC30 sıvı asfalt ve MC800 sıvı asfalt örnekleri analiz edildi. Gaz kromatografisi kütle spektroskopisi ve Fourier transform infrared spektroskopisi sonuçlarına göre bu üç örnekte de ağırlıklı olarak karbon ve hidrojen atomları içeren genellikle aromatik bileşikler ve çeşitli fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. İran kaynaklı ham petrol, MC30 sıvı asfalt ve MC800 sıvı asfaltının benzen çözgen ortamındaki çözeltisinde çift rezonans deneyleri gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında ve zayıf manyetik alanda gerçekleştirilen deneylerde petrol örneklerinde bulunan çiftlenmemiş elektronlar ile benzen protonları arasındaki manyetik spin-spin etkileşimleri incelenmiştir. Bu incelemelerin sonucu, söz konusu moleküller arası etkileşimlerin ağırlıklı olarak dipol-dipol yani dipolar çiftlenmeler tarafından karakterize edildiğini ortaya koymuştur.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Manyetik Rezonans

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

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

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

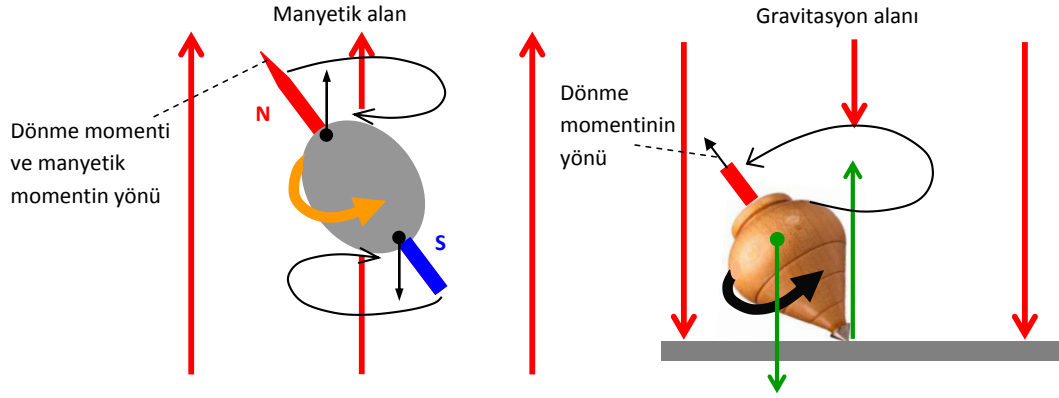
Bir manyetik dipol sadece bir manyetik alan üretmekle kalmayıp, diğer kaynaklardan ileri gelen herhangi bir manyetik alana karşı da duyarlılık gösterir.

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

Çekirdek dönen yüklü bir cisimdir ve dolayısıyla manyetik momenti vardır. Organik kimyada özel önemi olan birçok çekirdeğin nükleer spin değeri 1/2 dir. Spini 1/2 olan çekirdekleri, üzerinde düzgün yük dağılımı bulunan ve topaç gibi dönen küresel cisimler olarak kabul edebiliriz. Nasıl ki dönen bir topacın dönme eksenini düşey doğrultusundan ayırdığı zaman topaç düşey doğrultu etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönme hareketini (presesyon) sürdürmeye çalışıyorsa, bir manyetik alan içine yerleşmiş çekirdeklere karşı gelen **M** mıknatıslanma vektörü de z ekseninden ayırıldığı zaman bu eksen etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönmesine devam eder. **M** mıknatıslanma vektörünün yaptığı bu harekete Larmor presesyon hareketi denir (Şekil 2.1.). Dönen bu çekirdekler, dönen yüklere sahiptir ve dönen bu yükler bir manyetik alan meydana getirir; dolayısıyla çekirdeğin bir manyetik momenti vardır. Bu çekirdeklerin 1/2 spinine sahip olmasının anlamı, bir deneme yükü yaklaştığı zaman, yaklaşma doğrultusuna bağlı olmayan bir elektrostatik alanın etkisinde kalması ve dönmeyen çekirdeklerde olduğu gibi elektrik kuadropol momentin yine sıfır olmasıdır. Spini 1/2 olan çekirdekler arasında ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ve ^{31}P vardır, bu çekirdekler nükleer manyetik rezonans deneylerinde özellikle kolaylık sağlar.

Çizelge 2.1. MRG çalışmalarında kullanılabilecek elementler (Blink 2004)

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



Şekil 2.1. Kendi eksenini etrafında dönen ve bir gravitasyon alanında presesyon yapan bir topaç ile bir manyetik alanda presesyon yapan spinli bir çekirdek arasındaki benzerliğin şematik gösterimi

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

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

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

Öte yandan elektromanyetik spektrumun mikro dalga enerji bölgesine düşen doğal frekanslı manyetik rezonansa Elektron Spin Rezonans (ESR) ya da Elektron

Paramanyetik Rezonans (EPR) adı verilir. Burada söz konusu olan manyetik moment ise elektronun manyetik momentidir. O halde ESR, üzerinde çiftlenmemiş elektronu bulunan manyetik sistemleri inceler.

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

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

2.2. Rezonans Koşulu

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

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

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

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

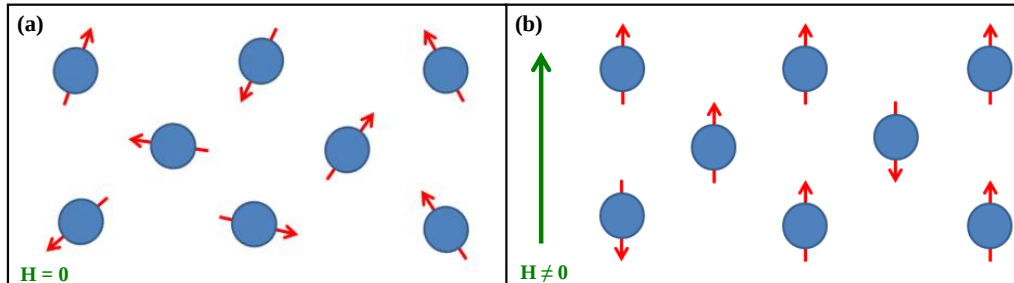
Burada I yarım ya da tam sayı olabilen “çekirdek dönme impulsu kuantum sayısı”dır, ancak “çekirdek spin açısal momentum kuantum sayısı” ya da “çekirdek spini” adını alır ve h Planck sabitidir.

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

$$h\nu = \Delta E \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilen koşula manyetik rezonans rezonans koşulu denir.

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



Şekil 2.2. Manyetik momentlerin a) Dış manyetik alan yokken gelişigüzel dağılımı, b) Dış alanın etkisinde alan yönünde net bir yönelme kazanırlar

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

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

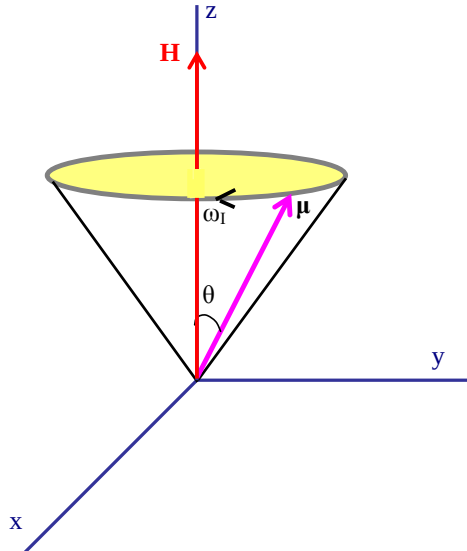
Manyetik momentin sabit alan doğrultusundaki bileşeni ise

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

dır. Burada θ , μ ile $\mathbf{H}$ arasındaki açıdır. Kuantum mekaniğine göre, θ öyle değerler alabilir ki, alan yönündeki çekirdek spini bileşenleri $m_I \hbar$ değerini alırlar. m_I , mümkün $2I + 1$ değer alabilir ($m_I = -I, -I+1, \dots, I$). Bu durumda manyetik yönelme enerjileri için de (2.4) eşitliği kullanılarak

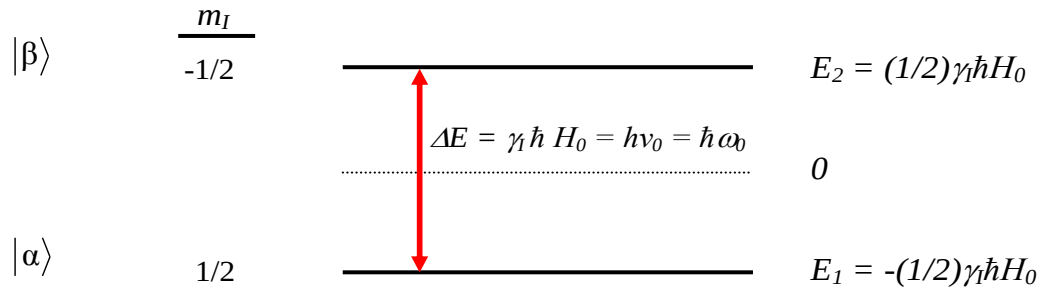
$$E = -\gamma_I m_I \hbar H_0 \quad (2.6)$$

elde edilir.



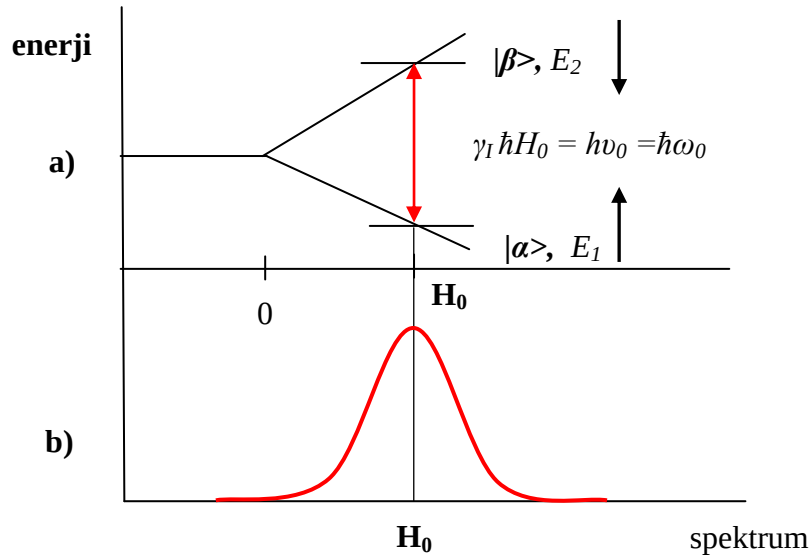
Şekil 2.3. Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi

Spini 1/2 olan bir çekirdek için, $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$ sabit manyetik alanında m_I 'nin alabileceği değerler $\pm 1/2$ 'dir. Dolayısıyla Şekil 2.4.'te gösterilen mümkün iki Zeeman enerji düzeyi olacaktır. Örnek olarak proton gibi çekirdekler ele alınırsa, bu iki yönelme arasındaki nüfus farkının toplam nüfusa oranı, manyetik alanla aynı yönde olanların sayısının daha fazla olması nedeniyle, yaklaşık olarak 10^{-6} 'dır. E_1 enerji düzeyindeki spinlerin sayısı E_2 enerji düzeyindeki spin sayısından biraz daha fazladır.



Şekil 2.4. $I = 1/2$ olan çekirdekler için enerji düzeyleri ($\gamma_I > 0$, $E_2 > E_1$ 'dir. $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ mümkün durumların spin ketleridir)

Bu iki enerji düzeyi arasındaki fark, sabit manyetik alan şiddeti ile doğru orantılıdır (Şekil 2.5.a., Şekil 2.5.b.).



Şekil 2.5. a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi, b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum

İki enerji düzeyi arasındaki spin geçişlerini sağlamak için, sistem üzerine, sabit H_0 alanına dik olan (x-y) düzlemi içinde dönen bir manyetik alan uygulanmalıdır. Pratikte böyle bir alan, çekirdekleri içeren örnek üzerine sarılan ve bir RF kaynağı ile beslenen bir bobinin ürettiği çizgisel polarize manyetik alanın zıt yönde dönen iki bileşeninden biri, bu dönen alana karşılık gelir. Bu alana RF alanı denir. RF alanının ω frekansının Bohr rezonans koşulunu sağlaması halinde $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine geçişler olacaktır.

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

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

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

Elektron spini için de $S = 1/2$ olduğundan, çiftlenmemiş elektronu olan bir sistem (paramanyetik sistem) üzerine sabit manyetik alan uygulandığında, $1/2$ spinli çekirdek için olduğu gibi, iki enerji düzeyi olacaktır. (2.7) eşitliğinde çekirdeğe ait γ_I , elektrona ait γ_S jiromanyetik oranı ile değiştirilerek rezonans şartı elde edilir. Ancak hatırlanmalıdır ki, $\gamma_S < 0$ 'dır.

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

2.3. Çekirdek Mıknatıslanması

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

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

yazılabilir.

Isıl denge ya da Boltzmann dağılımının varlığı bir “çekirdek paramanyetizması” ile eş anlamlıdır. Isıl dengede, manyetik alan içinde bulunan spinler topluluğunun, alt enerji düzeyinde daha fazla sayıda spin olması nedeniyle bir makroskopik mıknatıslanması vardır. Birim hacimdeki manyetik moment $\mathbf{M}$ ile gösterilirse $\mathbf{M} = \sum \boldsymbol{\mu}$ yazılabilir. z-yönünde sabit bir manyetik alanda makroskopik mıknatıslanmanın z bileşeni zamanla M_0 gibi sabit bir değere ulaşır. Genel olarak makroskopik mıknatıslanma manyetik alan ile orantılı olduğundan $M_0 = \chi_0 H_0$ yazılabilir. Burada χ_0 manyetik durgun alinganlık (süseptibilite) adını alır.

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

$$P = \frac{\exp(\gamma_I m_I \hbar H_0 / kT)}{\sum_{m_I=-I}^I \exp(\gamma_I m_I \hbar H_0 / kT)} \quad (2.9)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ile verilir. Manyetik durgun alınganlık ya da hacim duygunluğu için “Curie formülü” adını alan bu ifade yalnızca sıcaklığa bağlıdır ve bağımlılık terstir.

2.4. Çekirdek Manyetik Durulması

2.4.1. Enerjinin Soğurulması ve Spin-Örgü Durulması

Sabit manyetik alan içerisinde bulunan, ısıtılarak yalıtık, N tane $1/2$ çekirdek spini içeren bir makroskopik sistemde, Şekil 2.4'teki gösterime sadık alınarak E_1 enerjisine sahip N_α tane spin ve E_2 enerjisine sahip N_β tane spin bulunsun. Spinlerin toplam sayısı N sabit kalacak şekilde, sisteme RF alanı uygulanmasıyla oluşacak geçişlerin sonucu olarak N_α ve N_β sayıları değişmeye zorlanacaktır. $W_{\alpha\beta}$, α düzeyindeki bir spinin birim zamanda β düzeyine geçme olasılığı, $W_{\beta\alpha}$ ise β düzeyindeki bir spinin birim zamanda α düzeyine geçme olasılığı olsun. Bu durumda N_α 'nın değişimi için

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

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,

$$N_\alpha = \frac{1}{2}(N + n), \quad N_\beta = \frac{1}{2}(N - n) \quad (2.13)$$

olur. (2.13)'ün (2.12)'ye yerleştirilmesiyle

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \quad (2.14)$$

elde edilir. Bu ifadenin çözümü

$$n = n(0) \exp(-2Wt) \quad (2.15)$$

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

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

$$\frac{dE}{dt} = N_{\alpha} W \hbar \omega - N_{\beta} W \hbar \omega = \hbar \omega W n \quad (2.16)$$

Denklem (2.16)'dan anlaşılabacağı 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 olamayacağından rezonans olayı bir süre sonra gözlenemez duruma gelir.

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

Isıl dengede Boltzmann dağılımına göre;

$$\frac{N_{\beta}^0}{N_{\alpha}^0} = \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.17)$$

ifadesi söz konusudur.

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

$$\frac{N_\beta^o}{N_\alpha^o} = \frac{W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha}} \quad (2.18)$$

olur. (2.12) ve (2.13)'ten yararlanılarak,

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}) - n(W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \quad (2.19)$$

bulunur. Bu

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir, burada

$$n_o = N \left(\frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} \right), \quad \frac{1}{T_1} = (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \quad (2.21)$$

dır. Denklem (2.20)'nin çözümü

$$n = n_o + A \exp(-t/T_1) \quad (2.22)$$

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

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

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_o - n}{T_1} \quad (2.23)$$

denklemleri ile verilebilir.

Kararlı halde ($dn/dt = 0$),

$$n = \frac{n_o}{1 + 2WT_1} \quad (2.24)$$

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

Enerjinin soğurulma hızı

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_o\hbar\omega \frac{W}{1 + 2WT_1} \quad (2.25)$$

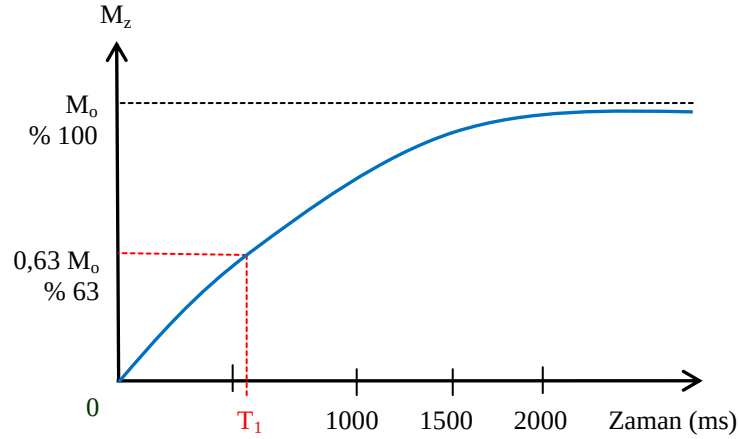
ile verilir. W yeterince büyük, yani $W \approx 1/2T_1$, olunca soğurulan güç düşer ve bu etki “doyma” olarak adlandırılır.

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

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

Burada M_o ısı denge durumundaki mıknatıslanmadır. (2.26) ifadesinden T_1 durulma zamanının, mıknatıslanmanın $(1-1/e)$ değerine yükselmesi veya $1/e$ değerine alçalması için geçen zaman olduğu tanımı da yapılabilir (Şekil 2.6.). Bu eğri $t=0$ 'da

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



Şekil 2.6. Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma

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

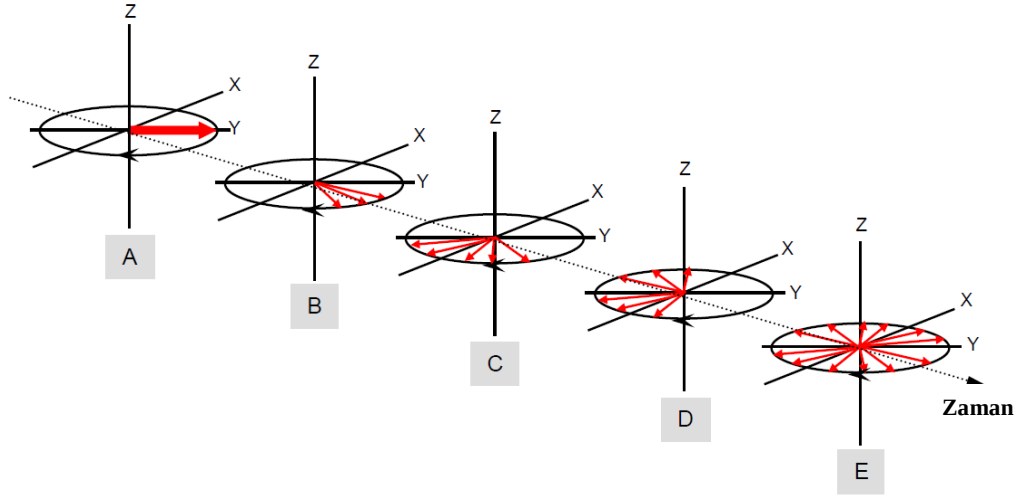
2.4.2. Spin-Spin Durulması

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

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

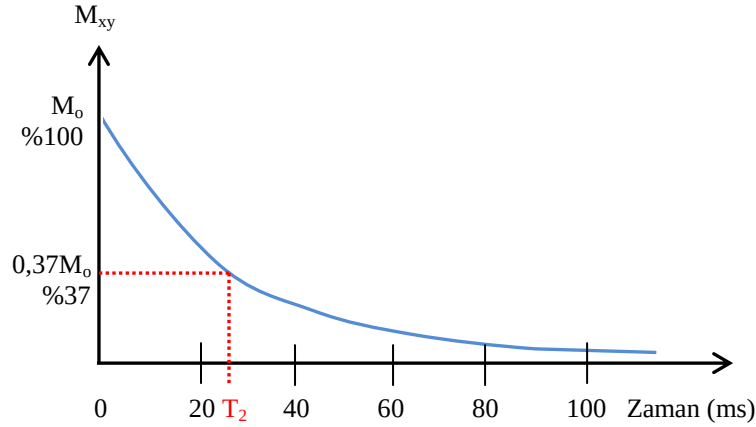
yüzden artık aynı doğrultuyu gösteremeyeceklerdir; yani bireysel spinlerin fazları bozulacaktır. Başlangıçta faz bozunumu miktarı küçük olacaktır (Şekil 2.7. B, C ve D), fakat bu bozunum çabucak artacaktır ve geriye herhangi bir faz uyumu kalmayacaktır: yani aynı yönü gösteren tek bir spin bile kalmayacaktır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

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



Şekil 2.7. M_z düşey mıknatıslanmasının kurulması

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



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

2.4.3. Sıvılarda ve Katılarda Durulma Zamanları

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

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

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

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

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

2.5. Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)

Birbirleriyle zayıf etkileşen **I** ve **S** gibi iki tip spinden oluşan bir sistem, $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$ sabit manyetik alanına konulduğunda, spin tiplerinden birinin manyetik rezonans spektrumu, diğer tip spinin rezonansı da aynı anda uyarılınca değişir. Örneğin sistemde *n* tane çekirdek spini (**I**, γ_I), *N* tane de serbest elektron spini (**S**, γ_S) bulunsun. **I**’nın enerji düzeylerinin polarizasyonu, eğer **S**’nin Zeeman düzeylerinin dengedeki spin sayılarının farkı (ν_S frekanslı bir R.F. alanı uygulanarak) doyuma götürülürse, değişecektir. Başka bir deyişle, bir maddenin etkileştiği paramanyetik maddeye ESR uygulanırken aynı anda NMR gözlenirse, NMR sinyali değişecektir. Buna “Dinamik Nükleer Polarizasyon (DNP)” adı verilir. DNP, **I** ve **S** spinlerinin her ikisini de içine alan durulma

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

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

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

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

Şimdi $\mathbf{S}$ 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, $\mathbf{S}$ spinleri üzerine yeterli derecede büyük bir H_1 alanı uygulanarak $\mathbf{S}$ spinlerinin neden olduğu elektron rezonansında doyma durumu elde

edilsin. Bu durumda **S** spinlerinin sözü edilen enerji düzeylerindeki sayıları değişmiştir. Üst enerji düzeyindeki spin sayısı, alt enerji düzeyindeki spin sayısına eşit bir duruma gelmiştir. O halde kararlı denge durumunda, üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçiş daha fazla olacaktır. Böylece **S** spinlerindeki durumun tersine **I** spinlerinde alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçiş daha fazla olacaktır (Apaydın 1996).

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

2.6. Sıvılarda DNP

DNP'nin olabilmesi için gerek şart; örgünün, spin sistemi ile $\hbar (\omega_S \pm \omega_I)$ enerji kuantumlarını alıp verme yeteneğidir. Metallerle ilgili çalışmalarda gerekli serbestlik derecesi iletim elektronlarının ötelenme enerjileri ile sağlanmıştır. Sıvılarda bu serbestlik dereceleri çoğunlukla moleküler hareketler ve değiş-tokuş enerjileri ile sağlanır. Çiftlenmemiş elektronlar taşıyan serbest radikaller DNP araştırmaları için uygun sistemlerdir. Buna karşılık, paramanyetik geçiş metali iyonları bu iş için daha az uygundur. Çünkü bunların elektronik Zeeman enerji seviyelerini doyuma götürmek daha zordur ve ayrıca bu iyonları elde etmek için kullanılan polar çözgenler, MD bölgesindeki kayıplardan ötürü güçlüklerle sebep olurlar (Hausser ve Stehlik 1968).

Bu zamana kadar olan araştırmalardan, DNP'ye konu olan **I** çekirdek spininin, radikal çekirdeklerinin, çözgen çekirdeklerinin ya da diğer çözünmüş diyamanyetik molekül çekirdeklerinin spinleri olabileceği görülmüştür. Paramanyetik sıvılarda DNP ile çalışmanın yararı çift katlıdır: Birincisi, duyarlık nedeniyle gözlenmesi oldukça zor olan çekirdek polarizasyonunun DNP yardımıyla büyütülerek gözlenmesidir. İkincisi de çiftlenmemiş elektronlarla çekirdekler arasındaki etkileşmelerin türü ve büyüklüğü, moleküler hareketin zaman sabitleri, elektron değiş-tokuşu ve durulma hızları hakkında bilgi vermesidir. Örneğin, diyamanyetik sıvılardaki durulma zamanları, küçük bir miktar çözünen ilave edildiğinde dikkate değer bir şekilde etkilenir. Üzerinde çalışılan çekirdek spini ile çözünen maddedeki çiftlenmemiş elektron spini arasındaki

etkileşmelerin detaylı incelenmesi, çekirdek manyetik çiftlenmeleri hakkında önemli bilgiler sağlayabilir. Rastgele hızlı moleküler hareket, zamana bağlı olan çekirdek-elektron etkileşmesini ve durulma zamanı süresince birçok kez çözgen moleküllerinin bir radikal yakınında olmasını sağlar. Bundan başka, çoğu deneyde radikal konsantrasyonunun düşük olmasına rağmen çözgenin herhangi bir çekirdeğinin çiftlenmemiş elektron ile sürekli olarak etkileşmede olacağı göz önüne alınabilir.

