

55328

**ZAYIF ALAN ÇİFT REZONANS SPEKTROMETRESİNİN
GÜNCELLEŞTİRİLMESİ VE BAZI SERBEST
KÖKÇE ÇÖZELTİLERİNİN BU SPEKTROMETRE
İLE İNCELENMESİ**

**RENEWAL OF SOME PARTS OF WEAK FIELD DOUBLE
RESONANCE SPECTROMETER AND
INVESTIGATION OF SOME FREE RADICAL
SOLUTIONS BY THE USE OF THIS SPECTROMETER**

A. Oral SALMAN

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Fizik Anabilim Dalı için öngördüğü
YÜKSEK MÜHENDİSLİK TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

**F.E. YÜKSEK MÜHENDİSLİK
DOKÜMANI**

1996



**Tüm yaşamı boyunca desteğini ve
sevgisini hiç esirgemeyen
BABAMA**

Fen Bilimleri Enstitü Müdürlüğüne

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİMDALI'nda YÜKSEK MÜHENDİSLİK TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :
Doç. Dr. M. Maral Sünnetçioğlu

Üye :
Prof. Dr. Gökçe Bingöl

Üye :
Prof. Dr. Erol Öztekın

ONAY

Bu tez// 19.... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

30/09/1996
.....

Prof. Dr. Gültekin GÜNAY

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖZET

Bu çalışmada 1.53 mT'da çalışan zayıf alan çift rezonans spektrometresinin kullanımı ile 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Amino-TEMPO ve DPPH serbest kökçelerinin su, benzen, THF, fosfat tampondaki çözeltilerinde uyarıcı alanın manyetik alana dik olduğu (π) ve manyetik alana paralel olduğu (σ) rezonans geçişleri kuramsal ve deneysel olarak incelenmiştir. σ geçişlerinin deneysel olarak gözlenebilmesi yeni bir örnek başlığı tasarımı gerektirmiş ve bu tasarım gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneyler 1.53 mT alan bölgesinde π geçişlerinin yanısıra σ geçişlerinin de gözlemlendiğini göstermiş, elde edilen sonuçların kuramsal beklentilerle uygunluğu tartışılmıştır.

ABSTRACT

In this study, the investigation of the 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Amino-TEMPO and DPPH free radicals dissolved in water, benzene and phosphate buffer were performed using a double resonance spectrometer working at 1.53 mT. Both π -transitions and σ -transitions were investigated in which the rf field is perpendicular and parallel to static field respectively. In order to perform the experiments related to σ -transitions a new probe head was designed.

The results of the experiments indicated that at 1.53 mT field region in addition to π -transitions, the observation of σ -transitions was possible. The consistence of the results with the theoretical expectations was discussed.



TEŞEKKÜR

Tüm tez çalışmam boyunca bana büyük bir sabır ve ilgiyle yaklaşan tez yöneticim Sayın Doç. Dr. Maral Sünnetçioğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Zayıf alan spektrometresinin çalışma ilkelerini anlamamda yardımcı olan Sayın Prof.Dr. Rıza Sungur ve Nuray Horasan'a, cam işlerindeki yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Erol Öztekin'e, elektromanyetik hesaplamalardaki yardımları ve değerli fikirlerinden dolayı Mehmet Küçükoğlu'na ve Cengiz Birlikseven'e, gösterdiği anlayıştan dolayı ailem ve sevgili eşim Arzu Salman'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazımında yardımcı olan Serpil Eraslan ve Nurcan Akduran'a, örnek başlığı yapımında teknik yardımlarından ötürü, mekanik ve elektronik atölye çalışanlarına, desteklerini hiç esirgemeyen tüm manyetik rezonans araştırma laboratuvarı görevlilerine ve daha adını sayamadığım bu çalışmanın oluşumunda emeği geçen herkese teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
 1. GİRİŞ.....	 1
 2. KURAM.....	 2
2.1. Manyetik Rezonans Kuramı.....	2
2.2. Spin Sisteminde Durulma Olayı.....	5
2.3. Çift Rezonans	6
2.3.1. Dinamik Çekirdek Kutuplanması.....	7
2.4. ESR σ ve π Geçişleri	9
2.5. Çeşitli Spin Sistemlerinin Kuramsal İncelenmesi	11
2.5.1. $S = 1/2$ $I = 1/2$ Sistemi.....	13
2.5.2. $S = 1/2$ $I = 1$ Sistemi.....	19
2.5.3. $S = 1/2$ $I_1 = I_2 = 1$ Sistemi	26
 3. ÖRNEK BAŞLIĞI TASARIMI	 29
3.1. Bobin Tasarımında Gerekli Kuramsal Bilgiler	30
3.1.1. Sinyal/gürültü Oranı.....	30
3.1.2. AC Direnç.....	32
3.1.2.1 Kabuk (Skin) Etkisi.....	32
3.1.2.2. Yakınlık (Proximity) Etkisi	34
3.1.2.3. Örnekten Kaynaklanan Kayıplar.....	34
3.1.3. Q Kalite Çarpanı.....	34

3.1.4. Alan Birbiçimliliği	35
3.2. Bobinler	35
3.2.1. NMR Bobinleri	35
3.2.2. ESR Bobinleri	37
3.2.3. Çift Rezonans Deneyi	41
4. DENEY	44
4.1. Kullanılan Örnekler ve Hazırlama Yöntemi.....	44
4.2. Kullanılan Spektrometre	49
4.3. ESR Spektrumlarının Elde Edilmesi	51
5. DENEYSEL VERİLER	53
5.1. Tasarlanan Örnek Başlığı Ölçümleri.....	53
5.2. ESR Spektrumları	57
5.3. ESR Spektrumlarının Benzeştirilmesi	67
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	68
6.1. Bobin tasarımı	68
6.2. ESR Spektrumları	72
KAYNAKLAR DİZİNİ	79
EKLER	
EK1. Dikdörtgen Helmholtz Bobininin Oluşturduğu Alan ve İndüktans	82
EK2. Kare Kesitli Solenoidin Oluşturduğu Alan ve İndüktans	86
EK3. Semer Şekli Bobinin Oluşturduğu Alan ve İndüktans	88
EK4. Kullanılan Bobinlerin Tel Uzunluğu Eşitlikleri	93
EK5. Kullanılan Bilgisayar Programlarından Bazıları	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 I=1/2 olan bir çekirdeğin enerji düzeyleri	3
2.2 S=1/2 olan bir elektronun enerji düzeyleri	4
2.3 B ₀ manyetik alanında elektron spin enerji düzeyleri	5
2.4 İki spin sisteminin enerji düzeyleri	8
2.5 a) π - geçişi koşulu ($\Delta m_F = \pm 1$), b) σ - geçişi koşulu ($\Delta m_F = 0$), c) π ve σ geçişleri koşulu ($\Delta m_F = 0, \pm 1$)	10
2.6 S = 1/2 I = 1/2 sisteminin enerji çizimi. — π -geçişleri, --- σ -geçişleri	15
2.7 S = 1/2 I = 1/2 sisteminde geçiş frekanslarının manyetik alana bağlılığı. — π -geçişleri, --- σ -geçişleri içindir. Geçiş frekansları $\nu_{ij} = (E_i - E_j)/h$ 'dır.	16
2.8 S = 1/2 I = 1/2 sisteminde geçiş olasılıklarının manyetik alana bağlılığı. — π geçişleri için, --- σ geçişleri için olasılıklar	17
2.9 S = 1/2 I = 1/2 sisteminde, a) π -geçişleri için, b) σ -geçişleri için kuramsal ESR spektrumu	18
2.10 S = 1/2 I = 1 sisteminin enerji çizimi. — π -geçişleri, --- σ -geçişleri	22
2.11 S = 1/2 I = 1 sisteminde geçiş frekanslarının manyetik alana bağlılığı. — π -geçişleri, --- σ -geçişleri. Geçiş frekansları $\nu_{ij} = (E_i - E_j)/h$ 'dır.	22
2.12 S = 1/2 I = 1 sisteminde geçiş olasılıklarının manyetik alana bağlılığı. — π geçişleri için, --- σ geçişleri için olasılıklar.	24
2.13 S = 1/2 I = 1 sisteminde, a) π -geçişleri için, b) σ -geçişleri için kuramsal ESR spektrumu	25
2.14 S = 1/2 I ₁ = I ₂ = 1 sisteminin enerji düzeyleri.	27
2.15 S = 1/2 I ₁ = I ₂ = 1 sistemi için σ - geçiş olasılıklarını manyetik alana bağlılığı	27

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam Ediyor)

Şekil	Sayfa
2.16	S = 1/2 $I_1 = I_2 = 1$ sisteminde, a) π geçişleri , b) σ geçişleri için kuramsal ESR spektrumu 28
3.1	İlk tasarlanan örnek başlığının kesit görüntüsü 29
3.2	Bir telde a) DC akım b) AC akımın aktığı bölgeler32
3.3	Üç bobin çeşiti için manyetik alanın birbiriçimli olduğu etkin alanlar 38
3.4	Olası çift rezonans örnek başlıklarını kesit görünüşleri. Dış alan B_0 x-y düzleminde bulunmaktadır. NMR bobini solenoid olmak üzere, ESR bobinleri; a) Helmholtz, b) semer şekilli bobin, c) dikdörtgen Helmholtz bobinlerinden oluşmaktadır. 43
4.1	Kullanılan örnek tüpü boyutları 44
4.2	Vakumlama sistemi 48
4.3	Zayıf alan çift rezonans spektrometresi..... 50
5.1	1mM 4-Amino TEMPO sulu çözeltisi için ESR spektrumları58
5.2	1mM 4-Amino TEMPO sulu çözeltisi için birleşmiş, a) π ve σ çizgileri b) π çizgileri, c) σ çizgileri 59
5.3	1mM 4-Hydroxy TEMPO sulu çözeltisi için ESR spektrumları 60
5.4	1mM 4-Hydroxy TEMPO sulu çözeltisi için a) π geçişi koşulunda , b) σ geçişi koşulunda ESR spektrumları 61
5.5	1mM 4-Hydroxy TEMPO fosfat tamponlu çözeltisi için ESR spektrumları 62

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam Ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.6	1mM 4-Hydroxy TEMPO fosfat tamponlu çözeltisi için, a) π geçişi koşulunda, b) σ geçişi koşulunda ESR spektrumları 63
5.7	1mM 4-Amino TEMPO THF'li çözeltisi için ESR spektrumları 64
5.8	1mM 4-Amino TEMPO THF'li çözeltisinin, a) π geçişi koşulunda, b) σ koşulunda ESR spektrumları 65
5.9	1mM DPPH benzenli çözeltisinin ESR spektrumları 66
5.10	1mM DPPH benzenli çözeltisinin birleşmiş ESR spektrumları 66
6.1	Tasarlanan NMR bobinleri için kuramsal değerlerin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması, a) $\eta^{1/2}$, b) $V_0 B_2 / R_b^{1/2}$ ve c) ϵ / N oranları 69
6.2	Tasarlanan ESR bobinleri için kuramsal a) B_1 / R_b ve deneysel b) indüklenen voltaj değerlerinin karşılaştırılması. 70
6.3	Tasarlanan iki örnek başlığının deneysel olarak karşılaştırılması a) yükseltme çarpanları, b) alan birbçimliliği..... 71
6.4	Yükseltme çarpanları ve rezonans frekanslarının çözücüye bağlı değişimi, a) 1mM 4-Amino-TEMPO/su ve THF, b) 4-Hydroxy-TEMPO/su ve fosfat tampon..... 74
6.5	1mM DPPH/ Benzen çözeltisinin π , σ ve σ çizgilerinden π çizgilerinin etkisinin çıkarıldığı σ -0.07 π spektrumları. 77

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 S = 1/2 I = 1/2 sisteminin Hamiltoniyen matrisi.....	14
2.2 S = 1/2 I = 1/2 sisteminin enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları	14
2.3 S = 1/2 I = 1/2 sisteminin geçiş olasılıkları.....	16
2.4 S = 1/2 I = 1 sistemi için Hamiltoniyen matrisi	20
2.5 S = 1/2 I = 1 sisteminin enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları	21
2.6 S = 1/2 I = 1 sisteminin geçiş olasılıkları	23
3.1 Bazı iletkenlerin T = 295 K 'deki öz direnç katsayıları	33
3.2 NMR bobinlerinin fiziksel özellikleri	36
3.3 Kullanılan ESR bobinlerinin fiziksel özellikleri	40
4.1 Kullanılan serbest kökçeler	46
4.2 Kullanılan çözücüler	47
5.1 Gerçekleştirilen NMR bobinleri için fiziksel özellikler ve deneysel ε/N oranı	54
5.2 ESR bobininin fiziksel boyutları ve deneysel sonuçları	55
5.3 Çift rezonans deneyi ölçüm sonuçları	56
6.1 ¹⁴ N-e içeren örneklerin farklı çözücülerdeki kuramsal ve deneysel rezonans frekansları	73
6.2. Başat rezonans çizgilerinin deneysel ve kuramsal rezonans frekansları, a) π çizgileri, b)σ çizgileri için.	76

1. GİRİŞ

Son yıllarda alçak manyetik alanlarda DNP çalışmaları biyolojik yapıların incelenmesi nedeniyle yeniden güncelleşmiştir (Lurie et al., 1991 (a,b); Grucker,1990). Bu çalışmalarda kullanılan manyetik alanlar 6-10 mT aralığında değişmekte ve incelemelerde genelde biyolojik örneklerin düşük rf alanları kullanımı ile görüntülenmesi ve dokulardaki oksijen içeriğinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Çalışmalarda sinyal yükseltmesini sağlamak amacı ile nitroksit serbest kökçeleri kullanıldığından bu kökçelere ilişkin DNP bilgisi de önem kazanmıştır (Lurie et al., 1992; Grucker et al., 1995). DNP deneylerinde ESR geçişlerinin doyuma götürülmesi gerektiğinden bu doyumun kolayca sağlanabileceği geçişler araştırılmış Guiberteau tarafından σ geçişlerinin bu koşulu sağlayabileceği düşüncesi ile 6.8 mT alan bölgesinde σ geçişleri kaydedilmiş yine aynı çalışmada kuramsal olarak 1.7 mT civarında bu geçişlerin geçiş olasılıklarının yüksek olduğundan ve kolayca doyuma götürüleceğinden söz edilmiştir (Guiberteau and Grucker,1993; Gillies et al.,1994). Yaptığımız kaynak araştırmalarında 1.53 mT ya da yakın alan bölgelerinde σ geçişlerine ilişkin kuramsal çalışmalar (Nafe and Nelson,1948;Lloyd and Pake, 1954; M.Warmuth, 1960) olmakla birlikte deneysel bir sonuca rastlanmamıştır. Bu nedenle bu eksikliği gidermek üzere serbest kökçelerde π , σ geçişleri kuramsal ve deneysel olarak incelenmiştir.

Çalışmanın 2. kesiminde manyetik rezonans ve DNP'nin temel kavramları, ESR σ ve π geçişleri ve çeşitli spin sistemlerinin kuramsal olarak incelenmesi yapılmakta, 3. kesimde ise tasarlanan örnek başlığının kuramsal incelenmesi yer almaktadır. 4. kesimde kullanılan örnekler ve hazırlama yöntemi ile spektrometrenin çalışma ilkeleri anlatılmaktadır. 5. kesimde örnek başlığı ile ilgili ölçümlerin yanında ESR spektrumları da verilmekte, 6. kesimde ise bu verilerin değerlendirilmesi ve tartışmalar yer almaktadır.

Bu çalışma TÜBİTAK'ın *TBAG 1378 nolu projesi* ile desteklenmektedir.

2. KURAM

2.1. Manyetik Rezonans Kuramı

Manyetik rezonans spektroskopisi, günümüzde fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerde olduğu kadar biyofizik, fizikokimya gibi disiplinlerarası bilimlerde, uygulamalı bilimler ve mühendislik alanlarında, geniş ölçüde yararlanılan bir spektroskopi dalıdır.

Genel olarak manyetik rezonans spektroskopisi, net manyetik momenti olan ve durgun bir manyetik alan içerisinde bulunan atom veya moleküllerin, uygulanan elektromanyetik dalgadan enerji soğurması olayına dayanır.

Manyetik rezonans, incelenen sistemin manyetik momenti çiftlenimsiz elektronlardan kaynaklanıyorsa *Elektron Spin Rezonansı (ESR)*, atomun çekirdeklerinden kaynaklanıyorsa *Çekirdek Manyetik Rezonansı (NMR)* adını alır. ESR ve NMR'ın her ikisinin de dayandığı ilkeler aynıdır. Aralarındaki ayırım manyetik etkileşmelerin işaret ve büyüklüklerinin ve deneysel tekniklerinin farklılığından kaynaklanır (Carrington and McLachlan, 1967).

Bir NMR deneyinde, manyetik momenti sıfırdan farklı olan bir çekirdeğe durgun manyetik alan uygulanırsa, alan ile çekirdeğin manyetik momenti μ_N arasında bir etkileşim doğar. Bu etkileşime ilişkin Hamiltoniyen,

$$H = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B}_0 \quad (2.1)$$

dir. Burada çekirdek manyetik momenti,

$$\vec{\mu}_N = \gamma_N \hbar \vec{I} = g_N \beta_N \vec{I} \quad (2.2)$$

ile verilir. γ_N çekirdeğin jiromanyetik oranı, β_N çekirdek Bohr magnetonu, g_N çekirdek için spektroskopik yarıлма çarpanı, I ise çekirdek spin açısıl momentum vektörüdür.

Z yönünde uygulanan dış manyetik alanın etkisinde, çekirdek spini $I = 1/2$ olan bir çekirdeğin spin Hamiltoniyeni,

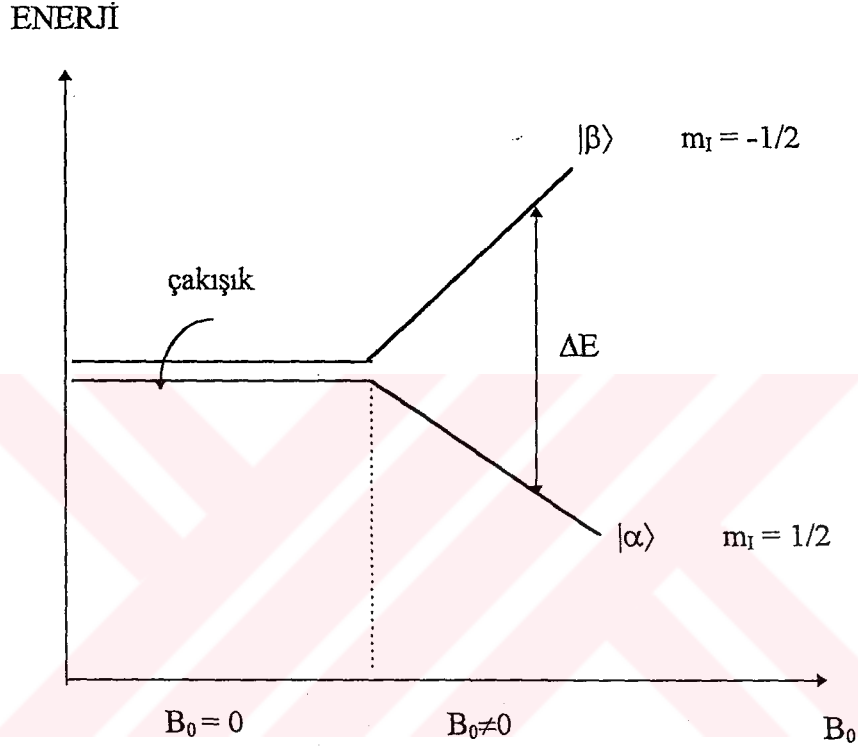
$$H = -\gamma_N \hbar B_0 I_Z = -g_N \beta_N B_0 I_Z \quad (2.3)$$

dir. Bu Hamiltoniyenin özdeğerleri ise $m_I = \pm 1/2$ olmak üzere,

$$E = \gamma_N \hbar B_0 m_I = g_N \beta_N B_0 m_I \quad (2.4)$$

ile verilir.

Böyle bir sistemin enerji düzeyleri şekil 2.1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi bir dış manyetik alanın varlığında çakışık olan enerji düzeyleri ayrılırlar.



Şekil 2.1. $I = 1/2$ olan bir çekirdeğin enerji düzeyleri

Burada $|\alpha\rangle$ düzeyi manyetik kuantum numarası $m_I = 1/2$ olan spinlerin bulunduğu enerji düzeyini, $|\beta\rangle$ ise $m_I = -1/2$ olan spinlerin bulunduğu enerji düzeyini temsil eder.

Bu iki enerji düzeyi arasındaki spin sayısı oranı,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Burada k Boltzman sabitidir.

$$h\nu = \Delta E = g_N \beta_N B_0 \quad (2.6)$$

enerjisine sahip uyarıcı bir manyetik alan uygulanırsa (rezonans koşulu) iki çekirdek

spin düzeyi arasında bir geçiş oluşturulur. Bu geçiş sonucu soğurma sinyali elde edilir. O halde rezonans koşulu açısal frekans ω cinsinden,

$$\omega = \gamma_N B_0 \quad (2.7)$$

dir. Bir ESR deneyinde ise çekirdek yerine elektronun manyetik momenti olan μ_e ile durgun manyetik alanın etkileşmesi söz konusudur. Elektron için manyetik moment,

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S} \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada g_e elektronun spektroskopik yarıma çarpanı, β_e Bohr magnetonu, S ise spin açısal momentum vektörüdür.

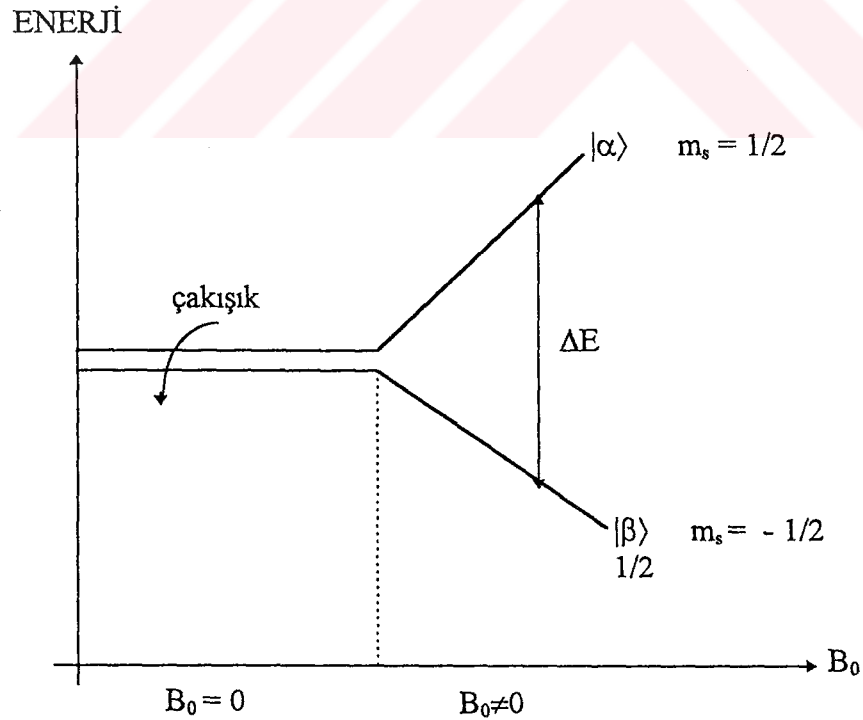
Z yönündeki bir dış manyetik alanın varlığında spin Hamiltoniyeni,

$$H = \vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_0 \quad (2.9)$$

dir. Bu Hamiltoniyenin enerji özdeğerleri için $m_s = \pm 1/2$ olmak üzere,

$$E = \gamma_e \hbar B_0 m_s = g_e \beta_e B_0 m_s \quad (2.10)$$

ifadesi elde edilir. Sistemin enerji düzeyleri şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2. $S = 1/2$ olan bir elektronun enerji düzeyleri

Benzer şekilde sistemin rezonans koşulu,

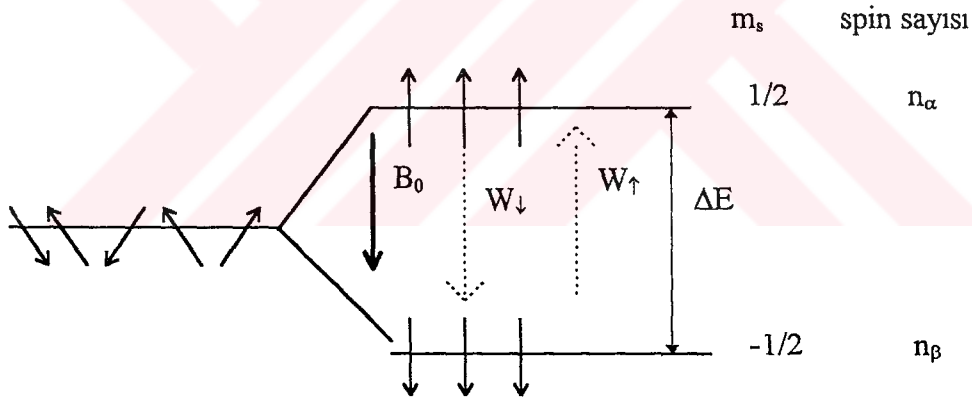
$$h\nu = \Delta E = g_e \beta_e B_0 \quad (2.11)$$

dir ve bu enerjiye sahip bir uyarıcı alanın varlığında geçiş olur. Oluşan bu geçiş sonucu soğurma sinyali elde edilir.

2.2 Spin Sisteminde Durulma Olayı

Rezonans koşulunda spin sisteminin uygulanan uyarıcı alandan enerji soğurmayı sürdürebilmesi için soğurulan enerjinin çevreye aktarılması zorunludur. Bu aktarım durulma süreçleri ile açıklanır. Burada model olarak spini 1/2 olan bir sistemin kullanımı ile bu süreçler üzerinde kısaca bilgi verilecektir.

$S = 1/2$ sisteminde n_α üst enerji düzeyinin, n_β da alt enerji düzeyinin spin sayıları olsun. $W_\uparrow$, spinlerin alt düzeyden üst düzeye, $W_\downarrow$ ise spinlerin üst düzeyden alt düzeye geçiş olasılıklarını belirtsin (şekil 2.3).



Şekil 2.3. B_0 manyetik alanında elektron spin enerji düzeyleri

Eğer sistem ısı dengedeysen spin sayılarının oranı eşitlik (2.5)'e göre Boltzman dağılımı ile verilir. Sisteme ΔE enerji farkına eşit enerjiye sahip olan uyarıcı elektromanyetik alan uygulandığından alt düzey ile üst düzey arasında bir spin sayısı farklılığı doğar. n iki enerji düzeyi arasındaki spin sayıları farkını gösterir ve zamanla değişimi ise,

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n)(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \quad (2.12)$$

biçimindedir.

$$T_1 = \frac{1}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow}} \quad (2.13)$$

tanımından hareketle,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_0}{T_1} \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilir. Zaman boyutunda olan T_1 , sistemin yeniden ısı dengeye gelmesinin bir ölçüsüdür ve *spin-örgü durulma zamanı* adını alır. Durulma yalnızca spinlerin enerjilerini örgüye aktarmaları ile değil aynı zamanda enerjilerini komşu spinlere aktarmaları ile de gerçekleşir. Bu etkileşmeyi tanımlayan durulma zamanı T_2 veya *spin-spin durulma zamanı*’dır.

Manyetik rezonansda en çok karşılaşılan çizgi biçimleri Gauss biçimi ve Lorentz biçimidir. Bazen çizgi, bu ikisinin belli oranlarda karışmış halinde olur. Gauss çizgi biçimi için yarı yükseklikteki yarı eğri genişliği Γ ’nın frekans cinsinden T_2 durulma zamanına bağımlılığı $\Gamma = \sqrt{\pi \ln 2} / (2\pi T_2)$ şeklindedir. Bu değer Lorentz biçimi içinse $\Gamma = 1 / (2\pi T_2)$ ’dir.

2.3 Çift Rezonans

Çift rezonans temel olarak örneğe iki farklı uyarıcı alanın aynı anda uygulanması tekniğidir ve uygulanan alanların şiddetlerine, frekanslarına ve uygulama biçiminin sürekli yada atmalı olmasına bağlı olarak farklı isimler alır. Günümüzde çift rezonansın kullanıldığı pek çok teknik vardır. NOE, NOESY, INEPT, ENDOR, ELDOR, SEDOR, NQDR, MASER bilinen çift rezonans tekniklerine örnek olarak sayılabilirler.

Bu çalışmada deneysel teknik Overhauser olayına dayanmaktadır.

Overhauser olayı,

a) Aynı tür çekirdekler arasında (örneğin ^1H - ^1H)

b) Farklı çekirdekler arasında (örneğin ^{13}C - ^1H)

c) Farklı spinler arasında (örneğin e-¹H) gerçekleşebilir.

Overhauser olayında, uygulanan rf alanı ile bir grup spin doyuma götürülür ve bu sırada diğer gruba ilişkin rezonans geçişinde, sinyal şiddetinin değişimi gözlenir. Bu değişim iki farklı spin grubunun birinin durulma sürecinin diğerini etkilemesi sonucu ortaya çıkar. İlgilenilen spin grupları aynı molekülde (¹³C-¹H gibi) ya da farklı moleküllerde (e-¹H gibi) yer alabilirler. Etkileşmenin çekirdeklerle elektron arasında olması durumunda çift rezonans tekniği, Dinamik Çekirdek Kutuplanması (DNP) veya Çekirdek Elektron Overhauser Olayı olarak isimlendirilirler. Bu çalışmada olduğu gibi çekirdeklerin protonlar olması durumunda ise teknik, Proton Elektron Çift Rezonans (PEDR) olarak adlandırılır. İzleyen kısımda DNP kuramına kısaca değinilecektir.

2.3.1 Dinamik Çekirdek Kutuplanması

Dinamik çekirdek kutuplanması, çapraz durulma süreçleriyle etkileşen çekirdek ve elektron spinlerinden oluşan herhangi bir sistemde beklenebilir. Çekirdek spinleri, özellikle kimyasal açıdan ilgilenilen diyamanyetik çözücüye, elektron spinleri ise genellikle çözünendeki serbest kökçe molekülüne aittir.

Çekirdek elektron çiftleri dikkate alınarak “iki spin modeli” üzerinde işlem yapılır. Bir $B_z = B_0$ manyetik alanında N tane elektron spini (spin kuantum sayısı S, jiromanyetik oranı γ_e) ve n çekirdek spini (I, γ_N) bulunsun. Böyle bir örneğin çekirdek rezonans spektrumu, elektron rezonansı da aynı anda uyarılınca, değişir. Bu sistemin spin Hamiltoniyeni şöyle verilir.

$$H = \gamma_e S_z B_0 - \gamma_N I_z B_0 + H_{SI}(t) + H_{II}(t) + H_{SS}(t) \quad (2.15)$$

Burada S_z ve I_z ve sırasıyla elektron ve çekirdek spini kuantum sayılarına karşılıktır. İlk iki terim zamandan bağımsız olup her iki spinin manyetik alandaki özdeğerlerini verir (Zeeman terimi). Son üç terim farklı ve aynı tipten spinler arasındaki zamana bağlı etkileşmelere karşılık gelen Hamiltoniyenler'dir. Son iki terim diğer terimlerin yanında çok küçük kaldıkları için yok sayılacaktır.

Eğer $I = S = 1/2$ olan spinler için şekil 4'de görüldüğü gibi dört enerji düzeyi bulunur.

Özketler için kullanılan $+$ ve $-$, aslında $\pm 1/2$ değerinin yalnızca ön işaretini göstermektedir.

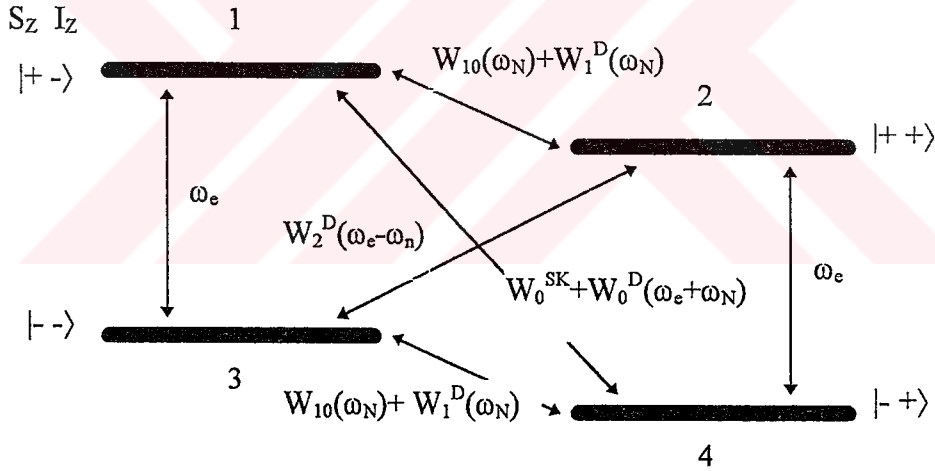
$H_{SI}(t)$ terimi zamana istatistiksel olarak bağlı olup, elektron spini tarafından indüklenmiş çekirdek durulmasını ve DNP olgusunu tanımlar. Bu terim klasik dipolar etkileşme terimi,

$$H_{SI}^D(t) = \gamma_I \gamma_S \left\{ \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right\} \quad (2.16)$$

ile skaler Fermi değme teriminden

$$H_{SI}^{SK}(t) = A \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2.17)$$

oluşur.



Şekil 2.4. İki spin sisteminin enerji düzeyleri

Şekil 2.4' de dipolar geçiş olasılıkları W_0^D , W_1^D , W_2^D ile, skaler geçiş olasılığı ise W_0^{SK} ile gösterilmiştir. DNP, elektron ve çekirdek spinlerinin birlikte işaret değiştirdikleri W_0 ve W_2 olasılıklarına ait geçişlerden kaynaklanır. NMR sinyalinin büyüklüğü P_Z , $(N_2 + N_4) - (N_1 + N_3)$ ile orantılıdır. Termal dengede $P_Z = P_0$ olur ve bu Boltzman çarpanı ile orantılıdır. ESR' yi ω_e frekansı ile doymun hale getirirsek $N_1 = N_3$ ve $N_2 = N_4$ olur. Bir an için W_2 ' nin etkisini önemsemeyiz $P_0 \propto \exp[-(\hbar\omega_N/kT)]$ ve

$P_z \propto \exp[-\hbar(\omega_e + \omega_N)/kT]$ olur ve gözlenen tüm çapraz geçişleri dikkate alarak yapılacak işlemler bize DNP' nin temel eşitliği olan $G(P)$ yükseltme çarpanını verir:

$$G(P) = \frac{P_z - P_0}{P_0} = -\rho f s \frac{|\gamma_e|}{\gamma_N} \quad (2.18)$$

P_0 ve P_z sırasıyla çekirdek ve yükseltilmiş çekirdek sinyallerini göstermektedir.

Burada *bağlaşım çarpanı* ρ ,

$$\rho = \frac{W_2^D - W_0^D - W_0^{SK}}{W_2^D + W_0^D + W_0^{SK} + 2 W_1^D} \quad (2.19)$$

ile verilir ve elektron çekirdek etkileşmesinin türü üzerine bilgi verir. *f kaçak çarpanı*,

$$f = \frac{W_0^D + W_0^{SK} + 2 W_1^D + W_2^D}{W_0^D + W_0^{SK} + 2 W_1^D + W_2^D + W_{10}} \quad (2.20)$$

ile verilir. Ve çekirdek spinlerinin elektron spinlerinden kaynaklanan durulmasının ne kadar etkin olduğunu gösterir. Değeri 0 (çekirdek-elektron etkileşiminden kaynaklanan durulma yok) ile 1 (tümüyle elektronlar üzerinden durulma var) arasında değişir. s doyum çarpanı olup deneylerde $s = 1$ olacak şekilde ESR geçişleri yüksek güçlerle doygun hale getirilmeye çalışılır.

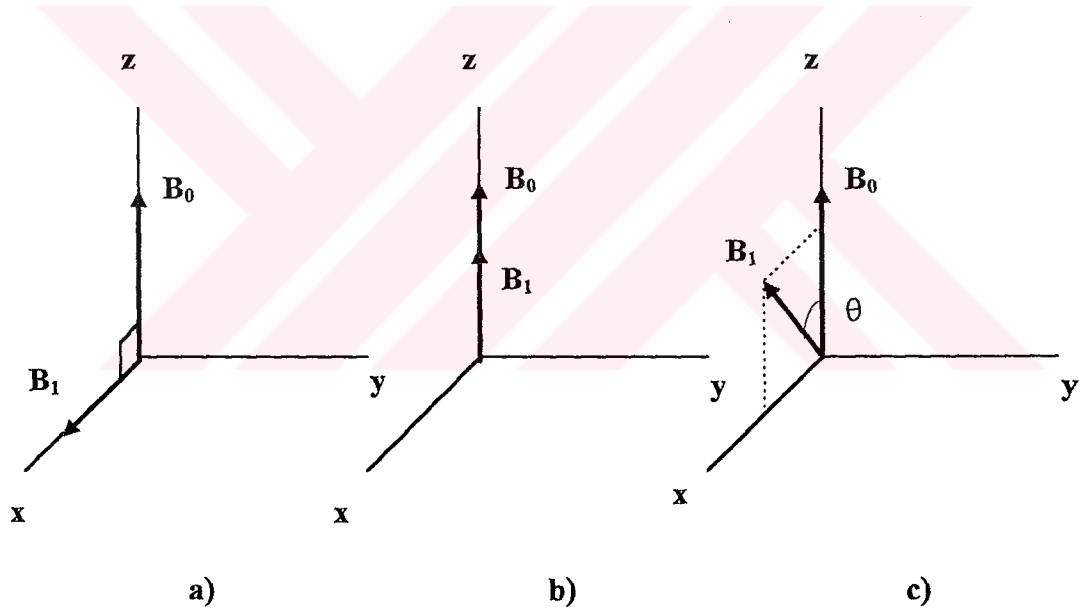
Bağlaşım çarpanı ρ , saf *skaler* etkileşme halinde ($W_0^D = W_1^D = W_2^D = 0$) -1 sınır değerini, saf *dipolar* etkileşme halinde de ($W_0^{SK} = 0$) +0.5 sınır değerini alır. Ancak bu değer, alçak frekans, yüksek sıcaklık sınırı için, $W_0^D : W_1^D : W_2^D = 2 : 3 : 12$ olduğunda elde edilir. Buna göre yükseltme çarpanı $G(P)$, f kaçak çarpanının da 1 olduğu özel durum için $+|\gamma_e|/\gamma_N$ ile $-0.5|\gamma_e|/\gamma_N$ arasında değişir. Başka bir deyişle bağlaşım çarpanı ρ , çekirdek-elektron etkileşmeleri için oldukça duyarlı bir deneysel büyüklüktür (Müller-Warmuth and Meise-Gresch, 1983; Dwek et al., 1968).

2.4 ESR σ ve π Geçişleri

Daha önceki bölümlerde bir ESR deneyinde, örneğin B_0 durgun alanına konmasıyla çakışık olan enerji düzeylerinin birbirinden ayrıldığından ve bu enerji düzeyleri arasındaki fark kadar bir enerjiye sahip uyarıcı B_1 alanının da uygulanması durumunda bir soğurma spektrumunun gözlenebileceğinden söz edilmişti. Elde edilen spektrumlar

uyarıcı alan B_1 ile B_0 ' ın birbirlerine göre yönelimlerine bağlı olarak değişir. Eğer uyarıcı alan, B_0 alanına dik olarak uygulanırsa π - geçişlerine ($\Delta m_F = \pm 1$), paralel olarak uygulanırsa σ - geçişlerine ($\Delta m_F = 0$) karşılık gelen rezonanslar gözlenir. B_0 alanı ile uyarıcı alan B_1 arasındaki açının 0° ile 90° arasında herhangi bir açıda olması halinde ise her iki tip geçişe ilişkin çizgiler elde edilir. Tüm bu durumların sağlanabilmesi için alanların birbirlerine göre konumları şekil 2.5' de verilmiştir.

σ - geçişleri düşük alanlarda (< 20 mT) gözlenebilir (şekil 2.8. ve şekil 2.12.). Bunun sebebi, spin Hamiltoniyenindeki aşırı ince yapı teriminde bulunan S ve I 'nın, yüksek alanlarda kendi aralarındaki bağlaşımın büyük ölçüde bozulması ve her ikisinin de ayrı ayrı B_0 doğrultusunda kuantumlanmasıdır. Böylece $\vec{S} \cdot \vec{I}$ iç çarpımının $S_x I_x + S_y I_y$ bileşeni ancak düşük alanlarda etkin hale gelir.



Şekil 2.5. a) π - geçiş koşulu ($\Delta m_F = \pm 1$), b) σ - geçiş koşulu ($\Delta m_F = 0$), c) π ve σ geçişleri koşulu ($\Delta m_F = 0, \pm 1$)

Sistemin genel olarak düşünülen spin Hamiltoniyeni,

$$H = H_0 + H_1(t) \quad (2.21)$$

şeklindedir. Burada H_0 zamandan bağımsız enerji terimi, $H_1(t)$ de zamana bağlı enerji terimidir. $H_1(t)$ ise sisteme rf alanı uygulandığında bu alana karşı gelen ve,

$$H_I(t) = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_1(t) = 2g\beta_e S B_1 \cos\omega t \quad (2.22)$$

şeklinde yazılan bir enerji terimidir (Apaydın, 1991). Tedirginlik yaklaşımı $B_0 \gg B_1$ olmasını gerektirir. Eğer hem σ hem π geçişlerinin uyarıldığı bir durum söz konusuysa (şekil 2.5c) ESR geçiş olasılığı,

$$P_{i \rightarrow j} = C \left| \langle \psi_i | S_x + S_z | \psi_j \rangle \right|^2 \quad (2.23)$$

ile verilir. Burada ψ_i ve ψ_j sistemin özfonksiyonları S_x ve S_z spin işlemcileridir. C sabiti ise zaman⁻¹ boyutundadır ve tüm P_{ij} geçişlerinin toplamı 1 olacak şekilde hesaplanır. Ayrıca $P_{ij} = P_{ji}$ dir. Yalnızca uyarıcı alanın dış alana dik olduğu π geçişleri uyarılmak isteniyorsa (şekil 2.5a) S_x veya yalnızca Pertürbasyon alanının dış alana paralel olduğu σ geçişleri uyarılmak isteniyorsa (şekil 2.5b) S_z spin işlemcisi özfonksiyonlara uygulanır.

2.5 Çeşitli Spin Sistemlerinin Kuramsal İncenmesi

Kesim 2.3.1' de (2.15) eşitliği ile verilen spin Hamiltoniyeninin tamamının zamandan bağımsız kısmı ele alınırsa,

$$H = \gamma_e S_z B_0 - \gamma_N I_z B_0 + H_{SI}^{SK} + H_{SI}^D \quad (2.24)$$

bağıntısı elde edilir. Düşük viskozluğa sahip çözücülerde çözünen kökçeler söz konusu olduğunda özellikle çözücü moleküllerin hızlı dönme hareketi yapmaları sonucu Hamiltoniyendeki yönser terim olan dipol-dipol etkileşmesi terimi ortadan kalkar. Bu terimin etkisi kesim 2.2.1' de görüldüğü gibi yalnızca DNP gibi zamana bağlı olaylarda görülür. Böylece spin Hamiltoniyeni,

$$H = \gamma_e B_0 S_z - \gamma_N B_0 I_z + A \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.25)$$

biçimini alır. Skaler çarpım açılırsa,

$$H = \gamma_e B_0 S_z - \gamma_N B_0 I_z + A(S_x I_x + S_y I_y + S_z I_z) \quad (2.26)$$

ifadesi elde edilir. Burada $AS_z I_z$ birinci dereceden, $A(S_x I_x + S_y I_y)$ ise ikinci dereceden terimlerdir. Merdiven işlemcileri,

$$S^+ = S_x + i S_y \quad (2.27)$$

$$S^- = S_X - i S_Y \quad (2.28)$$

ve

$$I^+ = I_X + i I_Y \quad (2.29)$$

$$I^- = I_X - i I_Y \quad (2.30)$$

kullanılırsa bağıntı,

$$H = \gamma_e B_0 S_Z - \gamma_N B_0 I_Z + A S_Z I_Z + \frac{A}{2} (S^+ I^- + S^- I^+) \quad (2.31)$$

biçimini alır ve en genel halde çözücü içerisinde çözünen kökçedeki çekirdeklerin birden fazla olduğu düşünülürse, n çekirdek sayısı olmak üzere, spin Hamiltoniyeni,

$$H = \gamma_e B_0 S_Z - \sum_{i=1}^n \gamma_{N_i} B_0 I_{iZ} + \sum_{i=1}^n A_i S_Z I_{iZ} + \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{2} (S^+ I_i^- + S^- I_i^+) \quad (2.32)$$

ile verilir. Çekirdek Zeeman terimi diğer terimler yanında çok küçük kaldığı için istenirse yok sayılabilir.

İzleyen bölümlerde üç sistemin kuramsal hesaplamaları yapılacaktır. Bunlar sırasıyla,

- a) $S = 1/2 \quad I = 1/2$ sistemi,
- b) $S = 1/2 \quad I = 1$ sistemi ve
- c) $S = 1/2 \quad I_1 = 1 \quad I_2 = 1$ sistemidir.

İlk iki sistem tek çekirdek spinli son sistem ise çift çekirdek spinlidir.

Çizgi Biçimleri

Kuramsal ESR spektrumu Gauss biçimli çizgilerin toplamı şeklindedir.

$$Y = \sum_{k=1}^n P_k Y_{k_{\max}} \exp \left\{ \frac{-\ln 2 (v - v_k)^2}{\Gamma_k^2} \right\}, \quad k = 1, \dots, n \quad (2.33)$$

Burada çizgi şiddeti,

$$Y_{k_{\max}} = \frac{1}{\Gamma_k} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2}, \quad k = 1, \dots, n \quad (2.34)$$

biçiminde tanımlanır. P_k , k. çizginin olasılık değeri, v_k geçiş bu çizginin rezonans frekansı, Γ_k ise yarı yükseklikteki yarı eğri genişliğidir.

Eşitliklerden görüleceği gibi çizgi şiddetini belirleyen iki etken vardır : bunlar P_k ve Γ_k parametreleridir. Çizgi şiddetinde üçüncü bir etken ise ileride görüleceği gibi DNP tekniğinin kaynaklanan yükseltme çarpanı $G(P)$ ' dir.

2.5.1 $S=1/2$ $I=1/2$ Sistemi

Böyle bir sistemde tek çekirdek spini olduğu için spin Hamiltoniyeni,

$$H = \gamma_e B_0 S_Z - \gamma_N B_0 I_Z + A S_Z I_Z + \frac{A}{2} (S^+ I^- + S^- I^+) \quad (2.35)$$

haline dönüşür. İşlemlerde kolaylık olması açısından $H = \gamma_e B_0$ ve $h = \gamma_N B_0$ kısaltmalarını da yaparsak bağıntı,

$$H = H S_Z - h I_Z + A S_Z I_Z + \frac{A}{2} (S^+ I^- + S^- I^+) \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu sisteme ait spin kuantum sayıları,

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \text{ ve } m_I = \pm \frac{1}{2} \quad (2.37)$$

dır. Eğer dalga fonksiyonları tekli ve üçlü olarak gösterilmek istenirse özetler toplam spin ve manyetik kuantum sayıları cinsinden $|F, m_F\rangle$ ile gösterilmelidir. Bilindiği gibi toplam spin kuantum sayısı ,

$$F = |m_F| \quad (2.38)$$

ile, toplam manyetik kuantum sayısı ise ,

$$m_F = m_s + m_I \quad (2.39)$$

ile gösterilir. O halde bu sistem için toplam kuantum sayıları,

$$m_F = 0, \pm 1 \text{ ve } F = 0, 1 \quad (2.40)$$

dir.

Gerekli işlemlerden sonra çizelge 2.1' deki Hamiltoniyen matrisi elde edilir.

Çizelge 2.1 $S = 1/2$ $I = 1/2$ sisteminin Hamiltoniyen matrisi.

$m_F = 1$	$m_F = 0$	$m_F = -1$
$\left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$
$\left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{2}(H-h) + \frac{A}{4}$	0
$\left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	0	$\frac{1}{2}(H+h) - \frac{A}{4}$
$\left -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	0	$\frac{A}{2}$
$\left -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	0	$-\frac{1}{2}(H+h) - \frac{A}{4}$
		$-\frac{1}{2}(H-h) + \frac{A}{4}$

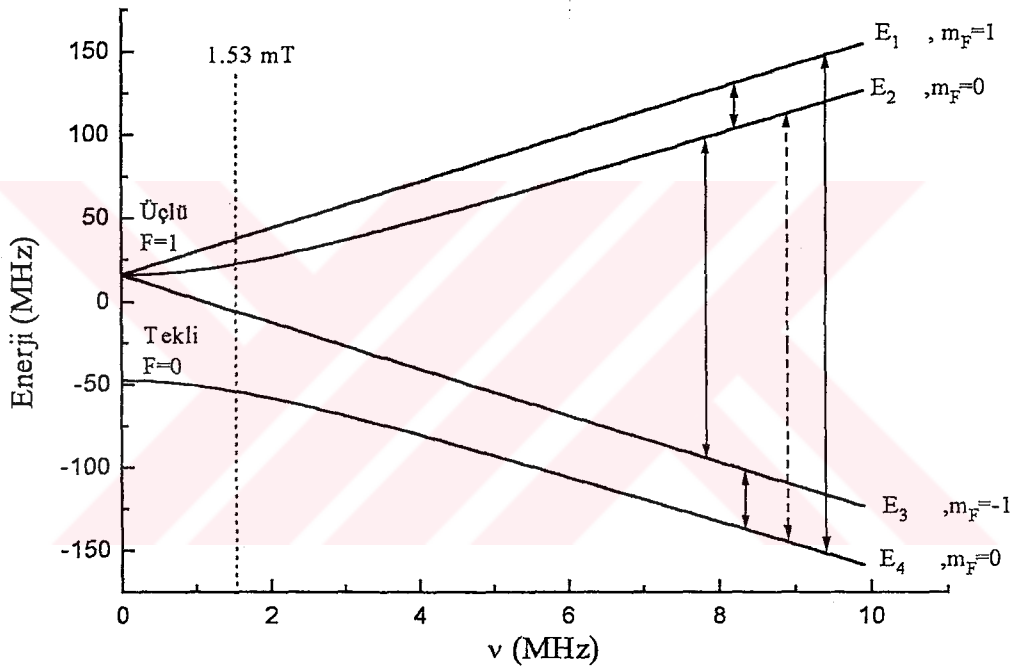
Elde edilen enerji özdeğerleri ve karşılık gelen özfonksiyonlar ise çizelge 2.2' de verilmiştir. Hesaplamalarda $Q = \sqrt{(H+h) + A^2}$, $X = -(H+h) + Q$ ve $\phi = \tan^{-1}(X/A)$ kısaltmaları yapılmıştır.

Çizelge 2.2. $S = 1/2$ $I = 1/2$ sisteminin enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları

ENERJİ ÖZDEĞERLERİ	ÖZFONKSİYONLAR	
$E_1 = \frac{1}{2}(H-h) + \frac{A}{4}$	$\psi_1 = \left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{S,I} = 1,1\rangle_{F,m_F}$	ÜÇLÜ $F = 1$
$E_2 = -\frac{A}{4} + \frac{Q}{2}$	$\psi_2 = \cos\phi \left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{S,I} + \sin\phi \left -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{S,I} = 1,0\rangle_{F,m_F}$	
$E_3 = -\frac{1}{2}(H-h) + \frac{A}{4}$	$\psi_3 = \left -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{S,I} = 1,-1\rangle_{F,m_F}$	TEKLİ $F = 0$
$E_4 = -\frac{A}{4} - \frac{Q}{2}$	$\psi_4 = -\sin\phi \left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{S,I} + \cos\phi \left -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{S,I} = 0,0\rangle_{F,m_F}$	

Bulunan enerji özdeğerlerinin manyetik alana bağlı çizimi (Breit-Rabi çizimi) şekil 2.6' da, geçiş frekanslarının manyetik alana göre değişimi ise şekil 2.7' de verilmiştir.

$S = 1/2$, $I = 1/2$ sistemine örnek olarak $^{15}\text{N} - e$ sistemi düşünülebilir. Bu çalışmada çekirdek spini $1/2$ olan nitroksit kökçesi ile deney gerçekleştirilmediği için kuramsal çizimlerde kullanılan değerler için Guiberteau ve Grucker'in 1993'te yaptığı çalışmadan yararlanılmıştır. Sözü geçen çalışmada fosfat tamponda çözündürülmüş PCA^{15}ND nitroksit kökçesi kullanılmıştır. Öngörülen aşırı inceyapı sabiti $A=63.12$ MHz' tir. Elektronun jiromanyetik oranı $\gamma_e = 28.05$ MHz/mT ve ^{15}N için jiromanyetik oran $\gamma_1 = -4.3 \cdot 10^{-3}$ MHz/mT olarak alınmıştır.



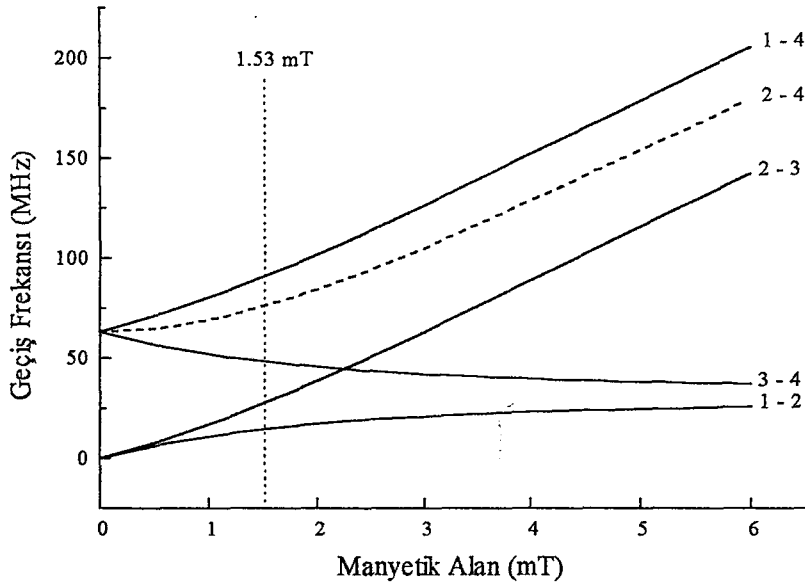
Şekil 2.6. $S = 1/2$ $I = 1/2$ sisteminin enerji çizimi. — π -geçişleri, ---- σ -geçişleri

Şekil 2.6' da tekli ($F = 0$) ve üçlü ($F = 1$) enerji düzeyleri açıkça görülmektedir. $\Delta m_F = 0$ için tek σ -geçiş ve $\Delta m_F = \pm 1$ için dört π -geçiş vardır.

Gerekli işlemler yapıldıktan sonra bulunan olasılık değerleri çizelge 2.3' te verilmiştir. Olasılıklarda kullanılan C sabiti,

$$C = (0.5 + \cos^2 \phi \sin^2 \phi)^{-1} \quad (2.41)$$

olarak bulunur.



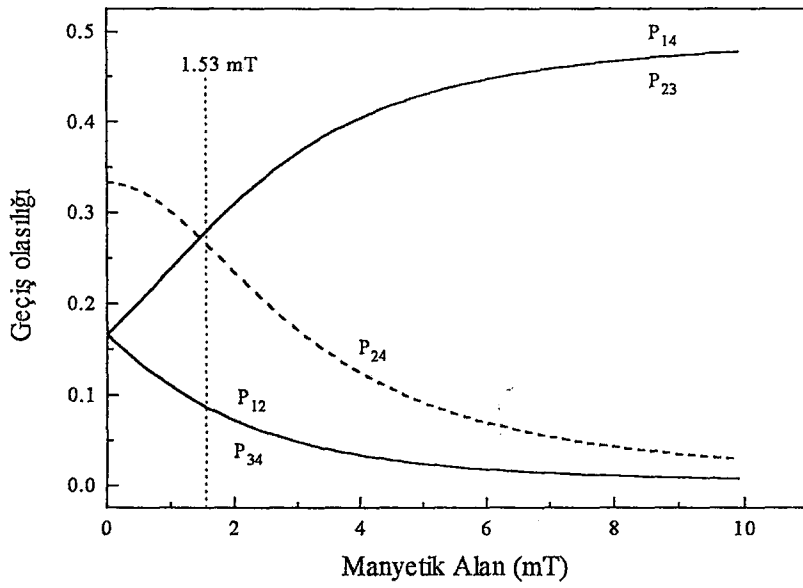
Şekil 2.7. $S = 1/2$ $I = 1/2$ sisteminde geçiş frekanslarının manyetik alana bağlılığı. — π -geçişleri, — σ -geçişleri içindir. Geçiş frekansları $\nu_{ij} = (E_i - E_j)/h$ 'dır.

Çizelge 2.3. $S = 1/2$ $I = 1/2$ sisteminin geçiş olasılıkları

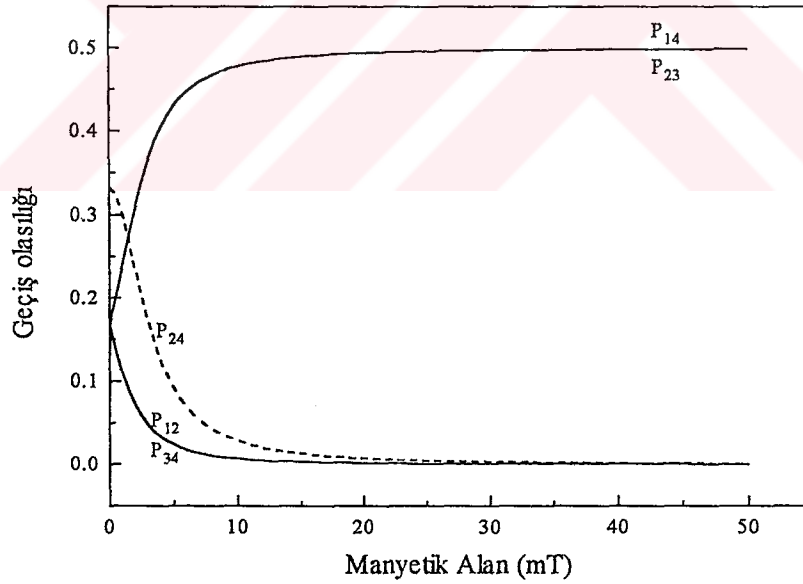
π -Geçiş Olasılıkları	σ -Geçiş Olasılığı
$P_{12} = P_{34} = \frac{C}{4} \sin^2 \phi$	$P_{24} = C(\cos \phi \sin \phi)^2$
$P_{14} = P_{23} = \frac{C}{4} \cos^2 \phi$	

Geçiş olasılıklarının dış manyetik alana göre değişimi Şekil 2.8 ' de verilmiştir.

Şekil 2.8'den görüldüğü gibi σ geçişi 20mT'dan küçük alanlarda etkin olarak gözlenebilir. Bu sistem için olasılık değerleri açısından alan ne kadar küçük tutulursa o kadar yüksek şiddette σ çizgisi beklenebilir. Geçiş frekansları ve olasılık değerleri bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplandıktan sonra ESR spektrumu 1.53 mT alan değerinde çizdirilmiştir. Buradan 1 çizgili σ -geçiş 4 çizgili π -geçişleri spektrumu elde edilir (şekil 2.9). Çizimde yarı eğri genişlikleri tüm çizgiler için 1 Mhz alınmıştır.

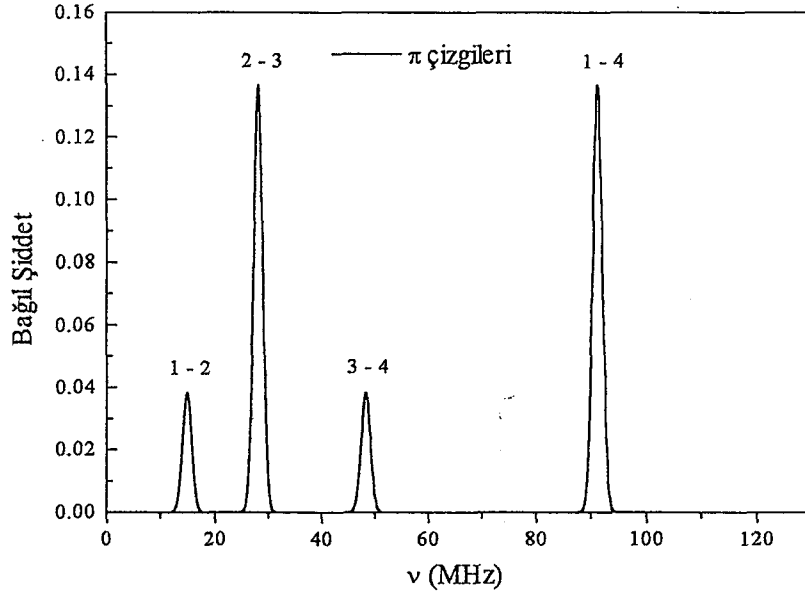


a) 0-10 mT alan bölgesi

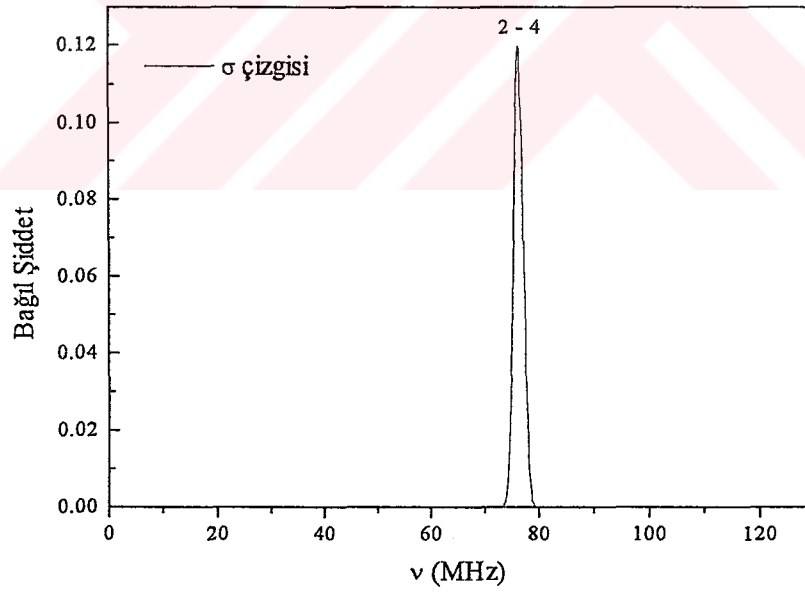


b) 0-50 mT alan bölgesi

Şekil 2.8. $S = 1/2$, $I = 1/2$ sisteminde geçiş olasılıklarının manyetik alana bağılılığı.— π geçişleri için, --- σ geçişleri için olasılıklar.



a)



b)

Şekil 2.9. $S = 1/2$ $I = 1/2$ sisteminde, a) π -geçişleri için, b) σ -geçişleri için kuramsal ESR spektrumu

2.5.2 S = 1/2 I = 1 Sistemi

Bu sistem için (2.36) eşitliği ile verilen Hamiltoniyen kullanılır. Spin manyetik kuantum sayıları ,

$$m_S = \pm \frac{1}{2} \quad \text{ve} \quad m_I = \pm 1 \quad (2.41)$$

dır. Toplam spin manyetik kuantum ve toplam spin açısıl kuantum sayısı ise,

$$m_F = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2} \quad \text{ve} \quad F = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad (2.42)$$

dir. Sistemin Hamiltoniyen matrisi çizelge 2.4' te verilmiştir.

Elde edilen enerji özdeğerleri ve karşılık gelen özfonksiyonlar ise çizelge 2.5' de verilmiştir. Hesaplamalarda ,

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{\frac{9A^2}{4} + A(H+h) + (H+h)^2} , \\ q_2 &= \sqrt{\frac{9A^2}{4} - A(H+h) + (H+h)^2} , \\ y &= -(H+h) - \frac{A}{2} + q_1 , \\ z &= -(H+h) + \frac{A}{2} + q_2 , \\ \alpha &= \tan^{-1}\left(\frac{y}{A\sqrt{2}}\right) \quad \text{ve} \\ \beta &= \tan^{-1}\left(\frac{z}{A\sqrt{2}}\right) \end{aligned} \quad (2.43)$$

kısaltmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada, ileride kesim 4.1' de görüleceği gibi S = 1/2 I = 1 sistemi için su, fosfat tampon ve THF çözücülerinde iki farklı nitroksit serbest kökçesi kullanılmıştır. Bunlar 4-Amino TEMPO ve 4-Hydroxy TEMPO (TANOL) serbest kökçeleridir. Temelde her ikisinde ^{14}N - e içerirler. Aşırı ince yapıları çözücünden çözücüye farklılık gösterir. Bu sistemin kuramsal çizimlerinde 4-Hydroxy TEMPO'nun sudaki çözeltisi için literatürde bulunan aşırı inceyapı değeri kullanılacaktır.