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

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

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

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

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

Burada $\mathcal{H}_o$, zamana bağlı olmayan terim olup, sabit manyetik alanda her iki spin 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

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

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

2.6.1. Skaler Çiftlenme (Etkileşme)

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \quad (2.31)$$

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

$$\mathcal{H}_{SI}^{sk}(t) = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \mathbf{A} \cdot \left[\mathbf{I}_z \mathbf{S}_z + \frac{1}{2} (\mathbf{S}_+ \mathbf{I}_- + \mathbf{S}_- \mathbf{I}_+) \right] \quad (2.32)$$

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

Burada zamana bağlılık iki şekilde ortaya çıkabilir: Birincisi, $\mathbf{A} = \mathbf{A}(t)$ 'dir (birinci çeşit skaler durulma), durulma zamanları veya kimyasal yer değiştirme zaman sabiti τ_e , çiftlenim sabiti $\mathbf{A}$ '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 rastgele bir $A_i(t)$ fonksiyonu olur. $\mathbf{I}$ ve $\mathbf{S}_i$ aynı moleküldeyseler A , değilseler sıfır değerini alır. $\overline{|A_i(t)|^2} = P_i A^2$ 'dir; burada P_i , $\mathbf{I}$ 'nın $\mathbf{S}$ ile aynı molekülde bulunma olasılığıdır. $A_i(t)$ 'nin indirgenmiş korelasyon fonksiyonu

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

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

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

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

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

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

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

Nükleer polarizasyon ya da çekirdek kutuplanması aşağıdaki gibi yazılır,

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

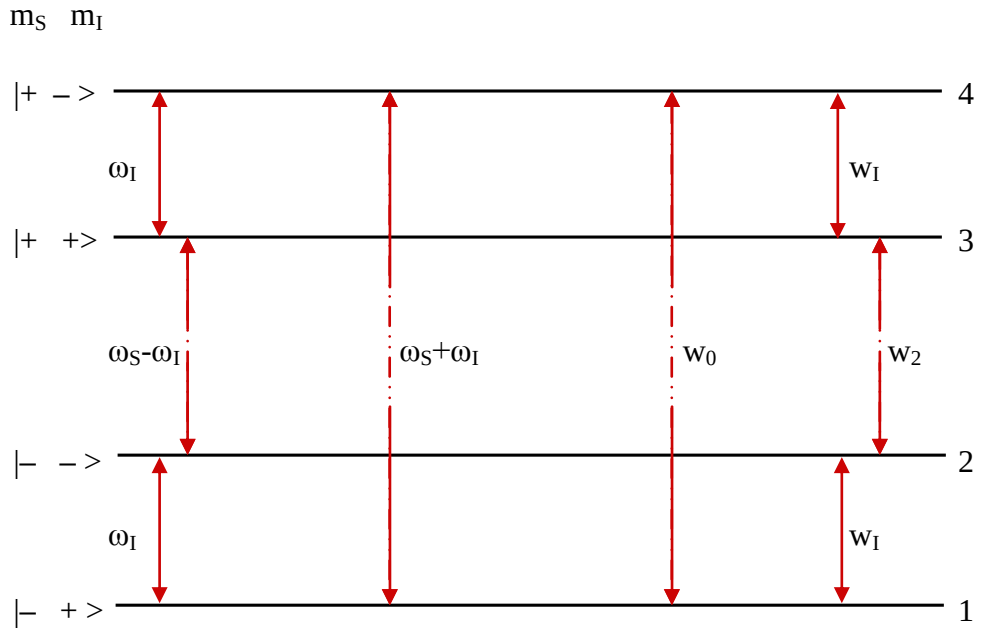
ki burada $m_I = \pm 1/2$ olmak üzere n_+ ve n_- enerji düzeylerindeki spin sayılarıdır. Diğer taraftan ısı denge durumunda;

$$\frac{n_+^0}{n_-^0} = \exp(\hbar\omega_I / kT) \quad (2.36)$$

ve ısı denge polarizasyonu için

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

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



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

Çizelge 2.2. İki spin sistemi için Şekil 2.9’da verilen enerji düzey diyagramındaki Overhauser etkisinin (OE) açıklamasına ilişkin. a) seviyelerin enerjileri, b) ısıl denge halinde seviyelerin nüfusları, c) 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 (Yalçiner 1970)

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

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

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

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

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

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

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

Keyfi standardizasyon şu şekilde yapılabilir:

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

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

Böylece dinamik polarizasyon,

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

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

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

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

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

2.6.2. Dipol-dipol Çiftlenmesi (Etkileşmesi)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Burada, $G_j(\tau)$, F_j rastgele fonksiyonun otokorelasyon fonksiyonu ve $J_j(\omega)$, $G_j(\tau)$ 'nin Fourier dönüşümü ya da spektrum yoğunluk fonksiyonudur. A_j operatöründen hangi geçişlerin olabileceği kolaylıkla görülür. Bu kez nükleer polarizasyon skaler çiftlenmedeki gibi kolaylıkla görülmez. Çünkü Şekil 2.9.'de görülen seviyeler arasında birçok durulma geçiş olasılığı vardır. Bir başka düşünce ile, kararlı durumda enerji seviyelerinin her biri, birim zamanda müsaade edildiği kadar, eşit sayıda parçacığa ulaşır (Yalçiner 1970). Basitleştirmek için etkileşen çekirdek ve elektron sayılarının eşit olduğu ($n = N$) varsayılır (bir çekirdek spini bir elektron spini ile çiftleniyor). Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Kramer ve Müller-Warmuth 1964):

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

Burada w_i 'ler aşağıdaki geçişlere aittirler:

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

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

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

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

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

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

bulunur. NMR sinyalinin büyümesi için ise,

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

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

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

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

2.6.3. Sinyal Büyümesine Etki Eden Faktörler

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

2.6.3.1. Doyma Faktörü

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

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

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

2.6.3.2. Kaçak Faktörü

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

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

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

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

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

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

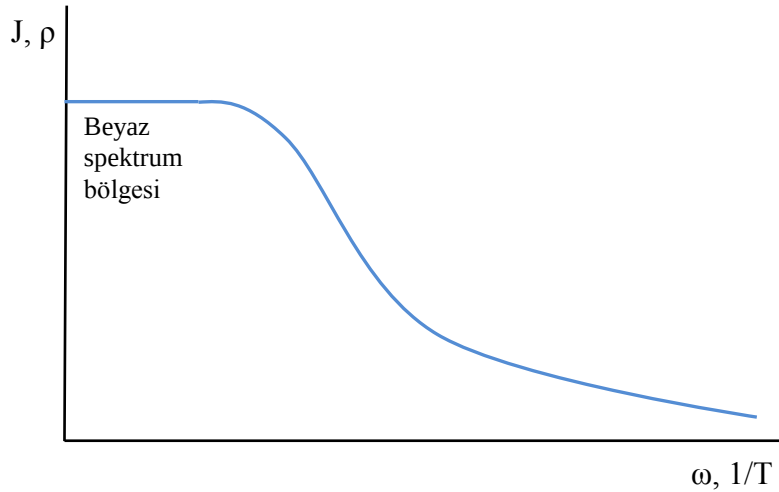
2.6.3.3. Farklı Çiftlenmeler

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

durumda büyüme (2.41) ve (2.50) eşitlikleri ile verilen sınır değerleri arasında bulunmalıdır.

2.6.3.4. Spektrum Yoğunluk Fonksiyonu

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



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

2.6.4. Çekirdek-elektron Çiftlenme Parametresi

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

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

yazılabilir (Müller-Warmuth ve ark. 1970).

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

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

Burada çekirdek toplam durulma hızı,

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

dir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi,

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

dir ve kaçak faktörü,

$$f = \frac{w_o + 2w'_1 + w_2}{w_o + 2(w'_1 + w''_2) + w_2} \quad (2.58)$$

dir. Dolayısıyla (2.55) denklemi

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

olarak da yazılabilir.

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , çekirdek ve elektron spinleri arasındaki çiftlenmenin cinsine ve onların bağıl hareketlerine bağlıdır. Deneysel sonuçları

açıklamak için ρ , dipolar ve skaler çiftlenme değişimlerinin spektrum yoğunluk fonksiyonları cinsinden ifade edilir. w_i 'ler, bir dış manyetik alanda bulunan farklı moleküllerdeki iki spinin çiftlenmesi için normal olarak kullanılan pertürbasyon işleminin sonucu (dipolar ve skaler çiftlenme), spektrum yoğunluk fonksiyonları cinsinden yazılırlar. Bu fonksiyonlar ω_S ve ω_I 'ya ve çiftlenmelerin istatistik zaman değişimlerine bağlıdırlar (Yalçın 1970):

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

Spinleri taşıyan moleküllerin izotrop difüzyon hareketi halinde şu yazılır: $J_o^D : J_1^D : J_2^D = 6 : 1 : 4$, $\omega_S \gg \omega_I$ olduğu için $J(\omega_S \pm \omega_I) \cong J(\omega_S)$ alınır. (2.60)'daki w_i 'ler (2.57)'da yerine konulursa 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 $J_1^D(\omega_s) \cong J_1^D(\omega_l)$ olur ve $\rho = 0.5$ elde edilir. Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise $\rho = -1$ bulunur.

Ayrıca skaler ve dipolar çiftlenmelerin sıfır alandaki bağıl büyüklükleri için

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

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,

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

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

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

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

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

2.6.5. Moleküller Arası Etkileşmeler

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

Paramanyetik radikalli çözeltilerde moleküller arası çekirdek-elektron etkileşmeleri incelenirken, sadece çözgen çekirdeklerinin **I** spini ile, çiftlenmemiş radikal

elektronlarının **S** spinleri arasındaki etkileşmeleri göz önüne almak yeterlidir. Çünkü özellikle düşük radikal konsantrasyonlarında, bir radikal çekirdeğinin spini ile, başka bir radikal elektronunun spini arasındaki etkileşmeler kolaylıkla ihmal edilebilir.

2.6.5.1. Dipolar Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları

Dipolar etkileşmenin (çiftlenmenin) zamana bağlılığı, etkileşen spinler arasındaki **r** vektörünün değişiminden kaynaklanır. Rastgele modülasyon için mümkün mekanizmalar; bireysel moleküllerin bağlı ötelenme difüzyonu, çözgen-çözünen komplekslerinin dönme çalkantısı (tumbling) veya karışık ötelenme veya dönme difüzyonudur.

Eğer **I** ve **S** spinleri birbirinden bağımsız olarak difüze olan farklı moleküllerde iseler indirgenmiş spektrum yoğunluk fonksiyonu

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

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

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

şeklindedir (Yalçın 1985). Beyaz spektrum yaklaşımında

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

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

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

şeklinde verilir. Burada d , ötelenme difüzyon süreci boyunca, mümkün en büyük dipolar çiftlenmeyi karakterize eden, etkileşen spinlerin en yakın yaklaşma mesafesi, $\langle r^2 \rangle$, bir difüzyon adımıda spinleri taşıyan moleküllerin ortalama kayması $D = (D_I + D_S)/2$, radikal ve çözgen moleküllerinin ortalama difüzyon katsayısıdır (Krüger 1969). Çekirdek ve elektron spinlerini taşıyan moleküller sıvı içinde birbirinden bağımsız serbestçe dolaşırlar yani r , θ ve ϕ zamanla değişirler.

Ötelenme korelasyon zamanı çözeltinin viskozitesi η ile ilişkilidir ve moleküllerin a_I ve a_S yarıçaplı küresel yapıda olacakları kabulü yapılır. Stokes-Einstein bağıntısı kullanılarak a yarıçaplı küresel bir cisim için difüzyon katsayısı,

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

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

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

elde edilir (Kramer ve ark 1965a).

Kompleks oluşumu durumunda, çekirdek ve elektron spinlerini taşıyan moleküller ötelenme korelasyon zamanı τ_t 'den daha uzun ya da onun mertebesinde olan bir τ_a ortalama ömrü boyunca birbirlerine yapışarak kompleks oluştururlar. Tüm kompleksin çalkantısından dolayı dipolar çiftlenme zamana bağlı olacaktır. Spinler arası uzaklık bir süre sabit olacağından ($|\mathbf{r}| = b$), dipolar çiftlenme θ ve ϕ açılarındaki dalgalanmalar veya kompleksin sınırlı ömrü tarafından modüle edilecektir. Bu durumda Abragam (1961) tarafından verilen otokorelasyon ve spektrum yoğunluk fonksiyonları

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

şeklindedir. τ_r korelasyon zamanını Kramer ve ark. (1965b)

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

olarak vermişlerdir. Burada a , kompleksin etkin yarıçapı ve D_r dönen kompleksin dönme difüzyon sabitidir.

Ötelenme ve dönme difüzyonunun her ikisinin de bir arada bulunması söz konusu olabilir. Bu durumda her iki katkının toplamından söz edilir ($\tau_d^{-1} = \tau_t^{-1} + \tau_r^{-1}$) (Kramer ve ark. 1965b, Krüger ve ark. 1966).

2.6.5.2. Skaler Etkileşmeler için Modülasyon Mekanizmaları

Skaler etkileşme ilgilenilen çekirdekte çiftlenmemiş elektron spin yoğunluğu var olduğu zaman söz konusu olabilir. Elektron ve çekirdek moleküllerdedir ve etkileşme moleküler hareket tarafından modüle edilir.

Sticking Modeli'ne göre; **I** ve **S**'nin ait olduğu moleküller yapıştırlarsa, etkileşme vardır, yapışmadıkları sürece etkileşme yoktur. Yani, çözgen molekülü bir radikale yapıştığı zaman skaler çiftlenme sonlu bir değere sahiptir.

Hausser ve Stehlik (1968) tarafından bildirildiğine göre, Hubbard'ın difüzyon modelinde; yapışma olmadığı halde çiftlenmemiş elektronun dalga fonksiyonunun paramanyetik molekülden çözgene doğru uzanması sonucunda bir skaler etkileşmenin olduğu kabulü yapılmaktadır. (2.74);

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

ile verilebilen bağıntıda, skaler çiftlenme sabitinin spinler arası uzaklık r 'ye izotropik olarak bağlı olduğu dikkate alınmıştır. Burada d , spinler arası en yakın yaklaşma mesafesi, A ve λ çiftlenmeye özgü sabitlerdir. $\lambda d \gg 1$ alınır ve dalga fonksiyonunun çözgene uzanması çok kısa bir aralıkta söz konusudur. d/r faktörü spektrum yoğunluk fonksiyonunun hesaplanmasını kolaylaştırdığı halde, skaler etkileşmenin fonksiyonel bağıllığı üzerinde çok az bir etkiye sahiptir (Hausser ve Stehlik 1968).

Puls difüzyon modelinde (Noack ve ark. 1967, Müller-Warmuth ve ark 1968); **I** ve **S** spinlerini taşıyan moleküller arasında, çarpışmalar süresince, spin yoğunluğunun transfer edildiği kabul edilir. Skaler çiftlenme sabiti ya zamanın ya da spinler arası uzaklığın fonksiyonudur. Temel bir kabul olarak, moleküller arası skaler etkileşmeyi modüle eden dalgalanma bir “Poisson süreci” ile tanımlanır. Bu, bir difüzyon denkleminin geçerliliğine özdeştir. Ortalama sıçrama hızı $1/\tau_p$ ya da çarpışmalar arasındaki τ_p ortalama zamanı (Poisson zamanı) radikalle karşı karşıya gelen alıcıların sayısına bağlıdır. $1/\tau_p$, elektron spin konsantrasyonu N_S ile artar. $A(t)$,

$$A(t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n v(t - t_n) \quad (2.75)$$

olarak verilir. Burada her bir radikal ve bir çözgen molekülü arasındaki her çarpışma, a_n genlikli bir $v(t)$ puls şekil fonksiyonuna sahip bir skaler etkileşme pikine karşılık gelir. Çarpışmalar ve pulslar rasgele oluşur. Genlik dağılımı $\sigma^2 = \langle (a_n)^2 \rangle$ ve puls spektrumu

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

olmak üzere skaler etkileşme için spektrum yoğunluk fonksiyonu

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

dir. Burada τ_w , τ_{Sk} 'e karşılıktır ve **I** ve **S** spini taşıyan iki molekül çarpıştıklarında, çiftlenmenin süresi hakkında ölçüdür.

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

$$\rho = \frac{f_t(\omega_s\tau_t) + Rf_r(\omega_s\tau_r) - Kf_{Sk}(\omega_s\tau^{Sk})}{1.4f_t(\omega_s\tau_t) + 0.6f_t(\omega_t\tau_t) + R[1.4f_r(\omega_s\tau_r) + 0.6f_r(\omega_t\tau_r)] + Kf_{Sk}(\omega_s\tau^{Sk})} \quad (2.78)$$

Burada, R ötelenme ve dönme hareketlerinin bağıl önemini belirtmektedir ve

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

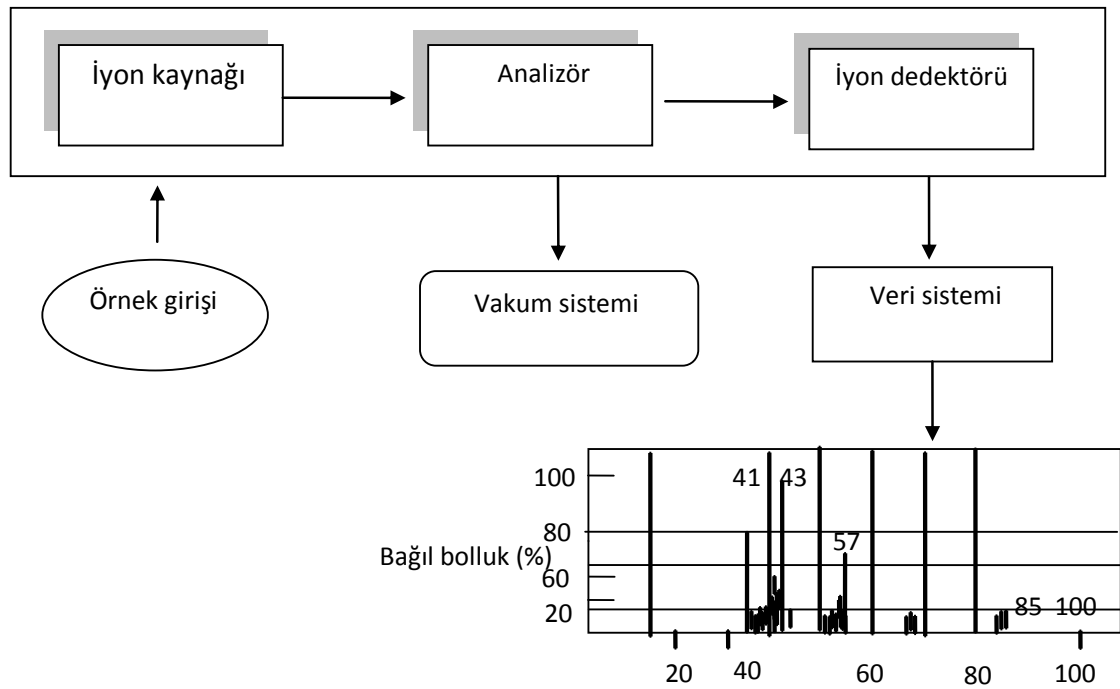
ifadesi ile verilir. Burada, b kompleksteki **I** ve **S** spinleri arasındaki sabit uzaklık, d ötelenme difüzyonu süresince etkileşen spinlerin minimum yaklaşma mesafesi, N_s elektron spin konsantrasyonu ve X komplekslerin mol kesri olarak verilmiştir.

2.7. Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi yöntemi, moleküllerin kimyasal ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi, bilinmeyen bileşiklerin tanımlanması ve bileşiklerin miktarlarının tayin edilmesi amacı ile kullanılan bir spektroskopi yöntemidir. Kütle spektrometreleri ilk olarak petrol bileşiklerinin analizinde kullanılmıştır. Bu yöntemde, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve oluşturulan bu iyonlar kütle/yük (m/z) oranlarına göre birbirinden ayrılarak kaydedilir. Bu amaçla kullanılan cihazlara kütle spektrometresi denir.

Kütle spektrometrelerinde, kütle spektrumlarını elde etmek için üç temel bileşen bulunur (Şekil 2.11). Bunlar iyon kaynağı, kütle analizörü ve dedektör bileşenleridir.

1. İyon kaynağı: kütle spektrumu alınacak bileşen önce gaz fazına geçirilir ve daha sonra iyonlaştırılır.
2. Kütle analizörü: kütle spektrometrelerinin bu bileşeninde iyonlar kütle/yük (m/z) oranlarına bağlı olarak ayrılır.
3. Dedektör: kütle/yük oranına göre ayrılan iyonlar tayin edilir ve sinyal veri sistemine iletilir. Her bir m/z iyon miktarlarının ölçümü gerçekleştirilir.



Şekil 2.11. Kütle spektrometresinin bileşenleri.

Kütle spektrometresinden elde edilen kütle spektrumu, piklerin m/z değerlerine karşı, pikin şiddetinin en şiddetli pike (temel pik) oranı olarak tanımlanan bağıl bolluklarının düşey çizgiler halinde grafiğe alındığı tipik bir çubuk grafiği şeklinde düzenlenir. En basit bileşiklerin kütle spektrumlarında bile farklı bağıl bollukta çok sayıda pik elde edilir. Elde edilen piklerin sayısı; bileşiğin yapısına, iyonlaşma potansiyeline, bileşiğin buhar basıncına ve kullanılan cihazın yapısına bağlı olarak değişmektedir. (Ersöz 2010)

Elde edilen kütle spektrumu grafiğinde genelde en sağda radikal moleküler iyon piki, yavru iyonlara ait pikler ve moleküler iyon şiddeti en fazla olan pik (temel pik) bulunur. Burada temel pik, en kararlı iyon aittir. Temel pikin şiddeti %100 alınarak diğer iyonların bağıl bollukları hesaplanır.

Kütle spektroskopisi ile elde edilen kütle spektrumu aynı koşullarda elde edilmiş spektrumlarla karşılaştırılarak örnek molekülün nitel analizi yapılabilir.

Kütle spektroskopisi nicel analiz amacı ile de kullanılabilir. Bunun nedeni kütle spektroskopisinde gözlenen piklerin yüksekliği örnekte bulunan maddenin değişimi ile doğru orantılı olmasıdır. Kütle spektroskopisi ile, alkaloidler, terpenler, steroidler, ilaçlar, petrol ürünlerinin nitel ve nicel analizi yapılabilir. Bu yöntem en çok adli tıpta ve uyuşturucu madde analizinde kullanılır.

Kütle spektroskopisinde akla gelebilecek en önemli problem, gaz haline getirilmesi zor olan veya ısıtılınca bozunmaya uğrayabilecek bileşiklerin kütle spektroskopik analizlerinin nasıl yapılacağıdır. Bu tür bileşikler için uygulanacak yöntem, bu bileşikleri belli moleküllerle tepkimeye sokarak uçucu özelliği olan ürünlere çevirmektir. Bu sayede gaz haline getirilmesi zor olan veya ısıtılınca bozunmaya uğrayabilecek bileşiklerin kütle spektroskopik analizleri yapılabilir.

Kütle spektroskopisi tek başına bileşiklerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat karışımların analizinde birbirinden farklı m/z değerinde çok sayıda pik elde edileceğinden kütle spektroskopisini tek başına kullanmak sağlıklı olmayacaktır. Bir karışımın analizinin gerçekleştirilmesi için öncelikle karışım, kromatografi sistemi ile bileşenlerine ayrılır ve daha sonra bu bileşenlerin kütle spektrumları ayrı ayrı alınır. Gaz halindeki veya uçucu özellikteki karışımlar için gaz kromatografi (GC) sistemi kullanılır. Sıvı haldeki ya da uçucu olmayan karışımlar için ise sıvı kromatografi sistemi kullanılır. Gaz kromatografi (GC) sistemi ve kütle spektroskopisi (MS) sisteminin birleştirilmesi ile gaz kromatografi/kütle spektroskopisi sistemi (GC/MS) oluşturulur. Bu birleşik sistem sayesinde doğal ve sentetik organik karışımların yapı ve miktar analizi için çok uygun bir yöntem elde edilmiş olur.

Gaz kromatografi/kütle spektroskopisi sistemi güçlü bir sistemdir ve hemen hemen her uçucu organik kompleks karışımın analizinde kullanılır. GC/MS, gaz kromatografi kolonunda ayrılan maddelerin teşhisi, tayini ve yapı aydınlatması için yaygın olarak kullanılmaktadır. GC/MS kombinasyonlarında, MS, detektör görevi yapmaktadır. Belli bileşik sınıflarına duyarlılık şartı olmayan kütle spektrometresi her tip organik bileşiğin spektrumunu verebilir. GC'den ayrılarak kütle spektrometresine gönderilen bileşiklerin kromatogramları alınmakta ve her bir bileşiğin kütle spektrumu çekilerek kalitatif tayin çok daha kesin olarak yapılabilmektedir.

2.8. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi, moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgiler verir. Elektromanyetik spektrumda farklı dalga boyuna ya da enerjiye sahip ışın, madde ile etkileştiğinde madde içerisinde bir takım değişikliklere sebep olur. Bu enerjinin, molekülün titreşmesine neden olduğu bölgeye infrared ya da kızılaltı (IR) bölgesi denir. İnfrared bölgesi elektromanyetik spektrumda (Şekil 2.12), görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında yer alır (Ersöz 2010).

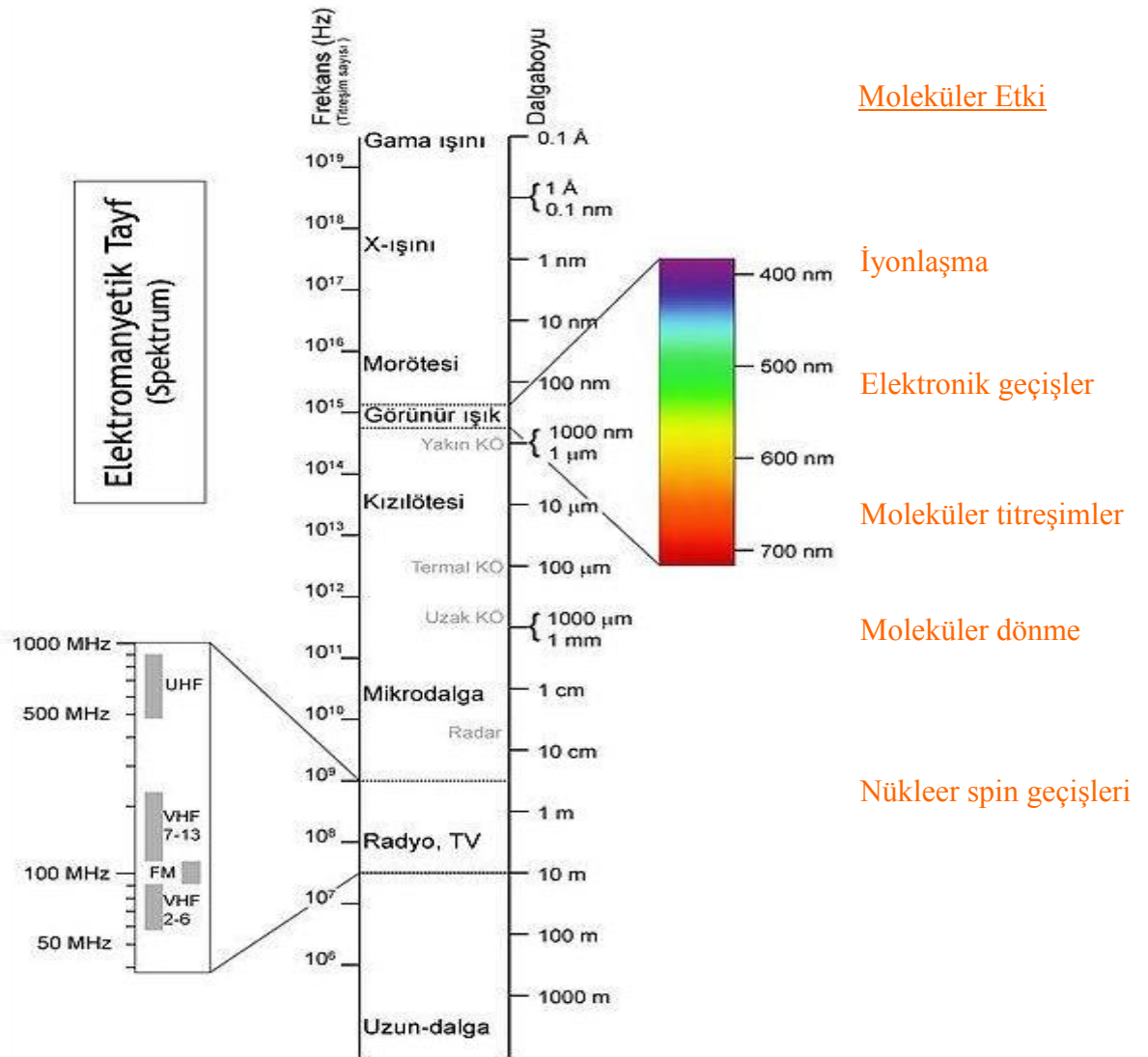
Kızılaltı bölgesi, yakın kızılaltı bölgesi (0,80 μm – 2,50 μm), orta kızılaltı bölgesi (2,50 μm – 25 μm) ve uzak kızılaltı bölgesi (25 μm – 1000 μm) olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Spektroskopide, bu bölgelerden, en çok orta kızılaltı bölgesine karşılık gelen 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığı bölgesi kullanılır. Uzak kızılaltı bölgesi de koordinasyon bileşikleri ile ilgili yapıların aydınlatılması için kullanılır.

Dalga sayısı,

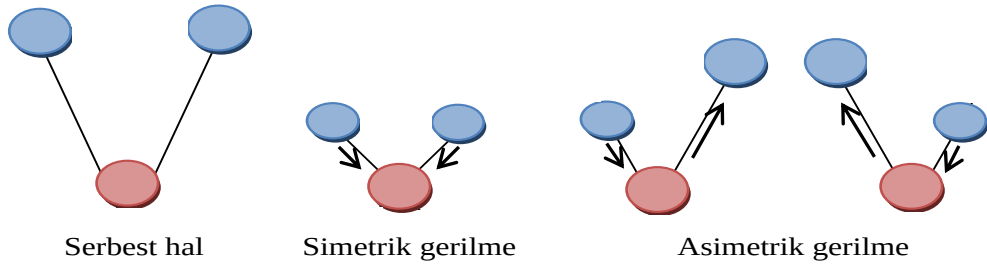
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.80)$$

ile verilir. Dalga sayısı, frekans ve enerji ile doğru orantılıdır. Molekülleri oluşturan atomlar sürekli olarak hareket halindedirler. Bu nedenle atomlar titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim hareketleri, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur. (Altınışik

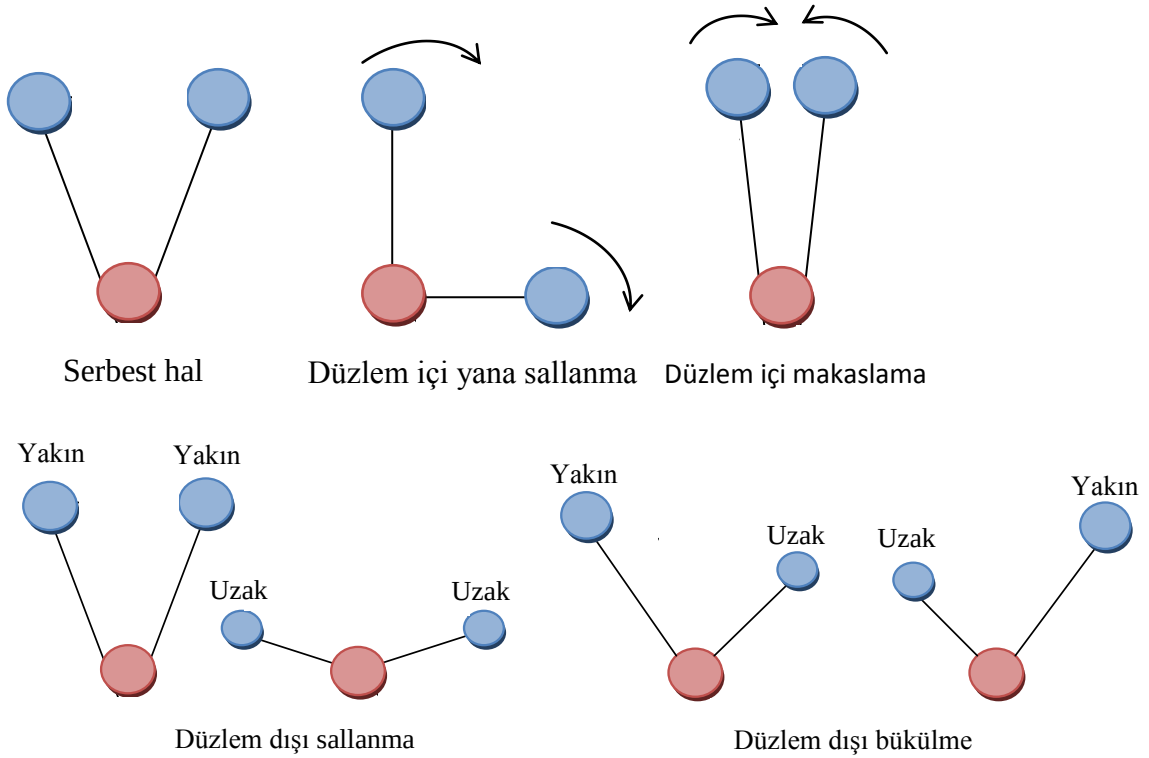
2004). Simetrik ve asimetrik olarak iki çeşit gerilme titreşimi vardır (Şekil 2.13). Gerilme titreşimi, iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın sürekli değişmesi hareketidir. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının sürekli değişmesi hareketidir (Şekil 2.14). Gerilme titreşimleri, eğilme titreşimlerinden daha büyüktür. Titreşim enerjisi ancak belirli değerleri alabilir ve uygun frekanstaki foton absorpsiyonunun diğer bir şartı, titreşim sırasında molekülde periyodik bir dipol momentin oluşması zorunluluğudur. H_2 , N_2 , O_2 ve C_2H_2 'nin gerilme titreşimleri sırasında dipol momentini değişmediğinden IR inaktiftirler (Yıldız ve ark. 1993).



Şekil 2.12. Elektromanyetik spektrum ve moleküler etkiler (https://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_spektrum 2014).



Şekil 2.13. Gerilme titreşimleri.



Şekil 2.14. Eğilme titreşimleri.

Bir molekülün titreşim enerjisini arttırmak için, yani $v = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve v frekansı ile titreşmekte olan bir molekülü $v = 1$ titreşim düzeyine çıkartmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir foton ile etkileştirmek gerekir. Sadece elektromanyetik ışımının kızılaltı bölgesinde yer alan fotonlar, moleküllerde titreşim enerji düzeyleri arasında geçişleri gerçekleştirebilir (Ersöz 2004).

İki atomlu bir molekül model olarak, bir yayın iki ucuna bağlı kütle içeren sisteme benzetilerek açıklanır. Bu yay, iki taraftan çekilip bırakıldığı zaman basit harmonik

hareket denen titreşim hareketi yapar. Titreşim hareketi yayın iki ucundaki kütlelere bağlı olarak değişir. İki atomlu (m_A ve m_B) molekül de enerji absorpladığında basit harmonik hareket denen titreşme hareketi yapar (Ersöz 2004). Yayın ucundaki kütle ℓ kadar uzaklaştırılırsa, yayı ilk haline getirmek için gerekli kuvvet F , ℓ ile orantılı olur. Bu hareket,

$$F = -k\ell \quad (2.81)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada k , yayın gerilebilme yeteneğine bağlı kuvvet sabitidir. Eşitlikteki (-) işareti, oluşan kuvvetin yayı ilk haline geri getiren kuvvet olduğunu ifade eder. Bu ifade molekül için açıklanacak olursa; kuvvet sabiti iki atom arasındaki bağın kırılmadan uzayabilme yeteneğine bağlı sabittir. Bir yay ve buna bağlı m_A ve m_B kütlelerinden oluşan bir sistemin indirgenmiş kütlesi,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.82)$$

biçimindedir. Böyle bir sistemin titreşim frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_A + m_B)}{m_A m_B}} \quad (2.83)$$

olarak verilir. Çok atomlu bir molekül için soğurma piklerinin sayısı serbestlik derecesinden hesaplanabilir. N atomlu çizgisel bir molekül için $3N-5$ band, N atomlu çizgisel olmayan bir molekül için $3N-6$ band beklenir (Yıldız ve ark. 1993).

Moleküllerin kızılaltı absorpsiyon bandlarında iki bölge tanımlanır. Kızılaltı bölgesinin $\bar{\nu}$: $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ arasında kalan kısmı fonksiyonel grup, $\bar{\nu} < 1000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi ise parmak izi bölgesidir. Kızılaltı bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür. IR spektrumları organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve aynı zamanda iki organik bileşiğin aynı olup olmadığının anlaşılmasını sağlar. Bilinmeyen maddelerin kızılaltı spektrumları, şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda

bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Bu sayede incelenen molekülün içeriği hakkında bilgi edinilmiş olur (Ersöz 2004).

2.8.1. Kızılaltı Bölgede Absorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Kızılaltı bölgesinde absorpsiyon “molekül içi” ve “molekül dışı” olmak üzere iki faktör tarafından etkilenir:

- a) Molekül içi etkiler
 - 1. Hidrojen bağı etkileşimi
 - 2. Bant yarılmaları
 - 3. Fonksiyonlu grupların etkileşimi
 - 4. İndüktif ve mezomerik etkiler
 - 5. Konjugasyon etkisi
 - 6. Halka büyüklüğünün etkisi
- b) Molekül dışı etkiler

2.8.1.1. Molekül İçi Etkiler

Molekül içi etkiler, bağ kuvvetinin değişmesine neden olan etkilere denir. Bu etkiler farklı şekillerde bağ kuvvetini artırarak veya azaltarak absorpsiyon frekansının artmasına veya azalmasına neden olmaktadır.

2.8.1.2. Molekül Dışı Etkiler

Kızılaltı bölgesinde spektrum alma tekniklerinde dikkat edilmesi gereken durumlar aslında molekül dışı etkilerdir. Bu etkiler nem, numunenin uygun yöntemlere göre hazırlanması ve çözücü seçimi gibi etkilere denir. Molekül dışı etkiler spektrumun hatalı olmasına, sonuçların hatalı değerlendirilmesine veya yorum yapılamamasına neden olur.

2.8.2. İnfrared Spektrometre Sistemleri

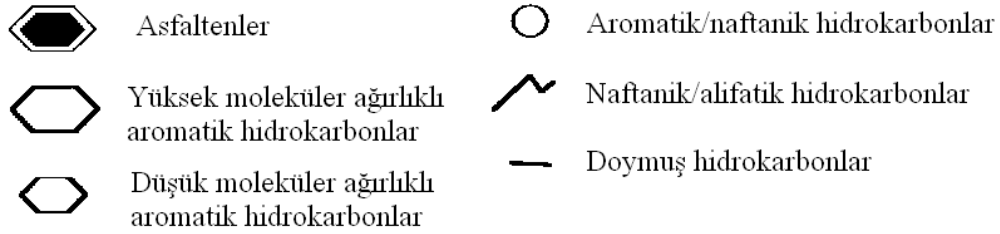
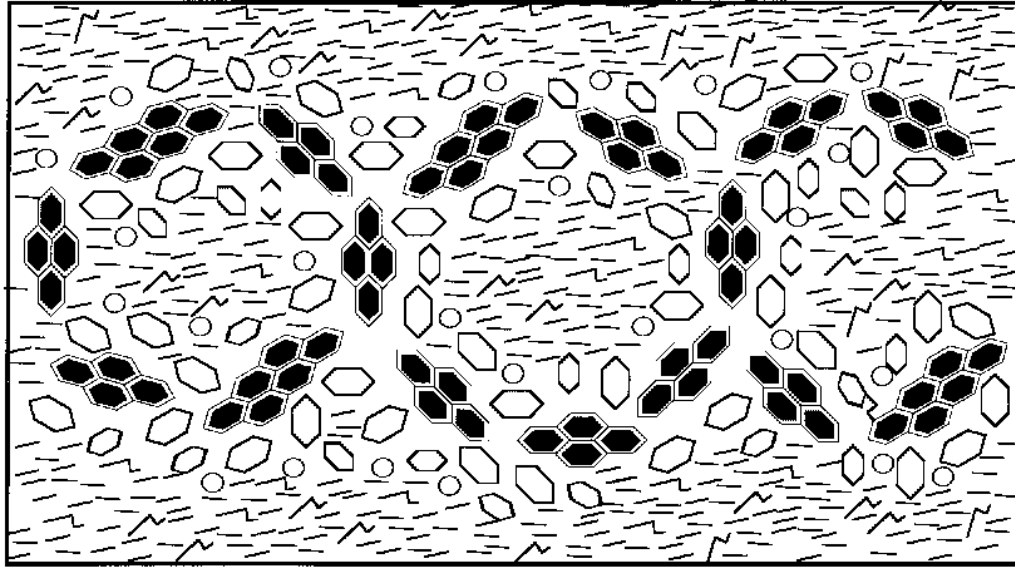
İnfrared spektrometre cihazının genel bileşenleri ışık kaynağı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir. Birçok farklı spektrometre cihazları vardır. Bu cihazlar spektrum

bölgeleri ile optik sistemin farklı olmasına göre değişik uygulama alanlarına uygun üretilmişlerdir. Spektrometre cihazlarının çift ışınlı ve daha gelişmiş olan Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) türleri vardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3. 1. Asfalt ve Asfaltın Yapısı

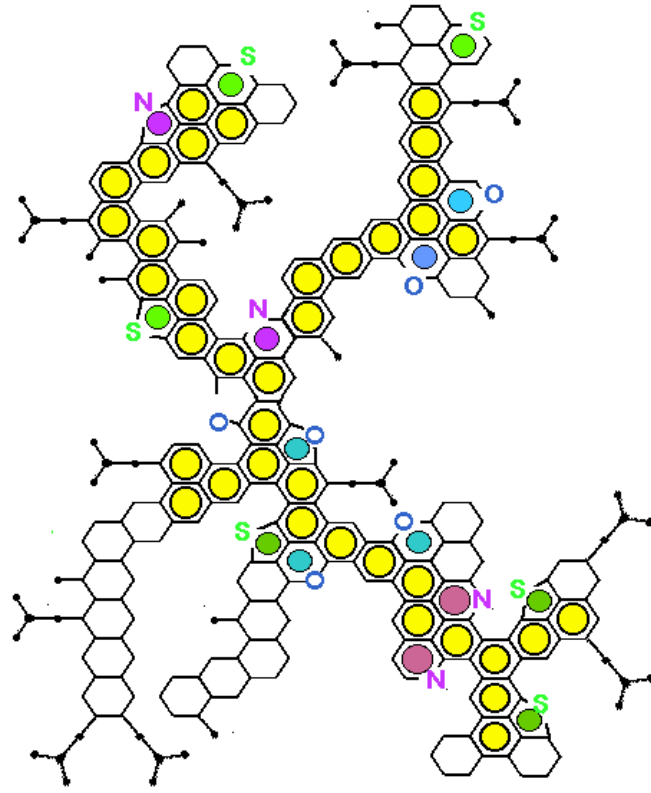
Asfalt, asfaltınler, reçineler ve ya lar gibi birkaç hidrokarbon bileşenleri içeren bir kolloidal sistem olarak kabul edilir (Steven ve ark. 1997). Yüksek moleküler ağırlıklı asfaltın partiküllerinin, daha düşük moleküler ağırlıklı ya sı ortamlarda da ıldı ı ve bir reçine kılıfı ile kaplandığı düşünülür (Whiteoak, 1990). Asfalt, yüksek moleküler a ırlı a sahip asfaltınler ve ağır ya lar içinde asılı bulunan daha düşük moleküler a ırlı a sahip reçinelerden oluşan hidrokarbonların bir karışımıdır (Whiteoak, 1990). Bununla birlikte, ya lı faz içinde asfaltın partiküllerinin tam d  zenlenmesi, reçine, asfaltın ve ya ların bağıl miktarlarına bağlı olarak de i ecektir. Bu d  zenlenme ve ya lı faz içindeki asfaltın partikülleri arasındaki birlikteliğin (yani topaklanmanın) derecesi önemlidir, çünkü bunlar, eninde sonunda asfaltın reolojik özelliklerini tayin edecektir (Whiteoak, 1990). Asfalt üzerinde yapılan elemental analiz çalışmaları, asfaltın ağırlıkça yaklaşık olarak %82–86 karbon, %0–1,5 oksijen ve %0–6 sülfür ana bileşenlerine ve ayrıca ppm basamağında yani eser miktarlarda azot, vanadyum, nikel ve demir bileşenlerine sahip olduğunu göstermektedir (Steven ve ark. 1997). Asfaltlar tipik olarak dört ana gruba ayrılır: asfaltınler, reçineler, aromatikler ve doymu lar (Whiteoak, 1990). Asfaltınler bu dörtlü grubun en yüksek moleküler ağırlıklı bile enleridirler ve oldukça polar ve karmaşık aromatik materyaller olduğu düşünülmektedir. Asfaltınler, asfaltın çıkarıldığı kaynağa bağlı olarak toplam asfaltın %5 ile %25'i arasında bir miktarını teşkil ederler. Asfaltınler 1,1:1 hidrojen/karbon oranına sahiptirler. Asfaltınlerin, hidrojen ba ları ile bir arada tutulan aromatik ve naftenik halka yapılarından yer aldığı plaka benzeri yaprak yı ınlarından olu tu una inanılır. Asfaltın partikül boyutları 5–30 nm basama ındadır. Reçineler de çok polardır ve asfaltınler için bir dağılma maddesi ya da ortamı işlevi görür. Son olarak, aromatikler ve doymu lar, asfalt içindeki en hafıf moleküler a ırlı a sahip gruplardır. Aromatikler, en küçük moleküler ağırlıklı naftenik bileşiklerdir ve doymu lar hem alifatik hidrokarbonlar hem de alkil–naftenler (sikloalkanlar) ve alkil aromatikler içerirler. Bununla birlikte, aromatikler ve doymu lar (ya lı faz) tüm asfaltın %40–50 oranında en b   k bölümünü oluştururlar.



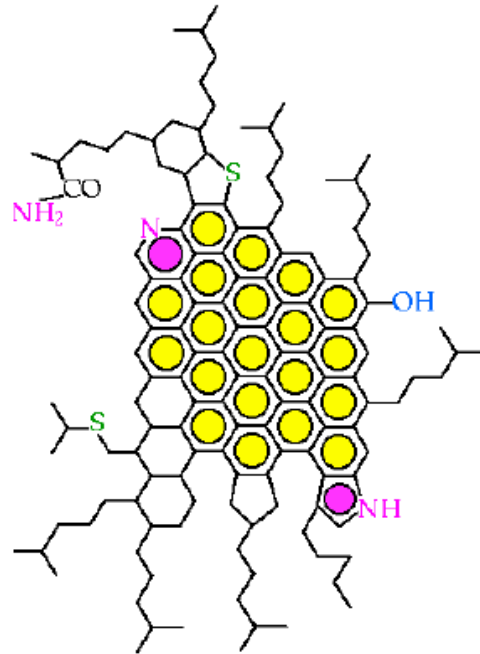
Şekil 3.1. Asfalt yapısına şematik olarak çok yakından bakıldığı resimde asfaltenlerin, naftenlerin, polar aromatiklerin ve doymuşların dağılımı temsil edilmektedir. Reçineler, yağlı fazda asfaltenleri çevreler ve ayrışmayı engeller. Şematik olarak resmedilen asfalten miselleri ve reçineler, bir açık ağ düzeninde birbirlerine bağlıdır. Bununla birlikte, gerçek düzenleme reçine, asfalten ve yağların bağl miktarlarına bağlıdır (Whiteoak, 1990).

Asfalt genellikle, yüksek moleküler ağırlıklı asfalten/reçine misellerinin daha düşük moleküler ağırlıklı yağlı ortam içinde dağıldığı kolloidal bir sistem olarak kabul edilir. Şekil 3.1, şematik bir asfalt yapısını göstermektedir. Miseller, karışımı dengeleyen, reçine kılıflarına sahip bir asfalten topluluğu olarak düşünülebilir (Steven ve ark. 1997).

Şekil 3.2’de Meksika ham petrolünden elde edilen asfaltenler için Altamirano (1986) tarafından önerilen moleküler yapı ve Şekil 3.3’te ise Venezuela ham petrolünden elde edilen asfaltenler için Carbognani (1992) tarafından önerilen moleküler yapı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi farklı kaynaklardan çıkartılan ham petrollerden elde edilen asfaltenler üzerinde yapılan çeşitli spektroskopik çalışmalar sonucu önerilen moleküler yapılar farklılıklar gösterebilmektedir.

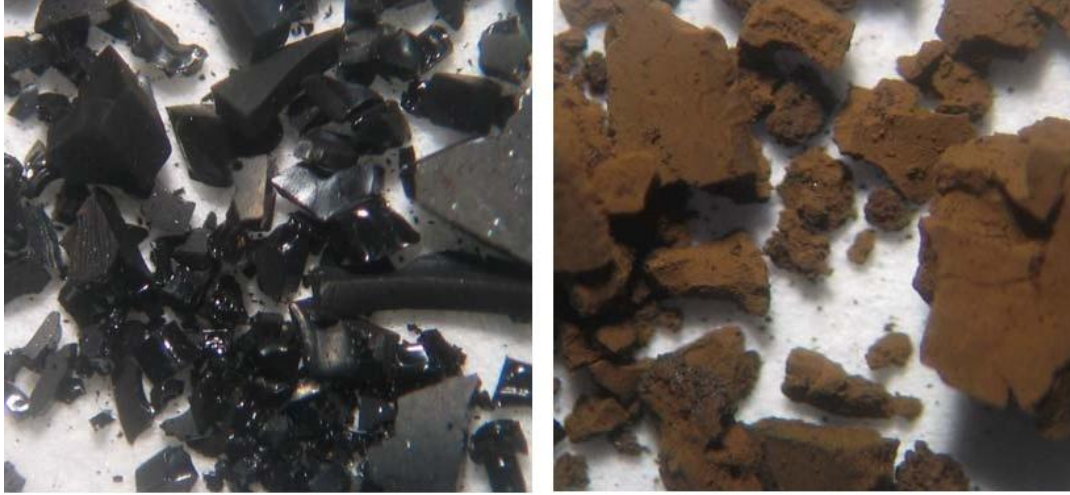


Şekil 3.2. Meksika Maya ham petrolünden elde edilen asfaltenler için önerilen moleküller yapı (Altamirano, 1986).



Şekil 3.3. Venezuela ham petrolünden elde edilen asfaltenler için önerilen moleküller yapı (Carbognani, 1992).

Asfaltener, petrol, petrol kalıntısı ya da düşük kaynama noktalı sıvı hidrokarbon içeren bitümlü materyallerin işlenmesiyle üretilen kahverengi ve siyah toz halinde malzemeler olarak tanımlanır (<http://paraffindepositionandcontrol.wikispaces.com/5.+Asphaltene>, 2014). Şekil 3.4. siyah ve kahverengi asfaltenerlere örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 3.4. İki farklı kaynaktan elde edilen asfaltener partiküllerinin görünümü (<http://paraffindepositionandcontrol.wikispaces.com/5.+Asphaltene>, 2014).

3. 2. Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi Analizleri

3. 2. 1. Asfalttan Asfaltener Eldesi

Bu çalışmada kullanılan asfaltenerlerin eldesi için aşağıdaki yöntem uygulanmıştır (Çimenoglu 1994):

- 1) 600 ml' lik asfalt ölçme beheri alkol ve saf su ile yıkandı ve etüvde 100 °C' de kurutuldu.
- 2) Beher 15 dakika sonra etüvden alındı ve yavaşça soğumaya bırakıldı.
- 3) 600 ml'lik boş beherin 10⁻⁴ g hassasiyetli elektronik terazide darası alındı ve sıvı asfalt eklenerek istenen miktarda tartıldı.
- 4) 1 gram asfalt, x10 kat hacim benzende önce çözündürüldü ve daha sonra x100 katı hacim petrol eterinde çöktürme işlemine tabi tutuldu.
- 5) 24 saat sonra çözelti White Ribbon 589² filtre kağıdında süzüldü.
- 6) Filtre kağıtları petri kaplarına konularak 100 °C' de kurutuldu.
- 7) Kurutulan filtre kağıtlarındaki asfaltener miktarı bir spatül ile kazındı, önceden darası alınan kaba toplandı ve terazide kütlesi bulundu.

- 8) Boş bir filtre kağıdı tartılıp kirli filtre kağıtlarının kütlesinden çıkarılarak filtrelerde kalan asfalt miktarı belirlendi.
- 9) Bu işlemler MC30 ve MC800 sıvı asfaltları için ayrı ayrı tekrarlandı.

Bu yöntem uygulanarak MC30 ve MC800 sıvı asfalt örneklerinden elde edilen asfalt yüzdeleri belirlendi. MC30 sıvı petrol asfaltındaki asfalt yüzdesi %13 ve MC800 sıvı petrol asfaltındaki asfalt yüzdesi %17 olarak hesaplandı.

3.2.2. Analiz İçin Örneklerin Hazırlanması

Ham petrol, MC30 asfalt ve MC800 asfalt örnekleri daha önceden temizlenmiş cam şişelere konuldu. Daha sonra bu şişelerde bulunan 1 birim petrol örneklerinin üzerine çözücü olarak toplamda 9 birim metanol ve kloroform karışımı döküldü (Şekil 3.5) ve çözünmenin sağlanması için çalkalandı. Metanol-kloroform çözücü ortamında karışım oranı 1:1 olarak tutuldu.



Şekil 3.5. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde analiz için örneklerin hazırlanması.

Hazırlanan ham petrol/kloroform, MC30 asfalt/kloroform ve MC800 asfalt/kloroform ortamlarından bir şırınga yardımıyla alınan kolloidal süspansiyonlar sisteme yerleştirilecek örnek hücrelerine aktarıldı (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Analiz için hazırlanan çözeltilerin sistemin örnek hücrelerine aktarılması.

3.2.3. Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi

Özel bir düzenek kullanılarak pozitif yüklü parçacıklar meydana getirilmesi, bu parçacıkların m/e (kütle/elektron yükü) oranlarına göre ayrılmaları, belirlenmeleri ve bunlardan yararlanılarak örneğin teşhis edilmesi üzerine kurulmuş olan metotlar topluluğuna kütle spektrometresi denmektedir. Kısaca kütle spektrometrisinin temel görevi; çeşitli iyonları oluşturmak ve bunları kütle/yük (m/z) değerine göre ayırıp, bağlı bolluklarını saptayarak molekülün yapısını tayin etmektir. Kütle spektrometrisi yönteminde, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve bu iyonlar kütlelerine göre birbirinden ayrılarak kaydedilir. İyonların bağlı miktarlarının, (kütle/yük) oranlarına göre çizilmiş grafiğine kütle spektrumu denir

(<https://docs.google.com/document/d/1tUfWKwIKEr4r92wAS2cNPvO26sMGZsJjilKaWnjZ9Js/edit> 2014).

İran kaynaklı ham petrol, MC30 asfaltın ve MC800 asfaltın ürünlerinin analizleri, Agilent 7890A-GS gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile gerçekleştirildi (Şekil 3.7). Ölçüm için hazırlanan süspansiyonun gönderildiği kılcal boru 30mx250µmx0,25µm boyutlarına sahiptir. Uygulanan basınç değeri, 7,9423 psi olarak belirlendi. Üç farklı çalışma parametre değeri denendi: ilk olarak 55°C sıcaklıkta 2 dakika bekletme zamanı ve 2 dakika çalışma zamanı, ardından 100 °C’de 1 dakika bekletme zamanı ve 7,5 dakika çalışma zamanı uygulandı ve son olarak ölçümlerde her bir örnek 300 °C’de 12 dakika bekletildi ve 29,5 dakika çalışma zamanı ile spektrumlar alındı. Bu son deneme çalışmamızda kullandığımız petrol ürünlerinin GC-MS spektrumlarının elde edilmesi açısından en başarılı olduğu için bütün ölçümler bu standart değerler ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.7. Analizlerin yapıldığı Agilent 6890/5973N gaz kromatografisi-kütle spektrometresi.

3. 3. Asfalt Süspansiyonlarında DNP

Asfaltların ve bunların asetonda ya da petrol eterinde çöktürülmeleri ile elde edilen asfaltın bakımından zengin bileşiklerin uygun bir çözgünde çözündürülmeleri sonucu elde edilen süspansiyonlar kolloidal karakterdedirler. Böylece bir süspansiyonda çözgen 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 çözgenin ve asfaltik maddenin, çözgen içerisinde dağılmış bulunan diğer hareketli moleküllerdeki protonlarından (^1H çekirdeği) elde edilir. Asfaltik maddedeki 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 (Poindexter 1959). 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 rastgele 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 zamanına bağlı süreçler içerir, böylece düzeyler arasındaki geçişler indüklenir.

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 çözgene bağlı olarak, genlik değişimlerinin incelenmesine dayanır.

3. 4. Çift Rezonans Çalışmaları İçin Örneklerin Hazırlanması

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

Ham petrol, M30 asfalt ve rezervuarın dip, orta ve üst kısmından alınan MC800 asfalt örnekleri için saf çözgen ortam olarak, benzen kullanıldı. Örneklerin hazırlanmasında; her bir konsantrasyondaki ham petrol ya da asfalt miktarı 8,6 mg, 17,1 mg ve 34,3 mg olacak şekilde üç ayrı konsantrasyonda hazırlandı. Toplamda 15 adet örnek hazırlandı. Küçük cam beherler içinde tartılan ham petrol, MC30 ve MC800 asfalt dikkatle örnek hazırlama kabına alındı. Önceden bürete konulmuş çözgen ortam, her defasında 7 cc olmak üzere örnek kabına boşaltıldı ve sonra örnek hazırlama kabındaki miktar bagetle karıştırıldı.

Örnek hazırlama kabındaki her bir çözelti, ucu kılcal bir pipetle alınarak dikkatli bir şekilde, özel imal edilmiş örnek tüpüne aktarıldı ve rodajından vakum sistemine bağlanarak degaze edildi (Şekil 3.8).

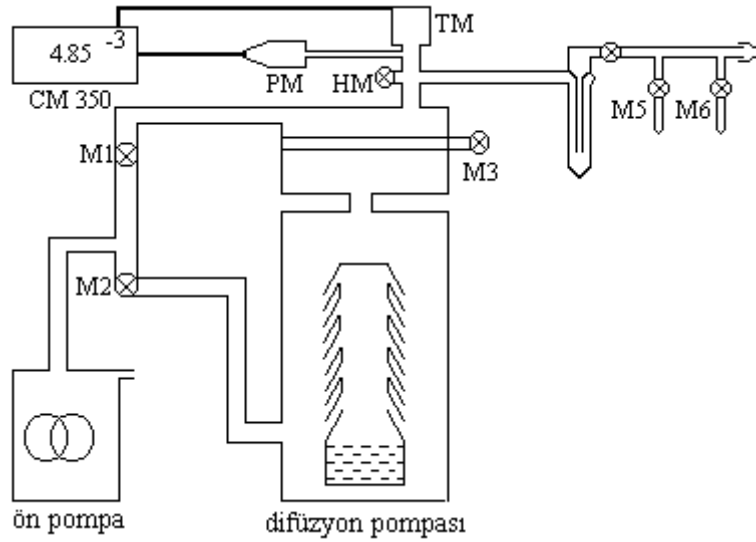


Şekil 3.8. Vakum sistemine bağlanmış iki adet örnek tüpü

3. 5. Vakum Sistemi

Örneklerin degaze işleminin yapıldığı Leybold-Heraeus vakum sistemi Şekil 3.9.'da verilmektedir. Sistemde vakum işlemi kaba ve ince olmak üzere iki aşamada

gerçekleştirilir. Kaba vakum mekanik ön pompa ile sağlanır ve tüp içerisindeki havanın boşalması çevrim ile doğru orantılıdır. Bu şekilde yapılan degaze işlemi ile 10^3 mbar (10^5 Pa, 1 Atm)'dan, $4 \cdot 10^{-3}$ mbar ($4 \cdot 10^{-1}$ Pa) basınca kadar inilir. Bu değere kadar olan basınç değişimi termovac (TM) ile ölçülür.



Şekil 3.9. Vakum sistemi şeması

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

Örneklerin hazırlanması için yapılan çalışmalarda görülen en düşük basınç değeri $2,7 \cdot 10^{-4}$ Pa olarak kaydedilmiştir.