Çizelge 2.4. $S = 1/2$ $I = 1$ sistemi için Hamiltoniyen matrisi

	$m_F = 3/2$	$m_F = 1/2$	$m_F = -1/2$	$m_F = -3/2$
$\left \frac{1}{2}, 1 \right\rangle$	$\left \frac{1}{2}, 1 \right\rangle$	$\left \frac{1}{2}, 0 \right\rangle$	$\left \frac{1}{2}, -1 \right\rangle$	$\left \frac{1}{2}, -1 \right\rangle$
$\left \frac{1}{2}, 0 \right\rangle$	$\frac{H}{2} - h + \frac{A}{2}$	$\frac{H}{2}$	$\frac{A}{\sqrt{2}}$	
$\left -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle$		$\frac{A}{\sqrt{2}}$	$\frac{H}{2} - h - \frac{A}{2}$	
$\left \frac{1}{2}, -1 \right\rangle$			$\frac{H}{2} + h - \frac{A}{2}$	$\frac{A}{\sqrt{2}}$
$\left -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle$			$\frac{A}{\sqrt{2}}$	$\frac{H}{2}$
$\left -\frac{1}{2}, -1 \right\rangle$				$\frac{H}{2} + h + \frac{A}{2}$

Çizelge 2.5. S = 1/2 I = 1 sisteminin enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları

ENERJİ ÖZDEĞERLERİ	ÖZFONKSİYONLAR	
$E_1 = \frac{H}{2} - h + \frac{A}{2}$	$\psi_1 = \left \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{S,I} = \left \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle_{F,m_F}$	DÖRTLÜ
$E_2 = -\frac{h}{2} - \frac{A}{4} + \frac{q_1}{2}$	$\psi_2 = \cos\alpha \left \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_{S,I} + \sin\alpha \left -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{S,I} = \left \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{F,m_F}$	
$E_3 = \frac{h}{2} - \frac{A}{4} + \frac{q_2}{2}$	$\psi_3 = \cos\beta \left \frac{1}{2}, -1 \right\rangle_{S,I} + \sin\beta \left -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle_{S,I} = \left \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{F,m_F}$	
$E_4 = -\frac{H}{2} + h + \frac{A}{2}$	$\psi_4 = \left -\frac{1}{2}, -1 \right\rangle_{S,I} = \left \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle_{F,m_F}$	
$E_5 = \frac{h}{2} - \frac{A}{4} - \frac{q_2}{2}$	$\psi_5 = -\sin\beta \left \frac{1}{2}, -1 \right\rangle_{S,I} + \cos\beta \left -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle_{S,I} = \left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{F,m_F}$	İKİLİ
$E_6 = -\frac{h}{2} - \frac{A}{4} - \frac{q_1}{2}$	$\psi_6 = -\sin\alpha \left \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_{S,I} + \cos\alpha \left -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{S,I} = \left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{F,m_F}$	

Bu değer A = 47.96 MHz' tir. Ayrıca elektron için $\gamma_e = 28.05$ MHz/mT ve ^{14}N için ise $\gamma_1 = 3.07 \cdot 10^{-3}$ MHz/mT olarak alınmıştır.

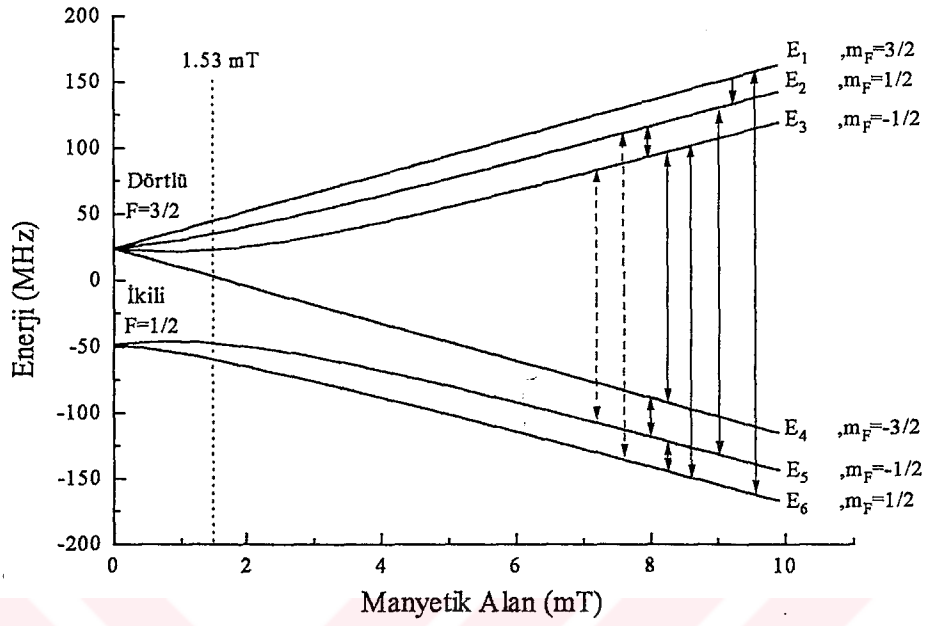
Enerji özdeğerlerinin manyetik alana bağlılığı Şekil 2.10' da, geçiş frekanslarının alana göre değişimi ise şekil 2.11' de verilmiştir. Tüm çizimler için kullanılan bilgisayar programları EK5' de verilmiştir.

Şekil 2.10' da ikili ($F=1/2$) ve dörtlü ($F=3/2$) enerji düzeyleri açıkça görülmektedir. $\Delta m_F = 0$ olduğu iki adet σ -geçişi ve $\Delta m_F = \pm 1$ olduğu 8 adet π -geçişi vardır.

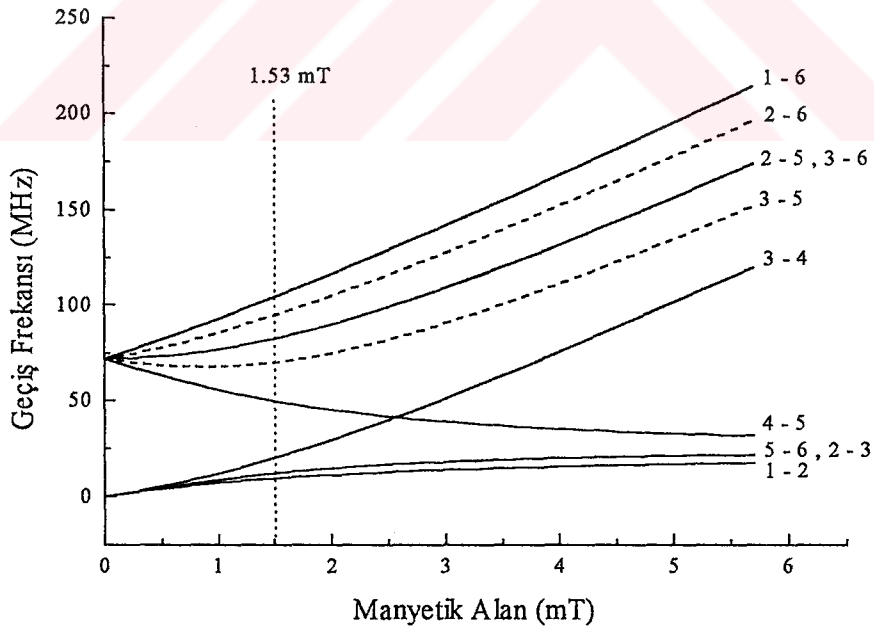
Olasılıklarda kullanılan C sabiti,

$$C = (0.5 + 0.25 \cos^2\alpha \sin^2\beta + 0.25 \cos^2\alpha \cos^2\beta + 0.25 \sin^2\alpha + 0.25 \sin^2\beta + 0.25 \sin^2\beta \sin^2\alpha + 0.25 \sin^2\alpha \cos^2\beta)^{-1} \quad (2.44)$$

olarak bulunur.



Şekil 2.10. $S = 1/2$ $I = 1$ sisteminin enerji çizimi. — π -geçişleri, --- σ -geçişleri.



Şekil 2.11. $S = 1/2$ $I = 1$ sisteminde geçiş frekanslarının manyetik alana bağlılığı. —

π -geçişleri, --- σ -geçişleri. Geçiş frekansları $\nu_{ij} = (E_i - E_j)/h$ 'dir.

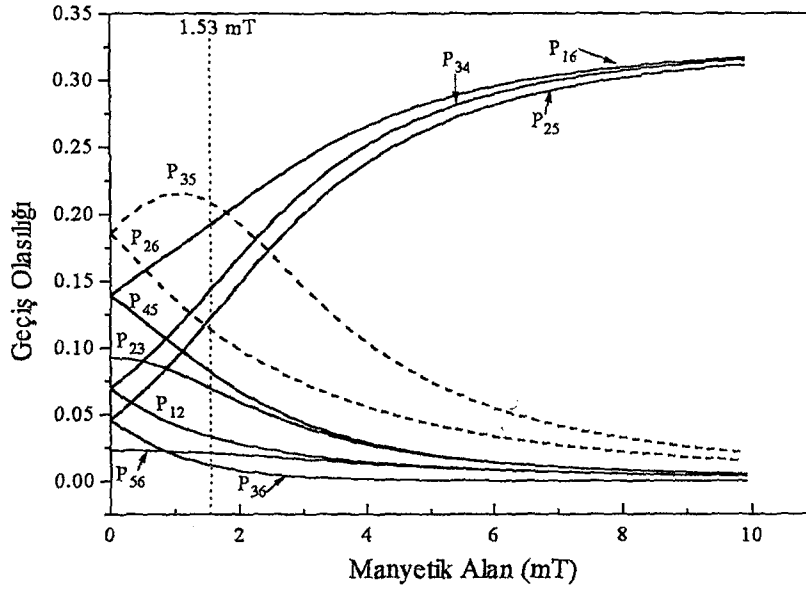
Bu sistem için geçiş olasılıkları izelge 2.6' te görülmektedir.

Çizelge 2.6. $S = 1/2$ $I = 1$ sisteminin geçiş olasılıkları

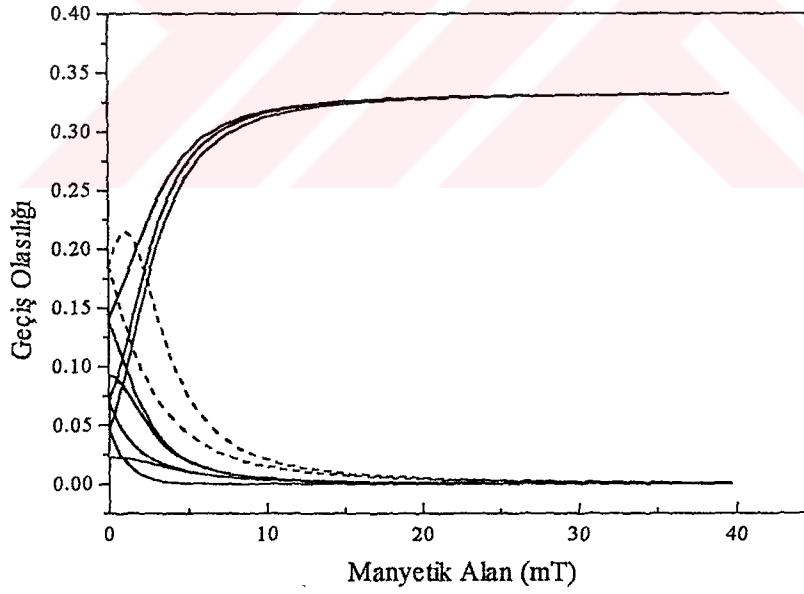
π - Geişi Olasılıkları		σ - Geişi Olasılıkları
$P_{12} = \frac{C}{4} \sin^2 \alpha$	$P_{34} = \frac{C}{4} \cos^2 \beta$	$P_{26} = C \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha$
$P_{16} = \frac{C}{4} \cos^2 \alpha$	$P_{36} = \frac{C}{4} \sin^2 \beta \sin^2 \alpha$	$P_{35} = C \cos^2 \beta \sin^2 \beta$
$P_{23} = \frac{C}{4} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta$	$P_{45} = \frac{C}{4} \sin^2 \beta$	
$P_{25} = \frac{C}{4} \cos^2 \alpha \cos^2 \beta$	$P_{56} = \frac{C}{4} \sin^2 \alpha \cos^2 \beta$	

Geçiş olasılıklarının dış manyetik alana göre değişimi şekil 2.12'de verilmiştir.

Bir nceki $S = 1/2$, $I = 1/2$ sisteminde olduğu gibi burada da σ - geçişlerinin 20 mT'dan küçük alanlarda gözlenebildiği açıktır. Ancak her iki sistem için de 6 mT'dan sonra olasılık oldukça düştüğü için sinyal/gürültü oranını ortalama-toplama gibi yöntemlerle artırarak spektrumlar kaydedilmelidir. Bu çalışmada 1.53 mT alan bölgesinde çalışılacağı için σ -geçişlerinin gözlenme olasılığı oldukça yüksektir. Geçiş frekansları ve olasılık değerleri bir bilgiyar programı yardımıyla hesaplatıldıktan sonra ESR spektrumu 1.53 mT alan değerinde çizdirilmiştir. σ -geçişlerine ilişkin spektrum 2, π -geçişlerine ilişkin spektrum 8 rezonans geçişinden oluşmaktadır. Ancak bu 8 π geçişinden $2 \leftrightarrow 5$ ile $3 \leftrightarrow 6$ geçişlerine karşılık gelen frekanslar çakışıktır ve spektrumda 6 rezonans geçişi gözlenir (şekil 2.13).. Yine çizimde yarı eğri genişlikleri tüm çizgiler için 1 MHz alınmıştır.



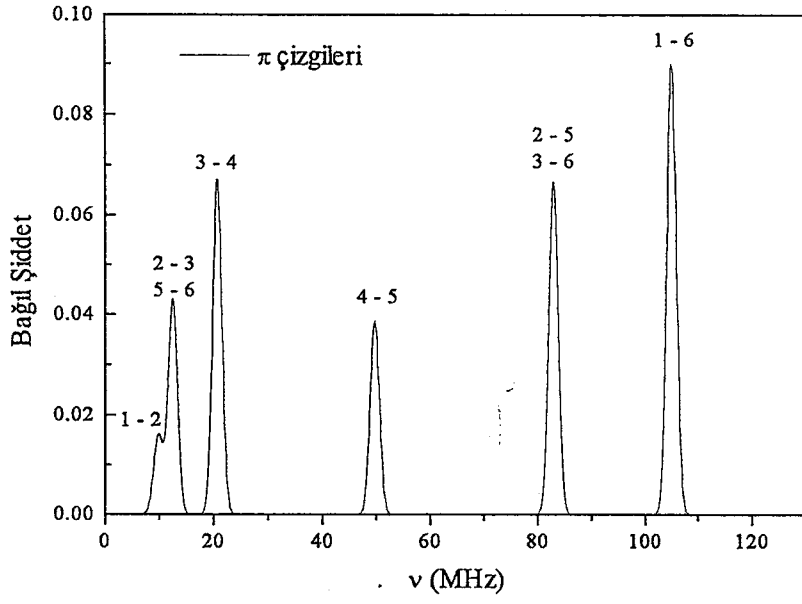
a) 0-10 mT alan bölgesi



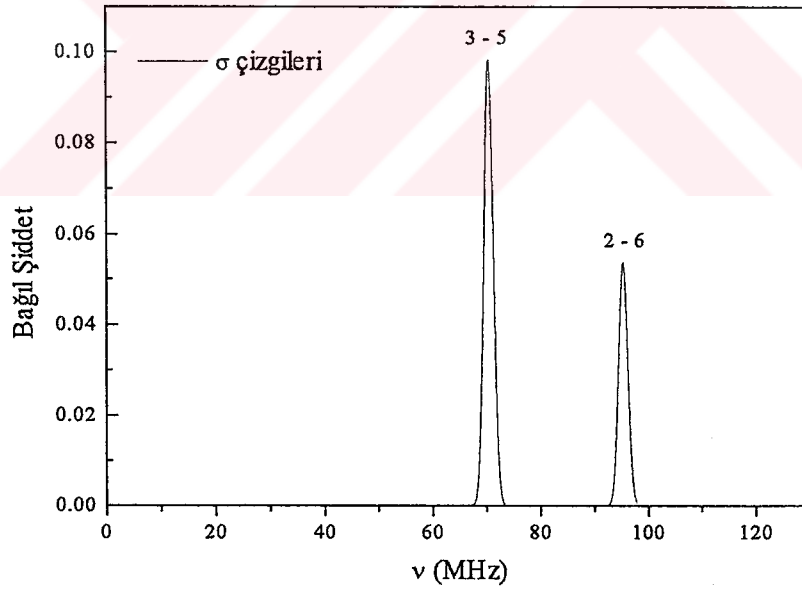
b) 0-40 mT alan bölgesi

Şekil 2.12. $S = 1/2$ $I = 1$ sisteminde geçiş olasılıklarının manyetik alana bağlılığı.

— π geçişleri için, --- σ geçişleri için olasılıklar.



a)



b)

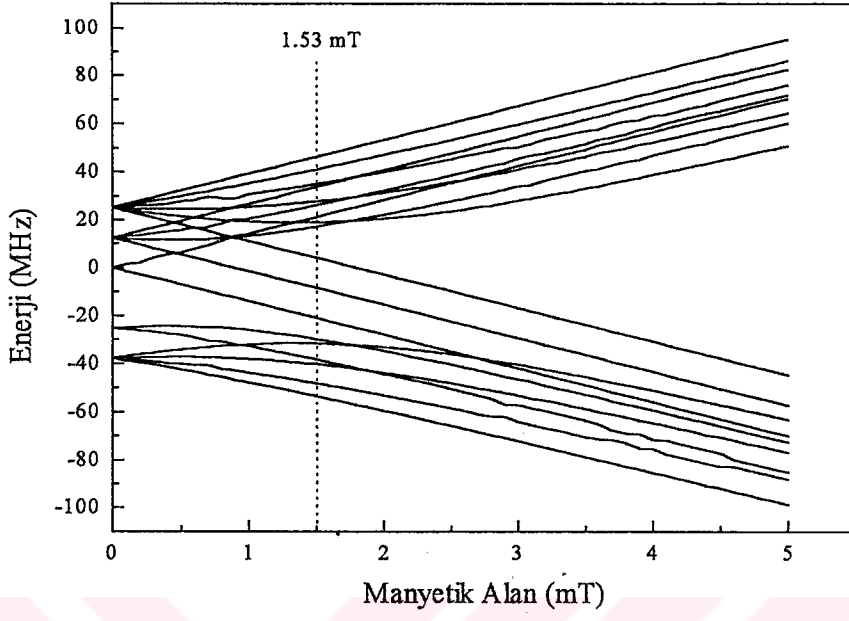
Şekil 2.13. $S = 1/2$ $I = 1$ sisteminde, a) π -geçişleri için, b) σ -geçişleri için kuramsal ESR spektrumu

2.5.3 $S = 1/2 \quad I_1 = I_2 = 1$ Sistemi

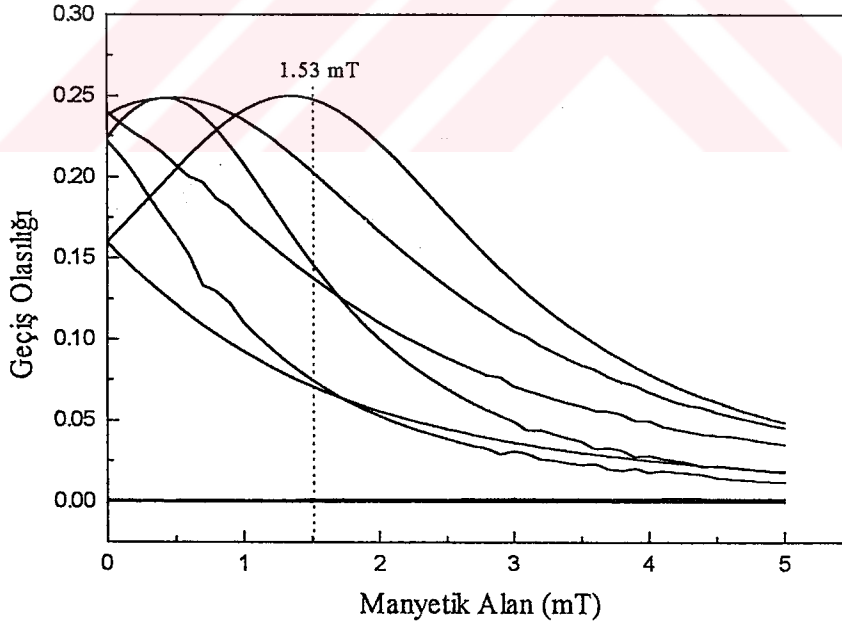
Bu sistem için, birden fazla çekirdek durumu için geçerli olan eşitlik (2.32)'de $H = \gamma_e B_0$, $h_1 = -\gamma_{N_1} B_0$ ve $h_2 = -\gamma_{N_2} B_0$ kısaltmaları yapılırsa spin Hamiltoniyeni,

$$H = HS_Z - h_1 I_{1Z} - h_2 I_{2Z} + A_1 S_Z I_{1Z} + A_2 S_Z I_{2Z} + \frac{A_1}{2} (S^+ I_1^- + S^- I_1^+) + \frac{A_2}{2} (S^+ I_2^- + S^- I_2^+) \quad (2.45)$$

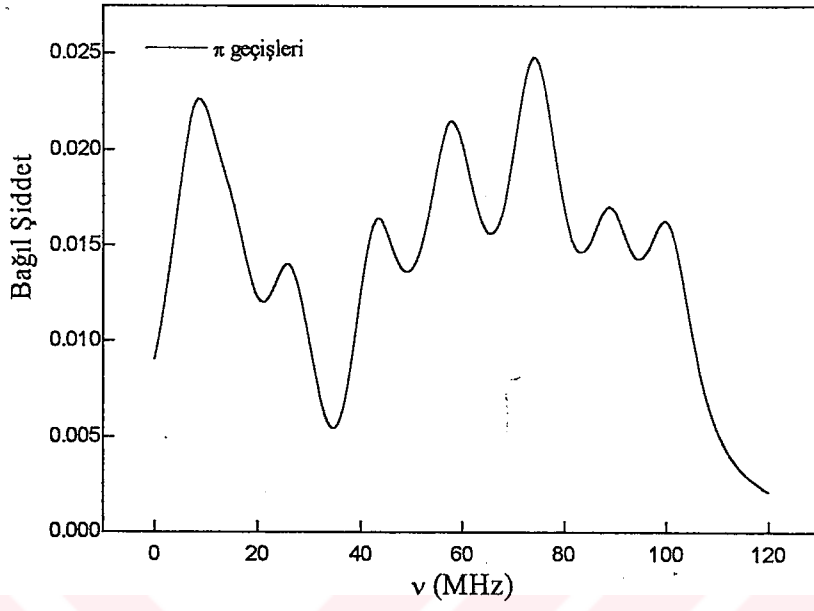
biçiminde elde edilir. Bu sistemde π ve σ geçişlerine ilişkin kuramsal incelemeler daha önce yapılmıştır (Sünnetçioğlu and Bingöl, 1992; Sünnetçioğlu yayınlanmamış çalışma). Burada σ geçişleri için verilecek sonuçlar yukarıda söz edilen çalışmada kullanılan bilgisayar programlarından yararlanılarak hazırlanmıştır. Sistem için 18 adet enerji özdeğeri, 61 adet π , 26 adet σ geçişi vardır. Böyle bir sisteme örnek olarak DPPH serbest kökçesinin benzendeki çözeltisi seçilmiştir. Çizelge 4.1'de DPPH'in, çizelge 4.2 'de ise benzenin özellikleri verilmiştir. Kuramsal çizimlerde aşırı inceyapılar için $A_1=25.4$ MHz, $A_2=25.0$ MHz ve çekirdek jiromanyetik oranları içinse (^{14}N) $\gamma_{11}=\gamma_{12}=3.07 \cdot 10^{-3}$ MHz/mT değerleri kullanılmıştır. Şekil 2.14'te sistemin enerji düzeyleri, şekil 2.15'te σ -geçişleri için olasılık çizimleri, şekil 2.16'da ise σ ve π geçişlerine ait kuramsal ESR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda gerçek sisteme yakın olması açısından yarıeğri genişliği parametresi $\Gamma = 6$ MHz alınmıştır.



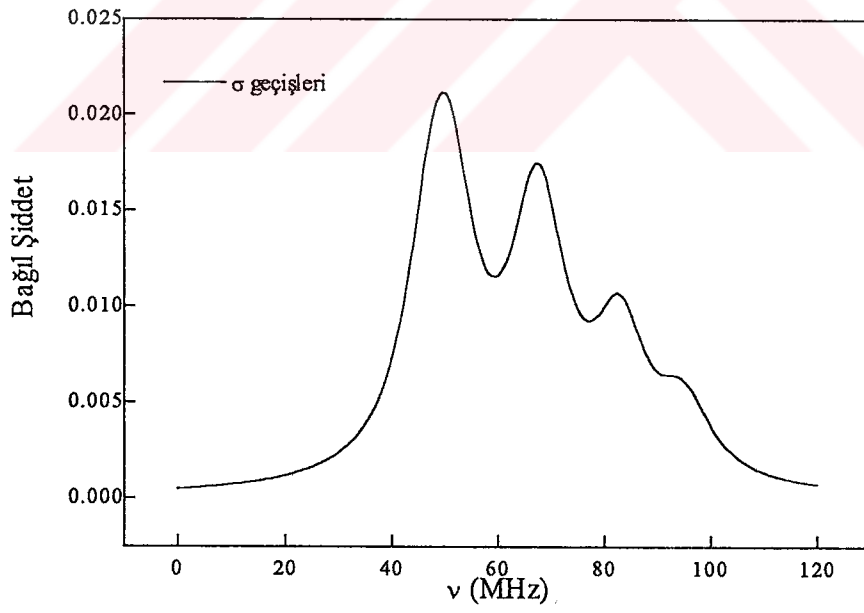
Şekil 2.14 $S = 1/2, I_1 = I_2 = 1$ sisteminin enerji düzeyleri.



Şekil 2.15 $S = 1/2, I_1 = I_2 = 1$ sistemi için σ - geçiş olasıklarını manyetik alana bağılılığı



a)



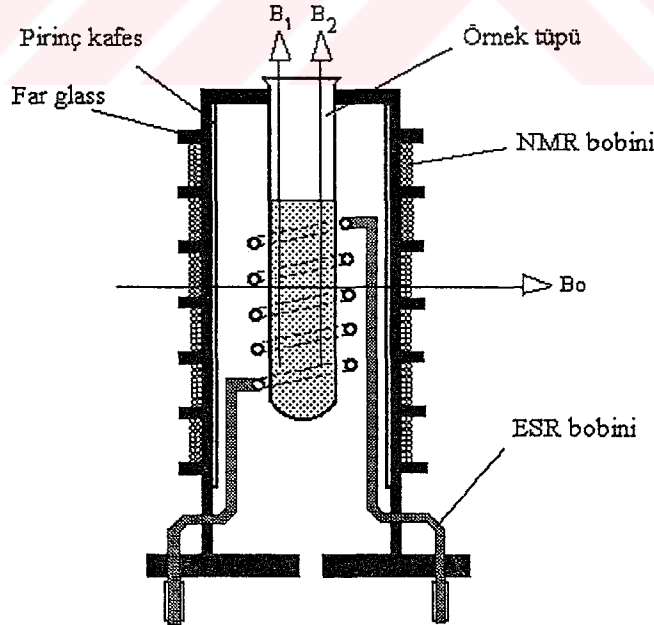
b)

Şekil 2.16. $S = 1/2$ $I_1 = I_2 = 1$ sisteminde, a) π geçişleri , b) σ geçişleri için kuramsal ESR spektrumu

3. ÖRNEK BAŞLIĞI TASARIMI:

Daha önce bölümümüzde yapılmış olan DNP zayıf alan çift rezonans spektrometresiyle (Sungur, 1976) π geçişleri gözlenebilmekteydi. Gerçekleştirilen yeni tasarımla hem π , hem σ geçişleri ve istenirse her ikisinin birden gözlenebilmesi olanaklı hale gelmiştir.

Önceki örnek başlığı, 0.3 mm çaplı telden 40 mm çapında far glass, malzeme üzerine 720 sarımlı, bölmeli bir solenoid olan NMR bobini ve bu bobinin içinde yer alan 2 mm çaplı gümüş kaplı bakır telden, 23mm çaplı 5-6 sarımlı solenoid esr bobinlerinden oluşmuştur. ESR ve NMR bobinlerinin arasında, kullanılan örnekten kaynaklanan ve dielektrik ve manyetik etkiden dolayı oluşan girdap akımlarını yok etmek ve iki bobin arasındaki yakınlık etkisini gidermek için, topraklanmış çok ince pirinç bir levha bulunur. Bu düzenek dışarıdan gelen yabancı elektromanyetik dalgaların bobin sistemine ulaşmasını engellemek için çok ince ve gözenekli pirinç levhalardan oluşan bir Faraday kafesinin içerisine konulmuştur. NMR bobini 65 kHz, ESR bobini ise 5-120 MHz frekans aralığında çalışmaktadır. B_1 ESR uyarıcı alanı ve B_2 NMR uyarıcı alanı birbirlerine paralel ve her iki alan da B_0 dış alanına diktir (şekil 3.1).



Şekil 3.1. İlk tasarlanan örnek başlığının kesit görüntüsü.

Şekil 3.1'den görüldüğü gibi B_1 alanı B_0 alanına dik olduğu için bu başlıkla yalnızca ESR π geçişleri gözlenebilmektedir.

π geçişlerinin yanında σ geçişlerinin de gözlenebilmesi için B_1 ile B_0 alanları arasındaki açının 0° ile 90° değişebildiği yeni bir başlık tasarımı gerekiyordu. Bu işlem için yapılan değişiklik, B_1 ESR alanını x-y düzleminde verebilecek yeni bir bobin ve bu bobinin z eksenini etrafında dönebilmesini sağlayacak döner bir tabladır. NMR bobini yine bölmeli ve çok sarımlı solenoid olarak kalır. Gerçekleştirilen yeni bobinler kesim 3.2 'de detaylı olarak anlatılacak ve kesim 5.1 'de elde edilen ölçü sonuçları verilecektir. Bundan sonraki kesimde öncelikle ESR ve NMR bobinlerinin tasarlanmasında gereken önemli bilgiler özetlenecektir.

3.1. Bobin Tasarımında Gerekli Kuramsal Bilgiler

3.1.1. Sinyal/Gürültü Oranı

NMR bobini, rezonans frekansında kutuplanmış bir manyetik alanı örnek üzerine uygular, aynı zamanda oluşan mıknatıslanmayı algılar. Mıknatıslanma vektörü ω_0 frekansıyla dönme hareketi yapmaktadır ve bobinde aynı frekanslı bir EMK indükler. İndüklenen EMK,

$$\mathcal{E} = - \frac{d\phi_B}{dt} \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada ϕ_B manyetik akıdır. Birim akım için EMK,

$$\mathcal{E} = K \omega_0 B_2 M_0 V_0 \quad (3.2)$$

ile de verilir. B_2 NMR bobinin oluşturduğu manyetik alan, K birbçimlilikten sapmayı veren bir çarpanı, V_0 ise örnek hacmidir. M_0 çekirdek mıknatıslanması olmak üzere,

$$M_0 = \frac{C \gamma_N^2 h^2 I(I+1) B_0}{3kT_0} \quad (3.3)$$

ile verilir. C birim hacimde rezonansa gelen çekirdek sayısı, T_0 örnek sıcaklığı, γ_N çekirdeğin jiromanyetik oranı, k ise Boltzman sabiti 'dir.

Bobin uçlarında oluşan gürültü, eğer radyasyon direnci ve örneğin özelliğinden kaynaklanan dielektrik ve indüktif kayıplar yok sayılırsa, bobinin ısıl direncinden

kaynaklanır. O halde gürültü EMK 'sının NMR algıcın $\Delta\nu$ band genişliği üzerinden etkin değeri;

$$N = (4kT_b R_b \Delta\nu)^{1/2} \quad (3.4)$$

ile verilir. T_b bobin sıcaklığı, R_b bobinin direncidir. O halde sinyal/gürültü oranının etkin değeri,

$$\left(\frac{\mathcal{E}}{N} \right)_{\text{etkin}} \propto \frac{CV_\delta B_2}{R_b^{1/2} T_b^{1/2}} \quad (3.5)$$

ile orantılıdır. CV_δ toplam hacimdeki çekirdek sayısıdır. Sinyal/gürültü oranını artırmak,

i) Bobin sıcaklığı T_b 'yi düşürmekle,

ii) $\frac{V_\delta B_2}{R_b^{1/2}}$ oranını arttırmakla yani örnek hacmini arttırmak, manyetik alanı arttırmak

veya bobin direncini düşürmekle yükseltilebilir. Fakat B_2 alanı R_b direncinden tamamen bağımsız değildir. Bu ikisinin optimum değeri bulunmalıdır. Bobin sıcaklığının yanında T_δ örneğin sıcaklığının da düşürülmesi mıknatıslanmanın

artmasından dolayı $\frac{\mathcal{E}}{N}$ oranını artıran bir etkidir. $\frac{\mathcal{E}}{N}$ oranını artırmanın bir başka

yoluda ω_0 dönü frekansını ya da η dolma çarpanını artırmaktır. Dolma çarpanı; V_δ örneğin, V_b bobinin hacmi olmak üzere,

$$\eta = \frac{V_\delta}{V_b} \quad (3.6)$$

ile verilir. Dolma çarpanı bobin hacminin ne kadarının örnek tarafından kapsandığının

bir ölçüsüdür. $\frac{\mathcal{E}}{N}$ oranı ω_0 ve η ile

$$\frac{\mathcal{E}}{N} \propto \omega_0^{3/4} \sqrt{\eta} \quad (3.7)$$

şeklinde bağlıdır.

Sonuç olarak sinyal/gürültü oranında belirleyici olan (ω_0 , T_b ve T_{δ} 'nın deney boyunca sabit kaldığı düşünülürse),

i) $\frac{V_{\delta} B_2}{R_b^{1/2}}$ ve

ii) $\sqrt{\eta}$

çarpanlarıdır.

3.1.2. AC Direnç

Bir iletken için iki çeşit AC dirençten söz edilebilir.

1. Radyasyon direnci,
2. İletkenlik direnci.

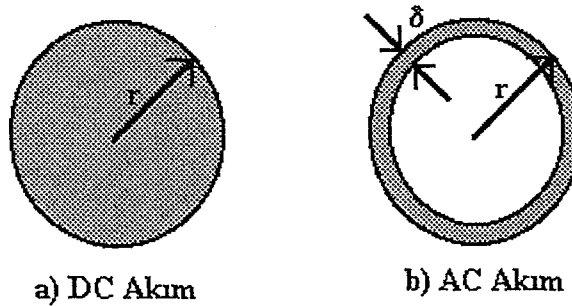
Eğer bobinin geometrik büyüklüğü, radyasyon dalga boyundan büyükse, radyasyon direnci ihmal edilebilir.