3. 6. Örnek Tüplerinin Degaze Edilmesi

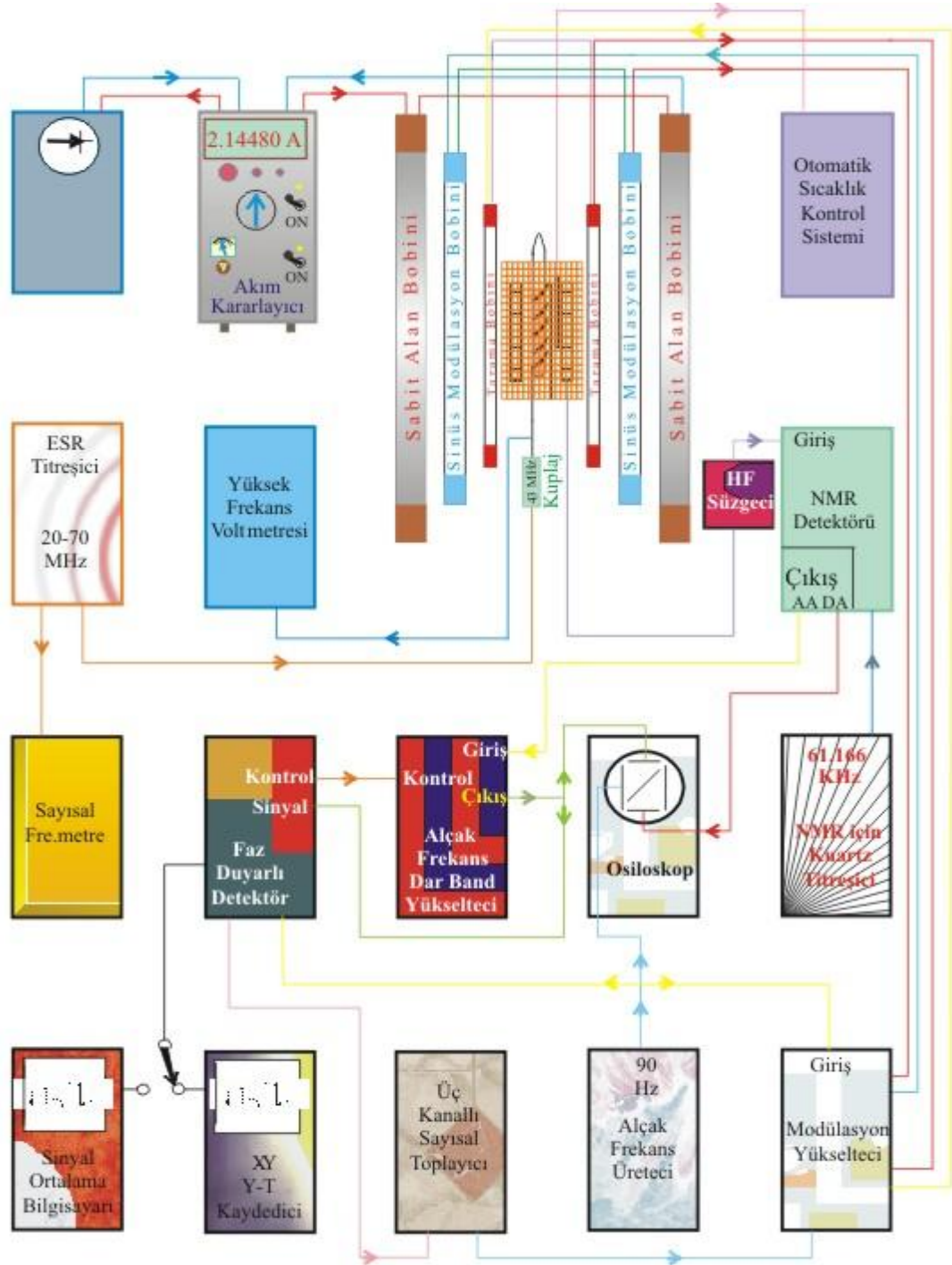
Her bir örnek, örnek tüpü vakum sisteminde en az beş kez degaze edilerek DNP deneyleri için hazır hale getirilmiştir. Degaze işlemi için aşağıdaki süreç uygulanmıştır:

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

Örnek sıvı azot içinde iken hamlaç alevine maruz kalan üst kısmının soğuması beklenir. 5 dk. boş bir yerde beklettikten sonra ılık su içine konularak çözelti sıvı hale getirilir. Şimdi örnek dinamik çekirdek kutuplanması ölçümleri için hazırdır.

3. 7. Zayıf Alan Çift Rezonans NMR Spektrometresi

Bu çalışmada kullanılan spektrometre, sürekli dalga zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresidir. Proton rezonansı için 61,166 kHz'lik bir NMR frekansı ve 40,247 MHz'lik bir ESR frekansı ile 1,437 mT sabit manyetik alan değerine sahiptir. Spektrometre, Yalçiner (1970) tarafından bildirildiğine göre Patrikh ve Müller Warmuth tarafından yapıldı ve daha sonra Haupth ve Müller Warmuth tarafından geliştirildi. Bu çalışmada kullanılan spektrometre yeni bir anlayışla, günümüzün toplu devre tekniğine göre uygun olarak kurgulanmıştır (Akay ve Yalçiner 1995). Spektrometrenin blok diyagramı Şekil 3.10.'da görülmektedir.



Şekil 3.10. Zayıf alan çift rezonans NMR spektrometresi (Yalçiner 1970; Peksöz 2005)

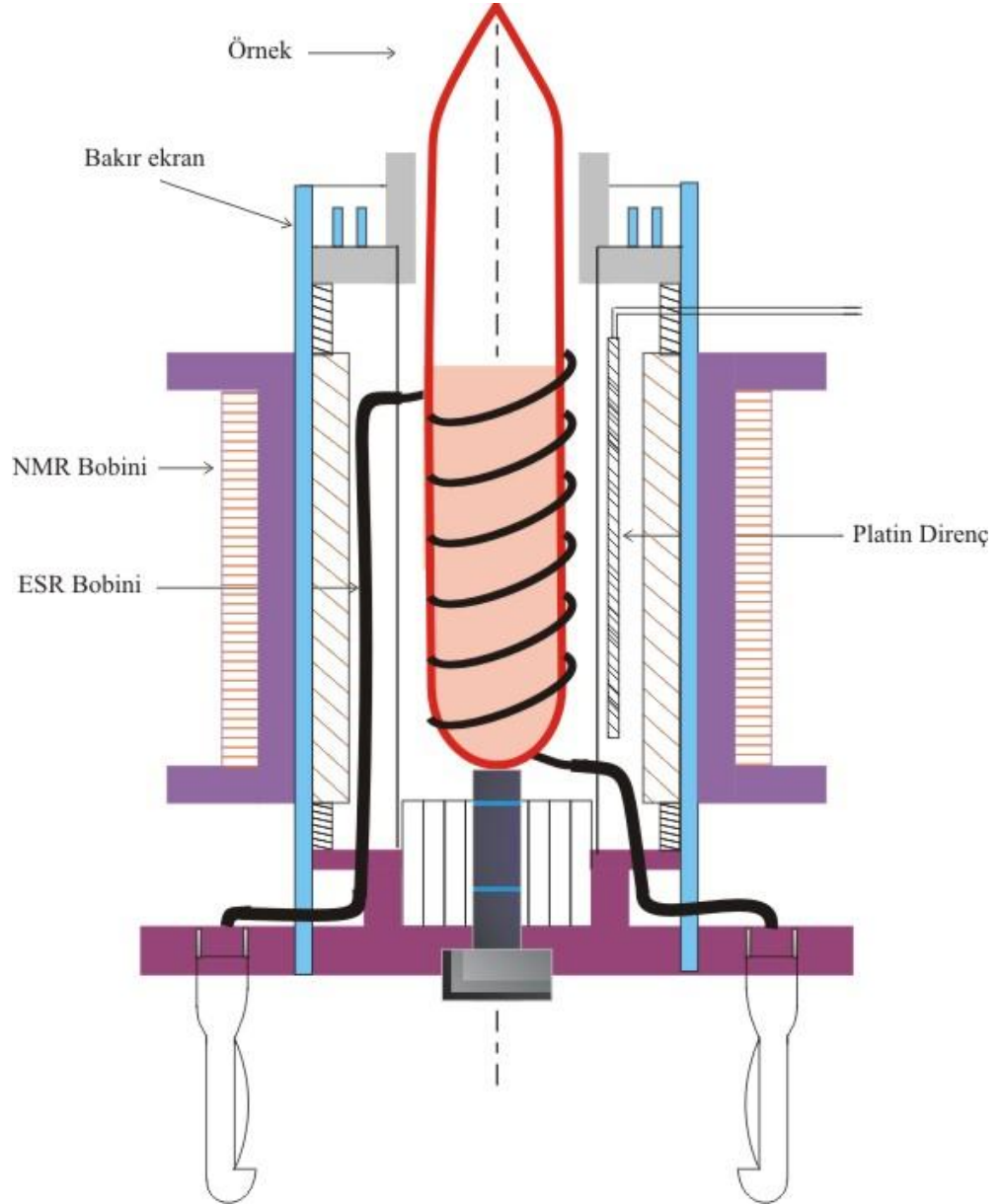
Spektrometrede, H_0 sabit manyetik alanı yarıçapı 40 cm, direnci soğuk iken 13,1 Ω , ısıldı dengede 13,8 Ω olan Helmholtz bobin takımı yardımıyla oluşturulmaktadır. Her bir bobin, 2 mm kalınlıklı bakır telden 300 sarımlıdır. Daha içte; bir sinüs modülasyon aleti

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 uygulanmasını 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, kararlılığı ($\Delta I/I$) = 10^{-6} mertebesinde olan bir akım kararlayıcı üniteden alınır. Uygun bir NMR sinyali elde etmek için ana akımın uzaysal homojenliği ve stabilitesi çok önemlidir.

Bobin takımlarının merkezlerinden geçen eksenin ortasında, sabit manyetik alana dik konumda, emaye kaplı bakır telden (30x0,05) yapılmış, uzunluğu 40 mm, sarım sayısı 6x100, indüktansı 15 mH ve direnci 43 Ω olan ve 61,166 kHz'lik kuartz titreşici ile beslenen NMR bobini bulunur (Şekil 3.11.). Bu sistem çekirdek enerji düzeyleri arasındaki geçişi sağlar. Bu bobinin iç kısmında, örnek tüpünü saran ESR bobini bulunmaktadır. 2 mm kalınlıklı, gümüş kaplı Cu telden yapılmış olan bobinin uzunluğu 40 mm, iç çapı 18,2 mm, sarım sayısı 4,5 ve indüktansı $\sim 0,43 \mu H$ olup, ESR titreşici ile beslenir ve elektron spinlerinin enerji düzeylerini doyuma götürmek amacıyla kullanılır. NMR ve ESR bobinleri arasında, üzerinde R.F. alanının geçişine izin veren yarıklar bulunan bakır ekran bulunur. Bobinleri taşıyan gövde otomatik sıcaklık kontrolünü mümkün kılar ve bunun için duyar bir platin direnç (Fühler) taşır. En ortada ise, içinde yaklaşık 7,0 cm³ çözelti bulunan 18 mm çapında özel camdan (jena ya da pyrex) yapılmış örnek tüpü bulunur. ESR titreşici 300 V etkin değere kadar yüksek frekans gerilimi verir ve 20–70 MHz arasında çalışabilmektedir.

Eğer bir rezonans meydana gelmiş ise sinyal bir yüksek frekans (HF) süzgeç devresi üzerinden NMR detektörüne verilir. Detektör, hem alıcı ve hem de verici olarak kullanılan, NMR bobinindeki mikrovolt mertebesindeki değişimleri algılayabilmektedir. Bunun için Q-metre deteksiyonu yapılmakta ve LC rezonans devresi, ¹H rezonans frekansına sahip bir sinüzoidal dalga ile beslenmektedir. NMR sinyalini elde etmek için yavaşça taranmakta olan manyetik alan (yavaş geçiş), bu sırada hızlı modülasyon tekniği kullanılarak 90 Hz frekanslı sinüzoidal bir alan ile, modüle edilir. Bu sayede merkezi bandın yan bandlardan ayrılması sağlanır ($T_m \ll T_1, T_2$) (Müller-Warmuth ve ark. 1961). 90 Hz sinyalinin genliği ve fazı Lorentz şekilli rezonans sinyalinin eğimi ile orantılıdır. 90 Hz sinyali taşıyıcı sinyali (61,166 kHz) modüle eder. Taşıyıcı sinyal

yükseltilir, yüksek frekans 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.



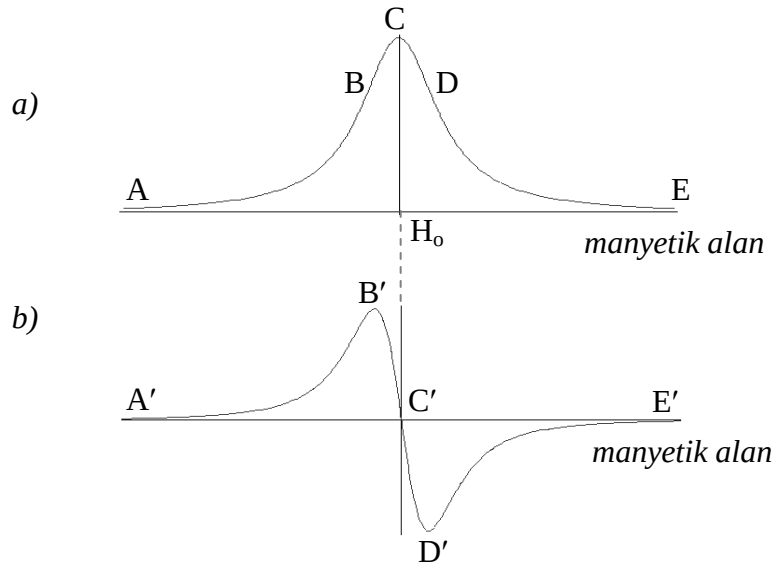
Şekil 3.11. Örneğin konulduğu bobin sistemi (Yalçiner 1970; Peksöz 2005)

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

yükselerek geçer. Bu aşamada, faz duyarlı detektörün referans sinyali ile iyi bir eş zamanlılık sağlamak için faz kaydırıcı ile sinyalin fazını değiştirmek mümkündür (0° – 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 referans sinyalleri aynı fazda iseler pozitif bir DA çıkış, eğer zıt fazda iseler negatif bir DA çıkışa sahiptir. Detektör çıkışında, rezonans eğrisinin (soğurma sinyali, ν -modu) genlik modülasyonundan elde edilen merkezi ve yan bandların türevi ile doğru orantılı bir DA sinyali elde edilir (Şekil 3.12.). Şekil 3.12.a.'daki rezonans eğrisinde A, B, C, D ve E ile etiketlenen noktaların türevi alındığında sırasıyla Şekil 3.12.b.'deki A' (eğimi sıfır), B' (pozitif maksimum eğim), C' (eğimi sıfır), D' (negatif maksimum eğim) ve E' (eğimi sıfır) noktalarına karşılık gelmektedir.

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



Şekil 3.12. a) Rezonans eğrisi (ν modu), b) Rezonans eğrisinin türevi

Faz duyarlı detektörün çıkışında elde edilen sinyal bir X-Y ya da Y-T kaydediciye çizdirilir. Bu yöntemde NMR sinyali alçak frekans gürültüsüne oldukça duyarlıdır ve S/N oranının yüksek olması istenir. Bu gürültüyü elimine etmek için bir üç kanallı

sayısal toplayıcı kullanılabilir. Tek bir taramada gürültü içerisinde kaybolabilecek sinyaller söz konusu olduğunda ise sinyal ortalama bilgisayarı kullanılarak S/N oranı iyileştirilebilir (Yalçiner ve ark. 1998).

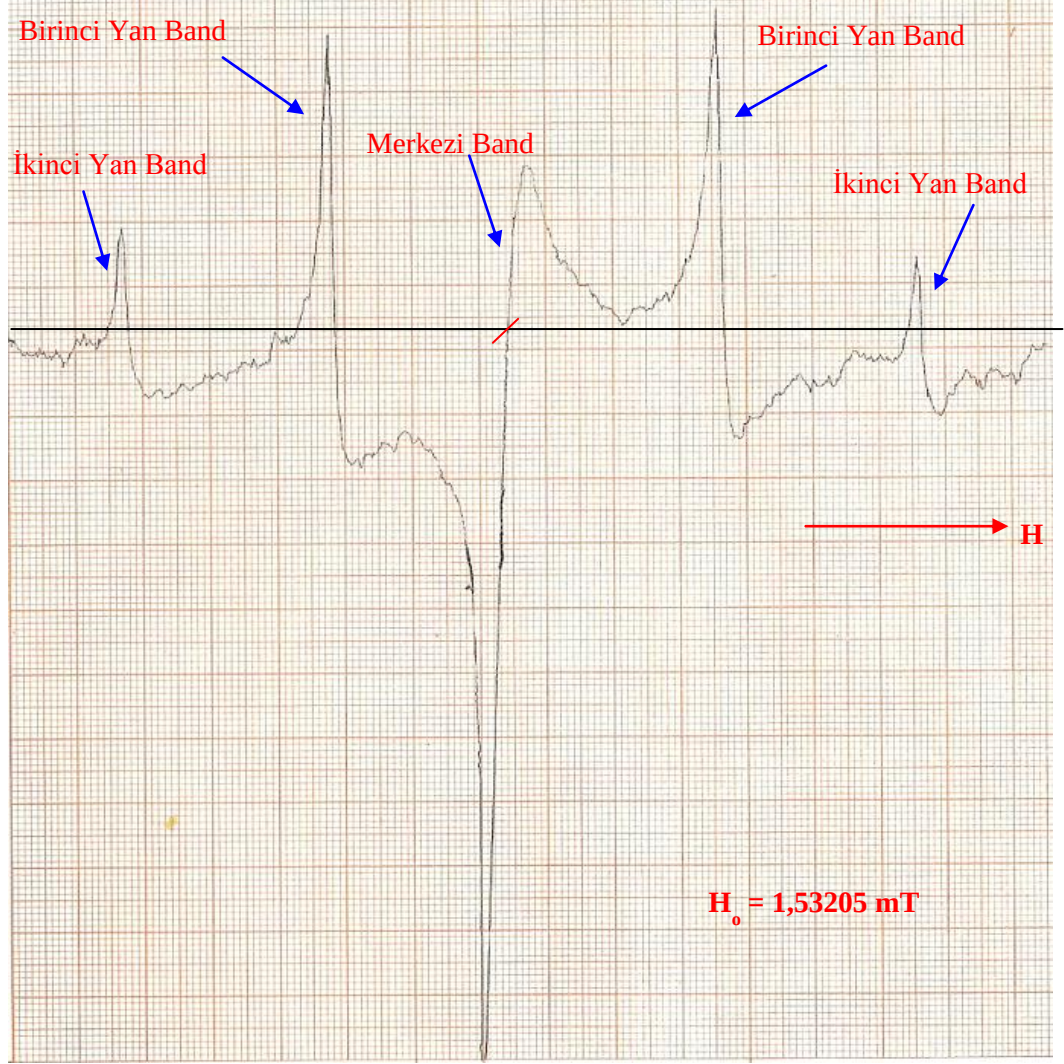
3. 8. Sinyal Alma Tekniği

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

ESR de uyarıldığında büyütülmüş NMR sinyalinin çizdirilmesi aşağıdaki gibidir:

- 1) Örnek tüp bobin sistemine yerleştirilir.
- 2) Kuartz titreşicide μA -metre 20 gösterecek şekilde ince ayar yapılır.
- 3) NMR detektöründe; kaba yükselteç kademe-4'te iken ince ayar potansiyometresi ile Q-metre'de (son rezonansa bakmak koşulu ile) $35 \mu\text{A}$ civarında rezonans bulunur. Çıkış; eğer kuvvetli bir sinyal bekleniyor ise 1/100, aksi taktirde 1/1 konumuna getirilmelidir.
- 4) Modülasyon yükseltecinde; sinüs genliği, ampermetre 1,49 mA ya da 1,50 mA değerini gösterecek şekilde ayarlanır.
- 5) Delay düğmesi 1/16 pozisyonuna, tarama genliği 3 ya da 4 kademesine getirilir. Testere dişli tarama süresi sinyalin tarama bölgesinde olup olmadığına bakmak için önce 27 s değerine, kaydediciye sinyal çizdirilirken 531 s ya da 819 s değerine ayarlanır.
- 6) Alçak frekans dar band yükseltecinde; ön yükselteç kademesi, optimum bir sinyal çizimi elde edecek şekilde, uygun bir kazanç değerine ayarlanmalıdır.
- 7) ESR titreşici uygun frekans değerine getirilerek, $V_{et} = 80-100 \text{ V}$ olacak şekilde ayarlanır.
- 8) Kaydedicide; tarama süresine uygun olarak, çizim süresi ve kazanç ayarları yapılır.
- 9) Tüm bu işlemler yapıldıktan sonra, aynı anda, tarama düğmesi ve kaydedici ON konumuna getirilerek sinyal çizdirilmeye başlanır.
- 10) Tarama ve sinyal çizimi gerçekleştirilirken, spektrometre bileşenlerine ait olan tüm göstergeler dikkatle takip edilmelidir.

MC800 asfaltın benzen ortamında $34,3 \text{ kg/m}^3$ konsantrasyonunda hazırlanan örneği için çizdirilmiş P_z çift rezonans sinyali Şekil 3.13'te verildiği gibidir. Merkezi band dışında birinci ve ikinci yan bandlar da çok net bir şekilde görülmektedir. Bu durum, manyetik alanın homojenliğinin son derece iyi olduğunun bir kanıtıdır.



Şekil 3.13. Spektrometreden elde edilmiş olan P_z sinyali (Örnek MC800 asfalt (dip)/benzen – $34,3 \text{ kg/m}^3$, $I_0 = 2.01972 \text{ A D.C.}$ Ön yükselteç 1/1, kademe-4, tarama genliği kademe-10, sinüs modülasyon genliği: $1,50 \text{ mA}$, Q-metre: kademe-5/35 μA , kuartz titreşici: kademe-5/20 μA , delay: 1/16, faz duyarlı det.: $\tau = 5,64 \text{ s}$, Tarama Süresi: 800 s , ESR titr.: $\nu_s = 42,5 \text{ MHz}$ / $V_{et} = 120 \text{ V}$, kaydedici: $Y_1 = 1 \text{ V/cm}$, Time Base: $T = 50 \text{ s/cm}$)

3. 8. 2. Saf NMR Sinyalinin (P₀) Çizdirilmesi

ESR titreşici tamamen kapatılır (bütün düğmeler). NMR detektörünün çıkışı 1/1 konumuna getirilir. Diğer tüm ayarlar P_z sinyalinin çizdirilmesindeki gibidir. MC800 asfaltın benzen ortamında 34,3 kg/m³ konsantrasyonunda hazırlanan örneği için çizdirilmiş P₀ saf NMR sinyali Şekil 3.14'te gösterildiği gibidir.



Şekil 3.14. Spektrometreden elde edilmiş olan P₀ sinyali (MC800 asfalt (dip)/benzen – 34,3 kg/m³, I₀ = 2.01998 A D.C. Ön yükselteç 1/1, kademe-6, tarama genliği kademe-10, sinüs modülasyon genliği: 1,51 mA, Q-metre: kademe-5/35 µA, kuartz titreşici: kademe-5/20 µA, delay: 1/16, faz duyarlı det.: τ = 5,64 s, Tarama Süresi: 800 s, kaydedici: Y₁ = 1 V/cm, Time Base: T = 50 s/cm)

3. 9. NMR Duyarlılığı Hesabı

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

Çözügenin molekül ağırlığı ve yoğunluğundan mol hacmi bulunur. Benzen için molekül ağırlığı MA = 78,11 g·mol⁻¹ ve yoğunluk D = 0,874 g·cm⁻³ olduğundan mol hacmi

$$V_{\text{mol}} = MA / D = 89,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ dir.}$$

Çözgendeki proton sayısı (hidrojen çekirdeği sayısı) 6 spin·molekül⁻¹ ve bir protonun NMR duyarlılığı 1 olduğundan 1 cm³ 'teki molekül sayısı;

$$6,023 \times 10^{23} \text{ molekül} \cdot \text{mol}^{-1} / 89,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 6,74 \cdot 10^{21} \text{ molekül} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ olur.}$$

$$\begin{aligned} (\text{NMR duyarlılığı})_{\text{benzen}} &= 6 \text{ spin} \cdot \text{molekül}^{-1} \cdot 1 \cdot 6,74 \cdot 10^{21} \text{ molekül} \cdot \text{cm}^{-3} \\ &= 4,04 \times 10^{22} \text{ spin} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ olur.} \end{aligned}$$

4. BULGULAR

4. 1. DNP Parametrelerinin Hesabı

DNP’de, Denklem (2.55) ile verilen hareket denklemi kararlı halde, yani $dP_z / dt = 0$ için,

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

yazılabilir. Burada,

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

doyma faktörüdür ve genel olarak şu eşitlik geçerlidir:

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

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

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

olduğundan, büyüme faktörü A ,

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

olarak yazılır. Doyma şartının sağlandığı durumda,

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

dir.

Eğer (2.65) bağıntısı için koşullar sağlanmışsa,

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

ifadesinden K parametresi hesaplanabilir. Doyma faktörü s ise,

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

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

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

4.2. 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 ($V_{\text{et}}^{-2} = 0$) ekstrapolasyon yapmak suretiyle tayin edilmiştir.

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

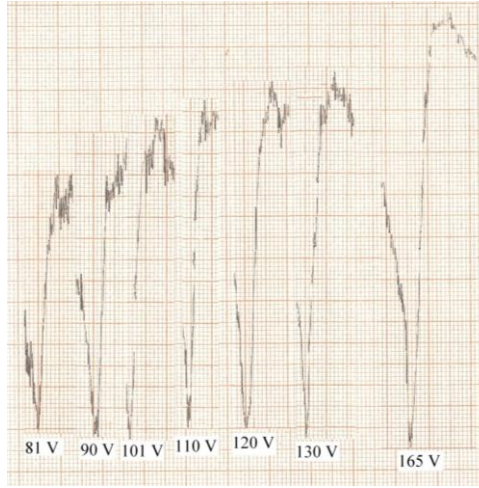
U_{∞}^{-1} değeri, elde edilen noktalardan geçen ekstrapole edilmiş en uygun fit doğrularının $c-1=0$ doğrusu ile kesişme noktasına karşılıktır. Konsantrasyon sonsuza götürüldüğünde (aşırı serbest elektron spin konsantrasyonu), f' 'de bir (1)' e gidecektir.

^1H çekirdeği içeren çözeltilerinde DNP tekniği ile yapılan doyma deneylerinin hangi frekansta yapılması gerektiğine dair literatürde çeşitli çalışmalar vardır. Uzan Ersözlü ve ark. (2008) Libya orijinli ham petrolden elde edilen asfaltın saf ve karışık chlorobenzene ve pyridine çözügen ortamlarında zayıf alan DNP çalışmaları gerçekleştirdiler: %80 chlorobenzene + %20 pyridine örneği için ESR frekansına karşılık NMR sinyal büyümelerini elde ettiler ve ESR spektrumunun tepe noktasının 42,20 MHz olduğunu buldular. Peksöz ve ark. (2010) MC30 Asfaltın/Mesitylene örneği için yaptıkları benzer çalışmada ESR spektrumunun pik noktasının 43,05 MHz olduğunu rapor ettiler. Engin Kırmlı ve Peksöz (2010) BDPA serbest radikalının m-xylene çözügen ortamındaki örneğinde yaptıkları ESR çalışmasında en büyük NMR sinyal büyümelerinin 42,50 MHz frekansında olduğunu tespit ettiler. Dolayısıyla söz konusu literatür çalışmalarına uygun olarak, bu çalışmada da doyma deneyleri, en iyi NMR sinyal büyümelerinin beklendiği 42,5 MHz'lik ESR frekanslarında gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için yapılan doyma deneyinde, P_0 sinyali başta ve sonda birkaç defa çizdirilmiş (genelde 4 adet başlangıçta ve 4 adet deney sonunda) ve hesaplamalarda bu değerlerin ortalamaları kullanılmıştır. P_z sinyalleri ise, yüksek frekans gerilimi V_{et} 'in 80 V, 90 V, 100 V, 110 V, 120 V, 130 V, 140V ve 150 V değerlerinin en az yedi (7) tanesi için alınmıştır.

P_0 ve P_z sinyalleri alınırken sadece merkezi band çizdirilmiş ve sinyal büyüklükleri, kaydedici kağıdı üzerinde, sinyalin türev eğrisinin tepe değerleri arasındaki farkın ölçülmesiyle tayin edilmiştir ve tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1. ve 4.2.).



Şekil 4.1. MC-800 Asfaltının benzen çözgen ortamında 60 mg/7 cm^3 konsantrasyonlu örneğine ait P_0 NMR sinyalleri.



Şekil 4.2. MC-800 asfaltının benzen çözgen ortamında 60 mg/7 cm^3 konsantrasyonlu örneğine ait P_z NMR sinyalleri.

4.3. Çift Rezonans Deneyleri

4.3.1. Ham Petrol Örnekleri

Çizelge 4.1.'de İran kaynaklı ham petrolün benzen çözgen ortamında, 8,60, 17,10 ve $34,30 \text{ kg/m}^3$ konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'te ise sırasıyla 8,60, 17,10 ve $34,30 \text{ kg/m}^3$ konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri verildi. Şekil 4.3.'te ham petrolün benzen çözgen ortamındaki süspansiyonları için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.4'te ham petrolün benzen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi için $A_\infty^{-1} - c^{-1}$ grafiği çizildi.

Çizelge 4.1. Ham petrolün benzen çözgen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

$c \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3})$	P_{01}	P_{02}	P_{03}	P_{04}	P_{05}	P_{06}	P_{07}	P_{08}	P_0
8,60	28	41	31	31	33	40	29	36	33,63
17,10	38	34	32	36	30	34	36	38	34,75
34,30	29	28	28	34	32	34	32	33	31,25

Çizelge 4.2. Ham petrolün benzen çözgen ortamında, $8,60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

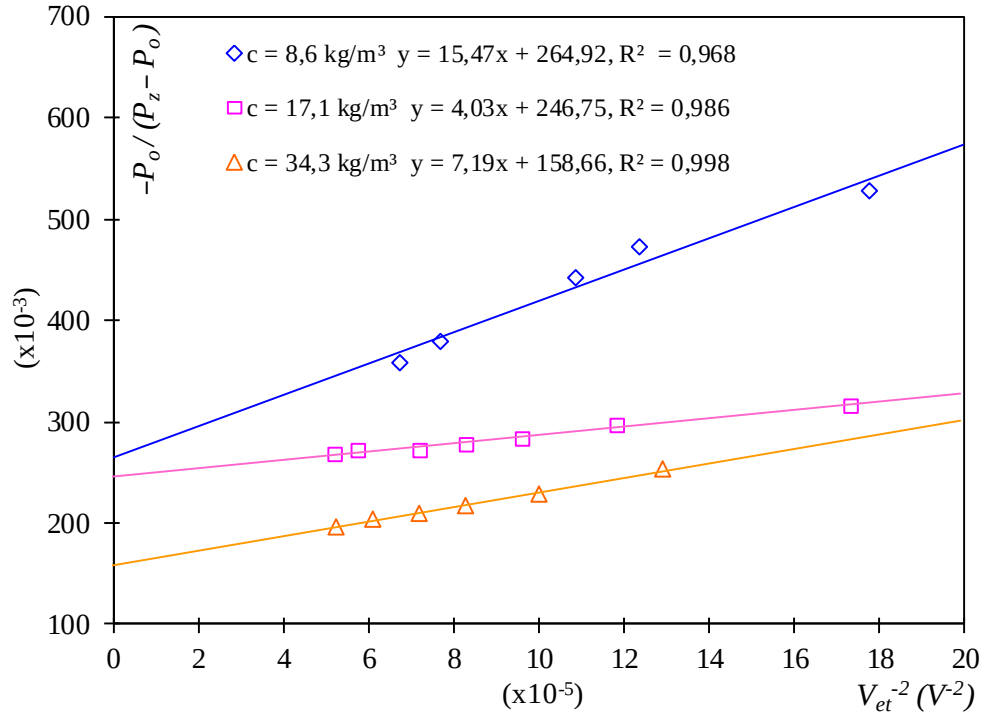
$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
75	17,78	12,0	30,0	63,6	528,5
90	12,35	15,0	37,5	71,1	472,8
96	10,85	17,0	42,5	76,1	441,7
114	7,69	22,0	55,0	88,6	379,4
122	6,72	24,0	60,0	93,6	359,2

Çizelge 4.3. Ham petrolün benzen çözügen ortamında, $17,10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

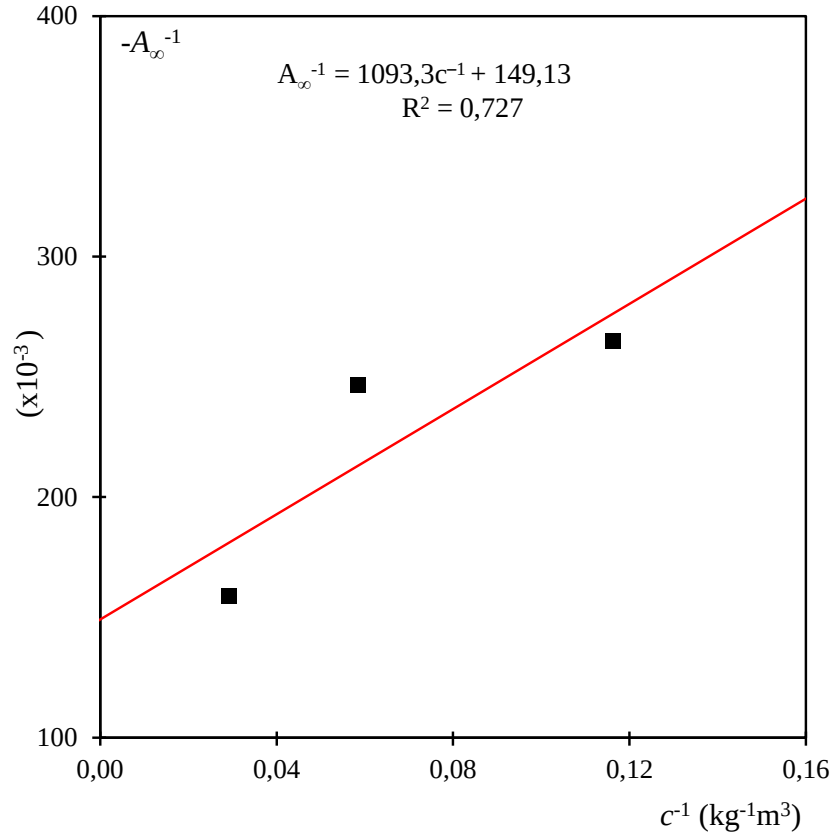
$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
76	17,31	30,0	75,0	109,8	316,6
92	11,81	33,0	82,5	117,3	296,4
102	9,61	35,0	87,5	122,3	284,3
110	8,26	36,0	90,0	124,8	278,6
118	7,18	37,0	92,5	127,3	273,1
132	5,74	37,0	92,5	127,3	273,1
139	5,18	38,0	95,0	129,8	267,8

Çizelge 4.4. Ham petrolün benzen çözügen ortamında, $34,30 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
88	12,91	37,0	92,5	123,8	252,5
100	10,00	42,0	105,0	136,3	229,4
110	8,26	45,0	112,5	143,8	217,4
118	7,18	47,0	117,5	148,8	210,1
128	6,10	49,0	122,5	153,8	203,3
138	5,25	51,0	127,5	158,8	196,9



Şekil 4.3. Ham petrolün benzen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi



Şekil 4.4. Ham petrolün benzen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi

4.3.2. MC30 Sıvı Asfalt Örnekleri

Çizelge 4.5.'te İran kaynaklı MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, 8,60, 17,10 ve 34,30 kg/m³ konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8'de ise sırasıyla 8,60, 17,10 ve 34,30 kg/m³ konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri verildi. Şekil 4.5.'te MC30 sıvı asfaltın benzen çözügen ortamındaki süspansiyonları için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.6'da MC30 sıvı asfaltın benzen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi için $A_\infty^{-1} - c^{-1}$ grafiği çizildi. Fit edilen doğrunun A_∞^{-1} eksenini kestiği yer, sonsuz konsantrasyon için U_∞^{-1} değerine karşılık gelmektedir. Bu değer de tersi alınarak U_∞ nihai NMR sinyal büyüme faktörü elde edildi. Bu yöntem tüm çözügen ortamlar için ayrı ayrı uygulandı.

Çizelge 4.5. İran kaynaklı MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

c (kg·m ⁻³)	P ₀₁	P ₀₂	P ₀₃	P ₀₄	P ₀₅	P ₀₆	P ₀₇	P ₀₈	P ₀
8,60	30	20	29	29	22	29	30	24	26,63
17,10	31	37	30	35	37	34	37	35	34,50
34,30	39	34	35	36	37	27	31	38	34,63

Çizelge 4.6. MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

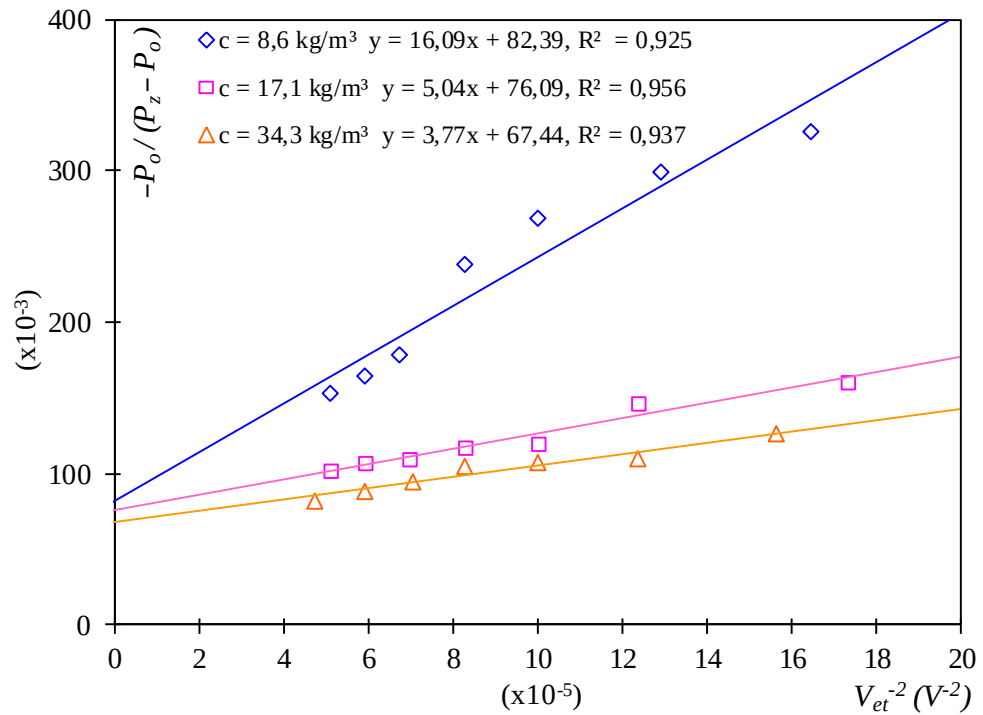
$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
78	16,44	22,0	55,0	81,6	326,2
88	12,91	25,0	62,5	89,1	298,8
100	10,00	29,0	72,5	99,1	268,6
110	8,26	34,0	85,0	111,6	238,6
122	6,72	49,0	122,5	149,1	178,6
130	5,92	54,0	135,0	161,6	164,8
140	5,10	59,0	147,5	174,1	152,9

Çizelge 4.7. MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, $17,10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

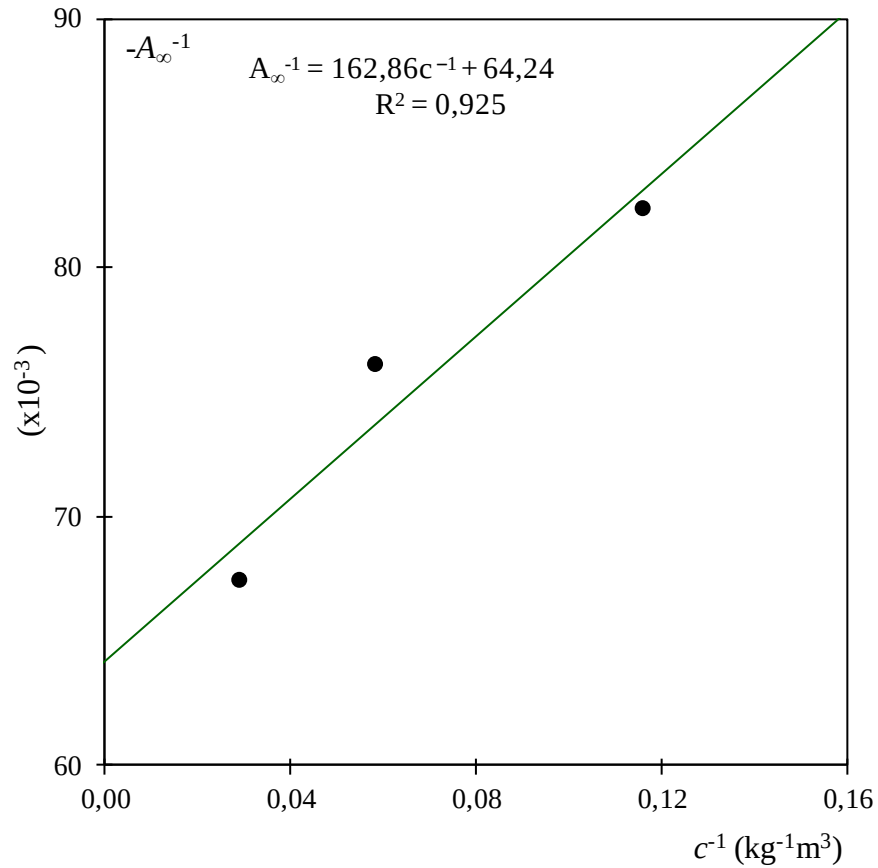
$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
76	17,31	72,0	180,0	214,5	160,8
90	12,35	80,0	200,0	234,5	147,1
100	10,00	101,0	252,5	287,0	120,2
110	8,26	104,0	260,0	294,5	117,1
120	6,94	112,0	280,0	314,5	109,7
130	5,92	115,0	287,5	322,0	107,1
140	5,10	121,0	302,5	337,0	102,4

Çizelge 4.8. MC30 sıvı asfaltının benzen çözügen ortamında, $34,30 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,2$ (6,86)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
80	15,63	35,0	240,1	274,7	126,1
90	12,35	41,0	281,3	315,9	109,6
100	10,00	42,0	288,1	322,8	107,3
110	8,26	43,0	295,0	329,6	105,1
119	7,06	48,0	329,3	363,9	95,2
130	5,92	52,0	356,7	391,4	88,5
145	4,76	57,0	391,0	425,7	81,4



Şekil 4.5. MC30 sıvı asfaltın benzen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi



Şekil 4.6. MC30 sıvı asfaltın benzen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi

4.3.3. MC800 Sıvı Asfalt Örnekleri (Rezervuarın Üst Kısımından)

Çizelge 4.9'da İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın üst kısmından alınan) benzen çözügen ortamında, 8,60, 17,10 ve 34,30 kg/m^3 konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12'de ise sırasıyla 8,60, 17,10 ve 34,30 kg/m^3 konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri verildi. Şekil 4.7'de MC800 sıvı asfaltın (üst) benzen çözügen ortamındaki süspansiyonları için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.8'de MC800 sıvı asfaltın (üst) benzen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi için $A_{\infty}^{-1} - c^{-1}$ grafiği çizildi.

Çizelge 4.9. İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın üst kısmından alınan) benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

$c \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3})$	P_{01}	P_{02}	P_{03}	P_{04}	P_{05}	P_{06}	P_{07}	P_{08}	P_0
8,60	24	30	30	28	37	33	43	31	32,00
17,10	37	34	33	34	36	35	38	42	36,10
34,30	31	30	35	30	36	37	34	37	33,75

Çizelge 4.10. MC800 sıvı asfaltının (üst) benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

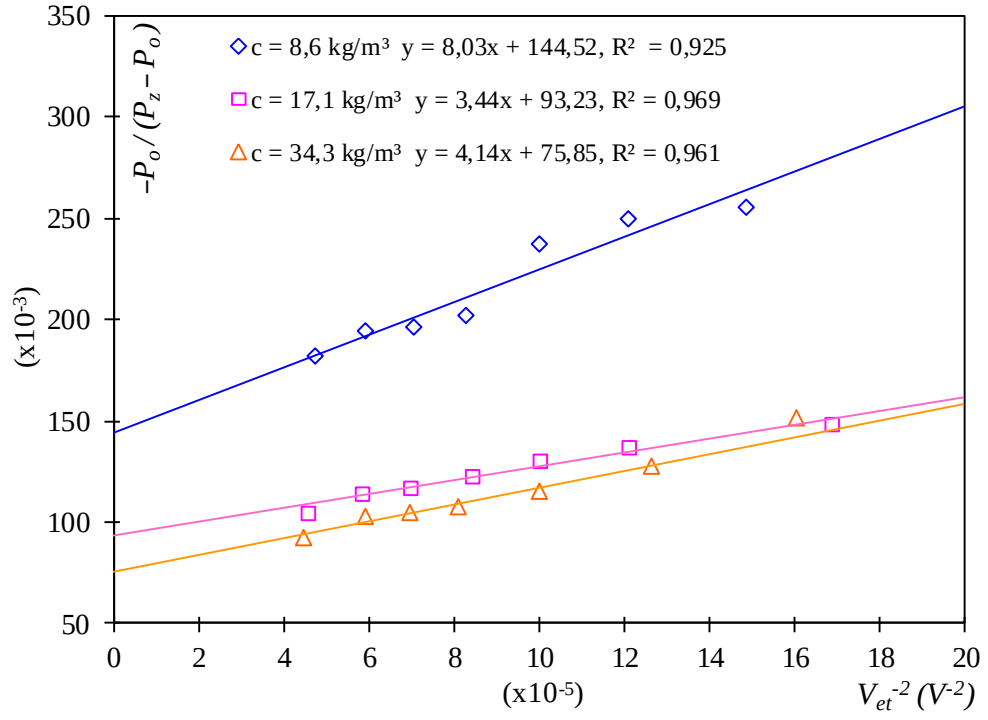
$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,5$ (1,58)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
82	14,87	59,0	92,3	125,2	255,6
91	12,08	61,0	96,4	128,4	249,3
100	10,00	65,0	102,7	134,7	237,6
110	8,26	80,0	126,4	158,4	202,0
119	7,06	83,0	131,1	163,1	196,2
130	5,92	84,0	132,7	164,7	194,3
145	4,76	91,0	143,8	175,8	182,0

Çizelge 4.11. MC800 sıvı asfaltının (üst) benzen çözügen ortamında, 17,10 kg·m⁻³ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

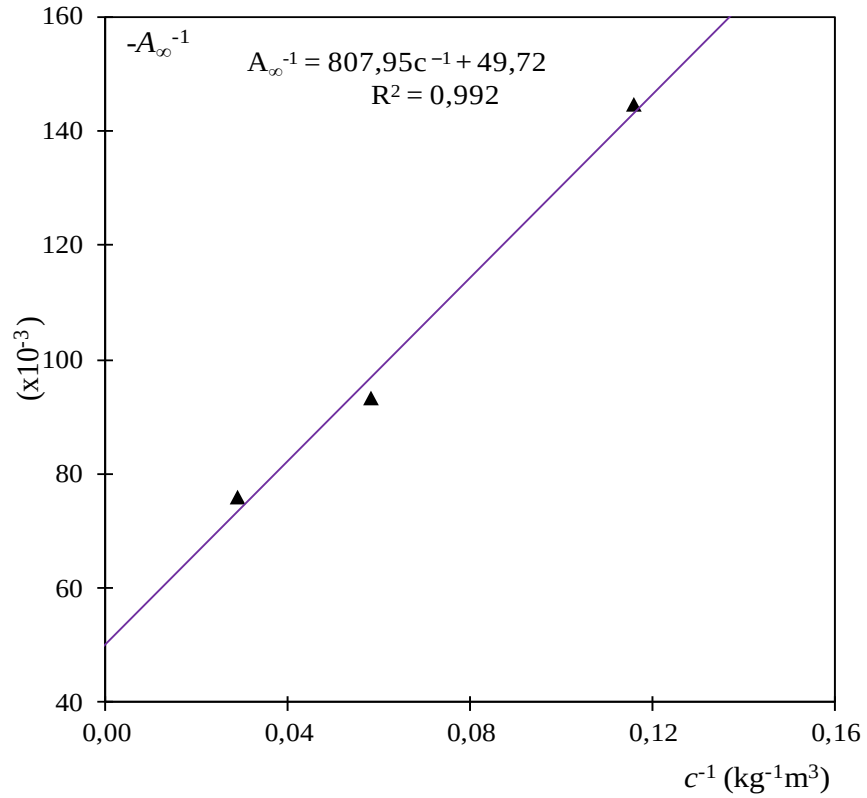
$V_{et} (V)$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} V^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
77	16,87	83,0	207,5	243,6	148,2
91	12,08	91,0	227,5	263,6	136,9
100	10,00	96,0	240,0	276,1	130,7
109	8,42	103,0	257,5	293,6	123,0
120	6,94	109,0	272,5	308,6	117,0
131	5,83	112,0	280,0	316,1	114,2
148	4,57	123,0	307,5	343,6	105,1

Çizelge 4.12. MC800 sıvı asfaltının (üst) benzen çözügen ortamında, 34,30 kg·m⁻³ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

$V_{et} (V)$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} V^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,3$ (4,19)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
70	20,41	44,0	184,4	218,1	154,7
79	16,02	45,0	188,6	222,3	151,8
89	12,62	55,0	230,5	264,2	127,7
100	10,00	62,0	259,8	293,5	115,0
111	8,12	67,0	280,7	314,5	107,3
120	6,94	69,0	289,1	322,9	104,5
130	5,92	70,0	293,3	327,1	103,2
150	4,44	79,0	331,0	364,8	92,5



Şekil 4.7. MC800 sıvı asfaltının (üst) benzen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi



Şekil 4.8. MC800 sıvı asfaltının (üst) ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi

4.3.4. MC800 Sıvı Asfalt Örnekleri (Rezervuarın Orta Kısımından)

Çizelge 4.13'te İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın orta kısmından alınan) benzen çözügen ortamında, 8,60, 17,10 ve 34,30 kg/m³ konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.14, 4.15 ve 4.16'da ise sırasıyla 8,60, 17,10 ve 34,30 kg/m³ konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri verildi. Şekil 4.9'da MC800 sıvı asfaltın (orta) benzen çözügen ortamındaki süspansiyonları için A_∞ 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.10'da MC800 sıvı asfaltın (orta) benzen çözügen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi için $A_\infty^{-1} - c^{-1}$ grafiği çizildi.

Çizelge 4.13. İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın orta kısmından alınan) benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

c (kg·m ⁻³)	P ₀₁	P ₀₂	P ₀₃	P ₀₄	P ₀₅	P ₀₆	P ₀₇	P ₀₈	P ₀
8,60	39	38	35	39	34	36	40	41	37,75
17,10	41	40	38	39	33	39	30	29	36,10
34,30	36	39	34	33	45	39	40	39	38,13

Çizelge 4.14. MC800 sıvı asfaltının (orta) benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

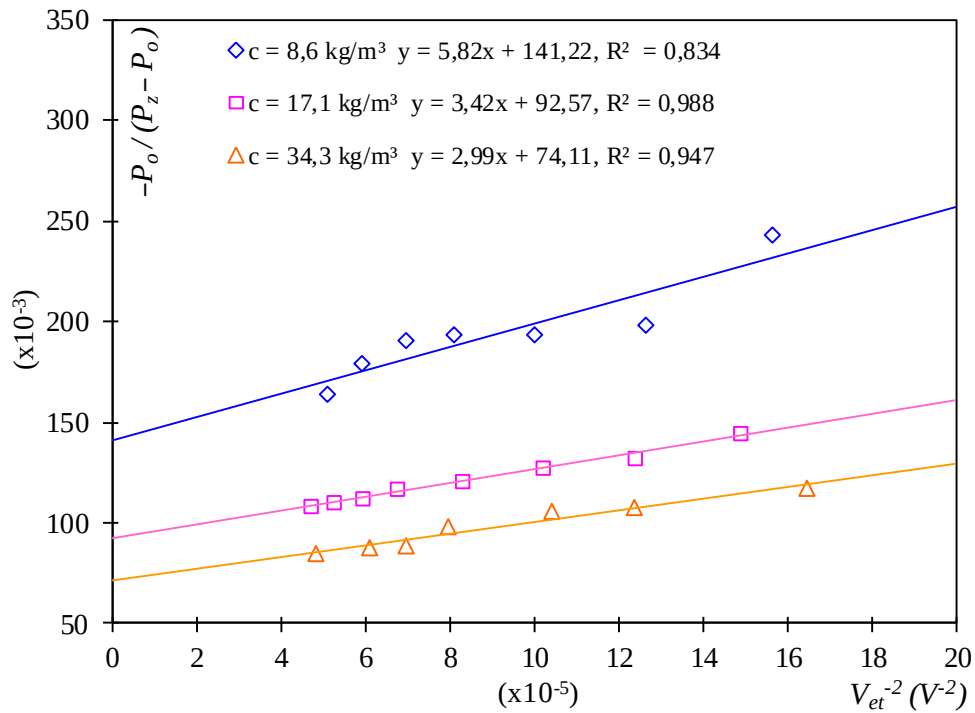
$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
80	15,63	47,0	117,5	155,3	243,2
89	12,62	61,0	152,5	190,3	198,4
100	10,00	63,0	157,5	195,3	193,3
111	8,12	63,0	157,5	195,3	193,3
120	6,94	64,0	160,0	197,8	190,9
130	5,92	69,0	172,5	210,3	179,5
140	5,10	77,0	192,5	230,3	164,0

Çizelge 4.15. MC800 sıvı asfaltının (orta) benzen çözügen ortamında, $17,10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

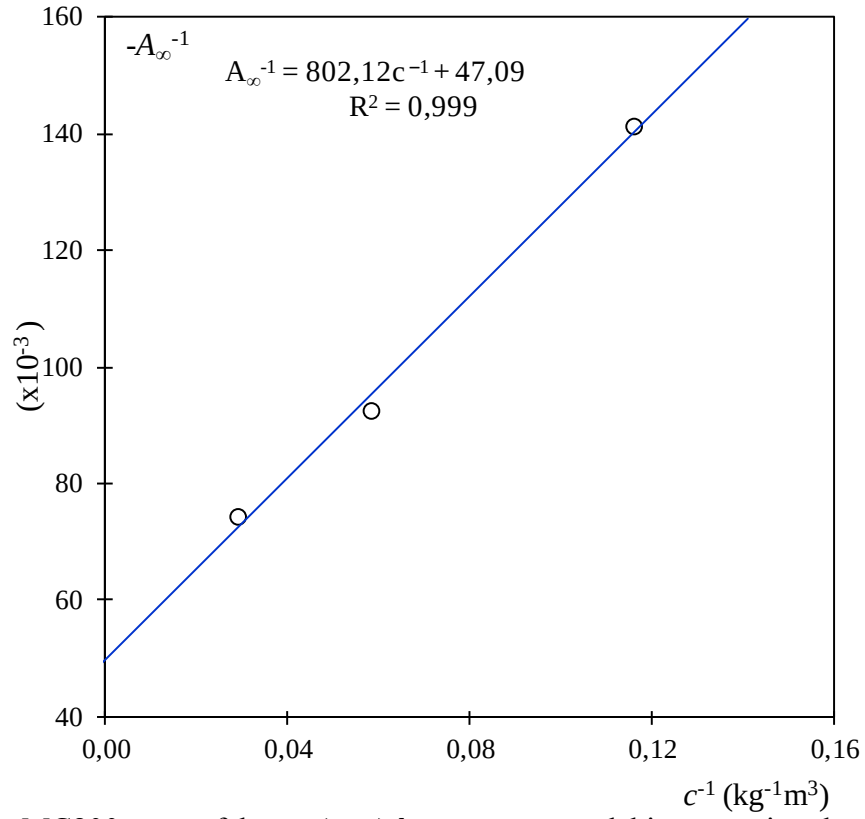
$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
82	14,87	85,0	212,5	248,6	145,2
90	12,35	95,0	237,5	273,6	131,9
99	10,20	99,0	247,5	283,6	127,3
110	8,26	105,0	262,5	298,6	120,9
122	6,72	109,0	272,5	308,6	117,0
130	5,92	114,0	285,0	321,1	112,4
138	5,25	116,0	290,0	326,1	110,7
146	4,69	119,0	297,5	333,6	108,2

Çizelge 4.16. MC800 sıvı asfaltının (orta) benzen çözgen ortamında, $34,30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,2$ (6,86)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
78	16,44	42,0	288,1	326,3	116,9
90	12,35	46,0	315,6	353,7	107,8
98	10,41	47,0	322,4	360,6	105,8
112	7,97	51,0	349,9	388,0	98,3
120	6,94	57,0	391,0	429,2	88,9
128	6,10	58,0	397,9	436,0	87,5
144	4,82	60,0	411,6	449,7	84,8



Şekil 4.9. MC800 sıvı asfaltının (orta) benzen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi



Şekil 4.10. MC800 sıvı asfaltının (orta) benzen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi

4.3.5. MC800 Sıvı Asfalt Örnekleri (Rezervuarın Dip Kısımından)

Çizelge 4.17'de İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın dip kısmından alınan) benzen çözgen ortamında, 8,60, 17,10 ve 34,30 kg/m^3 konsantrasyonda hazırlanan çözeltileri için elde edilen sekiz farklı saf NMR sinyal değerleri verildi. Ayrıca Çizelge 4.18, 4.19 ve 4.20'de ise sırasıyla 8,60, 17,10 ve 34,30 kg/m^3 konsantrasyonlu örnekler için oda sıcaklığında gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $-[P_o/(P_z-P_o)]$ değerleri verildi. Şekil 4.11'de MC800 sıvı asfaltın (dip) benzen çözgen ortamındaki süspansiyonları için A_{∞} 'un elde edilmesi amacıyla çizilen grafikler yer almaktadır. Şekil 4.12'de MC800 sıvı asfaltın (dip) benzen çözgen ortamındaki süspansiyonlarında U_{∞} 'un elde edilmesi için $A_{\infty}^{-1} - c^{-1}$ grafiği çizildi.

Çizelge 4.17. İran kaynaklı MC800 sıvı asfaltının (rezervuarın dip kısmından alınan) benzen çözügen ortamında, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonları için dört kez ESR'den önce ve dört kez de ESR'den sonra olmak üzere toplamda alınan sekiz P_0 saf NMR sinyal değerleri ve aritmetik ortalaması.