İletkenin AC direncini artıran etkiler sırasıyla,

- i) Kabuk etkisi,
- ii) Yakınlık etkisi ve
- iii) Örnek kayıpları'dır.

3.1.2.1. Kabuk (Skin) Etkisi

"Kabuk Etkisi" denilen olay 5 MHz 'den büyük frekanslarda gözlenir. Bu frekanslarda akım silindirik bir kabuktan akar (şekil 3.2). Böylece telin AC direncinin değeri DC direncininkine göre çok yüksek olabilir (Terman, 1943; Gadian, 1982).



Şekil 3.2. Bir telde a) DC akım b) AC akımın aktığı bölgeler

O halde DC ve AC dirençleri,

$$R_{DC} = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{\pi r^2} \quad (3.8)$$

$$R_{AC} = \rho \frac{l}{2\pi r \delta} \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ρ öz direnç katsayısı, l telin uzunluğu, r telin yarıçapı, δ kabuk kalınlığıdır,

$$\delta = \frac{\rho^{1/2}}{(\pi \nu \mu)^{1/2}} \quad (3.10)$$

ile verilir. ν frekans, μ manyetik geçirgenlik, ρ ise öz direnç katsayısıdır. Bazı iletkenlerin öz direnç katsayıları $T = 295 \text{ K}$ için çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bazı iletkenlerin $T = 295 \text{ K}$ 'deki öz direnç katsayıları

İletken adı	İletken sembolü	Öz direnç katsayısı* ρ ($\Omega.m$)* 10^{-8}
Gümüş	Ag	1.61
Bakır	Cu	1.70
Altın	Au	2.2
Alüminyum	Al	2.8

Çizelge 3.1'den en iyi iletkenin gümüş ondan sonra ise bakır olduğu görülmektedir. Fakat bakırı saf olarak elde etmek gümüşten daha kolay olduğu için bakır tel kullanmak daha akıllıcadır. Çünkü metal içerisindeki safsızlıklar öz direnci artırır. Bazen 5 MHz 'ten yüksek frekanslı rf bölgesinde çalışan bobinlerin yüzeyi saflaştırılmış gümüşle kaplanır.

Eğer bakır tel kullanılırsa AC direnç hesaplamak için kabuk kalınlığı,

$$\delta = \frac{0.066}{\sqrt{\nu}} \text{ m} = \frac{66.2}{\sqrt{\nu}} \text{ mm} \quad (3.11)$$

eşitliği ile verilir. Burada r yarıçaplı ve l uzunluğundaki silindirik bir tel için AC ve DC direnç,

$$R_{DC} = 5.41 \times 10^{-9} \frac{1}{r^2} \quad \Omega \quad (3.12)$$

ve

$$R_{AC} = 4.10 \times 10^{-7} \frac{1\sqrt{v}}{r} \quad \Omega \quad (3.13)$$

ile verilir.

3.1.2.2. Yakınlık (Proximity) Etkisi

Bir bobinde eğer birbirine yakın birden çok iletken varsa birbirinden geçen akımın yarattığı manyetik alan diğerinin akım dağılımını etkiler. Buna "yakınlık etkisi" denir. Bu durumda AC direnç 3-6 kat artar. Bobinde birden fazla ve birbirine yakın sarımlar varsa bu etki göz ardı edilemez hale gelir ve bobinin AC direnci ξ katsayısıyla çarpılır.

$$R_b = \xi R_{AC} \quad (3.14)$$

3.1.2.3. Örnekten Kaynaklanan Kayıplar

Örneğin kendisi de, eğer iletken ise, AC direnci artırıcı, dolayısıyla $\frac{\epsilon}{N}$ oranını düşürücü etki yapar (Hoult and Lauterbur, 1979). Örnekten kaynaklanan iki çeşit kayıp söz konusudur;

- i) Dielektrik kayıplar ve
- ii) İndüktif kayıplar.

Örnekten geçen elektrik alan çizgileri, bobine seri bağlı eşdeğer bir R_e direnci ile simgelenen dielektrik kaybını oluşturur.

İndüktif kayıp ise rezonans sırasında örnekte oluşan mıknatıslanmanın alıcı bobinde indüklediği EMK 'nın örnekte oluşturduğu girdap akımları nedeni ile ortaya çıkar ve R_m direnci ile temsil edilir. Bu iki kayıptan dolayı, bobinin AC direnci;

$$R_b = R_{AC} + R_m + R_e \quad (3.15)$$

haline gelir. Bobin ile örnek arasına bir faraday kafesi konularak bu iki etki azaltılabilir.

3.1.3. Q Kalite Çarpanı

Bir bobin kalite faktörü, ω açısal frekans olmak üzere,

$$Q = \frac{\omega L}{R_b} \quad (3.16)$$

eşitliği ile verilir. Burada R_b bobinin AC direncidir. Kalite faktörü bobine uygulanan rf gücünün ne oranda elektromanyetik enerjiye dönüştüğünün bir ölçüsü olduğu için mümkün olduğu kadar yüksek tutulmalıdır.

Ayrıca tank devresindeki bobinin uçlarında rezonans sırasında oluşan rf voltajının genliği bobinin Q faktörü ile orantılıdır (Luznik and Trontelj, 1978). Bu yüzden de yüksek kalite faktörüne sahip bobinlerin kullanılması tercih sebebidir.

Rf bölgesinde Q frekansa kabaca $\nu^{1/2}$ ile bağlıdır. Uygulamada frekans yükseldikçe sayım sarısı azaltılmalıdır.

3.1.4. Alan Birbiçimliliği

Örnek başlığındaki bobinlerin ürettiği rf alanlarının birbiçimliliği (tek yönlü ve eşit şiddette olması), elde edilen rezonans sinyalinin şeklinde önemli rol oynar. Örnek hacmi boyunca rf alanının birbiçimli olmaması sonucu, örneğin her bölümü eşit olmayan biçimde, gözlenen sinyale katkıda bulunur. Bunun sonucu çizgi genişlemesi olur ve durulma zamanı ölçümlerinin güvenilirliği azalır.

3.2. Bobinler

3.2.1. NMR bobinleri

Örnek başlığında bulunan bobinlerin tasarlanması sırasında gereken önemli bilgileri kısaca özetledikten sonra artık tasarlanan bobinlerin anlatımına geçilebilir.

NMR bobini olarak iki farklı bobin incelenecektir. Bunlar önceki başlıkta olduğu gibi yine çok sarımlı ve ince telden yapılmış bölmeli solenoid ve kare kesitli bölmesiz solenoiddir. Çizelge 3.2.'de bu iki bobinin özellikleri gösterilmiştir (Kullanılan bazı formüllerin çıkarımı için EK2 ve EK5'e bakınız). Çizelgedeki manyetik alan ve indüktans eşitlikleri, bobinlerin tek katlı sarımdan oluştuğu ve ortalama $\bar{a}$ yarıçapına sahip olduğu, bölmelerin etkisinin ihmal edildiği düşünülerek hesaplanmıştır.

NMR bobini $\nu=65$ kHz frekansında çalıştığı için kabuk kalınlığı (3.11) denkleminde;

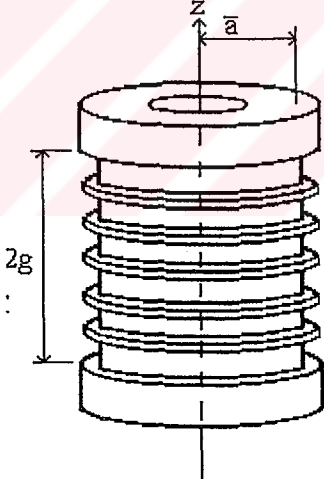
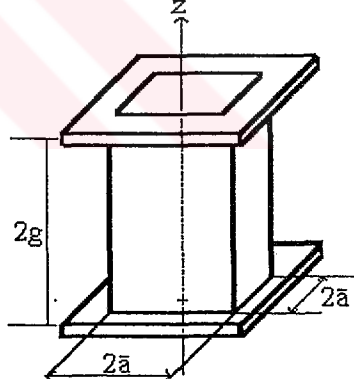
$$\delta = \frac{66.2}{\sqrt{\nu}} = 0.26 \text{ mm} \text{ ' dir. Bobinin tel yarı çapının } 0.15 \text{ mm olduğu düşünülürse kabuk}$$

etkisi yok sayılabilir. Çünkü bu durumda akım tel kesitinin tamamından akar. Fakat yakınlık etkisi ve örnek kayıplarından dolayı $R_{AC} \neq R_{DC}$ dir. Bu iki etkinin bobin direncine getirdiği katkı yaklaşık 4 çarpanı kadardır (Hoult and Richards,1976). Solenoid bobininin z eksenı yönünde ürettiği alan, yeterince sık ve çok sarımlı olması sayesinde birbiçimli sayılabilir.

NMR bobini 65 kHz' lik rezonans frekansındaki manyetik alanı (B_z) oluşturma görevinin yanında, rezonans sinyalinin de algılanmasını sağlar. Bu yüzden sinyal/gürültü oranı önem kazanır.

Aynı boyut ve tel çapındaki bir solenoid ile kare kesitli solenoidin sinyal/gürültü oranlarını kuramsal olarak karşılaştırılırsa deney öncesi hangi bobin türünün daha iyi sonuç verebileceği hakkında fikir verebilir.

Çizelge 3.2 NMR bobinlerinin fiziksel özellikleri

	DAİRESEL KESİTLİ SOLENOİD	KARE KESİTLİ SOLENOİD
		
z-ekseni boyunca manyetik alan (B_z alanları)	$B_z = \frac{\mu_0 NI}{2\sqrt{a^2 + g^2}}$	$B_z = \frac{2\mu_0 NI}{\pi g} \tan^{-1}\left(\frac{g}{\sqrt{2a^2 + g^2}}\right)$
İndüktans	$L = \frac{\mu_0 N^2 \pi a^2}{2\sqrt{a^2 + g^2}}$	$L = \frac{8\mu_0 N^2 a^2}{\pi g} \tan^{-1}\left(\frac{g}{\sqrt{2a^2 + g^2}}\right)$
Bobin tel uzunluğu	$l = 2\pi Na$	$l = 8Na$
Bobin hacmi	$V_b = 2\pi a^2 g$	$V_b = 8a^2 g$

Kesim 3.1.1'den sinyal/gürültü oranı için etkin nicelikler , $\frac{V_0 B_2}{R_b^{1/2}}$ ve $\sqrt{\eta}$ idi. Aynı tel

çapı için $R_b \propto l$ 'dir. O halde bobin direnci yerine uzunlukları alınabilir. Tipik olarak aynı sarım sayısına sahip ve $2g/2a$ oranı 1.5 olan bir solenoid ile kare kesitli solenoid ele alındığında ve her ikisi içinde V_0 hacimleri aynı olacak şekilde boyutlandırıldığında solenoidin sinyal/gürültü oranınının kare kesitli solenoidinkinden yaklaşık 1.13-1.49 kat daha iyi olduğu söylenebilir.

3.2.2. ESR Bobini

Bir çift rezonans düzeneğinde ESR bobini, ESR düzeylerini "pompalamak" iki enerji düzeyi spin sayılarını eşit kılmak için B_1 alanını üretir. Bu pompalama sonucu NMR sinyali kuramsal olarak $\frac{\gamma_S}{\gamma_I} + 1 \approx 659$ kez artırılır. Bu yükselmiş sinyal NMR bobini

tarafından algılanır. Böyle bir düzenekte ESR bobininin görevi yalnızca kutuplanmış B_1 alanını üretmektir. ESR bobini açısından önemli noktalar şunlardır:

1. Birbirçimlik:

B_1 alanı örneğin her noktasında eşit büyüklük ve yönde olmalıdır.

2. Şiddet:

B_1 alanı şiddeti ESR düzeylerini pompalamaya yetecek kadar yüksek olmalıdır.

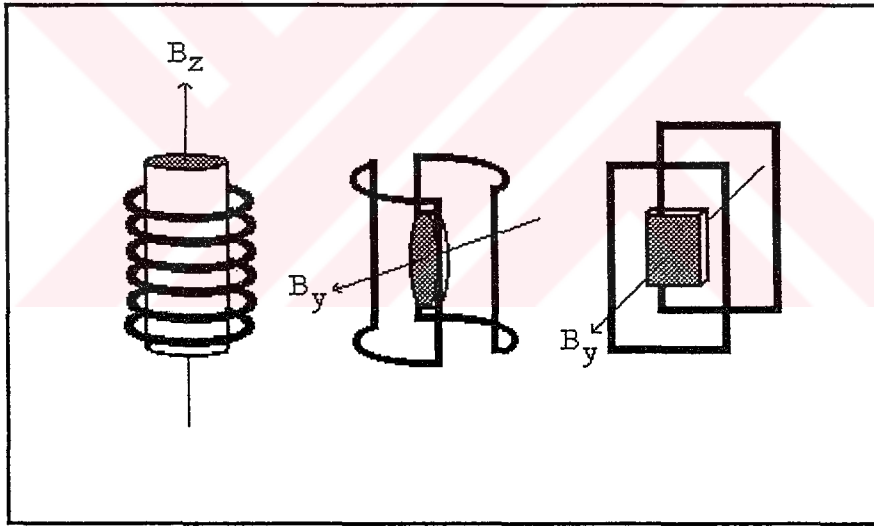
3. Düşük direnç:

Rf güç kaynağından verilen gücün büyük oranda bobinde elektromanyetik enerjiye dönüştürülmesi için bobin direncinin mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. 63 MHz 'de kabuk kalınlığı $8.34 \mu m$ 'dir. Tipik bir ESR bobini tel çapının 2-3mm olduğu düşünülürse, AC direnç hesaplanırken kabuk etkisi hesaba katılmalıdır. Bunun yanında diğer etkilerden de katkı gelir. y-ekseni yönünde manyetik alan üretebilmek için üç çeşit bobin incelenecektir. Bunlar;

- i) Simer şekilli bobin,
- ii) Dikdörtgen Helmholtz bobini ve
- iii) Helmholtz bobinidir.

Bu bobin çeşitleri ile ilgili fiziksel büyüklükler çizelge 3.3'de verilmiştir (kullanılan formüllerin çıkarımı için EK1, EK3 ve EK4'e bakınız). Çizelge 3.3'te verilen 1,2,3,4

ve 5 nolu kaynaklar sırsıyla; Hoult and Richards, 1976; Abel et al., 1965; Ginsberg and Melchner, 1970; Frister, 1966 ve Rudd and Craig, 1968'dir. ESR bobini için çizelgede verilen birbiçimlik şartının her bobin için hesaplanması manyetik alanın konumuna göre ikinci türevleri sıfıra eşitlenerek yapılır. Her ne kadar verilen bu birbiçimlik şartları sağlansa da, pratikte bobinin sarım sayısı arttıkça bobin simetrisi bozulmakta ve birbiçimlik azalmaktadır. Ayrıca bobin geometrisi karşımıza alanın birbiçimli olarak kaldığı "etkin alan" kavramı getirmektedir. Bir solenoidde bobin eksenini boyunca düzgün ve tek yönlü bir alan meydana gelmektedir fakat semer şekilli bobin ve Helmholtz bobini için alanın birbiçimli olarak kaldığı bölge sınırlıdır (şekil 3.1). Dolayısıyla solenoidde daha büyük bir hacimde birbiçimli alan elde edilirken diğer iki bobin için bundan söz edilemez. Bu manyetik alan yönünü z-ekseninden y-eksenine çevirmenin karşılığında karşımıza çıkan istenmeyen bir durumdur. Ayrıca bobinin dolma faktörü η ile alan birbiçimliliği arasında yakın bir ilişki vardır. Dolma faktörü büyüdükçe örneğin her noktasının gördüğü alanda farklılıklar olabilir.

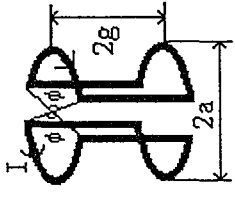
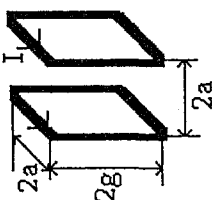
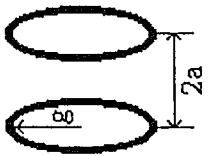


Şekil 3.3 Üç bobin çeşiti için manyetik alanın birbiçimli olduğu etkin alanlar

ESR bobin tasarımında önemli diğer koşullar olan, üretilen alan şiddeti ve düşük direnç faktörlerine gelince; en iyi bobin şekillenimini bulmak için, B_1/R_b oranı mümkün olduğu kadar büyük yapılmalıdır. Burada R_b bobininin AC direncidir. Yine $R \propto l$ alıp, aynı çaplı bobin kullanıldığı, her bobinin tek sarımlı olduğu ve bobinlerden birim akım geçtiği varsayımı ile B_1/R_b oranları belirlendiğinde en iyi sonucun semer şekilli bobin için elde edildiği daha sonra ise sırası ile dikdörtgen Helmholtz ve

Helmholtz bobinlerinin geldiği ortaya çıkmıştır. Burada Helmholtz bobini NMR bobini dışında olacak şekilde boyutlandırılmıştır. Bunun nedeni Helmholtz bobinin NMR bobininin içinde olması halinde örnek boyutları yanında çok küçük kalmasıdır. Hault ve Richards (1976) yaptıkları çalışmada aynı boyutlarda bir solenoid ile semer şekilli bobini karşılaştırmış ve bobinler NMR bobini olarak kullanıldığında solenoidin, semer şekilli bobinden 3 kat daha iyi bir $\frac{\epsilon}{N}$ oranına sahip olduğunu söylemişlerdir. Benzer şekilde yukarıdaki hesaplamalar aynı boyutlarda bir solenoid için de yapılırsa solenoidin semer şekilli bobinden 1.5 kez daha iyi bir B_1/R_b oranına sahip olduğu bulunur.



Bobin Çeşiti	Bobin Merkezindeki Manyetik Alan	Manyetik Alan Birliği Şartı	İndüktans	Bobin Tel Uzunluğu	Bobin Hacmi
 Semer şekilli bobin	$B_y = \frac{2\mu_0 NI}{\pi} \left\{ \frac{g}{a\sqrt{a^2 + g^2}} + \frac{ag}{(a^2 + g^2)^{3/2}} \right\} \sin \frac{\phi}{2}$	1 $\frac{2g}{2a} = 1$ $\phi = 120^\circ$ 2 $\frac{2g}{2a} = 1.65$ $\phi = 120.76^\circ$ 3 $\frac{2g}{2a} = 2$ $\phi = 120^\circ$	$L = \frac{NB_y A}{I} = \frac{NB_y}{I} 4ag$	$l = 8Na \left(\frac{g}{a} + \frac{\pi}{3} \right)$	$V_b = 2\pi a^2 g$
 Dikdörtgen Helmholtz	$B_y = \frac{2\mu_0 NIgd}{\pi(d^2 + g^2 + a^2)} \left\{ \frac{1}{g^2 + a^2} + \frac{1}{d^2 + a^2} \right\}$	Literatürde yalnızca kare Helmholtz bobini için birliği şartı var. $2g = 2d$ $\frac{2g}{2a} = 0.5445$ 4	$L = \frac{NB_y A}{I} = \frac{NB_y}{I} 4gd$	$l = 8N(g + d)$	$V_b = 8adg$
 Helmholtz Bobini	$B_y = \frac{\mu_0 NIg^2}{(g^2 + a^2)^{3/2}}$	5 $\frac{g}{2a} = 1$	$L = \frac{NB_y A}{I} = \frac{NB_y}{I} \pi g^2$	$l = 4N\pi g$	$V_b = 2\pi g^2 a$

Çizelge 3.3. Kullanılan ESR bobinlerinin fiziksel özellikleri

3.2.3. Çift Rezonans Deneyi

Bundan önceki iki bölümde olası NMR ve ESR bobin şekillenimleri tartışılmıştır. Bu bölümde ise asıl amaç olan bir çift rezonans deneyini gerçekleştirmek için her iki bobinin bir arada kullanıldığı durum incelenecektir.

Tartışılan bobin şekillenimlerini kullanarak üç tip başlık yapmak mümkündür. Bunlar şekil 3.4.'da verilmiştir.

Şekil 3.4'ten görüldüğü gibi bu başlıklarda,

- a) NMR bobini solenoid, ESR bobini dairesel Helmholtz
- b) NMR bobini solenoid, ESR bobini semer şekilli bobin
- c) NMR bobini kare solenoid, ESR bobini dikdörtgen Helmholtz

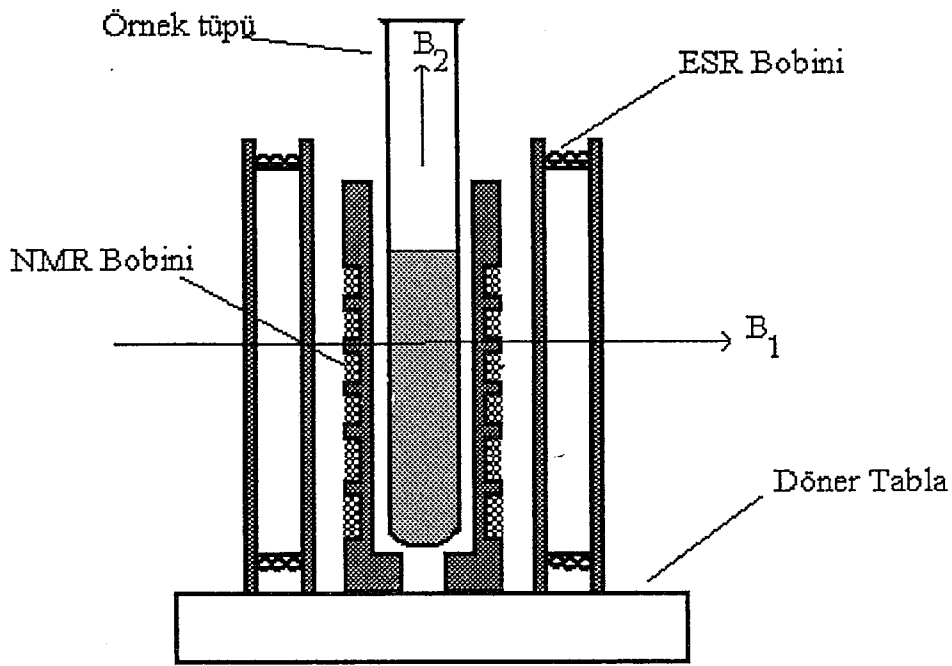
bobini kullanımı düşünülmüştür. (a) başlığında, ESR bobini dışarıda, NMR bobini içeride, (b) ve (c) başlıklarında ise NMR bobini dışarıda, ESR bobini ise içerdedir. Bu tasarımdan beklenen, hangi başlığın

- a) En iyi sinyal/gürültü oranını sağladığı
- b) En yüksek yükseltme çarpanını $\left(\frac{P_{z\pm P_0}}{P_z} \right)$ verdiği ve
- c) En iyi birbçimli B_1 alanını sağladığının bulunmasıdır. (Bu koşul σ ve π geçişlerinin birbirine ne derecede karıştığının da bir ölçüsüdür.)

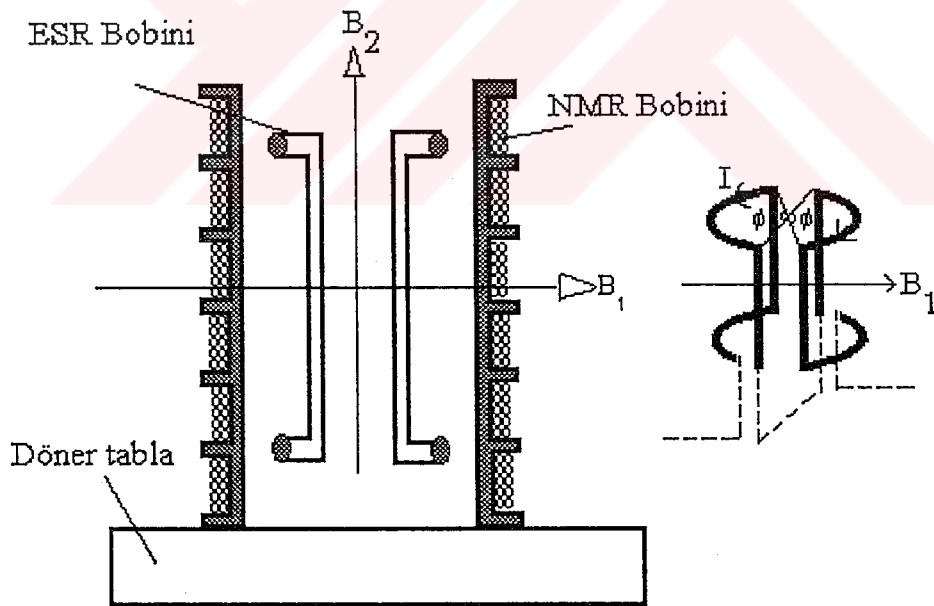
Bundan önceki ESR ve NMR bobinleri kesiminden yararlanarak şimdiden en iyi sonucun şekil 3.4.b 'deki tasarım tarafından elde edileceği söylenebilir. En iyi $\frac{\epsilon}{N}$

oranını sağlayan solenoid NMR bobini ve en iyi $\frac{B_1}{R_b}$ oranını veren semer şekilli ESR

bobini olduğuna göre bu ikisinin birleşimi olan başlığın en iyi sonucu vereceğini umabiliriz.

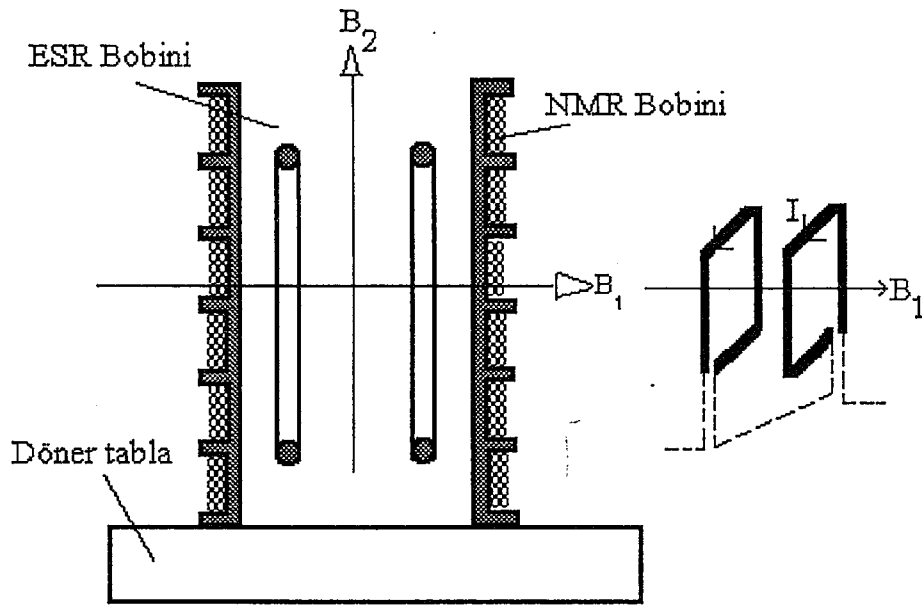


a)



b)

(Devam ediyor)



c)

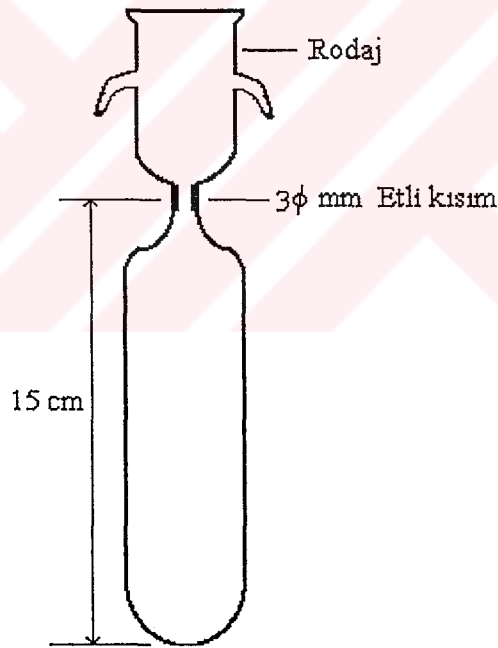
Şekil 3.4 Olası çift rezonans örnek başlıklarını kesit görünüşleri. Dış alan B_0 x-y düzleminde bulunmaktadır. NMR bobini solenoid olmak üzere, ESR bobinleri; a) Helmholtz, b) semer şekilli bobin, c) dikdörtgen Helmholtz bobinlerinden oluşmaktadır.

4.DENEY

4.1 Kullanılan Örnekler ve Hazırlama Yöntemi

Bu çalışmada örnek başlığı tasarımı sırasındaki ölçümler için 17mm çaplı tüpte 1mM derişimde 4-Hydroxy TEMPO (TANOL) sulu çözeltisi, σ ve π geçişlerini gözlemlemek için ise 25mm çaplı tüpte tamamı 1mM derişimde olmak üzere sırasıyla 4-Amino TEMPO/su, 4-Hydroxy TEMPO/fosfat tampon, 4-Amino TEMPO/THF (tetrahydrofuran) ve DPPH (diphenylpicrylhydrazyl)/benzen çözeltileri kullanılmıştır. Örnekler 17mm çaplı tüp için 10cm^3 , 25 mm çaplı tüp için 20cm^3 hacmine sahiptir.Hazırlanan tüm örnekler vakumlanmıştır. Şekil 4.1' de örnek tüpü gösterilmiştir.

Hazırlanan örneklerde kullanılan serbest kökçelerin özellikleri çizelge 4.1' de, çözücülerin özellikleri ise çizelge 4.2' de verilmiştir.

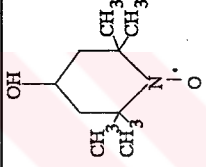
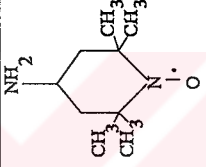
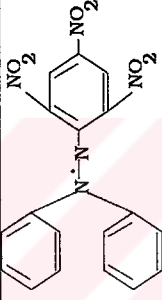


Şekil 4.1. Kullanılan örnek tüpü boyutları

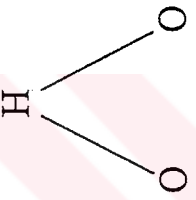
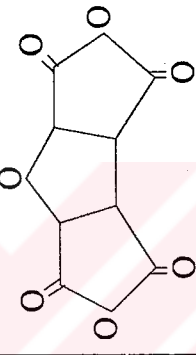
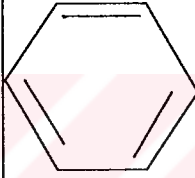
Örneklerin içerdikleri oksijeni uzaklaştırmak için vakum sisteminde vakumlanmaları gerekir. Oksijen çözücü içerisinde çözülmüş halde bulunmaktadır. Oksijenin yapıda

bulunması bu elementin ^{17}O izotopunun paramanyetik olması nedeniyle ESR deneyini büyük ölçüde etkiler. Yapıdaki bu oksijen serbest kökçelerle etkileşime girerek, yeni kökçeler oluşturur. Ayrıca durulma zamanlarını kısaltıp, çizgi genişliklerini artırarak yanıtıcı ölçümlere neden olur. İşlemin gerçekleştirildiği vakum sistemi şekil 4.2' de gösterilmiştir. Sistemde bir mekanik pompa ve bir difüzyon pompası bulunur. Sistem önce A ve B muslukları kapalıyken 10mmHg basınca kadar getirilir. Sonra, buhar tuzağına sıvı azot konulmuş difüzyon pompası ile 10^{-5} mmHg basınca kadar düşürülür. C musluğu ile difüzyon pompasının buhar tuzağı arasında bulunan diğer bir tuzak ise daima sıvı azot sıcaklığında tutulur. Bu yüzden oradaki basınç tüm sistemin basıncına göre daha düşüktür. Örnek tüplerinden çıkan safsızlık gazlarından azot sıcaklığında yoğunlaşabilenler bu tuzakta toplanırken, oksijen gibi daha düşük sıcaklıkta yoğunlaşanlar pompa sistemi ile dışarı atılır. A ve B musluklarına

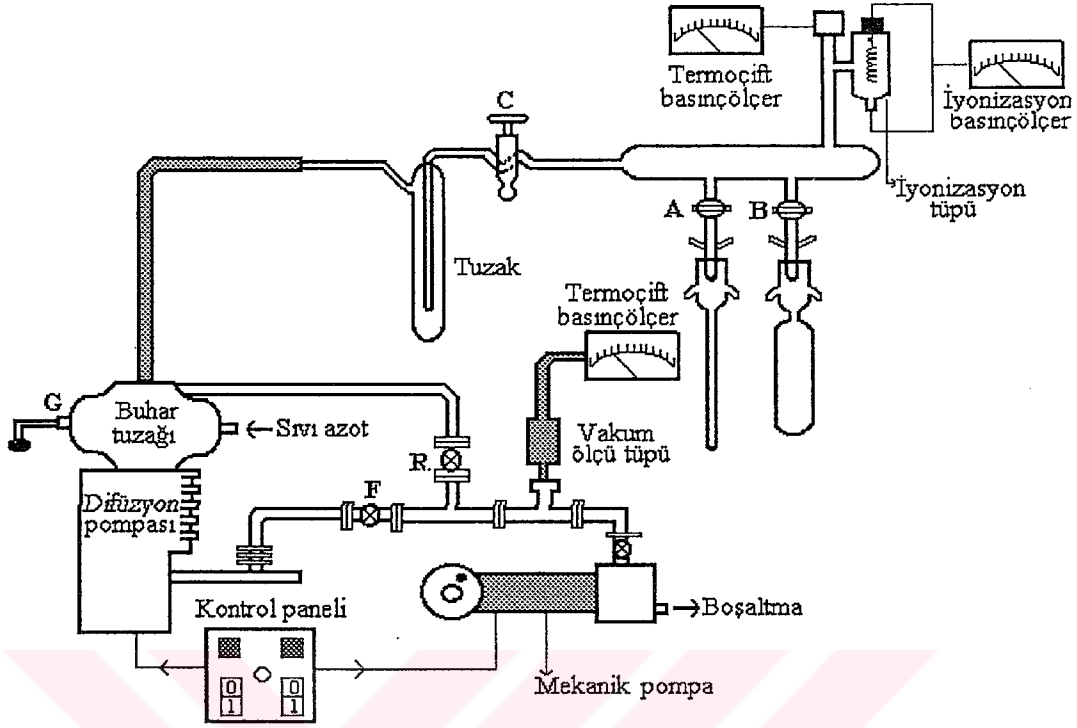


İSİM	KAPALI FORMÜL	AÇIK FORMÜL	MOLEKÜL KÜTLESİ (g)
4-Hydroxy TEMPO (TANOL)	$C_9H_{18}NO_2$		172.25
4-Amino TEMPO	$C_9H_{19}N_2O$		156.27
DPPH (diphenylpicrylhydrazyl)	$C_{18}H_{12}N_5O_6$		394.30

Çizelge 4.1. Kullanılan serbest kökçeler

İSİM	KAPALI FORMÜL	AÇIK FORMÜL	MOLEKÜL KÜTLESİ (g)
SU	H ₂ O		18.00
THF	C ₄ H ₈ O		72.11
BENZEN	C ₆ H ₆		78.12

Çizge 4.2. Kullanılan çözücüler



Şekil 4.2. Vakumlama Sistemi

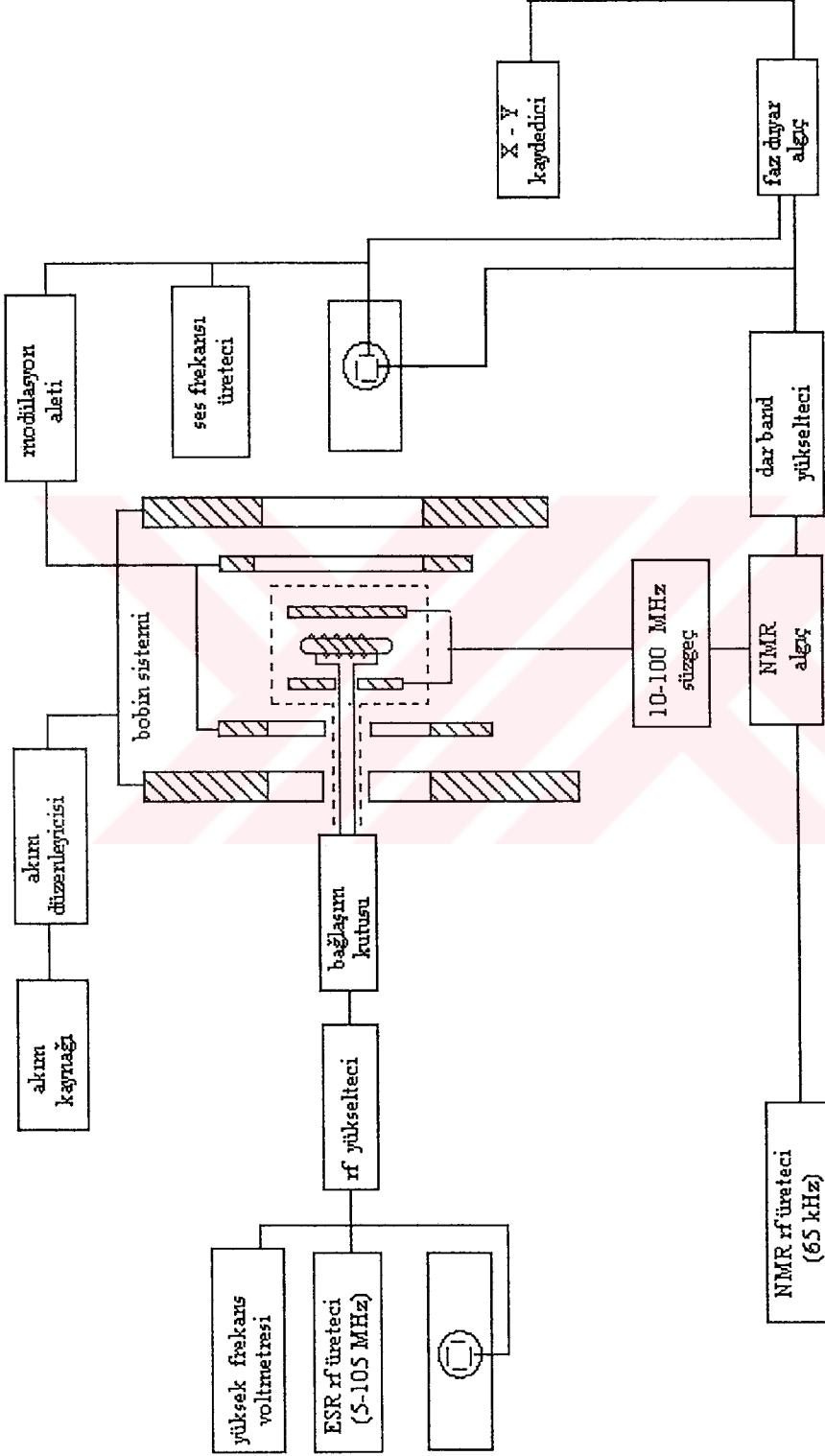
vakumlanacak örnek tüpleri bağlanmıştır. Vakumlama işlemi aşağıdaki adımlarla gerçekleşir. A ve B muslukları kapalıyken örnekler sıvı azot yardımıyla dondurulur. Dondurma işleminden sonra A ve B muslukları açılır. Çıkan gaz önce mekanik pompayla sonra da difüzyon pompasıyla sistemden uzaklaştırılır. Ardından A ve B muslukları kapatılır ve sıvı azot termosları örnek tüplerinden uzaklaştırılır. Bir süre kadar örneklerin çözünmesi beklenir. Örnek sıvılaştırıldığında, örnek içinde çözünmüş olan safsızlık gazları sistemden atılmak üzere örneği terk eder. Ve tekrar dondurma işlemi başlar. Bu işlem dizisi (*dondurma-pompalama-sıvılaştırma*) örnekten gaz çıkışı olmayıncaya kadar sürdürülür. İşlemler sırasında sistemin basıncı termoçift ve iyonizasyon basınçölçerlerle ölçülür. Vakumlama işlemi tamamlandığında örnek tüpleri rodajların hemen altındaki etli kısımdan oksijen ve tüpgazın oluşturduğu alevle kesilir. Kesilen uçlar tavlınır.

4.2. Kullanılan Spektrometre

Deneysel çalışmalar bölümümüzdeki bir DNP çift rezonans spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir (Sungur,1976). Spektrometrenin blok çizimi şekil 4.3' de verilmiştir.

1.53 mT'lık dış alan yaklaşık 2A'lik akımla beslenen bir Helmholtz bobin çiftiyle sağlanır. Üretilen bu durgun alan bir akım kararlayıcısı yardımıyla 10^{-5} A basamağında kararlı tutulur ve ek bobin sistemi sayesinde oldukça birbiciimlidir.

Modülasyon bobinleri ise yine dış manyetik alan bobinlerinin iç tarafında bulunan bir Helmholtz bobin çiftidir. Modülasyon yükseltecine bağlanmıştır. Bu yükselteçe DC modülasyonu için osiloskoptan testere dişi sinyal veya AC modülasyonu için , ses frekans üreticinden 89 Hz'lik sinüs sinyali verilir. Örnek başlığı olarak hem σ hem π geçişlerinin gözlenebildiği kesim 3'de kuramı anlatılan ve bir sonraki bölümde de deneysel tartışması yapılacak olan başlık kullanılmıştır. NMR bobininin bağlı olduğu Q-metre NMR bobininde oluşan rezonans sinyalini algılar. Proton rezonans frekansı 65 kHz'tir. Q-metre'nin DC ve AC olmak üzere iki çıkışı vardır. AC çıkıştan rf sinyalinden arındırılmış rezonans sinyali, DC çıkışından ise bu sinyalin doğrultulmuş şekli elde edilir. DC çıkış doğrudan osiloskobun düşey saptırıcılarına bağlıdır. DC modülasyon yapıyorsa soğurma sinyalinin tümü ekranda gözlenir. Bu sinyaldeki salınımların (wiggles) fazlalığı dış alan birbiciimliliğinin bir ölçüsüdür. Spektrometre AC modülasyonla çalıştırıldığı zaman NMR dedektörünün AC çıkışı 89 Hz'lik bir darbant yükseltecine bağlanır. Darbant yükseltecinin çıkışı ise hem osiloskobun düşey saptırıcılarına hem de faz duyarlı dedektörün girişine bağlıdır. Faz duyarlı dedektörün aynı zamanda ses frekans üretici ile bağlantılı bulunan bir referans girişi vardır. Faz duyarlı dedektörün çıkışındaki bir yazıcı, darbant yükseltecinden gelen sinyal ile referans sinyali arasındaki faz farkı ve eğime göre rezonans sinyalinin türevinin kağıda dökülmesini sağlar. ESR bobini ise bir frekans üretici ve bobin üzerindeki voltajın ölçülmesini sağlayan bir yüksek frekans AC voltmetreye bağlıdır. Bir kısmı lambalı olan spektrometrenin bazı parçalarının (Q-metre, darbant yükselteci gibi) entegreli devreler ile yenilenmesi çalışmaları sürmektedir.



Şekil 4.3. Zayıf alan çift rezonans spektrometresi

4.3 ESR Spektrumlarının Elde Edilmesi

ESR spektrumu çekilebilmesi için ESR uyarıcı rf alanı doygunluktan uzak bölgede kalacak şekilde düşük seçilir. Bu alanın genliği her frekans değerinde aynı kalmalıdır. Çapı a boyu $2g$ olan bir solenoidin ekseninde oluşturduğu alan çizelge 3.2'de verilmişti.

Alan,

$$B = KI \quad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bobin uçlarındaki gerilim V , Empedans Z , açısal frekans ω ve indüktans L olmak üzere, bobinden geçen akım I ,

$$I = \frac{V}{Z} = \frac{V}{L\omega} \quad (4.2)$$

biçiminde gösterilebilir. Açısal frekans,

$$\omega = 2\pi\nu \quad (4.3)$$

bağıntısıyla verildiğinden eşitlik (4.2) ve eşitlik (4.3), eşitlik (4.1)'de yerine koyulursa,

$$B = K \frac{V}{L2\pi\nu} = K' \frac{V}{\nu} \quad (4.4)$$

sonucu elde edilir.

Manyetik alanın her frekansta aynı kalması için V/ν oranı tüm spektrum boyunca sabit tutulmalıdır. Bu çalışmada elde edilen spektrumlarda V/ν oranı 1 olarak alınmıştır.

Bir ESR spektrumu frekans 5-120 MHz arasında taranarak oluşturulur. Önce her frekansta P_z (yükseltilmiş çekirdek sinyali) ve P_0 (çekirdek sinyali) kaydedilir. P_z sinyalinin yönüne bağlı olarak yükseltme çarpanı $G(P) = (P_z \pm P_0) / P_0$ hesaplanır ve yükseltme çarpanının frekansa karşı grafiği çizilir.

P_z sinyali kaydedilirken dikkat edilecek bazı noktalar vardır. İlk olarak NMR bobini ile ESR süzgeç devresinin iyi ayarlanması gerekir. Eğer süzgeç devresi iyi ayarlanmamışsa NMR bobininde indüklenen ESR alanı tam olarak süzülemez ve Q-metre tarafından algılanır. Bu da çekilen NMR sinyalinin bozuk olmasına neden olur. Bu durumu kontrol etmenin yolu NMR algıcındaki (Q-metre) mikroampermetre

akımını tüm spektrum boyunca sabit bir değerde ($60 \mu\text{A}$ gibi) tutmaktır. Çünkü süzülemeyen ESR sinyali bu akımı düşürür. Dikkat edilecek ikinci nokta ise V/v oranını sabit tutarken doğru empedans uygunlaştırıcısını kullanmaktır. Böylece istenilen orana daha düşük bir güçle çıkılabilir.



5. DENEYSEL VERİLER

5.1 Tasarlanan Örnek Başlığı Ölçümleri

NMR Bobini

NMR bobini için beş ayrı bobin sarılmıştır ve bobinler 1'den 5'e kadar numaralandırılmıştır. 1 ve 2 nolu bobinler diğer üç bobine göre daha küçük hacimli ; 3 4 ve 5 nolu bobinler ise daha geniş hacimlidirler. 4 nolu bobin dışında tüm bobinler dairesel kesitli ve çok bölmeli solenoid, 4 nolu bobin ise kare kesitli bölmesiz bir solenoiddir. Örnek olarak vakumlu 17 mm çaplı 1mM derişimli 4-Hydroxy TEMPO sulu çözeltisi kullanılmıştır. Örnek hacmi 11 cm^3 'tür. Bobinlerin boyutları ve her bobin için bulunan değerler Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelgede manyetik alan değerleri çizelge 3.3'deki formüllerden yararlanılarak hesaplanmış, kalite çarpanları bir Q-metre ile, indüktans değerleri indüktansmetre ile ölçülmüştür. NMR bobininin çalıştığı 65 kHz frekansıda $\delta > r$ olduğundan kabuk etkisi ihmal edilmiştir. Fakat yakınlık etkisi ve diğer etkilerden dolayı dijital ohmmetre ile ölçülen DC direnç değerleri 4'le çarpılarak (Terman, 1943; Hoult and Richards, 1976; Hoult, 1979) bobin AC direnci olarak düşünülmüştür. Ölçülen Q,L ve R_{DC} yanında, hesaplanan L ve R_{DC} değerleri de çizelgede belirtilmiştir. Deneysel ϵ/N oranı kesim 4.2.'de anlatılan spektrometreye NMR bobinleri yerleştirilerek ölçülmüştür.

Çizelge 5.1. Gerçekleştirilen NMR bobinleri için fiziksel özellikler ve deneysel ϵ/N oranları

		1 nolu bobin	2 nolu bobin	3 nolu bobin	5 nolu bobin	4 nolu bobin
Bobin boyutları (cm) tel çapları (mm) ve sarım sayıları		2a = 3.1 2g = 5.00 N = 157× 6 =942 $\phi = 0.45$	2a = 3.1 2g = 5.00 N = 167× 6 =1002 $\phi = 0.3$	2a = 3.8 2g = 4.3 N = 120× 6 =720 $\phi = 0.35$	2a = 3.8 2g = 4.3 N = 120× 6 =720 $\phi = 0.3$	2a = 3.1 2g = 5.00 N = 157× 6 =942 $\phi = 0.45$
Bobin hacmi V_b (cm ³)		37.2	37.7	48.7	48.7	65
İndüktans L (mH)	Ölçülen	11.0	12.0	12.3	12.0	11.8
	Kuramsal	14.3	16.3	12.9	12.9	10.6
Bobin DC direnci R_{DC} (Ω)	Ölçülen	10.6	22.6	16.7	21.3	21.9
	Kuramsal	9.8	23.5	15.2	20.7	20.0
Bobinin AC direnci R_{AC} (Ω)		42.4	90.4	66.8	87.2	87.6
Kalite faktörü Q		24.4	60.0	67.5	83.4	55.7
Deneysel ϵ/N oranı		1.30	1.25	1.00	0.95	0.85

ESR Bobini

ESR bobini olarak üç adet bobin gerçekleştirilmiştir. Bunlardan semer şekilli bobin ve dikdörtgen Helmholtz bobinleri aynı boyutlarda NMR bobini içine girecek şekildedir. Helmholtz ise daha büyük ve NMR bobininin dışında olacak tarzda hazırlanmıştır. Çizelge 5.2’de tüm bobinlerin fiziksel boyutları, ölçülen indüktans değerleri yer almaktadır.

Bobinlerin AC dirençleri hesaplanırken kabuk etkisi hesaba katılarak oluşturulan (3.13) eşitliği kullanılmıştır. AC direnç değerleri 60 MHz frekans değeri için hesaplanmıştır. Semer şekilli bobin ve dikdörtgen Helmholtz bobini tek sarım olduğu için yakınlık etkisi ihmal edilmiş fakat diğer kayıpları karşılamak için elde edilen direnç değeri 1.5 ile çarpılmıştır (Terman, 1943; Hoult and Richards, 1976; Hoult, 1979) . Helmholtz

bobini ise çok sarımlı olduğu için bulunan direnç değeri 3 ile çarpılarak yakınlık etkisi de hesaba katılmış ve çizelgeye AC direnç olarak yazılmıştır. Bobin L değerleri indüktansmetre ile ölçülmüştür. Deneysel ölçüm için sarılan küçük bir bobin, ESR bobinler $\nu=42$ MHz 'te beslenirken merkezlerine daldırılmış ve oluşan potansiyel farkı ölçülmüştür. Bu değer ESR bobinleri için $\frac{B_1}{R_b}$ oranını pratik olarak ölçmenin bir yoludur.

Çizelge 5.2. ESR bobininin fiziksel boyutları ve deneysel sonuçları

	Semer şekilli bobin	Dikdörtgen Helmholtz bobini	Helmholtz bobini
Bobin boyutları (cm), sarım sayısı ve tel çapı (mm)	$2g = 4.2$ $2a = 3.0$ $N = 1$ $\phi = 3$	$2d = 3.0$ $2g = 4.4$ $2a = 2.7$ $N = 1$ $\phi = 3$	$2g = 7.6$ $2a = 6.0$ $N = 16$ $\phi = 1$
İndüktans L (mH)	0.760	0.750	80
R_{AC} (Ω)	0.921	0.953	144
B_1 (T/A)* 10^{-5}	7.57	3.51	25.6
İndüklenme bobinde oluşan gerilim (V)	2.8	1.0	0.1

Çift Rezonans Deneyi

Bu kesimde çift rezonans deneyi için tasarlanan kuramsal inceleme sırasında belirtilmiş şekil 5.1'deki örnek başlıkları kullanılmıştır. Bu üç başlık aşağıdaki şekillenimlerden oluşmuştur:

- 4 nolu kare kesitli solenoid NMR bobini ve dikdörtgen Helmholtz ESR bobini,
- 5 nolu solenoid NMR bobini ve semer şekilli ESR bobini,
- 1 nolu solenoid NMR bobini ve Helmholtz ESR bobini.

Bu başlıklardan üçüncüsü için yapılan denemelerde, dışta bulunan Helmholtz ESR bobininin ürettiği alanın içteki NMR bobini tarafından perdelenildiği ve örneğe kadar ulaşmadığı görülmüştür. Bu yüzden yalnızca ilk iki başlık için ölçümler alınmıştır. Tüm ölçümler kesim 4.2’de anlatılan zayıf alan çift rezonans spektrometresiyle yapılmıştır. Ölçümler, $\nu = 82$ MHz ‘te ve $V/\nu = 1$ oranı sabit tutularak TANOL 1mM sulu çözeltisi ile alınmıştır. 82 MHz bu örnek için $2 \rightarrow 5$ ve $3 \rightarrow 6$ geçişlerine karşılık gelen bir π çizgisinin rezonans frekansıdır. Hem $B_0 \parallel B_1$ (σ koşulu), hem de $B_0 \perp B_1$ (π koşulu) için P_0 , P_z ve yükseltme çarpanları elde edilmiştir. Bu bir π çizgisi olduğuna göre eğer alan tek yönlü ise, σ koşulunda, yükseltme çarpanını $G(P)$ 0, π koşulunda ise oldukça yükselmiş olarak gözlenmesi beklenmelidir. σ koşulunda elde edilen $G(P)$ sıfırdan ne kadar farklı ise o oranda bobinin ürettiği alanın tek yönlü olmadığı ve bir dik bileşeni olduğu söylenebilir. O halde π ve σ koşulundaki yükseltme çarpanları oranı olan,

$$\frac{G(P)_\pi}{G(P)_\sigma} = \frac{\left(\frac{P_0 + P_z}{P_0} \right)_\pi}{\left(\frac{P_0 - P_z}{P_0} \right)_\sigma} \quad (5.1)$$

oranı bu homojensizliğin bir ölçüsü olacaktır. Bu oran ne kadar büyükse o oranda bobinin tek yönlü ve birbiriçimli alan ürettiği söylenebilir. Çizelge 5.3’de ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.3. Çift rezonans deneyi ölçüm sonuçları

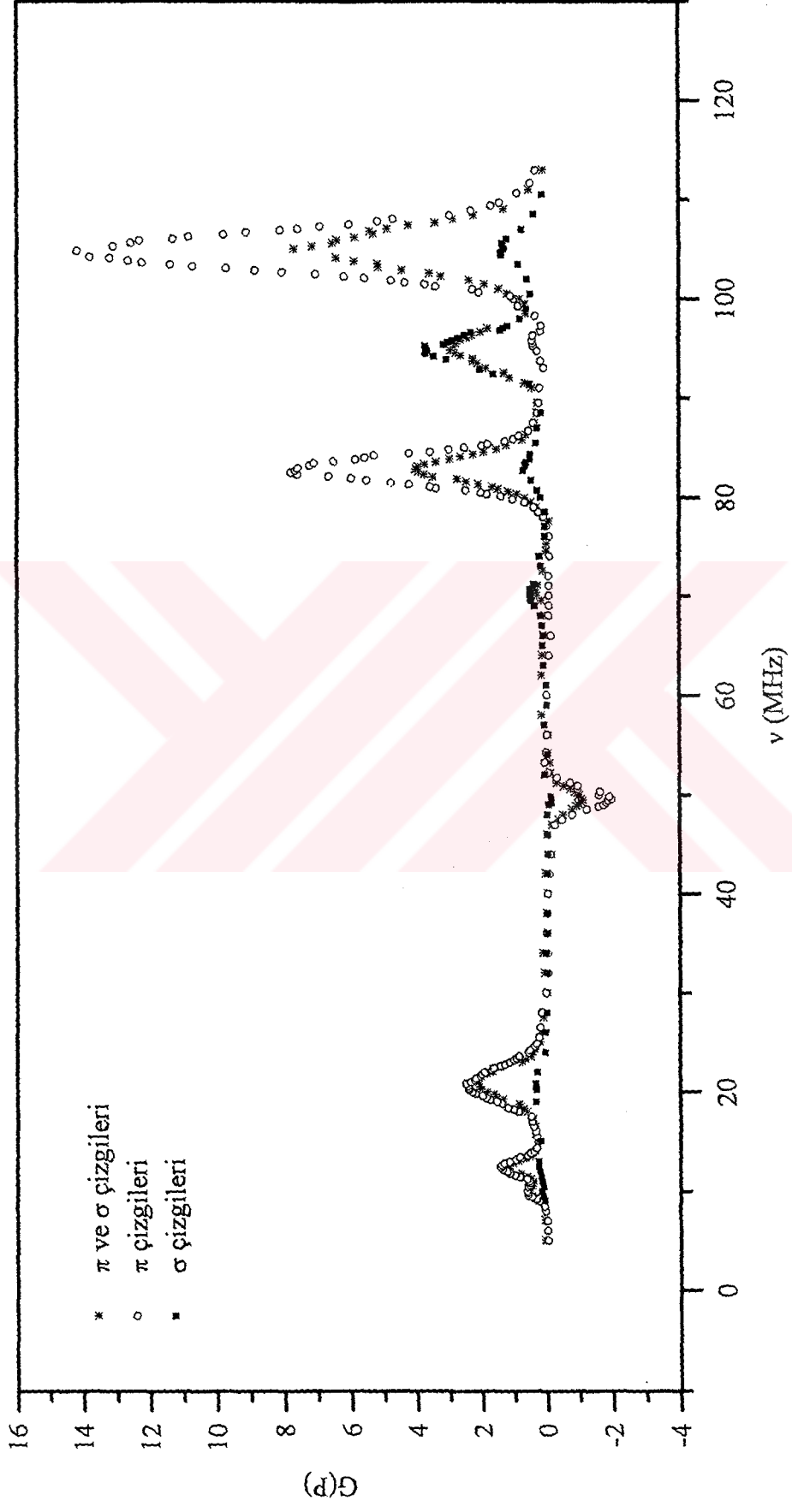
	σ koşulu $B_0 \parallel B_1$			π koşulu $B_0 \perp B_1$			$\frac{\left(\frac{P_0 + P_z}{P_0} \right)_\pi}{\left(\frac{P_0 - P_z}{P_0} \right)_\sigma}$
	P_0	P_z	$\frac{P_0 - P_z}{P_0}$	P_0	P_z	$\frac{P_0 + P_z}{P_0}$	
5 nolu NMR+ semer şekilli ESR	0.95	0.65	0.32	0.95	4.60	5.84	18.25
4 nolu NMR+ dikdörtgen Helmholtz	0.85	0.58	0.32	0.87	1.66	2.91	9.09

5.2 ESR Spektrumları

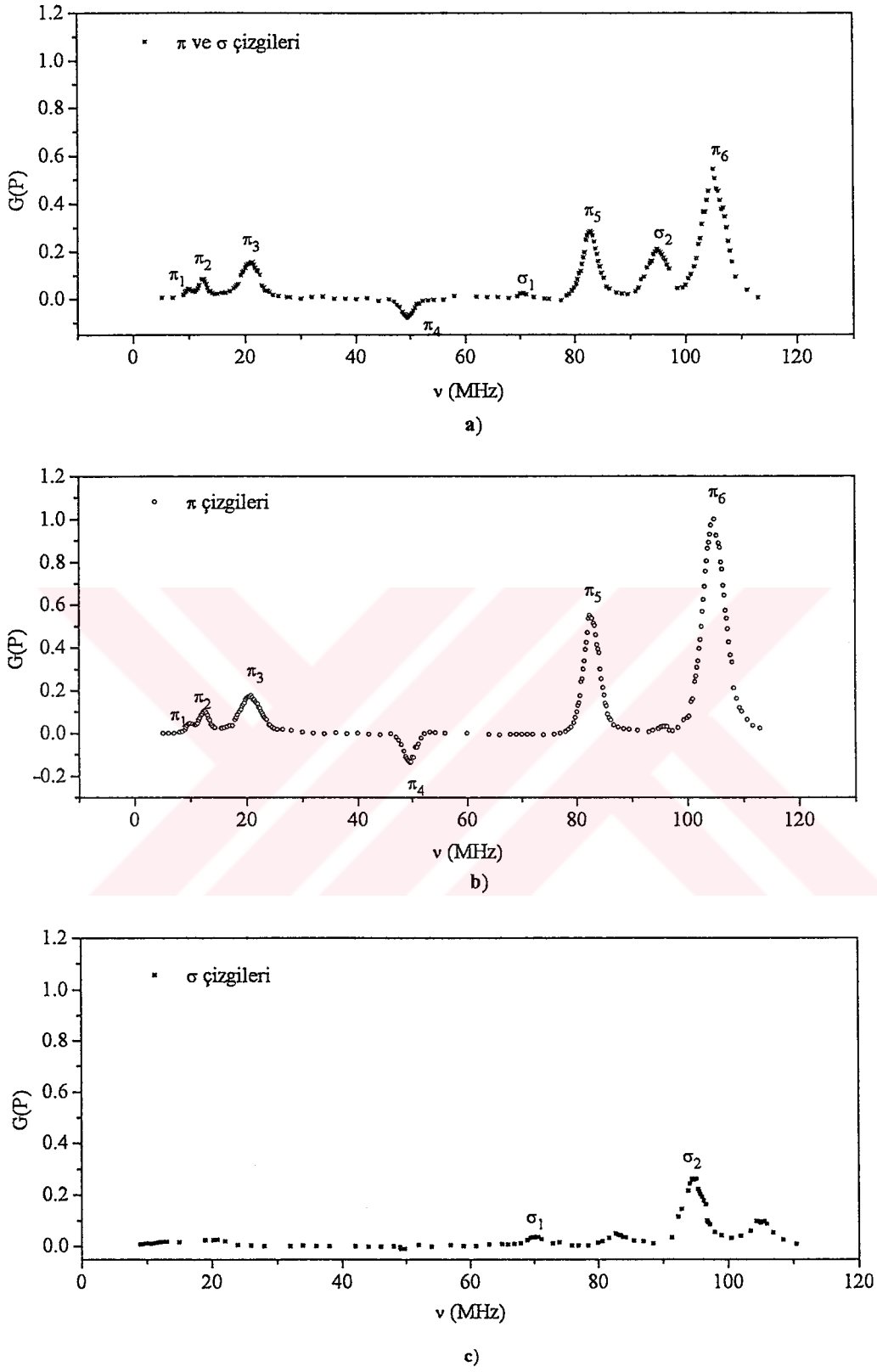
Bu çalışmada çekirdek spini $I = 1$ olan ^{14}N çekirdeğiyle , tek ve çift azotlu serbest kökçelerde çalışılmıştır. Kesim 4.1' de kullanılan örnekler detaylı olarak anlatılmıştır.

Sırasıyla şekil 5.1 ve şekil 5.2.'de 4-Amino TEMPO sulu çözeltisinin, şekil 5.3 ve şekil 5.4'te 4-Hydroxy TEMPO sulu çözeltisinin, şekil 5.5. ve şekil 5.6'da 4-Hydroxy TEMPO fosfat tamponlu çözeltisinin, şekil 5.7 ve şekil 5.8'de 4-Amino TEMPO THF'li çözeltisi ve şekil 5.9. ve şekil 5.10'da DPPH benzenli çözeltisinin zayıf alandaki ESR spektrumları verilmiştir. Spektrumlar 4-Amino TEMPO sulu çözeltisi için σ geçişi koşulu, π geçişi koşulu ve rf alanı dış alana 45° açı yaparken hem σ hem π geçişi koşulunda, diğerleri içinse yalnızca σ geçişi koşulu ve π geçişi koşulu kaydedilmiştir. Birleşmiş olan spektrumlarda ise her çizgiye π_1 , ..., σ_1 , ... gibi isimler verilmiştir.