$c \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3})$	P_{01}	P_{02}	P_{03}	P_{04}	P_{05}	P_{06}	P_{07}	P_{08}	P_0
8,60	34	38	34	33	29	38	36	33	34,40
17,10	32	33	29	30	32	35	34	33	32,25
34,30	45	43	47	45	44	45	42	44	44,38

Çizelge 4.18. MC800 sıvı asfaltının (dip) benzen çözügen ortamında, $8,60 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

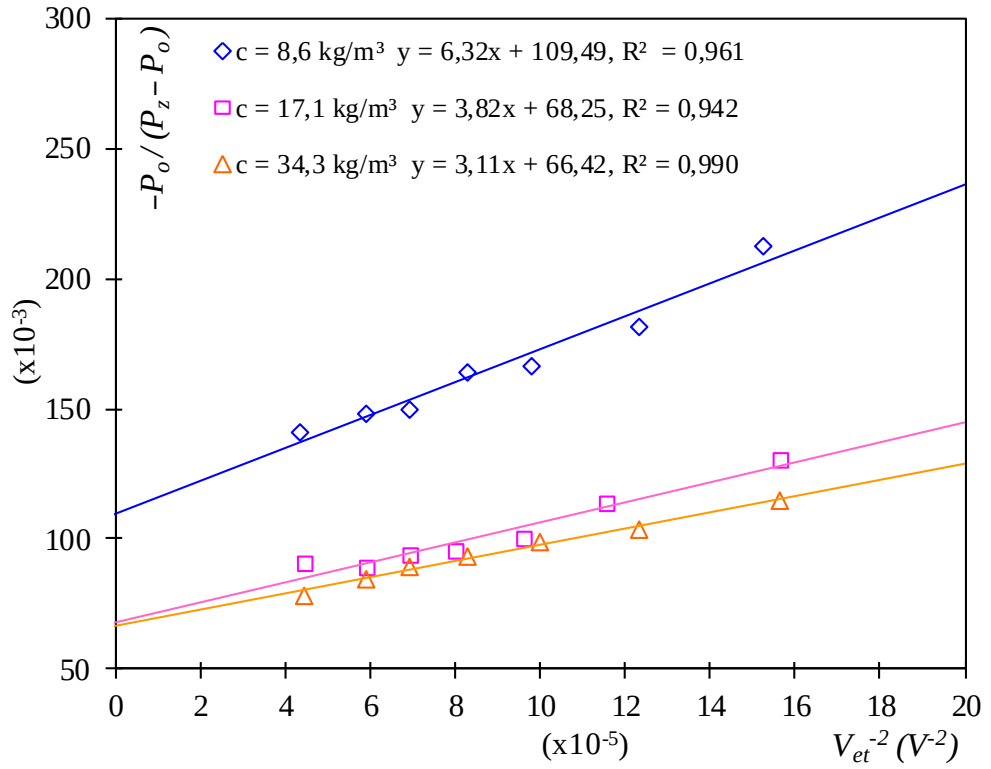
$V_{et} \text{ (V)}$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} \text{ V}^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	$1/1,6 \rightarrow 1/1,4$ (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
81	15,24	51,0	127,5	161,9	212,5
90	12,35	62,0	155,0	189,4	181,6
101	9,80	69,0	172,5	206,9	166,3
110	8,26	70,0	175,0	209,4	164,3
120	6,94	78,0	195,0	229,4	150,0
130	5,92	79,0	197,5	231,9	148,3
152	4,33	84,0	210,0	244,4	140,8

Çizelge 4.19. MC800 sıvı asfaltının (dip) benzen çözügen ortamında, 17,10 kg·m⁻³ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri. 150 V için ölçüm 1/1,2 kademesinde alındığından dolayı 6,86'lık çevirme çarpanı kullanıldı.

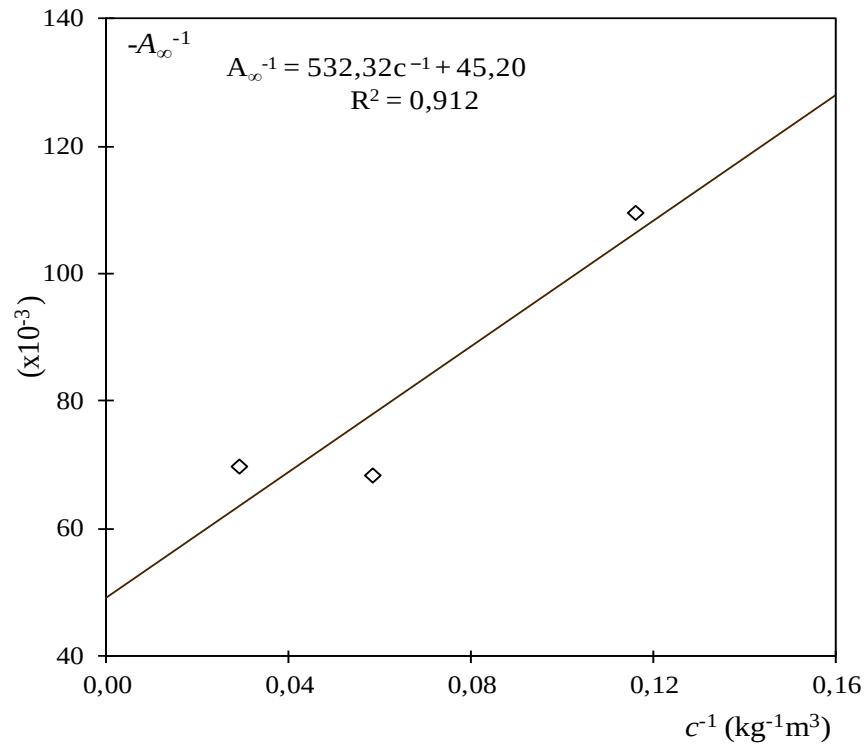
$V_{et} (V)$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} V^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	1/1,6 → 1/1,4 (2,50)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
80	15,63	86,0	215,0	247,3	130,4
93	11,56	100,0	250,0	282,3	114,3
102	9,61	116,0	290,0	322,3	100,1
112	7,97	122,0	305,0	337,3	95,6
120	6,94	124,0	310,0	342,3	94,2
130	5,92	131,0	327,5	359,8	89,6
150	4,44	47,0	322,4	354,7	90,9

Çizelge 4.20. MC800 sıvı asfaltının (dip) benzen çözügen ortamında, 34,30 kg·m⁻³ konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonu için gerçekleştirilen doyma deneyleri sonucu elde edilen $[-P_0 / (P_z - P_0)] \cdot (x10^{-3})$ değerleri.

$V_{et} (V)$	V_{et}^{-2} ($x10^{-5} V^{-2}$)	P_z			
		P_z ölçülen	1/1,6 → 1/1,2 (6,86)	$P_z - P_0$	$[-P_0 / (P_z - P_0)]$ ($x10^{-3}$)
80	15,63	50,0	343,0	387,4	114,6
90	12,35	56,0	384,2	428,5	103,6
100	10,00	59,0	404,7	449,1	98,8
110	8,26	63,0	432,2	476,6	93,1
120	6,94	66,0	452,8	497,1	89,3
130	5,92	70,0	480,2	524,6	84,6
150	4,44	76,0	521,4	565,7	78,4



Şekil 4.11. MC800 sıvı asfaltının (dip) benzen ortamındaki süspansiyonlarında A_∞ 'un elde edilmesi



Şekil 4.12. MC800 sıvı asfaltının (dip) benzen ortamındaki süspansiyonlarında U_∞ 'un elde edilmesi

4.4. Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametreleri

Çizelge 4.21’ de deneysel çalışmaların değerlendirilmesi sonucunda elde edilen DNP parametreleri listelenmiştir. Burada A_{∞} sonsuz ESR gücü için sinyal büyüme faktörü, U_{∞} sonsuz örnek konsantrasyonu için nihai sinyal büyüme faktörü, s doyma faktörü, ρ çekirdek-elektron çiftlenme parametresi, f kaçak faktörü ve K skaler çiftlenmenin bağlı önemi için parametredir.

Çizelge 4.21. Farklı petrol numunelerinin ^1H çekirdeği içeren benzen ortamındaki üç farklı konsantrasyonlu çözeltilerinde, oda sıcaklığında yapılan DNP deneylerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen DNP parametreleri.

No	Petrol numunesi	c (kg/m ³)	A_{∞}	A_{son}	U_{∞}	$f= A_{\infty}/U_{\infty}$	$s= A_{\text{son}}/A_{\infty}$	ρ	K
1	Ham petrol	8,6	-3,8	-2,8	-6,7	0,563	0,736	0,010	0,970
		17,1	-4,1	-3,7		0,604	0,920		
		34,3	-6,3	-5,1		0,940	0,806		
2	MC30 sıvı asfalt	8,6	-12,1	-6,5	-15,6	0,780	0,539	0,024	0,931
		17,1	-13,1	-9,8		0,844	0,743		
		34,3	-14,8	-12,3		0,953	0,829		
3	MC800 sıvı asfalt (üst)	8,6	-6,9	-5,5	-20,1	0,343	0,797	0,031	0,911
		17,1	-10,7	-9,5		0,533	0,888		
		34,3	-13,2	-10,8		0,656	0,819		
4	MC800 sıvı asfalt (orta)	8,6	-7,1	-6,1	-21,2	0,334	0,859	0,032	0,906
		17,1	-10,8	-9,2		0,509	0,855		
		34,3	-13,5	-11,8		0,636	0,873		
6	MC800 sıvı asfalt (dip)	8,6	-9,1	-7,1	-22,1	0,411	0,780	0,034	0,902
		17,1	-14,7	-11,0		0,664	0,748		
		34,3	-15,1	-12,8		0,683	0,845		

4.5. Ham Petrol ve Sıvı Asfalt Numunelerinin FT-IR Spektroskopi Ölçümleri

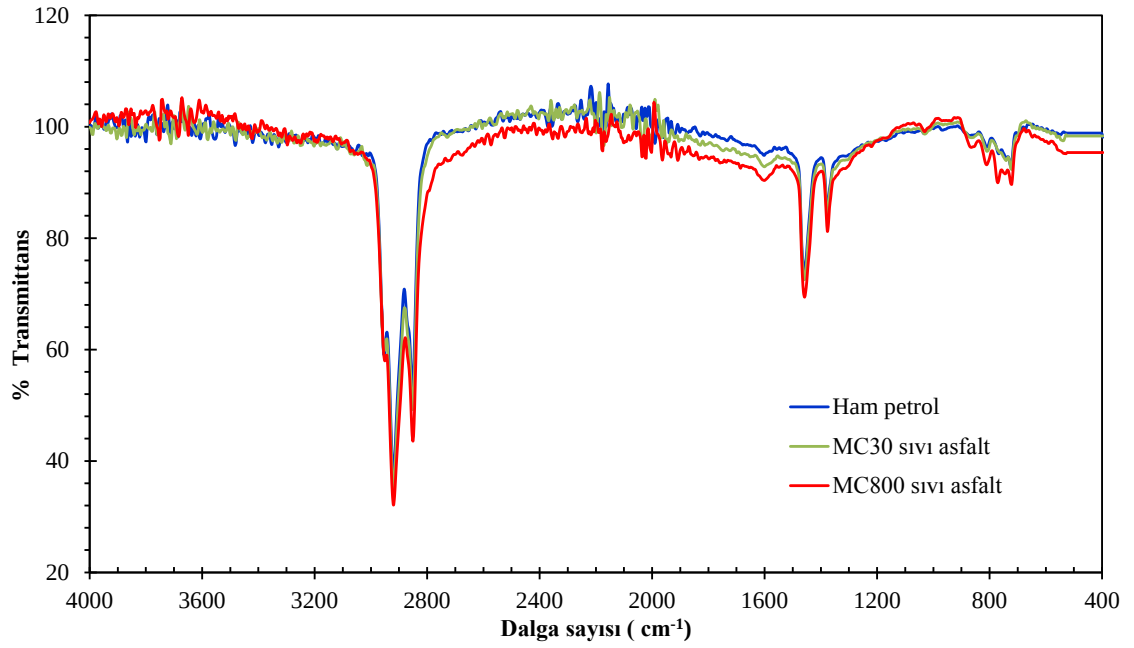
FT-IR ölçümleri bir Thermonicolet FT-IR-6700 spektrometresi ile transmittans modda gerçekleştirildi (Şekil 4.13). Ham petrol ve sıvı asfalt numuneleri örnek tutucu üzerine damlatıldı ve sıkıştırıldı (Şekil 4.14). ATR (yani zayıflatılmış toplam yansıma) tekniği kullanılarak 400 ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ölçüm yapıldı. Ham petrol, MC30 sıvı asfalt ve MC800 sıvı asfaltının FTIR spektrumu Şekil 4.15'te gösterildi. FTIR spektrum deseninde gözlenen pikler Çizelge 4.22'de listelenmiştir.



Şekil 4.13. Ölçümlerin yapıldığı Thermonicolet FT-IR-6700 spektrometresi



Şekil 4.14. FT-IR ölçümüne hazırlık a) Sıvı fazdaki petrol numunesi örnek gözüne damlatıldı b) Cihazın aparatı ile sıkıştırılarak ölçüme hazır hale getirildi



Şekil 4.15. MC800 Asfaltinin FT-IR spektrumu

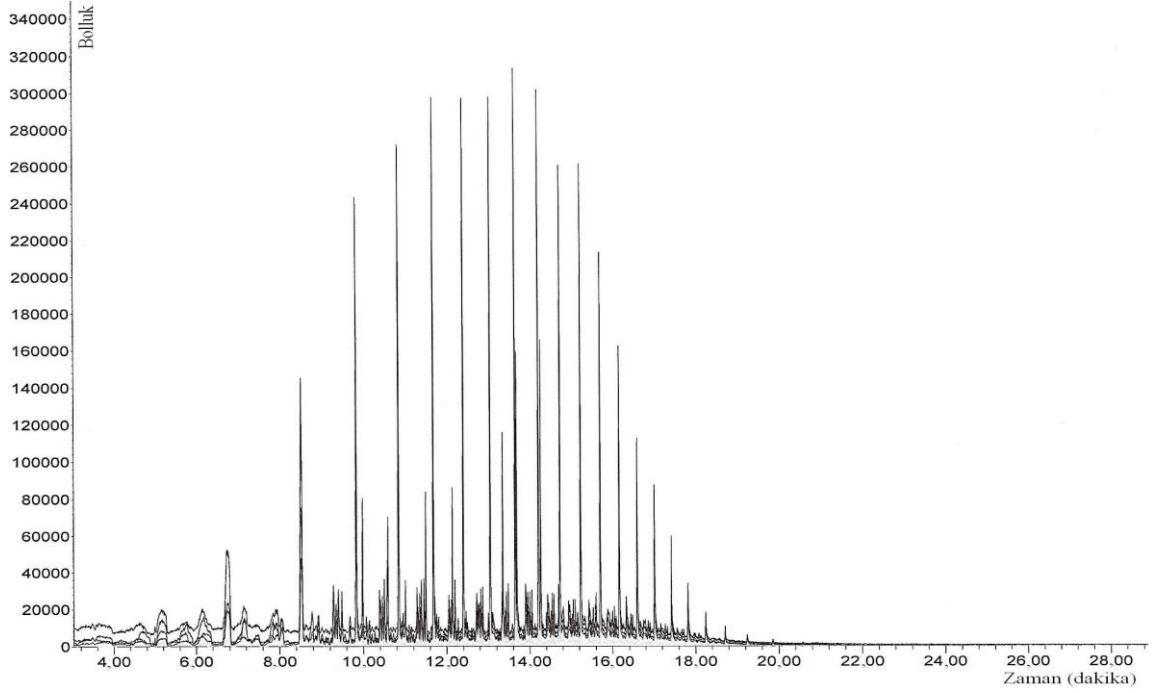
Çizelge 4.22. FT-IR spektrum bantları

Titreşim Türü	Pik Merkezi (cm ⁻¹)
CH ₃ deki asimetrik C-H	2946
CH ₂ deki faz gerilmesi içindeki C-H	2916
CH ₂ deki faz gerilmesi dışındaki C-H	2846
Aromatikler içindeki C=C gerilme titreşimleri	1597
CH ₂ ve CH ₃ deki asimetrik deformasyonu C-H	1454
CH ₃ deki simetrik deformasyonu C-H	1373
C-O veya Sülfoksit tiplerindeki S=O gerilmesi	1030
Aromatik düzlem dışı C-H eğilme titreşimleri	721, 744, 806, 856

4.6. Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Ölçüm Sonuçları

Gaz kromatografi kütle spektrometresi (GCMS) ile ham petrol, MC30 ve MC800 sıvı asfaltının analizleri gerçekleştirildi. İran kaynaklı hampetrolün toplam iyon kromatogramı Şekil 4,16'da verilmiştir. Çizelge 4.23'te GC-MS ile İran kaynaklı ham petrolde belirlenen başlıca bileşikler verilmiştir. MC30 ve MC800 sıvı asfaltının toplam

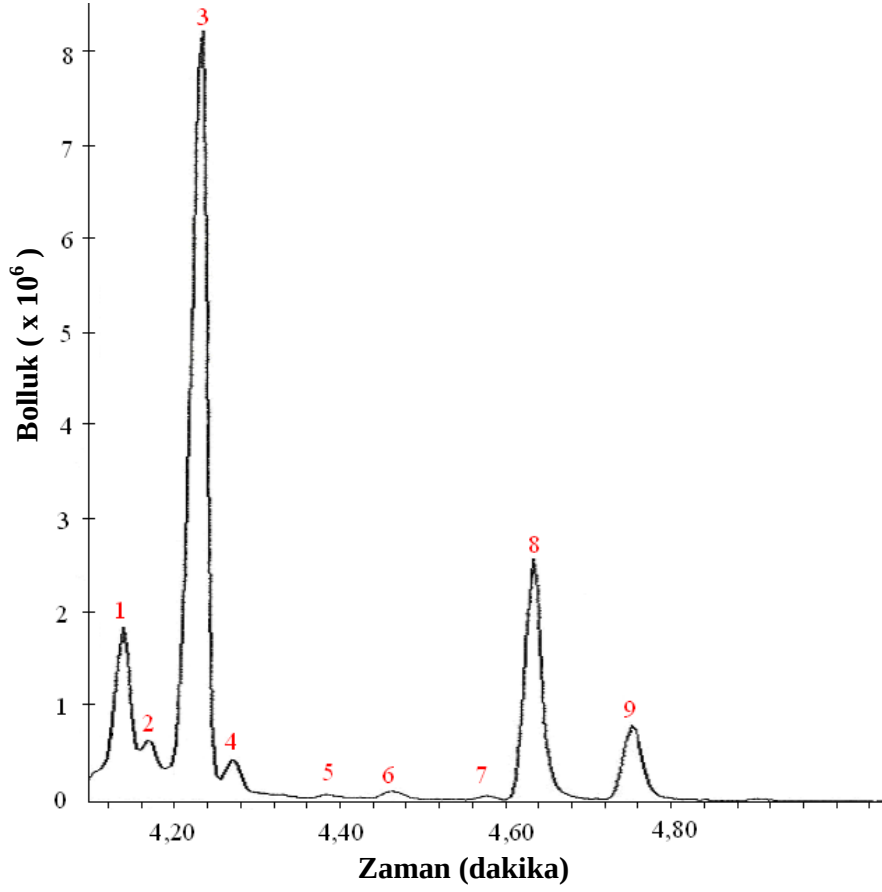
iyon kromotogramı (TIC) bire bir aynı çıktığı için sadece MC800 sıvı asfaltının ki Şekil 4,17’de verildi. Şekil 17’de gösterilen toplam 9 tane pike ait kütle spektrumu Şekil 18-26’da ayrıntılı olarak verildi. Çizelge 4.24’te GC-MS ile MC30 ya da MC800 sıvı asfaltında belirlenen bileşikler verilmiştir.



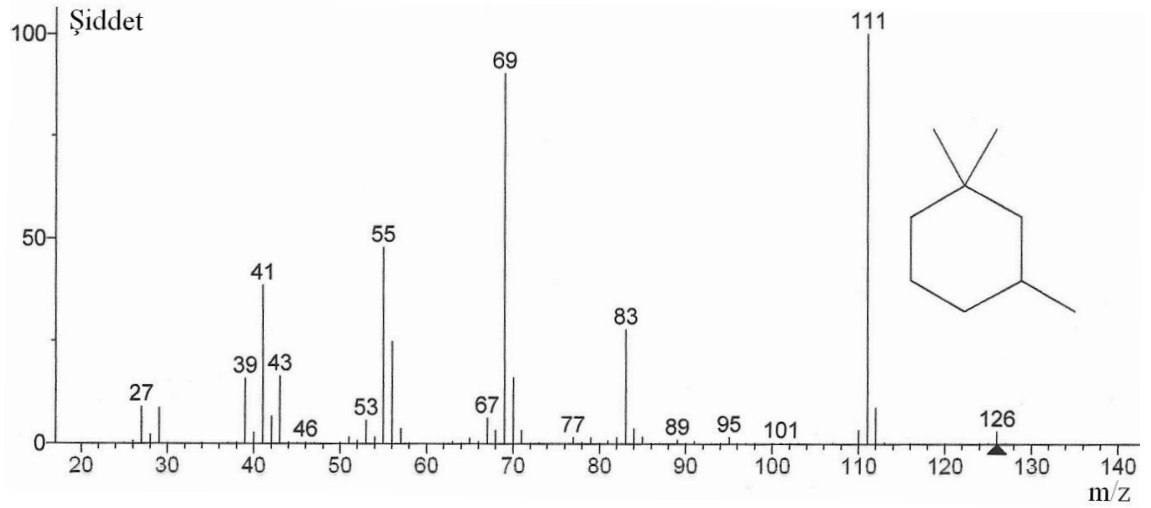
Şekil 4.16. Ham petrolün GC kromotogramı.

Çizelge 4.23. İran kaynaklı ham petrolde bulunan ve GC-MS ile tespit edilen bazı moleküler yapılar.

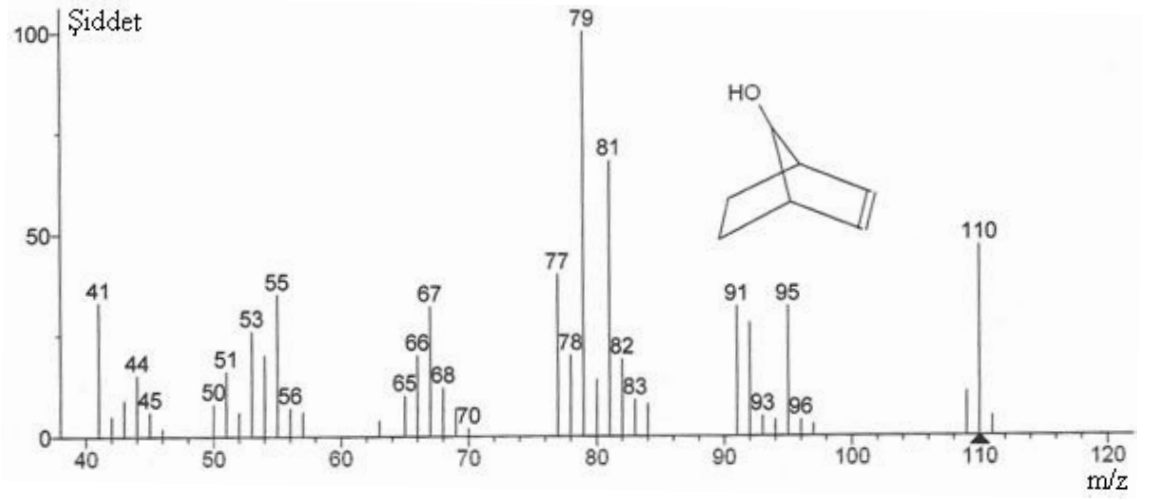
Molekül Formülü	Molekül Adı
$C_{11}H_{24}$	Undecane
$C_{13}H_{28}$	1-Tridecane
$C_{14}H_{30}$	Tetradecane
$C_{15}H_{32}$	Pentadecane
$C_{16}H_{34}$	Hexadecane
$C_{19}H_{40}$	Pentadecane, 2,6,10,14 tetramethyl
$C_{20}H_{42}$	Hexadecane, 2,6,10,14 tetramethyl
$C_{20}H_{42}$	Eicosane



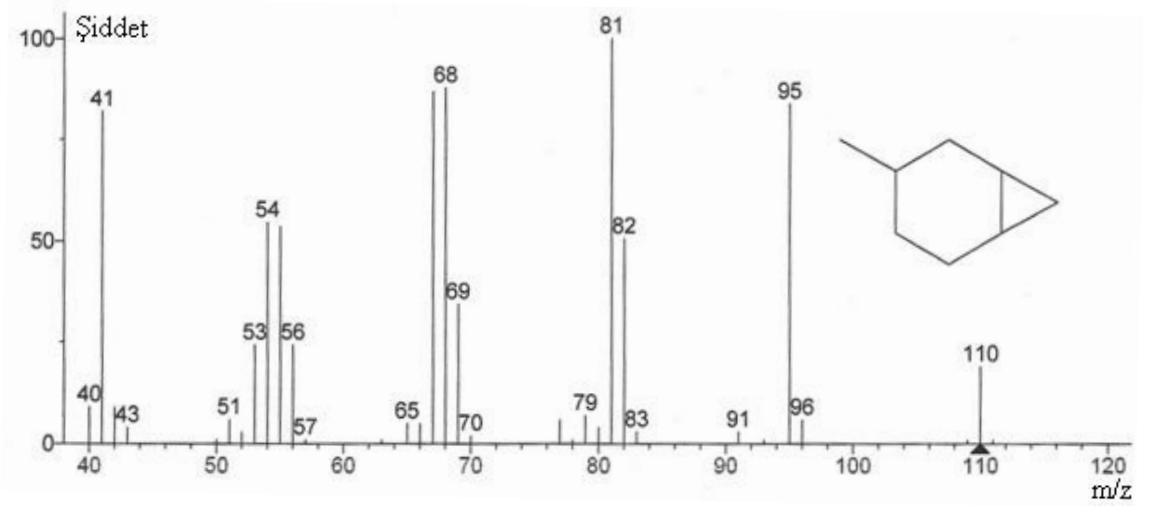
Şekil 4.17. MC30 sıvı asfaltının GC kromotogramı.



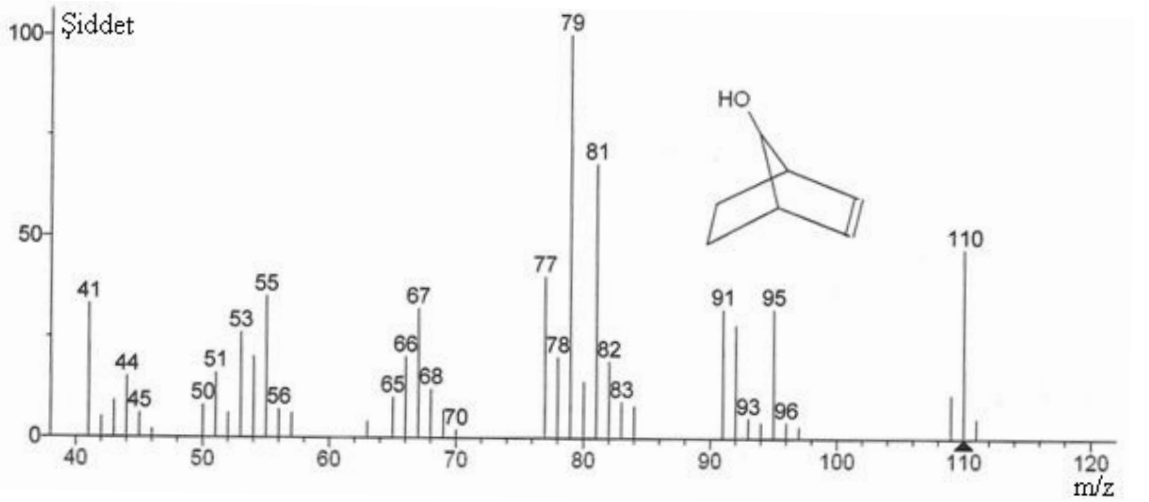
Şekil 4.18. Şekil 4.17'deki 1 numaralı pikin detayı.



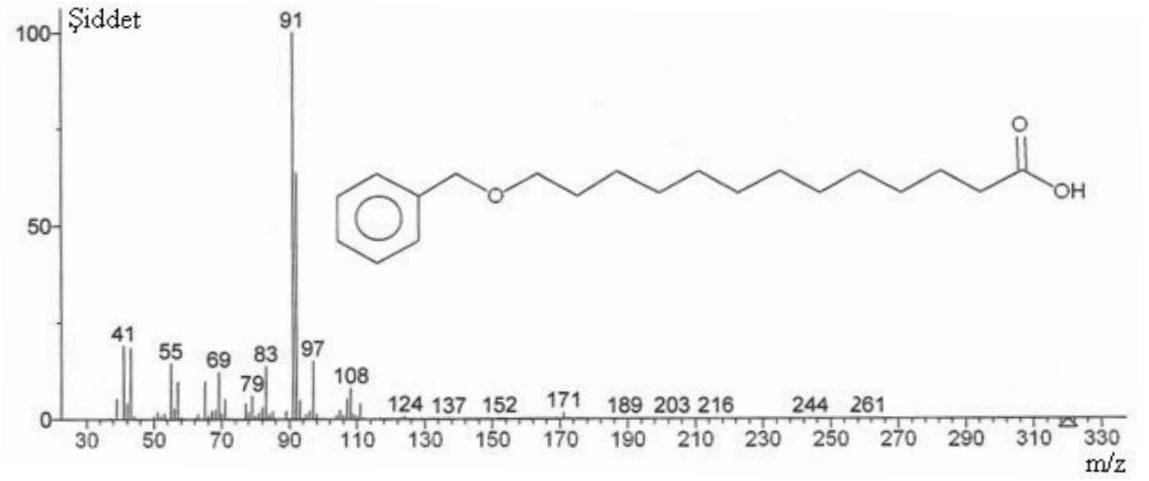
Şekil 4.19. Şekil 4.17'deki 2 numaralı pikin detayı.