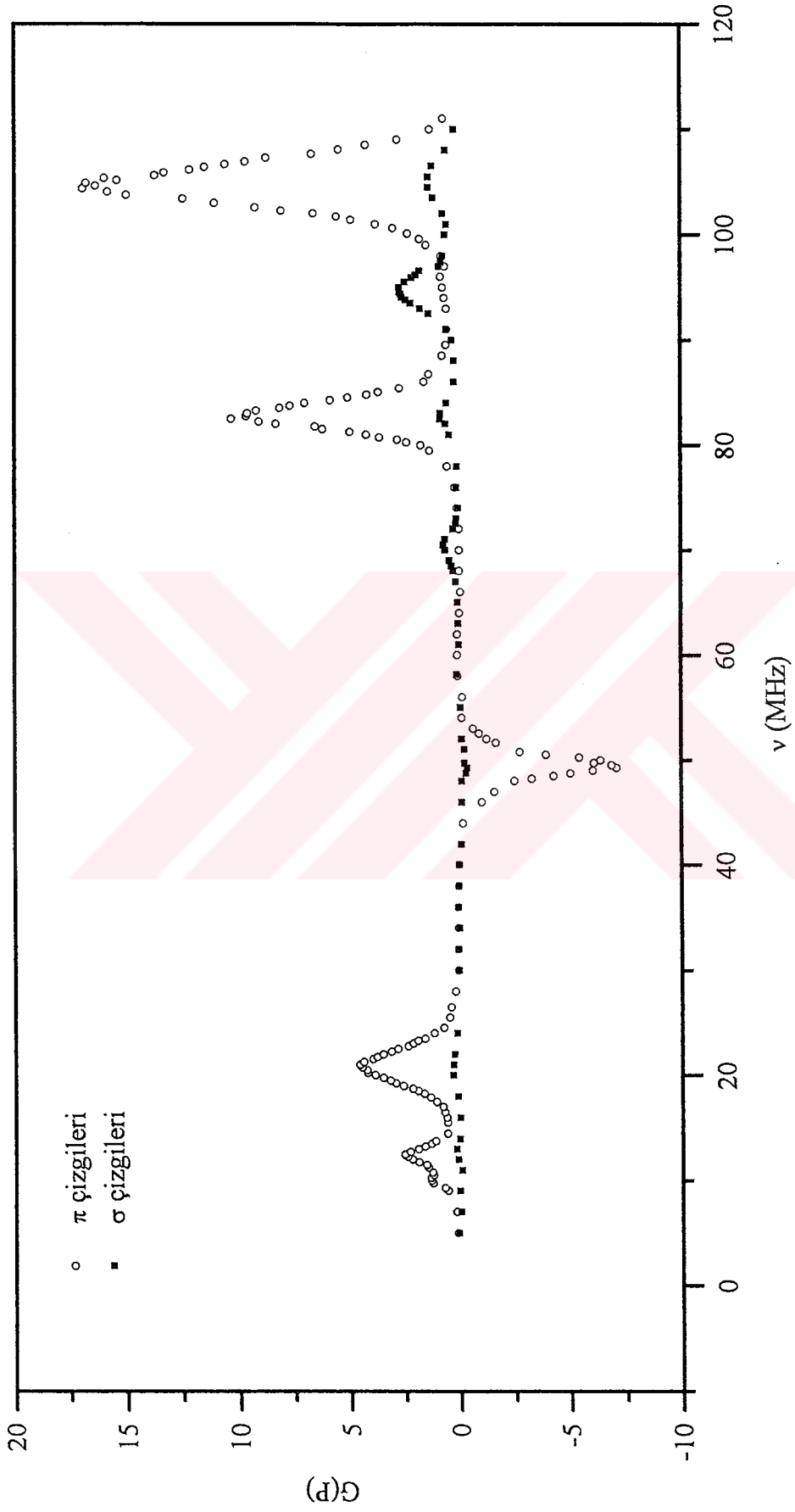




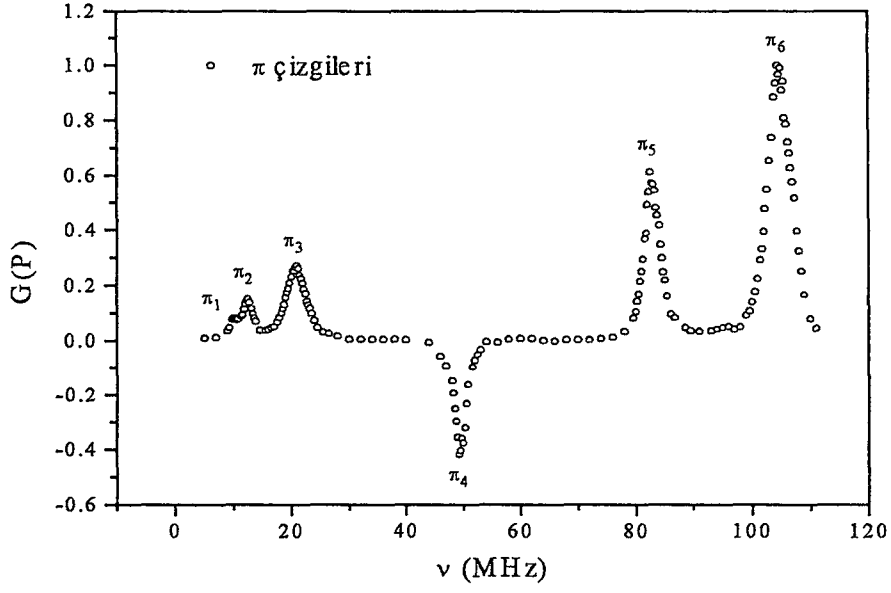
Şekil 5.1. 1mM 4-Amino TEMPO sulu çözeltisi için ESR spektrumları



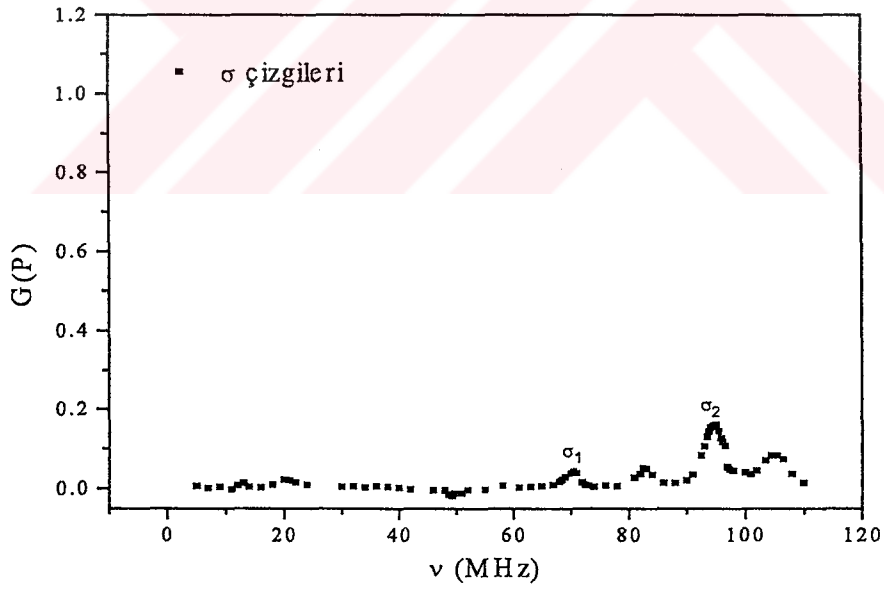
Şekil 5.2. 1mM 4-Amino TEMPO sulu çözeltisi için birleşmiş, a) π ve σ çizgileri, b) π çizgileri, c) σ çizgileri



Şekil 5.3. 1mM 4-Hydroxy TEMPO sulu çözeltisi için ESR spektrumları

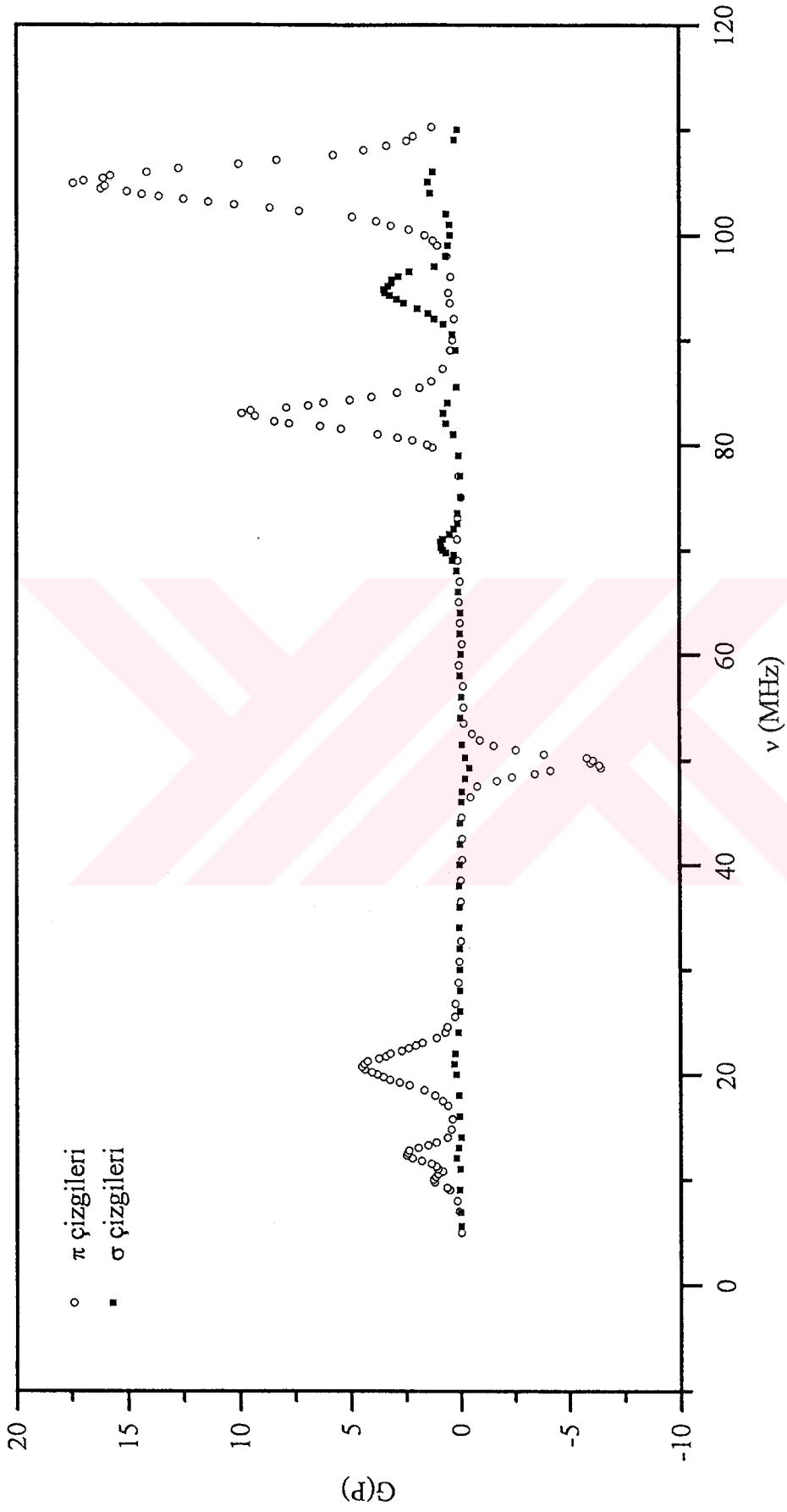


a)

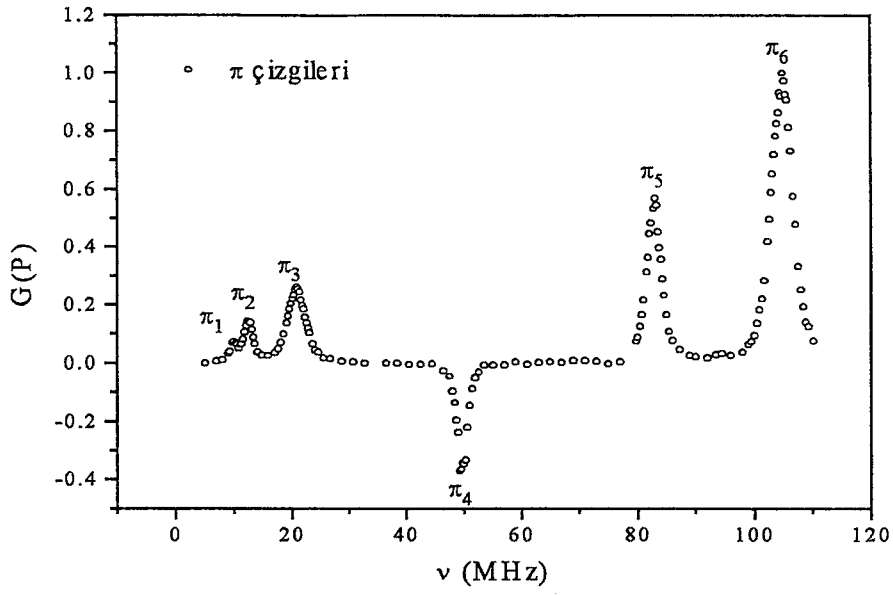


b)

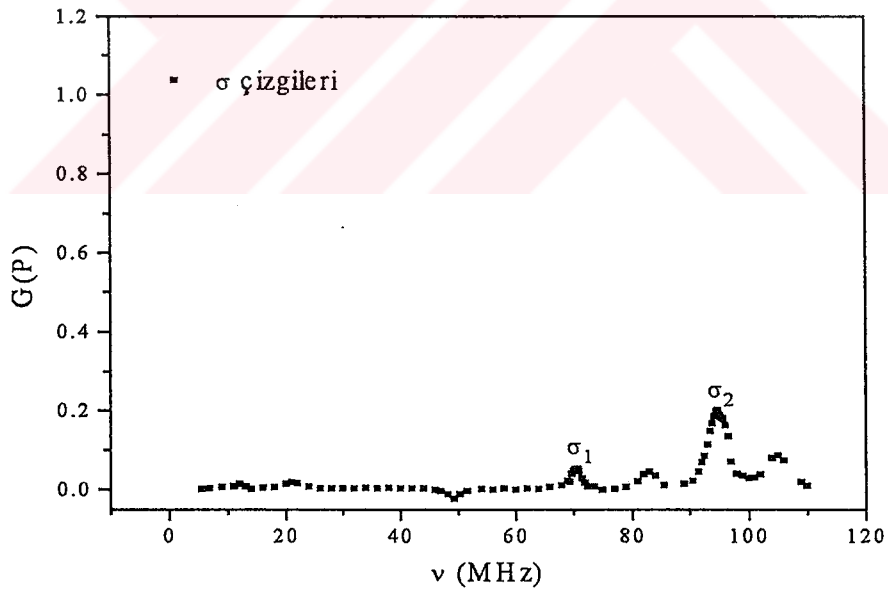
Şekil 5.4. 1mM 4-Hydroxy TEMPO sulu çözeltisi için a) π geçişi koşulunda ,b) σ geçişi koşulunda ESR spektrumları



Şekil 5.5. 1mM 4-Hydroxy TEMPO fosfat tamponlu çözeltisi için ESR spektrumları

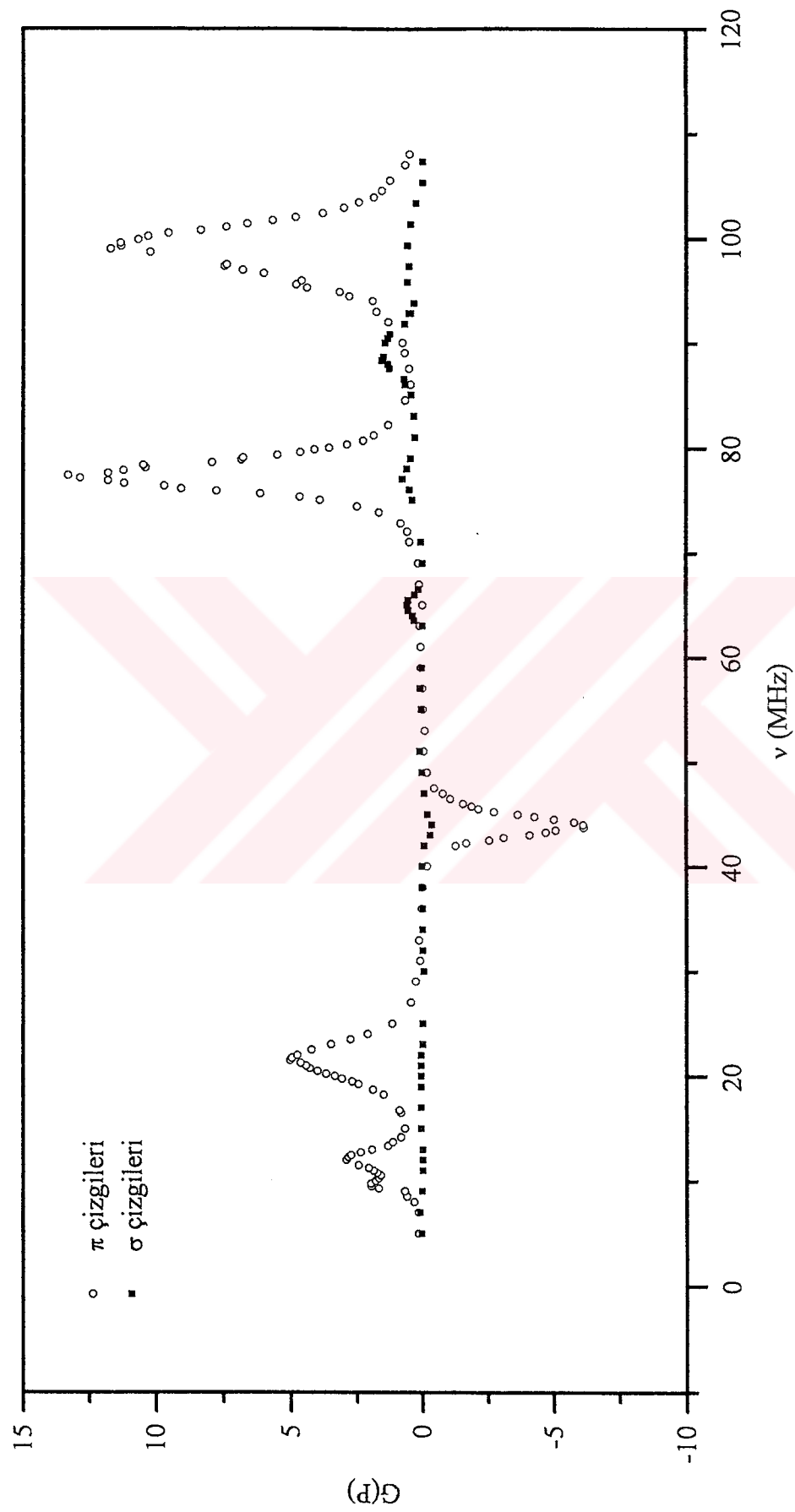


a)

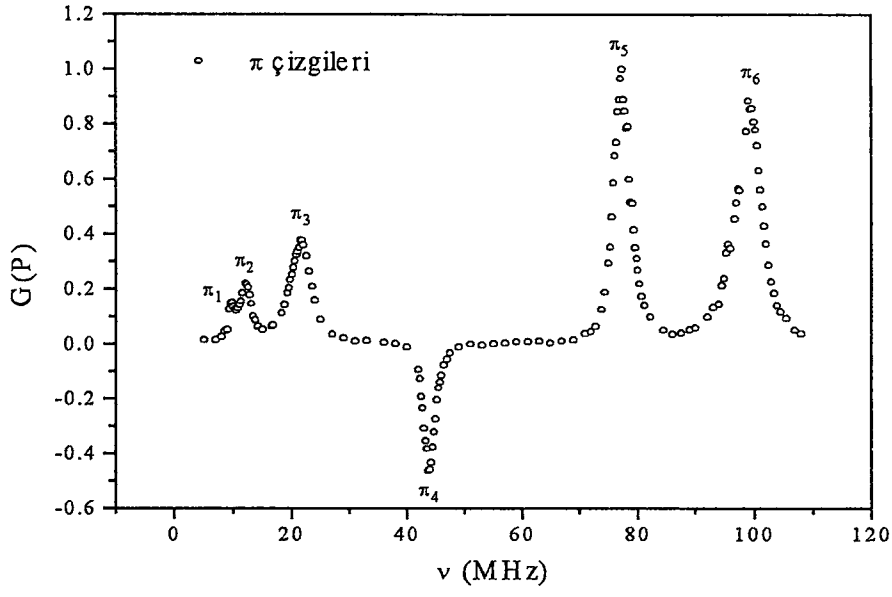


b)

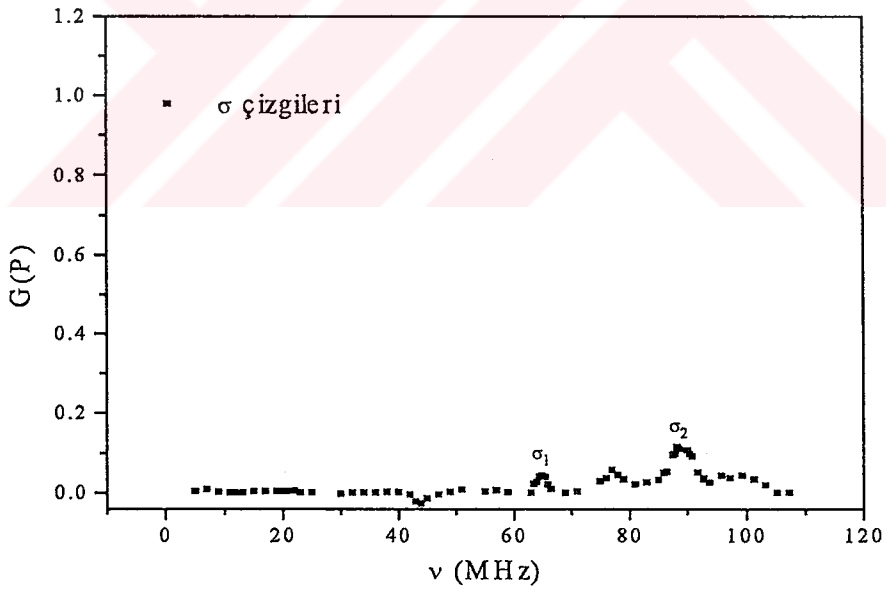
Şekil 5.6. 1mM 4-Hydroxy TEMPO fosfat tamponlu çözeltisi için, a) π geçişi koşulunda ,b) σ geçişi koşulunda ESR spektrumları



Şekil 5.7. 1mM 4-Amino TEMPO THF’li çözeltisinin ESR spektrumları

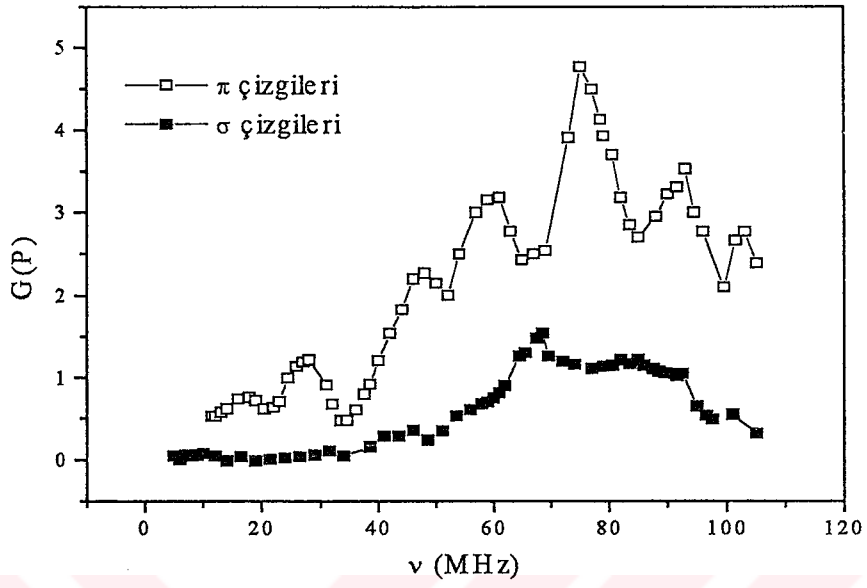


a)

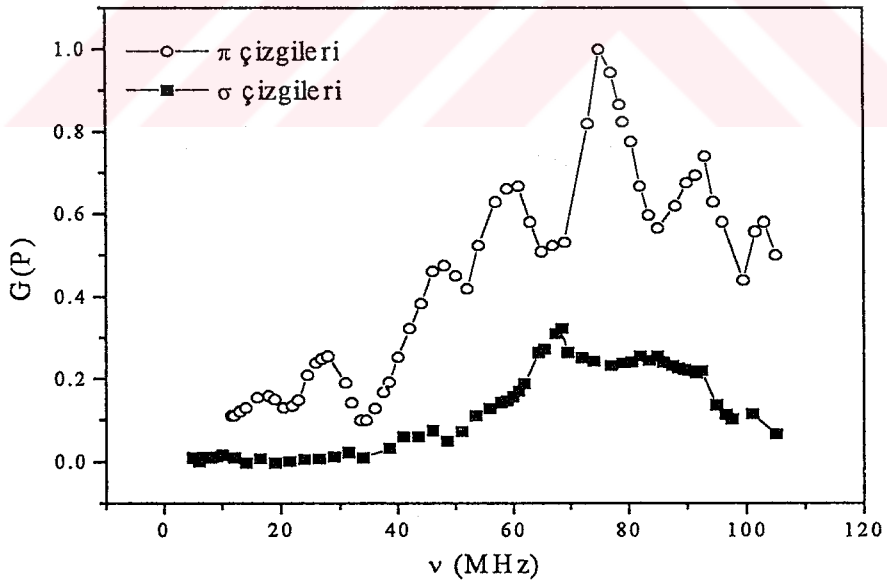


b)

Şekil 5.8. 1mM 4-Amino TEMPO THF’li çözeltisinin, a) π geçişi koşulunda, b) σ koşulunda ESR spektrumları



Şekil 5.9. 1mM DPPH benzenli çözeltisinin ESR spektrumları



Şekil 5.10. 1mM DPPH benzenli çözeltisinin birleşmiş ESR spektrumları

5.3 ESR Spektrumlarının Benzeştirilmesi

Örnekler için elde edilen spektrumlar, yareğri genişliği parametrelerini bulabilmek amacıyla MINSQ -Least Squares Parameter Estimation- sürüm 4.03 paket programı yardımıyla benzeştirildi. Benzeştirme yapılırken Gauss biçimli çizgi şekli model olarak kullanılmıştır. ESR spektrumunun benzeştirilmesinde kullanılan model (2.33) ve (2.34) eşitliklerinde verilmiştir.



6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

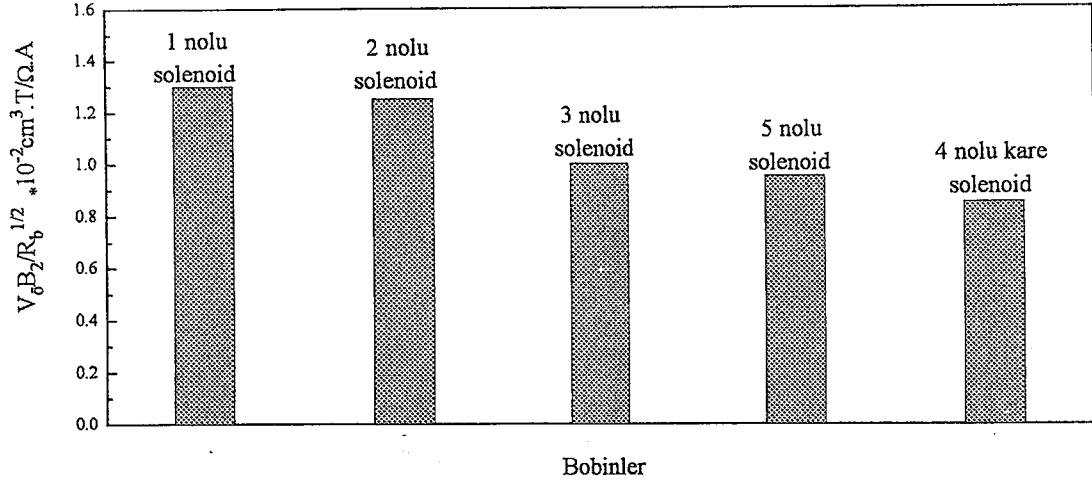
6.1. Bobin Tasarımı

4. bölümde söz edildiği gibi NMR ve ESR bobinleri için sonuçlar başlangıçta ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

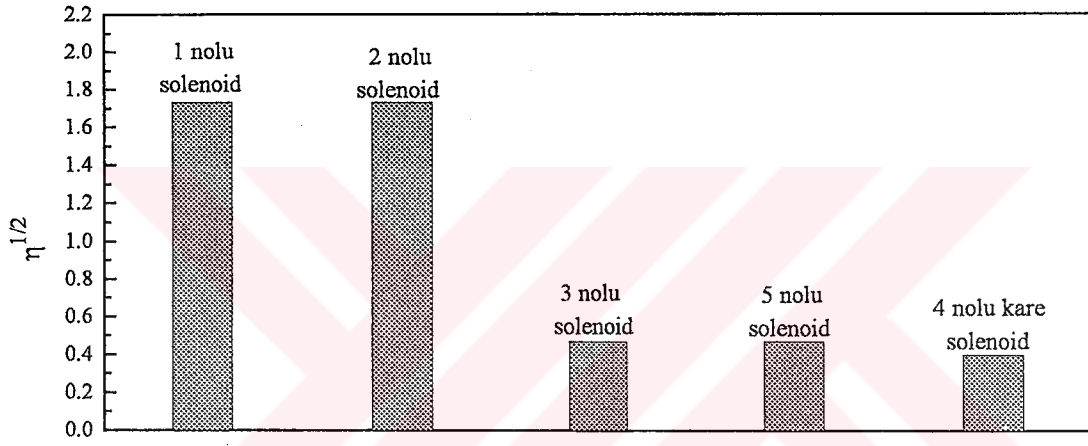
Çizelge 5.1. ve şekil 6.1'in incelenmesi, her bobin için ölçülen deneysel ϵ/N sinyal/gürültü oranlarının hesaplanan kuramsal $V_b B_2/R_b^{1/2}$ oranlarıyla tam bir uyum içerisinde olduğunu ve NMR bobini olarak en iyi sonucun "1" nolu bobin için elde edildiğini göstermektedir. Bobinlerin $\sqrt{\eta}$ dolma çarpanlarının ise bobin tasarımında tek başına yeterli bir nicelik olmadığı fakat fikir verdiği söylenebilir. NMR bobini tasarımında en iyi sinyal/gürültü oranı örnek tüpünün tüm bobin hacmini doldurabileceği kadar küçük hacimli, yüksek değerde manyetik alan üreten ve düşük direnç sahip (yüksek kalite çarpanlı) bobinle elde edilebilir.

Benzer olarak ESR bobini için çizelge 5.2. ve şekil 6.2'den kuramsal B_1/R_b oranlarıyla ölçülen değerler tam bir uyum içerisinde ve içlerindeki en iyi tasarımın semer şekilli bobin olduğu gözlenmektedir.

Ancak bizim için bobin seçiminde etken olan bir örnek başlığında hem ESR hem de NMR bobinlerinin bir arada kullanımıdır. En iyi sonucu veren "1" nolu NMR bobininin dıştaki Helmholtz ESR bobini ile kullanılması (şekil 3.6.a) halinde kesim 5.1'de de söz edildiği gibi dıştaki ESR bobininin ürettiği alanın içteki NMR bobini tarafından perdelenmesi sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu sorun ancak NMR bobininin içine ESR bobininin yerleştirilmesiyle giderilebilir. Bu yüzden de en iyi ikinci sonucu veren daha büyük hacimli "5" nolu solenoid NMR bobini ile içerisinde de en iyi sonucu veren ESR bobini, semer şekilli bobinin yer aldığı bir örnek başlığının (şekil 3.6.b) yapılmasına karar verilmiştir. Yapılan kaynak taramalarında bu alan bölgesinde bu yönde bir tasarıma rastlanmamıştır. Ancak daha yüksek alanlarda yapılan çift rezonans çalışmalarında ESR bobininin semer şekilli bobin, NMR bobininin solenoid olduğu tasarımlar (Grucker,1990) vardır. Ayrıca ESR alanının mikrodalga bölgesinde klystron ile, NMR alanının da semer şekilli bobin tarafından sağlandığı bir çalışma da vardır (Müller-Warmuth, 1964).

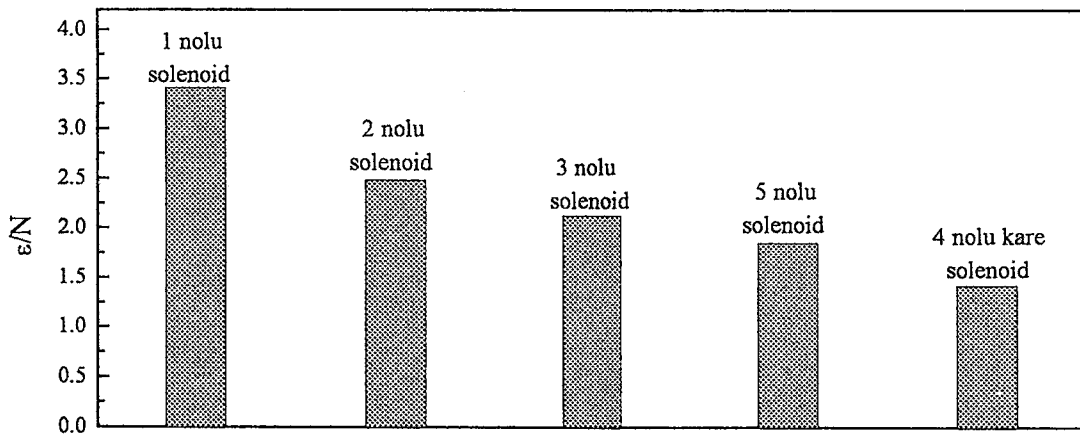


a)



Bobinler

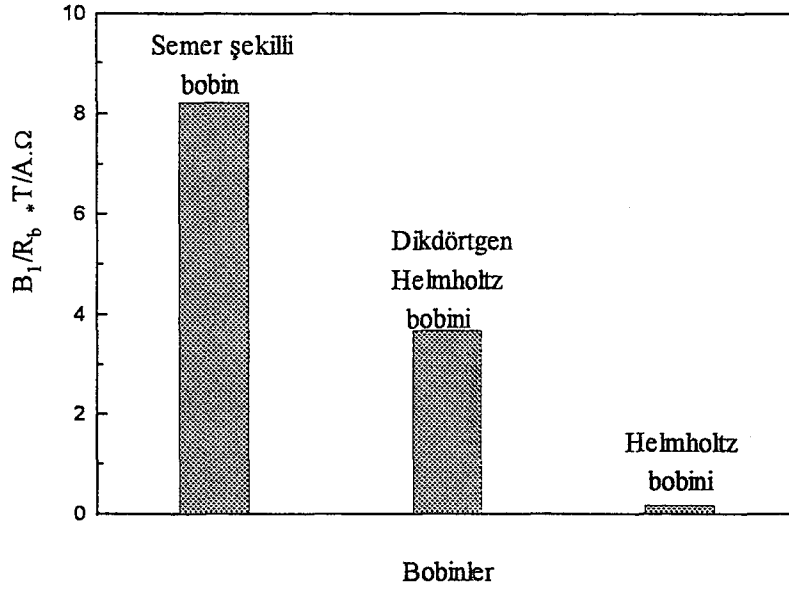
b)



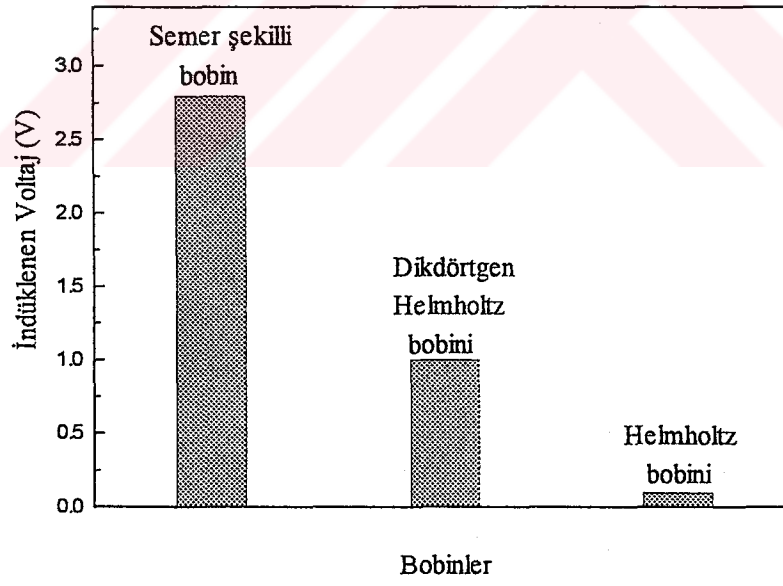
Bobinler

c)

Şekil 6.1. Tasarlanan NMR bobinleri için kuramsal değerlerin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması, a) $V_0 B_2 / R_b^{1/2}$, b) $\eta^{1/2}$ ve c) ϵ/N oranları

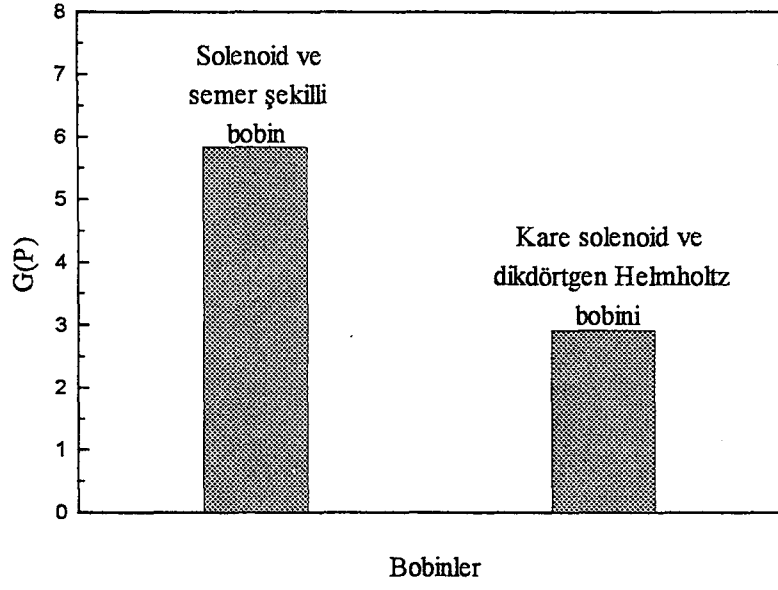


a)

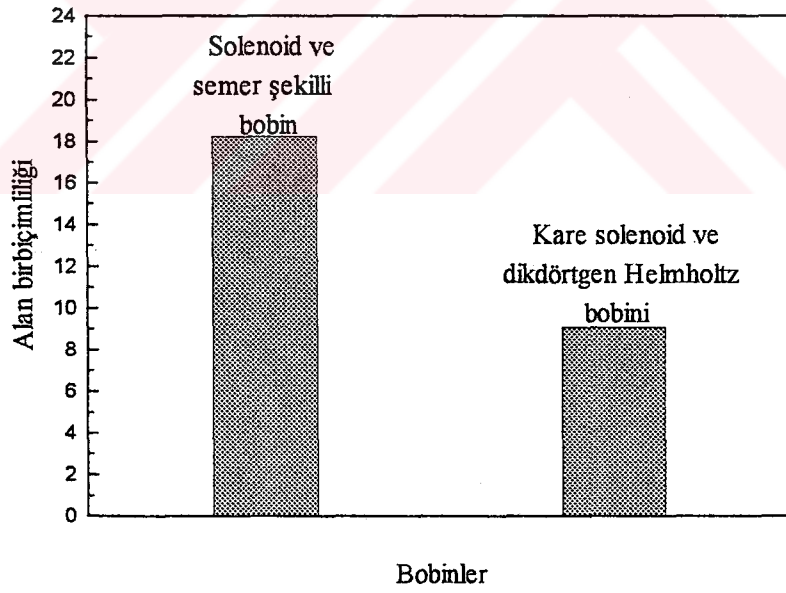


b)

Şekil 6.2. Tasarlanan ESR bobinleri için kuramsal a) B_1/R_b ve deneysel b) indüklenen voltaj değerlerinin karşılaştırılması.



a)



b)

Şekil 6.3. Tasarlanan iki örnek başlığının deneysel olarak karşılaştırılması a)yükseltme çarpanları, b) alan birbçimliliğı

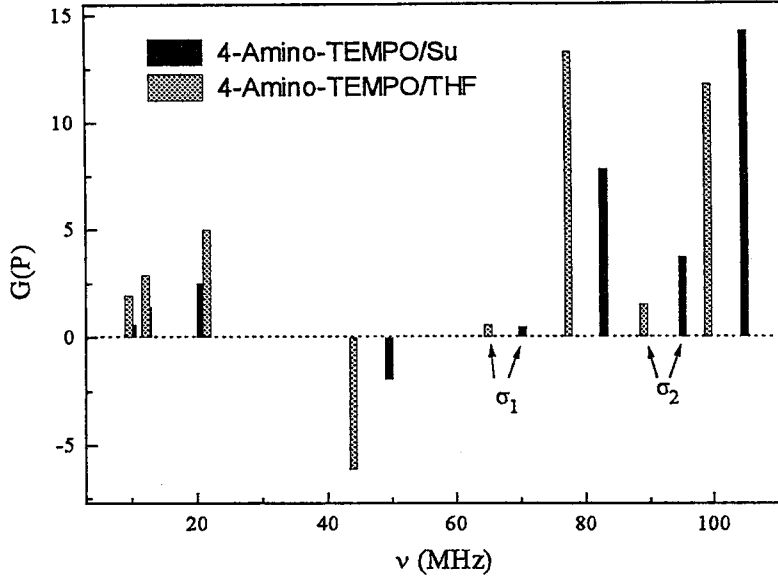
6.2. Spektrumlar

4-Amino-TEMPO serbest kökçesinin 1mM derişimindeki çözeltisine ilişkin kaydedilen spektrumların incelenmesi (şekil 5.1. ve şekil 5.2.), σ geçişlerinin bu alan bölgesinde gözlenebildiğini ortaya koymaktadır. π ve σ geçişleri için bulunan deneysel rezonans frekansları kuramdan beklenen değerlerle uyumludur (çizelge 6.1.). Ancak σ geçişleri için belirlenen geçiş olasılıklarının π geçişlerine yakın ve hatta 3-5 geçişi (~70 Mhz) için daha yüksek olmasına karşın, elde edilen ilk spektrumlarda bu geçişte gözlenen yükseltmenin çok düşük olduğu görülmüştür. Buna karşın "2-6" geçişi için (~95 Mhz) daha iyi bir yükseltme çarpanı gözlenmiştir. σ geçişleri için elde edilen düşük yükseltme çarpanlarının çüzücüden ya da serbest kökçeden kaynaklanabileceği düşüncesi ile 4-Hydroxy-TEMPO'nun su ve fosfat tampon (şekil 5.3, şekil 5.4 ve şekil 5.5, şekil 5.6), 4-Amino-TEMPO'nun da THF'deki çözeltileri hazırlanmış, π ve σ spektrumları kaydedilmiştir (şekil 5.7 ve şekil 5.8.). Ayrıca açığa bağlılığın spektrumlar üzerindeki etkisi bir ara değerde de göstermek üzere B_0 dış manyetik alanı ile B_1 uyarıcı alanı arasındaki açının $\theta=45^\circ$ değeri için spektrumlar 4-Amino-TEMPO'nun sulu çözeltisi için kaydedilerek, π ve σ geçişlerinin tamamı bu spektrumda gözlenmiştir (şekil 5.1 ve şekil 5.2). Bu durumda geçiş olasılıkları değişeceğinden beklenene uygun olarak gözlenen yükseltme değerlerinde de azalma gözlenir (kesim 2.4, Müller-Warmuth, 1960)

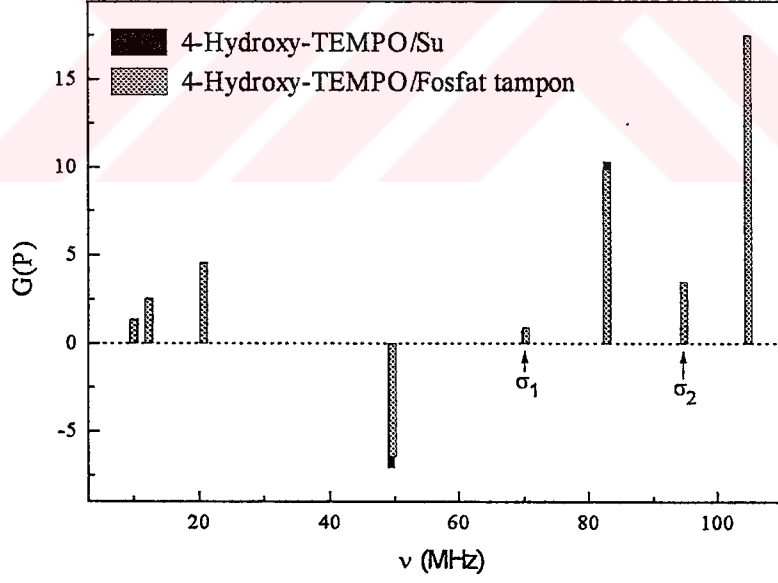
π ve σ spektrumları için söz edilen örneklerle elde edilen sonuçlar Şekil 6.4. a, b'de sıralanmıştır. Bu şekillerin incelenmesi σ geçişleri için gözlenen yükseltmelerin kuramsal beklentilerinin aksine olarak, π geçişlerine oranla hep düşük kaldığını göstermektedir. σ geçişleri ilk olarak Llyod (Llyod and Pake, 1954) ve daha sonra MüllerWarmuth (Warmuth, 1960) tarafından kuramsal olarak hesaplanmış ancak deneysel olarak gözlenmemiştir. Son yıllarda biyolojik örneklerle yapılan çalışmalarda, ESR geçişlerinin doyuma götürülmesinde karşılaşılan güçlükler nedeni ile σ geçişleri yeniden ilgi toplamış ve Guiberteau ve Grucker 6.8 mT alan bölgesinde σ geçişlerine ilişkin spektrumları kaydetmişlerdir (Guiberteau and Grucker, 1993). Şekil 2.12'nin incelenmesinden görüleceği gibi 6.8 mT'da olasılık değerleri 1.53 mT alan bölgesine göre

ÖRNEKLER		REZONANS FREKANSLARI									
		π_1	π_2	π_3	π_4	π_5	π_6	σ_1	σ_2		
4-Amino TEMPO	Su	Kuramsal A=47.8 (MHz)	10.0	12.4	20.7	49.5	82.8	104.8	70.2	95.1	
		Deneyisel	9.8	12.4	20.7	49.5	82.6	104.8	70.3	94.7	
	THF	Kuramsal A=43.7 (MHz)	9.5	12.1	21.3	44.0	77.4	99.0	65.3	89.5	
		Deneyisel	9.5	12.1	21.5	44.0	77.3	99.1	64.9	89.0	
	SU	Kuramsal A=47.96 (MHz)	9.8	12.4	20.7	49.7	82.8	105.1	70.4	95.3	
		Deneyisel	10.2	12.5	20.8	49.5	82.9	104.8	70.2	94.9	
4-Hydroxy TEMPO	Fosfat Tampon	Kuramsal A=47.96 (MHz)	9.8	12.4	20.7	49.7	82.8	105.1	70.4	95.3	
		Deneyisel	10.0	12.3	20.7	49.7	82.8	104.8	70.4	94.8	

Çizelge 6.1. ^{14}N -e içeren örneklerin farklı çözücülerdeki kuramsal ve deneyisel rezonans frekansları



a)



b)

Şekil 6.4. Yükseltme çarpanları ve rezonans frekanslarının çözücüyü bağlı değişimi, a) 1mM 4-Amino-TEMPO/su ve THF, b) 1mM 4-Hidroxy-TEMPO/su ve fosfat tampon

oldukça düşüktür ve gözlenmesi beklenen iki geçişe ilişkin olasılıklar da birbirinden biraz farklıdır. Guiberteau, beklenen frekans değerinde eşit sinyal şiddetinde iki geçiş gözlenmiştir. Gözlenen yükseltmeler olasılıklardan beklenen değerlerle hemen hemen uyumlu görünmektedir. Ancak sinyal/gürültü oranı çok düşük olduğundan bu uyum ancak kabaca kabul edilebilirdir. Bu nedenle gözlenene yükseltmeler için 1.53 mT'da görülen uyumsuzluğun daha yüksek alanlarda da var olup olmadığının anlaşılması ancak σ geçişleri için olasılığın 6.8 mT'ya göre daha yüksek olduğu 2-4 mT aralığında yapılacak deneysel çalışma ile sınanabilir. Şekil 6. a ve b'nin incelenmesinden elde edilen diğer bir sonuç çözücüye bağlı olarak gözlenen yükseltmelerde ortaya çıkan değişimlerin 6 nolu π (π_6) geçişi ve σ geçişleri için diğer geçişlerin tersine olmasıdır. Örneğin 4-Amino TEMPO için THF ve sudaki çözeltilerde gözlenen yükseltmeler ilk beş rezonans geçişi için THF çözeltisinde suya göre daha yüksek değerlere sahiptirler. Bu THF için çözücüdeki proton sayısının artması sonucu beklenen bir durumdur, ancak σ geçişleri için bunun tersine gözlenen yükseltme azalmaktadır. Bu sonuç, σ geçişlerinde DNP'yi sağlayan durulma süreçlerinde bir farklılık olduğunu düşündürmektedir. Ancak bu görüşün doğrulanabilmesi için σ geçişlerinde farklı çözücülerde ve farklı derişimlerde doygunluk ölçümleri yapılması f ve ρ değerlerinin saptanması ve elektronik durulma zamanlarının hesaplanması gerekir. Genelde alçak alanda nitroksit serbest kökçelerinde karşılaşılan elektronik durulma süreci dipol-dipol etkileşimi biçimindedir (Sünnetçioğlu and Bingöl, 1993; Horasan, 1995). σ geçişlerinde bundan farklı sonuç elde edilip edilemeyeceği yukarıdaki deneylerin tamamlanmasıyla anlaşılacaktır. Bu ölçümlerin daha sonraki bir çalışmada gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

DPPH serbest kökçesinin benzendeki çözeltisine ilişkin spektrumlar daha önce başka araştırmacılar tarafından da kaydedilmiştir (Haupt and Müller-Warmuth, 1962; M.Warmuth, 1964; Decops et Frick, 1972). Bu çalışmada elde edilen π spektrumu M.Warmuth'un 1964'de kaydettiği spektrumla ve daha önce grubumuzca gerçekleştirilen bir kuramsal çalışma (Sünnetçioğlu and Bingöl, 1992) ile uyumludur. π spektrumları için daha önceki çalışmalarla uyumlu sonuç elde edilmesi üzerine örneğin σ spektrumu da kaydedilmiştir. σ spektrumu kuramsal olarak beklenen frekans bölgesinde elde edilmiş, ancak hesaplanan olasılıklara bağlı olarak beklenen

yükseltme çarpanları tam olarak gözlenememiştir. Olasılık değeri belli değerin üzerinde olan ve ESR spektrumunda tepe noktalarını oluşturan rezonans çizgilerinin deneysel ve kuramsal olarak karşılaştırması çizelge 6.2.a ve b’de verilmiştir.

FREKANSLAR

Başat Rezonans Geçişleri	Kuramsal (MHz)	Deneysel (MHz)	Açıklama
$\nu_{15 \rightarrow 2}$	15.2	18	
$\nu_{13 \rightarrow 6}$	21.2	20	terslendi
$\nu_{11 \rightarrow 16}$	26.1	28	
$\nu_{17 \rightarrow 18}$	35.4	34	terslendi
$\nu_{7 \rightarrow 12}$	42.7	48	
$\nu_{6 \rightarrow 13}$	56.7	60	
$\nu_{3 \rightarrow 8}$	73.3	75	
$\nu_{5 \rightarrow 14}$	75.7	75	
$\nu_{2 \rightarrow 19}$	89	91.5	
$\nu_{1 \rightarrow 4}$	100.5	103	

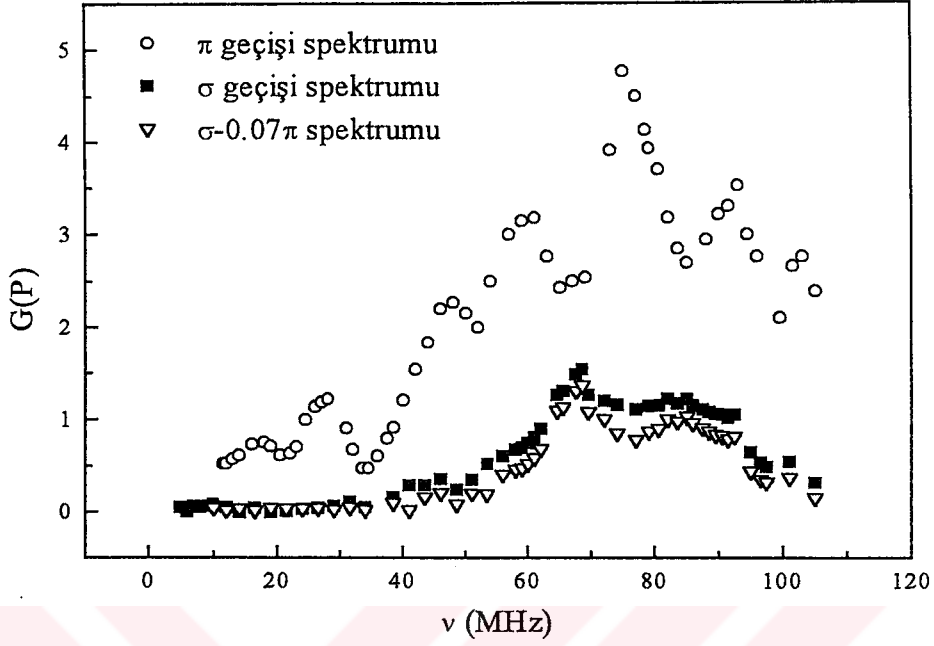
a)

FREKANSLAR

Başat Rezonans Geçişleri	Kuramsal (MHz)	Deneysel (MHz)
$\nu_{11 \rightarrow 13}$	47	46
$\nu_{15 \rightarrow 17}$	50.7	53.5
$\nu_{12 \rightarrow 14}$	68.1	68.5
$\nu_{7 \rightarrow 9}$	83	83.5
$\nu_{3 \rightarrow 4}$	95.1	92.5

b)

Çizelge 6.2. Başat rezonans çizgilerinin deneysel ve kuramsal rezonans frekansları, a) π çizgileri, b) σ çizgileri için.



Şekil 6.5. 1mM DPPH/ Benzen çözeltisinin π , σ ve σ çizgilerinden π çizgilerinin etkisinin çıkarıldığı $\sigma-0.07\pi$ spektrumları.

Bu örnek için elde edilen π spektrumuna ilişkin rezonans frekansları ile σ geçişine ilişkin rezonans frekansları yakın değerde olduklarından deneysel spektrumlarında alanın yeterince birbiriçimli olmamasından kaynaklanan 0.07'lik katkıyı içermektedirler. Bu katkının çıkmasıyla elde edilen σ spektrumu şekil 6.5'de verilmiştir. Şekilde σ rezonans frekanslarının yerlerinin değişmediği ancak tepelerin daha da belirginleştiği görülmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada serbest kökçelerde 1.53 mT alan bölgesinde σ geçişlerinin gözlenebilir olduğu kanıtlanmıştır. Bu geçişlere ilişkin daha fazla bilgi edinilebilmesi için öncelikle doygunluk ölçümlerinin farklı derişimlerde örneklerle tekrarlanması f ve ρ 'nun belirlenmesi ve ayrıca elektronik durulma zamanlarının hesaplanması gerekir. Doygunluk ölçümlerinde istenen güce ulaşabilmek için elimizdeki yükselteç yetersiz kalmakta ve 1.5 - 400 MHz aralığında çalışan 50 W'lık yeni bir yükselteç gerekmektedir. Bu yükseltecin laboratuvarımıza alınması durumunda çalışmalar

sürdürülecektir. Ayrıca DPPH örneğinde σ geçişleri için elde edilen iyi ayrılmamış spektrum bu örnekte doygunluk ölçümlerini de güçleştirmektedir. Bu durumda σ geçişleri üzerine bilgi edinebilmek için kuramsal spektrumların benzeştirilmesi tam anlamıyla yeterli olmasada daha iyi bir yöntemdir ve çalışmalar bu yönde sürmektedir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abel, W.R., Anderson, A.C., Black, W.C., Wheatley, J.C.*, 1965, Physics 1, 337
- Apaydın, F.*, 1991, Manyetik rezonans, H.Ü. Müh. Fak. ders kitapları no:3, Beytepe Ankara, bölüm 4
- Carrington, A., Mclachlan, A.D.*, 1967, Introduction to magnetic resonance, Harper and Row, Newyork, chap. 1
- Decorps, M., Fric, C.*, 1972, Un spectrometre basse frequence a haute sensibilite pour l'etude de la resonance des spins electroniques, Sci. Instrum., 5, 337-342
- Dwek, R.A., Richards, R.E., Taylor, D.*, 1968, Nuclear electron double resonance in liquids, Annu. Rev. NMR Spect., 2, 293
- Firester, A.H.* , 1966, Rew. Sci. Instrum., 37, 1264
- Gadian, D.G.*, 1982, Nuclear magnetic resonance and its applications to living systems, Claredon Press, Oxford, chapter 8
- Gillies, D.G., Sutcliffe, L.H., Symms, M.R.*, 1994, Effects encountered in EPR spectroscopy and imaging at small magnetic fields, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90(18), 2671-2675
- Ginsberg, D.M., Melchner, J.* , 1970, Rev. Sci. Instrum., 41, 1, 122-123
- Grucker, D.*, 1990, In vivo dedection of injected free radicals by Overhauser effect imaging, Mag. Res. Med., 14, 140-147
- Grucker, D., Guiberteau, T., Eclancher, B., Chambron, J., Chiarelli, R., Rassat, A., Subra, G., Gallez, B.*, 1995, Dynamic nuclear polarization with nitroxides dissolved in biological fluids, J. Magn. Res., B106, 101-109
- Guiberteau, T., Grucker, D.*, 1993, Dynamic Nuclear Polarization of water protons by saturation of σ and π EPR transitions of nitroxides, J. Magn. Res., A 105, 98-103
- Haupt, J., Müller-Warmuth, W.*, 1962, Untersuchungen der elektronenspinrelaxation und hyperfeinstruktur freier radikale in lösung mit hilfe der dynamischen kernpolarisation, Zeit. für Natur., 17a, 1011-1022
- Horasan, N.*, 1995, Bilim uzmanlığı tezi, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Hoult, D.I., Leaterbur, P.C., 1979, the sensitivity of the zeugmatographic experiment involving human samples, *J. Magn. Res.*, 34, 425-433

Hoult, D.I., Richards, R.E., 1976, The signal to noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment , *J. Magn. Res.*, 24, 71-78

Kramer, K.D., Müller-Warmuth, W., Schindler, J., 1965, Moleculer 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

Lloyd, J.P., Pake, G.E., 1954, Spin relaxation in free radical solutions exhibiting hyperfine structure, *Phys. Rew.*, 94, 3, 579-591

Lurie, D.J., Nicholson, I., Mallard, J.R., 1991, EPR spectral information obtained from field-cycled proton-electron double-resonance images, *J. Magn. Res.*, 94, 197-203

Lurie, D.J., Nicholson, I., Mallard, J.R., 1991, Low-field EPR measurements by field-cycled dynamic nuclear polarization, *J. Magn. Res.*, 95, 405-409

Lurie, D.J., Nicholson, I., Mcloy, J.S., Mallard, J.R., 1992, Spin-trapped hydroxyl free radicals studied at low field by field-cycled dynamic nuclear polarization, *Appl. Magn. Reson.*, 3, 917-925

Luznik, J., Trantelj, Z., 1978, The radio frequency coil design and signal intensity for continuous-wave NQR and NMR spectrometers, *J. Magn. Res.*, 30, 551-556

Müller-Warmuth, W., 1964, Zur hyperfeinstruktur von gelösten freien radikalmolekülen mit mehreren aquivalenten kernmomenten, *Zeit. für Natur.*, 19a, 11, 1309-1317

Müller-Warmuth, W., Meise-Gresch, K., 1983, Moleculer motions and interactions by dynamic nuclear polarization (DNP) in free radical solutions, Academic Press, Advences in Magnetic Resonance, 11.

Müller-Warmuth, W., 1960, Untersuchungen zur protonenpolarisation durch Overhauser-effekt und zur paramagnetischen relaxation in $(\text{SO}_3)_2\text{NO}^-$ -lösungen, *Zeit. für Natur.*, 15a, 11, 927- 939

Nafe, J.E., Nelson E.B., 1948, The hyperfine structure of hydrogen and deuterium, Phys. Rev., 73, 7, 718-728

Rudd, M.E., Craig, J.R., 1968, Rev. Sci. Instrum., 39, 1372

Sungur, R., 1976, Doktora tezi, H.Ü. Mesef, Ankara

Sünnetçioğlu, M.M., 1996, yayınlanmamış çalışma, Ankara

Sünnetçioğlu, M.M., Bingöl, G., 1992, Theoretical investigation of the hyperfine structure of free radicals containing 1e, 2N, Doğa-Tr. J. of Phy., 16, 45-56

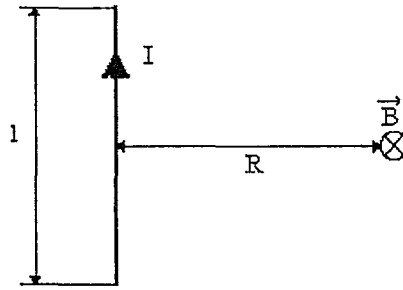
Sünnetçioğlu, M.M., Bingöl, G., 1993, An investigation of tanol/benzene solutions in weak and strong fields by EPR, Phys. Chem. Liq., 26, 47-58

Terman, F.E., 1943, Radio engineers handbook, McGraw Hill



EK1 Dikdörtgen Helmholtz Bobinin Oluşturduğu Alan ve İndüktans

Dikdörtgen Helmholtz bobininin oluşturduğu manyetik alan, simetriden yararlanarak her telin alana katkısının bulunmasıyla hesaplanır. Öncelikle dikdörtgen bir sarımın P noktasında oluşturduğu manyetik alan hesaplanacaktır. Bunun için de içerisinde I akımı geçen, l uzunluğundaki tek bir telin, kendisinden R kadar uzaklıkta oluşturduğu magnetik alan Biot-Savart yasasından yararlanılarak bulunmalıdır (şekil 1)

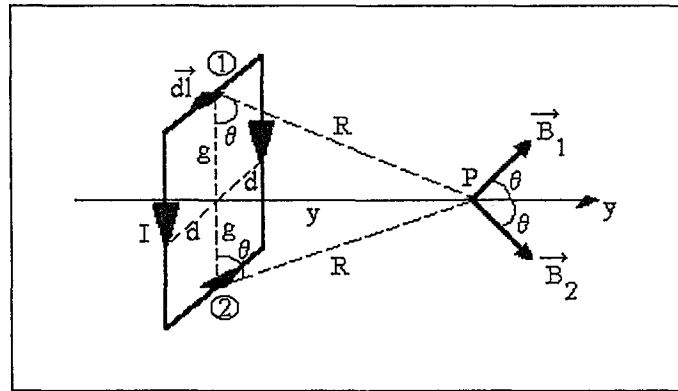


Şekil 1 : l uzunluğunda bir telin kendisinden R kadar uzaklıkta oluşturduğu magnetik alan

Bu alanın büyüklüğü,

$$B = \frac{\mu_0 I l}{2\pi R(l^2 + 4R^2)^{1/2}} \quad (1)$$

dir. $2d \times 2g$ boyutunda dikdörtgen bir akım halkası düşünülürse (şekil 2),



Şekil 2. Dikdörtgen akım halkası. 1 ve 2 nolu tellerin oluşturduğu alan.

1 nolu telin P noktasında oluşturduğu alan (1) eşitliğinde $l=2d$ ve $R = \sqrt{g^2 + y^2}$ değerleri konularak,

$$B_1 = \frac{\mu_0 Id}{2\pi[(g^2 + y^2)(d^2 + g^2 + y^2)]^{1/2}} \quad (2)$$

olarak bulunur. Simetriden dolayı ,

$$B_1 = B_2 \quad (3)$$

dır ve yalnızca y-yönündeki bileşenler kalır. O halde 1 ve 2 nolu tellerden alana gelen katkı,

$$B_{1+2} = (B_1 + B_2) \cos \theta \quad (4)$$

olur.

$$\cos \theta = \frac{g}{\sqrt{g^2 + y^2}} \quad (5)$$

olduğundan dolayı eşitlik,

$$B_{1+2} = \frac{\mu_0 Idg}{\pi(g^2 + y^2)\sqrt{d^2 + g^2 + y^2}} \quad (6)$$

haline gelir. Benzer biçimde şekil 3'ten yararlanılarak yapılan hesaplamalardan sonra 3 ve 4 nolu bobinlerden alana gelen katkı da,

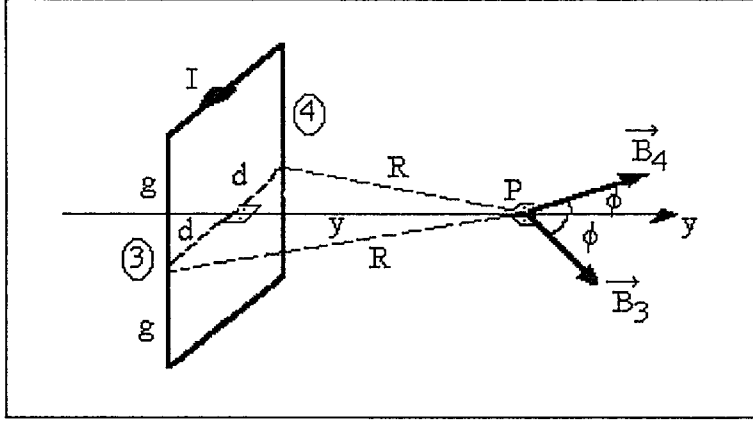
$$B_{3+4} = \frac{\mu_0 Idg}{\pi(d^2 + y^2)\sqrt{d^2 + g^2 + y^2}} \quad (7)$$

olur.

4 telin oluşturduğu y yönündeki toplam alanın büyüklüğü ise,

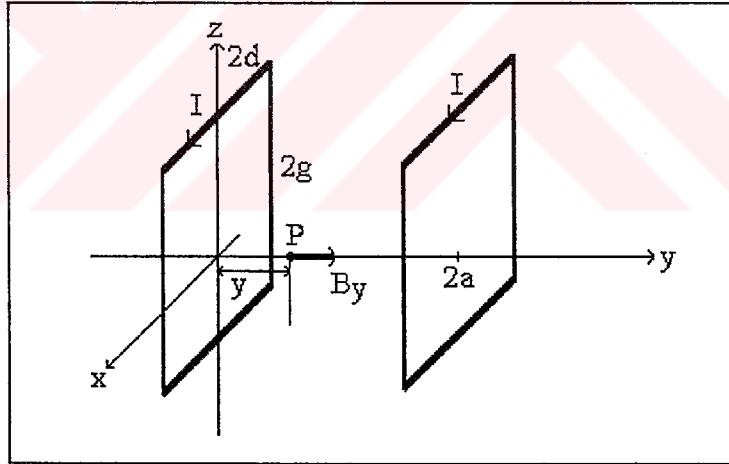
$$B_y = \frac{\mu_0 Ig d}{\pi \sqrt{d^2 + g^2 + y^2}} \left\{ \frac{1}{(g^2 + y^2)} + \frac{1}{(d^2 + y^2)} \right\} \quad (8)$$

ile verilir. Bu alan dikdörtgen bir akım halkasını kendisinden y kadar uzaklıktaki P noktasında oluşturduğu alan değeridir.



Şekil 3. Dikdörtgen akım halkası . 3 ve 4 nolu tellerin oluşturduğu alan

Bu sonuç kullanılarak dikdörtgen Helmholtz bobininin oluşturduğu alan bulunabilir (şekil 4).



Şekil 4. Dikdörtgen Helmholtz bobini.

P noktasında her iki sarımdan kaynaklanan alan,

$$B_y = \frac{\mu_0 I g d}{\pi} \left\{ \left[\frac{1}{\sqrt{d^2 + g^2 + y^2}} \left(\frac{1}{g^2 + y^2} + \frac{1}{d^2 + y^2} \right) \right] + \left[\frac{1}{\sqrt{d^2 + g^2 + (2a - y)^2}} \left(\frac{1}{g^2 + (2a - y)^2} + \frac{1}{d^2 + (2a - y)^2} \right) \right] \right\} \quad (9)$$

haline gelir. Bobin merkezindeki alan $y=a$ alınarak bulunur. N sarım için alan,

$$B_y = \frac{2\mu_0 N I g d}{\pi (d^2 + g^2 + a^2)^{1/2}} \left[\frac{1}{g^2 + a^2} + \frac{1}{d^2 + a^2} \right] \quad (10)$$

olur.