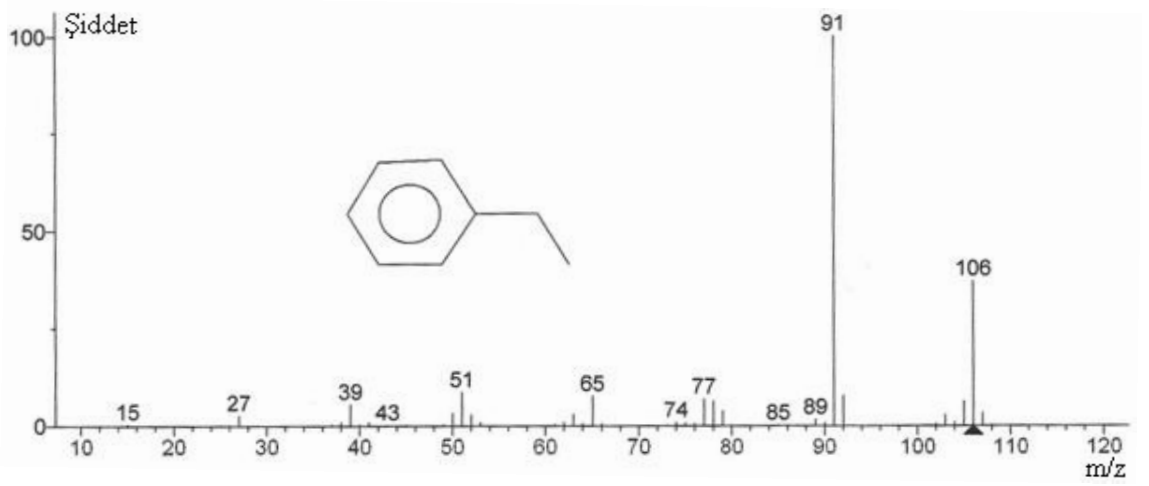
Şekil 4.20. Şekil 4.17'deki 3 numaralı pikin detayı.



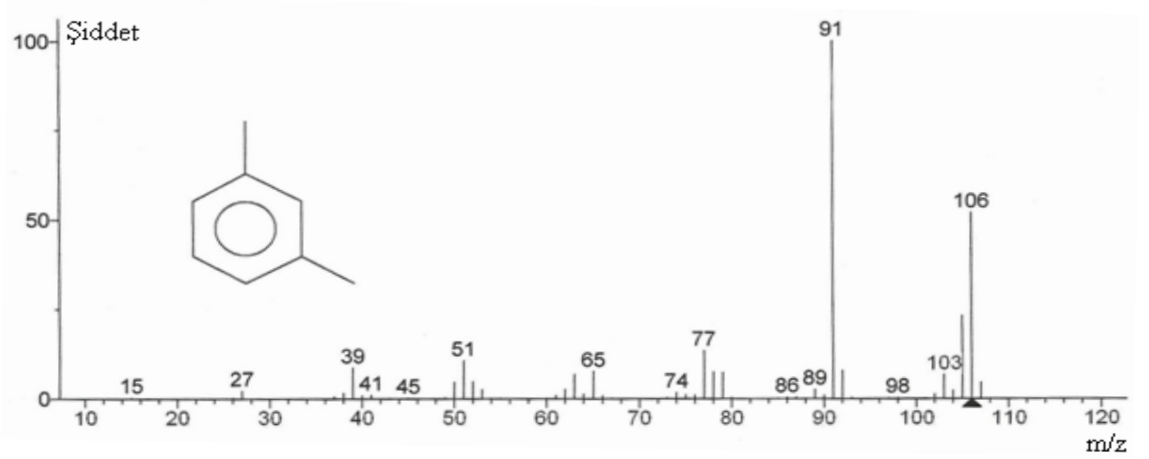
Şekil 4.21. Şekil 4.17'deki 4 numaralı pikin detayı.



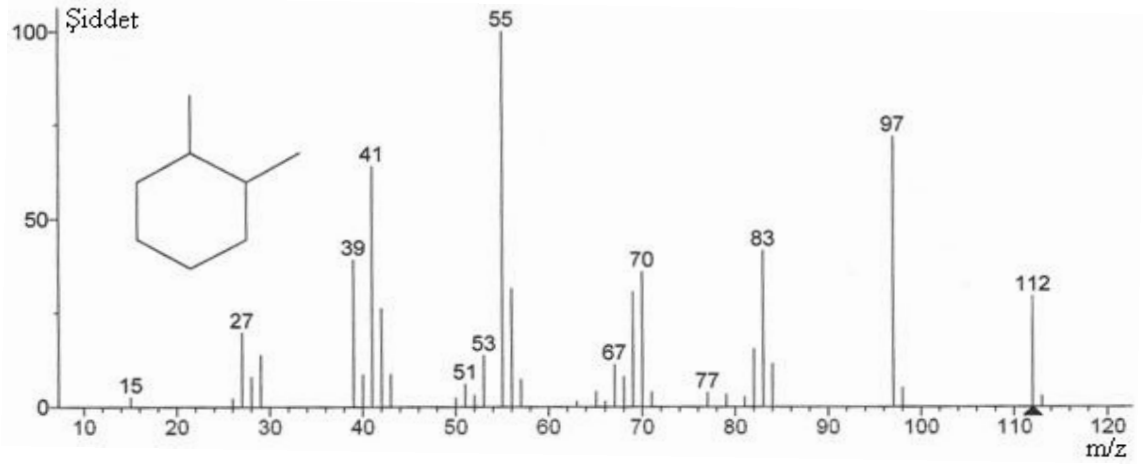
Şekil 4.22. Şekil 4.17'deki 5 numaralı pikin detayı.



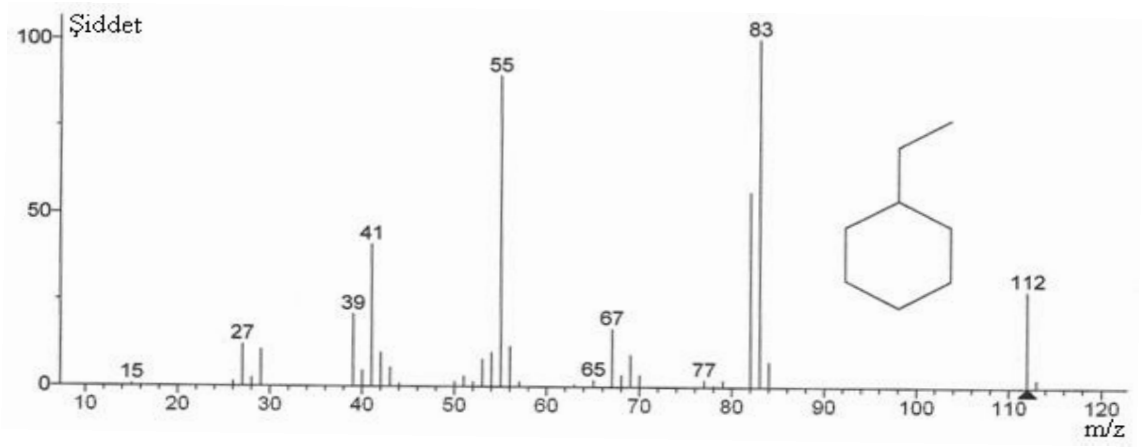
Şekil 4.23. Şekil 4.17'deki 6 numaralı pikin detayı.



Şekil 4.24. Şekil 4.17'deki 7 numaralı pikin detayı



Şekil 4.25. Şekil 4.17'deki 8 numaralı pikin detayı.



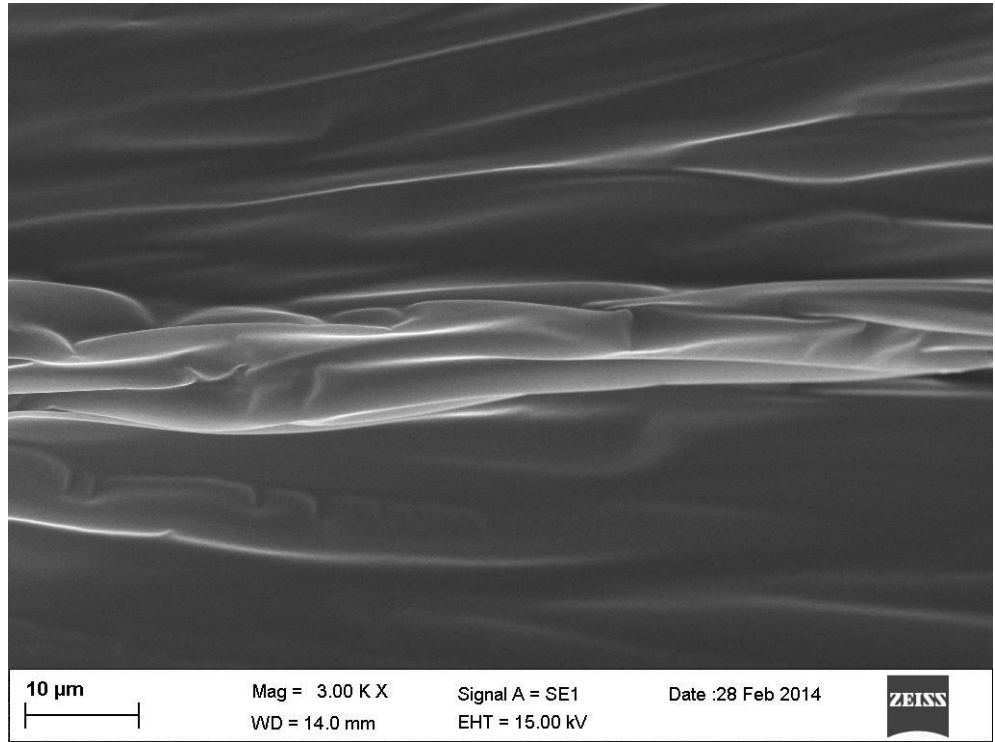
Şekil 4.26. Şekil 4.17'deki 9 numaralı pikin detayı

Çizelge 4.24. MC30 ve MC80 bulunan ve GC-MS ile tespit edilen bazı moleküler yapılar.

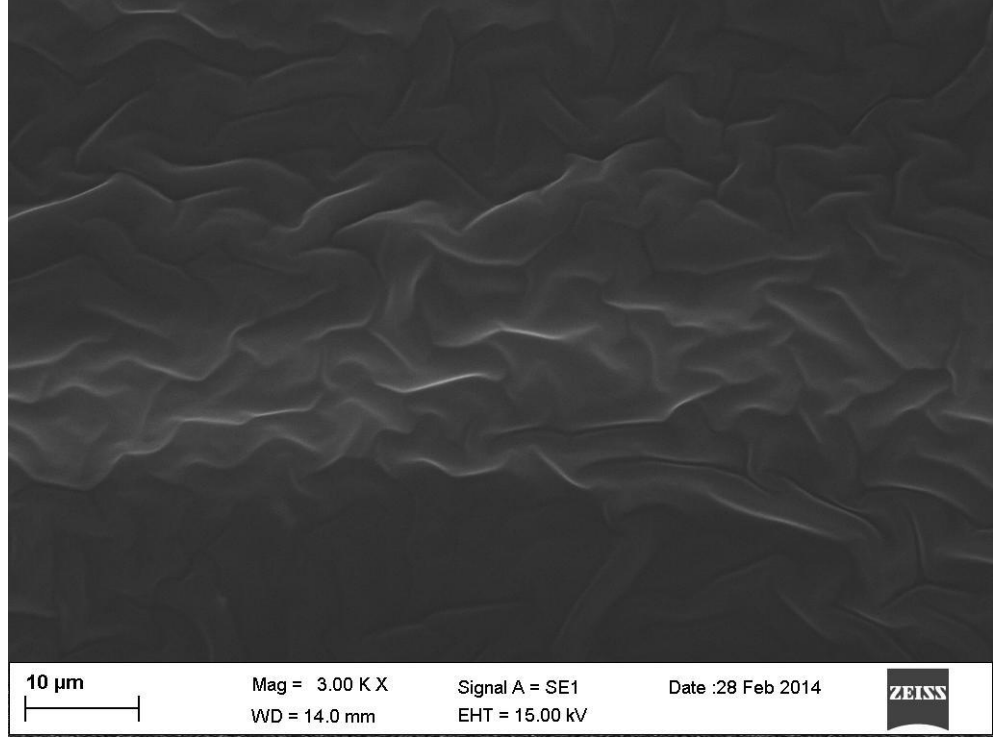
Molekül Formülü	Molekül Adı
C_9H_{18}	Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-
$C_7H_{12}O$	Bicyclo[2.2.1]heptane-7-ol
C_8H_{14}	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3-methyl
$C_{20}H_{32}O_3$	13Benzyloxy-tridecanoic acid
C_8H_{10}	Ethylbenzene
C_8H_{10}	M-xylene (Benzene, 1,3-dimethyl-)
C_8H_{10}	O-xylene (Benzene, 1,2-dimethyl-)
C_8H_{16}	Cyclohexane, ethyl-

4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

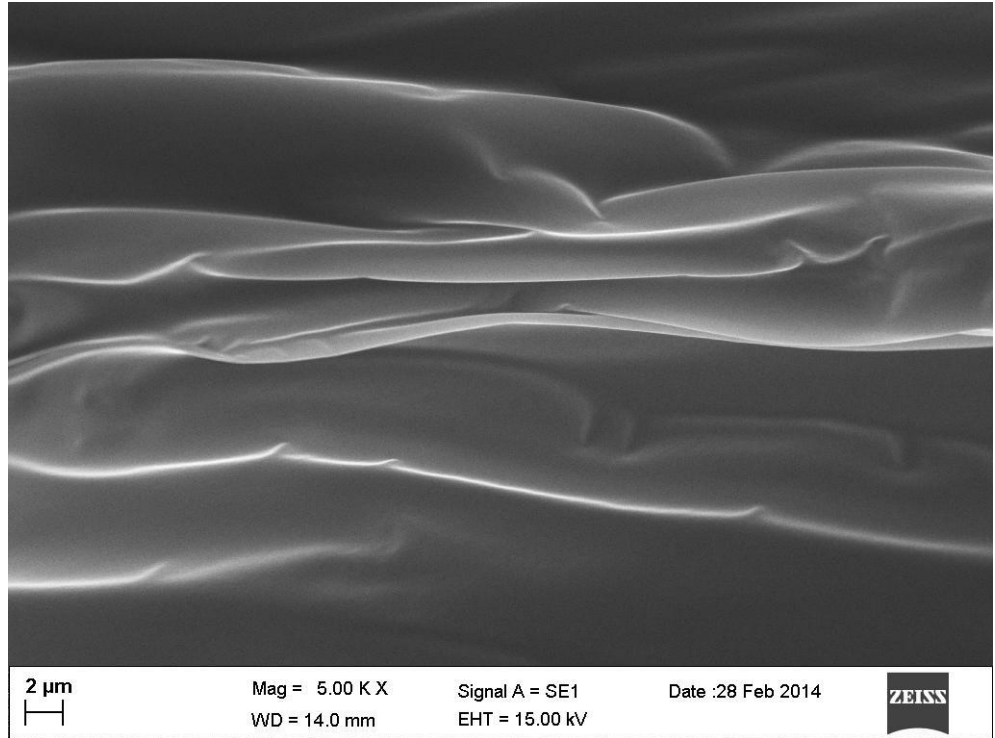
İran kaynaklı ham petrol, MC30 sıvı asfalt ve MC800 sıvı asfalt örneklerinin yüzey analizleri Carl Zeiss EVO 40 tipi SEM (Carl Zeiss NTS Limited Company, Cambridge, UK) cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçümlerde sistem 20 kV’ta çalıştırıldı. Ölçümlerden önce petrol numunleri alüminyumdan yapılmış bir örnek tutucuya yapıştırılarak sabitlendi ve bu şekilde sisteme yerleştirildi. Ölçümler 3000 ve 5000 olmak üzere iki farklı büyütme değerlerinde gerçekleştirildi. Ham petrolün farklı yerlerinden alınan SEM resimleri Şekil 4.27 ile 4.29 arasında, MC30 sıvı asfaltının farklı yerlerinden alınan SEM resimleri Şekil 4.30 ile 4.34 arasında ve MC800 sıvı asfalt numunesinin farklı yerlerinden alınan elektron mikroskobu görüntüleri ise Şekil 4.35 ile 4.38 arasında verilmiştir.



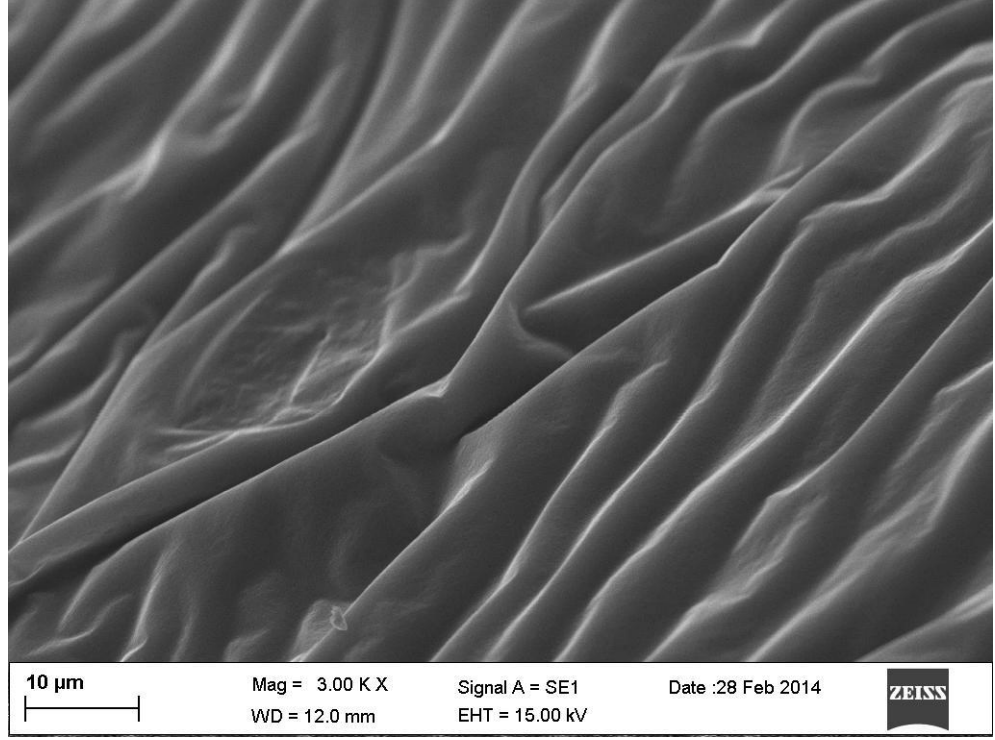
Şekil 4.27. Ham petrolün 3000 büyütmede alınan SEM resmi.



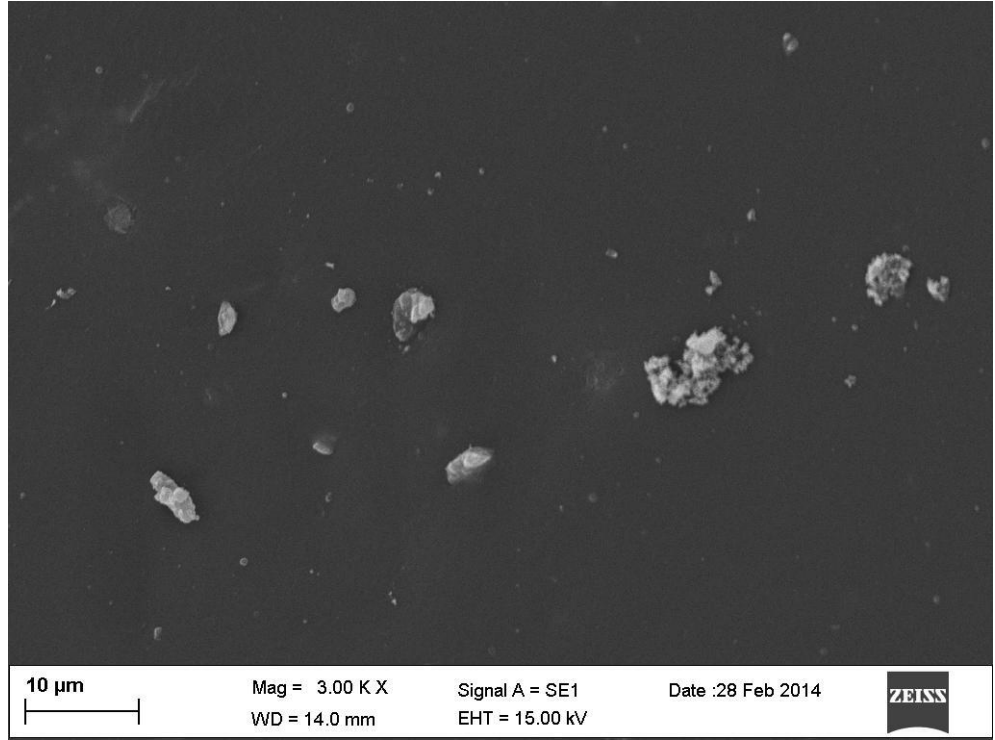
Şekil 4.28. Ham petrolün başka bir yerinden 3000 büyütmede alınan SEM resmi.



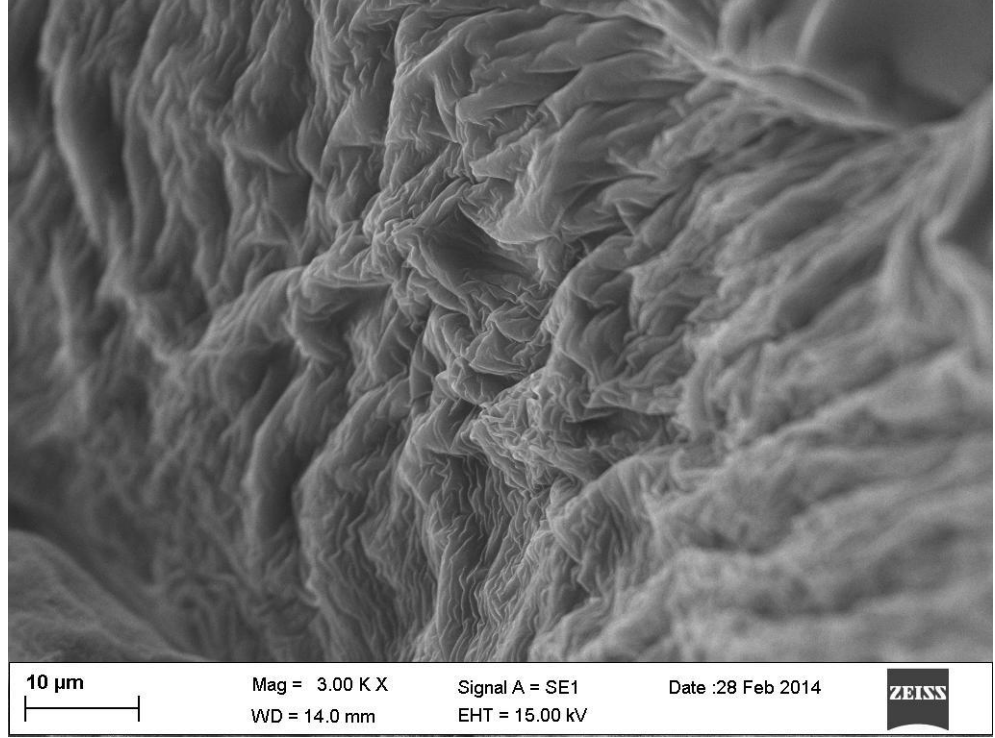
Şekil 4.29. Ham petrolün 5000 büyütmede alınan SEM resmi.



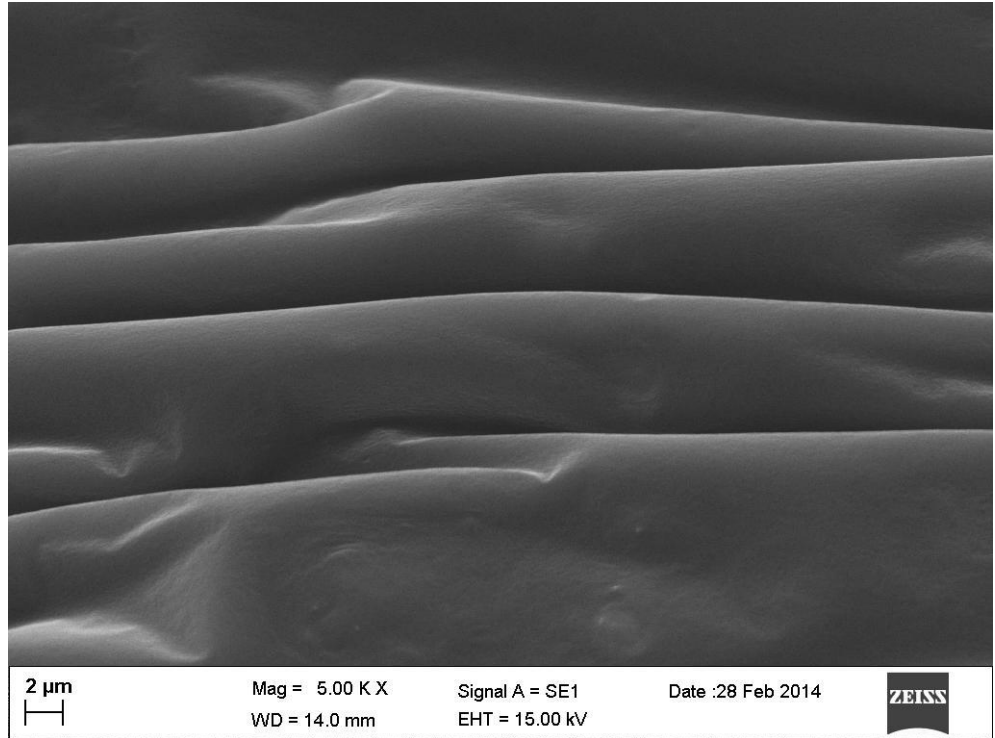
Şekil 4.30. MC30 sıvı asfaltının 3000 büyütmede alınan SEM resmi.



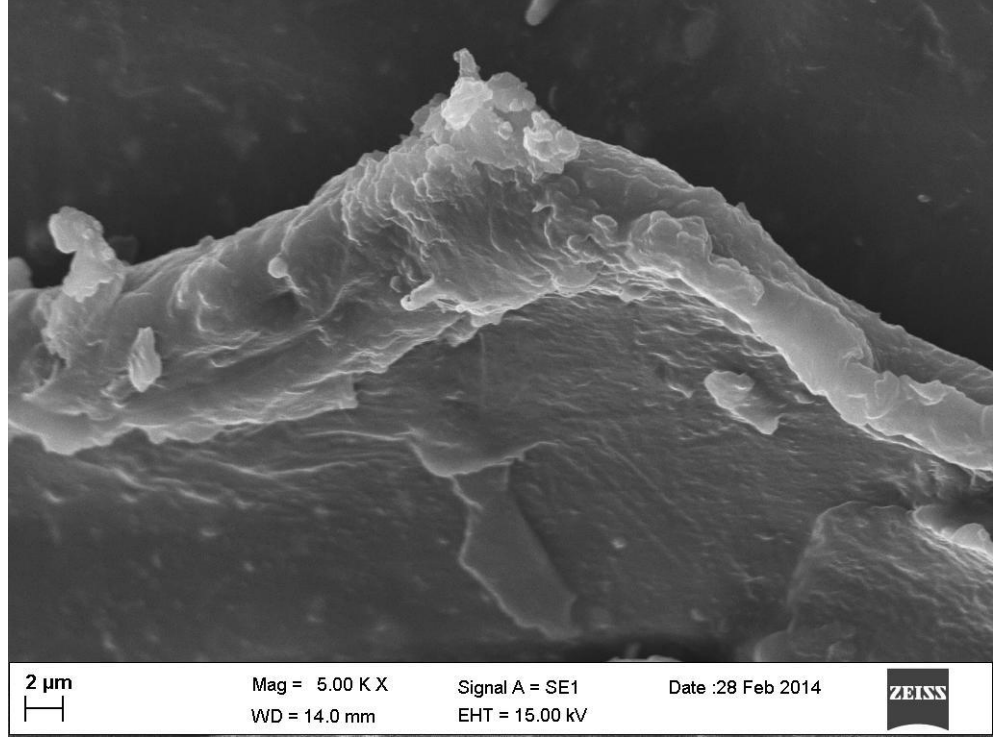
Şekil 4.31. MC30 sıvı asfaltının başka bir yerinden 3000 büyütmede alınan SEM resmi.



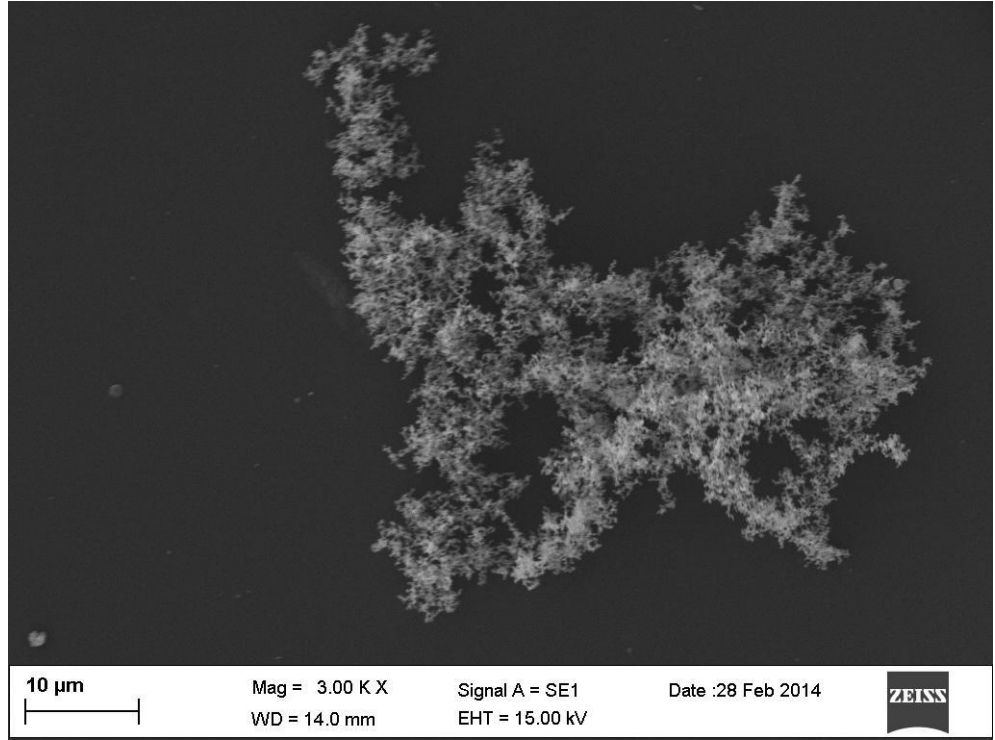
Şekil 4.32. MC30 sıvı asfaltının 5000 büyütmede alınan SEM resmi.