Eğer bobinin oluşturduğu manyetik alan $\vec{B}_y$ 'nin yönü, A ile verilen ve yüzey vektörü $\vec{n}$ olan kesit alanına paralel ise bobinin indüktansı, $L=NBA/I$ eşitliği ile tanımlanır. Bu durumda Dikdörtgen Helmholtz'un indüktansı için, $A=4gd$ alınır ve;

$$L = \frac{8N^2 \mu_0 g^2 d^2}{\pi (d^2 + g^2 + a^2)^{1/2}} \left[\frac{1}{g^2 + a^2} + \frac{1}{d^2 + a^2} \right] \quad (11)$$

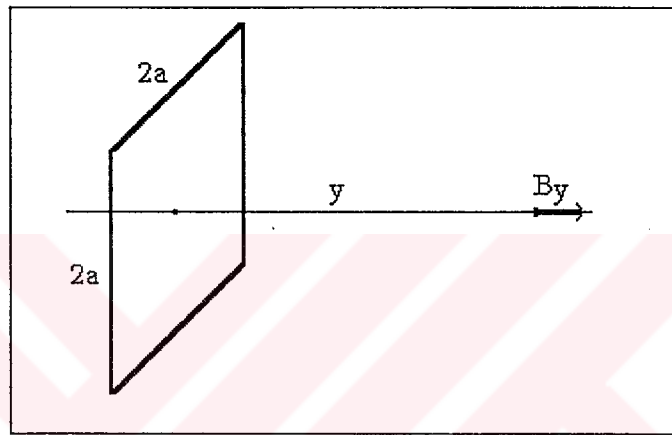
eşitliği bulunur.

EK2 Kare Kesitli Solenoidin Oluşturduğu Alan Ve İndüktans

EK1’ de dikdörtgen bir akım halkasının kendisinden y kadar uzakta oluşturduğu alan (8) bağıntısı ile verilmişti. Bu sonuç $d=g=a$ alınarak bir kare sarım için uygulandığında, oluşturduğu manyetik alan,

$$B_y = \frac{2\mu_0 I a^2}{\pi \sqrt{2a^2 + y^2} (a^2 + y^2)} \quad (12)$$

halini gelir.



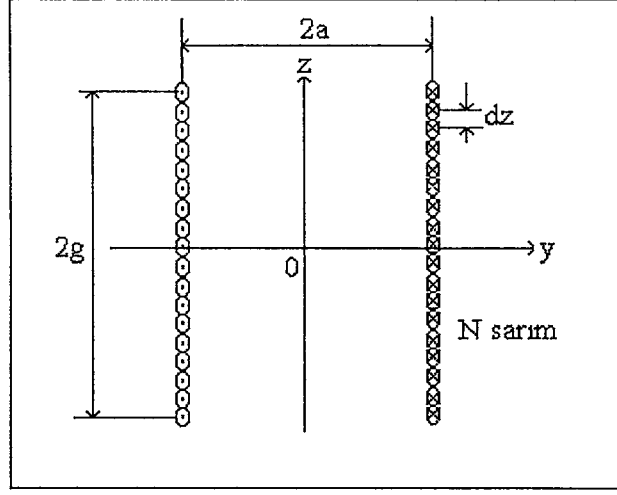
Şekil 5. Bir kare sarımın kendisinden y kadar uzakta oluşturduğu alan.

(12) eşitliği kullanarak kare kesitli solenoid için manyetik alan hesabı yapılabilir. Bir kare kesitli solenoid şekil 6’da görülmektedir.

Normal solenoid için yapılan hesapların bir benzeri burada uygulanacaktır.

Bobinden geçen toplam akım NI , dz elemanındaki akım $NI dz/2g$ olduğundan, eşitlik (12)’de NI yerine $NI dz/2g$ koyarak sonsuz küçük alan yazılabilir,

$$dB_z = \frac{\mu_0 NI a^2 dz}{\pi g \sqrt{2a^2 + z^2} (a^2 + z^2)} \quad (13)$$



Şekil 6. Kare kesitli solenoid

İntegral alınırsa,

$$B_z = \frac{\mu_0 N I a^2}{\pi g} \int_{-g}^{+g} \frac{dz}{\sqrt{2a^2 + z^2} (a^2 + z^2)} \quad (14)$$

Gerekli işlemlerden sonra bir kare kesitli solenoidin z eksenini boyunca oluşturduğu manyetik alanın büyüklüğü,

$$B_z = \frac{2\mu_0 N I}{\pi g} \tan^{-1} \left(\frac{g}{\sqrt{2a^2 + g^2}} \right) \quad (15)$$

haline gelir.

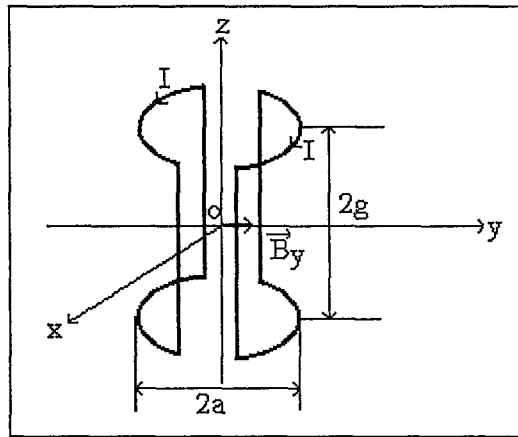
$A=4a^2$ alınırsa indüktans için de,

$$L = \frac{8\mu_0 N^2 a^2}{\pi g} \tan^{-1} \left(\frac{g}{\sqrt{2a^2 + g^2}} \right) \quad (16)$$

ifadesi elde edilir.

EK 3 Semer Şekli Bobinin Oluşturduğu Alan ve İndüktans

Semer şekilli bobinin merkezinde oluşturduğu alana 4 adet yatay telden ve 4 adet yaydan katkı gelir (şekil 7).



Şekil 7. Semer şekilli bobinin merkezinde oluşan alan

Yatay Tellerden Gelen Katkı

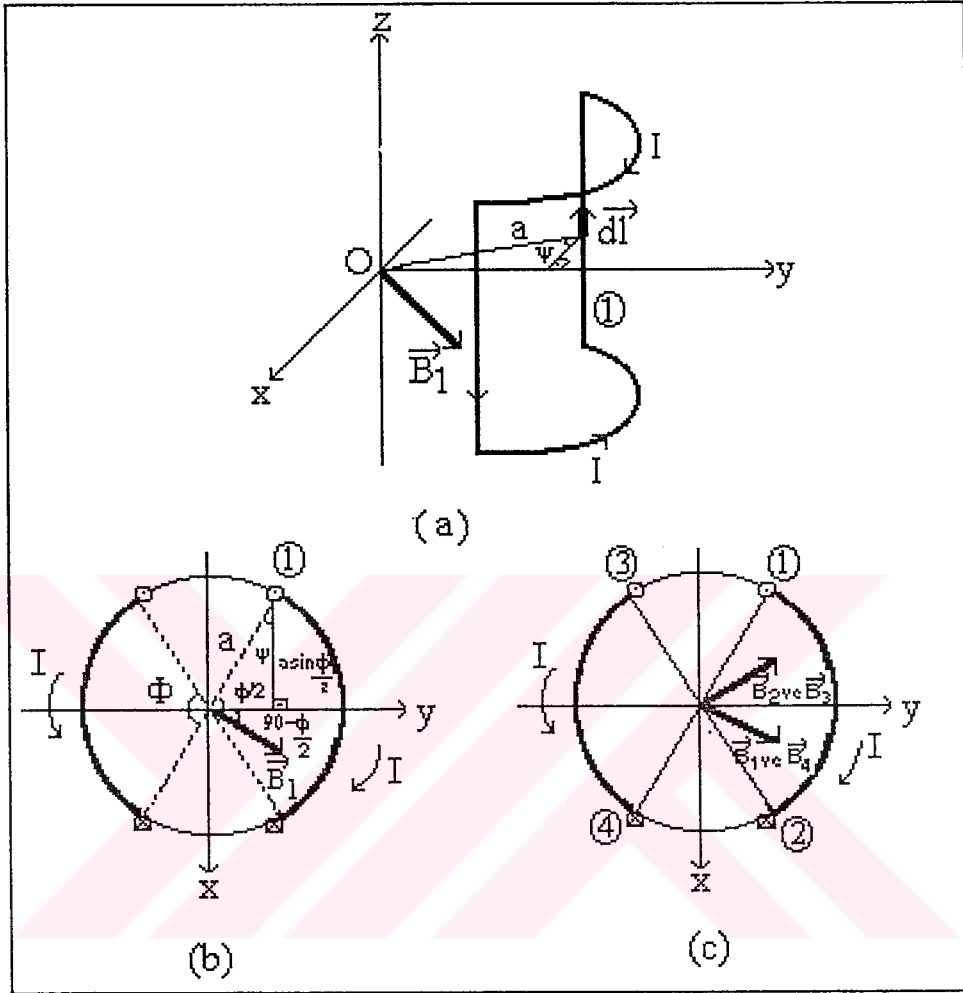
Şekil 2.a'dan 1 nolu telin O noktasında oluşturduğu alanın büyüklüğü, (1) eşitliğinde $l=2g$ ve $R=a$ alınarak,

$$B_1 = \frac{\mu_0 I}{2\pi a} \frac{g}{\sqrt{a^2 + g^2}} \quad (17)$$

bulunur. Simetriden dolayı 4 adet telden gelen katkı düşünülürse her birinin alana katkısı eşit büyüklüktedir ve yalnızca y bileşenleri göze alınır (şekil 2.c.). O halde 4 adet telin alana getirdiği katkı için,

$$B_{y_{tel}} = 4B_1 \cos\left(90 - \frac{\phi}{2}\right) = 4B_1 \sin\frac{\phi}{2} = \frac{2\mu_0 I}{\pi a} \frac{g}{\sqrt{a^2 + g^2}} \sin\frac{\phi}{2} \quad (18)$$

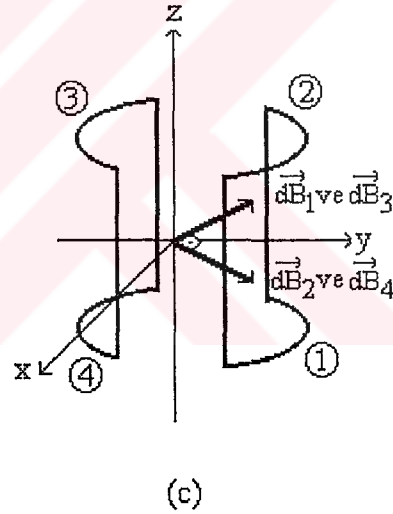
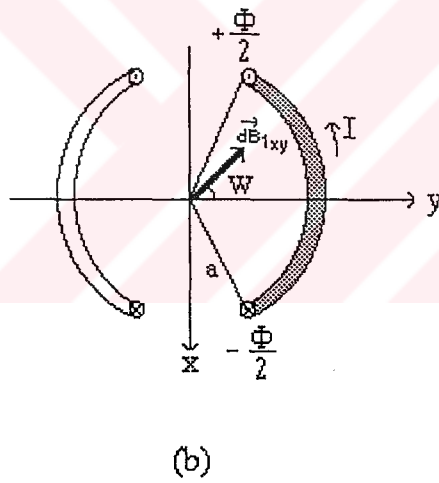
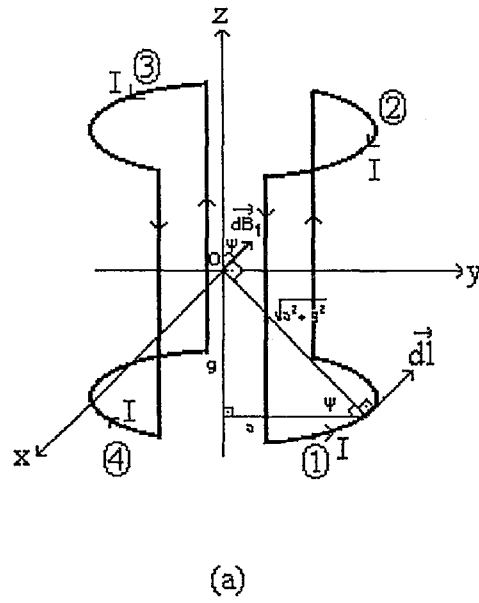
eşitliği elde edilir.



Şekil 8. (a) Semer şekilli bobinin sağ yarısında 1 nolu telden alana gelen katkı,(b) B_1 alanı için bobinin üstten görünüşü,(c) tüm yatay tellerden alana gelen katkı

Yaylardan Gelen Katkı

4 adet yaydan alana gelen katkı ise Biot-Savart yasasından yararlanılarak bulunabilir.



Şekil 9. a) Semer şekilli bobinin sağ yarısında 1 nolu yaydan alana gelen katkı, b) sonsuz küçük B_1 alanının x-y düzlemindeki izdüşümü, c) tüm yaylardan alana gelen katkı.

Şekil 9.a'da 1 nolu yayın oluşturduğu sonsuz küçük alan elemanı incelenirse alan elemanı;

$$\vec{dB}_1 = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{\vec{dl} \times \vec{r}}{r^3} \quad (19)$$

ifadesi yazılabilir. Bu alanın büyüklüğü,

$$dB_1 = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{dl}{r^2} \quad (20)$$

olur. $r = \sqrt{g^2 + a^2}$ ilişkisi yerine koyulursa ,

$$dB_1 = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{dl}{g^2 + a^2} \quad (21)$$

eşitliği elde edilir. $\vec{dB}_1$ vektörleri tepe açısı $90-\phi$ olan konik bir yüzeyde yer alırlar. Eğer 4 adet yayın katkısı düşünülürse $\vec{dB}_1$ olan elemanı için z yönünde gelen bir katkı yoktur (şekil 3.b ve c). O halde $\vec{dB}_1$ vektörleri $-\phi/2$ 'den $+\phi/2$ 'ye kadar toplanır (integral alınır).

$$dB_{1xy} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{dl}{(g^2 + a^2)} \sin \psi \quad (22)$$

$dl = a d\omega$ değişken değiştirmesi yapılır ve

$$\sin \psi = \frac{g}{\sqrt{a^2 + g^2}} \quad (23)$$

değeri yerine konulursa,

$$dB_{1xy} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{ag}{(g^2 + a^2)^{3/2}} d\omega \quad (24)$$

Yine dört yayın katkısı düşünülürse yalnızca $\vec{dB}_1$ elemanının y bileşeni kalır,

$$dB_{1y} = dB_{1xy} \cos \omega = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{ag}{(g^2 + a^2)^{3/2}} \cos \omega d\omega \quad (25)$$

ϕ açısı boyunca integral alınırsa,

$$B_{1y} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{ag}{(g^2 + a^2)^{3/2}} \int_{-\phi/2}^{+\phi/2} \cos \omega d\omega \quad (26)$$

ve gerekli işlemlerden sonra, 1 nolu yayın alana katkısı olarak

$$B_{1y} = \frac{\mu_0 I}{2\pi} \frac{ag}{(g^2 + a^2)^{3/2}} \sin \frac{\phi}{2} \quad (27)$$

eşitliği elde edilir. Simetriden dolayı 4 yayın toplam katkısı için (27) eşitliği 4 ile çarpılır.

$$B_{y_{yay}} = \frac{2\mu_0 I}{\pi} \frac{ag}{(g^2 + a^2)^{3/2}} \sin(\phi / 2) \quad (28)$$

Tüm bu işlemlerden sonra 4 adet telin ve 4 adet yayın bobin merkezinde ve y ekseninde oluşturduğu alan hesaplanabilir. Bu alan (18) eşitliği ile (28) eşitliklerinin toplamıdır.

$$\begin{aligned} B_y &= B_{tel} + B_{yay} \\ &= \frac{2\mu_0 I}{\pi} \left\{ \frac{g}{a\sqrt{a^2 + g^2}} + \frac{ag}{(g^2 + a^2)^{3/2}} \right\} \sin \frac{\phi}{2} \end{aligned} \quad (29)$$

Eğer alan birbiçimlilik şartı olan $\phi=120^\circ$ koşulu uygulanırsa; N sarım için

$$B_y = \frac{\sqrt{3}\mu_0 NI}{\pi} \left(\frac{g}{a\sqrt{a^2 + g^2}} + \frac{ag}{(g^2 + a^2)^{3/2}} \right) \quad (30)$$

bağıntısı elde edilir. Semer şekilli bobinin indüktansı ise; $A=4ag$ alınarak;

$$L = \frac{4\sqrt{3}\mu_0 N^2 ag}{\pi} \left(\frac{g}{a\sqrt{a^2 + g^2}} + \frac{ag}{(a^2 + g^2)^{3/2}} \right) \quad (31)$$

olarak bulunur.

EK4 Kullanılan Bobinlerin Tel Uzunlukları

Dikdörtgen Helmholtz:

$$l = N\{2(2g + 2d)\} = 8N(g + d)$$

Kare Kesitli Solenoid

$$l = N\{2(2a + 2a)\} = 8Na$$

Solenoid

$$l = N(2\pi a)$$

Helmholtz:

$$l = N\{2(2\pi g)\} = 4N\pi g$$

Semer Şekli Bobin :

$$l = N\{4(2g) + 4(2\pi a/3)\}$$

$$= 8N\{g + \pi a/3\}$$

$$= 8Na\left\{\frac{g}{a} + \frac{\pi}{3}\right\}$$

EK 5 Kullanılan Bilgisayar Programlarından Bazıları

$S = 1/2$ $I = 1/2$ sistemi için kullanılan programlar, tamamen benzerleri oldukları için burada yalnızca $s = 1/2$ $I = 1$ sistemi için kullanılmış olan programlar verilecektir.

EN2.BAS

CLS

"Bu program $S=1/2$ $I=1$ sistemi için enerji özdeğerlerinin manyetik alana bağımlılığı 'grafiğini çizdirebilmek için gereken data kütüklerini oluşturur.

OPEN "E123456.DAT" FOR OUTPUT AS #1:

'enerji kütüğü

'Jiromanyetik oranlar MHz/mT cinsinden veriliyor.

$g = 28.054$; $g_n = .00307$

INPUT "Aşırı inceyapı sabitini giriniz (MHz) : ", a

PRINT : PRINT

PRINT "Manyetik alan hangi aralıkta taransın? "

INPUT "İlk değer(mT):"; I: INPUT "son değer(mT):"; s: INPUT "değişim(mT):"; d

FOR h = I TO s STEP d

he = $g * h$; hn = $g_n * h$

$q1 = \text{SQR}((9 * a^2) / 4 + a * (he + hn) + (he + hn)^2)$

$q2 = \text{SQR}((9 * a^2) / 4 - a * (he + hn) + (he + hn)^2)$

$e1 = he / 2 - hn + a / 2$

$e2 = -hn / 2 - a / 4 + q1 / 2$

$e3 = hn / 2 - a / 4 + q2 / 2$

$e4 = -he / 2 + hn + a / 2$

$e5 = hn / 2 - a / 4 - q2 / 2$

$e6 = -hn / 2 - a / 4 - q1 / 2$

PRINT #1, h, e1, e2, e3, e4, e5, e6

NEXT

CLOSE #1

END

F2.BAS

CLS

"Bu program $S=1/2$ $I=1$ sistemi için geis frekanslarının statik manyetik alana bağlılığı grafiğini çizdirebilmek için gereken data kütüklerini oluşturur.

OPEN "FP.DAT" FOR OUTPUT AS #1 'pi geişleri için frekans kütüğü

OPEN "FS.DAT" FOR OUTPUT AS #2 'sigma geileri için frekans kütüğü

'Jiromanyetik oranlar MHz/mT cinsinden veriliyor

$g = 28.054$; $g_n = .00307$

INPUT "Aşırı inceyapı sabitini giriniz (MHz) : ", a

PRINT "Manyetik alan hangi aralıkta taransın?"

INPUT "ilk değer(mT):"; i: INPUT "son değer(mT):"; s: INPUT "değişim(mT):"; d

FOR h = i TO s STEP d

he = $g * h$; hn = $g_n * h$

q1 = $SQR((9 * a^2) / 4 + a * (he + hn) + (he + hn)^2)$

q2 = $SQR((9 * a^2) / 4 - a * (he + hn) + (he + hn)^2)$

e1 = $he / 2 - hn + a / 2$

e2 = $-hn / 2 - a / 4 + q1 / 2$

e3 = $hn / 2 - a / 4 + q2 / 2$

e4 = $-he / 2 + hn + a / 2$

e5 = $hn / 2 - a / 4 - q2 / 2$

e6 = $-hn / 2 - a / 4 - q1 / 2$

f12 = e1 - e2: f16 = e1 - e6: f23 = e2 - e3: f25 = e2 - e5: f34 = e3 - e4

f36 = e3 - e6: f45 = e4 - e5: f56 = e5 - e6: f26 = e2 - e6: f35 = e3 - e5

PRINT #1, h, f12, f16, f23, f25, f34, f36, f45, f56

PRINT #2, h, f26, f35

NEXT h

CLOSE #1

CLOSE #2

END

OLAS2.BAS

CLS

" Bu program $S=1/2$ $I=1$ sistemi için olasılık değerlerinin manyetik alana bağlılığı
 ' grafiğini çizdirebilmek için gereken data kütüklerini oluşturur.

OPEN "OLASP.DAT" FOR OUTPUT AS #1 ' Olasılık Kütüğü (pi gecisleri)

OPEN "OLASS.DAT" FOR OUTPUT AS #2 ' Olasilik Kütüğü (sigma gecisleri)

"Değerler MHz/mT cinsinden veriliyor!

$g = 28.054$; $g_n = .00307$

INPUT "Aşırı inceyapı sabitini giriniz (MHz) : ", a

PRINT

PRINT "Manyetik alan hangi aralıkta taransın?"

INPUT "ilk değer(mT):"; i: INPUT "son değer(mT):"; S: INPUT "değişim(mT):"; d

FOR h = i TO S STEP d

he = $g * h$; hn = $g_n * h$

q1 = $\text{SQR}(9 * a^2 / 4 + a * (he + hn) + (he + hn)^2)$

q2 = $\text{SQR}(9 * a^2 / 4 - a * (he + hn) + (he + hn)^2)$

y = $-(he + hn) - a / 2 + q1$

z = $-(he + hn) + a / 2 + q2$

alfa = $\text{ATN}(y / (a * \text{SQR}(2)))$

beta = $\text{ATN}(z / (a * \text{SQR}(2)))$

$C = 1 / (.5 + .25 * (\text{COS}(alfa) * \text{SIN}(beta))^2 + .25 * (\text{COS}(alfa) * \text{COS}(beta))^2$
 $+ .25 * (\text{SIN}(2 * alfa))^2 + .25 * (\text{SIN}(2 * beta))^2 + .25 * (\text{SIN}(beta) * \text{SIN}(alfa))^2$
 $+ .25 * (\text{SIN}(alfa) * \text{COS}(beta))^2)$

p12 = $.25 * C * \text{SIN}(alfa)^2$

p16 = $.25 * C * \text{COS}(alfa)^2$

p23 = $.25 * C * (\text{COS}(alfa) * \text{SIN}(beta))^2$

p25 = $.25 * C * (\text{COS}(alfa) * \text{COS}(beta))^2$

p26 = $C * (\text{COS}(alfa) * \text{SIN}(alfa))^2$

p34 = $.25 * C * (\text{COS}(beta))^2$

p35 = $C * (\text{COS}(beta) * \text{SIN}(beta))^2$

p36 = $.25 * C * (\text{SIN}(beta) * \text{SIN}(alfa))^2$

p45 = $.25 * C * \text{SIN}(beta)^2$

p56 = $.25 * C * (\text{SIN}(alfa) * \text{COS}(beta))^2$

PRINT #1, h, p12, p16, p23, p25, p34, p36, p45, p56

PRINT #2, h, p35, p26

NEXT h

CLOSE #1

CLOSE #2

END

GEC2.BAS

CLS

'Bu program $S=1/2$ $I=1$ sistemi için teorik ESR spektrumunu (kendisi ve türevi) frekans 'skalasında çizdirebilmek için gerekli data kütüklerini oluşturur.

OPEN "YP.DAT" FOR OUTPUT AS #1: 'Pi geçişleri için çizgi fonksiyonu kütüğü.

OPEN "YS.DAT" FOR OUTPUT AS #2: 'Sigma geçişleri için çizgi fonksiyonu kütüğü.

OPEN "YTP.DAT" FOR OUTPUT AS #3: 'Pi geçişleri için çizginin türevi fonksiyonu 'kütüğü.

OPEN "YTS.DAT" FOR OUTPUT AS #4: 'Sigma geçişleri için çizginin türevi 'fonksiyonu kütüğü.

'Jiromanyetik oranlar MHz/mT cinsinden veriliyor

$g = 28.054$; $g_{\text{nb}} = .00307$

INPUT "Aşırı ince yapı sabitini giriniz :"; a

PRINT : PRINT

INPUT "Statik manyetik alan değerini giriniz (mT):"; h

'h' da enerji degerleri

$h_e = g * h$; $h_n = g_n * h$

$q_1 = \text{SQR}((9 * a^2) / 4 + a * (h_e + h_n) + (h_e + h_n)^2)$

$q_2 = \text{SQR}((9 * a^2) / 4 - a * (h_e + h_n) + (h_e + h_n)^2)$

$e_1 = h_e / 2 - h_n + a / 2$

$e_2 = -h_n / 2 - a / 4 + q_1 / 2$

$e_3 = h_n / 2 - a / 4 + q_2 / 2$

$e_4 = -h_e / 2 + h_n + a / 2$

$e_5 = h_n / 2 - a / 4 - q_2 / 2$

$e_6 = -h_n / 2 - a / 4 - q_1 / 2$

'h' da gecis frekanslari (MHz)

$f_{12} = e_1 - e_2$; $f_{16} = e_1 - e_6$; $f_{23} = e_2 - e_3$; $f_{25} = e_2 - e_5$; $f_{34} = e_3 - e_4$

$f_{36} = e_3 - e_6$; $f_{45} = e_4 - e_5$; $f_{56} = e_5 - e_6$; $f_{26} = e_2 - e_6$; $f_{35} = e_3 - e_5$

PRINT

PRINT "Hz="; h; "T 'da Gecis Frekanslari(MHz):"

PRINT "-----"

PRINT USING "f12=#####"; f12

PRINT USING "f16=#####"; f16

PRINT USING "f23=#####"; f23

PRINT USING "f25=#####"; f25

PRINT USING "f34=#####"; f34

PRINT USING "f36=#####"; f36

PRINT USING "f45=#####"; f45

PRINT USING "f56=#####"; f56

PRINT USING "f26=#####"; f26

PRINT USING "f35=#####"; f35

PRINT

INPUT "DEVAM ETMEK ICIN HERHANGI BIR TUSA BASINIZ!"; b

```

'h da olasiliklar (pik siddetleri)
y = -(he + hn) - a / 2 + q1
z = -(he + hn) + a / 2 + q2
alfa = ATN(y / (a * SQR(2)))
beta = ATN(z / (a * SQR(2)))
c = 1 / (.5 + .25 * (COS(alfa) * SIN(beta)) ^ 2 + .25 * (COS(alfa) * COS(beta)) ^ 2 + .25 * (SIN(2 * alfa)) ^ 2 + .25 * (SIN(2 * beta)) ^ 2 + .25 * (SIN(beta) * SIN(alfa)) ^ 2 + .25 * (SIN(alfa) * COS(beta)) ^ 2)
PRINT
PRINT USING "C=##.##"; c
PRINT
p12 = .25 * c * SIN(alfa) ^ 2
p16 = .25 * c * COS(alfa) ^ 2
p23 = .25 * c * (COS(alfa) * SIN(beta)) ^ 2
p25 = .25 * c * (COS(alfa) * COS(beta)) ^ 2
p34 = .25 * c * (COS(beta) ^ 2)
p36 = .25 * c * (SIN(beta) * SIN(alfa) ^ 2)
p45 = .25 * c * SIN(beta) ^ 2
p56 = .25 * c * (SIN(alfa) * COS(beta)) ^ 2
p26 = c * (COS(alfa) * SIN(alfa)) ^ 2
p35 = c * (COS(beta) * SIN(beta)) ^ 2
PRINT
PRINT "Hz="; h; "T 'da olasılık degerleri : "
PRINT "-----"
PRINT USING "p12=#.###"; p12
PRINT USING "p16=#.###"; p16
PRINT USING "p23=#.###"; p23
PRINT USING "p25=#.###"; p25
PRINT USING "p34=#.###"; p34
PRINT USING "p36=#.###"; p36
PRINT USING "p45=#.###"; p45
PRINT USING "p56=#.###"; p56
PRINT USING "p26=#.###"; p26
PRINT USING "p35=#.###"; p35
PRINT
'Cizgi fonksiyonunun olusturulması
PRINT "Serbest degisken hangi aralıkta taransın?"
INPUT "ilk değeri(MHz):"; i: INPUT "son değeri(MHz)"; s: INPUT "değişim(MHz):"; d
INPUT "yariyükseklikteki yarieğri genişliğini giriniz(MHz): "; L
ymax = SQR(LOG(2) / 3.14) * (1 / L)
FOR f = i TO s STEP d
    ' Çizgi fonksiyonu
    y1 = p12 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f12 - f) ^ 2) / L ^ 2)
    y2 = p16 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f16 - f) ^ 2) / L ^ 2)

```

```

y3 = p23 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f23 - f) ^ 2) / L ^ 2)
y4 = p25 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f25 - f) ^ 2) / L ^ 2)
y5 = p34 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f34 - f) ^ 2) / L ^ 2)
y6 = p36 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f36 - f) ^ 2) / L ^ 2)
y7 = p45 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f45 - f) ^ 2) / L ^ 2)
y8 = p56 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f56 - f) ^ 2) / L ^ 2)
y9 = p26 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f26 - f) ^ 2) / L ^ 2)
y10 = p35 * ymax * EXP((-LOG(2) * (f35 - f) ^ 2) / L ^ 2)
yp = y1 + y2 + y3 + y4 + y5 + y6 + y7 + y8
PRINT #1, f, yp
ys = y9 + y10
PRINT #2, f, ys
' Çizginin türevi fonksiyonu
y1t = -p12 * ymax * 2 * LOG(2) * (f12 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f12 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y2t = -p16 * ymax * 2 * LOG(2) * (f16 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f16 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y3t = -p23 * ymax * 2 * LOG(2) * (f23 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f23 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y4t = -p25 * ymax * 2 * LOG(2) * (f25 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f25 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y5t = -p34 * ymax * 2 * LOG(2) * (f34 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f34 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y6t = -p36 * ymax * 2 * LOG(2) * (f36 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f36 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y7t = -p45 * ymax * 2 * LOG(2) * (f45 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f45 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y8t = -p56 * ymax * 2 * LOG(2) * (f56 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f56 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y9t = -p26 * ymax * 2 * LOG(2) * (f26 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f26 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
y10t = -p35 * ymax * 2 * LOG(2) * (f35 - f) * (1 / L ^ 2) * EXP((-LOG(2) * (f35 -
f) ^ 2) / L ^ 2)
yp = y1 + y2 + y3 + y4 + y5 + y6 + y7 + y8
PRINT #3, f, yp
ys = y9 + y10
PRINT #4, f, ys
NEXT f
CLOSE #1
CLOSE #2
CLOSE #3
CLOSE #4
END

```

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : A. Oral Salman

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1969

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durum :

Lise 1983-1987 Balgat Teknik Lisesi Endüstriyel Elektronik Bölümü

Lisans 1987-1993 Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi :

1993-1996 Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümün'de Araştırma
Görevliliği

1993-1996
Hacettepe Üniversitesi
Fizik Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevliliği

TÜRKÇE ABSTAKT (en fazla 250 sözcük):

(TÜBİTAK/TÜRDOK' un Abstrakt Hazırlama Kılavuzunu kullanınız.)

Bu çalışmada 1.53 mT'da çalışan zayıf alan çift rezonans spektrometresinin kullanımı ile 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Amino-TEMPO ve DPPH serbest kökçelerinin su, benzen, THF, fosfat tampondaki çözeltilerinde uyarıcı alanın manyetik alana dik olduğu (π) ve manyetik alana paralel olduğu (σ) rezonans geçişleri kuramsal ve deneysel olarak incelenmiştir. σ geçişlerinin deneysel olarak gözlenebilmesi yeni bir örnek başlığı tasarımı gerektirmiş ve bu tasarım gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneyler 1.53 mT alan bölgesinde π geçişlerinin yanısıra σ geçişlerinin de gözlemlendiğini göstermiş, elde edilen sonuçların kuramsal beklentilerle uygunluğu tartışılmıştır.

İNGİLİZCE ABSTRAKT (EN FAZLA 250 SÖZCÜK) :

In this study, the investigation of the 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Amino-TEMPO and DPPH free radicals dissolved in water, benzene and phosphate buffer were performed using a double resonance spectrometer working at 1.53 mT. Both π -transitions and σ -transitions were investigated in which the rf field is perpendicular and parallel to static field respectively. In order to perform the experiments related to σ -transitions a new probe head was designed.

The results of the experiments indicated that at 1.53 mT field region in addition to π -transitions, the observation of σ -transitions was possible. The consistence of the results with the theoretical expectations was discussed.