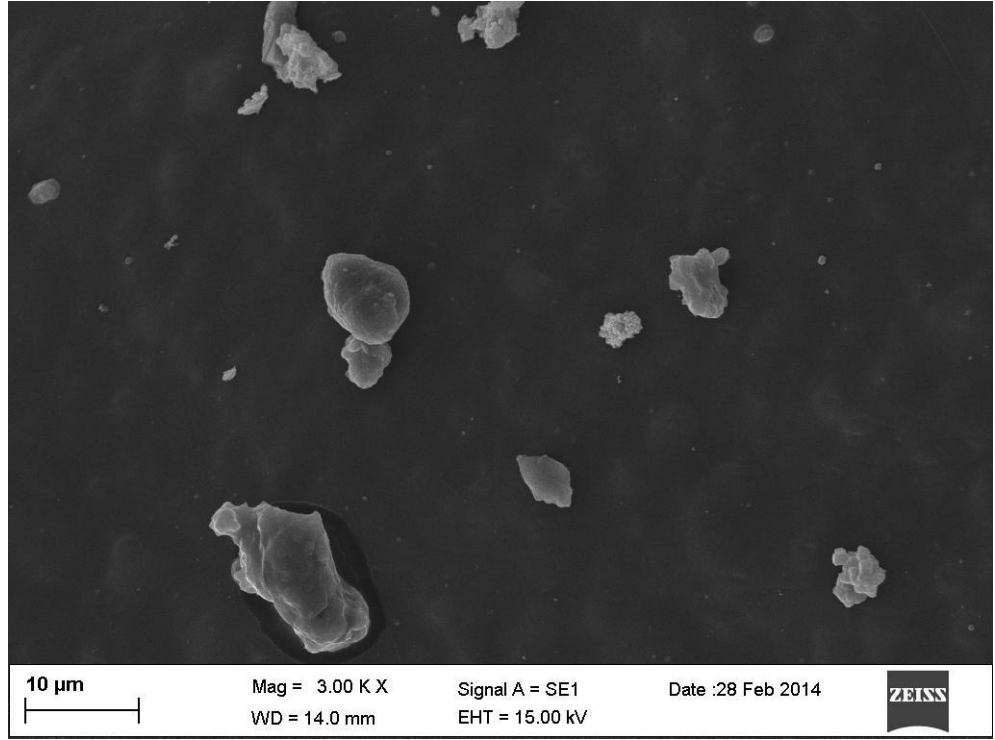
Şekil 4.33. MC30 sıvı asfaltının başka bir yerinden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.



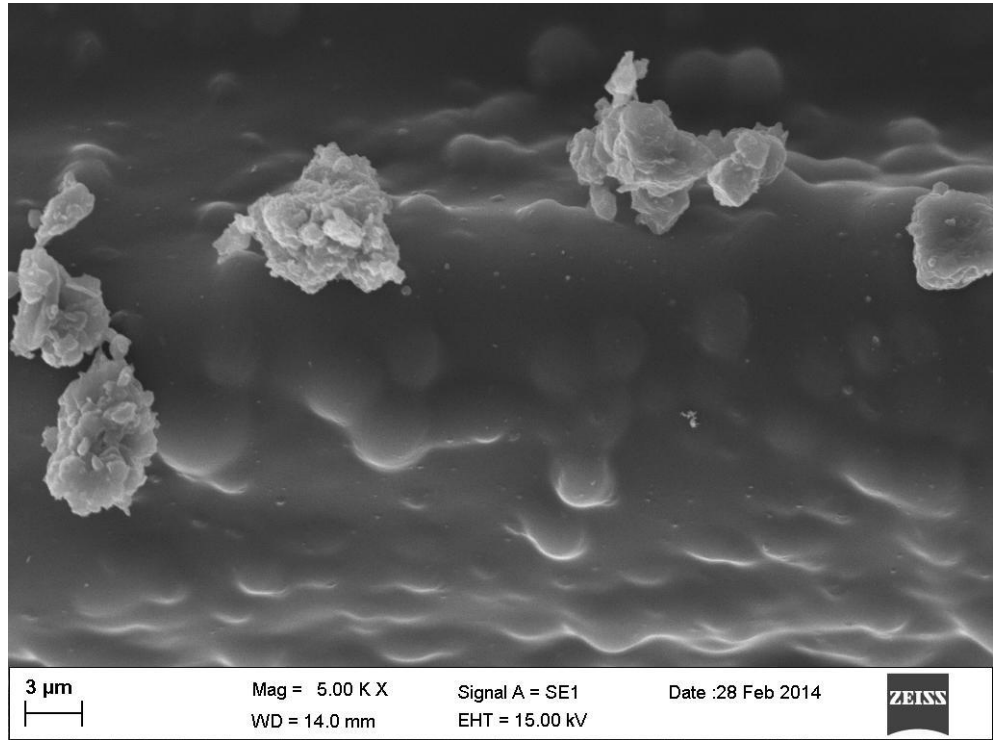
Şekil 4.34. MC30 sıvı asfaltının farklı bir yerinden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.



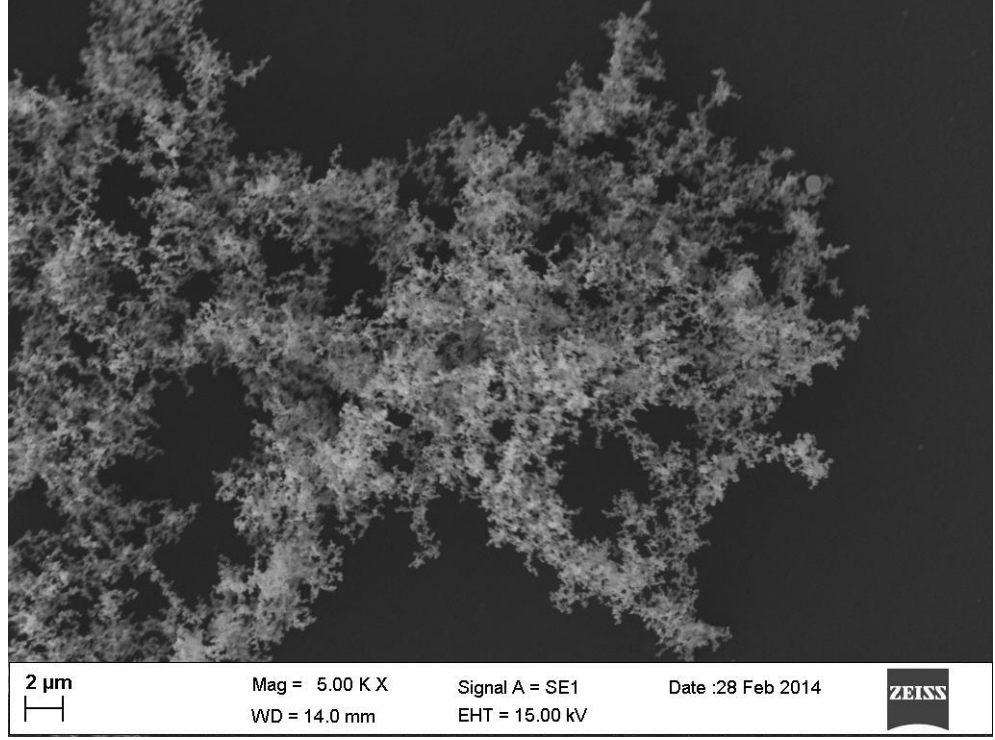
Şekil 4.35. MC800 sıvı asfaltının 3000 büyütmede alınan SEM resmi.



Şekil 4.36. MC800 sıvı asfaltının başka bir yerinden 3000 büyütmede alınan SEM resmi.



Şekil 4.37. MC800 sıvı asfaltının 5000 büyütmede alınan SEM resmi.

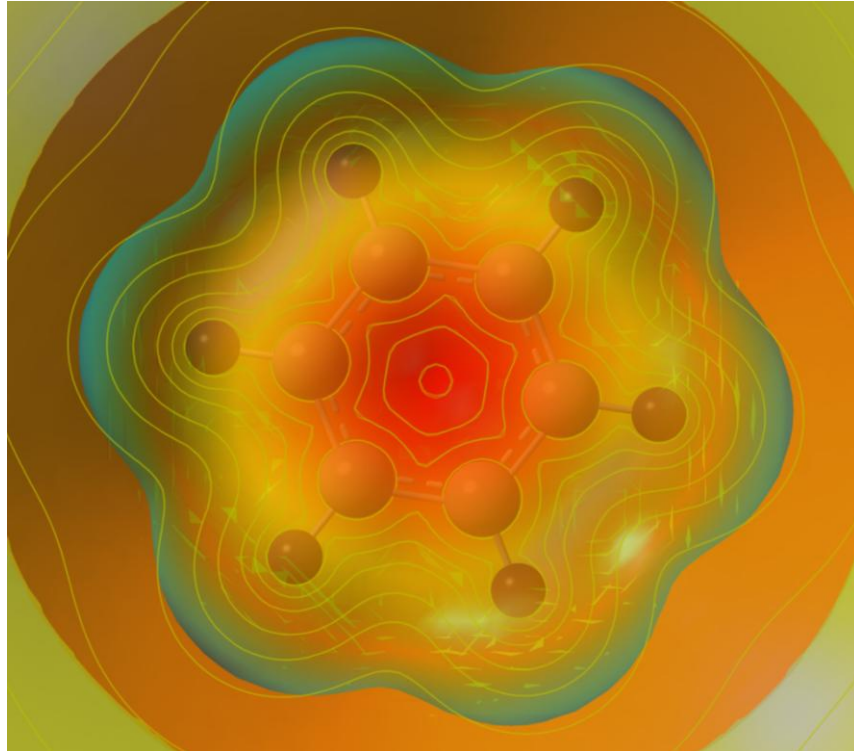


Şekil 4.38. MC800 sıvı asfaltının başka bir yerinden 5000 büyütmede alınan SEM resmi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. Dinamik Nükleer Polarizasyon Parametreleri

Bu çalışmada çözen olarak benzen molekülü kullanıldı. Benzendeki hiçbir karbon atomu diğer karbon atomlarından daha negatif yüklü değildir. Bu anlamda, benzen apolar bir moleküldür, yani net dipol momenti yoktur. Bununla birlikte benzendeki elektronlar, molekülün her tarafına eşit bir şekilde dağılmazlar. Hidrojen atomlarından azıcık daha elektronegatif olan karbon atomları, elektronları kendilerine doğru çekerler (D.A. Dougherty, 1996). Bunun sonucu olarak benzende oluşan elektrostatik potansiyel yüzey Şekil 5.1’de verildiği gibidir. Molekülün merkezindeki kırmızı bölge daha yüksek negatif yükü gösterirken, hidrojenlere yakın yerleşmiş sarı renk ise daha büyük pozitif yükü ve daha düşük elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. Şekil 5.1’de görülen toplam elektron yoğunluk dağılımı Gausview görselleştirme programına sahip Gaussian 09 paket programı ile hesaplandı. Hesaplama, ‘Ground State’ metodu, Hartree-Fock yaklaşımı ve 6-31(+) temel seti kullanılarak gerçekleştirildi



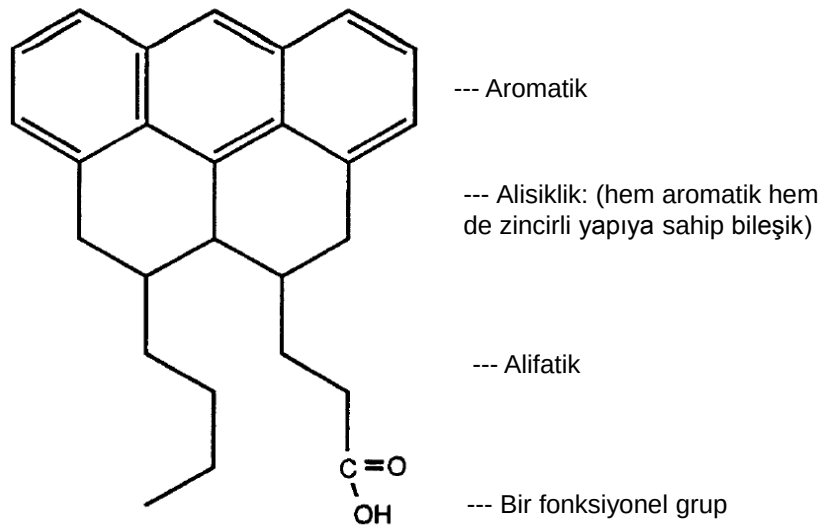
Şekil 5.1. Benzenin elektrostatik potansiyel resmi. Kırmızı daha negatif yükü, sarı ise daha pozitif yükü temsil etmektedir.

Bu çalışmada serbest radikal olarak İran kaynaklı

- ✓ Ham petrol
- ✓ MC 30 Asfalt
- ✓ MC800 Asfalt (ÜST, ORTA, DİP)

petrol ürünleri kullanılmıştır.

P.W. Jennings ve ark (1993) yaptığı sıvı hal NMR çalışmalarında, aromatik kısım, alifatik kısım (hem alisiklik hem de zincir tipi yapıları içerir) ve birkaç fonksiyonel grup olmak üzere asfaltın üç farklı karakteristiğe sahip olduğunu buldular (Şekil 5.2). Bu karakteristikler çok önemlidir, çünkü asfaltın davranışına katkıda bulunan moleküller arası etkileşmelerin farklı türlerinden sorumludurlar. Örneğin, düzlemsel aromatik sistemler birbirlerine yapışırlar. Bu, molekülleri bir arada tutabilen π - π etkileşmeleri olarak bilinir. Bizim çalışmalarımızda benzen molekülleri ve asfalt molekülleri arasındaki bu birliktelikler skaler etkileşmelere katkıda bulunurlar.



Şekil 5.2. Sıvı asfaltın temsili bir yapısı (P.W. Jennings ve ark (1993)).

Moleküler etkileşmelerin diğer bir türü alifatik zincirler arasında ortaya çıkar. Bu van der Waals etkileşmeleri daha uzun zincirli yapılar arasında daha güçlü olur.

Asfalt aynı zamanda, bazı fonksiyonel gruplarında oksijen, nitrojen ve sülfür gibi heteroatomların düşük konsantrasyonlarını içerir.

Etkileşmenin dipolar veya skaler olduğuna karar vermek için, DNP parametrelerinden ρ 'ya veya K 'ya bakılabilir. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , serbest radikallerde bulunan çiftlenmemiş elektron spinleri ile çözücünün çekirdek spinlerinin çiftlenmesinin şiddeti için bir ölçüdür. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ , beyaz spektrum yaklaşımında, saf dipolar etkileşme için, $\rho = 0,5$ elde edilir. Saf skaler çiftlenme sınır halinde ise $\rho = -1$ bulunur. Elde edilen ρ değerlerinin sınır değerleri olan 0,5 ile -1 arasında çıkması, moleküller arası çiftlenmenin hem dipolar hem de skaler olduğunu; ρ 'nun pozitif olması dipolar etkileşmelerin skaler etkileşmelere baskın olduğunu göstermektedir.

$K = 0$ saf dipolar etkileşmeye karşılık gelmektedir. K değeri arttıkça dipolar etkileşmenin baskınlığında azalma görülür. Bu çalışmada, K değeri en büyük olan ham petrol/benzen örneği için skaler etkileşmelerin payının diğer örneklerle göre daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.

MC800 asfaltı rezervuarın üst, orta ve dip kısımlarından alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre rezervuarın alt kısmında çiftlenmemiş elektrona sahip asfaltten moleküllerinin nispeten daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.

Çiftlenmemiş elektron içeren ham petrol, MC30 asfalt ve MC800 asfalt örneklerinden benzen çözügen ortamı içerisinde en iyi dağılan MC800 asfalt olmuştur, çünkü en büyük NMR sinyal büyümelerini MC800 asfaltının verdiğini görüyoruz (Çizelge 4.21). Daha büyük sinyal büyümeleri, daha büyük çekirdek-elektron etkileşme parametresi ρ anlamına gelmektedir (Çizelge 4.21). Böylece molekül hareketleri ile ρ etkileşme sabiti arasındaki ilişki ortaya çıkarılmıştır: MC800>MC30>ham petrol.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan dokuz farklı örnek için durulma hızları, alçak ve yüksek frekans geçiş olasılıkları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Durulma hızı T_1^{-1} alçak frekans geçiş olasılığı $2w_1'$ 'ne eşittir. Çünkü zayıf alan frekans bölgesinde w_0 ve w_2 yüksek frekans geçişlerinden ancak çok küçük bir katkı gelmektedir. Benzen çözügen ortamında alçak frekans durulma bileşeni $2w_1'/c$ 'nin $s^{-1}kg^{-1}m^3$ birimlerinde, seçilen radikaller için 7,1:1 oranında değiştiği gözlenmiştir (Çizelge 5.1). Öte yandan yüksek

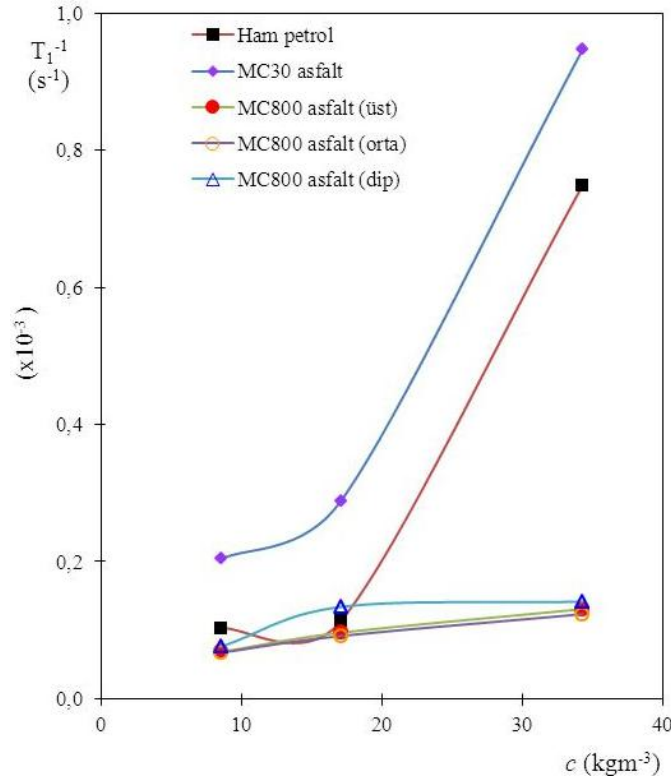
frekans durulma bileşeni $(w_2 - w_0)/c$ yine aynı birimlerde yaklaşık olarak 6,2:1 oranında değişmektedir.

Çizelge 5.1. Örnekler için durulma hızları, alçak ve yüksek frekans geçiş olasılıkları.

No	Çözelti	c (kg/m ⁻³)	T_{10}^{-1} (s ⁻¹)	T_1^{-1} (s ⁻¹)	$2w_1'/c$ (10 ⁻³ s ⁻¹ kg ⁻¹ m ³)	$(w_2 - w_0)/c$ (10 ⁻³ s ⁻¹ kg ⁻¹ m ³)
1	MC30 Asfalt/Benzen	8,6		0,204	18,516	0,438
		17,1	0,045	0,289	14,262	0,337
		34,3		0,947	26,312	0,622
2	Ham Petrol /Benzen	8,6		0,103	6,739	0,069
		17,1	0,045	0,114	4,020	0,041
		34,3		0,749	20,530	0,209
3	MC800 Asfalt (Üst)/Benzen	8,6		0,069	2,733	0,084
		17,1	0,045	0,096	3,007	0,092
		34,3		0,131	2,505	0,077
4	MC800 Asfalt (Orta)/Benzen	8,6		0,068	2,628	0,085
		17,1	0,045	0,092	2,725	0,088
		34,3		0,124	2,290	0,074
5	MC800 Asfalt (Dip)/Benzen	8,6		0,076	3,656	0,123
		17,1	0,045	0,134	5,210	0,175
		34,3		0,142	2,820	0,095

Şekil 5.3 toplam çekirdek durulma hızının, T_1^{-1} , ham petrol, MC30 ve MC800 sıvı asfalt konsantrasyonuna göre değişimini göstermektedir. MC800 sıvı asfalt/benzen çözeltilerinin tamamı, diğer çözeltilerle karşılaştırıldıklarında hemen hemen lineer bir

davranış göstermektedirler. Ham petrol/benzen ve MC30 sıvı asfalt/benzen çözeltileri ise artan konsantrasyonla birlikte çok hızlı bir değişim sergilemektedirler (Şekil 5.3).

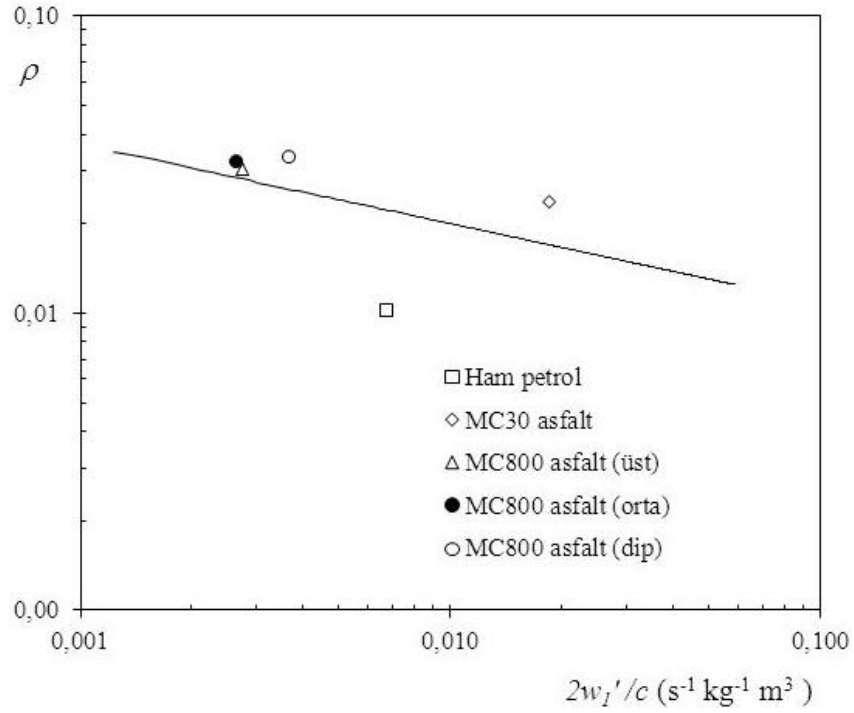


Şekil 5.3. Oda sıcaklığında, toplam çekirdek durulma hızının, ham petrol ya da sıvı asfalt konsantrasyonuna göre değişimi.

Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ ile alçak frekans durulma bileşeni $2w_1'/c$ arasında $s^{-1}kg^{-1}m^3$ birimlerinde

$$\rho = 5.8 \cdot 10^{-3} (2w_1'/c)^{-0.27} \quad (5.1)$$

üstel bağıntısı elde edildi. Şekil 5.4 çekirdek–elektron etkileşme parametresi ρ 'nın alçak–frekans durulma bileşeni $2w_1'/c$ ile değişimini vermektedir. Denklem 5.1 ile verilen fit fonksiyonu da Şekil 5.4'te görülebilir.



Şekil 5.4. Çekirdek-elektron çiftlenme parametresi ρ 'nın alçak frekans durulma bileşeni $2w_I'/c$ 'ye göre değişimi.

5.2. FTIR Spektrumu

FTIR deseni (Şekil 4.15) piklerin üç ayrı spektrum bölgesinde gözlemlendiğini ortaya koymuştur: 2800–3000 cm^{-1} , 1200–1600 cm^{-1} ve 750–850 cm^{-1} . Ham petrol, MC30 sıvı asfalt ve MC800 sıvı asfalt numunelerine ait FTIR desenlerinin örtüştüğü görülmektedir (Şekil 4.15). 2946 ve 2846 cm^{-1} bantları CH_3 ve CH_2 alifatik gruplarına karşılık gelmektedir. 1597 cm^{-1} civarında gözlenen geniş ve düşük şiddetli pik C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1454 cm^{-1} 'deki pik oluşumunda CH_3 eğilme titreşim modlarının katkıları vardır ama başlıca katkı CH_2 eğilme modlarından gelmektedir. CH_3 eğilme titreşimleri, 1373 cm^{-1} 'deki keskin pikin kaynağıdır. 1030 cm^{-1} civarındaki pik sulfoxide grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca bu pik, ham petrol, MC30 sıvı asfalt ya da MC800 sıvı asfalt içindeki asfalten moleküllerinde bulunan ester bağlarına da atfedilebilir. 721 ve 856 cm^{-1} arasında gözlemlenen düşük şiddetli dört pik, aromatik düzlem dışı CH eğilme titreşimlerinden kaynaklanabilir (Wilt ve Welch, 1998). CH bağlarına komşu olan hidrojen atomlarının sayısı bu dört pikin gözlenmesine neden olur (Calemma ve ark., 1995).

KAYNAKLAR

- Abraham, A. 1961.** The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, London. 599 p.
- Akay, C., Yalçiner, A. 1995.** A New Weak Field Double Resonance NMR Spectrometer. *Z. Naturforschg.*, 50a: 177-185.
- Anonim, 2012.** Asphaltenes. <http://oilfieldwiki.com/wiki/Asphaltenes>-(Erişim tarihi: 19.12.2012)
- Apaydın, F. 1983.** NMR Görüntüleme: Tomografi. *Çağdaş Fizik Dergisi*, 15: 15-29.
- Apaydın, F. 1996.** Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Deney Düzenekleri, Ölçüm Düzenekleri. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, 600 s.
- Blink, E. J. 2004.** Basics MRI Physics. <http://mri-physics.net/textuk.html>-(Erişim Tarihi: 17. 12. 2012).
- Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., Montanari, L. 1995.** Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Energy & Fuels*, 9: 225-230.
- Cankurtaran, M., Çelik, H., Alper, T. 1985.** Bizmutta ultrasonik kuantum osilasyonları ve elektronların spin yarıma faktörü, T.F.D. 7.Ulusal Fizik Kongresi, 25-27 Eylül 1985, Yıldız Üniversitesi Fen Fakakültesi, İstanbul.
- Çimenoglu, M.A. 1994.** MC-30 Asfaltında Dinamik Nükleer Polarizasyonunun ESR Frekansına bağlı olarak incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.
- Çimenoglu, M. A. 1999.** Sıvı Asfaltların ve Bunlardan Elde Edilen Asfaltların Süspansiyonlarında Dinamik Nükleer Polarizasyon. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.
- Daaou, M., Bendedouch, D., Modarressi, A., Rogalski, M. 2012.** Properties of the Polar Fraction of Hassi-Messaoud Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 26: 5672.
- Hausser, K. H., Stehlik, D. 1968.** Dynamic Nuclear Polarization in Liquids. *Adv. Magn. Res.*, 3: 79-139.
- Horowitz, P., Hill, W. 1980.** The Art of Electronics. Cambridge University Press, New York, 1125.
- Ibrahim, H. H., Idem, R. O. 2004** Correlations of Characteristics of Saskatchewan Crude Oils/Asphaltenes with Their Asphaltenes Precipitation Behavior and Inhibition

Mechanisms: Differences between CO₂- and *n*-Heptane-Induced Asphaltene Precipitation. *Energy & Fuels*, 18: 1354-1369.

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

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

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

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

Krüger, G. J., Müller-Warmuth, W., Steenwinkel, R. 1966. Molecular Motion in Liquids and Solutions. II. Dynamic Nuclear Polarization and Nuclear Magnetic Relaxation in Free Radical Solutions of Toluene. *Z. Naturforschg.*, 21a(8):1224-1229.

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

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

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

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

Müller-Warmuth, W., Öztekin, E., Vilhjalmsson, R., Yalçiner, A. 1970. Dynamic Nuclear Polarization, Molecular Motion and Solvent Effects in Several Organic Solutions as Studied by Proton-Electron Double Resonance. *Z. Naturforschg.*, A20 (11): 1688-1695.

Müller-Warmuth, W., Yalçiner, A. 1970. Zwischenmolekulare Spindichteübertragung in Lösungen freier Radikale in Fluorbenzolen, Ber. Bunsen-Gesellschaft, 69. Hauptversam., Kurzvortr. 946.

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

Müller-Warmuth, W., Meisegresch, K. 1983. Molecular Motions and Interactions as studied by Dynamic Nuclear Polarization (DNP) in Free Radical Solutions. *Advances In Magnetic Resonance* 11: 1-45.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Fevkani YILDIZ
Doğum Yeri ve Tarihi	: Korkuyu Köyü – 20/06/1981
Yabancı Dili	: İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	: Isparta Anadolu İmam Hatip Lisesi - 1999
Lisans	: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü - 2004
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl	: BURULAŞ 2008
İletişim (e-posta)	: fevkaniy@gmail.com
Yayınları*	: