

**MAGNETİK NANOPARÇACIKLARIN MAGNETİK
ÖZELLİKLERİ VE SPİN DİNAMIĞI**

**MAGNETIC PROPERTIES AND SPIN DYNAMICS OF
MAGNETIC NANOPARTICLES**

EVİRİM UMUT

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Turan ÖZBEY

Üye (Danışman) :.....
Prof. Dr. Fügen TABAK

Üye :.....
Prof. Dr. Yılmaz KAPTAN

Üye :.....
Prof. Dr. Hamit YURTSEVEN

Üye :.....
Doç. Dr. Şadan ÖZCAN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

MAGNETİK NANOPARÇACIKLARIN MAGNETİK ÖZELLİKLERİ VE SPİN DİNAMIĞI

Evrin Umut

ÖZ

Bu tez çalışmasında kimyasal yöntemle organik oleik asit ve oleyl amin kaplı küresel şekilde magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıklar, dimer ve coreshell geometride altın-magnetit ($\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$) hibrid nanoparçacıklar olmak üzere üç tip örnek sentezlenmiştir. Sentezlenen örneklerin yapısal karakterizasyonu X-Işını Kırınım (XRD), Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (TEM) ve Fourier Dönüşüm Kızılaltı Spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Sentezlenen Fe_3O_4 nanoparçacıkların ortalama boyutu 7,5 nm, $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer ve coreshell nanoparçacıkların ortalama boyutu ise sırasıyla 11,0 nm ve 14,0 nm olarak bulunmuştur. Örneklerin optik özellikleri görünür ve morötesi bölgede kaydedilen optik soğurma spektrumları ile incelenirken, magnetik özellikleri Süperiletken Kuantum Girişim Aygıtı (SQUID) magnetometri yöntemi kullanılarak alınan ac ve dc magnetik duygunluk ölçümleri ile belirlenmiştir. Örneklerin ısıl-magnetik terslenmezlik ve bloklanma özellikleri ile tipik süperparamagnetik davranış gösterdikleri görülmüştür.

Çalışmada hem toz hem de çözelti halindeki nanoparçacık örnekler pulslu Fourier Dönüşüm Nükleer Magnetik Rezonans (FT NMR) tekniği ile incelenmiştir. Literatürde ilk defa olmak üzere toz örneklerde sıcaklığın fonksiyonu olarak ^1H proton durulma zamanı ölçümleri alınmış ve proton durulma hızlarının sıcaklığa göre değişim eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerde gözlenen davranış ilgili teoriler çerçevesinde incelenerek nanoparçacık spin dinamiği hakkında bilgi edinilmiştir. Çözelti örneklerde magnetik alana bağlı olarak alınan ^1H proton durulma zamanı ölçümlerinden ise parçacıklara ait Nükleer Magnetik Relaksivite Dispersiyon (NMRD) eğrileri elde edilerek bu eğrilerin ilgili teori ile benzetişiminden parçacıklara ait bazı yapısal ve magnetik parametreler bulunmuştur. Çözeltilerin Magnetik Rezonans Görüntüleme (MRG)'de kontrast artırım kabiliyetlerinin incelenmesi için elde edilen relaksivite değerleri süperparamagnetik Fe_3O_4 tabanlı bir (MRG) kontrast ajanı olan Endorem' e ait

değerlerle karşılaştırılmış, ayrıca doğrudan çözeltilere ait MRG görüntüleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnetik nanoparçacık, Süperparamagnetik, MRG kontrast ajanı, Proton durulma zamanı

Danışman: Prof. Dr. Fügen TABAK, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı.

MAGNETIC PROPERTIES AND SPIN DYNAMICS OF MAGNETIC NANOPARTICLES

Evrin Umut

ABSTRACT

In this thesis three types of samples including oleic acid and oleyl amine coated spherical magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and gold-magnetite ($\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$) hybrid nanoparticles in dimer and coreshell geometry has been synthesized by chemical methods. The structural characterization of synthesized samples has been made by using X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques.

The mean diameters for synthesized nanoparticles have been determined as 7,5 nm for Fe_3O_4 nanoparticles and 11,0 nm and 14,0 nm for $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer and coreshell hybrid nanoparticles, respectively. The optical properties of samples have been investigated by analyzing optic absorption spectra collected in UV-visible region, whereas magnetic properties have been determined by means of ac and dc magnetic susceptibility measurements using Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometry technique. It has been observed that the samples show typical superparamagnetic behaviour with magneto-thermal irreversibility and blocking phenomena.

In the study, nanoparticle samples both in powder and suspensions have been investigated with pulsed Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance (FT NMR) technique. On powders, for the first time in the literature ^1H proton relaxation time measurements have been performed as a function of temperature and information on the spin dynamics of nanoparticles have been obtained by analyzing the behaviour in proton relaxation rate vs temperature curves in accordance to the related theories. On the other side, magnetic field dependent ^1H proton relaxation time measurements have been performed on suspensions and some structural and magnetic parameters of nanoparticles have been determined by fitting the experimental Nuclear Magnetic Relaxivity Dispersion (NMRD) curves with theoretical ones. Magnetic Resonance Imaging (MRI) contrast enhancement capabilities of nanoparticles suspensions have

been investigated by comparing the measured relaxivity values of samples with the ones of Endorem, which is a superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticle based contrast agent and MR images have been obtained directly on samples.

Keywords: Magnetic nanoparticle, Superparamagnetic, MRI contrast agent

Advisor: Prof.Dr. Fugen TABAK, Hacettepe University Engineering Faculty, Department of Physics Engineering, Division of Atomic and Molecular Physics

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca çok değerli bilgi ve deneyimleriyle hiç bir zaman desteğini esirgemeyen tez danışmanım sayın hocam **Prof. Dr. Fügen TABAK'** a en içten sevgi ve saygılarımla çok teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarımın çoğunu gerçekleştirdiğim Pavia Üniversitesi 'A. Volta' Fizik Bölümü' ndeki sayın hocalarım **Prof. Dr. Alessandro Lascialfari** ve **Prof. Dr. Maurizio Corti'** ye çalışmalarımdaki yol göstericiliği ve yakın ilgisi için teşekkür ediyorum. Ayrıca, alışma imkanı bulduğum bütün grup üyelerine teşekkür ediyorum.

Ayrıca hazırlanan örneklerin sentezlenmesinde yardımcı olan Floransa Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki **Dr. Francesco Pineider'** e, Atomik Soğurma Spektroskopisi ölçümleri için **Dr. Serhat Döker'** e, FTIR ölçümlerindeki yardımları için **Araş. Gör. Mehmet Civan'a**, AC Duygunluk ölçümlerindeki yardımları için tüm Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu (SNTG) alışanlarına teşekkür ederim.

Her zaman maddi, manevi destekleriyle hep yanımda olan, sevgili aileme ve eşime en içten sevgilerimle teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL BİLGİ.....	2
2.1. Magnetik Özellikler	2
2.1.1. Magnetizmanın Temeli.....	2
2.1.2. Magnetik Malzemelerin Sınıflandırılması	4
2.1.3. Çok Domeynli Yapılar ve Magnetik Histeresiz.....	7
2.1.4. Tek Domeynli Nanoparçacıklar ve Süperparamagnetizma	8
2.1.5. Nanoparçacıklarda Magnetik Anizotropi.....	12
2.1.5.1. Kristal (Magnetokristal) Anizotropisi.....	12
2.1.5.2. Şekil (Magnetostatik) Anizotropisi	12
2.1.5.3. Yüzey Anizotropisi	13
2.1.5.4. Stress Anizotropi.....	14
2.1.5.5. Etkileşme Anizotropisi.....	14
2.1.6. Magnetik Nanoparçacıklar Arasındaki Etkileşmeler	15
2.1.6.1. Dipol-dipol Etkileşmesi.....	15
2.1.6.2. Değiş-tokuş Etkileşmeleri.....	15
2.1.6.3. RKKY Etkileşmeleri.....	15
2.1.7. Magnetik Nanoakışkanlar.....	17
2.2. Magnetik Ferrit Nanoparçacıklar	18
2.2.1. Magnetik Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi.....	20

2.2.2. Magnetik Ferrit Nanoparçacıkların Biyomedikal Uygulamaları.....	21
2.2.3. Hibrid Magnetik Nanoparçacıklar	24
2.3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR).....	25
2.3.1. Çekirdek Magnetizasyonu.....	25
2.3.2. Spin-örgü ve spin-spin Durulması	28
2.3.3. Bloch Eşitlikleri.....	30
2.3.4. Durulma Mekanizmaları.....	36
2.4. Süperparamagnetik Nanoakışkanlarda Proton Durulması.....	40
3.DENEYSEL KESİM	51
3.1. Nanoparçacık Örneklerin Sentezlenmesi	51
3.2. Kullanılan Deneysel Yöntemler	54
3.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi.....	54
3.2.2. Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (TEM)	54
3.2.3. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	55
3.2.4. Atomik Soğurma Spektroskopisi	56
3.2.5. Optik Soğurma Spektroskopisi	57
3.2.6. Magnetometri Yöntemi	57
3.2.7. Fourier Dönüşüm Puls NMR	59
3.2.8. Magnetik Rezonans Görüntüleme	70
4.DENEYSEL SONUÇLAR	71
4.1. X-Işını Toz Kırınımı Ölçümleri	71
4.2. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri.....	73
4.3. Fourier Dönüşümü Kızılaltı (FTIR) Spektroskopisi Ölçümleri.....	77
4.4. Optik Soğurma Spektroskopisi Ölçümleri	80
4.5. Magnetizasyon Ölçümleri.....	83
4.5.1. DC Magnetik Duygunluk Ölçümleri	83
4.5.2. AC Magnetik Duygunluk Ölçümleri	92
4.6. Nükleer Magnetik Rezonans Ölçümleri.....	97
4.6.1. Nanoparçacık Çözelti Örneklerde ¹ H NMR Ölçümleri	97

4.6.2. Nanoparçacık Toz Örneklerde ^1H NMR Ölçümleri.....	103
4.6.3. Magnetik Rezonans Görüntüleme (MRG) Ölçümleri	110
5.SONUÇ VE TARTIŞMA	112
6. KAYNAKLAR	117
Ek-1. Ev Yapımı Pulsu FT NMR Spektrometresinin Kurulması	125
ÖZGEÇMİŞ	150

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektronun spin ve yörüngesel hareketinin şematik gösterimi	2
Şekil 2.2. Magnetik malzemelerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.3. Dış alan altında çok domeynli yapının davranışı ve magnetik histeresiz.....	7
Şekil 2.4. Parçacık boyutuna göre domeyn yapısı ve koersivitedeki değişim.....	9
Şekil 2.5. Süperparamagnetik bir parçacık için dış alana karşı magnetizasyon eğrisi	9
Şekil 2.6. Tek-eksen (a) ve çift-eksen (b) anizotropisine sahip malzemelerde anizotropi enerjisinin açısıl değişimi.....	11
Şekil 2.7. Fe (bcc), Ni (fcc) ve Co (hcp) tek kristallerinin M-H eğrileri (Cullity,2009) .	13
Şekil 2.8. Küçük bir nanoparçacıkta $K_s / K_v = 1(a)$, $10 (b)$, $40 (c)$ için spin yönelimleri (Gubin, 2009).....	14
Şekil 2.9. Parçacıkların birbirleriyle a) zayıf ve b) kuvvetli etkileşmeler içinde olduğu durum için nanoparçacık kümelerinde parçacık momentlerindeki düzenlenme	16
Şekil 2.10. Spinel yapının birim hücreindeki tetrahedral - A ve oktahedral - B kısımlar	18
Şekil 2.11. Farklı ferrit yapılarda magnetik moment dağılımı ve magnetik moment değerleri (Lee et al., 2007).....	19
Şekil 2.12. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan magnetik nanoparçacıkların genel yapısı	22
Şekil 2.13. Bir magnetik ve bir optik bileşenden oluşan hibrid nanoparçacıklar	24
Şekil 2.14. $I=1/2$, $I=1$ ve $I=3/2$ için çekirdek magnetik moment vektörünün yönelimleri	26
Şekil 2.15. B_0 dış magnetik alan altında $I=1/2$ olan çekirdek spin sisteminde a) olası spin yönelimleri ve b) bunlara karşı gelen enerji düzeyleri.....	27
Şekil 2.16. N spinli çekirdek spin sisteminde oluşan çekirdek magnetizasyonu	28
Şekil 2.17. Boyuna (spin-örgü) durulma ile magnetizasyonunun doyuma ulaşması .	29
Şekil 2.18. B_1 alanının etkisiyle M_{xy} enine magnetizasyon bileşeninin oluşması	29
Şekil 2.19. B_1 alanının kaldırılması sonucu gerçekleşen enine durulma olayı.....	30
Şekil 2.20. Çekirdek magnetizasyon vektörünün B_{toplam} alanı etrafındaki hareketi....	31
Şekil 2.21. B_1 alanının kapatılmasıyla M magnetizasyon vektörünün izlediği yörünge.....	32

Şekil 2.22. Larmor açısal frekansına yakın frekansta dönen koordinat sistemi	32
Şekil 2.23. Dönen koordinat sisteminde M magnetizasyonunun hissettiği etkin alan.....	33
Şekil 2.24. Larmor açısal frekansıyla ($\omega = \omega_0$) dönen koordinat sisteminde $\pi/2$ ve π pulslarının M magnetizasyon vektörüne etkisi	34
Şekil 2.25. Rezonans civarında gözlenen absorpsiyon ve dispersiyon sinyalleri	35
Şekil 2.26. Farklı τ_c korelasyon zamanları için $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonları	37
Şekil 2.27. Su çözeltisi içindeki nanoparçacıkların çevrelerinde oluşturdukları yerel alanlar.....	42
Şekil 2.28. Su moleküllerinin nanoparçacığın yarattığı inhomojen alan içinde difüzyonla yer değiştirmesi	43
Şekil 2.29. Neel relaksasyonu ile parçacık momentinin yön değiştirmesi sonucu parçacığın oluşturduğu yerel alandaki dalgalanma.....	43
Şekil 2.30. Boyuna proton durulma hızının magnetik alan / frekansa bağlı değişimi (NMRD eğrisi) (Roch, 1992)	46
Şekil 2.31. Enine ve boyuna proton durulma hızlarının magnetik alan / frekansa bağlı değişimi	48
Şekil 2.32. NMRD eğrilerinden magnetik nanoparçacıklara ilişkin elde edilebilen bilgiler	49
Şekil 3.1. Sentezlenen Fe_3O_4 nanoparçacık ve $Au-Fe_3O_4$ hibrid nanoparçacık örnekler. Parçacıkların etrafındaki zig-zag şekilleri nanoparçacıkları kaplayan uzun hidrokarbon zincirli organik oleik asit ve oleylamin moleküllerini temsil etmektedir	51
Şekil 3.2. $Au-Fe_3O_4$ sentezi sırasında dimer ve coreshell yapının oluşumu	52
Şekil 3.3. $Au-Fe_3O_4$ nanoparçacıkların sentezinde izlenen kimyasal reaksiyonlar	53
Şekil 3.4. Perkin Elmer One Fourier dönüşüm kızılaltı (FTIR) spektrometresi	55
Şekil 3.5. Perkin Elmer AAnalyst 200 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	56
Şekil 3.6. Quantum Design MPMS SQUID magnetometre	57
Şekil 3.7. SQUID aygıtı ve SQUID magnetometrede magnetizasyon ölçümü.....	58
Şekil 3.8. Laboratuvar koordinat sisteminde bobin içinde oluşan B_1 rf alanı	60
Şekil 3.9. Puls NMR deneyinde elde edilen FID sinyali ve Fourier dönüşümü	61
Şekil 3.10. a) $(\pi/2)_x$, b) $(\pi/2)_y$, c) $(\pi/2)_{-x}$ ve d) $(\pi/2)_{-y}$ pulsları	61
Şekil 3.11. T_2 zamanı ölçümünde kullanılan spin-eko puls dizisi	62
Şekil 3.12. Uzun T_2 durulma zamanı ölçümlerinde kullanılan CPMG puls dizisi	63

Şekil 3.13. T_1 durulma zamanı ölçümünde kullanılan “saturation recovery” puls dizisi.....	64
Şekil 3.14. T_1 durulma zamanı ölçümü için geliştirilmiş “saturation recovery” puls dizisi.....	65
Şekil 3.15. Nanoakışkanlarda çok düşük alan durulma zamanı ölçümlerinde kullanılan Stelar Smartracer relaksometre.....	66
Şekil 3.16. Fast Field Cycling (FFC) tekniği	66
Şekil 3.17. Durulma zamanı ölçümlerinde kullanılan a) Apollo Tecmag 5-450MHz, b) Bruker MSL 200 3-200MHz, c) Mid Continent spektrometreleri	67
Şekil 3.18. Düşük alan / frekans ölçümlerinde kullanılan elektromagnetler	67
Şekil 3.19. Yüksek alan / frekans ölçümlerinde kullanılan süperiletken magnet.....	68
Şekil 3.20. a) Akışlı kryostat ve b) banyolu kryostatın iç yapısı.....	69
Şekil 3.21. Düşük sıcaklık ölçümlerinde kullanılan ölçüm düzeneği.....	69
Şekil 3.22. Nanoakışkan örneklerde MRG ölçümlerinin alındığı Esaote Artoscan Imager	70
Şekil 4.1. Fe_3O_4 (a) ve $Au-Fe_3O_4$ dimer toz örneklere ait XRD desenleri	71
Şekil 4.2. Oleik asit ve oleylamin kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklara ait a) TEM görüntüsü (ölçek 50 nm) ve b) istatistiksel boyut dağılımı	74
Şekil 4.3. Oleik asit ve oleylamin kaplı $Au-Fe_3O_4$ dimer nanoparçacıkların a) TEM görüntüleri (ölçek 50 nm) ve b) istatistiksel boyut dağılımı	75
Şekil 4.4. Oleik asit ve oleylamin kaplı $Au-Fe_3O_4$ coreshell nanoparçacıkların a) TEM görüntüleri (ölçek 100 nm) ve b) istatistiksel boyut dağılımı	76
Şekil 4.5. Fe_3O_4 , $Au-Fe_3O_4$ dimer ve coreshell toz örneklere ait kızılaltı spektrumları.....	78
Şekil 4.6. Nanoparçacıkların hegzan süspansiyonlarına ait a) optik soğurma spektrumları b) beyaz ışık altındaki görünüşleri	80
Şekil 4.7. Parçacık boyutuna göre dalgaboyu çok büyük olan ($\lambda \gg d$) bir elektromagnetik ışınımına maruz kalan asal metal nanoparçacıkta indüklenen elektrik dipolün titreşimi.....	81
Şekil 4.8. Etkileşme içinde olmayan tek domeynli süperparamagnetik parçacık kümeleri için gözlenen tipik ZFC-FC eğrileri (Bedanta and Kleemann, 2009).....	84
Şekil 4.9. Nanoparçacık toz örneklerde $H=50$ Oe’ de alınan ZFC (boş semboller) ve FC (dolu semboller) magnetizasyon ölçümleri.....	86
Şekil 4.10. Toz ve süspansiyon halindeki Fe_3O_4 örnek üzerinde alınan sıcaklığa bağlı magnetizasyon ölçümleri. Magnetizasyon değerleri normalize edilerek verilmiştir	87

Şekil 4.11. Nanoparçacık toz örneklerde a) oda sıcaklığında b) T=5K 'de alınan alana bağlı magnetizasyon ölçümleri. Aynı grafik içinde eğriler herhangi bir histeresiz davranışı olup olmadığını vurgulamak için ölçek genişletilerek çizilmiştir	88
Şekil 4.12 Au-Fe ₃ O ₄ dimer ve coreshell örnek için yüksek magnetik alanlarda ölçülen magnetizasyon değerlerinin Eşitlik 4.5 ampirik ifadesiyle benzetişim eğrileri	90
Şekil 4.13. Fe ₃ O ₄ ve Au-Fe ₃ O ₄ dimer örneklerde oda sıcaklığında ölçülen alana bağlı magnetizasyon değerlerinin Langevin fonksiyonuyla benzetişim eğrileri	91
Şekil 4.14. Örneklerde ac magnetik duygunluğun sanal kısmının frekansla değişimi	93
Şekil 4.15. Nanoparçacık toz örnekler için Neel-Arrhenius modeline göre çizdirilen $1/T_B - \ln(1/2\pi f)$ grafikleri ve doğrusal fonksiyonla benzetişim	94
Şekil 4.16. Au-Fe ₃ O ₄ dimer örnek için ölçüm süresine göre bloklanma sıcaklığındaki değişimin Neel-Arhenius (●) ve Vogel-Fulcher (Δ) modeline göre benzetişimi	95
Şekil 4.17. Nanoparçacık çözelti örneklerde farklı magnetik alanlarda τ bekleme sürelerine karşı ölçülen normalize M_z boyuna ve M_{xy} enine magnetizasyon eğrileri.....	98
Şekil 4.18. Nanoparçacık çözelti örneklere ait NMRD eğrileri	99
Şekil 4.19. Fe ₃ O ₄ ve Au-Fe ₃ O ₄ dimer örneklere ait NMRD eğrilerinin benzetişimi ..	101
Şekil 4.20. Au-Fe ₃ O ₄ coreshell örneğe ait NMRD eğrisinin teorik benzetişimi	102
Şekil 4.21. Fe ₃ O ₄ toz örnekte seçilen bazı sıcaklıklardaki $(1-M_z/M_0) - \tau$ eğrileri	104
Şekil 4.22. Toz örneklerde $1/T_1$ boyuna durulma hızının sıcaklıkla değişimi	105
Şekil 4.23. Au-Fe ₃ O ₄ dimer örnek için a) H=0,65 T ve H=1,65 T' daki FC eğrileri ve b) magnetik duygunluktan $1/T_1$ durulma hızına gelen katkı	106
Şekil 4.24. Fe ₃ O ₄ toz örnek için a) $1/T_2$ enine durulma hızının sıcaklıkla değişimi ve b) M_{xy} enine magnetizasyonunun bazı sıcaklıklardaki sönüm eğrileri.....	108
Şekil 4.25. Au-Fe ₃ O ₄ toz örnek için a) farklı sıcaklıklarda elde edilen spektrumlar ve b) çizgi genişliği FWHM' nin sıcaklıkla değişimi.....	109
Şekil 4.26. Gradyent Eko puls dizisi ile elde edilen T ₂ -efektif MR görüntüsü a) hegzan b) Fe ₃ O ₄ c) Au-Fe ₃ O ₄ dimer d) Au-Fe ₃ O ₄ coreshell and e) Endorem	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Parçacıklar arası etkileşme enerjileri ve nanoakışkan kararlılık koşulu	17
Çizelge 4.1. Nanoparçacık örneklerin TEM görüntülerinden elde edilen ortalama parçacık boyutu, standart sapma ve yarı eğri genişlikleri	77
Çizelge 4.2. DC magnetik duyunluk ölçümlerinden elde edilen parametreler	92
Çizelge 4.3. Nanoparçacık toz örneklerde ac duyunluk ölçümlerinden elde edilen verilerin teorik benzetişimiyle hesaplanan parametreler	96
Çizelge 4.4. NMRD eğrilerinin teorik benzetişiminden elde edilen parametreler	102

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

XRD	:X-Işını Kırınımı
TEM	:Geçirmeli Elektron Mikroskopisi
FTIR	:Fourier Dönüşüm Kızılaltı Spektroskopisi
NMR	:Nükleer Magnetik Rezonans
ESR	:Elektron Spin Rezonans
SQUID	:Süperiletken Kuantum Girişim Aygıtı
VSM	:Titreşimli Örnek Magnetometresi
MRG	:Magnetik Rezonans Görüntüleme
AAS	:Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
BPP	:Bloembergen-Purcell-Pound teorisi
CPMG	:Carr-Purcell-Meiboom-Gill
NMRD	:Nükleer Magnetik Relaksivite Dispersiyon
FID	:Serbest İndüksiyon Azalması
FFC	:Hızlı Alan Değişimi
FC	:Alanlı Soğutma
ZFC	:Alansız Soğutma
H	:Magnetik alan şiddeti
B	:Magnetik akı yoğunluğu (magnetik indüksiyon)
M	:Magnetizasyon
χ	:Magnetik duyunluk
μ	:Magnetik geçirgenlik
k_B	:Boltzman sabiti
K	:Magnetik anizotropi enerji yoğunluğu
E_a	:Magnetik anizotropi enerjisi
τ_N	:Neel relaksasyon zamanı
T_B	:Bloklanma sıcaklığı
I	:Çekirdek spin açısal momentumu
m_I	:Çekirdek magnetik spin kuantum sayısı
μ_B	:Bohr magnetonu
μ_N	:Çekirdek magnetonu
γ	:Jiromagnetik oran katsayısı

ω_0	:Larmor dönü frekansı
T_1	:Spin-örgü (boyuna) durulma zamanı
T_2	:Spin-spin (enine) durulma zamanı
$J(\omega)$:Spektral yoğunluk fonksiyonu
$K(\tau)$:Korelasyon fonksiyonu
τ_c	:Korelasyon zamanı
$L(\alpha)$:Langevin fonksiyonu
$P(D)$:Log-normal dağılım fonksiyonu

1.GİRİŞ

Bilindiği gibi son yıllarda nanoboyuttaki malzemelere duyulan ilgi çok hızlı bir şekilde artmış ve günümüzde nanoteknoloji, başta fizik, kimya, biyoloji ve tıp olmak üzere farklı alanlardaki birçok bilim insanının çalıştığı disiplinler arası bir bilim dalı haline gelmiştir. Sentez ve karakterizasyon tekniklerinin gelişmesine paralel olarak bugün artık birkaç atom boyutundan birkaç yüz atom boyutuna kadar ki boyutlarda farklı nanomalzemeler hazırlanıp özellikleri belirlenebilmektedir.

Nanoparçacıkların temel karakteristiği mikroskopik yapılarının makroskopik termodinamik özellikleri üzerine etkisi ile birçok yeni fiziksel olayın ortaya çıkmasıdır. Makroskopik boyutlardan nanoboyutlara inildiğinde yüzey / hacim oranlarının artması ve kuantum etkilerinin baskın hale gelmesi sonucu malzemeler ilginç farklı optik, elektronik ve magnetik özellikler göstermeye başlarlar.

Bu tez çalışmasının konusunu oluşturan magnetik nanoparçacıklar, ilginç magnetik özelliklerinden kaynaklanan algılama, taşıma ve ısıtma özellikleriyle magnetik rezonans görüntüleme (MRG), hedefli ilaç salımı ve hipertermi gibi birçok biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır.

Hastalıkların tanısında başarılı bir teknik olan MRG' de, magnetik nanoparçacıklar çevre dokulardaki su protonlarının durulma zamanlarını değiştirmek suretiyle MR sinyal şiddetini artırıp azaltabildikleri için kontrast artırıcı ajanlar olarak kullanılırlar. MR görüntülerinde artan kontrast tümör gibi hastalıklı dokuların daha iyi tanımlanmasına ve yerlerinin daha incelikli olarak saptanmasıyla birlikte uygulanan tedavinin etkilerinin izlenmesine imkan sağlar.

Magnetik nanoparçacıkların yanı sıra son yıllarda ilgi gören bir başka yapı hibrid nanoparçacıklardır. Hibrid nanoparçacıklar magnetik özellikleri iyi bilinen bir magnetik bileşenin yanı sıra magnetik olmayan fakat ilginç optik özellikler gösteren Au, Ag gibi bir asal metal bileşenden oluşur. Böylece hibrid nanoparçacıklar bir bütün olarak her iki bileşenden gelen optik ve magnetik özelliklere sahiptir ve bu anlamda çok fonksiyonludurlar.

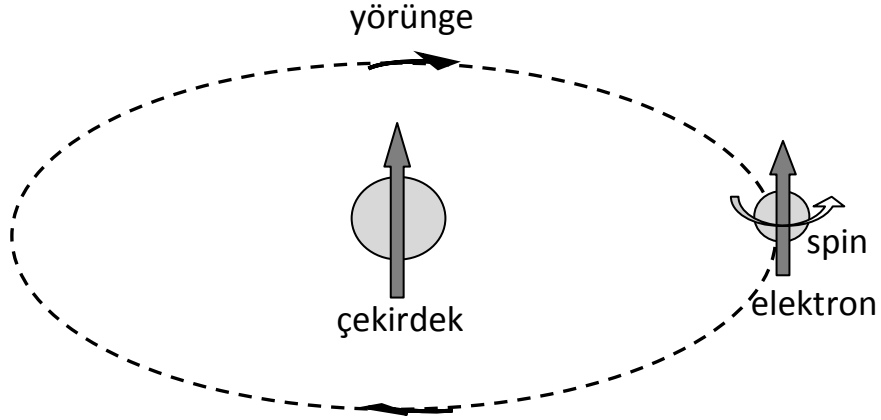
Bu tez çalışmasında Fe_3O_4 magnetik nanoparçacıklar ve Au- Fe_3O_4 hibrid nanoparçacıkların magnetik özellikleri ve spin dinamiği incelenmiş, uygulama alanı olarak bu parçacıkların MRG' de kontrast artırım kabiliyetleri üzerinde durulmuştur.

2.KURAMSAL BİLGİ

2.1 Magnetik Özellikler

2.1.1 Magnetizmanın Temeli

Magnetizmanın kaynağını atomik düzeyde yüklü parçacıkların hareketi oluşturur. Atom içerisinde, elektronların çekirdek etrafındaki yörünge hareketi ve spinlerinden dolayı sahip olduğu açısal momentum ve bunlara karşılık gelen magnetik momentler neticesinde bir magnetik alan meydana gelir (Şekil 2.1). Çok elektronlu bir atomda toplam magnetik moment elektronların spin ve yörünge hareketlerine karşılık gelen momentlerin ayrı ayrı vektörel olarak toplanmasıyla bulunur. Atomun tam dolu alt yörüngelerinde spinden ileri gelen ve yörüngesel magnetik momentlerin toplamı sıfır olduğundan magnetik katkı tam dolu olmayan dış yörüngelerdeki çiftlenmemiş elektronlardan gelir. Bunun haricinde atom içerisinde bazı çekirdekler de, sıfırdan farklı çekirdek spinlerinden ileri gelen magnetik momente sahiptir. Ancak elektronunkine kıyasla bu magnetik momentin çok küçük olmasından dolayı atomun oluşturduğu magnetik alan ve bir malzemenin magnetik özelliklerinin belirlenmesinde çekirdeğin katkısı belirgin değildir (Cullity, 2009).



Şekil 2.1 Elektronun spin ve yörüngesel hareketinin şematik gösterimi.

Bir malzemenin birim hacmindeki net magnetik moment miktarı M magnetizasyon vektörü olarak tanımlanır. Buna göre alan şiddeti H olan bir magnetik alanda M magnetizasyonuna sahip bir malzeme içerisinde toplam B magnetik akı yoğunluğu veya magnetik indüksiyon Eşitlik 2.1 ile verilir.

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (2.1)$$

CGS birim sisteminde ifade edilen Eşitlik 2.1'de aslında boyutları aynı olan bu üç nicelikten genellikle H magnetik alan şiddeti için Oersted (Oe), B magnetik akı yoğunluğu için Gauss (G) ve M magnetizasyonu için erg $G^{-1}cm^{-3}$ veya emu cm^{-3} birimleri kullanılır.

Eşitlik 2.1'e göre bir malzemede oluşan M magnetizasyonunun veya malzeme içerisindeki B magnetik akı yoğunluğunun malzemeye uygulanan H alan şiddeti ile değişimi, o malzemenin magnetik özellikleri hakkında önemli bilgiler verir. Buna göre bir malzemenin uygulanan magnetik alan şiddeti başına mıknatıslanma yeteneği χ magnetik duyguluk olarak Eşitlik 2.2 ile tanımlanır.

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (2.2)$$

Bir malzemenin uygulanan magnetik alana karşı verdiği tepki, magnetik alanın malzeme içerisine ne kadar nüfuz ettiğinin bir ölçüsü olan ve Eşitlik 2.3 ile tanımlanan μ magnetik geçirgenliği ile de belirlenebilir.

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \quad (2.3)$$

Her malzeme için farklı değerlerde olan μ magnetik geçirgenliğinin boşluğun magnetik geçirgenliği μ_0 'a bölünmesiyle (Eşitlik 2.4) o malzeme için μ_r bağıl magnetik geçirgenlik katsayısı tanımlanabilir.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.4)$$

Böylece Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.4'teki tanımlar göz önünde bulundurulduğunda magnetik malzemelerin davranışlarını belirlemede kullanılan iki önemli parametre olan magnetik duyguluk χ ve magnetik geçirgenlik μ arasında Eşitlik 2.5'deki gibi bir ilişki yazılabilir.

$$\mu_r = 1 + 4\pi\chi \quad (2.5)$$

Malzemeler bir dış magnetik alan içerisindeki davranışlarına ve dolayısıyla bu iki parametrenin aldığı değerlere bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Buna göre yaklaşık olarak χ değeri küçük ve μ_r değeri bire yakın olan dia-, para-, antiferromagnetik malzemeler magnetik olmayan malzemeler, χ ve μ_r değerleri büyük olan (ferro- ve ferrimagnetik) malzemeler ise magnetik malzemeler olarak isimlendirilir.

2.1.2 Magnetik Malzemelerin Sınıflandırılması

Magnetik malzemeler, atomları ile ilgili magnetik momentlerin birbirleriyle etkileşme içine girip girmemesi ve bu etkileşmenin cinsine bağlı olarak çok farklı magnetik özellikler gösterirler. Magnetik momentlerin birbirinden bağımsız biçimde dış alana tepki vermesi diamagnetizma ve paramagnetizmayı doğururken, bu momentlerin birbirleriyle kısa veya uzun mesafede etkili olabilen “değiş-tokuş” etkileşmeleri ile etkileşerek magnetik alan içindeki kollektif hareketi ferromagnetik, antiferromagnetik veya ferrimagnetik davranışın ortaya çıkmasına neden olur (Bozorth, 1959). Magnetik malzemelerin gösterdiği bu farklı magnetik düzenlenimlerin karakterizasyonunda magnetik uygunluğun büyüklüğü, sıcaklığa ve uygulanan alana göre değişimi belirleyici parametredir. Şekil.2.2’de malzemelerde gözlenen beş farklı magnetik düzenlenim ve davranış şematik olarak özetlenmektedir (Guimaraes, 1998).

Diamagnetizma – Tüm elektronları, yörünge ve spinleri toplam magnetik momenti sıfır yapacak şekilde yönelmiş atomlardan oluşan malzemelerde gözlenen davranıştır. Bir dış magnetik alan altında çiftlenmiş elektronlar malzeme içindeki toplam alanı azaltacak şekilde yörüngesel hareketlerini değiştirerek, atomda net bir magnetik moment indüklerler, dolayısıyla malzeme içerisinde zıt yönde zayıf bir magnetik alan oluşur (Langevin, 1905). Yalnızca malzeme atomları içindeki doğal bir düzenlenim sonucu ortaya çıkan bu davranış sıcaklıktan bağımsız, dışarıdan uygulanan alan şiddeti ile doğru orantılı olduğundan diamagnetik malzemeler negatif, küçük ve sabit bir magnetik uygunluk değeriyle karakterize edilir. Aslında tüm diğer magnetik malzemeler de, atomlarında kapalı iç kabuklardaki elektronların benzer şekilde davranışlarıyla belli oranda diamagnetik özellik gösterirler ancak bu zayıf eğilim malzemenin diğer baskın magnetik özellikleri yanında ihmal edilir.

Paramagnetizma - Net magnetik momenti sıfırdan farklı olacak şekilde çiftlenmemiş elektron içeren atomların birbirinden bağımsız olarak davranışı sonucu ortaya çıkan bir magnetik özelliktir. Paramagnetik bir malzemedeki dış alan yokluğunda atomik momentlerin ısı enerjisiyle rastgele yönelmesi sonucu net magnetizasyon sıfır iken, bir dış alan altında momentlerin birbirinden bağımsız şekilde kısmen alan yönünde yönelmesiyle küçük ve pozitif net bir magnetizasyon oluşur. Sıcaklığın artırılması, ısı enerjisiyle dolayısıyla da magnetik momentlerin rastgele yönelme eğilimlerini arttırarak magnetizasyonun azalmasına neden olur. Bu durum Curie

yasası ya da daha genel haliyle Curie-Weiss yasası (Eşitlik 2.6) olarak bilinir ve magnetik duyunluğun sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmesini ifade eder (Weiss, 1907). Eşitlik 2.6'da θ , paramagnetik malzeme atomları arasındaki olası zayıf etkileşmelerin bir ölçüsü olan sıcaklık boyutunda bir parametredir.

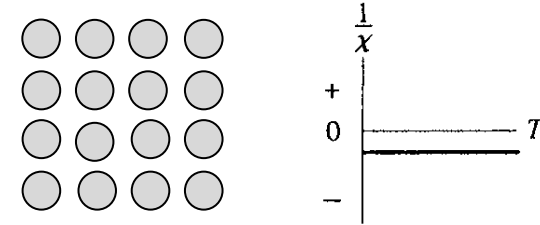
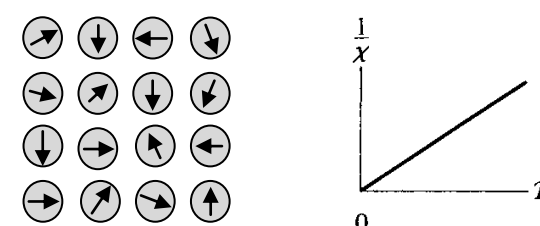
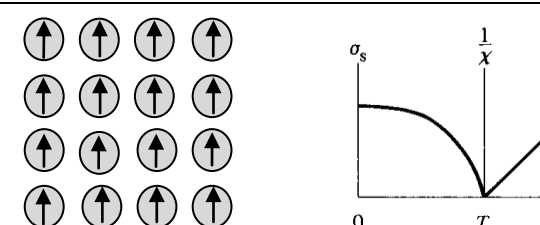
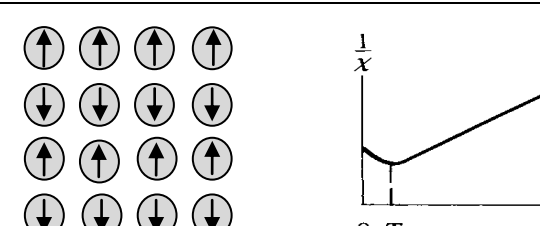
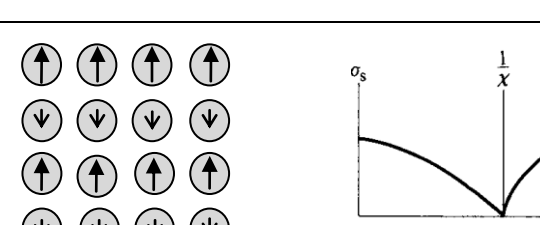
$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (2.6)$$

Ferromagnetizma – Net magnetik momente sahip malzeme atomlarının, aralarında elektron değiş-tokuşuna dayanan ve elektrostatik kökenli olan kuvvetli “değiş-tokuş etkileşmeleri” ile etkileşerek dış alan altında bir bütün olarak hareketinden kaynaklanan magnetizma türüdür. Ferromagnetik malzemelerde pozitif değiş-tokuş etkileşmeleriyle etkileşen magnetik momentler birbirleriyle aynı yönde yöneldiğinden, oda sıcaklığında malzemedeki kalıcı bir magnetizasyon söz konusudur (Weiss, 1906). Bu malzemelerde paramagnetik malzemelere göre çok daha büyük olan magnetik duyunluk, geniş bir sıcaklık aralığında sabit kalırken, T_C “Curie sıcaklığı” adı verilen kritik bir sıcaklık değerinin üzerinde Curie-Weiss yasasına uyacak şekilde hızla azalır ve malzeme paramagnetik hale gelir. Bu durum sıcaklıkla artan ısı enerjisinin magnetik momentler arasındaki etkileşmelere baskın çıkmasıyla açıklanabilir.

Antiferromagnetizma – Antiferromagnetik malzemelerde ferromagnetik malzemelerdekine aksine komşu magnetik momentler negatif değiş-tokuş etkileşmeleri sonucu birbirlerine zıt yönde yönelmişlerdir. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda bir dış magnetik alan altında dahi malzemenin net magnetizasyonu sifıra yakındır. Antiferromagnetik malzemelerde ferromagnetik malzemelerdekine benzer şekilde T_N , “Neel sıcaklığı” adı verilen kritik bir sıcaklığın üzerinde ısı enerjisinin magnetik momentler arasındaki etkileşmelere baskın çıkmasıyla söz konusu magnetik düzen bozulur ve malzeme paramagnetik özellik göstermeye başlar. Buna göre antiferromagnetik malzemelerde T_N sıcaklığının altında sıcaklıkla artan küçük bir magnetik duyunluk söz konusu iken, magnetik duyunluk T_N sıcaklığının üzerinde Curie-Weiss yasasına uyacak şekilde sıcaklıkla azalır (Neel, 1932).

Ferrimagnetizma – Ferrimagnetik malzemelerde antiferromagnetik malzemelerdekine benzer şekilde komşu magnetik momentlerin birbirlerine zıt yönde yöneldiği bir magnetik düzen söz konusudur. Ancak bu zıt yönlü momentlerin eşit büyüklükte olmamasından dolayı malzeme net bir kalıcı magnetizasyona sahiptir ve bu anlamda

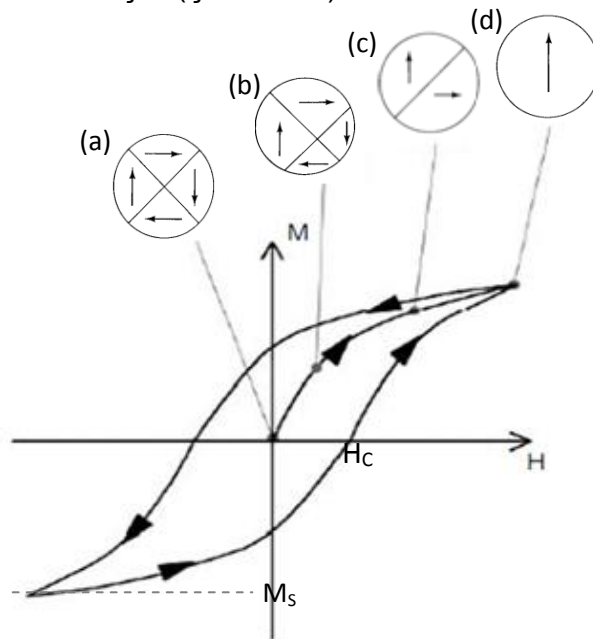
ferromagnetik malzemelerdekine benzer bir magnetik davranış gözlenir. Yine ferromagnetik malzemelerde olduğu gibi ferrimagnetik malzemeler de kritik Curie sıcaklığının üzerinde paramagnetik özellik gösterirler (Neel, 1948).

Magnetik Özellik	Magnetik duygunluk	Malzeme atomlarındaki magnetik düzen ve magnetik duygunluğun sıcaklıkla değişimi
Diamagnetik	küçük ve negatif (-10^{-6} ile -10^{-5} mertebesinde)	
Paramagnetik	küçük ve pozitif (10^{-5} ile 10^{-3} mertebesinde)	
Ferromagnetik	büyük ve pozitif, uygulanan alana bağlı	
Antiferromagnetik	küçük ve pozitif (10^{-5} ile 10^{-3} mertebesinde)	
Ferrimagnetik	büyük ve pozitif, uygulanan alana bağlı	

Şekil 2.2 Magnetik malzemelerin sınıflandırılması.

2.1.3 Çok Domeynli Yapılar ve Magnetik Histeresiz

Ferromagnetik ve ferrimagnetik malzemeler herhangi bir dış magnetik alan yokluğunda sıfır net magnetizasyona sahip iken üzerlerine ilk defa dış alan uygulanmasıyla birlikte magnetizasyonları hızla artarak yüksek bir M_s doyum değerine ulaşır. Bundan sonra dış alan sıfırlanmasına rağmen malzeme kalıcı bir M_r magnetizasyonuna sahip olur ve bu kalıcı magnetizasyonun sıfırlanması için ters yönde H_c büyüklüğünde bir “koersif” alan uygulamak gerekir. Magnetik histeresiz eğrileriyle (Şekil 2.3) karakterize edilen bu davranış, malzeme içinde çok sayıda magnetik momentin aynı yönde yöneldiği “domeyn” adı verilen bölgelerin varlığıyla açıklanır (Weiss, 1906). Malzemeyi oluşturan ve birbirlerinden “domeyn duvarları” (Bloch, 1932) ile ayrılmış her bir magnetik domeynde tüm momentler aynı yönde yöneldiğinden kendi içlerinde bir M_s doyum magnetizasyonuna sahiptirler. Buna rağmen, malzemenin net magnetizasyonu farklı domeyn magnetizasyon vektörlerinin birbirini sıfırlayacak şekilde yönelmesi nedeniyle bir bütün olarak sıfır olur (Şekil 2.3a). Dış alan uygulandığında zaten doyum değerinde olan domeyn magnetizasyonları artmaz ancak domeyn duvarları, magnetizasyonu dış alanla aynı yönde yönelmiş domeyn alanını giderek artıracak şekilde genişler ve makroskopik olarak malzemenin net magnetizasyonu hızla artar (Şekil 2.3b-c). Yeterli dış alan şiddetine ulaşıldığında artık malzeme içinde dış alanla farklı yönde yönelmiş domeyn kalmaz ve malzeme toplam magnetizasyonu doyum magnetizasyonuna eşit olacak şekilde tek bir domeynden oluşur (Şekil 2.3d).



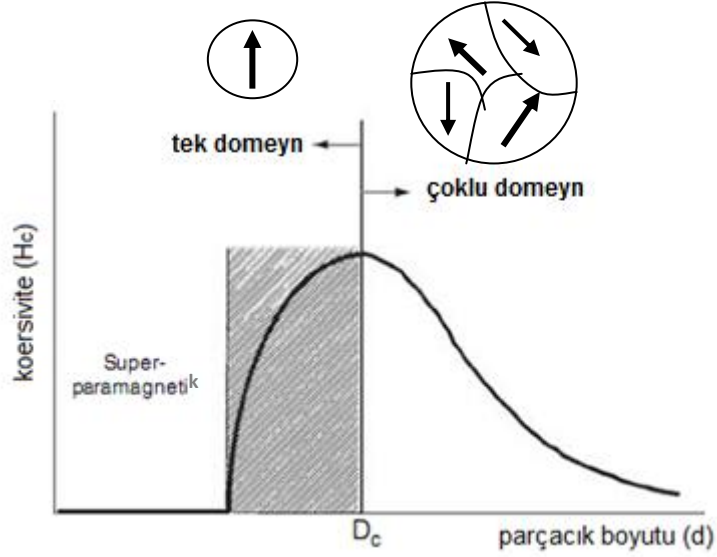
Şekil 2.3 Dış alan altında çok domeynli yapının davranışı ve magnetik histeresiz.

2.1.4 Tek Domeynli Nanoparçacıklar ve Süperparamagnetizma

Nanometre boyutlarındaki malzemelerin temel karakteristiği mikroskopik yapılarının makroskopik termodinamik özellikleri üzerine etkisi ile birçok yeni fiziksel olayın ortaya çıkmasıdır. Makroskopik boyutlardan nanoboyutlara inildiğinde yüzey / hacim oranlarının artması ve kuantum etkilerinin baskın hale gelmesi sonucu malzemeler ilginç farklı fiziksel özellikler göstermeye başlarlar. Süperparamagnetizma da bunlardan biridir.

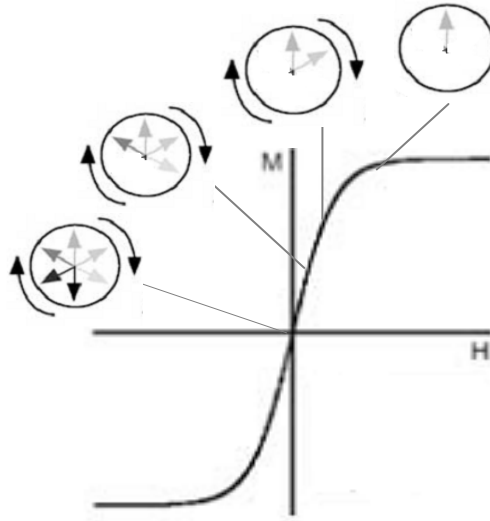
Yaklaşık 1 μm ve daha büyük boyutlardaki yığın ferri veya ferromagnetik malzemelerin çok magnetik domeynli yapıda olması malzeme içinde yarış halinde olan söz konusu birtakım etkileşmelerin toplam enerjisi minimum yapacak şekilde dengeye gelmesinin bir sonucudur. Magnetik momentler arasındaki değiş-tokuş enerjisi domeyn alanını artırmaya çalışırken, magnetostatik enerji domeyn alanlarını kısıtlayacak şekilde domeyn duvarlarının oluşmasını gerektirir. Sonuç olarak malzeme herhangi bir dış alan yokluğunda bu enerjilerin dengelendiği kritik bir boyutta çok sayıda domeynden oluşur. Ancak kristal boyutu yaklaşık $d \approx 100$ nm mertebesindeki kritik D_c domeyn genişliğinin altına düştüğünde domeyn duvarlarını oluşturmak için gerekli enerji miktarı magnetostatik enerjideki azalmadan daha büyük olmaya başlar ve kristal enerji olarak tek domeynli yapıda olmayı tercih eder (Kittel, 1946).

Tek domeynli yapıda tüm magnetik momentler aynı yönde yönelerek parçacık magnetizasyonunu oluşturur ve dış alan altında bir bütün olarak hareket ederler, başka bir deyişle parçacık tek bir dev momente sahipmiş gibi düşünülebilir. Bu durumda dış alan sıfır olduğunda bile nanoparçacığın magnetizasyonu doyum değerine yakındır ve bu nedenle görülen histeresiz daha geniş, dolayısıyla koersivite büyüktür. Eğer kristal boyutu $d=1-50$ nm' ye kadar daha da küçük boyutlara indirilirse bu defa histeresizin aniden ortadan kalktığı ve koersivitenin sıfırlandığı gözlenir (Şekil 2.4). Yani dış alan yokluğunda gözlenen magnetizasyon sıfırken alan şiddeti arttıkça magnetizasyon da artarak doyum değerine ulaşır. Bu durum paramagnetizmaya benzemekle birlikte, yeterince büyük dış alanlar altında ulaşılan magnetizasyon değeri paramagnetizmadakine göre üç ile beş mertebe kadar daha büyüktür. Ferro ve ferrimagnetik kristallerde nanoboyutlarda gözlenen bu olay bu nedenle "süperparamagnetizma" olarak adlandırılır (Bean and Livingston, 1959).



Şekil 2.4 Parçacık boyutuna göre domeyn yapısı ve magnetik özelliklerdeki değişim.

Süperparamagnetik özellik gösteren tek domeynli nanokristalin doyum değerinde tek bir dev magnetizasyon vektörüne sahip olmasına rağmen dış alan sıfırken ölçülen magnetizasyonun sıfır olması, bu magnetizasyon vektörünün ısı enerjisinin etkisiyle hızlı bir şekilde, en azından magnetizasyon ölçüm süresinden çok daha kısa sürelerde sürekli yön değiştirerek zaman ortalamasını sıfır yapmasıyla açıklanabilir (Şekil 2.5). Bu olay Neel relaksasyonu olarak bilinir (Neel, 1949). Dış magnetik alan uygulandığında ise moment vektörü tercihen dış alan doğrultusuna yakın doğrultular arasında geçişlerine devam ederek gözlenen magnetizasyonu artırırken, yeterince büyük dış alanlarda alana çakılı hale gelir ve doyum değerine ulaşılır.



Şekil 2.5 Süperparamagnetik bir parçacık için dış alana karşı magnetizasyon eğrisi.

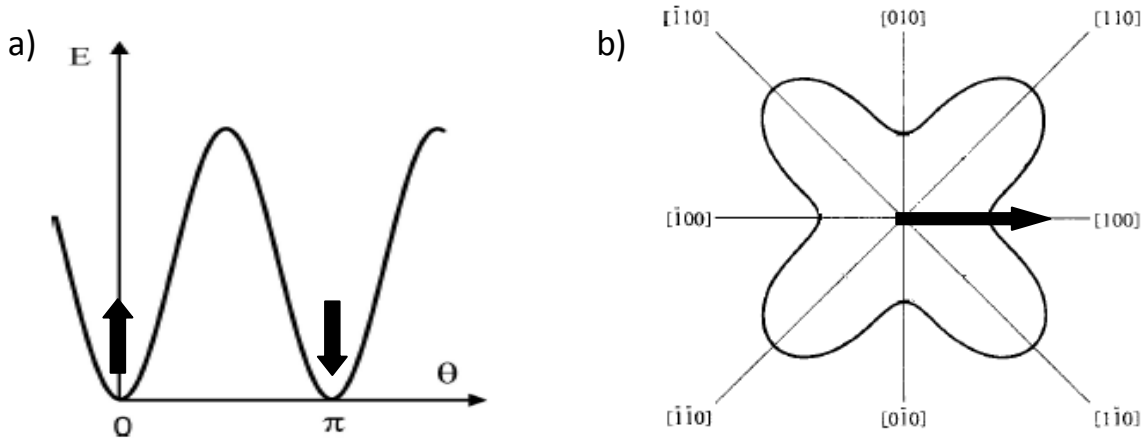
Süperparamagnetizmanın bu şekilde isimlendirilmesinin bir diğer nedeni parçacık kümesi için gözlenen M magnetizasyonunun alanla değişiminin aslında paramagnetik malzemeler için geçerli olan Langevin fonksiyonu' na uymasındır (Şekil 2.5). Eşitlik 2.7 'de verilen ifadede m tek bir parçacığın magnetik momenti, n parçacık sayısı, k_B Boltzman sabiti, H magnetik alan ve T sıcaklıktır.

$$M = nm \left[\coth \left(\frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mH} \right] \quad (2.7)$$

Süperparamagnetizmanın kaynağını oluşturan Neel relaksasyonu nanokristalin magnetik anizotropi enerjisiyle yakından ilişkilidir. Bir nanokristalin toplam magnetik anizotropisi malzemenin cinsine, nanokristalin boyutuna, şekline ve başka nanokristal parçacıklarla etkileşme durumuna bağlı olmakla birlikte, malzeme içerisinde anizotropinin minimum olduğu, "anizotropi eksen" veya "kolay eksen" olarak adlandırılan bazı kristalografik doğrultuların var olmasına neden olur. Buna göre bir nanoparçacığın anizotropi enerjisi parçacık magnetizasyonunu bu doğrultulardan saptırmak için gerekli enerji olarak tanımlanır ve Eşitlik 2.8' deki gibi ifade edilir:

$$E_a = KV \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8'de V parçacık hacmi, K ise magnetik anizotropinin cinsine göre farklı formlarda yazılabilen magnetokristal anizotropi sabitidir. Örneğin tek bir kolay eksen söz konusu olduğu tek eksen anizotropisine sahip malzemeler için θ , magnetizasyonun kolay eksenden sapma açısı olmak üzere kristal anizotropi enerjisi basit olarak $E_a = KV \sin \theta$ şeklinde verilir. Buna göre parçacık magnetizasyonunun kolay eksenle aynı ($\theta = 0^\circ$) ve zıt yönde ($\theta=180^\circ$) yönelmesi durumunda enerji minimumken, kolay eksenden uzaklaştıkça enerji artar. Dolayısıyla parçacık magnetizasyonunun enerjinin minimum olduğu bu iki yönde yönelme olasılığı maksimumdur (Şekil 2.6a). K magnetokristal anizotropi sabitinin daha karmaşık şekillerde ifade edildiği iki eksenli, üç eksenli vb. gibi farklı anizotropiler söz konusu olduğunda ise magnetizasyonun eşit olasılıkla yönelebileceği birden fazla kolay eksen mevcuttur. Şekil 2.6b'de hekzagonal yapıda tek eksen ve kübik yapıda çift eksen anizotropisine sahip magnetik kristallerde anizotropi enerjisinin açısal değişimi ve kolay eksenler gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Tek-eksen (a) ve çift-eksen (b) anizotropisine sahip malzemelerde anizotropi enerjisinin açılal değışimi.

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi parçacık magnetizasyonunun kolay eksen doğrultusundaki iki farklı yönelimi KV büyüklüğündeki anizotropi enerji bariyeri ile birbirinden ayrılmıştır. Buna göre $k_B T$ ısıal enerjisi anizotropi enerji bariyeriyle kıyaslanabilecek kadar büyük olduğunda Neel relaksasyonu gerçekleşir ve magnetizasyon vektörü enerji bariyerini geçip bir kolay eksenden diğesine atlayabilir. Ancak anizotropi enerjisi ısıal enerjiden çok büyük olduğunda magnetizasyon vektörü sahip olduğu ısıal enerjiyle bulunduğı kolay eksen etrafında salınım hareketi yapar (Stoner and Wohlfarth, 1948). ısıal uyarımla magnetizasyon vektörünün farklı kolay eksenler arasındaki geçişini rastgele bir olay olduğundan bu geçişin gerçekleşme sıklığı, iki geçiş arasında geçen ortalama bir zaman değeri olarak tanımlanabilecek Neel relaksasyon süresi τ_N ile Eşitlik 2.9 'daki gibi verilir (Brown, 1959),

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

Neel-Arrhenius eşitliği olarak bilinen Eşitlik 2.9' da τ_0 , parçacık magnetizasyonunun terslenme süresinin bir ölçüsüdür ve etkileşme içinde olmayan saf süperparamagnetik davranış gösteren parçacıklar için 10^{-9} - 10^{-11} s mertebesindedir. Süperparamagnetik davranışın gözlemlendiğı sıcaklık ve boyut aralığı magnetizasyon ölçüm tekniğine göre değışiklik gösterir. Eğer belirli bir magnetizasyon ölçüm yöntemi için t_m ölçüm süresi τ_N ' den büyük ise ($t_m > \tau_N$) ölçüm süresince parçacık

magnetizasyonu birçok kez farklı kolay eksenler arasında yön değiştirerek vektörel olarak zaman ortalamasını sıfır yapar ve parçacık süperparamagnetik durumdadır. Ölçüm süresi τ_N ' den küçük olduğunda ($t_m < \tau_N$) ise parçacık magnetizasyonu ölçüm süresince kolay eksenlerden birinde çakılıdır ve parçacık magnetizasyonu “bloklanmış” denir. Buna göre belirli bir magnetizasyon ölçüm yöntemi için $t_m = \tau_N$ koşulunda parçacıkların bloklanmış durumdan süperparamagnetik duruma geçtiği kritik bir T_B bloklanma sıcaklığı tanımlanabilir. Örneğin $t_m = 100$ s olan standart bir magnetizasyon ölçümü için $\tau_0 = 10^{-9}$ s alındığında T_B bloklanma sıcaklığı Eşitlik 2.10 yardımıyla

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (2.10)$$

şeklinde verilir. Görüldüğü üzere farklı boyutlarda nanoparçacıklar için farklı T_B sıcaklıkları söz konusudur. Gerçekte tek bir boyutta değil de belirli bir boyut dağılımına sahip parçacık kümeleri ile ilgilenildiğinden genelde ortalama bir T_B sıcaklığından bahsedilir.

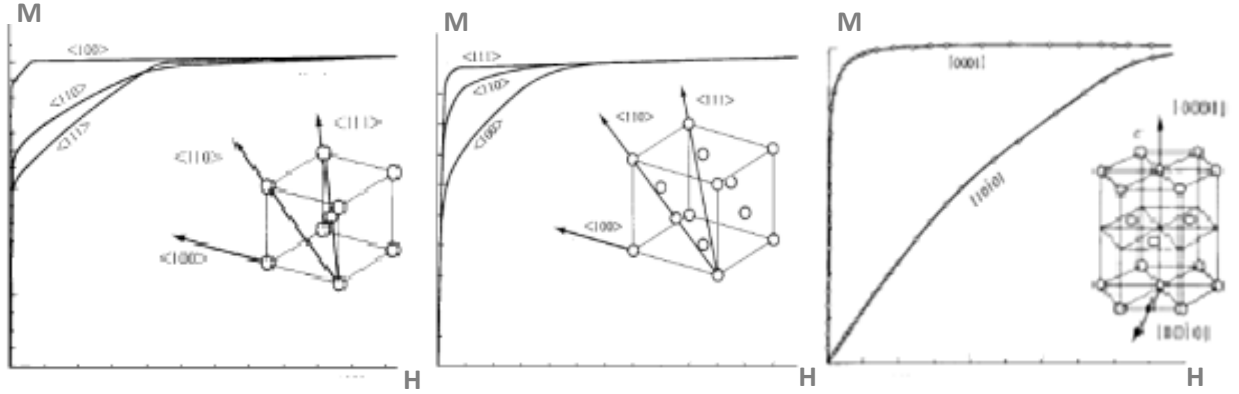
2.1.5 Nanoparçacıklarda Magnetik Anizotropi

Magnetik anizotropi magnetik özelliklerin yöne bağlı olarak farklılık göstermesini ifade eder. Ferro ve ferrimagnetik malzemelerde uygulanan dış magnetik alana karşı magnetizasyon eğrilerinin şekli malzemenin magnetik anizotropisiyle yakından ilişkilidir. Magnetik anizotropinin asıl kaynağı malzemenin içsel özellikleri olmakla birlikte malzemenin şekline ve yüzey özelliklerine bağlı olarak indüklenen ve yığın boyutlara göre nanoboyutlarda daha fazla önem kazanan farklı anizotropi çeşitlerinden söz etmek mümkündür.

2.1.5.1 Kristal (Magnetokristal) Anizotropisi

Malzemeye has bir özellik olan ve kristal simetrisine ve magnetik atomların kristal örgü içindeki dağılımına göre değişen anizotropi türüdür. Magnetik kristal anizotropisinin kaynağı elektronların spin-yörünge etkileşmesidir. Elektron yörünge açısal momentumu kristal örgüye sıkıca bağlıdır ve yörünge ile spin açısal momentumu arasındaki çiftlenimden dolayı elektronun spini de kristal simetrisini hisseder. Buna göre magnetik momenti oluşturan elektron spini bir dış magnetik alan altında bazı kristal doğrultularında alana daha kolay, bazılarında ise daha zor paralel

şekilde yönelir. Şekil 2.7' de farklı kristal örgüleri sahip Fe, Ni ve Co tek kristalleri için farklı doğrultularda uygulanan dış magnetik alana karşı magnetizasyon eğrileri verilmektedir. Cisim merkezli kübik örgüye sahip Fe tek kristali, $\langle 100 \rangle$ doğrultusunda düşük, $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda ise yüksek alan değerlerinde doyum magnetizasyonuna ulaşırken, yüzey merkezli kübik yapıdaki Ni kristali için tersi bir durum söz konusudur. Hegzagonal yapıdaki Co kristali içinse c-kristal simetri eksenini kolay eksendir.



Şekil 2.7 Fe (bcc), Ni (fcc) ve Co (hcp) tek kristallerinin M-H eğrileri (Cullity, 2009).

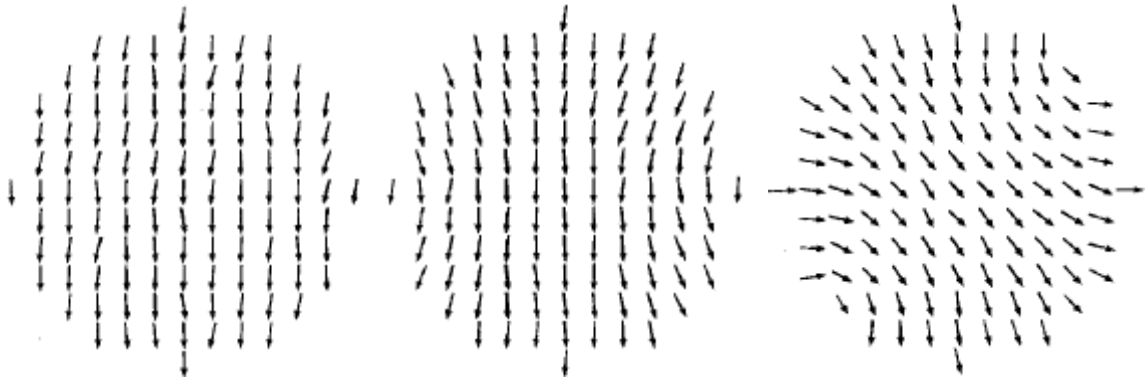
2.1.5.2 Şekil (Magnetostatik) Anizotropisi

Malzeme içerisinde magnetostatik enerjinin minimum olma isteğinden kaynaklanan ve malzemenin şekline bağlı olarak indüklenen anizotropi türüdür. Magnetik bir cismin yüzeyinde magnetostatik enerjiden sorumlu serbest magnetik kutuplar vardır ve bu kutuplar malzeme içerisindeki net magnetizasyonu azaltacak şekilde bir alan indüklerler. Dolayısıyla cismin magnetizasyonu yön değiştirdikçe bu kutuplar da yüzeyde yön değiştirerek yeni bir düzenlenim kazanırlar. Örneğin elipsoid şeklindeki bir cismin boyuna paralel uygulanan bir dış alan altındaki magnetizasyonu, enine paralel alan uygulandığı duruma göre daha fazladır. Buna göre malzemenin şekli başlı başına bir anizotropi kaynağıdır.

2.1.5.3 Yüzey Anizotropisi

Malzeme yüzeyindeki atomların iç kısımlardaki atomlara göre daha düşük bir simetriye sahip olması magnetik bir süreksizliğin oluşmasına ve dolayısıyla farklı türde bir anizotropinin indüklenmesine neden olur. Yüzeydeki magnetik atomların komşuluk sayılarının iç bölgelerdeki atomlara göre daha az oluşu atomlar arasındaki magnetik değiş-tokuş etkileşmelerinin kırılmasına ve yüzey spinlerinin düzensiz bir

şekilde rastgele yönelerek magnetizasyonu azaltmasına neden olur. Yüzey spinlerine bağlanan farklı kimyasal yapıların bu bölgedeki yerel anizotropiyi de değiştirmesinden dolayı yüzey anizotropisi yüzey spinlerinin çevresindeki kimyasal ortama da duyarlıdır. Yığın boyutlardan nano boyutlara inildiğinde yüzeydeki atom sayısının hacimsel atom sayısına oranının artmasıyla yüzey anizotropisinin toplam anizotropiye katkısı da artar. Nitekim tek domeynli nanoparçacıklar için boyut küçüldükçe doyum magnetizasyonu ciddi şekilde azalma gösterir (Neel, 1954). Şekil 2.8’ de küresel şekildeki bir nanoparçacıkta artan yüzey / hacim anizotropi K_s / K_v oranları için parçacık içindeki spin yönelimleri gösterilmektedir.



Şekil 2.8 Küçük bir nanoparçacık için $K_s / K_v = 1$ (a), 10 (b), 40 (c) için spin yönelimleri (Gubin, 2009).

2.1.5.4 Stress Anizotropisi

Magnetik bir malzeme üzerine uygulanan stres (gerilim) sonucunda malzemenin magnetik anizotropi enerjisinde bir değişim meydana gelir. Bunun nedeni uygulanan gerilim sonucu kristal örgüde ortaya çıkan strain (esneme) ile magnetizasyon arasında kökeni yine spin-yörünge çiftlenimine dayanan bir ilişki (magnetostriction) olmasıdır.

2.1.5.5 Etkileşme Anizotropisi

Birbirine yeterince yakın uzaklıkta olan magnetik nanoparçacıklar arasında meydana gelen farklı türde magnetik etkileşmeler sonucunda sistemde fazladan bir magnetik anizotropi enerjisi indüklenir. Bu durumda kolay eksen, etkileşme içinde olan parçacıkların bağıl konumuna göre belirlenir.

2.1.6 Magnetik Nanoparçacıklar Arasındaki Etkileşmeler

Parçacık magnetizasyonunun, ölçüm zaman skalasına göre hızlı bir şekilde terslendiği bloklanma sıcaklığından yeterince yüksek sıcaklıklarda magnetik nanoparçacıklar parçacıklar arası etkileşmelere oldukça zayıf bağlı süperparamagnetik davranış gösterirler. Ancak düşük sıcaklıklarda parçacıklar arası etkileşmeler daha önem kazanarak magnetizasyonun terslenme dinamiği üzerindeki etkisini artırır. Parçacıklar arası uzaklığa bağlı olarak etkinliği değişen farklı türde etkileşmelerden bahsedilebilir.

2.1.6.1 Dipol-dipol Etkileşmesi

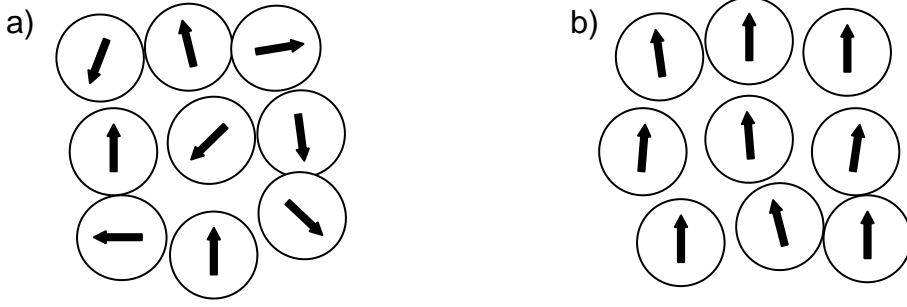
Magnetik nanoparçacığın çevresinde indüklediği magnetik alan aracılığıyla başka bir parçacık ile girdiği etkileşmedir. Parçacıklar arasındaki uzaklığa ve parçacık momentleri arasındaki açıya bağlıdır. Dipolar etkileşmeler her bir nanoparçacık için magnetik moment değerinin 10^3 - 10^5 Bohr magnetonu mertebesinde oldukça büyük oluşu ve uzun mesafede etkili olmasından dolayı parçacıklar arası etkileşmeler içinde en önemlisidir. Anizotropik karakterde olan bu etkileşmeler geometriye bağlı olarak parçacık magnetik momentlerinin paralel veya antiparalel düzenlenmesine neden olur

2.1.6.2 Değiş-tokuş Etkileşmeleri

Magnetik bir malzeme içindeki atomik momentler arasında olduğu gibi magnetik nanoparçacıklar arasında da elektrostatik kökenli ve kuantum doğasına sahip değiş-tokuş etkileşmelerinden söz edilebilir. Bu tür etkileşmeler kısa mesafelerde etkili olduğundan, parçacık yüzeylerinin birbirleriyle yakın temas halinde olduğu konsantre nanoparçacık kümelerinde diğer etkileşme türlerine göre daha baskındır. Ancak nanoparçacıkların yalıtkan kimyasal bir matris içinde birbirlerinden nispeten uzakta konumlandığı yapılarda matrisin yapısı ve matris ara yüzüyle parçacıklar arasındaki bağa göre uzun mesafelerde de etkili olabilen süper değiş-tokuş etkileşmeleri de gözlenebilir.

2.1.6.3 RKKY (Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida) Etkileşmeleri

Asıl olarak metallerdeki magnetik elektronlar arasında gözlenen ve bir tür dolaylı değiş-tokuş etkileşmesi olan RKKY etkileşmeleri iletken bir matris içine gömülü nanoparçacık kümelerinde de gözlenebilmektedir.



Şekil 2.9 Parçacıkların birbirleriyle a) zayıf ve b) kuvvetli etkileşmeler içinde olduğu durum için nanoparçacık kümelerinde parçacık momentlerindeki düzenlenme.

Nanoparçacıklar arasındaki magnetik etkileşmeler her bir parçacığın anizotropi katkısından ileri gelen enerji bariyerini değiştirir ve yeterince kuvvetli etkileşmeler söz konusu olduğunda, her bir parçacık için ayrı bir enerji bariyerinden bahsetmek yerine parçacık kümesine ait toplam bir enerji bariyerinden söz etmek daha doğrudur (Gubin, 2009). Birbirleriyle etkileşme içinde olan parçacık kümesindeki bir parçacık için momentin terslenmesi olayı da yalıtık bir parçacığın durulmasından farklı şekilde gerçekleşir. Bu durumu açıklamak için farklı modeller öne sürülmüştür. Shtrikmann-Wohlfarth (SW) tarafından öne sürülen modelde (Shtrikmann and Wohlfarth, 1981) zayıf etkileşmeler içindeki parçacıklar için durulma zamanı Neel-Arrhenius ifadesi yerine Eşitlik 2.11’deki Vogel-Fulcher yasası ile verilir:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{KV}{k_B(T - T_0)} \right] \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11’de T_0 ek parametresi parçacıklar arası etkileşme şiddetinin bir ölçüsü olan sıcaklık boyutunda bir parametredir. Dormann-Bessais-Fiorani (DBF) tarafından öne sürülen başka bir modelde ise (Dormann et al., 1998) aslında SW modelinde yapılan kabule benzer şekilde parçacıklar arasındaki etkileşmenin Eşitlik 2.8’deki gibi tanımlanan magnetik anizotropi enerjisine, B_i etkileşme enerjisi olmak üzere $E_a = KV \sin^2 \theta + B_i$ gibi bir katkı getireceği öngörülmektedir. SW ve DBF modellerinin aksine Mørup ve Hansen tarafından yapılan yaklaşımda (Hansen and Mørup, 1998) ise parçacıklar arası etkileşmeler arttıkça süperparamagnetik durumdan “spin-glass” yapılarda gözlenen kolektif düzenli duruma geçildiği ve enerji bariyerinin azaldığı öne sürülmektedir (Şekil 2.9). Bir takım basitleştirmeler içeren bu yaklaşımların yanı sıra belli bir boyut dağılımına sahip, kolay eksenlerin rastgele yöneldiği ve topolojik düzensizlikler içeren gerçek bir parçacık kümesindeki etkileşmelerin incelenmesi ise oldukça karmaşık bir problemdir.

2.1.7 Magnetik Nanoakışkanlar

Yüzey modifikasyonu yapılmış magnetik nanoparçacıkların uygun çözücülerde dağılımı sağlanarak elde edilen kararlı magnetik sıvılar, nanoakışkanlar veya ferroakışkanlar olarak bilinmektedir. Magnetik nanoparçacığın yüzey modifikasyon işlemine tabii tutulması parçacıkların magnetik etkileşmeler nedeni ile topaklanmasının önüne geçtiği gibi kullanılan yüzey-aktif maddenin cinsine bağlı olarak çeşitli tiplerde çözücülerde dağılmasını da sağlar. Kararlı bir nanoakışkanda nanoparçacıklar magnetik alanın yokluğunda sıvı içerisinde homojen dağılarak çökmeden kalabilmekte iken bir dış magnetik alan uygulandığında alana tepki vererek sıvıdan ayrılmadan sıvının hareketine neden olmaktadır.

Nanoakışkanların hazırlanışında en büyük sorun sentez sonrasında magnetik nanoakışkanın kararlılığının sağlanabilmesidir. Nanoakışkanın kararlılığı ise söz konusu itici ve çekici birtakım kuvvetlere karşı gelen enerji türlerinin dengelenmesiyle gerçekleşir. Bu enerjiler magnetik alan enerjisi, kütle çekim enerjisi, Van der Waals enerjisi, dipolar etkileşme enerjisi ve steirik itme enerjisidir. Kütle çekimi doğrudan parçacıkları sıvı içerisinde çökmeye zorlarken, dış magnetik alan altında parçacıklara etkiyen kuvvetten doğan magnetik alan enerjisi, dipolar etkileşme enerjisiyle birlikte parçacıkların bir araya gelip topaklanmasına çalışır. Van der Waals etkileşmelerinde de yine parçacıklar elektriksel yük dağılımındaki dalgalanmalarla anlık dipoller oluşturup birbirlerini çekerek bir araya gelip kümelenme eğilimindedir. Parçacıkların yüzeyi, parçacıkların birbirlerine çok yaklaşip birleşmelerini önlemek için yüzey-aktif maddelerle kaplandığında ise parçacıklar arasında çok kısa mesafelerde etkili steirik bir itme meydana gelir.

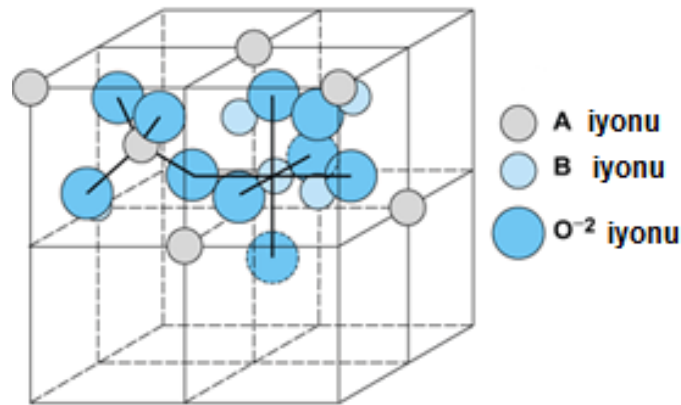
Çizelge 2.1 Parçacıklar arası etkileşme enerjileri ve nanoakışkan kararlılık koşulu

Etkileşme Kuvveti	Etkileşme Enerjisi	Kararlılık koşulu
Magnetik alan	$E_{mag} = \mu_0 M_0 V H$	$k_B T / \mu_0 M H V \geq 1$
Kütleçekim	$E_{grav} = \Delta \rho V g h$	$\frac{\Delta \rho g L}{\mu_0 M H} \ll 1$
Dipol-dipol	$E_{dip} = (\mu_0 M_0^2 / 12) V$	$\frac{12 k_B T}{\mu_0 M^2 V} \geq 1$
Van der Waals	$E_{vdw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \left(\frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right) \right]$	-

Nanoakışkanın kararlılığının sağlanması için tüm bu enerjilerin parçacıkların sıvı içerisindeki rastgele hareketini belirleyen ısı enerjisiyle kıyasla küçük olması gerekir. Çizelge 2.1 'de parçacıklar arası etkileşim enerjileri ve bunlarla ilgili nanoakışkan kararlılığı için gerekli koşulları veren eşitlikler özetlenmektedir. Bu eşitliklerde $\Delta\rho$ parçacık ve taşıyıcı sıvı arasındaki yoğunluk farkı, V parçacık hacmi, H dış magnetik alan, g yerçekimi sabiti, h sıvı yüksekliği, M parçacık momenti, μ_0 magnetik geçirgenlik katsayısı, L parçacıklar arası uzaklık, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklığı ifade etmektedir.

2.2 Magnetik Ferrit Nanoparçacıklar

Nanoboyuttaki ferrit malzemeler, nispeten kolay ve düşük maliyette sentezlenebilen yapıları ve sahip oldukları magnetik özellikleri ile magnetik veri depolamadan, magnetik soğutmaya, mikrodalga uygulamalarından biyomedikal uygulamalara kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Metal ferritler M , Fe , Ni , Co , Mn ve Zn gibi bir geçiş metal iyonu olmak üzere genel molekül formülü MFe_2O_4 olarak verilen metal oksit yapılarıdır. Ferrit yapılarında oksijen iyonları yüzey merkezli kübik örgüye sahip olurken aralarda sırasıyla $+2$ değerlikli M metal iyonlarının ve $+3$ değerlikli Fe iyonlarının oturduğu tetrahedral (A) ve oktahedral (B) boşluklar vardır (Şekil 2.10). Bundan dolayı metal ferritlerin genel formülü daha açık olarak $MO \cdot Fe_2O_3$ şeklinde de yazılabilir (Standley, 1962).



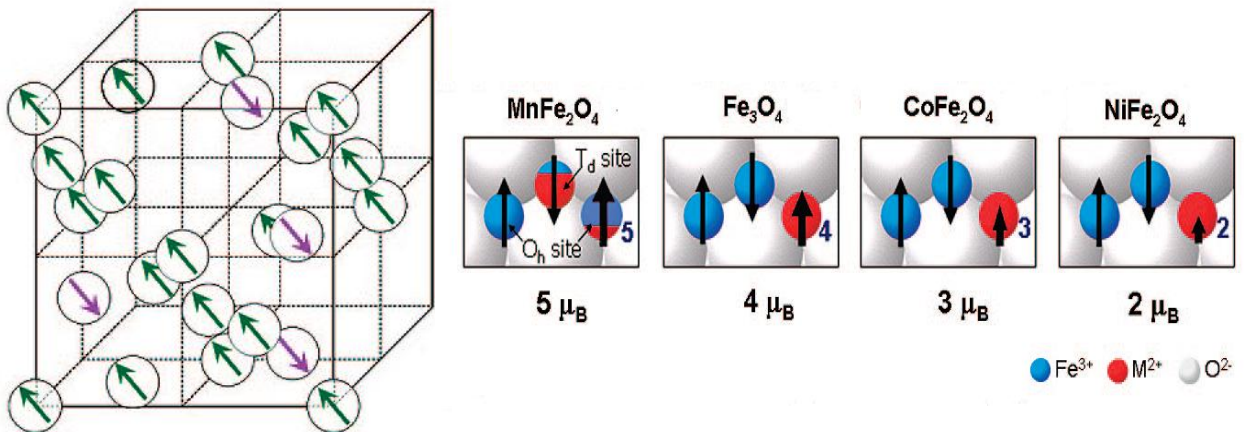
Şekil 2.10 Spinel yapısının birim hücresindeki tetrahedral-A ve oktahedral-B kısımlar.

Kübik ferritlerin kristal yapıları, kristal yapısı "spinel" olarak bilinen $MgAl_2O_4$ minerali ile aynı olduğundan dolayı spinel ferritler olarak da adlandırılırlar. Spinel yapıya sahip

kristallerin birim hücrelerinde 32 adet oksijen iyonu bulunmakta ve bu düzenlenme sonucunda birim hücre içerisinde 64 tetrahedral (A) ve 32 oktahedral (B) kısım oluşmaktadır. Birim hücre içerisinde elektriksel olarak nötrlüğü sağlayabilmek amacıyla bu boşluklardan yalnızca 8 tetrahedral ve 16 oktahedral boşluk iyonlar tarafından doldurulur (Şekil 2.10).

Spinel yapılar metal iyonlarının farklı kristal bölgelerine dağılımına göre normal ve ters spinel olmak üzere ikiye ayrılır. Normal spinel yapılarda iki değerlikli metal iyonlarının hepsi tetrahedral boşluklara yerleşirken üç değerlikli iyonlar oktahedral boşluklara yerleşirler. Birçok ferritin kristalize olduğu ters spinel yapıda ise iki değerlikli metal iyonları oktahedral boşluklara yerleşirken artı üç değerlikli iyonlar tetrahedral ve oktahedral boşluklara eşit sayıda dağılırlar (Goldman, 2006).

Magnetik yapısı ferrimagnetik olan spinel ferritlerde tetrahedral ve oktahedral alt örgüdeki magnetik momentler birbirleriyle oksijen atomları aracılığıyla süper değiş-tokuş etkileşimleri ile etkileşerek antiparalel biçimde yönelirler. Oktahedral alt örgüdeki doluluk oranı tetrahedral alt örgüdekine göre iki kat daha fazla olduğundan iki alt örgü arasındaki farktan dolayı malzeme net bir magnetik momente sahip olur. Tetrahedral ve oktahedral bölgelerde bulunan iyonların dış yörünge elektronları arasında farklılıklar olmasından dolayı bu farklı bölgelerdeki magnetik moment değerleri de farklılık gösterir. Şekil 2.11’de $MnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ ve $NiFe_2O_4$ gibi farklı ferrit yapılarda magnetik moment dağılımı ve magnetik moment değerleri verilmiştir.



Şekil 2.11 Farklı ferrit yapılarda magnetik moment dağılımı ve magnetik moment değerleri (Lee et al., 2007).

Ferritlerde magnetik momenti oluşturan metal iyonlarının saf metalik yapılara göre daha seyreltik olması, başka bir deyişle magnetik olmayan büyük miktardaki oksijen atomlarıyla birlikte olması nedeni ile doyum magnetizasyonu birçok metalik magnetik malzemeye göre çok daha düşüktür. Bunun bir diğer nedeni ferritlerde net magnetizasyonun ferrimagnetik düzende zıt yönelmiş momentler arasındaki farktan kaynaklanmasıdır (Chikazumi,1997).

2.2.1 Magnetik Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi

Magnetik ferrit nanoparçacıkların magnetik ve fizikokimyasal özelliklerinin parçacık boyutu ve şekline kuvvetli ölçüde bağlı olmasından dolayı, nanoparçacığın elde edilmesinde kullanılan sentez tekniği ve sentez sırasında parçacıkların şekil-boyut kontrolü önemlidir. Nanoboyutta magnetik malzemeler asal gaz yoğunlaştırma (Baker et al., 2004; Hai et al., 2005), mekanik öğütme (Chakka et al., 2006), pirolisis (Dosev et al., 2007), sol-jel (Deng et al., 2005; Xu et al., 2007), plazma biriktirme (Shi et al., 2002) ve ıslak kimyasal yöntem (Sun et al., 2004) gibi çok çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Islak kimyasal yöntem yüksek kristallikte bol miktarda parçacık üretilebilmesi, sentez sırasında parçacık büyüklüğü kontrolüne imkan vermesi ve sentezle birlikte parçacıkların farklı fonksiyonel malzemelerle kaplanabilmesi gibi avantajları ile magnetik nanoparçacık sentezinde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu tez çalışmasında incelenen demiroksit nanoparçacık örnekler de ıslak kimyasal yöntemle sentezlenmiştir.

Kimyasal sentez yönteminde; nanoboyutta elde edilmek istenen bileşik atomlarını içeren moleküller örneğin metal tuzları, uygun stokiometrik oranlarda belirli sıcaklıkta oleik asit, oleyil amin vb. yüzey aktif maddelerin varlığında kimyasal reaksiyona sokulur. Reaksiyon sırasında, reaksiyona giren maddelerin havayla reaksiyona girmelerini engellemek için çözelti içerisinde bazen azot gibi kimyasal reaktiflikleri düşük gazlar geçirilir. Reaksiyon sonucu istenilen nanoboyutta malzeme çökelti halinde elde edilir. Reaksiyona dahil edilen yüzey aktif maddelerin rolü, nanoparçacıkların yüzeyini kaplayarak birbirleriyle etkileşip, topaklanmalarını önlemek ve böylece sıvı veya organik çözücülerde nanoparçacıkların düzgün dağıldığı kararlı süspansiyonlar yani nanoakışkanlar oluşmasını sağlamaktır.

Kimyasal sentez yönteminin en güçlü tarafı; farklı yüzey aktif maddeler, kimyasal ajanlar kullanmak ve kullanılan ajanların konsantrasyon, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi gibi reaksiyon koşullarını sistematik biçimde değiştirerek oluşan nanoparçacık büyüklüğünün kontrol edilebilmesidir. Bu yöntemle parçacık boyut dağılımı oldukça dar, (standart sapma $\sigma \sim \%10$), nanoparçacıklar sentezlenebilir. Bunun ötesinde kimyasal sürece belli çözücüler eklenerek, farklı boyutlarda nanoparçacık içeren süspansiyonlarda büyük parçacıkların bir araya gelerek çöktürülmesi sağlanabilir. Çöktürmenin ardından santrifüj işlemiyle çökelmiş nanoparçacıklar çözeltiden ayrılabilir ve bu işlem tekrar edilerek belli boyuttaki parçacıklar seçilerek parçacık boyut dağılımı daha da ($\sigma \sim \%5$) daraltılabilir (Varadan et al., 2008).

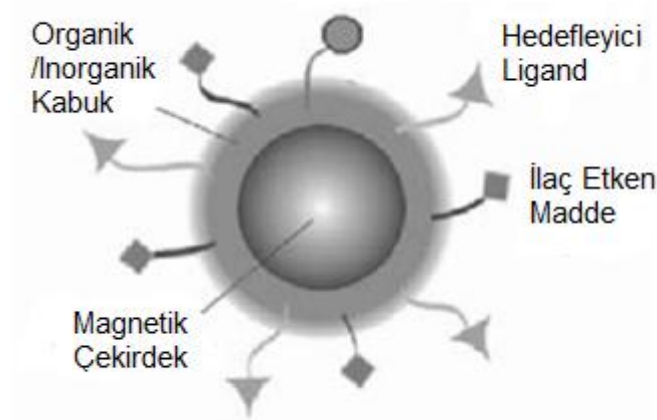
2.2.2 Magnetik Ferrit Nanoparçacıkların Biyomedikal Uygulamaları

Boyutları birkaç nanometre ile onlarca nanometre arasında sıralanan magnetik nanoparçacıklar, protein, hücre ve virüslerle karşılaştırılabilir veya bunlardan daha küçük büyüklükleri sayesinde bu biyolojik unsurlar ile bağlanarak veya içlerine nüfuz ederek etkileşme içine girebilirler. Magnetik nanoparçacıkların sahip oldukları bu boyut avantajları, nanoboyutlarda ortaya çıkan yeni magnetik ve fizyolojik özelliklerinden kaynaklanan algılama, taşıma ve ısıtma özellikleriyle birlikte bunların magnetik rezonans görüntüleme (MRG), hedefli ilaç salımı ve hipertermi gibi birçok biyomedikal uygulamalarda kullanılmasını sağlar (Kumar, 2005).

Hastalıkların tanısında başarılı bir teknik olan MRG'de, magnetik nanoparçacıklar çevre dokulardaki su protonlarının durulma zamanlarını değiştirmek suretiyle MR sinyal şiddetini artırıp azaltabildikleri için kontrast artırıcı ajanlar olarak kullanılırlar. MR görüntülerinde artan kontrast da tümör içeren hastalıklı dokuların daha iyi tanımlanmasına ve yerlerinin daha incelikli olarak saptanmasıyla birlikte uygulanan tedavinin etkilerinin izlenmesine imkan sağlar. Bu özellik magnetik nanoparçacık tabanlı kontrast ajanlarına bir takım hedefleyici ligandlar bağlanarak bir adım daha öteye, moleküler düzeye taşınabilir. Böylelikle moleküler veya hücresel görüntüleme gibi spesifik moleküller veya hücreler algılanabilir ve böylece özellikle kanser gibi bazı ölümcül hastalıklarda belirtiler ortaya çıkmadan çok daha önce, erken aşamalarda teşhis edilebilir.

İkinci bir önemli uygulamada magnetik nanoparçacıklar, yüksek sıcaklıklara, sağlıklı hücrelere göre daha fazla duyarlı olan kanserli hücrelerin ısıtılarak tedavi edildiği hipertermi yönteminde de ısıtıcı ajanlar olarak kullanılırlar. Bu teknikte parçacıklar hastalıklı dokunun olduğu bölgede hedefleme veya doğrudan enjeksiyon yoluyla yoğunlaştırıldıktan sonra üzerlerine uygulanan zamanla değişen bir magnetik alanla rezonansa getirilerek bu uyarıcı alandaki enerjiyi çevrelerine ısı olarak transfer ederler. Bu şekilde yeterince şiddetli ve uygun frekansta bir alternatif alanın uygulanmasıyla dokunun sıcaklığı 42 °C 'nin üzerine çıkarılabilir ve hastalıklı hücreler seçilerek yok edilebilir.

Bir başka önemli in vivo (vücut içi) uygulamada, magnetik nanoparçacıklar hedefli ilaç taşınımı olarak adlandırılan ve bir çeşit 'etiketle-sürükle-bırak' yönteminde ilaç taşıyıcı araçlar olarak kullanılırlar. İlaç salınımı yönteminde, özel ilaç etken maddeler veya bilinen kemoterapik ajanlarla yüklenmiş nanoparçacıklar, uygulanan bir dış magnetik alan altında üzerlerine etkiyen magnetik kuvvetler sayesinde hedef dokunun yakınına getirilirler. Taşıyıcılar / ilaçlar hastalıklı bölgede yoğunlaştırıldıktan sonra, yine magnetik alan modülasyonu, bir takım enzimatik aktiviteler veya pH, osmozite, sıcaklık gibi fizyolojik koşulların değiştirilmesi ile ilaçlar taşıyıcıdan salınarak serbest hale gelir. Bu yaklaşımla tümör hücrelerinin yok edilmesi, yalnızca gerekli dozda ilaç etken maddenin spesifik olarak hedeflenmiş bölgede yoğunlaştırılması ile sağlıklı dokular üzerindeki yan etkiler en aza indirgenerek sağlanabilir.



Şekil 2.12 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan magnetik nanoparçacıkların genel yapısı.

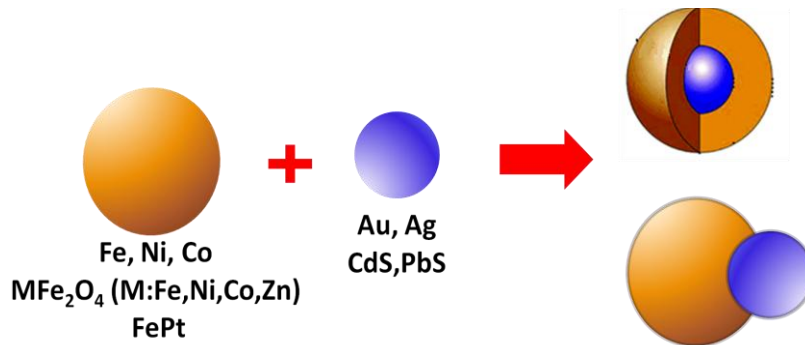
Magnetik nanoparçacıkların biyomedikal uygulamalarının çoğunda, genellikle magnetik çekirdeğin uzun zincirli organik ligandlar veya organik / inorganik polimerlerden oluşan bir dış tabakayla kaplandığı bir çekirdek / kabuk yapısına ihtiyaç vardır (Şekil 2.12). Bu ligand veya polimerler nanoparçacık sentezi sırasında tepkimeye katılabileceği gibi sentez sonrasında eklenerek de kaplama yapılabilir. Organik/inorganik yüzey kaplaması; i) nanoparçacıkların parçacıklar arası etkileşmelerle bir araya gelip topaklanmasını önleyerek, parçacıkların organik çözücüler veya su içine katılması ile hazırlanan süspansiyonların (nanoakışkanların) kolloidal kararlılığını sağlaması ii) magnetik çekirdekten dışarıya biyolojik ortama toksik iyon kaçağını önleyerek parçacıkların biyouyumluluğunu artırması ve iii) nanoparçacığa ileri aşamada anticisimcikler, peptidler, biyomarkerlar vb. fonksiyonel grupların bağlanması için uygun taban zemini oluşturması bakımından önemlidir (Varadan et al., 2008). Yüzey kaplaması ayrıca, yabancı maddelerin kan dolaşımından atılmasını sağlayan vücudun ana savunma sistemi tarafından fark edilmesini önleyerek nanoparçacıkların kandaki dolaşım süresini, dolayısıyla da hedef dokulara ulaşma olasılığını artırır ki, bu in vivo uygulamalar için çok önemlidir. Nanoparçacıkların yüzey kaplamasının tüm bu fonksiyonlarından yararlanmak amacıyla, inorganik/organik moleküller ve polimerler için hidrofilik veya hidrofobik, nötr veya yüklü, doğal veya sentetik olmaları gibi farklı kriterler göz önünde bulundurulur. Yüzey kaplaması için en yaygın olarak kullanılanları dekstran, polietilenglikol (PEG), kitosan ve ramnozdur.

Magnetik nanoparçacıkların biyomedikal uygulamalarda doğrudan kullanılabilmesi için, bazı fonksiyonel gruplar bağlanarak fonksiyonelleştirilmeleri gerekir. Bu fonksiyonel gruplar birtakım stratejiler izlenerek polimer yüzey kaplamasına aşılabilirler ve spesifik hücre tiplerinin tanınmasını sağlayarak, hücre yüzeyindeki reseptöre bağlanmak suretiyle magnetik nanoparçacığı spesifik bir dokuya veya hücreye hedeflerler. Bu fonksiyonları gerçekleştirmek için anticisimcikler, peptidler, polisakkaritler ve ilaç etken maddeler gibi çok çeşitli ligandlar kullanılır.

2.2.3 Magnetik Hibrid Nanoparçacıklar

Birden fazla bileşenli nanoparçacıklara hetero- veya hibrid-nanoparçacıklar adı verilir. Hibrid-nanoparçacıklar tek bileşenli magnetik nanoparçacıklardan farklı olarak, Fe_3O_4 gibi magnetik özellikleri iyi bilinen bir magnetik bileşenin yanı sıra, magnetik olmayan fakat yüzey plazmon rezonans veya fotoluminesans gibi optik özellikler gösteren sırasıyla Au, Ag gibi bir asal metal veya CdS, PdS gibi bir yarıiletken bileşenden oluşur. Böylece hibrid nanoparçacıklar bir bütün olarak her iki bileşenden gelen optik ve magnetik özelliklere sahiptir ve bu anlamda çok fonksiyonludurlar. Bu çok fonksiyonlu özelliklerinden dolayı hedefli ilaç taşınımı, hipertermi, magnetik rezonans görüntülemenin yanısıra optik görüntüleme gibi birçok biyomedikal uygulamalarda aynı anda kullanılabilme potansiyeline sahiptirler (Cozzoli et al., 2006).

Hibrid nanoparçacıklar; birinde bileşenlerin bir eklem yüzeyi ile birbirine yan yana bağlandığı heterodimer yapı, diğerinde ise bileşenlerin çekirdek-kabuk şeklinde iç içe olduğu coreshell yapı olmak üzere iki farklı geometride sentezlenebilirler (Şekil 2.13). Her iki yapıda da optik ve magnetik bileşenler arasında meydana gelen etkileşmelerle ilginç magneto-optik özellikler ortaya çıkar ve bu özellikler heteronanoparçacığı oluşturan bileşenlerin parçacık boyutu, çekirdek büyüklüğü ve kabuk kalınlığını değiştirmek suretiyle değiştirilebilir. Bu tez çalışmasında küresel Fe_3O_4 magnetik nanoparçacıkların yanı sıra dimer ve coreshell geometrideki Au- Fe_3O_4 hibrid nanoparçacıklar incelenmiştir.



Şekil 2.13 Bir magnetik ve bir optik bileşenden oluşan hibrid nanoparçacıklar.

2.3 Nükleer Magnetik Rezonans

Magnetik nanoparçacıkların gösterdiği ilginç ve yeni fiziksel özelliklerin kaynağının elektronik konfigürasyon ve magnetik özelliklerle ilgili spin dinamiğinde yattığı kesindir. Bu nedenle magnetik nanoparçacık spin dinamiğinin anlaşılması ve yerel magnetik moment dağılımlarının saptanmasında Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) gibi yerel tekniklerin kullanılması önemlidir. NMR tekniği çekirdeğin, mikroskopik düzeyde elektriksel ve magnetik etkileşmelerin incelenmesine imkan tanıyan yerel bir prob gibi kullanılarak sistem hakkında dolaylı yoldan önemli bilgilerin elde edildiği güçlü bir tekniktir (Rigamonti, 1984). NMR deneyleriyle magnetik düzenin söz konusu olduğu durumda spinlerin kollektif davranışının etkilerinin yanı sıra magnetik düzenin değiştiği veya bozulduğu magnetik faz geçişlerinde meydana gelen spin hareketleri hakkında da bilgi edinilir (Borsa and Rigamonti, 1979). NMR güç spektrumunda gözlenen kayma ve çizgi genişlemeri vb. genellikle malzemede hakim olan magnetik düzenin cinsi, alt örgülerdeki magnetizasyon büyüklüğü ve yönelimi gibi çeşitli statik özellikleri açıklarken, çekirdek durulma zamanlarında gözlenen anomaliler magnetik faz geçişleri civarında veya birtakım mikrodüzeydeki hareketler sonucunda gerçekleşen spin terslenme zamanları gibi dinamik özelliklerin belirlenmesini sağlar. NMR' da incelenen çekirdeğin cinsine ve çalışılan magnetik alanın şiddetine bağlı olarak kHz bölgesinden birkaç yüz MHz' e kadar uzanan frekans aralığındaki spin dalgalanmaları algılanabilmektedir.

Deneysel olarak NMR'da sabit bir dış alan altında oluşan çekirdek magnetizasyonunun bu sabit alana dik ekseninde radyo frekansında titreşen bir alanla etkileştikten sonraki zamanla davranışıyla ilgilenilir.

2.3.1 Çekirdek Magnetizasyonu

Atomda elektronun yanı sıra ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{19}_9\text{F}$ vb. çok sayıda çekirdek sahip olduğu spinden dolayı bir magnetik moment kaynağıdır. Elektronun yörünge ve spin açısai momentumu gibi çekirdek spin açısai momentum vektörü \vec{I} da uzayda çakılı değildir ve z ekseni üzerindeki bileşeni sabit kalacak şekilde sürekli döner. Çekirdek spin kuantum sayısı I olmak üzere, çekirdek spin açısai momentumu \vec{I} ve bunun z-kuantalanma ekseni üzerindeki bileşeni I_z sırasıyla Eşitlik 2.12 ve Eşitlik 2.13'deki gibi verilir.

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad (2.12)$$

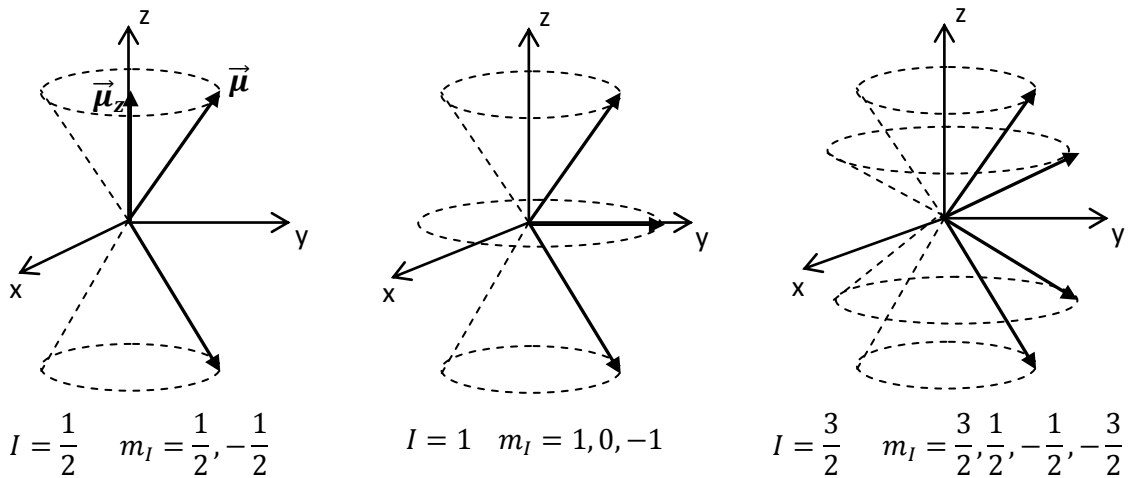
$$|\vec{I}_z| = \hbar m_I \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13' de m_I magnetik spin kuantum sayısıdır ve çekirdek spin kuantum sayısı I nin değerine göre, $-I$ dan I ya kadar toplam $2I+1$ tane değer alır, dolayısıyla \vec{I} açısal momentum vektörünün uzayda $2I+1$ tane farklı yönelimi söz konusudur. I çekirdek spinine benzer şekilde bu spine karşılık gelen $\vec{\mu}$ çekirdek magnetik momenti ve bunun z-kuantalanma eksenini üzerindeki bileşeni $\vec{\mu}_z$ ise Eşitlik 2.14' deki gibi verilir.

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{2m_p} |\vec{I}| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (2.14)$$

$$|\vec{\mu}_z| = \frac{e}{2m_p} |\vec{I}_z| = \gamma \hbar m_I \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.14'den görüldüğü üzere I çekirdek spini gibi, μ çekirdek magnetik momenti de $e\hbar/2m_p$ 'nin katları kadar değerler olarak kuantalanır. $e\hbar/2m_p$ değeri çekirdek magnetonu μ_N olarak bilinir ve proton kütlesi m_p ile elektron kütlesi m_e arasındaki farktan dolayı Bohr magnetonu μ_B ' den üç merteye kadar küçüktür. $e/2m_p$ ise γ jromagnetik oran katsayısı adını alır ve her çekirdek için farklı karakteristik bir sabittir. Eşitlik 2.15'de görüldüğü üzere \vec{I} açısal momentum vektöründe olduğu gibi bu vektörle aynı yönlü $\vec{\mu}$ çekirdek magnetik moment vektörünün de m_I 'dan dolayı uzayda $2I+1$ tane farklı yönelimi söz konusudur (Şekil 2.14). Herhangi bir dış alan yokluğunda çekirdek magnetik momentinin uzaydaki bu farklı yönelimleri aynı enerji düzeyine karşılık gelir, başka bir deyişle farklı moment yönelimlerine karşı gelen çekirdek enerji düzeyi m_I ' dan dolayı $2I+1$ katlı çakışmıştır.



Şekil 2.14 $I=1/2$, $I=1$ ve $I=3/2$ için çekirdek magnetik moment vektörünün yönelimleri.

Eğer çekirdek spin sistemi bir B_0 dış magnetik alanı içine konulursa her bir spine sahip olduğu magnetik momentten dolayı Eşitlik 2.16 ile verilen bir tork etki eder.

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.16)$$

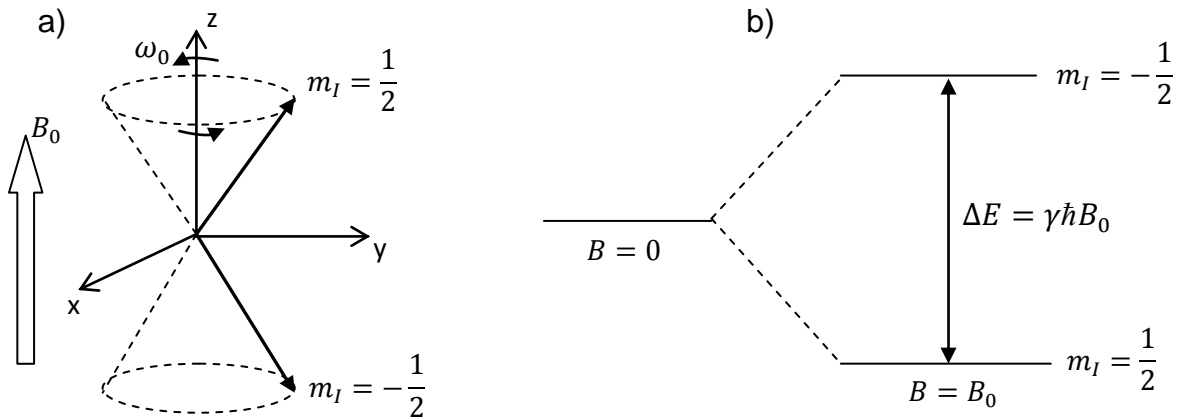
Durgun bir magnetik moment gözününe alındığında bu tork basit olarak momenti dış alana paralel yönlendirmeye çalışırken, çekirdek spin sisteminde olduğu gibi açısal momentuma sahip bir çekirdek momenti üzerine etkiyen tork momenti dış alan etrafında dönme hareketi yapmaya zorlar. Sonuç olarak çekirdek magnetik momenti B_0 dış alanı altında bu defa kuantalanma eksenini, uygulanan dış alan eksenine olacak şekilde ω_0 açısal frekansı ile dönme hareketi yapar (Şekil 2.15). Bu hareket Larmor dönme hareketi olarak adlandırılır. Eşitlik 2.17 ile verilen Larmor frekansı uygulanan B_0 dış magnetik alanıyla doğru orantılıdır.

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.17)$$

Bir dış magnetik alan içindeki magnetik momentin enerjisi ise Eşitlik 2.18 'deki gibi verilir. Buna göre dış alan altında çekirdek magnetik momentinin farklı yönelimleri farklı enerji düzeylerine karşılık gelir, başka bir deyişle m_I 'dan dolayı $2I+1$ katlı çakışık enerji düzeyleri birbirinden ayrılır.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma B_0 I_z = -\gamma \hbar B_0 m_I \quad (2.18)$$

Çekirdek spini örneğin $I=1/2$ olan bir spin sistemi için dış magnetik alanla aynı (düşük) ve zıt yönelime (yüksek) karşı gelen iki enerji düzeyi söz konusudur. Bu iki enerji düzeyi $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ enerji farkıyla birbirinden ayrılmıştır (Şekil 2.15).

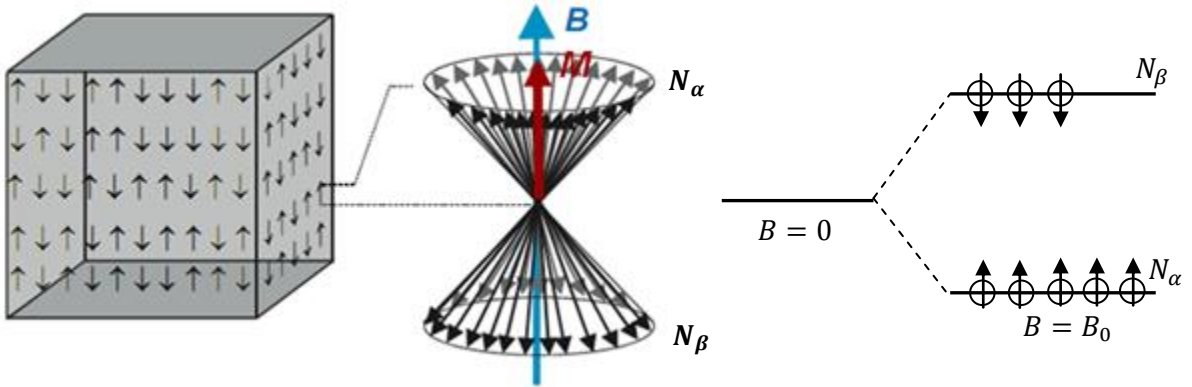


Şekil 2.15 B_0 dış magnetik alan altında $I=1/2$ olan çekirdek spin sisteminde a) olası spin yönelimleri ve b) bunlara karşı gelen enerji düzeyleri.

Tek bir çekirdek spini yerine her biri $I=1/2$ olan toplam N tane spinden oluşan bir çekirdek spin sistemi düşünüldüğünde, dış magnetik alan altında spinlerin bir kısmı düşük (taban), geri kalanı ise yüksek (uyarılmış) enerji düzeyinde olacaktır. Buna göre iki düzeydeki spin nüfus oranı Eşitlik 2.19'daki Boltzmann dağılımıyla verilir.

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19'da N_α taban N_β ise uyarılmış enerji düzeyindeki çekirdek spin sayısı, ΔE iki düzey arasındaki enerji farkı, $k_B T$ ise ısı enerjidir. Buna göre dış alan altında ısı dengede taban enerji düzeyinde daima uyarılmış enerji düzeyine göre daha fazla sayıda spin vardır. Dış alana paralel yönelmiş bu fazla sayıdaki spinlerden dolayı malzemede net bir magnetizasyon oluşur (Şekil 2.16). Nükleer magnetik rezonanstaki tek tek spinlerle değil, makroskopik bir nicelik olan çekirdek magnetizasyonu ve bunun zamanla değişimiyle ilgilenilir.



Şekil 2.16 N spinli çekirdek spin sisteminde oluşan çekirdek magnetizasyonu.

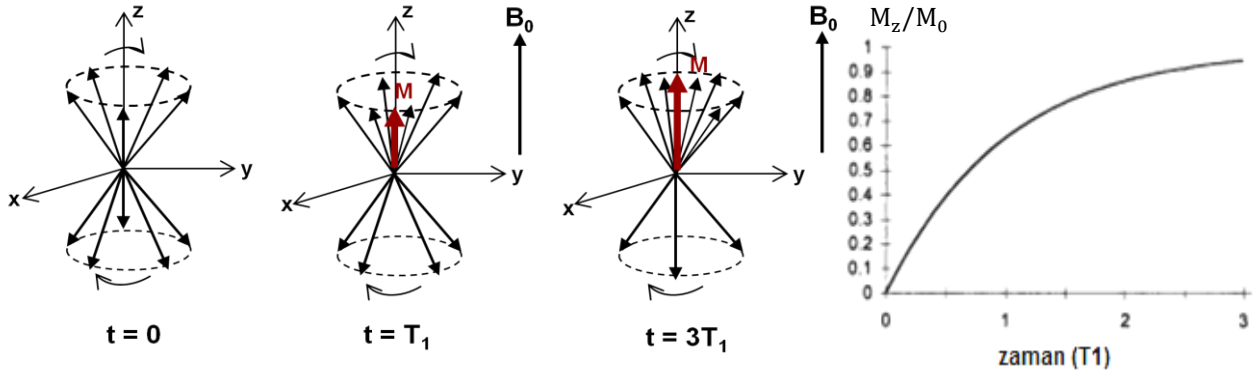
2.3.2 Spin-örgü ve Spin-spin Durulması

Dış magnetik alanın uygulanmasıyla çekirdek spinlerinin alt ve üst enerji düzeyleri arasında dağılırarak ısı dengeye gelmesi ve buna bağlı olarak çekirdek magnetizasyonunun sıfırdan başlayarak ısı dengesi değerine ulaşma süreci boyunca çekirdek durulması olarak adlandırılır. Boyuna durulmada spinler alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçmek için gerekli ısı enerjisi buldukları maddesel ortamdan aldıkları için bu sürece spin-örgü durulması da denir. Buna göre dış magnetik alanın uygulanmasıyla çekirdek magnetizasyonunun sıfırdan doyum değerine ulaşması (veya alanın ortadan kaldırılması sonucu magnetizasyonun tekrar

sıfırlanması) T_1 boyunca durulma süresi ile kontrol edilen sürede gerçekleşir (Eşitlik 2.20).

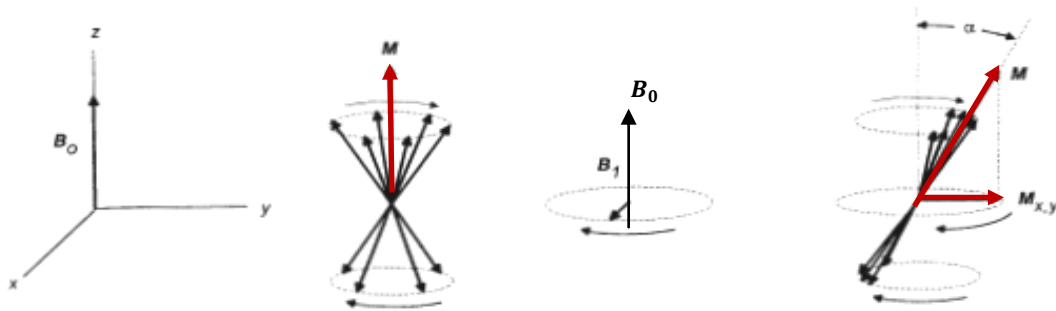
$$M_z = M_0(1 - \exp(-t/T_1)) \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.20' de M_z , dış alan uygulanmasıyla oluşan t anındaki boyuna magnetizasyon, M_0 ise doyum magnetizasyonudur. Şekil 2.17' de dış alanın uygulanmasıyla M_z magnetizasyonundaki artış temsili spin vektörleri ile abartılı olarak resmedilmiş ve magnetizasyonun doyuma ulaşma eğrisi gösterilmiştir (Macomber,1998).



Şekil 2.17 Boyuna (spin-örgü) durulma ile magnetizasyonun doyuma ulaşması.

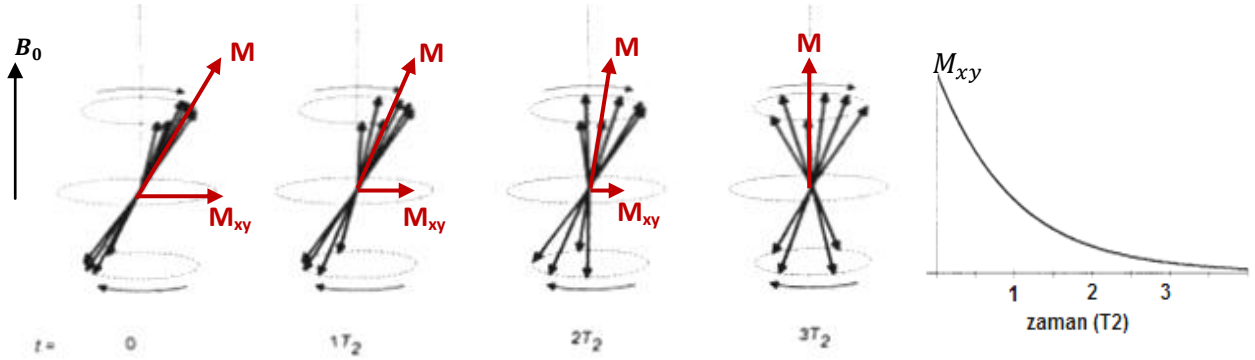
NMR' da çekirdek spin sistemini rezonansa getirmek için B_0 sabit dış magnetik alanının yanı sıra, bu alana dik ekseninde fakat çok daha düşük şiddette ve Larmor frekansında titreşen bir B_1 değişken alanı uygulanır. Bu durumda spin terslenmesinin yanı sıra tüm spinler hareketlerini B_1 alanına uydurarak, yine Larmor frekansında fakat bu defa faz uyumlu (koherent) olarak B_0 etrafında dönmeye başlarlar. Bunun sonucunda makroskopik olarak \vec{M} çekirdek magnetizasyonu, B_0 alanının uygulandığı z-ekseninden uzaklaşarak B_1 alanının uygulandığı xy düzlemine doğru yatar ve böylece bir M_{xy} enine magnetizasyon bileşeni oluşur. B_1 değişken alanının şiddeti ne kadar büyükse oluşan M_{xy} enine magnetizasyonu da o kadar büyük olur (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 B_1 alanının etkisiyle M_{xy} enine magnetizasyon bileşeninin oluşması.

Eğer B_1 alanı ortadan kaldırılırsa bu defa spinler aralarındaki faz uyumlarını kaybederler ve \vec{M} magnetizasyon vektörü z-eksenine doğru geri dönerken M_{xy} enine magnetizasyon bileşeni zamanla sıfırlanır (Şekil 2.19). Spinlerin faz uyumunu kaybetmesine, spinlerin spin-örgü durulmasında olduğu gibi enerjilerini çevre atomlara aktararak düzeyler arası gelişigüzel geçişleri neden olabileceği gibi, örgüye enerji aktarımı olmadan sadece kendi aralarında yapacakları enerji değiş-tokuşu da neden olabilir. Bu durumda düzeylerdeki spin nüfusu ve dolayısıyla spin sisteminin toplam enerjisi aynı kalırken, yalnızca spin yönelimleri değişir. Bu nedenle B_1 alanının ortadan kaldırılmasıyla M_{xy} enine magnetizasyon bileşeninin sıfırlanması sürecine enine veya spin-spin durulması adı verilir. Bu süreç ile ilgili zaman sabiti da T_2 enine veya spin-spin durulma zamanı olarak adlandırılır. Boyuna durulmada olduğu gibi enine durulmada da M_{xy} enine magnetizasyonu zamanla üstel olarak değişir (Eşitlik 2.21).

$$M_{xy} = M_{xy0} \exp(-t/T_2) \quad (2.21)$$



Şekil 2.19 B_1 alanının kaldırılması sonucu gerçekleşen enine durulma olayı.

2.3.3 Bloch Eşitlikleri

Çekirdek magnetizasyonunun dış alan altındaki hareketini daha iyi anlayabilmek için Bloch eşitliklerinin çözümüyle ilgilenilmelidir. Bloch \vec{M} magnetizasyonunun zamanla değişiminin bir dizi diferansiyel denklemlerle ifade edilebileceğini önermiştir (Bloch,1946).

Daha önce Eşitlik 2.16 ve Eşitlik 2.18'de verilen ifadeler birleştirilerek, bir B dış magnetik alanı altında I spin açısız momentumuna sahip çekirdek spini için Newton'un ikinci yasası Eşitlik 2.22 'deki gibi yazılabilir.

$$\dot{\vec{I}} = (d\vec{I})/dt = \gamma \vec{I} \times \vec{B} \quad (2.22)$$

N tane spinden oluşan bir çekirdek spin sistemi göz önüne alındığında Eşitlik 2.22' deki ifadede N tane spin üzerinden toplam alınarak aynı ifade M çekirdek magnetizasyonu için de yazılabilir (Eşitlik 2.23).

$$(d\vec{M})/dt = \gamma \vec{M} \times \vec{B} \quad (2.23)$$

Daha önce de belirtildiği üzere NMR' da M magnetizasyon vektörü z-yönündeki B_0 durgun alanı ve buna dik ekseninde Larmor frekansı ile titreşen B_1 değişken alanının etkisi altındadır. Tek ekseninde titreşen B_1 alanı birbirine zıt yönde yine ω_0 Larmor açısal frekansı ile dönen iki alan bileşeninin toplamı şeklinde düşünülebilir. Buna göre M vektörü ve maruz kaldığı toplam magnetik alan Eşitlik 2.24 ile verilir.

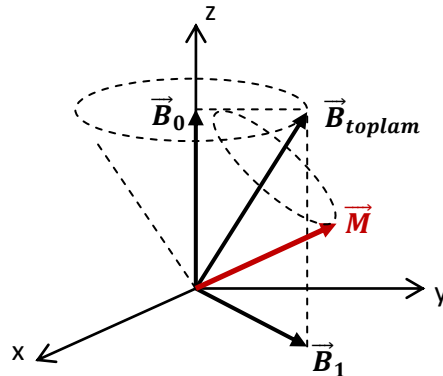
$$\vec{B} = B_1 \cos \omega t \hat{i} + B_1 \sin \omega t \hat{j} + B_0 \hat{k} \quad (2.24)$$

$$\vec{M} = M_x \hat{i} + M_y \hat{j} + M_z \hat{k} \quad (2.25)$$

Eşitlik 2.24 ve Eşitlik 2.25' deki ifadeler Eşitlik 2.23' de yerine yazılırsa M magnetizasyon vektörünün her bir bileşeni için zamanla değişim ifadeleri elde edilir.

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma (M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Eşitlik 2.26' da verilen eşitlikler M magnetizasyon vektörünün artık sadece \vec{B}_0 değil $\vec{B}_0 + \vec{B}_1$ toplam alan vektörü etrafında döndüğünü ifade eder. Eğer toplam alan vektörünün \vec{B}_1 bileşeninden dolayı ω açısal hızıyla döndüğü düşünülürse magnetizasyon vektörünün tam olarak yaptığı hareket z-ekseni etrafında bir presesyon hareketidir (Şekil 2.20).

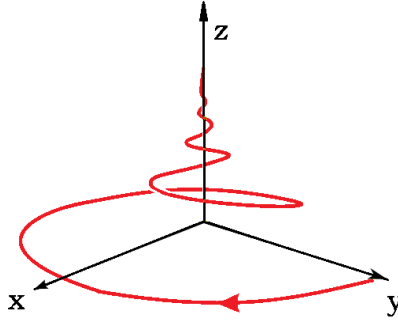


Şekil 2.20 Çekirdek magnetizasyon vektörünün B_{toplam} alanı etrafındaki hareketi.

Eşitlik 2.26' daki ifadelerde bir önceki bölümde tanımları yapılan durulma olayları da göz önüne alınırsa, M_x ve M_y enine magnetizasyon bileşenleri T_2 zamanı ile belirlenen durulma sonucu sifira giderken, M_z boyuna magnetizasyon bileşeni T_1 zamanı ile kontrol edilen sürede M_0 doyum değerine ulaşmalıdır. Buna göre M magnetizasyonunun gerçek davranışını veren ifadeler Eşitlik 2.27' deki gibi yazılabilir.

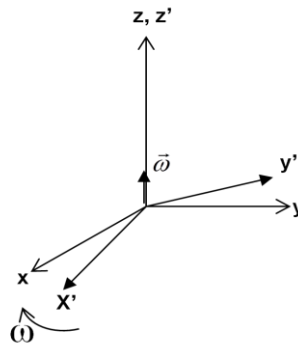
$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\quad (2.27)$$

Eşitlik 2.27' deki ifadeler B_1 değişken alanının ortadan kaldırılmasıyla M magnetizasyon vektörünün presesyon hareketi yaparak z - eksenine yaklaştığını ifade eder (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 B_1 alanının kapatılmasıyla M magnetizasyon vektörünün izlediği yörünge.

Laboratuvar koordinat sisteminde karmaşık olan magnetizasyon vektörünün yörüngesi, hareketin B_1 değişken alanına benzer şekilde ω_0 Larmor dönü frekansına yakın bir ω açısal frekansıyla dönen bir koordinat sisteminde incelenmesiyle oldukça basitleşir (Şekil 2.22). Bloch eşitliklerinin dönen koordinat sisteminde çözümlerinden de önemli sonuçlar elde edilir.



Şekil 2.22 Larmor açısal frekansına yakın frekansta dönen koordinat sistemi.

M magnetizasyon vektörünün Şekil 2.22’de gösterilen laboratuvar ve dönen koordinat sisteminde zamanla değişim ifadeleri arasındaki ilişki Eşitlik 2.28’ deki gibi yazılabilir.

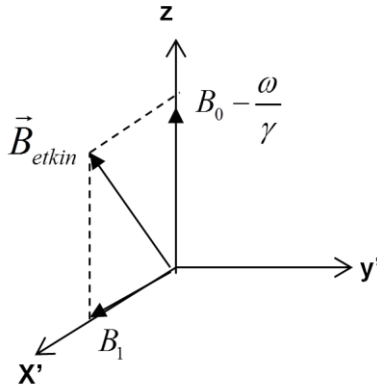
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{d\vec{M}}{dt} + \vec{M} \times \vec{\omega} \quad (2.28)$$

Buna göre Eşitlik 2.28’ de M magnetizasyon vektörü için laboratuvar koordinat sisteminde yazılan ifade dönen koordinat sistemine geçildiğinde Eşitlik 2.29’ daki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \left(\vec{B}_{top} - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.29’ da parantez içindeki ifade M magnetizasyon vektörünün dönen koordinat sisteminde hissettiği etkin magnetik alandır ve görüldüğü üzere gerçekte var olan B_{top} toplam magnetik alanından ω/γ kadar farklıdır. Burada ω/γ ek terimi gerçek bir magnetik alan olmayıp ω gözlem frekansına göre değeri değişebilen sanal bir alandır (Şekil 2.23). Bu tanıma göre Eşitlik 2.29’ daki ifade yeniden Eşitlik 2.30’ daki gibi yazılabilir.

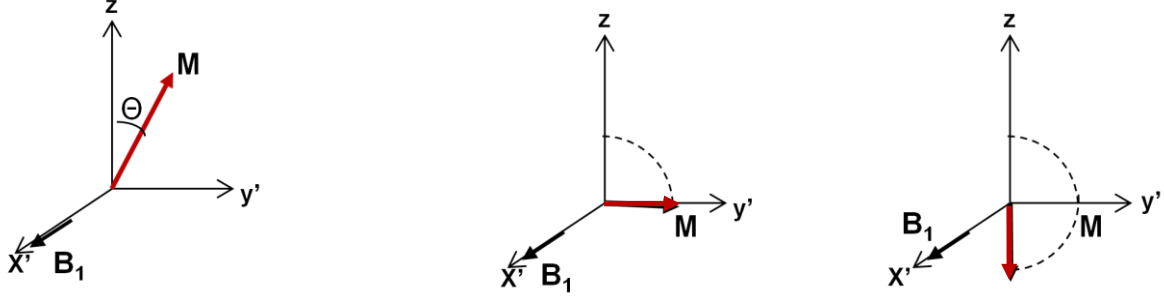
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{etkin} \quad (2.30)$$



Şekil 2.23 Dönen koordinat sisteminde M magnetizasyonunun hissettiği etkin alan.

Eşitlik 2.30’ a göre dönen koordinat sisteminde magnetizasyon vektörü bu defa B_{etkin} etkin alanı etrafında döner. NMR’ da ω gözlem fekansının B_1 ’ in dönü frekansına yani ω_0 Larmor frekansına çok yakın veya tam olarak eşit olduğu durumla ilgilenilir. $\omega = \omega_0$ olduğunda ω/γ sanal alanı B_0 ’ ı sıfırlar ve geriye yalnızca x' eksenindeki B_1 alanı kalır. Bu durumda M magnetizasyon vektörü x' ekseninde yönelmiş B_1 etrafında

$z'y'$ düzleminde γB_1 açısal frekansıyla döner (Şekil 2.24). Dolayısıyla uygun şiddette ve yeterince uzun sürede uygulanan B_1 alanları için magnetizasyon vektörü z -ekseninden $\theta=\pi/2$ ve π kadarlık açılarla saptırılarak sırasıyla y' -eksenine veya $-z$ yönüne yatırılabilir. Bunlar pulslu Fourier Dönüşüm NMR (FT NMR) uygulamalarında sıkça kullanılan $\pi/2$ ve π pulsları olarak bilinir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 Larmor açısal frekansıyla ($\omega = \omega_0$) dönen koordinat sisteminde $\pi/2$ ve π pulslarının M magnetizasyon vektörüne etkisi.

$\omega = \omega_0$ olduğu durum için laboratuvar koordinat sisteminde olduğu gibi dönen koordinat sisteminde de Eşitlik 2.30' dan başlayarak Bloch eşitlikleri çözüldüğünde önemli sonuçlar elde edilir. Buna göre Eşitlik 2.27' dekine benzer şekilde dönen koordinat sisteminde M' in her bir bileşeni için hareket denklemleri Eşitlik 2.31' deki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned}\frac{dM'_x}{dt} &= (\omega_0 - \omega)M'_y - \frac{M'_x}{T_2} \\ \frac{dM'_y}{dt} &= -(\omega_0 - \omega)M'_x - \omega M_0 - \frac{M'_y}{T_2} \\ \frac{dM'_z}{dt} &= -\omega M_y - \frac{M'_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\quad (2.31)$$

Buna göre $B_0 \gg B_1$ için, $dM'_i/dt=0$ olduğu kararlı durumda Eşitlik 2.31' deki Bloch denklemleri çözümleri Eşitlik 2.32 ile verilir.

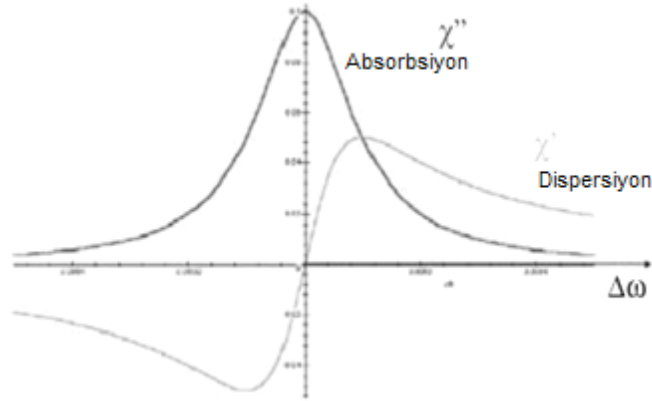
$$\begin{aligned}M'_x &= \frac{(\omega - \omega_0)M_0\omega T_2^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \omega^2 T_1 T_2} \\ M'_y &= \frac{M_0\omega T_2^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \omega^2 T_1 T_2} \\ M'_z &= \frac{M_0[1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2]}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \omega^2 T_1 T_2}\end{aligned}\quad (2.32)$$

Eşitlik 2.32' de verilen ifadeler, ω frekansıyla dönen gözlem çerçevesinde $M_{xy} = M'_x + iM'_y$ şeklinde kompleks olarak tanımlanan bir enine magnetizasyon vektörünün x ve y eksenindeki bileşenleri olarak düşünülebilir (Slichter,1963). $\omega = \gamma B_1$ olduğu hatırlanarak M'_x ve M'_y ' nin sırası ile magnetizasyonun B_1 değişken alanıyla aynı ve zıt fazlı bileşenleri olduğu da söylenebilir. Buna göre Eşitlik 2.2 yardımıyla çekirdek magnetizasyonundan çekirdek için magnetik uygunluğa geçildiğinde, magnetik uygunluğun reel χ' ve sanal χ'' kısmı için Eşitlik 2.33' deki ifadeler elde edilir.

$$\chi'(\omega) = \frac{M_0}{H_0} \frac{\omega_0(\omega_0 - \omega)T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2T_2^2} \quad (2.33)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{M_0}{H_0} \frac{\omega_0 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2T_2^2}$$

Eşitlik 2.33 'e göre $\chi''(\omega)$, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ olmak üzere $\Delta\omega = 0$ rezonans anında maksimum olan $1/T_2$ yarı genişliğine sahip bir soğurma (absorpsiyon) sinyaline karşı gelirken, $\chi'(\omega)$ aynı noktada sıfırdan geçen bir yayılma (dispersiyon) sinyaline karşılık gelir (Şekil 2.25). Başka bir deyişle B_1 rf alanından soğurulan enerji ω_0 Larmor frekansında maksimumdur ve T_2 spin-spin durulma süresi ile belirlenen bir frekans aralığına yayılır (Carretta and Lascialfari, 2007).



Şekil 2.25 Rezonans civarında gözlenen absorpsiyon ve dispersiyon sinyalleri.

Sürekli dalga NMR' da genelde B_1 rf alanından birim zamanda soğurulan enerjiyle yani açığa çıkan rf gücüyle ilgilenilir. Bu yüzden Şekil 2.25' deki eğrilere güç spektrumu adı da verilir. Güç spektrumu doğrudan χ' ile ilişkilidir ve Eşitlik 2.34 ile verilir.

$$P(\omega) = \frac{1}{2} \omega B_1^2 \chi''(\omega) V \quad (2.34)$$

2.3.4 Durulma Mekanizmaları

Daha önce Bölüm 2.3.2' de bahsedildiği üzere bir B_0 dış alanı altında ısıl denge halindeki çekirdek spin sistemi için, spinler enerji düzeyleri arasında Boltzmann dağılımına göre dağılmış iken, ω_0 Larmor frekansında bir B_1 alanının uygulanmasıyla bu düzeyler arasında zorlamalı geçişler yaparak uyarılırlar. Spinler B_1 rf alanı ortadan kaldırıldığında ise çevre atom ve moleküllerle veya kendi aralarında enerji alış-verişiyle durularak tekrar dengeye ulaşırlar. Buna göre bir çekirdek spini üzerinde B_1 değişken alanına benzer şekilde Larmor frekansına yakın frekanslarda dalgalanan bir alan yaratan her hareket bir durulma mekanizması oluşturur denebilir.

Çekirdek üzerinde dalgalanan alanların çekirdeğin gözlem çerçevesindeki tüm bileşenleri enine durulmaya katkıda bulunurken, boyuna durulmaya yalnızca x' ve y' eksenini üzerindeki bileşenlerinden katkı gelir. Dalgalanan bu alanları çekirdek spini yakınındaki çiftlenmemiş bir elektron veya bir başka çekirdek yaratabilir. Bunun için atom ve moleküllerin yaptığı titreşim, dönü veya diğer bir takım mikro düzeydeki hareketlerin Larmor frekansına yakın frekans bileşenine sahip olması yeterlidir (Farrar and Becker, 1971).

Mikro düzeydeki her bir hareketin gerçekleşme süresi bir τ_c korelasyon zamanı ile karakterize edilmek üzere, çekirdek üzerinde dalgalanan alanları yaratan tüm hareketlerin gerçekleşme zaman aralığı bir $K(\tau)$ korelasyon fonksiyonu ile ifade edilebilir. Benzer şekilde frekans uzayında da söz konusu hareketlerin frekans bileşenlerinin dağılımı bir $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonu ile tanımlanabilir. Buna göre $K(\tau)$ ve $J(\omega)$, Eşitlik 2.35' deki gibi bir Fourier dönüşüm çifti oluşturur.

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} K(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (2.35)$$

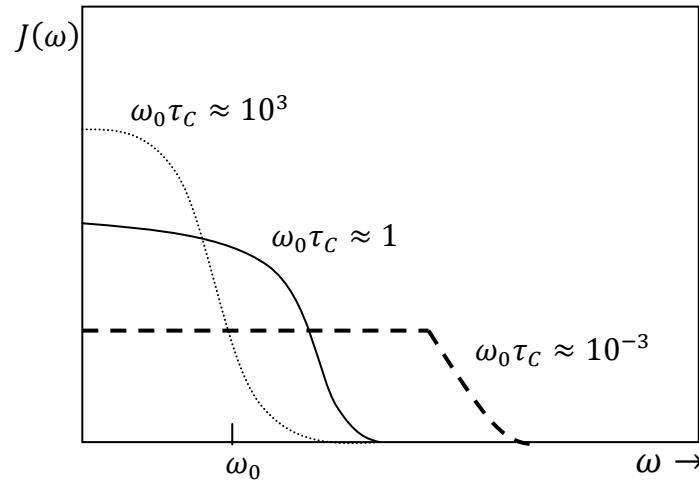
Eşitlik 2.35'e göre uzun τ_c korelasyon zamanları için küçük bir frekans aralığına hapsolmuş yavaş hareketler söz konusu iken, kısa τ_c zamanları için geniş bir frekans aralığında dağılan hızlı hareketlerden bahsedilir. Buna göre hareketlerin gerçekleşme zaman aralığını belirleyen korelasyon fonksiyonu $K(\tau)$, τ_c ile üstel olarak azalır.

$$K(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c) \quad (2.36)$$

Eşitlik 2.36, Eşitlik 2.35' de yerine yazılıp integral alınırsa $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonu için Eşitlik 2.37 ile verilen daha anlaşılır bir ifadeye ulaşılır.

$$J(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2.37)$$

Eşitlik 2.37' ye göre aşırı küçük ($\omega_0 \tau_c \ll 1$) ve aşırı büyük ($\omega_0 \tau_c \gg 1$) τ_c değerleri söz konusu olduğunda mikro düzeydeki hareketlerin ω_0 Larmor frekansındaki Fourier bileşeni küçük iken, $\omega_0 \tau_c \approx 1$ koşulunu sağlayan τ_c değerleri için ω_0 frekansındaki bileşen en büyüktür. Şekil 2.26' da farklı τ_c korelasyon zamanları için Eşitlik 2.37' ye göre çizilmiş $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonlarının ω frekanslarına karşı grafiği görülmektedir. Görüldüğü üzere farklı frekanslardaki hareketler için Larmor frekansında bulunma olasılığı $\omega_0 \tau_c \approx 1$ için en büyüktür.



Şekil 2.26 Farklı τ_c korelasyon zamanları için $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonları.

Çekirdek spin durulma hızlarına bu mikro düzeydeki hareketlerden gelen katkı ise $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonunun yanı sıra çekirdek spininin girdiği etkileşmenin cinsine de bağlıdır. Eşitlik 2.38 ve Eşitlik 2.39' da $1/T_{1,2}$ durulma hızları için ilk prensiplerden yola çıkılarak türetilen ifadeler verilmektedir.

$$\frac{1}{T_1} = 2\pi\gamma_I^2 H_{x'y'}^2 J(\omega) \quad (2.38)$$

$$\frac{1}{T_2} = \pi\gamma_I^2 H_{x'y'}^2 J(\omega) + \pi\gamma_I^2 H_z^2 J(0) \quad (2.39)$$

Eşitlik 2.38 ve Eşitlik 2.39' da γ_I ilgilenilen çekirdek için jromagnetik oran, $H_{x'y'}$ ve H_z ise çekirdeğin hissetiği yerel magnetik alanın sırasıyla xy düzlemindeki ve z eksenindeki bileşenlerinin ortalama değeridir. Dikkat edilirse T_1' den farklı olarak T_2 süresine z' eksenindeki alan bileşeninden dolayı $J(\omega)$ spektral yoğunluk

fonksiyonunun sıfır frekans bileşeninden de katkı gelmektedir. Bunun nedeni laboratuvar gözlem çerçevesinde z ekseninde durgun olan alanın, çekirdek gözlem çerçevesinde z' ekseninde de durgun olmasıdır. Eşitlik 2.37' deki $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonu ifadesi Eşitlik 2.38' de yerine konulursa $1/T_1$ boyuna durulma hızı için Eşitlik 2.39' daki gibi bir ifadeye ulaşılır.

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma_I^2 H_{x'y'}^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (2.39)$$

Eşitlik 2.39' a göre mikro düzeyde çok hızlı hareketler ($\omega_0 \tau_c \ll 1$) söz konusu olduğunda boyuna durulma hızı, τ_c ile doğru orantılı olarak değişirken, yavaş hareketler ($\omega_0 \tau_c \gg 1$) için τ_c ile ters orantılı olarak değişir. Buna göre belirli bir ω_0 Larmor frekansında τ_c korelasyon zamanı arttıkça $1/T_1$ durulma hızı önce artıp, $\omega_0 \tau_c \approx 1$ değerinde bir maksimumdan geçtikten sonra tekrar azalır.

Bu davranış ilk olarak Bloembergen, Purcell ve Pound tarafından öngörülüp deneysel olarak kanıtlandığından söz konusu teori de Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) teorisi olarak anılır (Bloembergen et al.,1948).

Çekirdek spini çevre atom veya moleküllerle çeşitli şekillerde etkileşme içine girebilir. Söz konusu etkileşmeler gerçekleşme şekline göre magnetik dipol-dipol, elektrik kuadropol, kimyasal kayma, spin-rotasyon ve skaler etkileşme gibi isimler alır. Birçok durumda söz konusu etkileşmeler arasında dipol-dipol etkileşmeleri diğerlerine göre baskın durulma mekanizmasıdır.

Dipol-dipol etkileşmesi- İki çekirdek veya bir çekirdek ile bir çiftlenmemiş elektron spininin sahip oldukları magnetik momentlerden dolayı birbirleri üzerinde indükledikleri yerel magnetik alan aracılığıyla girdikleri etkileşme türüdür. Etkileşmenin şiddeti spinlere karşılık gelen magnetik momentlerin büyüklüğüne, momentler arası mesafeye ve momentlerin dış alan içinde bağlı yönelimlerine göre değişir. Etkileşen iki I ve S spini için r spinler arasındaki uzaklık, θ spinler arasındaki bağlı konum vektörü ile dış alan arasındaki açı ve μ_S , S spininin magnetik momenti olmak üzere, S spininin I spini üzerinde indüklediği yerel magnetik alan Eşitlik 2.40 ile verilir.

$$H_{yerel} = \frac{\mu_S}{r^3} (3\cos^2\theta - 1) = \frac{\gamma_S I_S \hbar}{r^3} (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.40)$$

Aynı molekül içindeki spinler söz konusu olduğunda, spinler arası uzaklık değişmeyeceğinden H_{yerel} yerel alanı ancak molekülün dönmesiyle zaman modülasyonuna uğrarken, farklı moleküllerdeki spinler için moleküllerin ötelenme hareketi de alanın dalgalanmasına sebep olur. Buna göre örneğin aynı molekül içinde dipolar etkileşme halinde olan aynı cins çekirdek spinleri için $1/T_{1,2}$ durulma hızları Eşitlik 2.38' dekine benzer şekilde Eşitlik 2.41 ve Eşitlik 2.42 ile verilebilir.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \{J_1(\omega_I) + J_2(2\omega_I)\} \quad (2.41)$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ \frac{15}{4} J_1(\omega_I) + \frac{3}{8} J_2(2\omega_I) + \frac{3}{8} J_0(0) \right\} \quad (2.42)$$

Eşitlik 2.41 ve Eşitlik 2.42' de parantez içindeki ikinci terim, durulma hızlarına ω_I Larmor frekansının iki katı frekansta gelen ve bir çeşit moleküler Doppler etkisinden kaynaklanan katkıyı ifade eder (Andrew, 1955). İki spin arasındaki etkileşme doğası gereği küresel simetriye sahip olduğundan Eşitlik 2.41 ve Eşitlik 2.42' deki $J_i(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonları küresel harmonikleri de içerir. Bu $J_i(\omega)$ fonksiyonları Eşitlik 2.41 ve Eşitlik 2.42' de yerine konulursa Eşitlik 2.39' dakine benzer şekilde durulma hızları Eşitlik 2.43 ve Eşitlik 2.44' deki gibi yazılabilir.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} \left(3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (2.44)$$

Elektrik Kuadropol etkileşmesi- Spini $I > 1/2$ olan çekirdeklere görülen etkileşme türüdür. Bu çekirdekler net bir elektrik kuadropol momentine sahiptirler. Çekirdek üzerindeki elektrik alan gradyentinin magnetik alana benzer şekilde dalgalanmasıyla çekirdek durulmasına belirgin bir katkı gelir. Elektrik kuadropol etkileşmeleri sadece aynı molekül içindeki spinlerde etkilidir ancak spini bu etkileşme $I > 1/2$ olan çekirdekler için dipolar etkileşmelere nazaran daha baskındır.

Kimyasal kayma etkileşmesi- Bir molekülün yakınındaki bir çekirdek uygulanan dış magnetik alan altında, bu alandan farklı olarak molekül elektronlarının hareketlerinden dolayı indüklenen yerel bir alan daha hisseder. Bu olaya perdeleme denir. İndüklenen bu alanının büyüklüğü uygulanan dış alanın büyüklüğüne,

molekölün dış alan içindeki yönelimine ve çekirdeğin molekül etrafındaki konumuna bağlıdır. Çekirdek üzerinde molekül elektron akımlarının oluşturduğu bu perdeleme alanının zamanla değişime uğraması çekirdek için bir durulma mekanizması meydana getirir.

Spin-dönme etkileşmesi- Bir molekülün belli bir eksen etrafında dönme hareketi yapmasıyla birlikte moleküldeki elektriksel yükler de molekülle birlikte dönerek bir akım oluştururlar ve bu akım da molekül etrafında bir yerel alan yaratır. Çekirdeğin bu alan ile etkileşmesi sonucu bir durulma mekanizması meydana gelir.

Skaler etkileşme- Skaler çiftlenen iki çekirdek spini için spinlerden birinin yukarıda sayılan etkileşmelerden herhangi biri nedeniyle durulması diğer spin için de bir durulma mekanizması oluşturur.

2.4 Süperparamagnetik Nanoakışkanlarda Proton Durulması

Süperparamagnetik nanoparçacıklar içeren sulu çözeltilerde, su protonlarının durulmasını inceleyen ilk teori 1975' te Freed ve Ayant tarafından ortaya atılan "dış küre (outer sphere)" modeline dayanır (Ayant et al., 1975; Freed and Hwang, 1975; Freed, 1978). Bu model çiftlenmemiş elektron spiniyle dipolar etkileşme içinde olan ve elektron spinini merkez kabul ederek tanımlanan bir koordinasyon küresi dışında difüz eden su protonlarında gözlenen durulmayı açıklamaya çalışır. Buna göre çiftlenmemiş elektronla proton arasındaki dipolar etkileşme, elektron spinine ait magnetik momentin B_0 dış alanı altında dalgalanması ve su protonunun difüzyonla yer değişmesi sonucu modülasyona uğrar ve bu zaman modülasyonu su protonları için bir durulma mekanizması oluşturur.

Bu model, 1955-1961 yılları arasında Solomon, Bloembergen ve Morgan'ın kendi isimleriyle anılan teorilerinde tanımlanan "iç küre (inner sphere)" modeli ile birlikte çiftlenmemiş elektrona sahip paramagnetik iyon içeren su çözeltilerinde gözlenen durulmayı tam olarak açıklar (Solomon, 1955; Bloembergen, 1957; Bloembergen and Morgan, 1961). İç küre modelinde ise koordinasyon küresi içinde paramagnetik merkeze bağlı su protonlarındaki değiş-tokuş olayı, elektron spininin dış alan altındaki yön değiştirmesi ve molekül rotasyonundan durulmaya gelen katkılar hesaba katılmıştır.

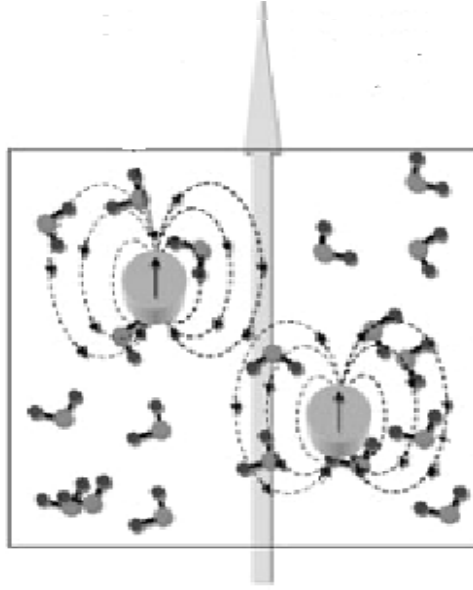
1975 yılında Gueron dış küre modelinde sabit dış alan altında dalgalanmakta olan elektron spinini, alana paralel yönelmiş ortalama bileşen ve dalgalanan bileşen olarak ayrı ayrı ele almış, bunların nükleer magnetik durulmaya katkılarını ayrı ayrı incelemiştir (Gueron, 1975).

Nano boyutlarda süperparamagnetik özellik gösteren parçacıklar tarafından indüklenen durulma olayını açıklamaya yönelik ilk girişim ise 1992 yılında Roch ve Muller 'den gelmiştir (Roch and Muller, 1992). Roch ve Muller bu çalışmalarında, Gueron' un paramagnetik çözeltiler için önerdiği teoriyi, bunlara göre çok daha büyük magnetik momente sahip süperparamagnetik parçacıklar içeren çözeltiler için genişletmişlerdir. Bu çalışmada parçacık "süper-spininin" hareketi incelenirken anizotropi enerjisi yaklaşık olarak sonsuz alınarak spinin bu enerjinin minimum olduğu kolay eksenlerde çakılı olduğu ve farklı kolay eksenler arası Neel relaksasyonu ile geçiş yaparak dalgalandığı varsayılmıştır. Bu teori birçok süperparamagnetik nanoparçacık içeren çözeltiler için deneysel verilerle uyum içinde doğru sonuçlar vermiş ancak aşırı küçük boyutlardaki dolayısıyla düşük anizotropi enerjilerine sahip nanoparçacıklarla hazırlanan çözeltilerde özellikle düşük magnetik alanlarda gözlenen davranışı açıklamada yetersiz kalmıştır.

Diğer taraftan 1995' te Koenig ve Kellar yine Gueron'nun çalışmasından yola çıkarak bu defa anizotropi enerjisini sıfır alıp parçacık momentinin tamamen izotropik bir ortamda her yönde yönelebildiği varsayımıyla bir teori üretmişlerdir (Koenig and Kellar, 1995). Bu teori orta ve yüksek alanlarda mevcut teoriye benzer sonuçlar üretmesinin yanı sıra düşük alanlarda küçük anizotropi enerjili nanoparçacıklar için gözlenen davranışı da öngörmektedir, ancak bu alanlarda öngörülen durulma hızları yapılan yaklaşımdan dolayı gözlenenden oldukça düşüktür.

Nihayet 1999 yılında Roch ve Muller yayınladıkları çalışmada önceki teorilerini geliştirerek süperparamagnetik nanoparçacıklar içeren çözeltiler için tam bir teoriye ulaşmışlardır. Bu teori parçacık anizotropi enerjisinin sonsuz veya sıfır varsayıldığı limit durumları incelemek yerine bu enerjinin hesaplamalara sonlu bir değer olarak katılmasını içerir ve her boyuttaki nanoparçacık için doğru sonuçlar vermektedir (Roch et al., 1999).

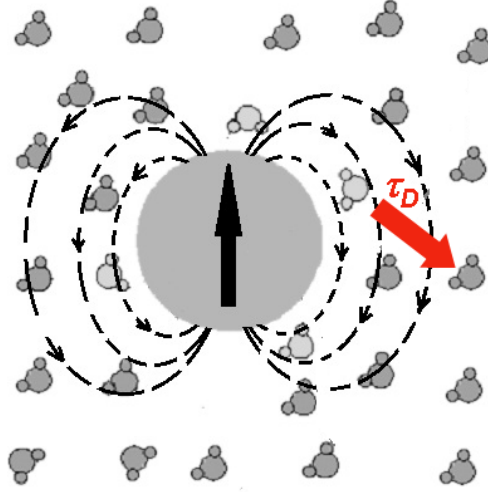
Süperparamagnetik nanoparçacıklar içeren sulu çözeltilerde, belirli bir magnetizasyona sahip olan nanoparçacıklar çevrelerinde kendi yerel magnetik alanlarını indüklerler (Şekil 2.27). Mikro düzeydeki hareketler sonucu su protonlarının üzerindeki bu yerel alanın zamanla dalgalanması, proton spinleri için bir durulma mekanizması oluşturur. Su protonları için nanoparçacıklar tarafından indüklenen iki farklı durulma mekanizmasından söz etmek mümkündür. Bunların her ikisinde de etkileşmenin kökeni nanokristalin elektron magnetik momentiyle su protonlarının magnetik momenti arasındaki dipol-dipol çiftlenimidir.



Şekil 2.27 Su çözeltisi içindeki nanoparçacıkların çevrelerinde oluşturdukları yerel alanlar.

Bunlardan ilki B_0 dış alanı altında nanoparçacığın ortalama magnetizasyonunun yarattığı yerel magnetik alan gradyenti içinde su protonlarının difüzyonla yer değiştirmesidir (Şekil 2.28). Bu hareket R parçacık boyutu ve D parçacığın su içerisindeki bağlı difüzyon sabiti olmak üzere Eşitlik 2.45 ile verilen difüzyon korelasyon zamanıyla karakterize edilir.

$$\tau_D = \frac{R^2}{D} \quad (2.45)$$

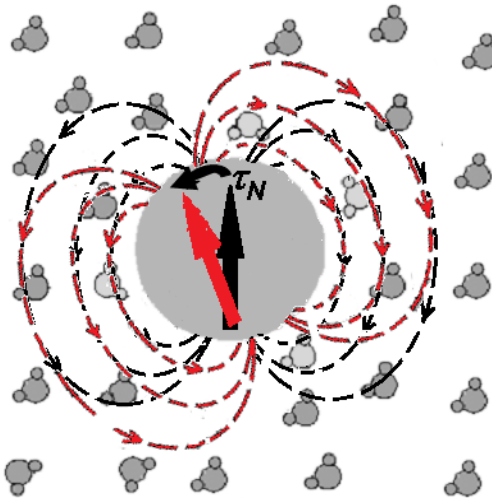


Şekil 2.28 Su moleküllerinin nanoparçacığın yarattığı inhomojen alan içinde difüzyonla yer değiştirmesi.

İkinci durulma mekanizması ise nanoparçacığın magnetik momentinin Neel relaksasyonu ile sürekli yön değiştirmesine bağlı olarak çevresinde indüklediği yerel alanın da dalgalanması sonucu oluşur (Şekil 2.29). Bu dalgalanmanın süresi ise daha önce verildiği üzere

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.46)$$

Eşitlik 2.46 ile tanımlanan Neel relaksasyon süresi ile karakterize edilir. Eşitlik 2.46'da E_a nanoparçacığın magnetik anizotropi enerji bariyeri, $k_B T$ ısı enerjisi.



Şekil 2.29 Neel relaksasyonu ile parçacık momentinin yön değiştirmesi sonucu parçacığın oluşturduğu yerel alandaki dalgalanma.

Dolayısıyla Eşitlik 2.47' deki gibi bir τ_C genel korelasyon zamanı tanımlanacak olursa, durulma hızının dış alan şiddetine yani ω_I Larmor frekansına bağlı değişimi incelendiğinde $\omega_I \tau_C \approx 1$ koşuluna bağlı olarak bu olayların magnetik alana / frekansa bağlılığı incelenebilir.

$$\frac{1}{\tau_C} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_D} \quad (2.47)$$

Zayıf magnetik alanlarda parçacığın magnetik momenti rahatça farklı kolay eksenler arasında geçiş yapabilir, dolayısıyla durulma hızına hem difüzyondan hem de Neel relaksasyonundan katkı gelir. Buna göre bu katkıları karakterize eden τ_D ve τ_N 'in her ikisini de içeren J_F Freed spektral yoğunluk fonksiyonu Eşitlik 2.48 ile tanımlandığında (Freed and Hwang, 1975)

$$J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) = Re \left[\frac{1 + \frac{1}{4} \Omega^{1/2}}{1 + \Omega^{1/2} + \frac{4}{9} \Omega + \frac{1}{9} \Omega^{3/2}} \right] \quad (2.48)$$

$$\Omega = i\omega \tau_D + \frac{\tau_D}{\tau_N}$$

zayıf alanlarda $1/T_{1,2}$ durulma hızları J_F yoğunluk fonksiyonu yardımıyla Eşitlik 2.49 ve Eşitlik 2.50' deki gibi ifade edilebilir (Roch and Muller, 1992).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32\pi}{405} \gamma^2 \mu_{sat}^2 \left(\frac{N_M}{RD} \right) \left[\frac{10}{3} J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) \right] \quad (2.49)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{32\pi}{405} \gamma^2 \mu_{sat}^2 \left(\frac{N_M}{RD} \right) \left[\frac{4}{3} J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) + 2J_F(0, \tau_D, \tau_N) \right] \quad (2.50)$$

Eşitlik 2.49 ve Eşitlik 2.50' de N_M birim hacimdeki nanoparçacık parçacık sayısı, R parçacık yarıçapı, μ_{sat} parçacık doyum magnetik momenti, D difüzyon sabiti, γ proton için jromagnetik orandır.

Yüksek magnetik alanlarda ise parçacığın magnetik momenti dış magnetik alan yönünde çakılı durumdadır ve Neel relaksasyonu gerçekleşmez. Bu durumda durulma hızlarına sadece difüzyondan katkı gelir. Dolayısıyla sadece bu katkıyı karakterize eden τ_D 'yi içeren J_A Ayant spektral yoğunluk fonksiyonu Eşitlik 2.51' deki gibi

$$J_A(\omega_I, \tau_D) = \frac{1 + \frac{5u}{8} + \frac{u^2}{8}}{1 + u + \frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{6} + \frac{4u^4}{81} + \frac{u^5}{81} + \frac{u^6}{648}} \quad (2.51)$$

$$u = (2\omega_I \tau_D)^{1/2}$$

şeklinde tanımlanmak üzere (Ayant et al., 1975), yüksek alanlardaki durulma hızları J_A spektral yoğunluk fonksiyonu kullanılarak Eşitlik 2.52 ve Eşitlik 2.53 ile ifade edilir (Roch and Muller, 1992).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32\pi}{405} \gamma^2 \mu_{sat}^2 \left(\frac{N_M}{RD} \right) 9J_A(\omega_I, \tau_D) \quad (2.52)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{32\pi}{405} \gamma^2 \mu_{sat}^2 \left(\frac{N_M}{RD} \right) \left[\frac{9}{2} J_A(\omega_I, \tau_D) + 6J_A(0, \tau_D) \right] \quad (2.53)$$

Orta şiddette magnetik alanlarda ise durulma hızları, yüksek ve düşük-alan katkılarının belirli ağırlık katsayılarıyla bir kombinasyonu şeklinde Eşitlik 2.54 ve Eşitlik 2.55' deki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32\pi}{405} \gamma^2 \mu_{sat}^2 \left(\frac{N_M}{RD} \right) \left\{ \left(1 - \frac{2L(\alpha)}{\alpha} - L^2(\alpha) \right) 10J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) + L^2(\alpha) 9J_A(\omega_I, \tau_D) \right\} \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{32\pi}{405} \gamma^2 \mu_{sat}^2 \left(\frac{N_M}{RD} \right) \left\{ \left(1 - \frac{2L(\alpha)}{\alpha} - L^2(\alpha) \right) 4J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) + 6J_F(0, \tau_D, \tau_N) \right. \\ \left. + L^2(\alpha) \left[\frac{9}{2} J_A(\omega_I, \tau_D) + 6J_A(0, \tau_D) \right] \right\} \quad (2.55)$$

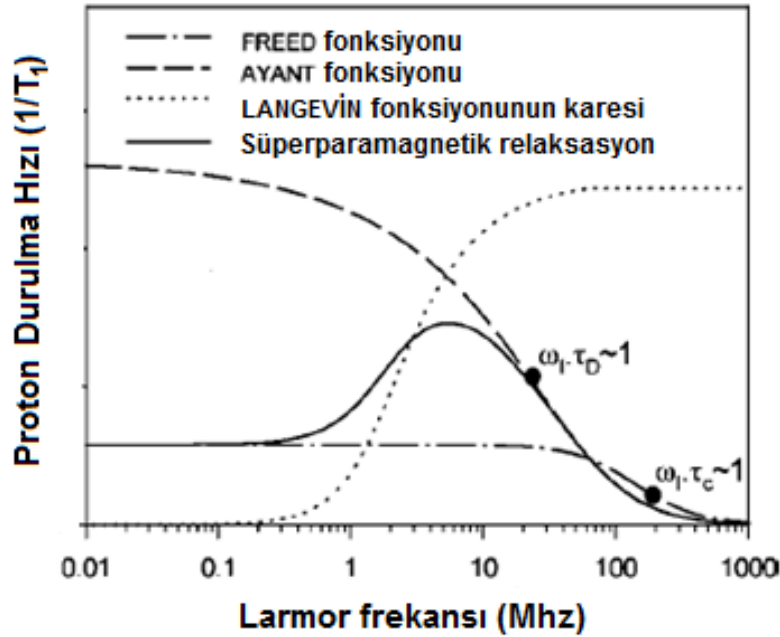
Eşitlik 2.54 ve Eşitlik 2.55' de ağırlık katsayılarını veren $L(\alpha)$, daha önce Eşitlik 2.7' de tanımlanan Langevin fonksiyonudur (Eşitlik 2.56).

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad (2.56)$$

$$\alpha = \frac{\mu_{sat} B_0}{k_B T}$$

Eşitlik 2. 56' da α çoğunlukla nanoparçacığa ait indirgenmiş magnetik moment olarak adlandırılır.

Şekil 2.30' da Eşitlik 2.54 ile verilen ve NMRD (Nükleer Magnetik Relaksivite Dispersiyon) eğrileri olarak bilinen, $1/T_1$ boyuna durulma hızının magnetik alan şiddeti / frekansa bağlı değişimi görülmektedir. Buna göre boyuna durulma hızının düşük frekanslarda frekanstan bağımsız bir şekilde sabit kalarak bir plato bölgesinde seyrettiği, orta frekanslarda hızla artarak bir tepe değerine ulaştıktan sonra yüksek frekanslara gidildikçe hızla azalarak sifira doğru gittiği görülmektedir. Düşük ve yüksek frekanslardaki davranıştan sırasıyla J_F Freed ve J_A Ayant spektral yoğunluk fonksiyonları sorumlu iken, orta frekanslarda bir tepe gözlenmesi her iki fonksiyonun bağıl katkısının bir sonucudur.



Şekil 2.30 Boyuna proton durulma hızının magnetik alan / frekansa bağlı değişimi (NMRD eğrisi) (Roch and Muller, 1992).

Eşitlik 2.49 ile Eşitlik 2.55 arasındaki ifadeler magnetik nanoparçacığın moment vektörünün yalnızca kolay eksenler boyunca yönelebildiği yüksek anizotropi enerjisine sahip olduğu durumlar için geçerlidir. Bu durumda moment vektörünün yön değiştirmesi yalnızca farklı kolay eksenler arasında geçiş yaptığı Neel relaksasyonu ile gerçekleşir. Ancak küçük kristaller söz konusu olduğunda, yani buna bağlı olarak anizotropi enerjisinin yeterince düşük olduğu durumlarda ısı enerjisi moment vektörünü kolay eksenden saptırarak bu eksen etrafında presesyon hareketi yapmasını sağlar. Bu durum incelemeyi daha da karmaşık hale getirir ve daha gerçekçi bir teori, buraya kadar yapılan formülasyondaki gibi nanoparçacığın

magnetik anizotropi enerjisini sonsuz ($E_a \rightarrow \infty$) veya benzer başka bir teorideki (Koenig and Kellar, 1995) gibi sıfır ($E_a \rightarrow 0$) kabul etmek yerine sonlu bir büyüklük olarak almayı gerektirir.

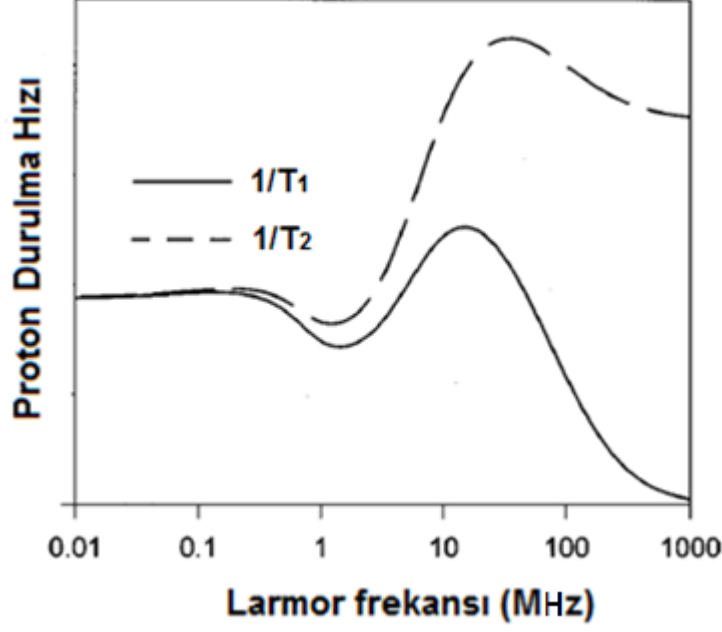
Neticede iyi bir yaklaşımla durulma hızları için tam ifadeler; magnetik anizotropi enerjisinin Eşitlik 2.54 ve Eşitlik 2.55' deki gibi sonsuz ve sıfır olduğu iki limit durumdaki durulma hızlarının lineer kombinasyonu şeklinde alınmasıyla Eşitlik 2.57 ve Eşitlik 2.58' deki gibi elde edilebilir (Roch et al., 1999).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{32\pi}{405} \gamma^2 \mu_{sat}^2 \left(\frac{N_M}{RD} \right) \left\{ \frac{L(\alpha)}{\alpha} [21PJ_F(\omega_S, \tau_D, \tau_N) + 21(1-P)J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N)] \right. \\ \left. + 9 \left(1 - \frac{2L(\alpha)}{\alpha} - L^2(\alpha) \right) J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) + 9L^2(\alpha) J_A(\omega_I, \tau_D) \right\} \quad (2.57)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{32\pi}{405} \gamma^2 \mu_{sat}^2 \left(\frac{N_M}{RD} \right) \left\{ \frac{L(\alpha)}{\alpha} \left[\frac{21}{2} PJ_F(\omega_S, \tau_D, \tau_N) + 9PJ_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) \right] \right. \\ \left. + \frac{39}{2} (1-P) J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{2L(\alpha)}{\alpha} - L^2(\alpha) \right) \left[\frac{9}{2} J_F(\omega_I, \tau_D, \tau_N) + 6J_F(0, \tau_D, \tau_N) \right] \right. \\ \left. + L^2(\alpha) \left[\frac{9}{2} J_A(\omega_I, \tau_D) + 6J_A(0, \tau_D) \right] \right\} \quad (2.58)$$

Eşitlik 2.57 ve Eşitlik 2.58 'de ω_S nanoparçacık magnetik momentinin kolay eksen etrafında presesyon frekansı, P ise ampirik olarak saptanabilen bir sabittir.

Şekil 2.31' de Eşitlik 2.57 ve Eşitlik 2.58 ile verilen $1/T_{1,2}$ enine ve boyuna durulma hızlarının magnetik alan şiddeti / frekansa bağlı olarak değişimi görülmektedir. Buradaki boyuna durulma hızı eğrisi Şekil 2.30' daki eğriyle karşılaştırıldığında nanoparçacığın magnetik anizotropi enerjisini sonlu bir değer olarak hesaplara katmanın sonucu olarak, durulma hızının düşük alanlarda / frekanslarda artık frekanstan bağımsız olmadığı ve bu bölgede daha düşük değerler alarak bir minimumdan geçtiği anlaşılmaktadır. Yine Şekil 2.31 'de enine durulma hızının yüksek frekanslara kadar boyuna durulma ile aynı davranışı gösterdiği ancak yüksek frekanslarda Eşitlik 2.58' deki frekanstan bağımsız terimlerden dolayı hızla azalmak yerine sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 2.31 Enine ve boyuna proton durulma hızlarının magnetik alan / frekansa bağlı değişimi (Roch et al., 1999).

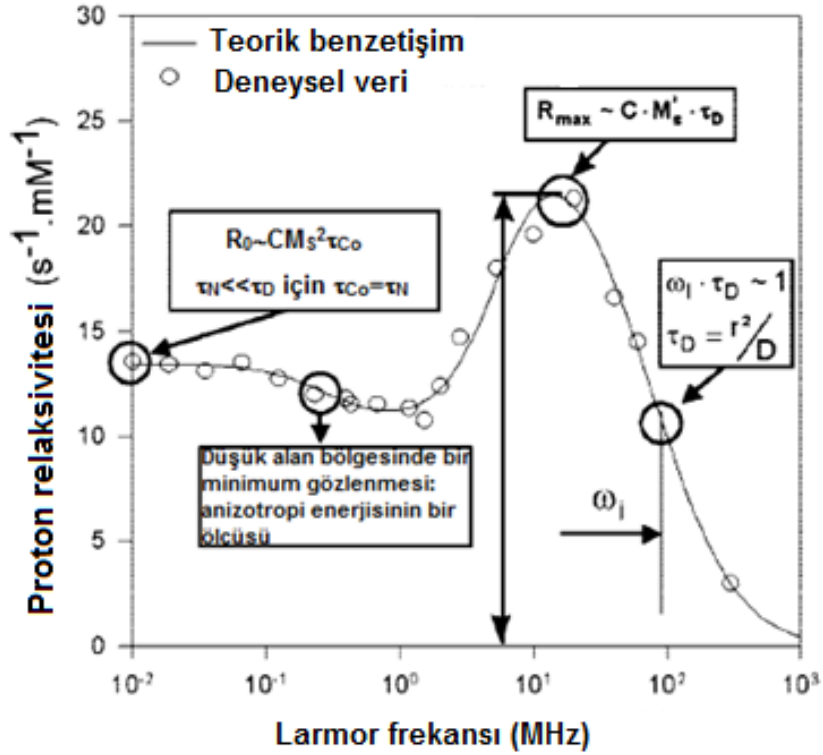
Şekil 2.32' de görüldüğü gibi süperparamagnetik nanoparçacıklar içeren sulu çözeltilerde deneysel olarak elde edilen NMRD eğrileri, süperparamagnetik nanoparçacığın ilgilenilen bir magnetik alan şiddetinde / frekansta su protonlarının durulma hızını artırma yeteneğinin bir ölçüsü olarak değerlendirileceği gibi, bu deneysel verilerin Eşitlik 2.57 ve Eşitlik 2.58 ile verilen teorik eğrilerle benzetişimiyle nanoparçacığa ait birçok fiziksel nicelik hakkında bilgi edinilebilir. Başka bir deyişle NMRD eğrileri nanoparçacığın karakterizasyonunda kullanılabilir (Şekil 2.32).

Yüksek magnetik alanlarda, durulma hızı yalnızca τ_D 'ye bağlı olduğundan ve $1/T_1$ eğrisinde bükülme noktası $\omega_1\tau_D \approx 1$ koşuluna karşılık geldiğinden, bu noktanın saptanmasıyla τ_D , dolayısıyla da Eşitlik 2.45 gereğince parçacık boyutu R kolayca bulunabilir.

Yine yüksek alanlarda, R_{max} gözlenen maximum durulma hızı ve C bir sabit olmak üzere, nanoparçacığın doyum magnetizasyonu $M_S \sim (R_{max}/C\tau_D)^{1/2}$ ile verildiğinden eğrinin tepe noktasının saptanmasıyla R_{max} ' buradan da doyum magnetizasyonu M_S bulunabilir.

Çok düşük magnetik alanlarda, eğer $\tau_N \ll \tau_D$ koşulu sağlanırsa, "sıfır alan korelasyon zamanı" olarak da isimlendirilebilen toplam korelasyon zamanı $\tau_{Co} \cong \tau_N$ olur ve bu

alanlardaki durulma hızı $R_0 \sim CM_s^2 \tau_{CO}$ ile verildiğinden sıfır alan limitindeki R_0 'ın saptanmasıyla parçacığa ait Neel relaksasyon zamanı τ_N 'e ulaşılabilir.



Şekil 2.32 NMRD eğrilerinden magnetik nanoparçacıklara ilişkin elde edilebilen bilgiler (Roch et al., 1999).

Düşük alan bölgesinde durulma hızında bir minimum gözlenip, gözlenmemesine bakılarak nanoparçacığın magnetik anizotropi enerjisinin büyüklüğü E_a hakkında da bilgi edinilebilir. Isıl enerjiye kıyasla büyük anizotropi enerjileriyle karakterize edilen nanokristallerde düşük alan bölgesinde bir minimum gözlenmezken, daha küçük boyutta dolayısıyla daha düşük anizotropiye sahip nanoparçacıklar için bu bölgede belirgin bir minimum gözlenir.

Dikkat edilirse süperparamagnetik nanoparçacıklar içeren sulu çözeltilerde su protonlarına ait enine ve boyuna durulma hızlarını veren Eşitlik 2.52-2.58 eşitliklerinin hepsinde durulma hızı, çözeltinin birim hacmindeki nanoparçacık sayısı N_M ile doğru orantılıdır. Yani çözeltideki nanoparçacık konsantrasyonu ne kadar fazla olursa çözelti protonları için gözlenen durulma hızları da o kadar yüksek olacaktır. Bu nedenle çözeltideki nanoparçacık miktarından bağımsız olan ve doğrudan

süperparamagnetik nanomalzemeye ait bir özellik olarak kabul edilebilecek relaksivite veya öz durulma hızı tanımına ihtiyaç duyulur.

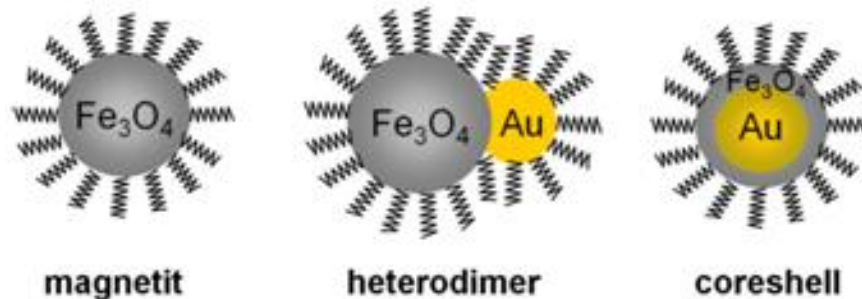
$$r_{1,2} = \frac{1}{C} \left(\frac{1}{T_{1,2(\text{çöz})}} - \frac{1}{T_{1,2(\text{ref})}} \right) \quad (2.59)$$

Eşitlik 2.59 ile tanımlanan relaksivite ifadesinde $1/T_{1,2(\text{ref})}$ süperparamagnetik nanosafsızlık içermeyen saf çözücüde gözlenen durulma hızı, $1/T_{1,2(\text{çöz})}$ nanoparçacık içeren çözeltideki durulma hızı, C çözeltideki nanoparçacık içindeki metal iyonu konsantrasyonudur. Başka bir deyişle relaksivite, 1 mmol/L (mM) 'lık aktif iyon içeren çözeltide çözücü protonlarının durulma hızlarının ne kadar arttığıнын bir ölçüsüdür. Burada çözeltideki nanoparçacık içindeki metal iyonu miktarının baz alınmasının nedeni, parçacığın sahip olduğu magnetik momentin kaynağının dolayısıyla parçacığın süperparamagnetik davranışın sorumlusunun metal iyonları olmasıdır. Dikkat edilirse Şekil 2.32' deki çözücü protonlarının durulma hızlarının frekansa göre değişimini veren tüm NMRD eğrileri relaksivite cinsinden ifade edilmiştir.

3. DENEYSEL KESİM

3.1 Nanoparçacık Örneklerin Sentezlenmesi

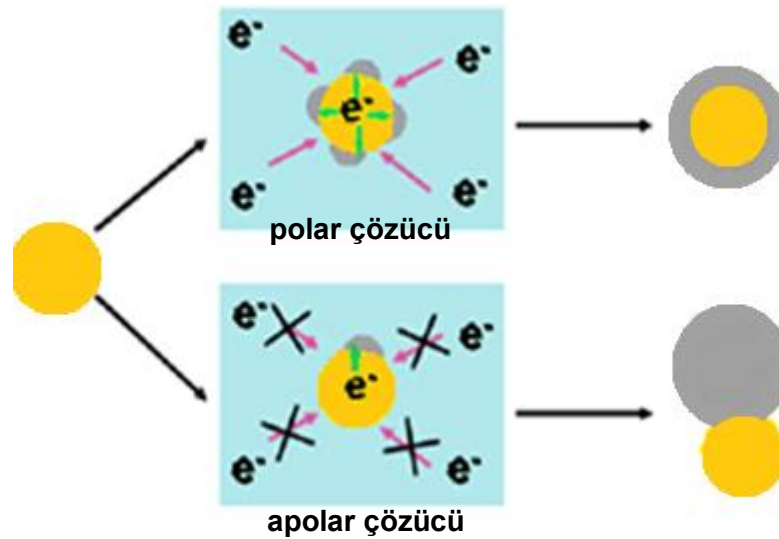
Bu tez çalışmasında kimyasal yüksek sıcaklık ayrıştırma yöntemiyle küresel biçimli magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıklar ve ayrıca dimer ve coreshell geometride altın-magnetit ($Au-Fe_3O_4$) hibrid nanoparçacıklar olmak üzere üç tip örnek sentezlenmiştir (Şekil 3.1). Dimer geometrideki $Au-Fe_3O_4$ örneklerde Au ve Fe_3O_4 bileşenler bir eklem yüzeyi ile birbirine yan yana bağlı iken, coreshell geometrideki $Au-Fe_3O_4$ örneklerde ortadaki Au bileşenin Fe_3O_4 bileşen ile çevrelendiği iç içe bir çekirdek-kabuk yapısı söz konusudur. Tüm nanoparçacıklar sentez sırasında reaksiyona dahil edilen ve kapalı kimyasal formülleri sırası ile $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ ve $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8NH_2$ şeklinde verilen oleik asit ve oleylamin ile kaplanmışlardır. Her biri uzun bir hidrokarbon zincirinden oluşan bu iki organik molekülden oleylaminde bu zincirin sonunda bir amin (NH_2) grubu, oleik asitte ise bir karboksil ($COOH$) grubu bulunur. Oleik asit ve oleylamin yüzey aktif bir madde olup, polar özellik gösteren bu amin ve karboksil grubuyla sonlanan uçlarından nanoparçacık üzerine tutunarak nanoparçacığın yüzeyini kaplar. Böylece hem nanoparçacıkların birbirleriyle etkileşip, topaklanmalarını önleyerek nanoparçacıkların su veya organik çözücülerde düzgün dağıldığı süspansiyonlar oluşmasını, hem de biyouyumlu bir molekül olmaları nedeni ile nanoparçacığın toksik etkisini gidererek biyomedikal uygulamalarda kullanılmasını sağlarlar. Oleik asit ve oleylaminin bu çalışma açısından bir diğer önemi, içerdikleri çok sayıda hidrojenle toz örneklerde nanoparçacıkların NMR tekniği ile incelenmesine imkan sağlamalarıdır.



Şekil 3.1 Sentezlenen Fe_3O_4 nanoparçacık ve $Au-Fe_3O_4$ hibrid nanoparçacık örnekleri. Parçacıkların etrafındaki zig-zag şekilleri nanoparçacıkları kaplayan uzun hidrokarbon zincirli organik oleik asit ve oleylamin moleküllerini temsil etmektedir.

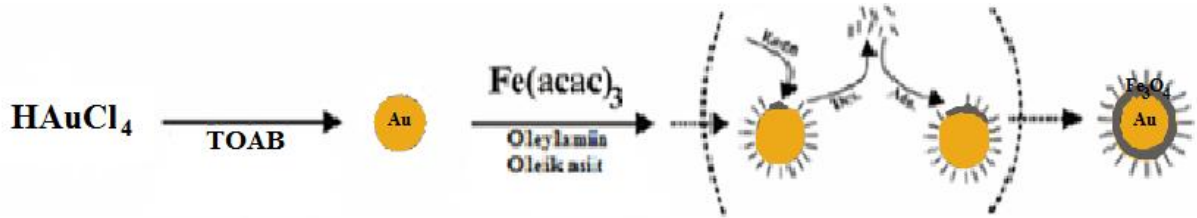
Kimyasal sentez yönteminde iki bileşenden oluşan hibrid nanoyapılar genelde daha önceden oluşmuş ve “çekirdek” olarak isimlendirilebilecek bir nanokristal üzerine farklı türde ikinci bir nanokristalin büyütülmesiyle elde edilir. Bu sentezin başarısı ikinci bileşenin kendi içinde homojen olarak büyüyerek ayrı bir çekirdek oluşturmasının mümkün olduğu kadar engellenerek, ortamda var olan ilk çekirdek üstünde heterojen olarak büyümesini sağlamaya dayanır. Özellikle altın iyonları, reaksiyon sırasında çok kolay indirgendiklerinden, hızlı bir şekilde homojen büyüme gerçekleştirerek ayrı bir çekirdek nanoparçacık oluşturma eğilimleri çok yüksektir.

Sentez sırasında oluşan nanoparçacığın morfolojisinde reaktif konsantrasyonu, ısı işlem sıcaklığı ve süresi etkin iken nanoparçacıkların dimer geometride mi yoksa core-shell geometride mi oluşacağı kullanılan çözücünün polarlığıyla kontrol edilir. Çekirdek nanoparçacıklar, üzerlerinde büyüyen malzemeye aralarında yük transferi gerçekleşmesi vasıtasıyla genellikle reaksiyona katalizör olarak katılırlar. Au nanoparçacık üzerinde Fe_3O_4 çekirdeklenmesi gerçekleşirken ara yüzeyde Au' dan Fe_3O_4 ' e elektron difüzyonu olur ve bu yük transferi sonucu Au' da elektron boşlukları oluşur. Eğer reaksiyonda polar çözücü kullanılırsa Au' daki bu elektron eksikliği polar çözücü tarafından karşılanarak, magnetitin Au nanoparçacık üzerinde birden fazla bölgede çekirdeklenmesi sağlanır. Büyüme işlemi devam ettikçe bu bölgeler genişleyerek birleşir ve Au üzerinde sürekli bir kabuk oluşturur, böylece core-shell yapı elde edilir. Polar olmayan bir çözücü kullanıldığında ise tek bir kısımda elektron transferi başlar ve Au' daki elektron eksikliği çözücü tarafından giderilemediği için büyüme yalnızca bu kısımdan devam eder ve dimer yapı oluşur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Au- Fe_3O_4 sentezi sırasında dimer ve coreshell yapının oluşumu.

Çalışmada tüm nanoparçacıklar detayları literatürde verilen aşamalar takip edilerek sentezlenmiştir. Küresel magnetit Fe_3O_4 nanoparçacıkların sentezinde (Sun et al., 2004) öncelikle 2 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 10 mmol 1,2-hegzadekanediyl ve 6 mmol oleik asit içeren 20 mL benzil eter çözeltisi, çözelti içinden azot geçirilerek $300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bir saat ısıtılmıştır (Şekil 3.3). Elde edilen siyah renkteki karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra parçacıkların saflaştırılması için karışıma etanol eklenerek parçacıklar önce çöktürülmüş, ardından santrifüj işlemiyle ayrıştırılarak hegzan içinde tekrar homojen şekilde dağılması sağlanmıştır. Karışım içinde birbirine en yakın boyuttaki parçacıkların seçilmesi için çöktürme ve santrifüj aşamaları ardı ardına üç kez tekrarlanmıştır. Dimer yapıdaki Au- Fe_3O_4 nanoparçacıkların sentezinde ise (Yu et al., 2005); önce 10 mmol 1,2-hegzadekanediyl, 6 mmol oleylamin ve 6 mmol oleik asit ile birlikte azot ortamında 20 mL 1-oktadekan içinde çözündürülmüş, ardından bu çözeltiye, 0,5 mL oleylamin (1,5 mmol) ve 5 mL ODE ile önceden işleme sokulmuş 40 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (0,1 mmol) eklenmiştir. Elde edilen karışım yaklaşık $310\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 45 dakika ısıtılıp tekrar oda sıcaklığına getirildikten sonra bir saat hava ortamında bırakılarak oksitlenmeye Fe_3O_4 oluşması sağlanmıştır. Bundan sonra çözeltiye 40 mL izopropanol eklenerek parçacıklar çöktürülmüş ve santrifüj işlemiyle ayrıştırılmıştır.



Şekil 3.3 Au- Fe_3O_4 nanoparçacıkların sentezinde izlenen kimyasal reaksiyonlar.

Coreshell Au- Fe_3O_4 nanoparçacıkların sentezlenmesi (Shi et al., 2006) önceden oluşmuş altın Au çekirdek üzerine magnetit Fe_3O_4 'in büyümesi sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Altın nanoparçacıkların oluşturulması için önce 5 mM çözünürlükte 20 mL HAuCl_4 saf su çözeltisi, 25 mM TOAB içeren 10 mL toluen çözeltisiyle karıştırılmıştır. Altın tuzu toluen fazına aktarıldıktan sonra su fazı ayrıştırılmış, ardından karışıma 5 mL toluen içinde 202 mg dodekilamin ve 3 mL su içinde 54 mg NaBH_4 eklenmiştir. Son olarak oluşan altın nanoparçacıklar etanol ile çöktürülmüş ve santrifüj ile çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen yaklaşık 0,05 mmol altın

parçacıklar 2 mmol oleik asit, 2 mmol oleyamin, 2,5 mmol hegzadekanodiyol ile birlikte 0,5 mmol Fe(acac)₃ içeren 10 mL benzileter çözeltisiyle azot ortamında önce 200 °C sonra 300 °C sıcaklıkta ikişer saat karıştırılmıştır. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra coreshell Au-Fe₃O₄ parçacıklar önce aseton yardımıyla çöktürülmüş, ardından peşpeşe santrifüj ve hegzan içinde yeniden dağıtma işlemleriyle ayrıştırılmıştır.

3.2 Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.2.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

X-ışını kırınımı (X-ray diffraction-XRD) yöntemi malzemelerin kristal yapılarının yanısıra malzemenin içindeki baskın fazın, örgü parametrelerinin ve ortalama nanokristal boyutunun belirlenmesine imkan tanır. Bu çalışmada nanoparçacık toz örnekler için XRD desenleri Pavia Üniversitesi Fizikokimya Bölümü'nde bulunan Cu antikatoda sahip, dedektör yarı genişliği 1mm olan D8 Brucker AXS difraktometresi ile elde edilmiştir. Ölçümler demet önüne bir grafit monokromatör, 0,5° ilk yarı, 0,5° saçılmayı önleyici yarı konularak oda sıcaklığında 0,02° açısal adımlarla nokta başına 35 s tarama hızıyla alınmıştır.

3.2.2 Geçirmeli Elektron Mikroskopisi (TEM)

Geçirmeli elektron mikroskopisi (Transmission electron microscopy-TEM) elektromagnetik mercekler ile hızlandırılıp odaklanan bir elektron demetinin ince bir örnek üzerine düşürülerek örnekten geçen elektronların, bir dedektör aracılığıyla algılanıp işlenerek görüntüye çevrildiği, çözünürlüğü yüksek bir görüntüleme tekniğidir. TEM'in çalışma prensibinin temelinde hızlandırılmış elektronların atomlar arası uzaklığı dalga boylarıyla aynı mertebede olan ince bir malzeme üzerine düşürüldüğünde kırınım ugraması yatar. Malzemenin diğer tarafına kırınım ugrayarak geçen elektronların oluşturduğu kırınım deseni malzemenin ters uzaydaki görüntüsüne karşılık gelir ve Fourier dönüşümü yardımıyla malzemenin gerçek uzaydaki görüntüsü elde edilebilir. Kullanılan elektronların hızına bağlı olarak 2 nm'ye kadar yüksek çözünürlükte olan TEM görüntülerinden nanoparçacıklara ait boyut ve şekil dağılımları elde edilebilir, birbirleriyle etkileşme durumlarına bağlı olarak topaklanıp topaklanmadıkları gözlemlenebilir. Bu çalışmada incelenen nanoparçacık örnekler için TEM görüntüleri Floransa Üniversitesi Kimya bölümünde bulunan

Philips CM12 TEM mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Örneklerin ölçüme hazır hale getirilmesi için nanoparçacıkların hegzan içerisinde homojen dağılmasıyla elde edilen kararlı süspansiyonlardan karbon kaplı bir bakır ızgara üzerine birkaç damla damlatılarak oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Görüntüler 100 kV elektron hızlandırma gerilimi kullanılarak parlak alan modunda elde edilmiştir.

3.2.3 Fourier Dönüşüm Kızılaltı (FTIR) Spektroskopisi

FTIR spektroskopisi örnek üzerine gönderilen kızılaltı bölgedeki ışınımın soğurulmasına bakarak örnek içindeki atom ve moleküllerin yaptığı titreşim, dönü ve gerilme hareketi gibi moleküler hareketlerin algılandığı bir tekniktir. Bu çalışmada sentezlenen toz nanoparçacık örneklerde hangi demir-oksit fazının oluştuğunun ve nanoparçacıkların istendiği şekilde organik oleyamin ve oleik asit molekülleriyle kaplanıp kaplanmadığının belirlenmesi için FTIR ölçümleri alınmıştır. FTIR ölçümleri Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünde bulunan DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate) dedektörüne sahip ve $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığını tarayabilen Perkin Elmer One FTIR spektrometresi ile alınmıştır (Şekil 3.4). Öncelikle toz halinde saf KBr, hidrolik pres ile yaklaşık 10 tonluk basınç altında disk haline getirilmiş ve diske ait background spektrumu alınmıştır. Ardından nanoparçacık toz örnekler kütlece yaklaşık 1:100 oranında KBr ile karıştırılıp aynı işlem tekrarlanarak geçirgenlik ölçümü alınmış ve background spektrumunun çıkarılmasıyla nanoparçacık örneklere ait spektrum elde edilmiştir.



Şekil 3.4 Perkin Elmer One Fourier dönüşüm kızılaltı (FTIR) spektrometresi.

3.2.4 Atomik Soğurma Spektroskopisi

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemi elementlerine ayrıştırılmış bir örnekte ilgilenilen element atomlarının üzerine, maksimum düzeyde soğurabilecekleri karakteristik dalga boyunda bir ışık gönderilip, bu ışığın soğurulma miktarından yola çıkılarak elementin örnek içindeki derişiminin saptanabildiği bir elementel analiz yöntemidir. Bu çalışma dahilinde özellikle nanoparçacıklarla hazırlanan kararlı süspansiyonların relaksivite değerlerinin hesaplanabilmesi için süspansiyonlardaki demir iyonu konsantrasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü' nde bulunan Perkin-Elmer AAnalyst 200 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılarak nanoparçacık süspansiyonlarındaki demir iyonu konsantrasyonu belirlenmiştir (Şekil 3.5). Örneklerin ölçüme hazırlanması için önce 50 µL 'lik çözeltiye 6 M 'lık 250µL HCl eklenip, 65 °C sıcaklıkta su banyosunda 30 dakika bekletilerek nanoparçacıkların ayrışması sağlanmıştır. Ardından karıştırılan çözeltiye 10 mL' ye tamamlanacak şekilde su katılıp seyreltilerek çözelti ölçüme hazır hale getirilmiştir. AAS' de aşırı seyreltik çözeltiler çok yüksek sıcaklıkta atomlarına ayrıştırılarak, demir elementi için karakteristik olan 248,3 nm dalgaboyunda ışığı soğurma miktarı ölçülmüştür. Fe₃O₄, Au-Fe₃O₄ dimer ve Au-Fe₃O₄ coreshell nanoparçacıklı çözeltilerdeki demir iyonu derişimi sırasıyla 14.00, 21.06 ve 3.37 mmol/L (mM) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.5 Perkin Elmer AAnalyst 200 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.

3.2.5 Optik Soğurma Spektroskopisi

Optik soğurma spektroskopisi bir örnek üzerine dalgaboyu/enerjisi, bir monokromatör ile belirli bir aralıkta değiştirilebilen ışık gönderilip örneğin bu ışığı soğurma miktarının ölçüldüğü ve bundan yola çıkılarak örneğin optik özellikleri hakkında bilgi edinilen bir tekniktir. Bu çalışmada Au-Fe₃O₄ örneklerin Au bileşenden dolayı sahip oldukları optik özelliklerin belirlenmesi için nanoparçacıkların hegzan içindeki kararlı süspansiyonlarına ait optik soğurma spektrumları kaydedilmiştir. Optik soğurma spektrumları Floransa Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan PMT ve PbSe dedektörlü çift demet V-670 Vasco Spektrofotometresi ile görünür ve yakın kızılaltı bölgede kaydedilmiştir.

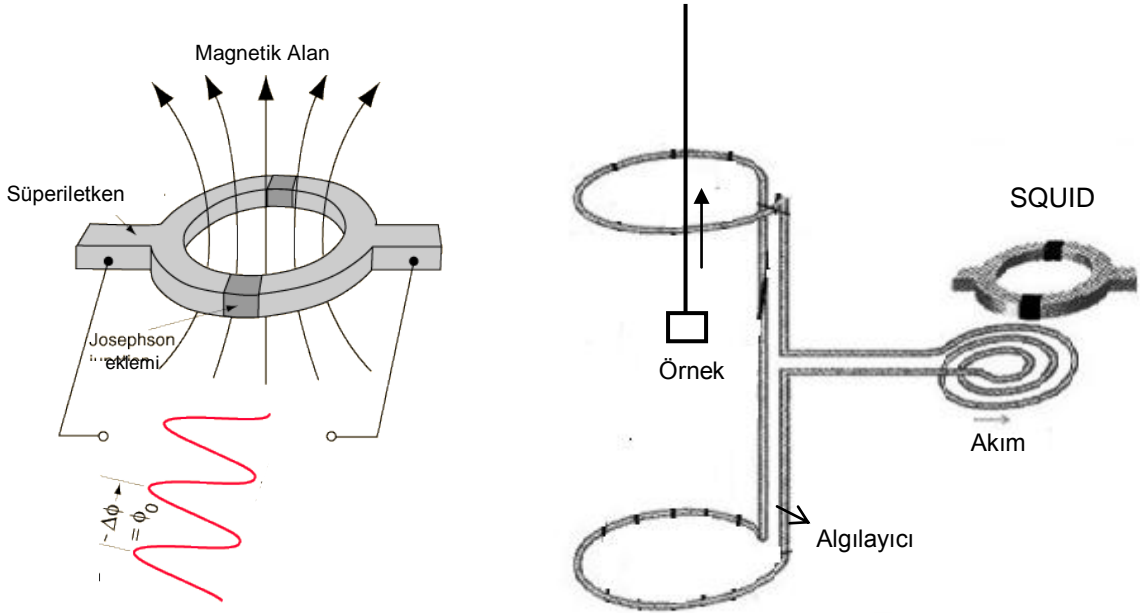
3.2.6 Magnetometri Yöntemi

Nanoparçacık örneklerin magnetik özelliklerinin belirlenmesi için örnekler üzerinde sıcaklık ve magnetik alana karşı, hem dc hem de ac magnetik duyunluk ölçümleri alınmıştır. Dc magnetik duyunluk ölçümleri Pavia Üniversitesi 'A. Volta' Fizik Bölümü' nde bulunan ve 2-300 K sıcaklık, 0-7 Tesla magnetik alan aralığında ölçüm alabilen Quantum Design SQUID MPMS XL-7 Magnetometre ile alınmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Quantum Design MPMS SQUID magnetometre.

Süperiletken Kuantum Girişim Aygıtı – Superconducting Quantum Interference Device (SQUID), çok küçük magnetik akı değişimlerini ölçmek için tasarlanmış, iki Josephson eklemi ile yalıtılmış bir süperiletken halkadan oluşan bir aygıttır(Şekil 3.7). Halkanın içinden geçen magnetik akıdaki sürekli bir artış, süperiletken elektronların Josephson eklemlerinden tünellemesi sayesinde halkada akan kritik akımda periyodik artma ve azalmalar meydana getirir. Bu değişimin periyodu magnetik akının $\Phi_0 = h/2e = 2 \times 10^{-7} \text{ Oe.cm}^2$ ile verilen bir “akı kuantumu” kadar değişimine karşılık geldiğinden magnetik alandaki değişiklikler çok yüksek hassasiyetle algılanabilir. Magnetizasyon ölçümü için tasarlanmış bir SQUID magnetometrede SQUID aygıtı Şekil 3.7’ deki gibi içinden süperiletken akım akan ve algılayıcı bobinleri içeren bir dış devreye bağlıdır. Pratikte, örnek bu algılayıcı bobinlerin içinden yavaşça hareket ettirilerek uzaklaştırılır, algılayıcı bobinde meydana gelen magnetik akı değişimi tellerde indüklenen akım aracılığıyla SQUID aygıtıyla çiftlenmiş ikincil bir bobinde yeniden yaratılır ve SQUID ’de algılanan akı kuantaları sayılarak dolaylı yoldan magnetizasyon ölçümü gerçekleştirilir.



Şekil 3.7 SQUID aygıtı ve SQUID magnetometrede magnetizasyon ölçümü.

Nanoparçacık örneklerde ac magnetik duyunluk ölçümleri ise Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SNTG laboratuvarındaki Quantum Design PPMS sisteminin ACMS seçeneği kullanılarak alınmıştır. Ac duyunluk ölçümlerinde örneğin hareket ettirilmesine gerek olmadan örnek üzerine herhangi bir dc magnetik alan

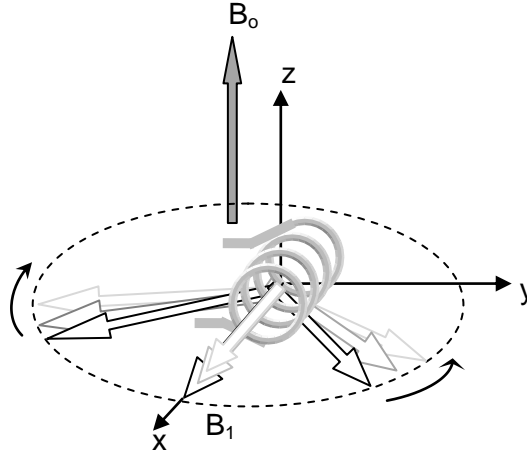
olmaksızın ya da bir dc magnetik alan üzerine bindirilmiş şekilde belirli frekansta bir ac magnetik alan uygulanır. Örnek eş merkezli iki bobin içerisine yerleştirilmiştir. Birincil bobinin görevi üzerine sürülen alternatif bir akım ile örnek üzerinde istenen ac magnetik alanı oluşturmak iken, ikincil bobinin görevi örnek magnetizasyonundaki değişimi algılamaktır. İkincil bobinde örnek magnetizasyonunun indüklediği gerilim bir faz kilitlemeli yükselteç yardımıyla kendisini oluşturan magnetik alanla aynı ve zıt fazlı değişen iki bileşen halinde ölçülür. Buna göre magnetik duyunluk uygulanan magnetik alanla aynı fazda bileşene karşılık gelen gerçel kısım ve uygulanan alanla zıt fazlı bileşene karşılık gelen sanal kısımdan oluşmak üzere kompleks şekilde ifade edilebilir. Gerçel kısım magnetik alanın örnek içindeki dağılganlığının bir ölçüsü iken, sanal kısım örneğin magnetik alandan ne kadar enerji soğurduğunun bir ölçüsüdür. Ac magnetik duyunluk ölçümlerinin dc magnetizasyon ölçümlerine göre avantajlı tarafı örnek magnetizasyonunun dinamik davranışının belirlenebilmesidir. Bu çalışmada ac duyunluk ölçümleri nanoparçacık örnekler üzerine herhangi bir dc magnetik alan uygulamaksızın alan şiddeti $H_{ac}=10$ Oe ve frekansı $f=10-10000$ Hz arasında logaritmik olarak değişen ac alan uygulanarak 20-250 K sıcaklık aralığında alınmıştır.

3.2.7 Fourier Dönüşüm Puls NMR

Bu çalışmada nanoparçacık örneklerde pulslu FT NMR yöntemiyle proton durulma zamanı ölçümleri alınmıştır. Pulslu FT NMR yönteminde sürekli dalga NMR' dan farklı olarak örnek üzerine frekansı sürekli olarak değiştirilen rf alanı uygulamak yerine, μs 'ler mertebesinde çok kısa bir zaman aralığına sıkıştırılmış ve frekansı tam olarak çekirdek Larmor frekansına eşit bir rf alanı veya "rf pulsu" uygulanır. Zaman uzayında belirli bir puls süresi ile karakterize edilen böyle bir rf pulsu, frekans uzayında Larmor frekansı civarında geniş bir frekans aralığına dağılmış birçok Fourier bileşeni içerdiğinden, spektrumda bu frekans aralığındaki tüm çekirdekler tek bir rf pulsu ile aynı anda uyarılmış olur. Bu anlamda sürekli dalga NMR yöntemine göre avantajlı olan pulslu FT NMR yöntemi, ayrıca sürekli dalga NMR' da ölçümü mümkün olmayan çekirdek durulma zamanlarının ölçümüne imkan tanır.

NMR' da örnek, ekseni sabit dış magnetik alana dik olarak yerleştirilmiş bir bobin içerisine konulmuştur. Örnek, bobine sürülen alternatif akım sayesinde oluşturulan ve bobin ekseni boyunca titreşen bir rf alanına maruz kalır. Daha önce değinildiği gibi

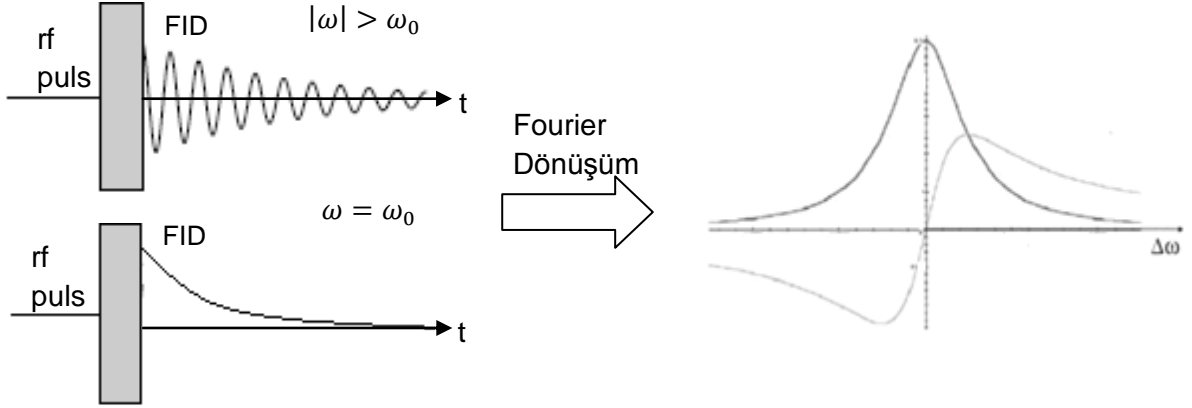
dış alana dik ekseninde titreşen bu rf alanı, açısal frekansı rf titreşim frekansına eşit ve birbirine zıt yönde dairesel olarak dönen iki alan bileşeninin toplamı şeklinde düşünülebilir (Şekil 3.8). Larmor frekansına yakın bir ω açısal frekansında dönen bu bileşenlerden bir tanesinin durgun kaldığı referans gözlem çerçevesinde, ters yönde 2ω açısal frekansıyla dönüyor görünen diğer alan bileşeninin çekirdek spinlerini uyardırma herhangi bir etkisi yoktur ve bu yüzden göz ardı edilebilir.



Şekil 3.8 Laboratuvar koordinat sisteminde bobin içinde oluşan B_1 rf alanı.

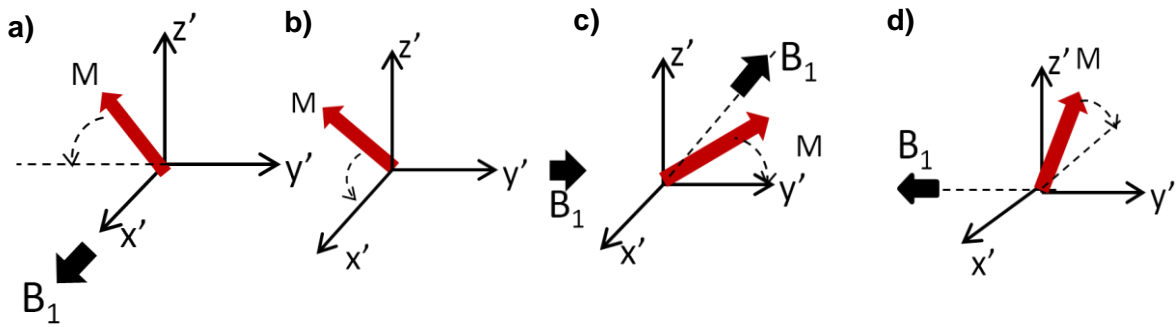
Uygun şiddet ve sürede uygulanan uyarıcı rf pulsu B_0 sabit dış magnetik alanının etkisiyle örnekte oluşan M çekirdek magnetizasyonunun z -ekseninden θ açısı kadar saparak xy düzleminde sıfırdan farklı bir M_{xy} enine magnetizasyon bileşeni oluşmasını sağlar. Pulsun ortadan kaldırılmasıyla M çekirdek magnetizasyonunun z eksenine geri dönmesine bağlı olarak zamanla değişen M_{xy} enine magnetizasyon bileşeni bobinde bir NMR sinyali indüklenmesine neden olur. Genliği zamanla azalan bu NMR sinyali, uygulanan rf pulsunun bitiminden sonra veya başka bir deyişle rf alanından bağımsız olarak meydana geldiği için çoğunlukla Serbest İndüksiyon Bozunması-Free Induction Decay (FID) olarak isimlendirilir. B_1 rf alanına kilitlemiş referans gözlem çerçevesinde, ω rf frekansı ω_0 Larmor frekansından biraz farklı olduğunda, M_{xy} enine magnetizasyon vektörü dönerek sıfıra doğru gideceğinden FID sinyali $|\omega - \omega_0|$ frekansıyla salınarak sönen bir sinyal şeklindedir. Rf frekansının Larmor frekansına eşit olduğu $\omega = \omega_0$ rezonans durumunda ise M_{xy} bileşeni durgun bir şekilde sıfıra gittiğinden FID sinyali üstel olarak azalan bir sinyal şeklinde olur (Şekil 3.9). Puls sonrasında gözlenen FID sinyali değişken B_1 rf alanıyla aynı (gerçek) ve zıt fazlı (sanal) iki bileşen şeklinde algılanır. Zaman uzayındaki bu gerçel ve sanal

FID sinyallerine Fourier Dönüşümü işlemi uygulandığında sürekli dalga NMR' da elde edilen frekans uzayındaki soğurma ve dağılma spektrumlarına ulaşılır (Şekil 3.9).



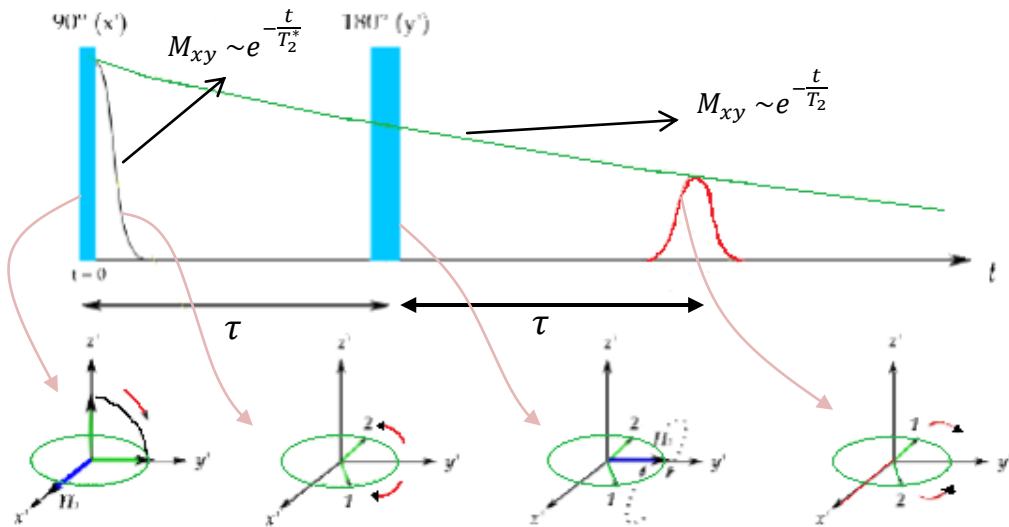
Şekil 3.9 Puls NMR deneyinde elde edilen FID sinyali ve Fourier dönüşümü.

Daha önce Bölüm 2.33' de belirtildiği üzere M magnetizasyon vektörünün z ekseninden sapma açısı uygulanan rf pulsunun şiddetine ve süresine bağlıdır. M_{xy} vektörünün z -ekseninden $\theta = \pi/2$ ve π kadarlık açılarla dönmesini sağlayan $\pi/2$ ve π pulsarı FT NMR yönteminde büyük öneme sahiptir ve durulma zamanı ölçümlerinde sıkça kullanılır. Gerçekte B_1 rf alanı laboratuvar koordinat sisteminde sadece bobin eksenini boyunca titreşmesine rağmen, B_1 alanını yaratan sinyalin birbirine göre çeyrek periyotluk faz farklarıyla uygulanmasıyla döner koordinat sisteminde x' , $-x'$, y' ve $-y'$ eksenini boyunca etkileyen B_1 rf alanları oluşturulabilir. Buna bağlı olarak M magnetizasyon vektörünü döner koordinat sisteminde farklı eksenlere yatırmak mümkündür. Şekil 3.10' da FT NMR yönteminde sıkça kullanılan $(\pi/2)_x$, $(\pi/2)_y$, $(\pi/2)_{-x}$ ve $(\pi/2)_{-y}$ pulsalarının döner koordinat sisteminde magnetizasyon vektörü üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 3.10 a) $(\pi/2)_x$, b) $(\pi/2)_y$, c) $(\pi/2)_{-x}$ ve d) $(\pi/2)_{-y}$ pulsaları.

T₂ durulma zamanının ölçülmesi – Pratik olarak T_2 zamanının ölçülmesi T_1' in ölçülmesinden daha zordur. Bunun nedeni B_0 sabit dış alanındaki homojensizliktir. B_0 alanının örneğin farklı noktalarında farklı değerler alması bu noktalardaki çekirdek spinlerinin de biraz farklı Larmor frekansında dönmesine neden olur. Dönen koordinat sisteminde ortalamadan biraz hızlı dönen spinler saat yönünde, biraz yavaş dönenler ise buna ters yönde dağılarak M_{xy} enine magnetizasyonunun olması gerekenden çok daha çabuk sıfırlanmasına neden olur. Buna göre bir $\pi/2$ pulsu sonrası oluşan enine magnetizasyon, T_2 yerine T_2' ye göre çok daha kısa olan T_2^* etkin spin-spin durulma hızı ile kontrol edilen bir sürede sıfırlanır. Gerçek T_2 durulma zamanının ölçülebilmesi için Hahn tarafından önerilen spin-eko puls dizisi kullanılır (Hahn, 1950). Spin-eko puls dizisi bir $(\pi/2)_x$ uyarma pulsuyla magnetizasyonun xy eksenine yatırılmasıyla başlar. Ardından τ bekleme süresi içinde bahsedilen etkiden dolayı spinler faz uyumlarını kaybederek zıt yönlerde dağılmaya başlarlar. τ süresi sonunda bu defa bir $(\pi)_y$ pulsu uygulanır. $(\pi)_y$ pulsu dağılmakta olan tüm spinleri y eksenini etrafında 180 derece döndürür. $(\pi)_y$ pulsu sonrası spinler yine eski yönlerinde hareket etmeye devam ederler, ancak bu defa dağılmak yerine birbirlerine yaklaşarak y' ekseninde tekrar bir araya gelerek 2τ anında yine maksimum magnetizasyon oluştururlar ve tekrar dağılmaya başlarlar. Bu durum ilk pulstan 2τ kadar süre sonra bir “eko” sinyali gözlenmesini sağlar. Ancak eko sinyalinin genliği ilk uyarma pulsundan sonra gözlenen FID sinyalinden daha düşüktür ve τ bekleme süreleri artırıldıkça eko sinyali giderek daha küçük genlikte gözlenir. Bunun nedeni 2τ kadarlık süre içinde gerçek T_2 süresi ile karakterize edilen enine durulmanın gerçekleşmiş olmasıdır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 T_2 zamanı ölçümünde kullanılan spin-eko puls dizisi.

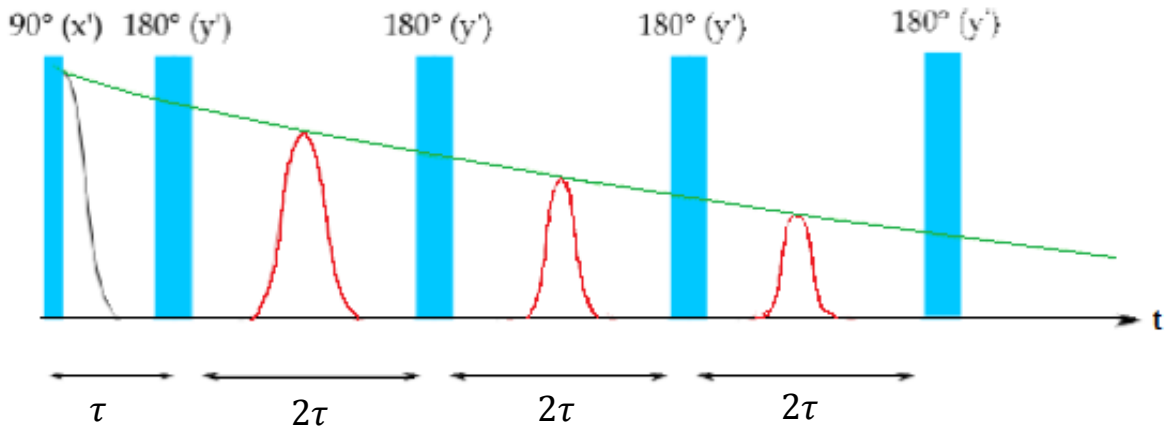
Prensipite eko sinyalinin genliği T_2' ye bağlıdır. Buna göre T_2 zamanı, $(\pi/2)_x-\tau-(\pi)_y$ puls dizisinin farklı τ değerleri için tekrarlanarak elde edilen eko genliğinin zamana karşı grafiğinin çizilmesiyle kolayca bulunabilir. Burada dikkat edilecek nokta, iki puls dizisi arasında magnetizasyonun dengeye gelip M_0 doyum değerine ulaşması için en az $5 T_1$ süresi kadar beklenmesi gerektiğidir.

Spin-eko yönteminde spinlerin yeniden odaklanması çekirdeklerin 2τ süresi boyunca aynı sabit magnetik alan içinde kalmasına bağlıdır. Bu nedenle eğer alandaki homojensizlikten dolayı çekirdekler difüzyon ile yer değiştirirse eko sinyalinin genliği azalır. Eko genliği $A_{2\tau}$; alan gradyenti G , difüzyon katsayısı D ve difüzyonun gerçekleşebileceği zaman aralığı τ' ya Eşitlik 3.1' deki gibi bağlıdır.

$$A_{2\tau} \sim \exp\left(-\frac{2}{T_2} - \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 D \tau^3\right) \quad (3.1)$$

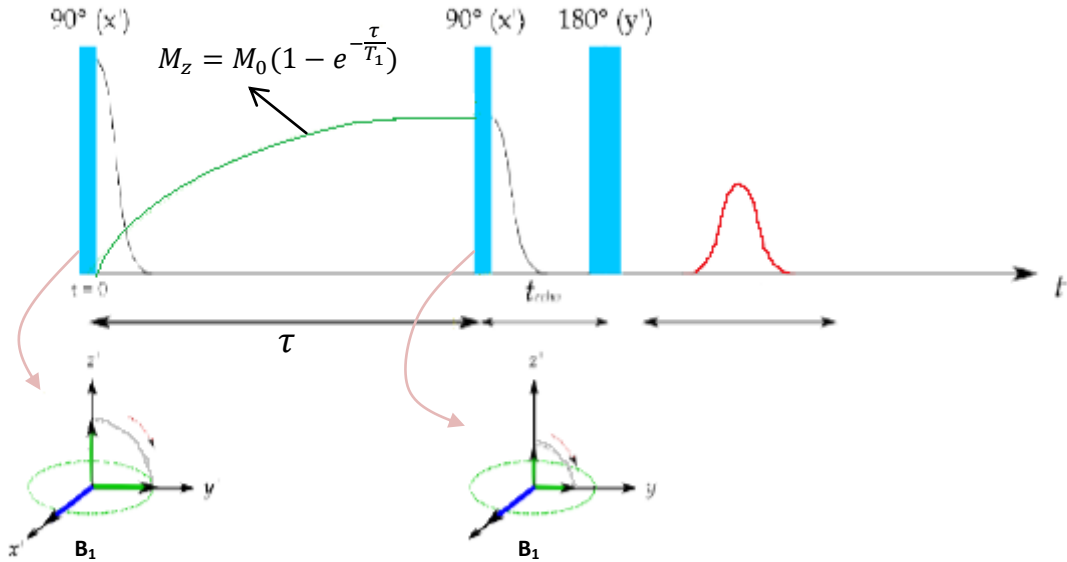
Özellikle uzun T_2 zamanları söz konusu olduğunda seçilecek büyük τ değerleri için τ^3 ile değişen difüzyon etkisi eko sinyalinin azalmasında etkili olur. Sonuç olarak eko sinyalinin azalması artık basit bir üstel azalma olmaz ve T_2 zamanı yanlış ölçülür.

Bu durum spin-eko yönteminin modifiye edilerek, pulsların aralıksız bir dizi olarak uygulandığı ve τ sürelerinin kısa tutulduğu Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) puls dizisinin kullanılmasıyla çözülmüştür (Carr and Purcell, 1954; Meiboom and Gill, 1958). CPMG tekniğinde $(\pi/2)_x-\tau-(\pi)_y-2\tau-(\pi)_y-2\tau-(\pi)_y$ şeklinde pulslar kesintisiz olarak bir seferde uygulanır. Böylece zamana karşı peşpeşe gözlenen eko genliklerinin zarf eğrisi doğrudan T_2 ile kontrol edilen M_{xy} magnetizasyonunun zamanla azalmasını verir (şekil 3.12).



şekil 3.12 Uzun T_2 durulma zamanı ölçümlerinde kullanılan CPMG puls dizisi.

T_1 durulma zamanı ölçümü- T_1 ' in T_2 ' ye göre yeterince uzun olduğu ($T_1 \gg T_2$) durumlarda T_1 ' in ölçülmesinde sıkça kullanılan bir yöntem "saturation recovery" yöntemidir. Bu yöntemde z eksenindeki magnetizasyon bir $(\pi/2)_x$ pulsu ile xy düzlemine yatırılarak magnetizasyon sıfırlanır. Ardından beklenen τ süresi içerisinde T_1 ile kontrol edilen bir sürede M_z boyuna magnetizasyonu sıfırdan başlayarak artar. Bu artış sırasında herhangi bir anda uygulanacak ikinci bir $(\pi/2)_x$ okuma pulsu mevcut M_z boyuna magnetizasyonunu tekrar xy düzlemine yatırır ve genliği o anki M_z değeri ile orantılı bir FID sinyali gözlenir (Şekil 3.13). Ancak M_z magnetizasyonu ölçülmek üzere bir kere xy düzlemine yatırıldıktan sonra, bir önceki bölümde anlatılan ve düzgün olmayan sabit dış alandan kaynaklanan etkinin oluşmaması için okuma pulsunu takiben bir $(\pi)_y$ pulsu uygulanır. Sonuçta gözlenen eko genliği τ anındaki M_z magnetizasyonu ile orantılıdır. Eğer farklı τ bekleme süreleri için $(\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_x - t_{eko} - (\pi)_y$ puls dizisi tekrar edilerek, gözlenen eko genlikleri kaydedilirse, zamana karşı eko genliğinin grafiği M_z boyuna magnetizasyonunun doyum gitme eğrisini verir. Bu yöntemde dikkat edilecek husus M_0 doyum magnetizasyon değerinin mutlaka doğru bir şekilde belirlenmesidir. Çünkü T_1 ' in hesaplanabilmesi için zamana karşı çizilen $1 - M_z/M_0$ eğrisinde tüm değerler M_0 doyum değerine göre normalize edilir.



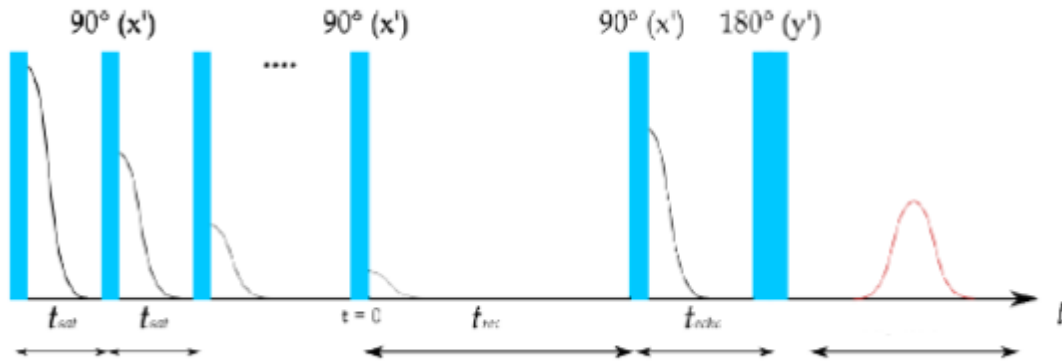
Şekil 3.13 T_1 durulma zamanı ölçümünde kullanılan "saturation recovery" puls dizisi.

Durulma zamanı ölçümlerinde sıkça yapılması muhtemel bir hata puls dizilerinde kullanılan $\pi/2$ pulsu için puls süresinin tam doğru bir şekilde belirlenememesidir.

Yanlış bir puls süresi magnetizasyonun 90° 'den biraz farklı bir açıyla döndürülerek tam olarak xy düzlemine yatırılmamasına neden olacaktır. Buna bağlı olarak gözlenen eko genlikleri de olması gerekenden daha az olur.

Bu durum T_2 ölçümünden çok T_1 ölçümüne hata getirir. T_2 ölçümünde M_{xy} enine magnetizasyonunun zamanla bağıl olarak azalmasıyla ilgilenildiği için $\pi/2$ puls süresinin yanlış hesaplanmasından gelen hata T_2 ölçümünü etkilemez. Ancak $\pi/2$ puls süresi yanlış hesaplanırsa M_z boyuna magnetizasyonu yüzde yüz doyuma ulaşamaz ve M_0 doyum magnetizasyonu doğru olarak ölçülemez. Bu da sonuç olarak T_1 süresinin yanlış ölçülmesine neden olur.

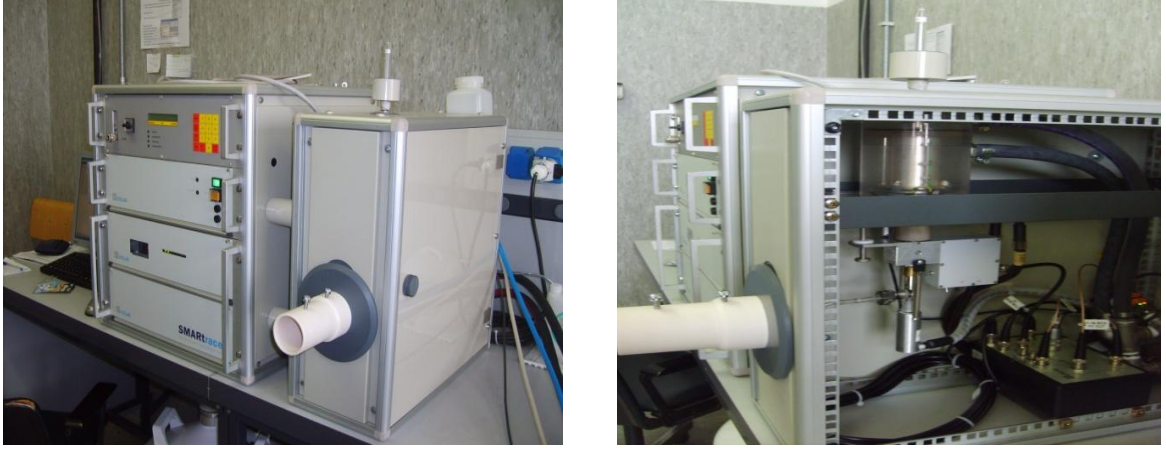
Bu durum saturation recovery puls dizisinde tek bir $(\pi/2)_x$ uyarma pulsu yerine peş peşe çok sayıda $(\pi/2)_x$ pulsu kullanılarak nispeten çözülebilir. Böylece $\pi/2$ puls süresi tam doğru seçilmemiş olsa bile ardışık birçok $(\pi/2)_x$ pulsu ile dizinin başında boyuna magnetizasyonun tamamen sıfırlanması sağlanabilir. Bunun için ardışık $(\pi/2)_x$ pulsları arasındaki t süresinin $T_2 < t \ll T_1$ şeklinde seçilmesi gerekir. Şekil 3.14' te bu şekilde geliştirilmiş saturation recovery puls dizisi görülmektedir.



Şekil 3.14 T_1 durulma zamanı ölçümü için geliştirilmiş "saturation recovery" puls dizisi

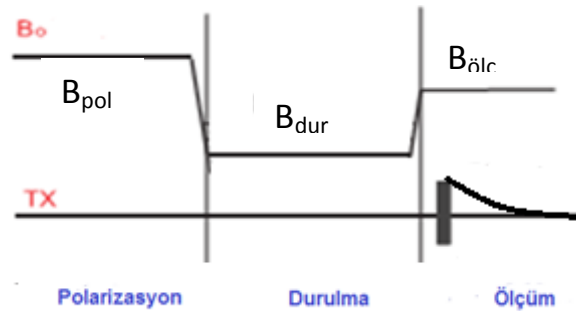
Bu çalışmada hem toz örneklerde, hem de nanoparçacıklarla hazırlanmış kararlı nanoakışkanlarda durulma zamanı ölçümleri alınmıştır. Nanoakışkanlarda nanoparçacıkların homojen olarak dağıtıldığı hegzan çözücüsündeki proton sinyali gözlenerek, oda sıcaklığında 10 kHz-300 MHz frekans aralığında T_1 ve T_2 durulma zamanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 10-300 MHz aralığındaki ölçümler Pavia Üniversitesi 'A. Volta' Fizik Bölümünde bulunan Apollo Tecmag FT NMR

spektrometresi, 10kHz-10 MHz arasındaki düşük frekans ölçümleri ise Milano Üniversitesi' nde bulunan Stelar Smartracer relaksometre ile alınmıştır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15 Nanoakışkanlarda çok düşük alan durulma zamanı ölçülerinde kullanılan Stelar Smartracer relaksometre.

Şekil 3.15' te görülen Stelar Smartracer relaksometre özel olarak sıvılarda düşük alanlarda proton durulma hızı ölçümleri için tasarlanmıştır. $B=0,25$ T' ya kadar çıkabilen kendi iç elektromagnetine sahiptir ve Fast Field Cycling (FFC) adı verilen özel bir teknikle çalışır. FFC tekniği normalde proton NMR sinyalinin gözlenemeyecek kadar küçük olduğu çok düşük alanlarda /frekanslarda durulma hızı ölçümüne imkan tanıyan bir tekniktir. FFC tekniğinde sinyal şiddetini algılanabilecek seviyelere getirmek amacıyla çekirdek magnetizasyonu artırmak için önce bir ön kutuplayıcı alan uygulanır. Ardından alan şiddeti aniden daha düşük bir değere getirilerek boyuna durulma süreci başlatılır. Daha sonra alan şiddeti yeniden, bu defa ölçüm yapılacak sabit alan değerine artırılıp ölçüm gerçekleştirilir (Şekil 3.16). Bu tekniğin başarısı çekirdek magnetizasyonunun henüz azalmasına imkan vermeden alan şiddetindeki iniş-çıkışların çok hızlı bir şekilde, en azından örneğin T_1 süresinden çok daha kısa zamanda gerçekleştirilmesine dayanır ve teknik adını bu özelliğinden alır.



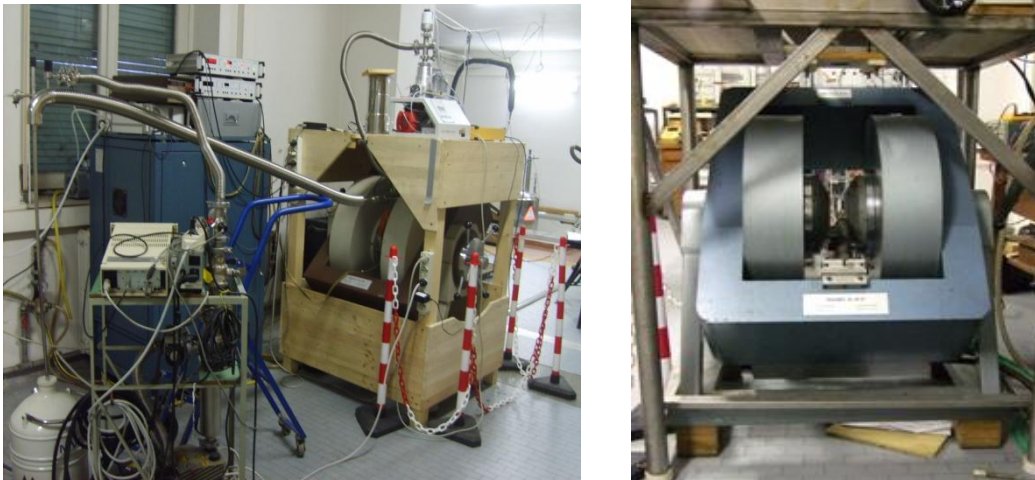
Şekil 3.16 Fast Field Cycling (FFC) tekniği.

Nanoparçacık toz örnekler üzerinde yapılan ölçümlerde ise nanoparçacığı kaplayan oleik asit ve olaylamin organik molekülündeki protonlara ait NMR sinyali gözlenmiştir. Toz örneklerde, $B=0,65$ T ve $1,65$ T' da $1,5-300$ K sıcaklık aralığında sıcaklığın fonksiyonu olarak T_1 ve T_2 durulma zamanları ölçülmüştür. Ölçümler Pavia Üniversitesi 'A. Volta' Fizik Bölümü' ndeki Apollo Tecmag (5-450MHz), Bruker MSL 200 (3-200MHz) ve ev yapımı Mid-Continent (3-165MHz) FT NMR Spektrometreleri ile alınmıştır (Şekil 3.17).

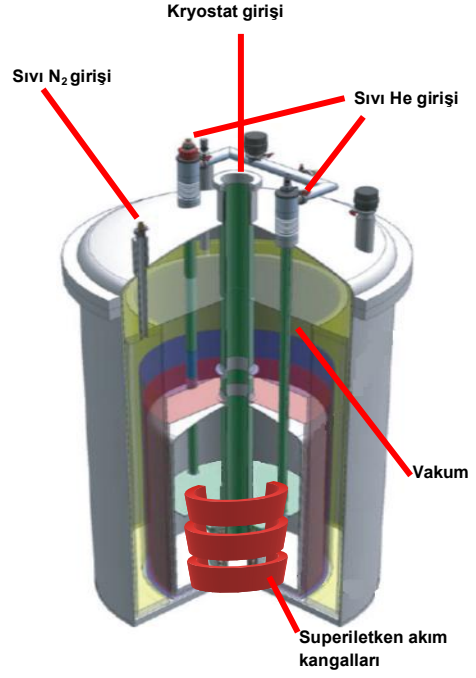


Şekil 3.17 Durulma zamanı ölçümlerinde kullanılan a) Apollo Tecmag 5-450MHz, b) Bruker MSL 200 3-200MHz, c) Mid Continent spektrometreleri.

Tüm durulma zamanı ölçümlerinde bu spektrometrelerle birlikte farklı magnetik alanlar için farklı elektromagnet ve süperiletken magnetler kullanılmıştır. Düşük alan ölçümleri için biri $1,7$ T diğeri 2 T' ya çıkabilen iki Bruker elektromagnet kullanılırken (Şekil3.18), yüksek alan ölçümleri için 9 T' ya kadar çıkabilen ve 5 ppm alan homojenitesine sahip Oxford Süperiletken magnet kullanılmıştır (Şekil 3.19).



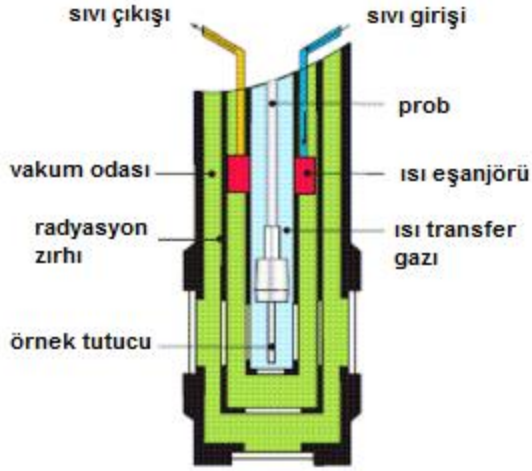
Şekil 3.18 Düşük alan / frekans ölçümlerinde kullanılan elektromagnetler.



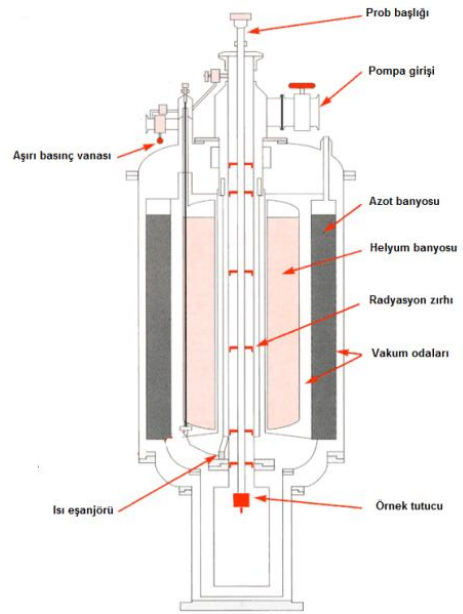
Şekil 3.19 Yüksek alan / frekans ölçümlerinde kullanılan süperiletken magnet.

Oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıktaki ölçümler farklı tipte kryostatlar kullanılarak alınmıştır. $T=4,2$ K sıvı helyum sıcaklığına kadar ki sıcaklıklara inmek için akışlı (flow) kryostatlar kullanılırken, sıvı helyum sıcaklığından daha düşük sıcaklıklardaki ölçümler için banyolu (bath) kryostat kullanılmıştır. Akışlı kryostatlar temelde, en içte örneği tutan prob, bunun dışında sıvı azot veya sıvı helyum gibi soğuk akışkanın dolaşımının sağlandığı iç odacık ve en dışta çevreyle ısı alışverişini önlemek için yüksek vakum altında tutulan dış odacıktan oluşur. Statik kryostatlarda örnek ile soğuk akışkan arasındaki ısı alış verişini örnek haznesindeki statik gaz aracılığıyla sağlanırken, dinamik kryostatlarda örneği tutan prob doğrudan soğuk akışkanı bulunduran kryostat iç duvarları ile temas halinde olduğundan ısı alışverişini ısı iletim ile gerçekleşir. Örneğin giderek daha düşük sıcaklıklara indirilmesi soğutucu sıvı akış hızının artırılmasıyla sağlanır. Banyolu kryostatlarda ise sürekli bir soğutucu sıvı akışı söz konusu değildir. Örnek sıvı helyum ile doğrudan temas halindedir. Helyum buharı çok yüksek vakum altında vakumlanarak helyumun sıvı basıncı, dolayısıyla da sıcaklığı düşürülür. Buna bağlı olarak örnek sıcaklığı da düşürülmüş olur. Banyolu kryostatlarda dıştan içe doğru ilk olarak vakum odası, sonra sıvı azot banyosu, ardından ikinci vakum ceketini, sıvı helyum banyosu ve en içte sıvı helyum ile dolaylı yoldan temas halinde olan örnek tutucu prob bulunur. Şekil 3.20’ de bir akışlı ve bir banyolu kryostatın iç yapısı gösterilmektedir.

a)

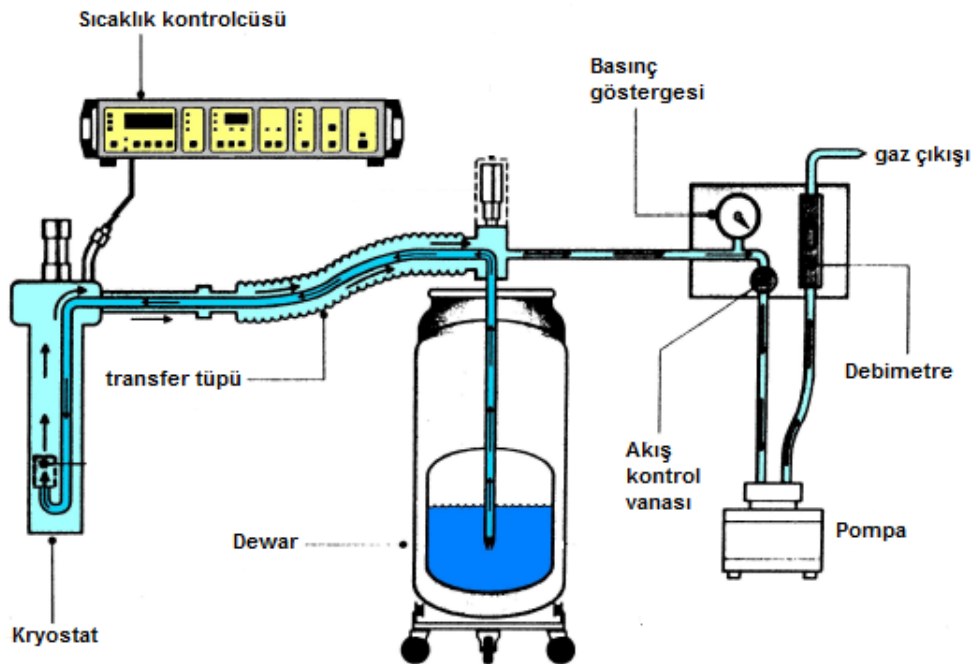


b)



Şekil 3.20 a) Akışlı kryostat ve b) banyolu kryostatın iç yapısı.

$T=4,2\text{ K}$ e kadarki sıcaklıklarda kullanılan ölçüm düzeneği Şekil 3.21' de verilmiştir. Bir "dewar" içinde depo edilen sıvı helyum veya sıvı azot, bir vakum pompası ve akış kontrol ünitesi yardımıyla bir transfer tüpü aracılığıyla akışlı kryostata aktarılır. Örnek ve kryostat sıcaklığı ısılıçiftler aracılığıyla bir sıcaklık kontrol ünitesinden sürekli olarak takip edilir. İstenen ayar sıcaklığının altına düşülmesi halinde sıcaklık kontrol ünitesiyle otomatik veya manuel olarak kryostata akım sürülüp örneğin ısıtılması sağlanırken, akış kontrol ünitesi ile sıvı akış debisi manuel olarak artırılıp azaltılabilir.



Şekil 3.21 Düşük sıcaklık ölçümlerinde kullanılan ölçüm düzeneği.

3.2.8 Magnetik Rezonans Görüntüleme (MRG)

Çalışmada incelenen nanoakışkanların MRG' de kontrast artırım verimliliklerinin doğrudan gözlenebilmesi için seyreltilmiş nanoakışkan örneklerle hazırlanmış bir fantomda MR görüntüleri elde edilmiştir. MR görüntüleri Pavia Üniversitesi 'A. Volta' Fizik Bölümü' nde bulunan ve 0,2 T magnetik alanda çalışan Esaote Artoscan Imager ile elde edilmiştir (Şekil 3.22). MR görüntülerinin elde edilmesinde örneklerin yarattığı kontrast etkisinin en iyi derecede vurgulanması için MRG 'ye özgü farklı puls dizileri denenmiştir.

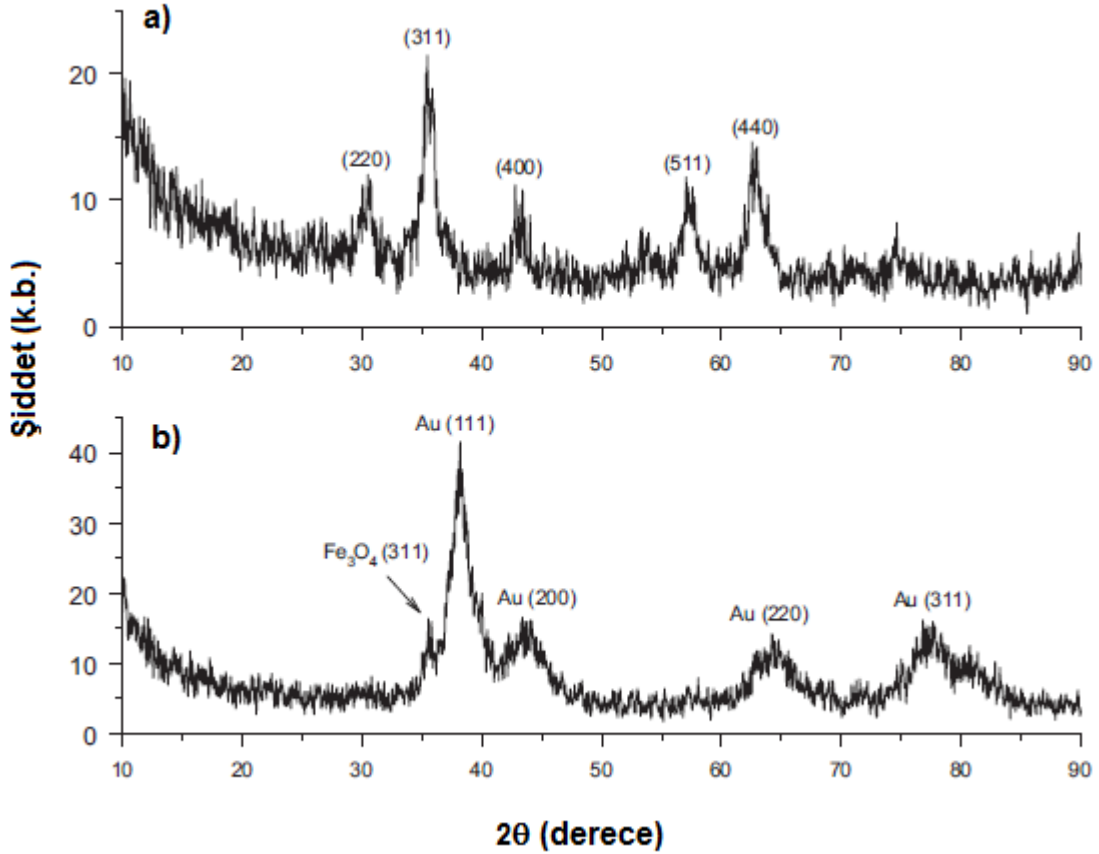


Şekil 3.22 Nanoakışkan örneklerde MRG ölçümlerinin alındığı Esaote Artoscan Imager.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 X-Işını Toz Kırınımı Ölçümleri

Sentezlenen nanoparçacıklarda istenen demir oksit fazının oluşup oluşmadığının anlaşılması, nanoparçacıkların kristal yapılarının belirlenmesi ve ortalama kristal boyutlarının hesaplanması için nanoparçacık toz örnekler için X-ışını toz kırınımı (XRD) desenleri elde edilmiştir. Toz halindeki oleik asit ve oleyamin kaplı Fe_3O_4 ve Au- Fe_3O_4 dimer örnekler için Cu- K_{α} ($\lambda=0.1541$ nm) X-ışını ile elde edilen toz kırınım desenleri Şekil 4.1’ de verilmiştir. Au- Fe_3O_4 coreshell toz örneğinin miktarı deneysel düzenekte ihtiyaç duyulan miktardan çok az olduğundan bu örnekte XRD ölçümü alınamamıştır.



Şekil 4.1 Fe_3O_4 (a) ve Au- Fe_3O_4 dimer (b) toz örnekler için XRD desenleri.

Şekil 4.1’ de verilen XRD desenlerinde gözlenen kırınım piklerinin hangi düzlem yansımalarına karşılık geldiği, örnek desenlerinin International Centre for Diffraction Data’s Powder Diffraction File (PDF)’ dan sağlanan standart kırınım desenleri ile karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir.

Buna göre Şekil 4.1a' da verilen kırınım deseninin kübik spinel yapıdaki demir oksit nanokristallere ait olduğu söylenebilir. Desende saf demir elementine ait herhangi bir yansıma pikinin gözlenmemesi sentez sırasında kullanılan tüm demirin reaksiyona girerek demir oksit bileşimini oluşturduğunun göstergesidir. Ancak spinel yapıdaki demir oksitin iki farklı fazı olan magnetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) 'in kırınım desenlerinin tamamen aynı olmasından dolayı Şekil 4.1a 'daki kırınım desenine bakılarak söz konusu nanokristal örnekte hangi demir oksit fazının baskın olduğu hakkında bir yorum yapmak mümkün değildir.

Diğer taraftan Şekil 4.1b' de verilen Au- Fe_3O_4 dimer örneğe ait kırınım desenine bakıldığında, Au nanokristale ait piklerin Au' nun atom numarasına bağlı olarak sahip olduğu yüksek saçılma faktöründen dolayı çok şiddetli olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum Au piklerine göre çok daha düşük şiddetteki ferrit yapısına ait yansıma piklerinin gözlenmesini engellemesine rağmen, desende ferrit yapısına ait en şiddetli (311) piki zor da olsa gözlenebilmektedir. Buna göre beklendiği üzere Au- Fe_3O_4 dimer örnek için hem demir oksit hem de altının bir arada olduğu söylenebilir.

XRD desenindeki yansıma piklerinin genişliklerinden yararlanılarak söz konusu nanokristaller için ortalama bir parçacık boyutu bulunabilir. Buna göre λ kullanılan X-ışını dalgaboyu, θ yansıma pikinin gözlendiği kırınım açısı ve L pik şiddetinin maksimum değerinin yarısına düştüğü pik yarı genişliği (FWHM) olmak üzere D ortalama kristal boyutu Eşitlik 4.1' deki Scherrer formülüyle hesaplanabilir.

$$D = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1' de K, değeri 0,89 ile 1 arasında değişen bir sabittir ve buradaki hesaplamalarda değeri $K = 2\sqrt{\ln 2 / \pi} = 0,93$ olarak alınmıştır. Bu değerle birlikte kullanılan Cu- K_α X-ışınının dalgaboyu $\lambda=0,1541$ nm ve Şekil 4.1' de verilen kırınım desenlerinde $2\theta=35,5^\circ$ açısında gözlenen ferrit yapısına ait (311) pikinin Gaussiyen benzetiminden elde edilen FWHM değerleri Eşitlik 4.1' de yerine konularak Fe_3O_4 parçacıklar ve Au- Fe_3O_4 dimer örnekteki demir oksit bileşeni için ortalama nanokristal boyutları hesaplanmıştır. Buna göre Fe_3O_4 nanoparçacıkların ortalama boyutu $D=7,4$ nm, Au- Fe_3O_4 dimer nanoparçacıklarda Fe_3O_4 magnetik bileşeninin ortalama boyutu ise $D=7,2$ nm olarak bulunmuştur.

4.2 Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri

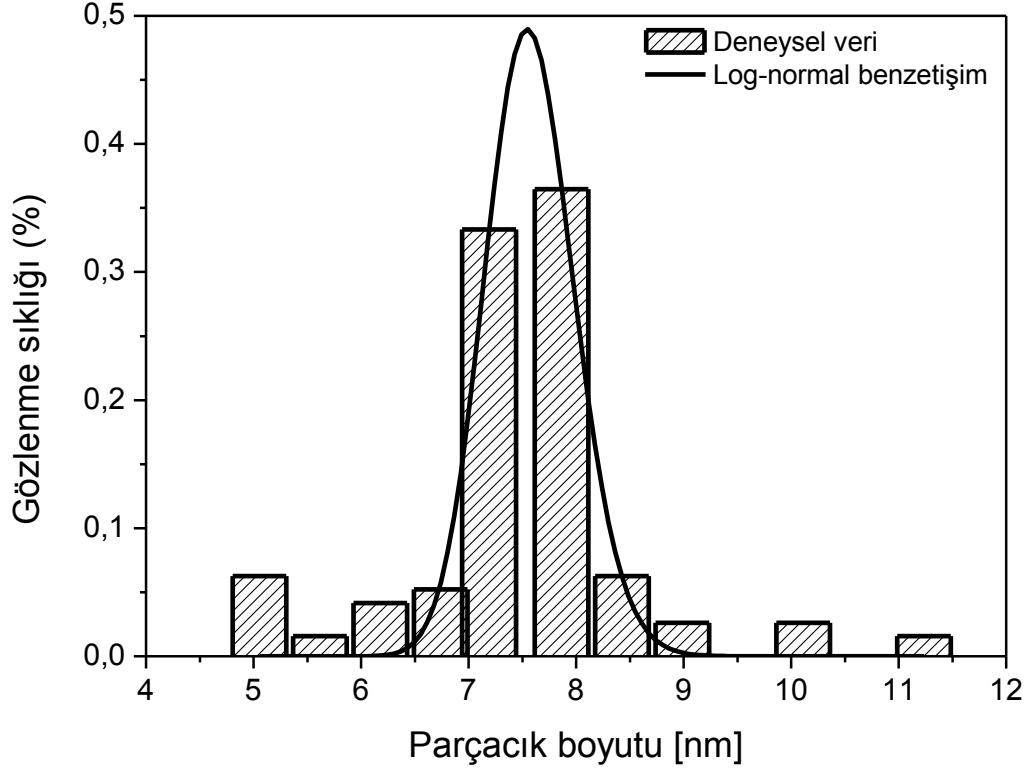
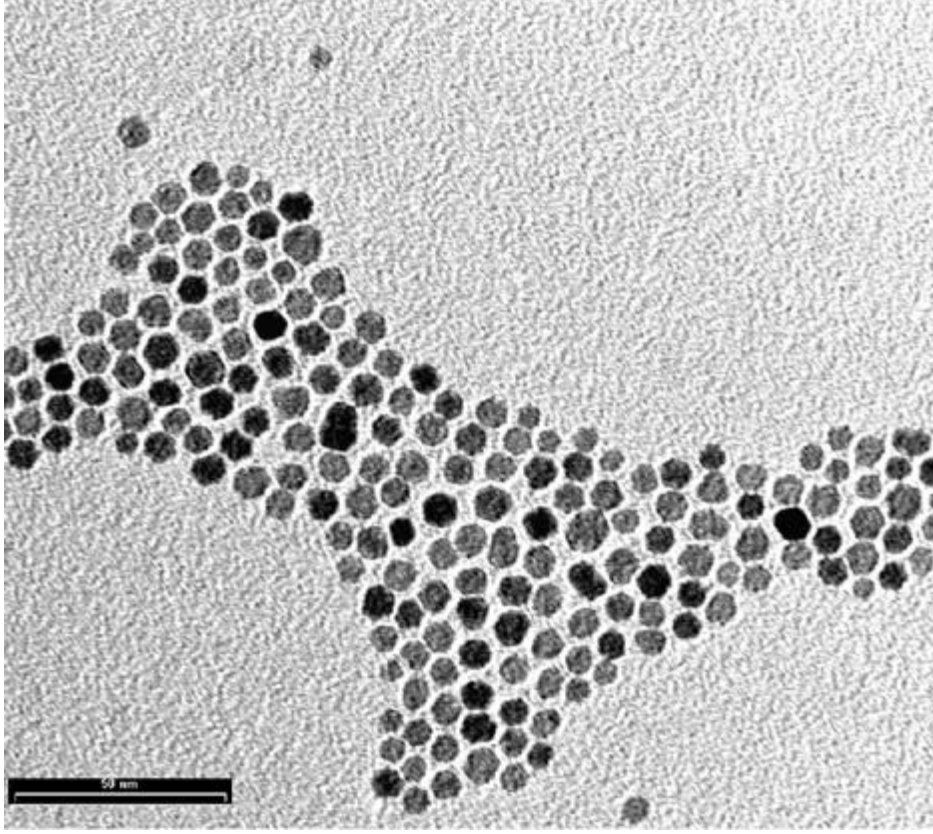
Sentezlenen örneklerin boyut ve şekil dağılımlarının belirlenmesi ve parçacıkların birbirleriyle etkileşme durumuna bağlı olarak topaklanma-kümelenme eğilimi gösterip göstermediklerinin anlaşılması için geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' te sırası ile Fe₃O₄, Au-Fe₃O₄ dimer ve Au-Fe₃O₄ coreshell nanoparçacıklara ait TEM görüntüleri ve boyut dağılımları verilmiştir.

Görüntülere bakıldığında genel olarak tüm örneklerde nanoparçacıkların aralarındaki magnetik etkileşmelerin etkisiyle herhangi bir topaklanma-kümelenme eğilimi göstermedikleri ve ayrı ayrı seçilebildikleri gözlenmektedir. Bu durum nanoparçacıkların etrafını saran ancak TEM görüntülerinde görünmeyen organik oleik asit ve oleyamin tabakasından ileri gelmektedir. Bunun dışında parçacıkların boyut ve şekillerine bakıldığında Fe₃O₄ nanoparçacıkların küresel şekilde olduğu (Şekil 4.2) ve Au-Fe₃O₄ nanoparçacıklarda istenen dimer (Şekil 4.3) ve coreshell (Şekil 4.4) yapının olduğu açıkça görülmektedir. Au-Fe₃O₄ nanoparçacıklara ait görüntülerde Au bileşeni Au' nun yüksek atom numarasından dolayı koyu renkte görünürken, Fe₃O₄ bileşeni daha açık renkte görünmektedir.

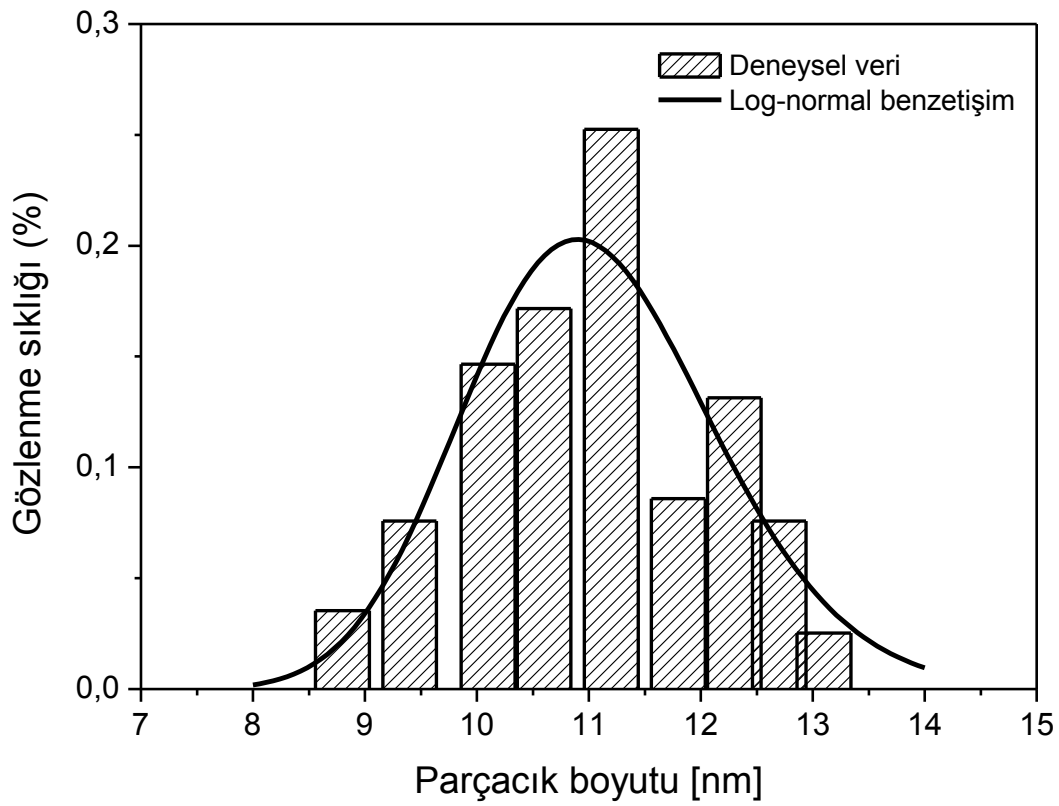
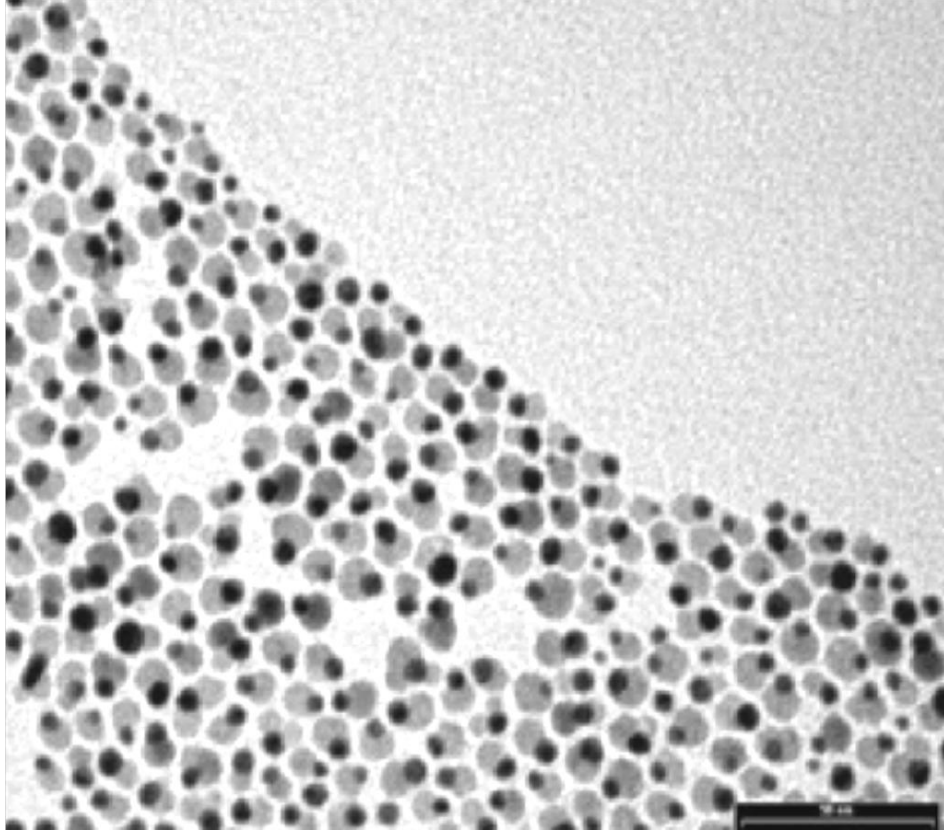
Nanoparçacık örneklerin boyut dağılımlarının tam olarak elde edilebilmesi için TEM görüntülerinde yaklaşık 200 adet parçacığın uçtanuca boyutları Image-J yazılımı ile ölçülerek istatistiksel analizi yapılmıştır. Şekil 4.2- Şekil 4.4' de ölçümler sonucu elde edilen ve boyut dağılımı ile birlikte bu dağılımın Eşitlik 4.2 ile verilen log-normal dağılım fonksiyonu ile benzetişim eğrileri verilmiştir.

$$P(D) = \frac{1}{\sigma_D D_0 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln\left(\frac{D}{D_0}\right)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.2)$$

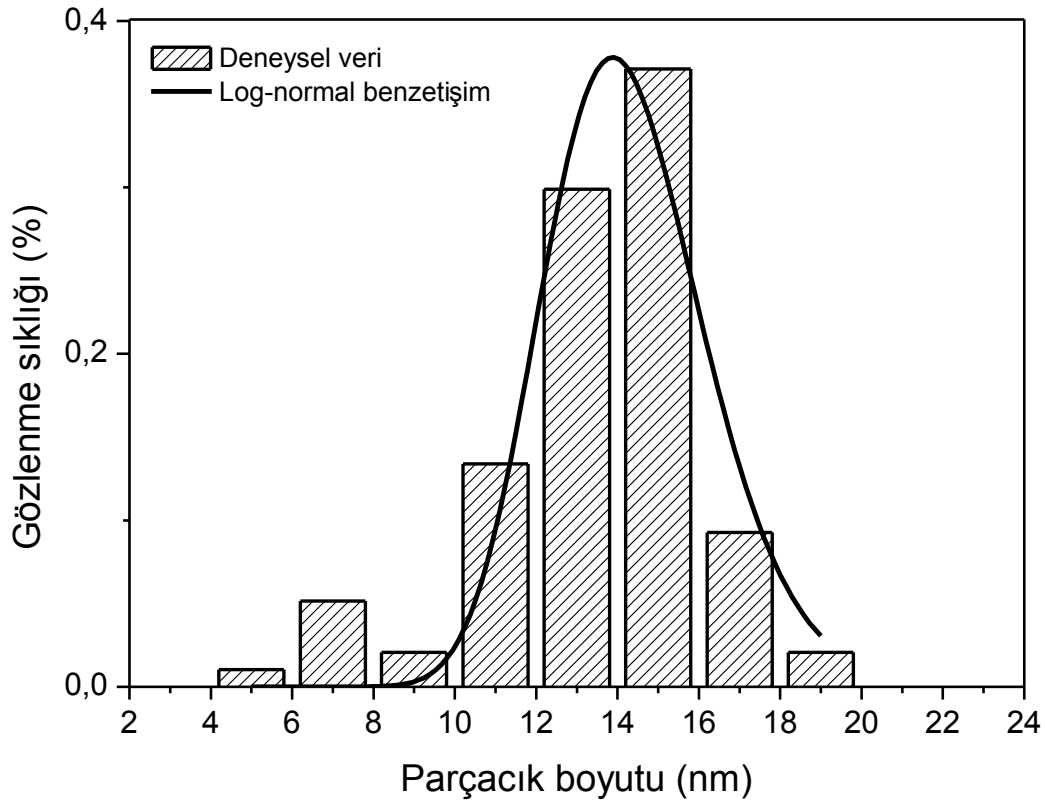
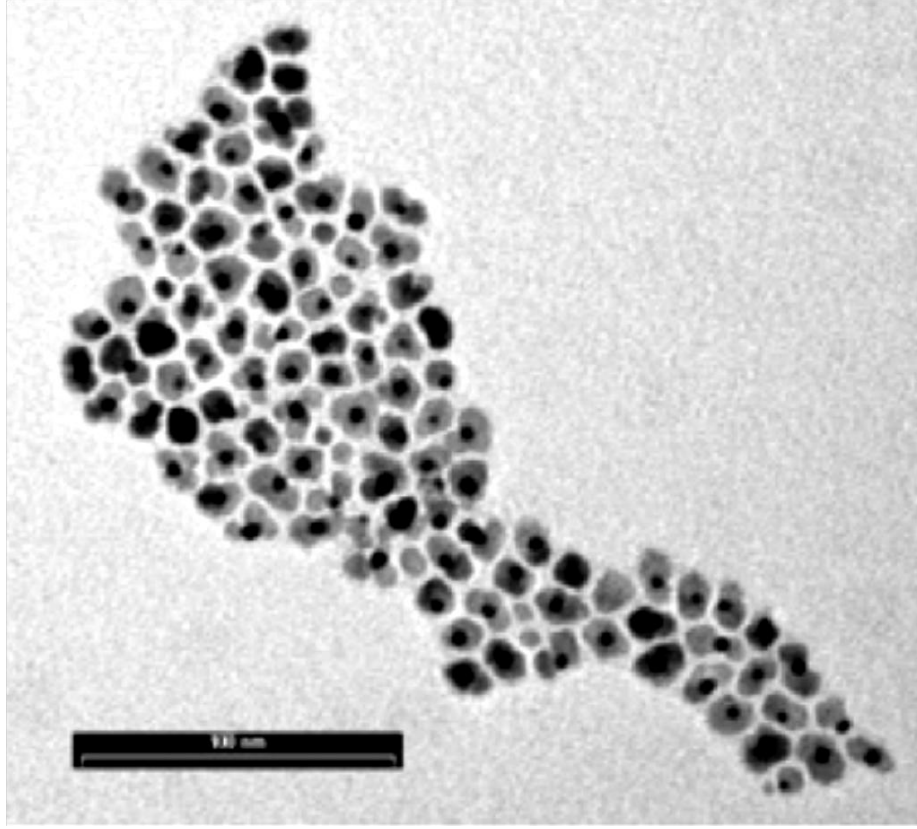
Eşitlik 4.2' de D parçacık boyutu, D₀ ortalama parçacık boyutu ve σ standart sapma değeridir. Yapılan benzetişim sonucu Fe₃O₄, Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell örnekler için elde edilen ortalama parçacık boyutu ve standart sapma değerleri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Verilen boyut değerleri Fe₃O₄ küresel nanoparçacıkların çapına karşılık gelirken, Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell nanoparçacıklar için elde edilen değerler parçacığın bir ucundan diğer ucuna ölçülen uzaklığa karşılık gelmektedir.



Şekil 4.2 Oleik asit ve oleylamin kaplı Fe₃O₄ nanoparçacıklara ait a) TEM görüntüsü (ölçek 50 nm) ve b) istatistiksel boyut dağılımı.



Şekil 4.3 Oleik asit ve oleylamin kaplı Au-Fe₃O₄ dimer nanoparçacıklarının a) TEM görüntüleri (ölçek 50 nm) ve b) istatistiksel boyut dağılımı.



Şekil 4.4 Oleik asit ve oleylamin kaplı Au-Fe₃O₄ coreshell nanoparçacıkların a) TEM görüntüleri (ölçek 100 nm) ve b) istatistiksel boyut dağılımı.

Çizelge 4.1 Nanoparçacık örneklerin TEM görüntülerinden elde edilen ortalama parçacık boyutu, standart sapma ve yarı eğri genişlikleri

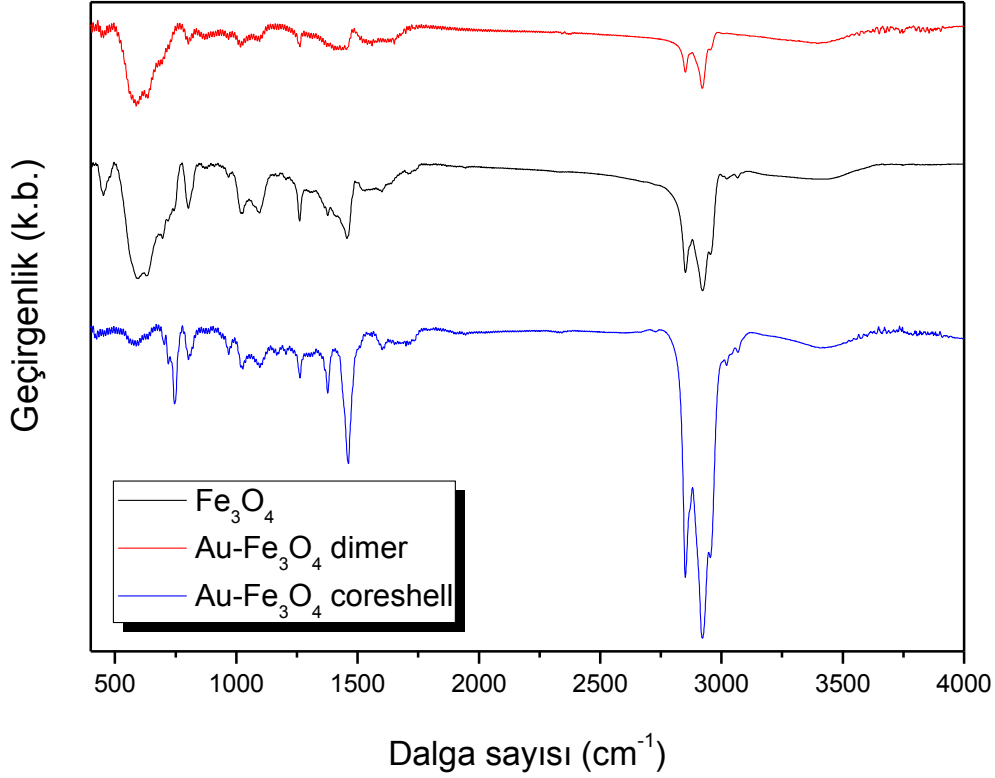
Örnek	Parçacık Boyutu D_0 (nm)	Standart Sapma σ (nm)	Yarı Eğri Genişliği ΔD (nm)
Fe_3O_4	7,56	0,05	0,96
Au- Fe_3O_4 dimer	11,01	0,10	2,54
Au- Fe_3O_4 coreshell	14,15	0,14	4,70

Çizelge 4.1’ de verilen değerlere ek olarak, TEM görüntüleri incelendiğinde dimer ve coreshell örnekte Au çekirdek büyüklüğünün $D=4-6$ nm arasında değiştiği görülmektedir. Buna göre Au- Fe_3O_4 dimer örneğin yaklaşık olarak Fe_3O_4 örneğine yakın boyutta Fe_3O_4 magnetik bileşen içerdiği söylenebilir. Diğer taraftan Au- Fe_3O_4 coreshell örnekte Fe_3O_4 magnetik bileşeni içi boş küresel kabuk şeklinde yer almaktadır.

Çizelge 4.1’ deki değerlere bakıldığında en küçük standart sapma ve yarı eğri genişliğiyle Fe_3O_4 örneğin diğer örnekler içinde en dar boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum Fe_3O_4 örneği için izlenen sentez tekniğinin Au- Fe_3O_4 örneklerinde izlenen teknikten biraz farklı olmasıyla ilişkilendirilebilir. Buna karşılık Au- Fe_3O_4 coreshell örneğin boyut ve şekil dağılımı en geniş olan örnek olduğu söylenebilir. Çizelge 4.1’ deki parçacık boyutlarının XRD desenlerinden hesaplanan nanokristal boyutlarıyla birbirine çok yakın olması ise sentezlenen parçacıkların tüm kısımlarının kristal formunda olduğunun bir göstergesidir.

4.3 Fourier Dönüşümü Kızılaltı (FTIR) Spektroskopisi Ölçümleri

Kızılaltı spektroskopisi nanoparçacıkların yüzey kimyası hakkında önemli bilgiler vermesinin yanı sıra spinel demir oksit yapılarda katyon varlığı ve yokluğuna bağlı olarak kristalde kısa mesafede oluşan düzensizliklerin algılanmasını sağlar. Başka bir deyişle spinel yapıdaki demir oksit kristalinde magnetit ve maghemit fazının ayırılmasına imkan tanır (Tartaj et al., 2003; Rocchiccioli-Deltcheff et al., 1987). Bu çalışmada organik oleik asit ve oleylamin moleküllerinin nanoparçacık yüzeyine bağlanma durumlarının incelenmesi ve parçacıklardaki magnetik demir oksit bileşeninde baskın demir oksit fazının anlaşılması için kızılaltı spektroskopisi ölçümleri alınmıştır.



Şekil 4.5 Fe_3O_4 , $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer ve coreshell toz örneklerine ait kızılaltı spektrumları.

Şekil 4.5' te orta kızılaltı bölgesinde elde edilen nanoparçacık toz örneklerine ait kızılaltı spektrumları görülmektedir. Spektrumlarda düşey eksendeki geçirgenlik skalaları her üç örneğe ait spektrumun aynı grafik üzerinde görünmesine imkan sağlayacak şekilde keyfi birimde değiştirilmiştir.

Spektrumlar yüksek dalga sayısı bölgesi ve düşük dalga sayısı bölgesi olmak üzere iki bölgede incelenebilir. Yüksek dalga sayısı bölgesinde tüm örneklerde 2851 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} 'de şiddetli ve bunların hemen yanında 2954 cm^{-1} 'de zayıf olarak gözlenen soğurma piklerinin oleik asit ve oleylamin molekülünde etil ve metil gruplarındaki karakteristik C-H esnemelerine ($\nu_a(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$ ve $\nu_a(\text{CH}_3)$) karşılık geldiği söylenebilir (Xu et al., 2009; Lattuada and Hatton, 2007). Spektrumlarda $3400\text{-}3490 \text{ cm}^{-1}$ aralığında oleylamindeki NH_2 grubunun ve yaklaşık 1750 cm^{-1} civarında oleik asitteki C=O grubunun esneme hareketlerine karşılık gelen herhangi bir pikin gözlenmemesi, örneklerde serbest halde oleik asit veya oleylamin bulunmadığını, başka bir deyişle tüm oleylamin ve oleik asitin istendiği şekilde nanoparçacığa tutunduğunu söylemek mümkündür (Vidal-Vidal et al., 2006). Buna ek

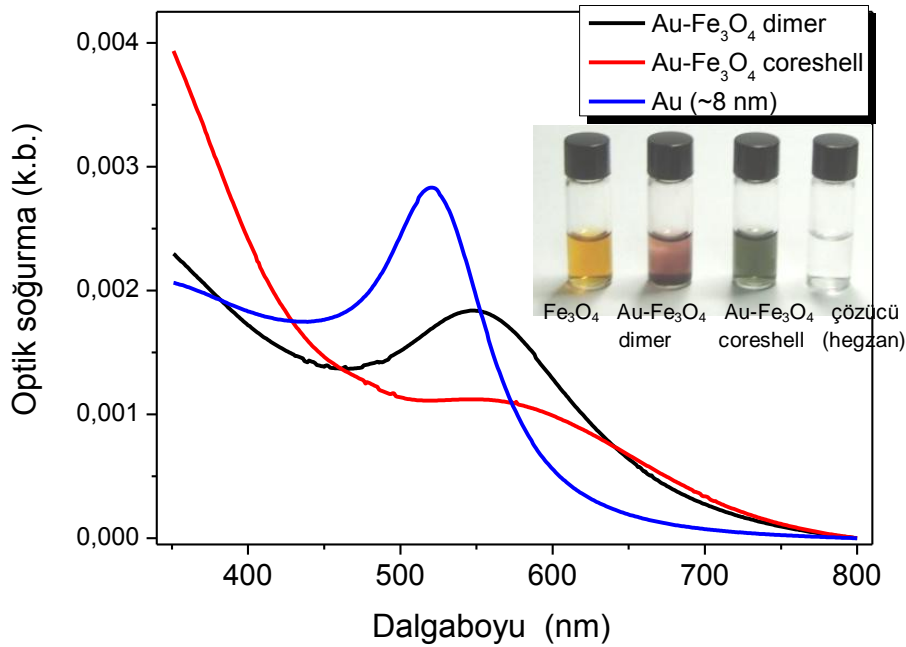
olarak yine tüm örnekler için 3400 cm^{-1} civarında gözlenen ve serbest O-H titreşimlerini karakterize eden geniş pik, toz örneklerin az da olsa nem içerdiğinin göstergesidir.

Diğer taraftan düşük dalga sayısı bölgesine bakıldığında nanoparçacık yüzeyine bağlanmış olan oleik asit ve oleylaminin 1462 cm^{-1} civarında gözlenen ve C-H bükülmelerine ($\nu_a(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$) karşılık gelen şiddetli bir pike sebep olduğu görülmektedir (Vidal-Vidal et al., 2006). Bunun dışında aynı bölgede 1600 cm^{-1} civarında parçacığa bağlı oleylaminden kaynaklanan N-H bükülme piki, $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ arasında C-N esnemesi ve $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ arasında N-H sallanma hareketine karşı gelen bantlar bulunmaktadır (Leff et al., 1996, Klokkenburg et al., 2007). Dikkat edilirse Au-Fe₃O₄ dimer örnek için başta 1462 cm^{-1} 'deki şiddetli C-H bükülme piki olmak üzere $1600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ arasındaki çoğu pikin çok zayıf olduğu görülmektedir. Bu durumun Au-Fe₃O₄ dimer nanoparçacıkların diğer nanoparçacıklara göre daha az miktarda oleik asit ve oleylaminle kaplı olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Daha önce belirtildiği gibi kızılaltı spektroskopisi demir oksit nanoparçacıkların yapısal özellikleri hakkında önemli bilgiler vererek magnetit ve maghemit fazının birbirinden ayırdedilmesini sağlar. Maghemitte olduğu gibi spinel yapıdaki kristallerde belirli kristal alt örgülerde düzenli boşlukların olması çoklu bantların gözlenmesine neden olur. Spinel demir oksit yapısında $750\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki soğurma bantları tetrahedral kısımlardaki Fe⁺³ iyonlarının oksijen bağlarındaki titreşime karşılık gelirken, $550\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki soğurma bantları oktahedral kısımlardaki Fe-O titreşimleri sonucu oluşur. Şekil 4.5' deki spektrumlara bakıldığında Fe₃O₄ ve Au-Fe₃O₄ dimer örneklerde 450 cm^{-1} 'de gözlenen pik ve $575\text{-}635\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar maghemitin karakteristik soğurma pikleridir (Morales et al., 1999). Dolayısıyla bu örneklerde demir oksit bileşeni $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formundaki maghemittir. Literatürde oleik asit kaplı maghemit nanoparçacıklar için yaklaşık 300 cm^{-1} 'de ve oleyl amin kaplı maghemit nanoparçacıklar için 296 cm^{-1} ve 254 cm^{-1} de gözlendiği belirtilen bantlar (Rocchiccioli-Deltcheff et al., 1987; Morales et al., 1999; Vidal-Vidal et al., 2006) bu çalışmada kullanılan FTIR spektrometresinin ölçüm sınırının ötesinde kaldığından gözlenememiştir. Diğer taraftan Au-Fe₃O₄ coreshell örneğe ait spektrumda 570 cm^{-1} civarında gözlenen tek soğurma piki magnetit fazının karakteristik pikidir. Buna göre Au-Fe₃O₄ coreshell örnekte baskın demir oksit fazının magnetit olduğu söylenebilir.

4.4 Optik Soğurma Spektroskopisi Ölçümleri

Nanoboyuttaki Au ve Ag gibi asal metaller veya bunların su veya organik sıvılar içinde düzgün olarak dağıtılmasıyla hazırlanan süspansiyonlar ilginç optik özellikler gösterirler. Bu çalışmada sentezlenen Au-Fe₃O₄ örneklerinin beklenen optik özelliklere sahip olup olmadığının anlaşılması için Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell nanoparçacıkların hegzan içindeki süspansiyonlarına ait optik soğurma spektrumları kaydedilmiştir. Örneklerde beklenen etkiye Fe₃O₄ bileşenin katkısının araştırılması için yaklaşık 8 nm boyutunda saf Au nanoparçacıkların hegzan süspansiyonları üzerinde de ölçüm alınmıştır. Şekil 4.6 'da görünür ve UV bölgede alınan optik soğurma spektrumları görülmektedir.



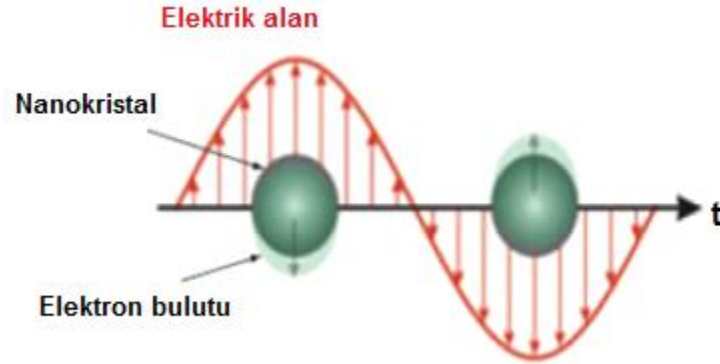
Şekil 4.6 Nanoparçacıkların hegzan süspansiyonlarının a) optik soğurma spektrumları b) beyaz ışık altındaki görünüşleri.

Şekil 4.6' ya bakıldığında saf Au nanoparçacıklar için yaklaşık 520 nm dalgaboyunda bir soğurma piki gözleendiği, Au-Fe₃O₄ dimer örnek için bu pikin yüksek dalgaboylarına kayarak sönüme uğradığı ve Au-Fe₃O₄ coreshell örnekte pikin yine kırmızıya kayarak kuvvetli şekilde sönüdüğü görülmektedir. Kaydedilen bu spektrumlar benzer yapıdaki nanoparçacıklar için literatürde daha önce yapılan gözlemlerle (Shevchenko et al., 2008; Zeng and Sun, 2008; Xu, 2008) uyum içindedir. Diğer taraftan Şekil 4.6' da nanoparçacık süspansiyonlarının görünür ışık

altında yığın malzemelerde rastlanmayan çok belirgin renklere sahip olduğu gözlenmektedir.

Bu olayın ve gözlenen optik soğurma spektrumlarının yorumlanabilmesi için Au gibi asal metal nanoparçacıkların gösterdiği ilginç optik özelliklerin ve çevresindeki maddesel ortam ile etkileşmelerinin kaynağının anlaşılması gerekir.

Nano boyutlardaki asal metallerin optik özellikleri yığın boyutlardaki metallerde olduğu gibi $\epsilon(\omega)$ dielektrik fonksiyonuna ek olarak, nanoparçacık büyüklüğüne ve şekline de sıkıca bağlıdır. Boyutu d olan bir metal nanoparçacık, λ dalgaboyu parçacık boyutundan çok daha büyük olan ($\lambda \gg d$) monokromatik bir elektromagnetik ışınımına maruz kaldığında, parçacığın tüm hacmi boyunca elektrik alanda herhangi bir modülasyon hissedilmez. Başka bir deyişle zaman içinde titreşen elektrik alan bileşenin büyüklüğü nanoparçacığın her noktasında aynıdır. Bu durumda metal nanoparçacığın tüm iletkenlik elektronları bu elektrik alanının etkisiyle bir bütün olarak aynı fazda titreşir (Şekil 4.7). Ancak bu kollektif hareket sırasında elektron bulutu nanokristal örgüde geride kalan pozitif iyonların oluşturduğu geri çağırıcı bir kuvvete maruz kaldığından nanoparçacıkta titreşen bir elektrik dipol indüklenir. Modern katıhal fiziği açısından bu olay yerelleşmiş plazmonların uyarılması olarak isimlendirilir (Maier, 2007).



Şekil 4.7 Parçacık boyutuna göre dalgaboyu çok büyük olan ($\lambda \gg d$) bir elektromagnetik ışınımına maruz kalan asal metal nanoparçacıkta indüklenen elektrik dipolün titreşimi.

Küresel, boyutu $d < 25$ nm olan bir metal nanoparçacık için, $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$, ışığın nanoparçacığın bulunduğu yerdeki elektrik alan bileşeninin zamanla değişimini göstermek üzere, indüklenen elektrikselsel dipol Eşitlik 4.3 ile verilir.

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} 4\pi d^3 \vec{E}(t) \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3' te ϵ metalin yığın boyutlardaki $\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ şeklinde yazılabilen kompleks dielektrik fonksiyonu, ϵ_m ise nanoparçacığın, içine konduğu ve herhangi bir optik soğurum olmadığı kabul edilen yalıtkan ortamın dielektrik sabitidir. Eşitlikte $\epsilon_m(\epsilon - \epsilon_m/\epsilon + 2\epsilon_m)4\pi d^3$ terimi nanoparçacığın elektrik alan içinde kutuplanabilirliğini belirler. İlgilenilen frekanslarda metalin reel dielektrik fonksiyonu $\epsilon_1(\omega)$ negatif değerler alırken, ϵ_m pozitif ($\epsilon_m > 1$) bir sayıdır. Buna göre Fröhlich koşulu olarak bilinen $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$ koşulu için nanoparçacığın kutuplanabilirliği maksimumdur ve metal nanoparçacık üzerine bu koşulu sağlayacak uygun bir ω frekansında ışık düşürüldüğünde plazmon rezonansı gözlenir. Rezonans anında özellikle nanoparçacık yüzeyine yakın yerlerde elektrik alan şiddeti ve buna bağlı olarak $\sigma_{soğ}$ soğurma etkin kesitinin aşırı artması söz konusudur. Bu yüzden bu olaya yüzey plazmon rezonansı da denir. Teoriye göre soğurma etkin kesiti Eşitlik 4.4 ile verilir,

$$\sigma_{soğ} = 9 \frac{\omega}{c} V \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4' te V nanoparçacığın hacmi, c ise ışık hızıdır. Eşitlik 4.4' e bakıldığında rezonans soğurma eğrisinin konumu ϵ_m tarafından belirlenen, Lorentziyen biçimde bir eğri olduğu anlaşılır. Buna göre ortamın dielektrik sabiti büyüdükçe rezonans eğrisi daha düşük frekanslarda gözlenir. Rezonans eğrisinin genişliği ise ϵ_2' ye bağlıdır. Parçacık boyutu $d < 25$ nm olan parçacıklar için yarı eğri genişliği (FWHM) parçacık boyutu d ile ters orantılıdır. $d > 25$ nm olan parçacıklar için ise hem eğri konumu hem de eğri genişliği parçacık boyutuna bağlılık gösterir.

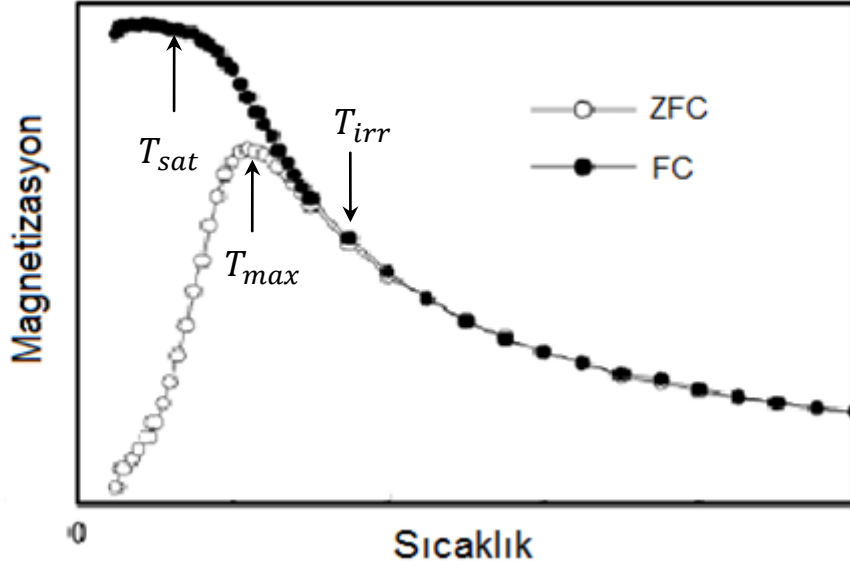
Bu bilgiler ışığında Şekil 4.6 'da saf Au nanoparçacıklar için 520 nm dalgaboyunda gözlenen soğurma pikinin, boyut aralığı 3-20 nm olan Au parçacıklarda karakteristik olarak gözlenen yüzey plazmon rezonanstan kaynaklandığı söylenebilir. Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell örneklerde bu rezonans pikinin, yüksek dalgaboylarına kayması ise yine yukarıda belirtildiği üzere, Au' nun çiftlenime girdiği Fe₃O₄ 'ün çoğu organik çözücüye ($n=1,3-1,5$) göre daha büyük bir reel kırma indisine ($n=2,3-3,1$) sahip olmasıyla açıklanabilir. Burada reel kırma indisi n ve sanal kırma indisi κ ile dielektrik sabiti ϵ arasında $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + i\kappa)^2$ şeklinde bir ilişki olduğu hatırlanmalıdır.

Şekil 4.6' daki Au-Fe₃O₄ örneklere ait spektrumlarında göze çarpan ve literatürdeki farklı çalışmalarda da gözlenen (Wang et al., 2005; Yu et al., 2005) bir diğer olay rezonans piklerinin sönerek genişlemesidir. Eşitlik 4.4' ün açıklamakta yetersiz kaldığı bu durum Au nanoparçacıkta yüzey plazmon rezonanstan sorumlu iletkenlik elektronlarının Fe₃O₄ bileşenine aktarılmasıyla açıklanabilir. Daha önce Au-Fe₃O₄ örneklerin sentezinin anlatıldığı Bölüm 3.1' de böyle bir yük transferinden bahsedilmiştir. Buna göre Au' nun iletkenlik bandındaki elektronlar statik ve dinamik geçişlerle Fe₃O₄ 'in yüzey durumlarına tünellenirler (Pinchuk and Kreibig, 2003; Pinchuk et al., 2004). Statik yük geçişinde elektronlar önce ara yüzdeki enerji bariyerinden yüzey durumlarına tünellenip yeterli yük birikmesini sağlayarak bir süre sonra daha fazla yük geçişini engellerler. Bu durumda Au 'da yüzey plazmon rezonansa katılan elektron sayısı azaldığından rezonans soğurma şiddetinde de azalma gözlenir. Dinamik yük geçişinde ise Au 'dan tünellenen elektronlar Fe₃O₄ 'ün yüzey durumlarında bu defa geçici bir süre kalıp geri Au iletim bandına tünellenirler. Bu geri tünellenen elektronlar altının yüzey plazmon rezonanstan sorumlu, kolektif olarak hareket eden elektronlarına gecikmeli olarak katıldığından bu elektronlarla faz dışı titreşirler ve yine rezonans şiddetinin azalmasına neden olurlar (Wei, 2008).

4.5 Magnetizasyon Ölçümleri

4.5.1 DC Magnetik Duygunluk Ölçümleri

Sentezlenen nanoparçacık örneklerin magnetik özelliklerinin belirlenmesi için SQUID magnetometri yöntemi kullanılarak toz örneklerde sıcaklığa ve magnetik alana karşı magnetizasyon ölçümleri alınmıştır. Sıcaklığa bağlı magnetizasyon ölçümleri alanlı soğutma-field cooling (FC) ve alansız soğutma- zero field cooling (ZFC) olmak üzere iki farklı durumda alınmıştır. Alansız soğutmada örnek herhangi bir magnetik alan yok iken 5 K 'e kadar soğutulduktan sonra H=50 Oe 'lik zayıf bir dc magnetik alan uygulanarak tekrar yavaşça ısıtılmaya başlanmış ve her sıcaklıktaki magnetizasyon değeri ölçülerek oda sıcaklığına kadar ulaşılmıştır. Alanlı soğutmada ise örnek bu defa magnetik alan kaldırılmadan ilk sıcaklığına kadar soğutulurken örnek magnetizasyonu ölçülmüştür. Deneysel sonuçların analizine geçmeden aralarında etkileşme olmayan, süperparamagnetik özellik gösteren tek domeynli nanoparçacık kümelerinde gözlenen tipik ZFC-FC eğrilerini incelemekte yarar vardır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 Etkileşme içinde olmayan tek domeynli süperparamagnetik parçacık kümeleri için gözlenen tipik ZFC-FC eğrileri.

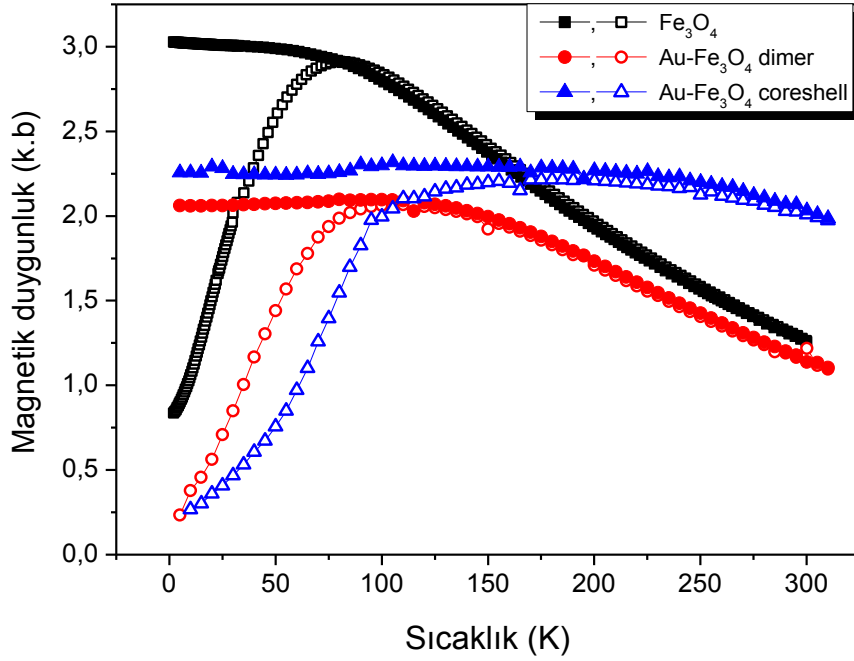
Şekil 4.8' de görülen eğriler örneğin toplam magnetizasyonunu oluşturan nanoparçacık spinlerinin davranışıyla açıklanabilir. Buna göre ZFC eğrisinde sıcaklık en düşük değerden başlayıp artırıldıkça rastgele yönelmiş ve hareketsiz olan parçacık spinleri ısı enerjisiyle hareket etme yeteneği kazanarak uygulanan zayıf alana paralel yönelmeye başlar. Artan sıcaklıkla giderek daha fazla sayıda parçacık spini alana paralel yönelerek örneğin magnetizasyonunu artırır. Ancak belirli bir sıcaklık değerinden sonra bu defa parçacık spinleri kazandıkları ısı enerjiden dolayı magnetik anizotropi enerji bariyerini aşarak yön değiştirmeye başlarlar ve böylece ölçülen örnek magnetizasyonu bir maksimum değerinden geçerek tekrar azalır. Buna göre ZFC eğrisinde örnek magnetizasyonunun maksimum olduğu T_{max} sıcaklığı örneğin ortalama bloklanma sıcaklığına karşılık gelir.

Neel modeline göre bloklanma sıcaklığının anizotropi enerji bariyeri dolayısıyla da parçacık boyutuyla orantılı olduğu düşünülürse, T_{max} 'dan sonra sıcaklığın daha da artırılmasıyla parçacık boyut dağılımı içerisinde giderek daha büyük boyutta parçacıklar spin terslenmesine uğrayarak örnek magnetizasyonunun azalmasına neden olur. FC işleminde ise magnetik alan kaldırılmadan örnek soğutulmaya başlandığında örnek magnetizasyonu belirli bir T_{irr} sıcaklığına kadar ZFC eğrisiyle aynı yolu izleyerek T_{irr} 'den daha düşük sıcaklıklarda artışına devam eder, yani terslenmez bir davranış gösterir. Buna göre FC eğrisinin ZFC eğrisinden ayrıldığı T_{irr}

sıcaklığının örnekteki en büyük boyutlu, enerji bariyeri en yüksek olan parçacıkların bloklanma sıcaklığına karşılık geldiği söylenebilir.

T_{irr} sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara inildikçe örnekteki daha küçük boyutlu parçacıklar da spinleri dış alana paralel olacak şekilde bloklanmaya başlar ve örnek magnetizasyonu ZFC eğrisinde gözlenen tepe değerinin de üzerine çıkarak artmaya devam eder. Sonunda T_{sat} gibi düşük bir sıcaklıkta en küçük boyutlu parçacık spinlerinin de bloklanmasıyla örnek içindeki tüm parçacık spinleri dış alana paralel yönelmiş olur ve örnek magnetizasyonu doyum değerine ulaşır. Buna göre deneysel olarak gözlenen ve örnek magnetizasyonunun doyum değerinde sabitlendiği T_{sat} sıcaklığı, dağılımdaki en küçük boyutlu, en düşük enerji bariyerine sahip parçacıkların bloklanma sıcaklığına karşılık gelir.

Deneysel olarak farklı süperparamagnetik nanoparçacık örnekler için gözlenen ZFC-FC eğrileri ana hatlarıyla Şekil 4.8' deki benzemekle birlikte parçacık kümesinin boyut dağılımına göre farklılıklar gösterebilir. Boyut dağılımı yeterince dar olan parçacık kümeleri için parçacıklar birbirine çok yakın bloklanma sıcaklıklarına sahip olacaklarından ZFC-FC eğrilerinde T_{irr} ve T_{sat} sıcaklıkları gözlenmeden yalnızca T_{max} sıcaklığı gözlenir. Bunun yanı sıra Şekil 4.8' deki eğriler birbirleriyle etkileşme içinde olmayan ideal parçacık kümeleri için geçerlidir. Gerçekte organik veya inorganik kaplamaları parçacıkları birbirinden yeterince uzakta tutacak seviyede olmayan nanoparçacıklar arasında genelde dipol-dipol etkileşmeleri söz konusudur. Bu durumda parçacıkların spin terslenmesi birbirinden bağımsız olarak gerçekleşmez ve magnetik anizotropi enerji bariyeri buna bağlı olarak da ortalama bloklanma sıcaklığı da yükselir (Fiorani et al., 1999; Dormann et al., 1998; Garcia-Otero et al., 2000). Ayrıca dipolar etkileşmelerin büyüklüğü arttıkça ZFC-FC eğrilerinde T_{max} sıcaklığının artmasının yanı sıra i) T_{irr} sıcaklığının giderek T_{max} sıcaklığına yaklaştığı, ii) T_{max} 'tan düşük sıcaklıklarda FC eğrisindeki artışın giderek azalarak nihayetinde kuvvetli şekilde etkileşen parçacıklar için eğrinin tamamen düzleştiği görülmektedir. Dormann ve arkadaşları (Dormann et al., 1997) deneysel olarak gözlenen bu davranışın dipolar etkileşme içinde olan nanoparçacıklarda enerji bariyeri dağılımının daralmasının bir sonucu olduğunu önermişlerdir. Şekil 4.9 'da Fe_3O_4 , $Au-Fe_3O_4$ dimer ve coreshell nanoparçacık toz örneklerine ait ZFC-FC eğrileri verilmiştir.

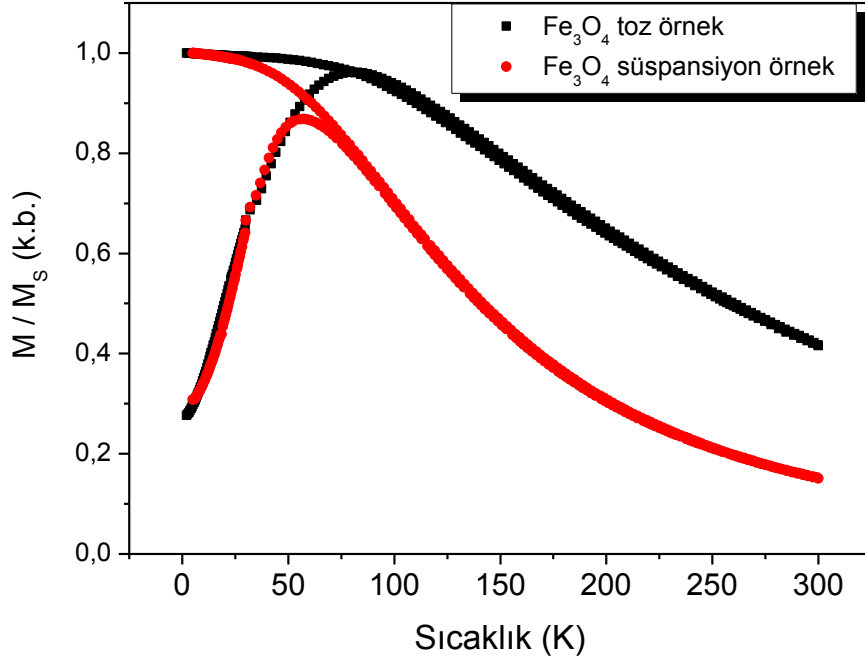


Şekil 4.9 Nanoparçacık toz örneklerde $H=50 \text{ Oe}$ ' de alınan ZFC (boş semboller) ve FC (dolu semboller) magnetizasyon ölçümleri.

Şekil 4.9' daki ZFC-FC eğrilerine bakıldığında yukarıda anlatıldığı üzere tüm nanoparçacık örneklerin gösterdikleri magneto-ısı terslenmezlik ile tipik süperparamagnetik davranış sergiledikleri söylenebilir. Buna göre tüm örneklerde ZFC eğrisinin maksimum olduğu sıcaklık değerinin bloklanma sıcaklığına karşılık geldiği kabul edilerek, Fe_3O_4 ve $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer örnekler için ortalama bloklanma sıcaklıkları sırasıyla $T_B=80 \text{ K}$ ve $T_B=100 \text{ K}$ olarak bulunmuştur. Ancak $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ coreshell örnek için ZFC eğrisinin tepe noktası belirlenemediğinden bu örneğin ortalama bloklanma sıcaklığı için kesin bir değer söylemek mümkün değildir. Bu durum TEM ölçümlerinden görüldüğü üzere $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ coreshell örneğin şekil ve boyut dağılımı bakımından diğer örneklerle göre daha az homojen olmasından kaynaklanmaktadır ve dağılımdaki farklı boyuttaki parçacıklar için süperparamagnetik durumdan bloklanmış duruma geçişin farklı sıcaklıklarda (150 - 200 K arasında) gerçekleşmesi ile açıklanabilir.

Şekil 4.9 'da göze çarpan bir başka nokta ise gözlenen FC eğrilerinde bloklanma sıcaklığından düşük sıcaklıklarda magnetizasyonun Fe_3O_4 örnek için çok az bir artış göstermesi, diğer örnekler içinse hiç artış göstermeden sabitlenmesidir. Bu gözlem toz halindeki nanoparçacıklar arasında, $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer ve coreshell örnekte Fe_3O_4

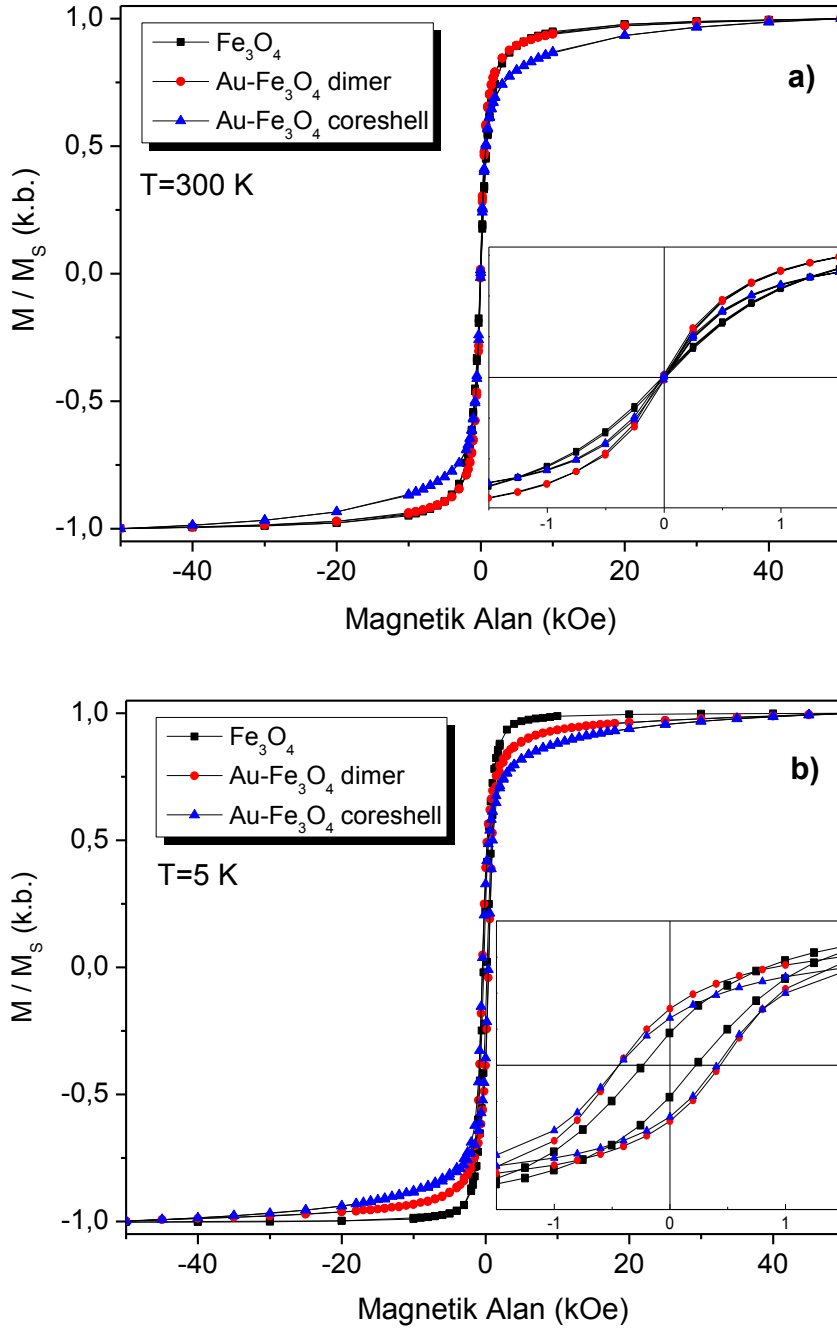
örneğe göre daha belirgin olmak üzere, dipolar etkileşmeler olduğunu göstermektedir. Bu durumun daha iyi anlaşılması için aynı nanoparçacıkların hegzan içindeki süspansiyonlarında da 5-300 K sıcaklık aralığında ZFC-FC ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.10' da Fe_3O_4 örnek üzerinde toz ve süspansiyon halinde elde edilen normalize edilmiş ZFC-FC eğrileri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.10 Toz ve süspansiyon halindeki Fe_3O_4 örnek üzerinde alınan sıcaklığa bağlı magnetizasyon ölçümleri. Magnetizasyon değerleri normalize edilerek verilmiştir.

Şekil 4.10' a göre aynı Fe_3O_4 nanoparçacıkların hegzan içindeki süspansiyonunda toz örneğe kıyasla T_B bloklanma sıcaklığının yaklaşık $T_B=55$ K daha düşük olduğu, ayrıca FC eğrisinde örnek magnetizasyonunun bloklanma sıcaklığının altında yaklaşık sabit kalmak yerine azalan sıcaklıkla giderek arttığı görülmektedir. Bu gözlem toz halindeki nanoparçacıklar arasında belirgin dipolar etkileşmelerin olduğunu doğrular niteliktedir. Buna göre dipolar etkileşmelerin büyüklüğü parçacıklar arası uzaklığa bağlı olduğundan, toz örneklerde belirgin seviyede olan etkileşmeler, yeterince seyreltik süspansiyonlarda parçacıklar arası uzaklığın artmasıyla önemini yitirmektedir (Bae et al., 2007). Literatürde bu durumu doğrulayan benzer birçok gözlem yapılmıştır (Vargas et al., 2005, Chakraverty, et al., 2005).

Şekil 4.11’ de Fe_3O_4 , $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer ve coreshell nanoparçacık toz örneklerde $T=5\text{K}$ ve $T=300\text{K}$ ’de $H=\pm 5\text{ T}$ magnetik alan aralığında alınan magnetizasyon ölçüm sonuçları görülmektedir. $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparçacıklar için magnetik Fe_3O_4 bileşeninin örnek içindeki kütlece yüzdesi bilinmediğinden, ölçülen magnetizasyon değerleri gözlenen M_s doyum magnetizasyonuna normalize edilerek verilmiştir.



Şekil 4.11 Nanoparçacık toz örneklerde a) oda sıcaklığında b) $T=5\text{K}$ ’de alınan alana bağlı magnetizasyon ölçümleri. Aynı grafik içinde eğriler herhangi bir histeresiz davranışı olup olmadığını vurgulamak için ölçek genişletilerek çizilmiştir.

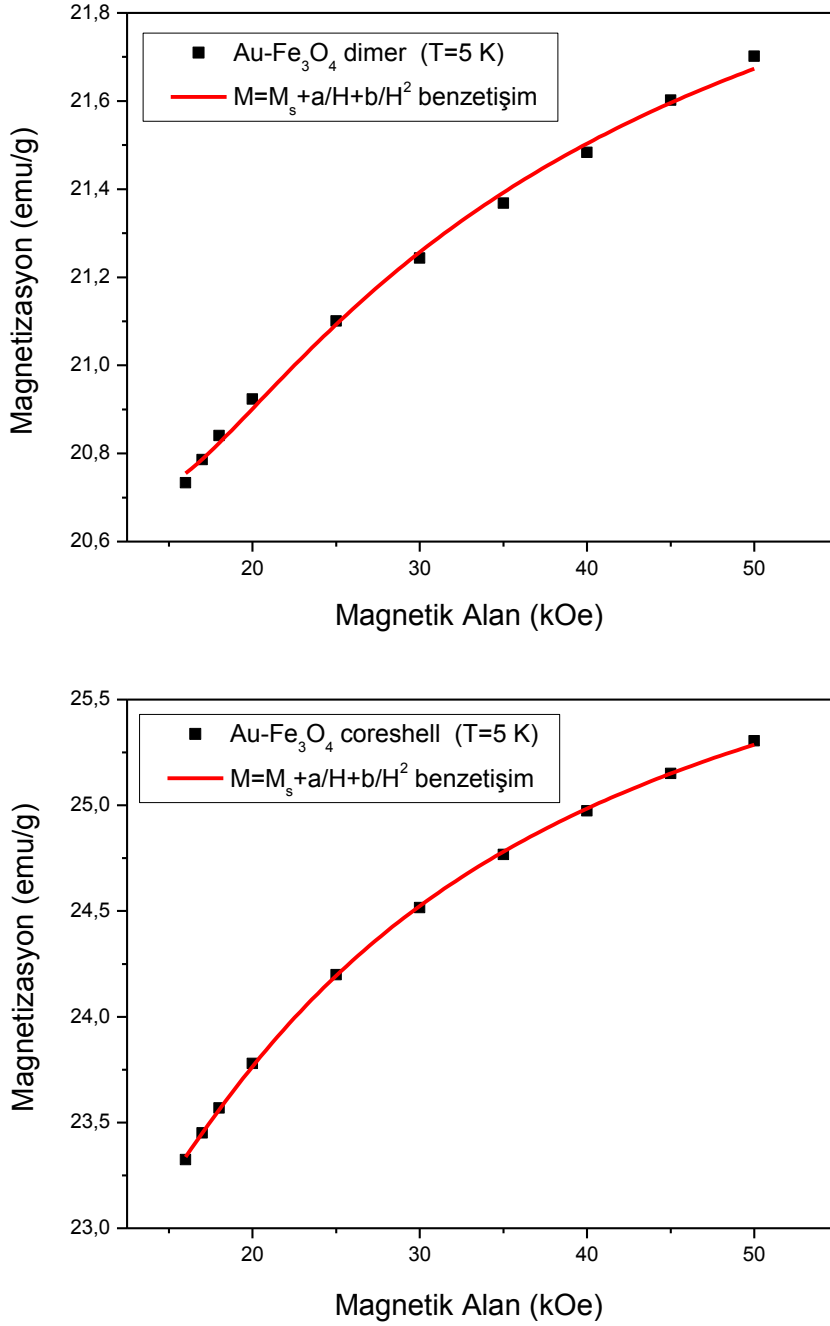
Şekil 4.11' deki eğrilere bakıldığında oda sıcaklığında tüm örnekler sıcaklığa bağlı magnetizasyon ölçümlerini doğrulayacak şekilde, sıfır koersivite ile süperparamagnetik özellik gösterirken, T=5 K'de Fe₃O₄, Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell örneklerin sırasıyla H_C= 460 Oe, 880 Oe ve 840 Oe 'lik koersif alan değerleriyle histerisiz davranışı gösterdiği gözlenmektedir. Dikkat edilirse Fe₃O₄ örneğe ait histerisiz eğrisi yaklaşık 2 T alan şiddetinde tamamen doyuma ulaşırken Au-Fe₃O₄ örneklere ait eğriler en yüksek ölçüm alan şiddeti olan 5 T 'da bile tam olarak doyuma ulaşmamaktadır. Literatürde Au-Fe₃O₄ nanoparçacıklar üzerine yapılan çalışmalarda benzer deneysel bulgulara yer verilmiştir (Shi et al., 2006; Wang et al., 2005). Fe₃O₄ ve Au-Fe₃O₄ örneklerin doyuma ulaştığı magnetik alan değerlerindeki bu belirgin farklılık Au-Fe₃O₄ örneklerde toplam magnetik anizotropiye gelen ve Au/Fe₃O₄ ara yüzeyindeki spinlerden kaynaklanan yüzey anizotropisi katkısı ile açıklanabilir. Au/Fe₃O₄ ara yüzeyindeki spinler nanoparçacığın dış yüzeyindeki spinlere benzer şekilde, iç kısımdaki spinlere göre daha az değiş-tokuş etkileşmesi altındadırlar. Bu nedenle spinler ara yüzeyin şekline bağlı olarak magnetostatik enerjiyi minimum yapacak şekilde bükülürler ve dış alana paralel yönelmek için çok daha büyük alan şiddetlerine ihtiyaç duyarlar. Bu yüzey etkisi doğal olarak ara yüzey alanının çok daha geniş olduğu coreshell yapıda daha büyüktür. Nitekim bu durum oda sıcaklığındaki magnetizasyon eğrilerinde fark edilmektedir. Oda sıcaklığında ısı enerjisinin etkisiyle Au-Fe₃O₄ dimer ve Fe₃O₄ nanoparçacıklar yaklaşık aynı alan değerinde doyuma ulaşırken, Au-Fe₃O₄ coreshell yine çok daha yüksek alanlarda doyuma ulaşmaktadır.

Au-Fe₃O₄ örnekler için T=5 K' de M_s doyum magnetizasyonu, histerisiz eğrilerinde yüksek alan değerlerinde alınan magnetizasyon değerlerinin Eşitlik 4.5' de verilen ampirik ifadesiyle (Cullity, 2009) benzetişiminden hesaplanmıştır.

$$M(H) = M_s + a/H + b/H^2 \quad (4.5)$$

Şekil 4.12' de Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell örnekler için yüksek alan değerlerinde alınan deneysel verilerin Eşitlik 4.5 ile benzetişim eğrileri görülmektedir. Hesaplanan doyum magnetizasyonu değerlerine göre 5T' da Au-Fe₃O₄ dimer örneğin doyum magnetizasyonunun %96' sına, Au-Fe₃O₄ coreshell örneğin ise doyum magnetizasyonunun %94 'üne ulaştığı bulunmuştur. Şekil 4.12 'ye bakıldığında aynı

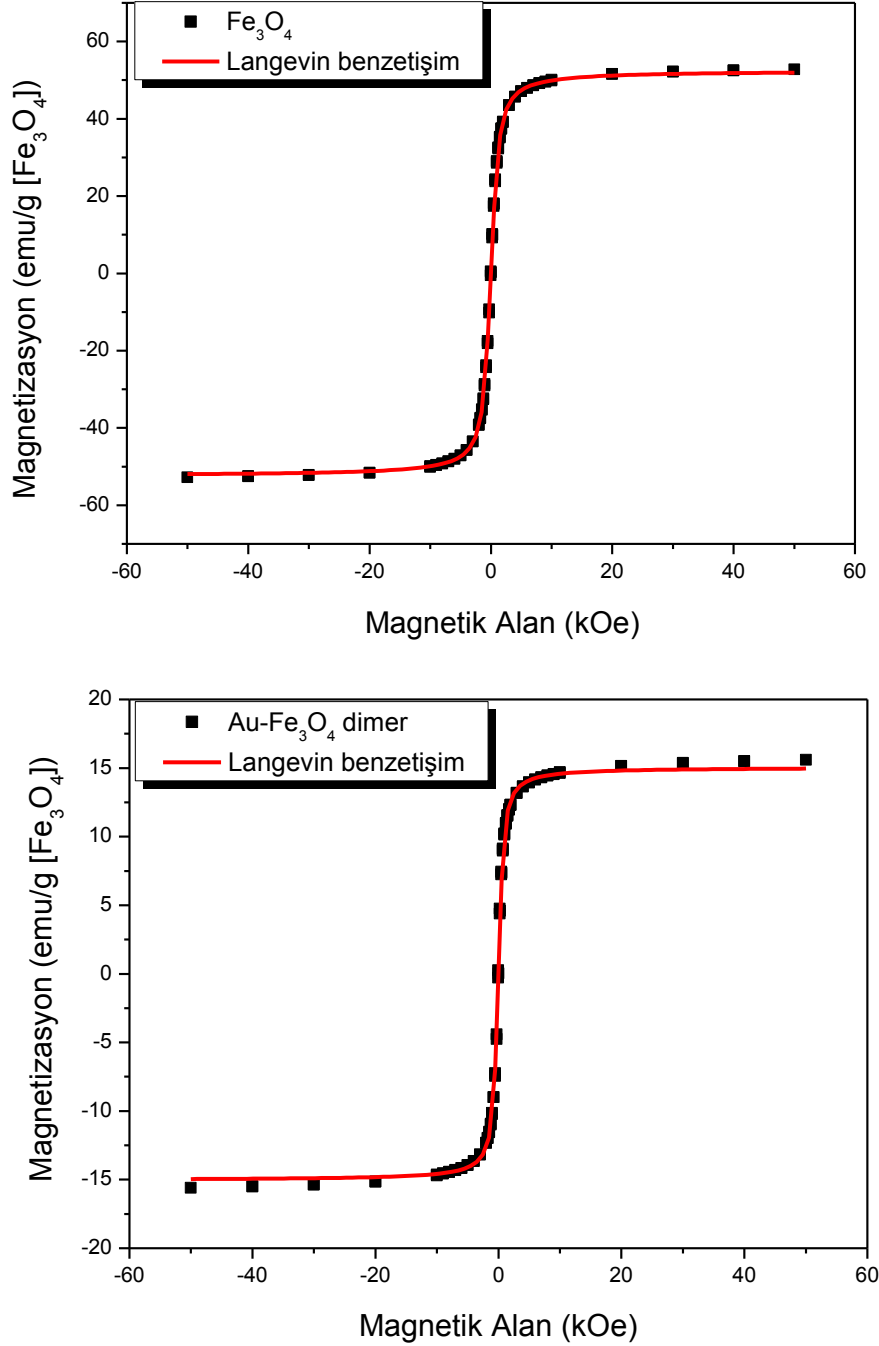
magnetik alan değerleri için Au-Fe₃O₄ dimer örnekte coreshell örneğe göre magnetizasyonun daha düşük değerler aldığı görölmektedir.



Şekil 4.12 Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell örnek için yüksek magnetik alanlarda ölçülen magnetizasyon değerlerinin Eşitlik 4.5 ampirik ifadesiyle benzetişim eğrileri.

Bu durum FTIR ölçümleri sonucunda belirlenen Au-Fe₃O₄ dimer parçacıklardaki baskın demir oksit fazının γ -Fe₂O₃ maghemit, Au-Fe₃O₄ coreshell parçacıklarda ise Fe₃O₄ magnetit olmasıyla ilişkilendirilebilir. Demir oksit kristalinin γ -Fe₂O₃ maghemit

fazı Fe_3O_4 magnetit fazı gibi kübik ters spinel yapıda olmakla beraber, maghemit fazında oktahedral kısımlardaki Fe^{+2} katyonları yerine boşluklar vardır ve bundan dolayı birim hacimdeki moment değeri yani magnetizasyon daha düşüktür.



Şekil 4.13 Fe_3O_4 ve $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer örneklerde oda sıcaklığında ölçülen alana bağlı magnetizasyon değerlerinin Langevin fonksiyonuyla benzetişim eğrileri.

Şekil 4.13' te verilen oda sıcaklığındaki alana bağlı magnetizasyon eğrilerinden faydalanılarak nanoparçacıklardaki magnetik Fe_3O_4 bileşeninin boyutları bulunabilir.

Bunun için Şekil 4.11 'de verilen deneysel eğrilerin daha önce Eşitlik 2.7' de verilen Langevin fonksiyonu ile benzetişimi yapılmıştır.

Şekil 4.13 'te verilen benzetişim eğrilerinden μ parçacık toplam momenti bulunmuş, $\mu = M_s V$ olduğundan buradan parçacık hacmi V 'ye geçilip magnetik parçacığın küresel şekilde olduğu kabulü yapılarak D parçacık çapı hesap edilmiştir. Buna göre Fe_3O_4 parçacıklar ve $Au-Fe_3O_4$ dimer parçacıklardaki magnetik Fe_3O_4 bileşenler için D parçacık çapı sırasıyla 6,8 nm ve 11,8 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değerler XRD ve TEM yöntemleriyle bulunan değerlerle uyum içindedir. $Au-Fe_3O_4$ coreshell parçacıklar için ise Fe_3O_4 magnetik bileşenin içi boş küresel kabuk şeklinde olması nedeniyle böyle bir hesaplama yapılmamıştır.

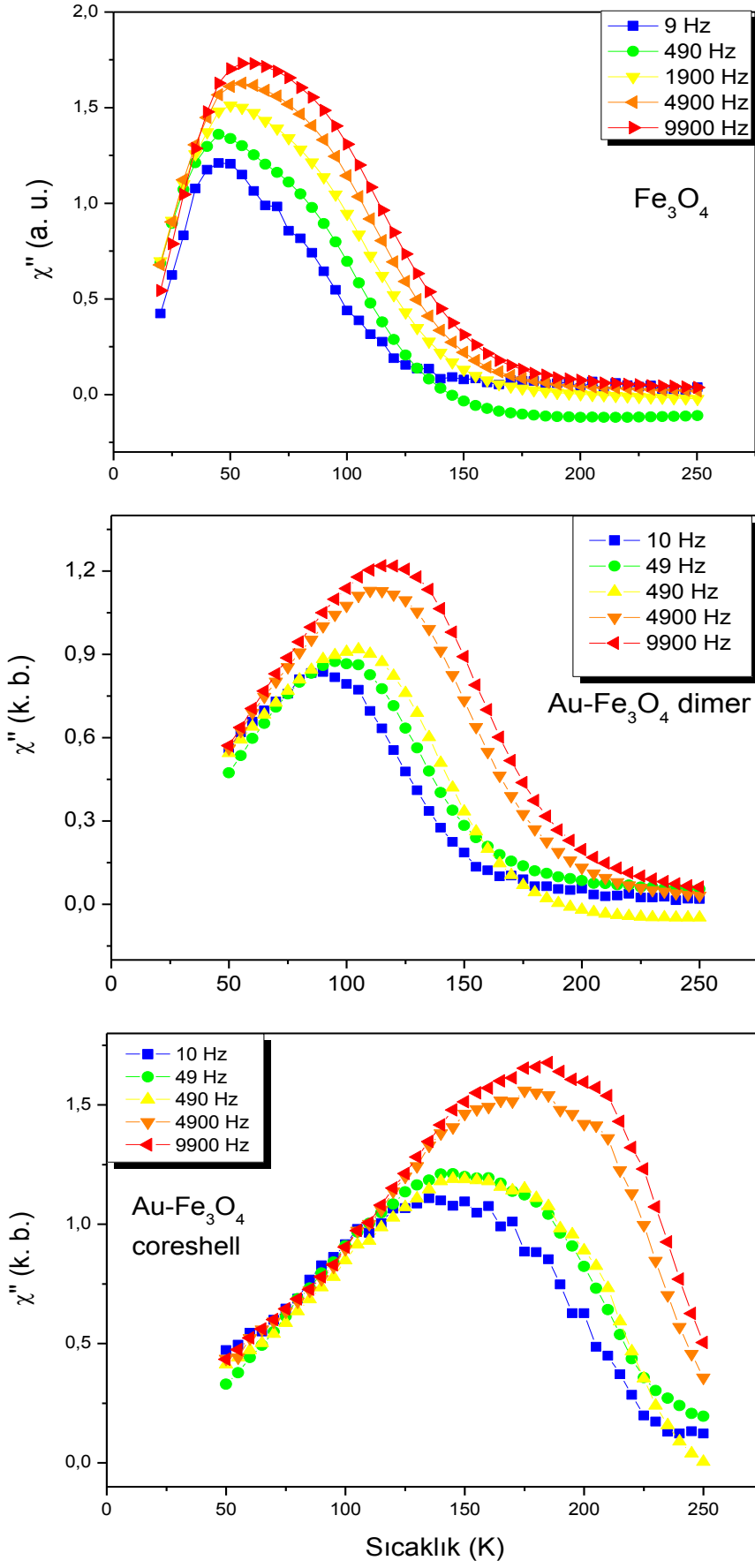
Çizelge 4.2' de sıcaklığa ve magnetik alana bağlı dc magnetik duygunluk ölçümlerinden Fe_3O_4 , $Au-Fe_3O_4$ dimer ve coreshell örneğe ilişkin elde edilen tüm magnetik parametreler bir arada verilmektedir. M_r / M_s oranının hesaplanmasında kullanılan M_s doyum magnetizasyonu ve D parçacık boyutu yukarıda anlatılan ve magnetizasyon eğrilerinin teoriyle benzetişimi sonucu bulunan değerlerdir.

Çizelge 4.2 DC magnetik duygunluk ölçümlerinden elde edilen parametreler.

Toz örnek	Bloklanma sıcaklığı T_B (K)	T=5K sıcaklıktaki Koersivite H_c (kOe)	T=5K sıcaklıktaki M_r / M_s	Parçacık boyutu D (nm)
Fe_3O_4	80	0.46	0.23	6.8
$Au-Fe_3O_4$ dimer	100	0.88	0.37	11.8
$Au-Fe_3O_4$ coreshell	150-200	0.84	0.31	-

4.5.2 AC Magnetik Duygunluk Ölçümleri

Nanoparçacık örneklerde magnetizasyonun dinamik davranışının anlaşılması için toz örnekler üzerinde AC magnetik duygunluk ölçümleri alınmıştır. Ölçümler, 50-250 K sıcaklık aralığında dc alan şiddeti sıfırda tutulmak üzere, şiddeti 10 Oe olan ac magnetik alan frekansı $10-10^4$ Hz arasında değiştirilerek magnetik duygunluğun reel χ' ve sanal χ'' kısımlarının kaydedilmesi suretiyle alınmıştır. Şekil 4.14' te toz örneklerde 50 - 250 K sıcaklık aralığında alınan χ'' ölçüm sonuçları görülmektedir.

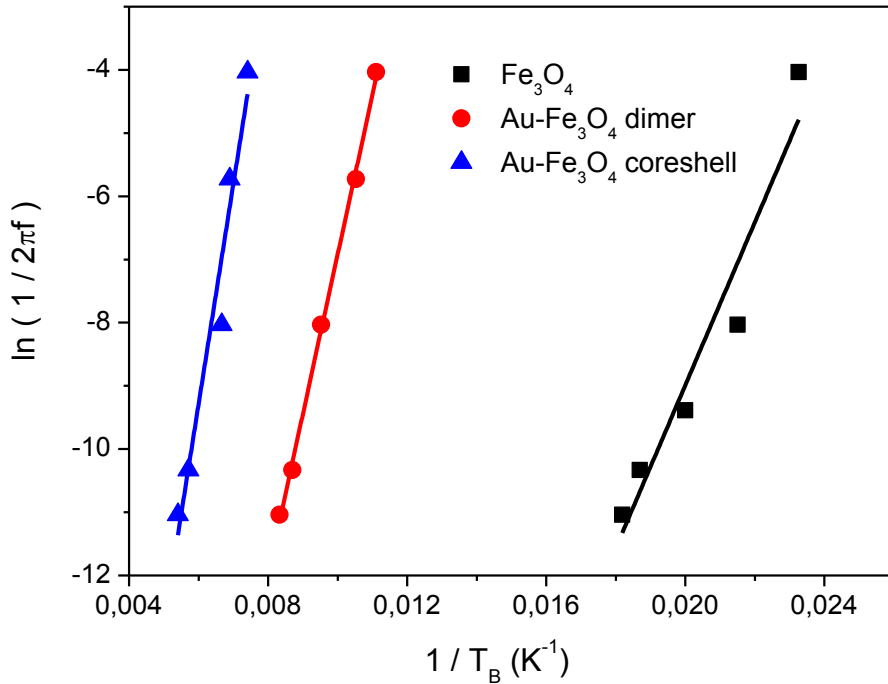


Şekil 4.14 Örneklerde ac magnetik duygunluğun sanal kısmının frekansla değişimi.

Sıcaklığa bağlı dc magnetizasyon ölçümlerinde ZFC eğrilerinde olduğu gibi Şekil 4.14 'teki eğrilerde de belirli bir frekans için ac duygunluğun sanal kısmı χ'' 'nın maksimum olduğu nokta T_B bloklanma sıcaklığına karşılık gelmektedir. Ac alan frekansı f arttıkça, gözlenen bloklanma sıcaklıkları daha yüksek sıcaklık değerlerine doğru kaymaktadır. Bunun nedeni, $\omega_{ac} = 2\pi f$ ölçüm frekansı, τ ise parçacık spin terslenmesini karakterize eden relaksasyon süresi olmak üzere, χ'' -T eğrisinde bir maksimum gözlenmesi için gerekli $\omega_{ac}\tau \approx 1$ koşulunun artan frekanslar için giderek daha yüksek sıcaklık değerlerinde sağlanmasıdır. Buna göre Şekil 4.14' teki eğrilerde maksimum noktalarına karşı gelen T_B bloklanma sıcaklıklarının, $t=1/2\pi f$ şeklinde tanımlanan ölçüm sürelerine göre kaymasına bakılarak, Eşitlik 4.6 yardımıyla nanoparçacık kümelerine ait τ_0 karakteristik durulma zamanı ve E_a magnetik anizotropi enerji bariyeri bulunabilir.

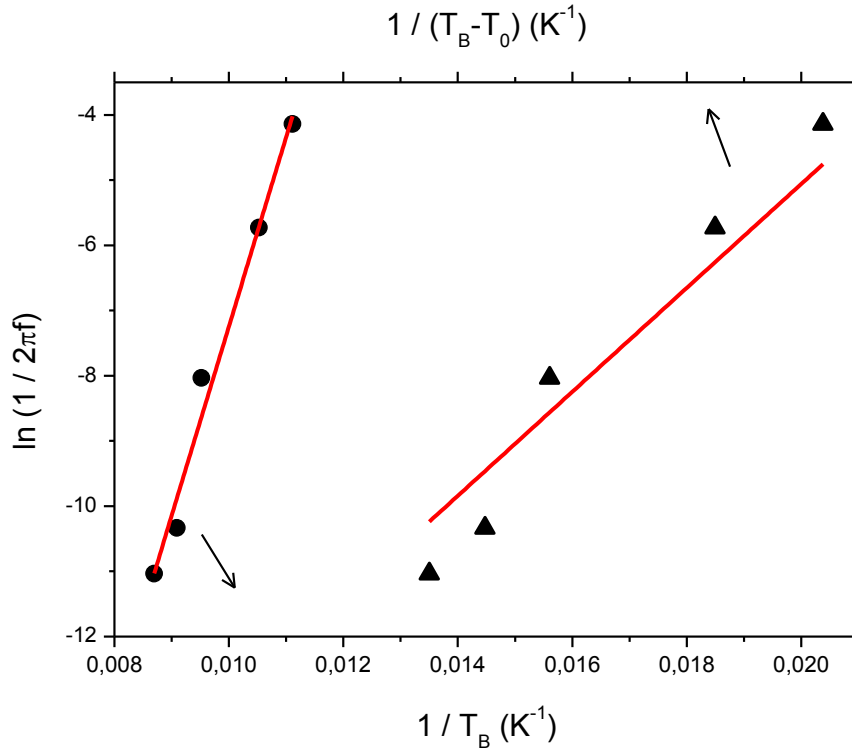
$$\ln t = \ln(1/2\pi f) = \ln \tau_0 + E_a/k_B T_B \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6' ya göre çizilecek $1/T_B - \ln(1/2\pi f)$ doğrusunun düşey eksenini kestiği nokta $\ln \tau_0$ 'ı, doğruların eğimi ise E_a / k_B oranını verir. Şekil 4.15' te tüm nanoparçacık toz örnekler için $1/T_B - \ln(1/2\pi f)$ doğruları tek bir grafik üzerinde verilmiştir.



Şekil 4.15 Nanoparçacık toz örnekler için Neel-Arrhenius modeline göre çizdirilen $1/T_B - \ln(1/2\pi f)$ grafikleri ve doğrusal fonksiyonla benzetişim.

Şekil 4.15' teki incelemeye göre Fe_3O_4 örnek için τ_0 süresi, etkileşme içinde olmayan ve saf süperparamagnetik davranış gösteren parçacık kümeleri için bulunan tipik 10^{-9} - 10^{-11} s değerleri arasında yer alırken, Au- Fe_3O_4 örnekler için çok daha düşük ve fiziksel olmayan değerler almaktadır. Bu durum daha önce dc magnetizasyon ölçümlerinde ZFC-FC eğrilerinden de anlaşıldığı üzere Au- Fe_3O_4 parçacıklar için magnetizasyon terslenme mekanizmasında parçacıklar arası dipolar etkileşmelerin belirgin rolü olduğunun göstergesidir. Parçacıklar arası şiddetli etkileşmelerin olduğu durumlarda τ ' nun sıcaklığa bağıllığı Neel-Arrhenius eşitliği yerine, daha önce Eşitlik 2.11' de verilen $\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B(T - T_0))$ şeklindeki Vogel-Fulcher ifadesine uyar. Burada τ durulma zamanı ifadesine dahil edilen T_0 ek parametresi parçacıklar arasındaki dipolar etkileşmelerin büyüklüğünün bir ölçüsüdür (Ma, et al., 2007; Lopez et al., 2008). Neel-Arrhenius modelinde olduğu gibi Vogel-Fulcher modeli için de $t = 1/2\pi f$ ölçüm süresine karşı T_B bloklanma sıcaklığının değişimi incelenerek, uygun teorik üstel fonksiyonlarla benzetişimleri yapılırsa τ_0 ve E_a ' nın yanı sıra T_0 ' da kolaylıkla bulunabilir. Şekil 4.16' da böyle bir hesaplama için Au- Fe_3O_4 dimer örnek için Neel-Arrhenius ve Vogel-Fulcher modellerinin uygulandığı karşılaştırmalı bir grafik gösterilmiştir. Çizelge 4.3 'te ise her üç örnek için deneysel verinin bu modellere benzetişimiyle elde edilen parametreler bir arada verilmektedir.



Şekil 4.16 Au- Fe_3O_4 dimer örnek için ölçüm süresine göre bloklanma sıcaklığındaki değişimin Neel-Arrhenius (●) ve Vogel-Fulcher (Δ) modeline göre benzetişimi.

Çizelge 4.3 Nanoparçacık toz örneklerde ac duygunluk ölçümlerinden elde edilen verilerin teorik benzetişimiyle hesaplanan parametreler.

Toz örnek	τ_0 (s) Neel	E_a/k_B (K) Neel	τ_0 (s) Vogel- Fulcher	E_a/k_B (K) Vogel- Fulcher	T_0 (K)
Fe ₃ O ₄	9.54 x10 ⁻¹⁰	573	9.80 x10 ⁻¹⁰	572	0.01
Au-Fe ₃ O ₄ dimer	1.78 x10 ⁻¹⁶	2902	1.37 x10 ⁻⁹	797	40.93
Au-Fe ₃ O ₄ coreshell	5.86 x10 ⁻¹⁴	3565	8.90 x10 ⁻⁹	1173	53.50

Çizelge 4.3' teki parametrelere bakıldığında beklendiği üzere Vogel-Fulcher modelinin uygulanmasıyla parçacıklar arası etkileşmenin kuvvetli olduğu Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell örnekler için uygun aralıkta τ_0 süreleri ve çok daha düşük enerji bariyer değerleri bulunduğu görülmektedir. Diğer taraftan model, dipolar etkileşmelerin gözlenmediği Fe₃O₄ örnek için verdiği sıfıra çok yakın T_0 değeri, ve neredeyse aynı τ_0 ve E_a değeriyle Neel-Arrhenius modeline yaklaşmaktadır.

Bunun dışında yapılan analizde $E_a=KV$ ifadesi dolayısıyla parçacıklar için K anizotropi enerji yoğunluğu da bulunabilir. Fe₃O₄ ve Au-Fe₃O₄ dimer parçacıklarda Fe₃O₄ bileşeninin küresel, Au-Fe₃O₄ coreshell örnekte ise Fe₃O₄ bileşeninin küresel kabuk şeklinde olduğu varsayımı yapılarak tüm örnekler için TEM ölçümlerinden bulunan boyut değerleriyle yaklaşık bir V parçacık hacmi buradan da K değerleri hesaplanmıştır. Buna göre Fe₃O₄, Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell örnekler için K anizotropi enerji yoğunlukları sırasıyla 3,7x10⁴ J/m³, 5,6x10⁴ J/m³ ve 6,2x10⁴ J/m³ olarak bulunmuştur. Buna göre dc magnetik duygunluk ölçümlerinde histeresiz eğrilerini doğrulayacak şekilde Au-Fe₃O₄ örneklerde magnetik anizotropinin Fe₃O₄ örneğe göre daha büyük olduğu ve Au-Fe₃O₄ örneklerde anizotropinin Au/Fe₃O₄ ara yüzündeki düzensiz spin sayısına bağlı olarak arttığını söylemek mümkündür. Literatürde benzer deneysel bulgulara yer verilmektedir (Depalo et al., 2011, Buansanti et al., 2010).

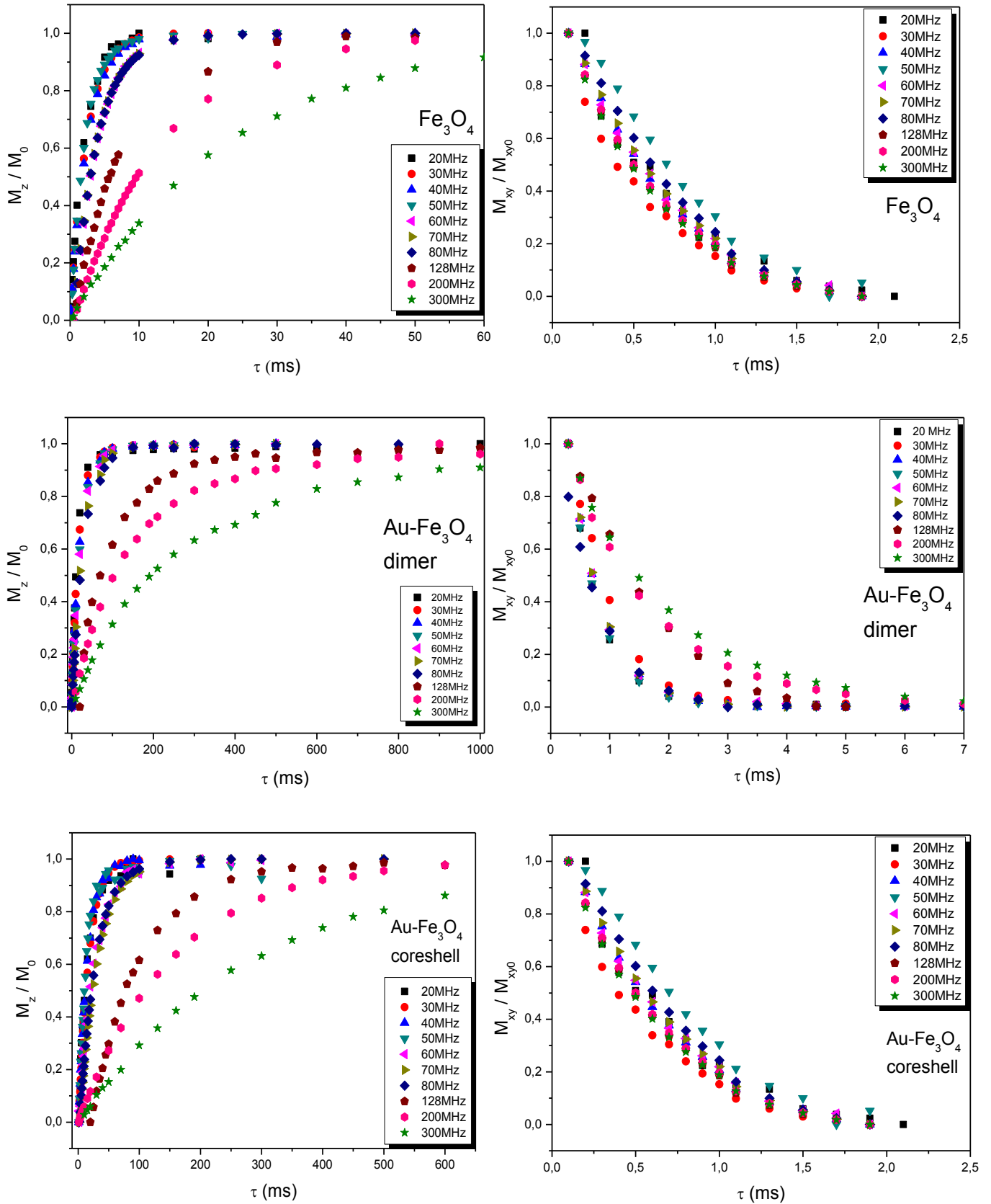
4.6 Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Ölçümleri

4.6.1 Nanoparçacık çözelti örneklerde ^1H NMR Ölçümleri

Nanoparçacıkların, çözelti örneklerine ait NMRD eğrilerinden faydalanarak karakterize edilmesi ve bu örneklerin Magnetik Rezonans Görüntüleme kontrast artırım verimliliklerinin nicel olarak incelenmesi için nanoparçacıkların hegzan çözeltilerinde relaksometri ölçümleri alınmıştır. Bunun için oda sıcaklığında Larmor frekansı 10 kHz-300 MHz aralığında değiştirilerek çözelti protonlarına ait boyuna ve enine durulma zamanları T_1 ve T_2 ölçülmüştür.

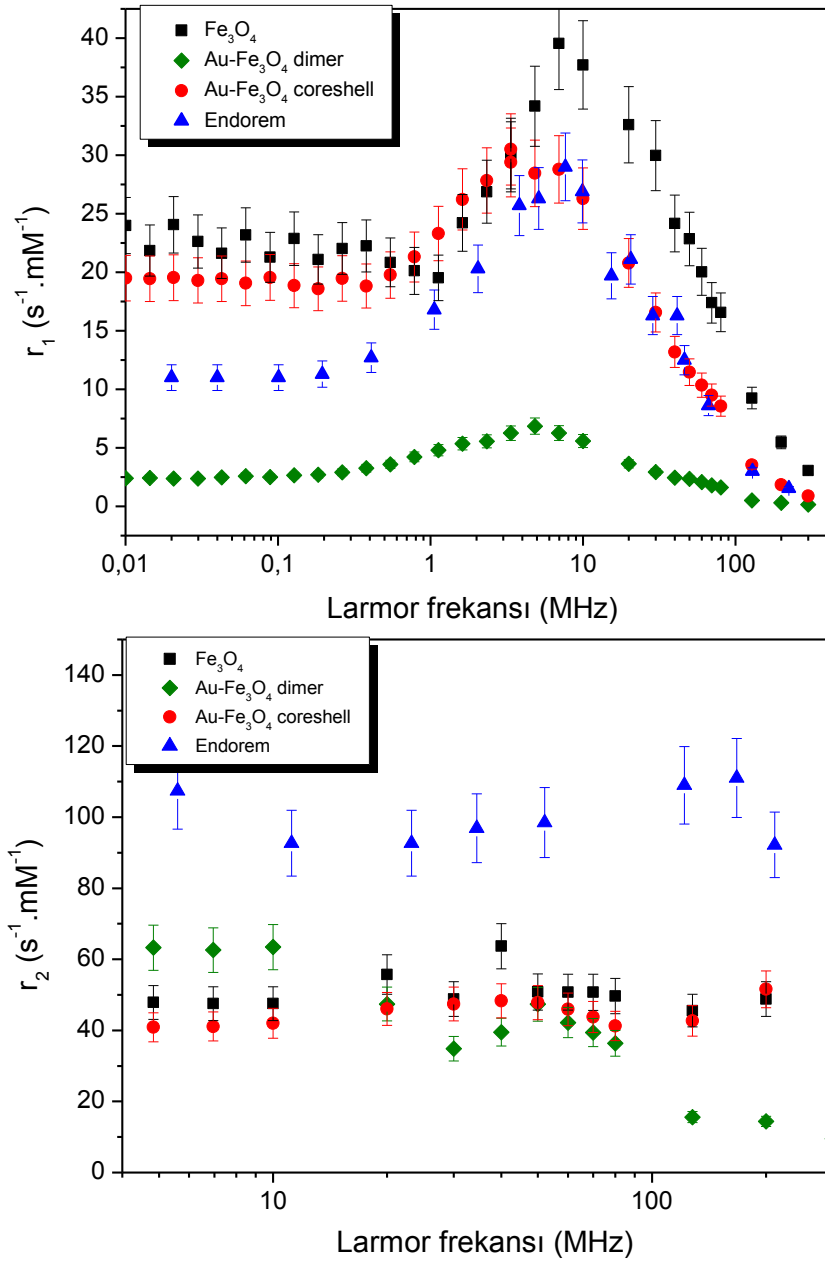
Durulma zamanı ölçümlerinde detayları Bölüm 3.2.7' de verilen puls tekniklerinden yararlanılmıştır. T_1 ölçümlerinde "saturation recovery" puls tekniği kullanılmıştır. Alınan ölçümler sonucu M_z farklı τ bekleme sürelerinde alınan boyuna magnetizasyon değerleri ve M_0 doyum magnetizasyonu olmak üzere, $1-M_z/M_0 - \tau$ grafikleri çizdirilerek T_1 zamanları bulunmuştur. T_2 ölçümlerinde ise spin-eko puls tekniği kullanılarak yine farklı τ bekleme süreleri için ölçülen M_{xy} enine magnetizasyon değerleri normalize edilerek $M_{xy} / M_{xy0} - \tau$ eğrileri çizdirilmiş ve bu eğrilerden T_2 zamanları bulunmuştur. Saf hegzan çözücüsünde çözücü protonlarına ait T_2 zamanları uzun olduğundan, spin-eko tekniği yerine CPMG puls tekniği kullanılmış ve bir seferde elde edilen $M_{xy} - \tau$ eğrisinde doğrudan T_2 zamanı ölçülmüştür.

Şekil 4.17' de tüm nanoparçacık çözeltileri için, T_1 ölçümlerinde elde edilen $M_z/M_0 - \tau$ ve T_2 ölçümlerinde elde edilen $M_{xy} / M_{xy0} - \tau$ eğrileri gösterilmiştir. Grafiklerde sadece T_1 ve T_2 değerlerinde belirgin değişimin gözlemlendiği 20-300 MHz frekans aralığındaki ölçüm sonuçları verilmiş, saf hegzan çözeltisine ait ölçümlere ise yer verilmemiştir.



Şekil 4.17 Nanoparçacık çözelti örneklerde farklı magnetik alanlarda τ bekleme sürelerine karşı ölçülen normalize M_z boyuna ve M_{xy} enine magnetizasyon eğrileri.

Nanoparçacık çözeltilerine ait NMRD eğrilerinin elde edilmesi için bir kısmı Şekil 4.17’ de görülen farklı Larmor frekansında ölçülen T_1 ve T_2 zamanlarından relaksivite değerleri hesaplanmıştır. Relaksivite değerleri, C mmol/L olarak çözeltideki demir iyon konsantrasyonu, $(1/T_{1,2})_{\text{çöz}}$ çözeltide ölçülen enine ve boyuna durulma hızı ve $(1/T_{1,2})_{\text{ref}}$ saf çözücüye ait durulma hızları olmak üzere daha önce Eşitlik 2.59’ da verilen $r_{1,2} = [(1/T_{1,2})_{\text{çöz}} - (1/T_{1,2})_{\text{ref}}] / C$ ifadesiyle hesaplanmıştır. Şekil 4.18’ de çözeltilere ait r_1 ve r_2 NMRD eğrileri karşılaştırma imkanı sağlamak amacıyla, yine Fe_3O_4 nanoparçacık temelli ticari olarak kullanılan bir süperparamagnetik MRG kontrast ajanı olan Endorem’ e ait eğriyle birlikte verilmiştir.



Şekil 4.18 Nanoparçacık çözelti örneklerine ait NMRD eğrileri.

Şekil 4.18' de verilen r_1 NMRD eğrileri esas olarak süperparamagnetik nanoparçacık içeren sulu çözeltiler için geliştirilen (Roch and Muller, 1999), ancak su dışındaki organik çözeltilere de uygulanabilen (Boni et al., 2008; Meledandri et al., 2008) teoriye uyum içindedir (Bkz Bölüm 2.4). Bu teoriye göre relaksivitedeki yüksek frekanslarda (>5 MHz) gözlenen hızlı düşüşten çözelti protonlarının difüzyonuna dayanan Curie relaksasyonu sorumlu iken, relaksivitenin bir platoda seyrettiği düşük frekanslarda (<1 MHz) çekirdek durulmasında parçacık magnetik anizotropi enerjisine bağlı Neel magnetizasyon terslenmesi baskın mekanizmadır.

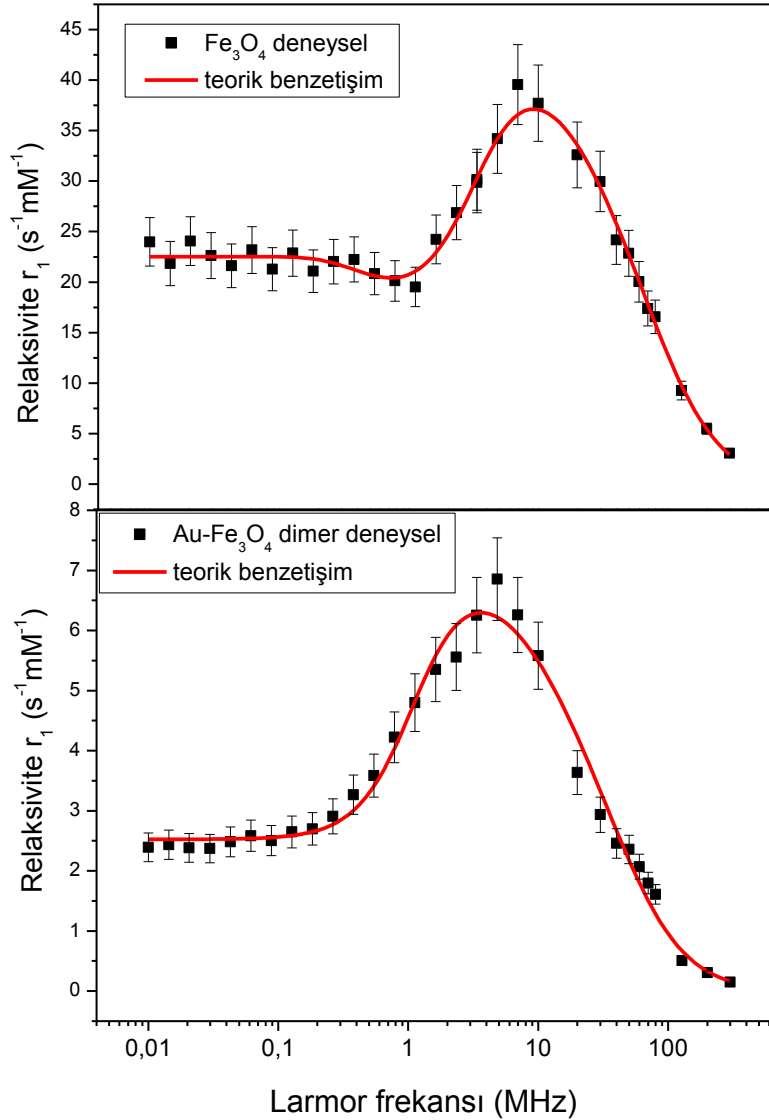
Şekil 4.18' de düşük frekanslarda herhangi bir minimum gözlenmemesi Fe_3O_4 ve $Au-Fe_3O_4$ nanoparçacıkların yüksek magnetik anizotropiye sahip olduğunun bir göstergesidir (Corr et al., 2008; Casula et al., 2010). Bu durumda yüksek anizotropi nanoparçacık magnetizasyonunu kolay eksen doğrultusunda sabitler ve NMRD eğrilerinde düşük frekans bölgesinde bir minimum gözlenmesinin nedeni olan magnetizasyon kolay eksen etrafındaki presesyonu hareketini engeller.

Bunun yanı sıra diğer örneklerle karşılaştırıldığında, $Au-Fe_3O_4$ dimer örnek için tüm frekans aralığında çok daha küçük r_1 değerleri gözlenmektedir. Teoriye göre bu tarz bir davranış normalde çok daha küçük magnetik çekirdek boyutu ile ilişkilendirilir, ancak TEM ve XRD ölçümleri $Au-Fe_3O_4$ dimer örneğin, Fe_3O_4 örneğine benzer boyutta Fe_3O_4 içerdiğini göstermektedir. Bu davranışın gözlenmesinin diğer bir nedeni ise $Au-Fe_3O_4$ dimer nanoparçacıkların birbirleriyle etkileşerek topaklanmış halde olması olabilir. FTIR ölçümlerinden, $Au-Fe_3O_4$ dimer nanoparçacıkların diğer parçacıklara göre yüzey kaplamasının daha zayıf olduğu ve AAS ölçümlerine göre çözelti örnekler içinde en yüksek parçacık konsantrasyonunun bu örnekte olduğu hatırlanırsa bu olasılık yüksektir. Ayrıca Çizelge 4.3' te verilen değerlere göre toz örneklerde en küçük τ_0 değeri ile parçacıklar arasında en şiddetli dipolar etkileşme yine $Au-Fe_3O_4$ dimer örnekte gözlenmektedir. Literatürde de benzer deneysel bulgulara yer verilmiştir (Laurent et al., 2004; Roch et al., 2005).

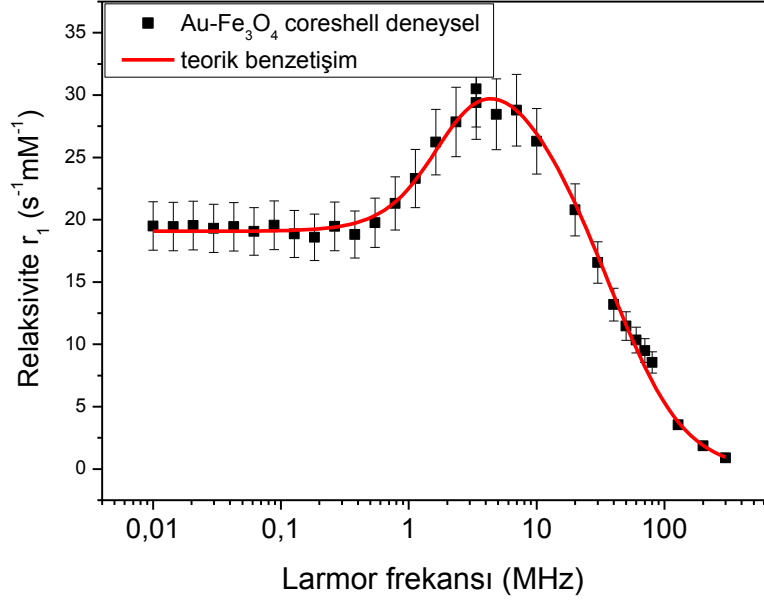
Diğer taraftan süperparamagnetik kontrast ajanları için daha büyük öneme sahip olan Şekil 4.18' deki r_2 NMRD eğrilerine bakıldığında, ilgilenilen tüm frekans aralığında r_2 ' nin yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. Özellikle MRG cihazlarında kullanılan alan değerlerine (0,5-1,5 T) karşılık gelen Larmor frekanslarında (20-120 MHz) tüm çözelti örnekler Endorem 'e yakın relaksivite değerlerine sahiptir. Ayrıca 30 MHz' den

yüksek frekanslarda tüm örnekler için, kontrast artırım verimliliğinin bir ölçüsü olan r_2 / r_1 oranı, süperparamagnetik kontrast ajanları için kabaca bir eşik değeri olarak kabul edilen iki değerinden büyüktür.

Şekil 4.18’deki r_1 NMRD eğrileri nanoparçacıkların karakterizasyonunda kullanılabilir. Roch ve Muller tarafından ortaya atılan teoriye göre (Roch and Muller, 1999) deneysel olarak elde edilen relaksivite değerlerinin Eşitlik 2.57 ile benzetimi yapılarak nanoparçacık boyutu R , doyum magnetizasyonu M_s ve parçacık magnetizasyon terslenmesini karakterize eden Neel relaksasyon süresi τ_N bulunabilir (Taboada et al., 2007; Meledandri, 2008). Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de sırasıyla Fe_3O_4 , Au- Fe_3O_4 dimer ve coreshell örneklerine ait NMRD eğrilerinin teoriye benzetimi ve Çizelge 4.4’te bu benzetim sonucu hesaplanan parametreler verilmektedir.



Şekil 4.19 Fe_3O_4 ve Au- Fe_3O_4 dimer örneklerine ait NMRD eğrilerinin benzetimi.



Şekil 4.20 Au-Fe₃O₄ coreshell örneğe ait NMRD eğrisinin teorik benzetişimi.

Çizelge 4.4' te bulunan M_s ve R değerlerine bakıldığında; deneysel olarak oda sıcaklığında gözlenen histeresiz eğrilerindeki doyum magnetizasyonu değerleri ve bu eğrilerin Langevin fonksiyonuyla teorik benzetişimi sonucu hesaplanan Çizelge 4.2' deki boyut değerleriyle paralellik içerdiği görülmektedir. İlginç bir şekilde her iki benzetişim sonucu bulunan boyut değerleri, Fe₃O₄ örnek için XRD ve TEM ölçümlerinden elde edilen değerlerle çok iyi bir uyum içindeyken, Au-Fe₃O₄ dimer örnek için XRD ve TEM ile ölçülen değerden daha büyüktür. Bu durum yukarıda belirtildiği gibi Au-Fe₃O₄ nanoparçacıkların topaklanmış halde olmasından kaynaklanabilir. Diğer taraftan Çizelge 4.4 'te hesaplanan τ_N değerlerine bakıldığında Çizelge 4.3 'teki ac duygunluk ölçümlerinden elde edilen τ_0 değerleri kullanılarak hesaplanabilecek τ_N değerleriyle uyum içindedir denebilir.

Çizelge 4.4 NMRD eğrilerinin teorik benzetişiminden elde edilen parametreler.

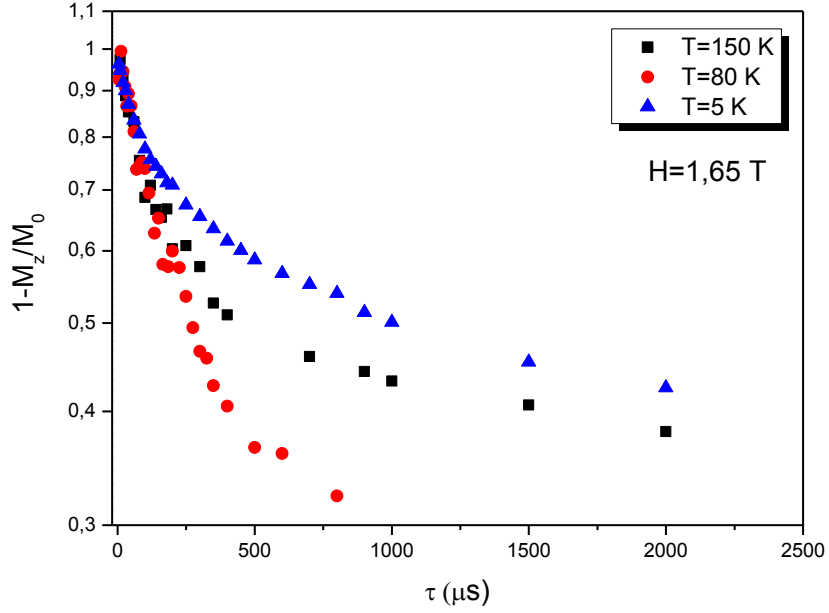
Çözelti örnek	R (nm)	M_s (emu/g)	τ_N (s)
Fe ₃ O ₄	8,6	73	11×10^{-9}
Au-Fe ₃ O ₄ dimer	16,2	33	15×10^{-9}
Au-Fe ₃ O ₄ coreshell	-	40	12×10^{-9}

4.6.2 Nanoparçacık toz örneklerde ^1H NMR Ölçümleri

Nanoparçacık toz örneklerde spin dinamiğinin incelenmesi için farklı magnetik alan şiddetlerinde sıcaklığa bağlı durulma zamanı ve spektrum ölçümleri alınmıştır. T_1 ve T_2 durulma zamanları ve spektrumlar nanoparçacıkları çevreleyen oleik asit ve oleyl amin molekülü içindeki ^1H proton NMR sinyali gözlenerek, $H=0,65$ T (28 MHz) ve $1,65$ T (70 MHz) 'lık iki farklı alanda, $1,5-300\text{K}$ sıcaklık aralığında ölçülmüştür.

T_2 ölçümlerinde $\pi/2 - \tau - \pi$ puls dizisi yerine, paramagnetik katılarda daha yüksek M_{xy} enine magnetizasyon değerleri veren $\pi/2 - \tau - \pi/2$ solid-eko puls dizisi kullanılmıştır. T_1 ölçümünde ise saturation recovery puls yönteminde M_z boyuna çekirdek magnetizasyonunun tamamen doyuma ulaşmasını sağlamak için ilk $\pi/2$ uyarma pulsunun bir dizi $\pi/2$ ile değiştirildiği, sondaki $\pi/2$ okuma pulsusu yerine ise yine solid-eko 'daki gibi $\pi/2 - \tau - \pi/2$ 'nin yer aldığı bir puls dizisi kullanılmıştır (Bkz. Bölüm 3.2.7). Çizgi genişliği ölçümleri için örneğin spektrumu, tek bir $\pi/2$ pulsusu sonrası gözlenen FID sinyalinin Fourier dönüşümü alınarak elde edilmiştir.

Her iki magnetik alan değeri ($H=0,65\text{T}$, $1,65\text{T}$) ve tüm sıcaklık aralığında T_1 ölçümü için elde edilen boyuna magnetizasyonun doyuma ulaşma eğrilerinin tek bir üstel fonksiyon şeklinde olmadığı görülmektedir. Bu durum öncelikli olarak nanoparçacık çevresinde farklı durulma hızlarına sahip özdeş olmayan protonların varlığından kaynaklanmaktadır. Buna göre parçacık yüzeyine yakın protonlar parçacık yüzeyindeki düzensiz elektronik spin dağılımından kaynaklanan dipolar alanların etkisinde durulmaya uğrarken, daha uzaktaki protonlar parçacığın iç kısmındaki tüm spinlerin oluşturduğu asıl parçacık momentinin indüklediği dipolar alanı hisseder. Durulma eğrisinin tek üstel formdan sapmasının diğer bir nedeni toz örnekte dış magnetik alana göre parçacık momenti yöneliminin düzgün olmamasıdır. Alınan T_1 ölçümlerine örnek teşkil etmesi açısından Şekil 4.21' de Fe_3O_4 toz örnek için $H=1,65$ T' da seçilen bazı sıcaklıklar için elde edilen $(1-M_z/M_0) - \tau$ eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerde düşey eksen logaritmik ölçekte çizilmiştir. Buna göre farklı hızlarda durulmaya uğrayan protonlar için ortalama bir durulma zamanı ölçüsü olarak boyuna magnetizasyonun doyum değerinin yarısına ulaştığı zaman değeri T_1 olarak alınmıştır.

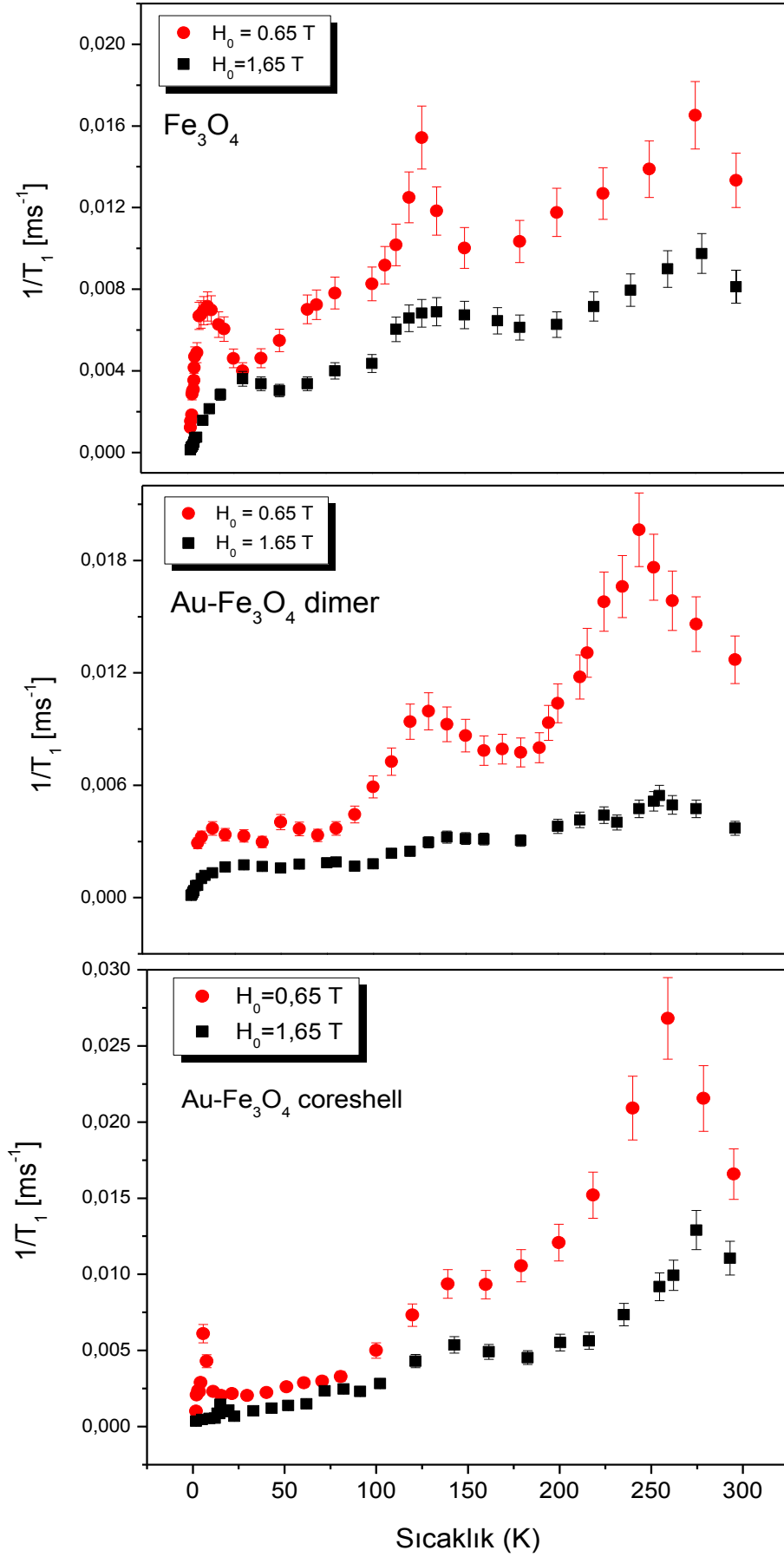


Şekil 4.21 Fe₃O₄ toz örnekte seçilen bazı sıcaklıklardaki $(1-M_z/M_0) - \tau$ eğrileri.

Şekil 4.22' de her bir örnek için boyuna durulma hızı $1/T_1$ ' in sıcaklığa bağlı değişim grafikleri verilmiştir. Şekil 4.22' deki grafiklere bakıldığında genel olarak $1/T_1$ durulma hızının sıcaklıkla birlikte arttığı görülmekte ve $T=10\pm 5K$, $T=120\pm 20K$ ve $T=250\pm 20K$ sıcaklıklarında üç farklı maksimum gözlenmektedir. Ayrıca alan şiddeti artırıldığında, bu maksimumların şiddeti azalarak yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Bu davranışın arkasında yatan spin dinamiğini anlamak için asıl olarak paramagnetik özellik gösteren katılarda çekirdek durulmasını açıklamak üzere geliştirilen Moriya teorisinden yararlanılabilir (Moriya, 1956). Buna göre $\chi(T)$ sıcaklığa bağlı statik magnetik duyguluk fonksiyonu, τ_c elektron spin-spin korelasyon zamanı, ω proton Larmor frekansı olmak üzere $1/T_1$ durulma hızı Eşitlik 4.7'deki gibi yazılabilir.

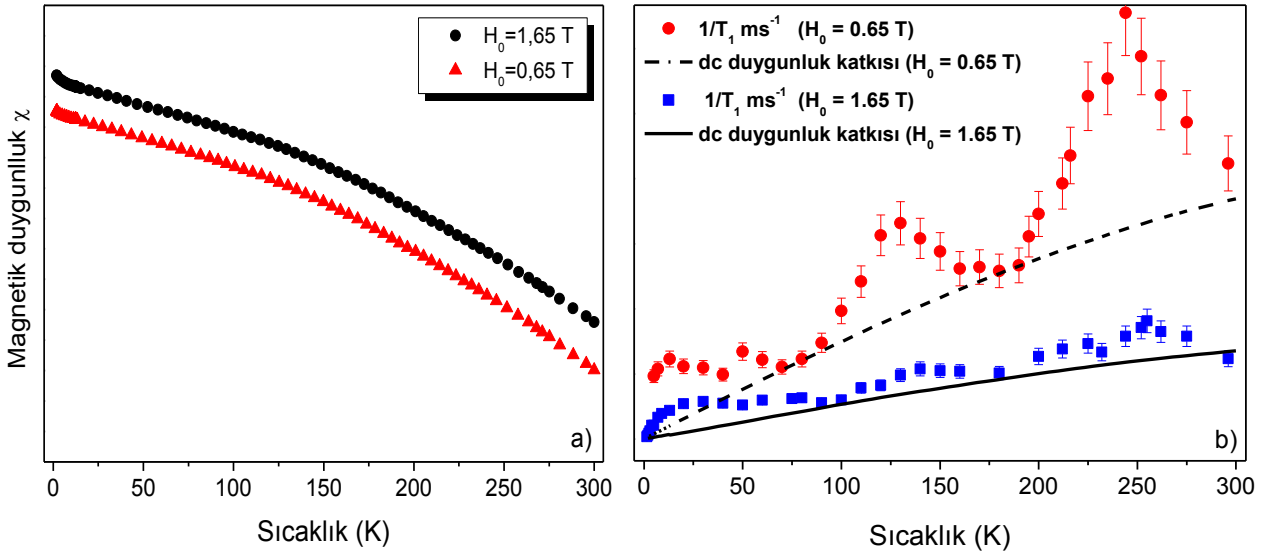
$$\frac{1}{T_1} \sim A\chi(T)T \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \right) \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7' de $\chi(T)T$ nanoparçacığın etkin magnetik momenti olmak üzere, $A\chi(T)T$ terimi proton üzerinde indüklenen yerel alan dalgalanmalarının karesinin ortalamasına eşittir ve $1/T_1$ proton durulma hızına gelen statik katkıyı temsil etmektedir. Diğer taraftan $\tau_c/1 + \omega^2\tau_c^2$ ifadesi ise Bölüm 2.3.4' de anlatılan Bloembergen-Purcell-Pound teorisinde (Bloembergen et al.,1948) önerilene benzer bir $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonudur ve durulma hızına, τ_c korelasyon zamanı ile karakterize edilen mikro düzeydeki hareketlerden gelen dinamik katkıyı göstermektedir.



Şekil 4.22 Toz örneklerde $1/T_1$ boyuna durulma hızının sıcaklıkla değişimi.

Buna göre Şekil 4.22' deki eğrilerde sıcaklığın artmasına bağlı olarak $1/T_1$ boyunca durulma hızında gözlenen genel artışın nedeni, parçacığa ait $\chi(T)T$ etkin moment değerinin artmasıdır. Şekil 4.23a' da Au-Fe₃O₄ dimer nanoparçacık için durulma zamanı ölçümlerinde uygulanan dış magnetik alan değerlerinde alanlı soğutma (FC) yöntemiyle elde edilen sıcaklığa bağlı magnetik duyunluk eğrileri $\chi(T)$ verilmiştir. Şekil 4.23b' de ise bu eğrilerin T sıcaklığı ve deneysel veri ile uyuşacak şekilde keyfi olarak belirlenen bir çarpanla çarpımı sonucu $1/T_1$ eğrilerine gelen $A\chi(T)T$ statik katkı gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Au-Fe₃O₄ dimer örnek için a) $H=0,65$ T ve $H=1,65$ T' daki FC eğrileri ve b) magnetik duyunluktan $1/T_1$ durulma hızına gelen katkı.

Diğer taraftan Şekil 4.22' deki eğrilerde farklı sıcaklıklarda gözlenen maksimumların sebebi, $J(\omega)$ spektral yoğunluk fonksiyonu ile temsil edilen dinamik katkıdır. Buna göre $\omega\tau_c \approx 1$ koşulunun sağlandığı sıcaklıklarda $J(\omega)$ fonksiyonunun maksimum olmasına bağlı olarak $1/T_1$ durulma hızında bir maksimum gözlenir. Dış alan şiddeti, dolayısıyla ω Larmor frekansı artırıldığında ise aynı koşul, daha küçük τ_c değerleri verecek şekilde mikro düzeydeki hareketlerin hızlandığı daha yüksek sıcaklıklarda sağlanır.

Şekil 4.22' deki $1/T_1-T$ eğrilerinde farklı sıcaklıklarda gözlenen üç maksimumun her biri, karakteristik bir τ_c korelasyon süresine sahip farklı mikro düzeydeki hareketlerle ilişkilendirilebilir. Buna göre, literatürdeki çalışmaların sonucundan yola çıkarak

(Kumar et al., 1973; Conn et al., 1987; Rachocki et al., 2009), $T=250\pm 20\text{K}$ civarında gözlenen maksimumun nanoparçacık etrafındaki oleik asit ve oleyl amin içerisindeki metil ve etil (CH_3 , CH_2) gruplarının τ_R süresiyle karakterize edilen yön değiştirme hareketinden kaynaklandığı söylenebilir. İkinci olarak, $T=120\pm 20\text{K}$ sıcaklıklarında gözlenen maksimumun, τ_N Neel relaksasyon süresi ile kontrol edilen süperparamagnetik nanoparçacık momentinin terslenme sürecinin bir sonucu olduğu düşünülebilir. Gerçekte de çalışılan ω Larmor frekansları için $\omega\tau \approx 1$ koşulundan bulunan τ_N süreleri Bölüm 4.5.2' de magnetik karakterizasyon sonucu elde edilen değerlerle uyumaktadır. Son olarak $T=10\pm 5\text{K}$ aralığındaki çok düşük sıcaklıklarda gözlenen maksimumun normalde aynı sıcaklıkta τ_R ve τ_N ile karakterize edilen mekanizmalara göre çok daha hızlı gerçekleşen süreçlerle ilgili olduğu söylenebilir. Desautels ve arkadaşları, 7 nm boyuttaki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparçacıklar üzerinde yaptıkları çalışmada (Desautels et al., 2008; Shendruk et al., 2007) nanoparçacığın yüzeyindeki spin dalgalanmalarının parçacığın iç kısmındaki kolektif spinlerdeki dalgalanmalara göre daha hızlı gerçekleştiğini ve düşük sıcaklıklarda bu dalgalanmaların yavaşladığını göstermişlerdir. Buna göre $T=10\pm 5\text{K}$ sıcaklıklarında gözlenen maksimumun parçacık yüzeyindeki bağımsız spinlerde τ_S korelasyon süresinde gerçekleşen spin dalgalanmalarından kaynaklandığı önerilebilir. Sonuç olarak Şekil 4.22' deki eğrilerde gözlenen davranışı açıklayacak şekilde yukarıda tanımlanan üç farklı τ_C korelasyon süresi yardımıyla Eşitlik 4.7, Eşitlik 4.8' deki gibi yeniden düzenlenebilir

$$\frac{1}{T_1} \sim A\chi(T)T \left(\frac{\tau_R}{1 + \omega^2\tau_R^2} + \frac{\tau_N}{1 + \omega^2\tau_N^2} + \frac{\tau_S}{1 + \omega^2\tau_S^2} \right) \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.8' de nanoparçacık momentinin terslenmesini kontrol eden τ_N korelasyon zamanı Eşitlik 2.9' da olduğu gibi $\tau_N(T) = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$ şeklinde verilebilir. Gerçekte Bölüm 4.5.2' de toz örnekler üzerinde alınan ac magnetik duygunluk ölçüm sonuçlarından görüldüğü gibi parçacıklar arası dipolar etkileşmeler söz konusu olduğunda, parçacık momenti terslenme mekanizmasının Vogel-Fulcher yasası ile ifade edilmesi daha uygun olur. Yine yapılacak daha gerçekçi bir yaklaşımla τ_N ifadesinde E_a enerji bariyerinin, tek bir değer almak yerine parçacığın boyut dağılımına bağlı olarak bir dağılım gösterdiği kabul edilirse τ_N , sıcaklığın yanı sıra anizotropi enerjisinin de bir fonksiyonu olacaktır. Bu durumda parçacık boyut

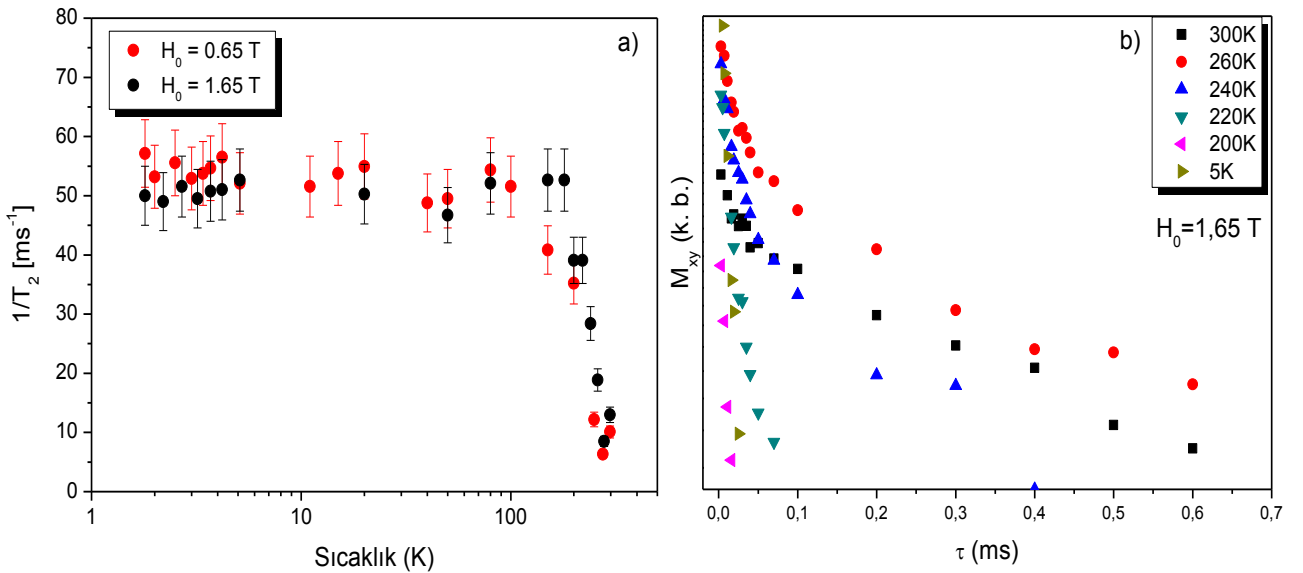
dağılımında olduğu gibi enerji bariyeri dağılımı da Eşitlik 4.9' daki gibi bir log-normal fonksiyon şeklinde yazılabilir

$$P(E) = \frac{1}{E\sigma_E\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln E - \ln \bar{E})^2}{2\sigma_E^2}\right) \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9' da \bar{E} ortalama bariyer enerjisi, σ_E ise standart sapmadır. Parçacık hacmi V ve anizotropi enerji yoğunluğu K olmak üzere anizotropi enerjisi $E_a=KV$ olduğundan parçacık boyut dağılımı biliniyorsa Eşitlik 4.9' daki enerji bariyeri dağılımı da kolaylıkla bulunabilir. Buna göre Eşitlik 4.7 yardımıyla Şekil 4.22' deki $1/T_1$ -T eğrilerinde $T=120\pm 20K$ sıcaklıklarında gözlenen deneysel davranışı teorik olarak açıklayacak ifade Eşitlik 4.10 şeklinde önerilebilir (Bordonali et al., 2012)

$$\frac{1}{T_1}(T) = A\chi(T)T \int_0^{\infty} P(E) \frac{\tau_N(T, E)}{1 + \omega^2\tau^2(T, E)} dE \quad (4.10)$$

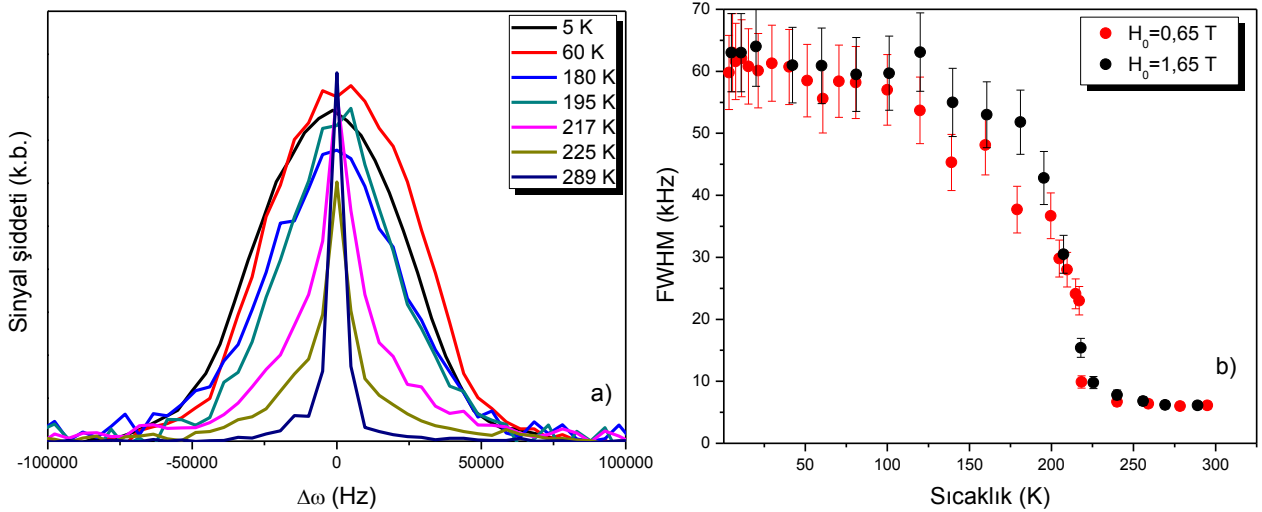
Diğer taraftan sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı ölçümlerine bakıldığında tüm toz örnekler için benzer bir davranış gözlenmektedir. Bu nedenle Şekil 4.24b' de yalnızca Fe_3O_4 toz örnek için M_{xy} enine magnetizasyonunun seçilen bazı sıcaklıklardaki sönüm eğrileri ve Şekil 4.24a' da $1/T_2$ enine durulma hızının sıcaklıkla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.24 Fe_3O_4 toz örnek için a) $1/T_2$ enine durulma hızının sıcaklıkla değişimi ve b) M_{xy} enine magnetizasyonunun bazı sıcaklıklardaki sönüm eğrileri.

Şekil 4.24b' ye bakıldığında oda sıcaklığında M_{xy} enine magnetizasyonunun biri uzun diğeri kısa olmak üzere iki farklı sönüm bileşenine sahip bir üstel fonksiyon şeklinde sönüme uğradığı gözlenmektedir. Ayrıca azalan sıcaklıklar için uzun sönüm bileşeninin giderek kısalarak $T > 200$ K' de yok olduğu ve $M_{xy}-\tau$ eğrisinin tek bileşenli basit bir üstel fonksiyona dönüştüğü görülmektedir. Buna göre T_2 ölçümü $M_{xy}-\tau$ eğrisindeki kısa bileşen dikkate alınarak yapılmıştır. Şekil 4.24a' daki $1/T_2$ ' nin sıcaklıkla değişimine bakıldığında, her iki alan değeri için $1/T_2$ durulma hızının yaklaşık aynı değeri aldığı ve $1/T_2$ ' nin oda sıcaklığında belirli bir değerden başlayıp azalan sıcaklıklar için yaklaşık bir merteye kadar artarak $T = 200$ K civarında sabitlendiği görülmektedir. Dikkat edilirse $T = 200$ K sıcaklığı Şekil 4.22' deki eğrilerde yaklaşık olarak oleik asit ve oleyl amin molekülündeki metil ve etil (CH_3 , CH_2) grupların yön değiştirme hareketlerine karşı gelen maksimum ile çakışmaktadır. Buna göre $T = 200$ K sıcaklığına kadar protonların, CH_3 ve CH_2 gruplarındaki elektronlar tarafından indüklenen sabit alanın etkisiyle aralarındaki faz uyumunu kaybederek belirgin şekilde enine durulmaya uğradığı söylenebilir. $T > 200$ K sıcaklıklarında ise, CH_3 ve CH_2 gruplarında başlayıp giderek hızlanan yön değiştirme hareketleri nedeniyle bu durulma etkisini yitirir ve proton T_2 süreleri artar.

Diğer taraftan Şekil 4.25a 'da Au-Fe₃O₄ coreshell örnek için bazı sıcaklıklarda elde edilen spektrumlar, Şekil 4.25b 'de ise bu spektrumlarda ölçülen çizgi genişliği FWHM 'nin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Diğer örnekler için de benzer davranış gözlenmektedir.



Şekil 4.25 Au-Fe₃O₄ toz örnek için a) farklı sıcaklıklarda elde edilen spektrumlar ve b) çizgi genişli FWHM' nin sıcaklıkla değişimi.

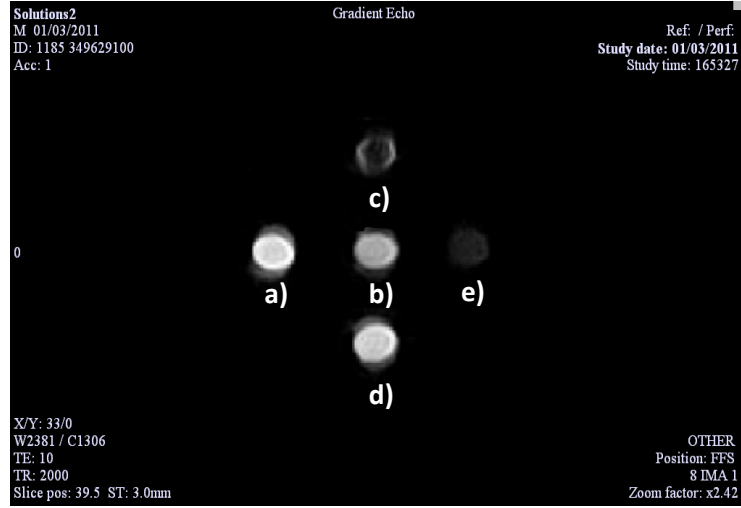
Şekil 4.25' teki grafikler incelendiğinde elde edilen spektrumlarda FWHM çizgi genişliğinin oda sıcaklığında 6 kHz' den başlayarak yaklaşık $T=220\text{ K}$ e kadar sabit kaldığı bundan sonra $T=180\text{ K}$ e kadar yine hızla artarak yaklaşık 65 kHz gibi bir değere ulaştığı görülmektedir. Bu davranış sıcaklığa bağlı T_2 değişimiyle doğrudan ilgilidir. Bilindiği gibi çizgi genişliği etkin enine durulma zamanı T_2^* ile ters orantılıdır. Buna göre yine CH_3 ve CH_2 hareketlerine bağlı olarak $T=200\text{ K}$ civarında T_2 süresi kısaldığında buna bağlı olarak T_2^* kısılır ve çizgi genişliği artar. Gözlenen çizgi genişlemesinde ayrıca özdeş olmayan protonların varlığının ve dış alana göre parçacık momenti yöneliminin düzgün dağılmamasının da katkısı vardır.

4.6.3 Magnetik Rezonans Görüntüleme (MRG) Ölçümleri

Bölüm 2.8.2' de bahsedildiği ve Bölüm 4.6.1' deki ölçüm sonuçlarından görüldüğü gibi süperparamagnetik nanoparçacıklar çevrelerindeki protonların T_1 ve T_2 durulma zamanlarını kısaltarak MRG' de kontrast artırımına neden olurlar. Süperparamagnetik nanoparçacık çözeltilerinden oluşan kontrast artırım ajanları daha belirgin olarak T_2 zamanını kısalttıkları için T_2 -etkin veya negatif kontrast ajanı olarak isimlendirilirler. Buna göre protonların T_2 durulma zamanları kısalınca MRG' de belirli bir süre içinde toplanan MR sinyal şiddeti düşer ve MR görüntüsünde nanoparçacıkların yoğun olarak bulunduğu bölgeler koyu olarak görünür.

Bu çalışmada nanoparçacık çözeltilerin kontrast artırım kabiliyetlerinin daha iyi anlaşılması ve performanslarının yine Fe_3O_4 parçacık tabanlı ticari bir kontrast ajanı olan Endorem ile karşılaştırılması için MR görüntüleri elde edilmiştir. Ölçümler için öncelikle Fe_3O_4 , $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer ve coreshell nanoparçacıklarla hazırlanmış çözeltiler ve Endorem yirmi kat seyreltilerek çözeltilerde kullanılan saf hegzan çözücüsüyle birlikte beş tüp içinde bir fantoma yerleştirilmiştir.

MR cihazı yazılımında farklı puls yöntemleri denenerek çözeltilerin kontrast artırım etkisini en iyi vurgulayacak puls dizisi seçilmiş ve parametreler optimize edilmiştir. Şekil 4.26' da Gradyent Eko puls dizisi ve $\text{TE}=10\text{ ms}$, $\text{TR}=2000\text{ ms}$, $\text{Acq. Nbr}=1$ parametreleri kullanılarak çözeltilerden elde edilen T_2 -etkin MR görüntüsü görülmektedir.



Şekil 4.26 Gradyent Eko puls dizisi ile elde edilen T_2 -etkin MR görüntüsü a) hegzan b) Fe_3O_4 c) Au- Fe_3O_4 dimer d) Au- Fe_3O_4 coreshell and e) Endorem

Şekil 4.26' daki MR görüntüsündeki bağıl kontrast, MRG cihazının çalışma alanı 0,2 T 'ya karşılık gelen 8 MHz için Şekil 4.18'deki egride gözlenen r_2 değerleriyle tam bir uyum içindedir. MR görüntüsünde incelenen örnekler arasında giderek artan bir negatif kontrast söz konusudur ve buna göre Endorem' e en yakın kontrast Au- Fe_3O_4 örnekte gözlenmektedir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında kimyasal yöntemle organik oleik asit ve oleyl amin kaplı küresel magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıklar, dimer ve coreshell geometride altın-magnetit ($\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$) hibrid nanoparçacıklar olmak üzere üç tip örnek sentezlenmiş, örneklerin farklı deneysel tekniklerle yapısal, optik ve magnetik özellikleri incelenmiştir.

Sentez sonrasında öncelikle örneklerin XRD, TEM ve FTIR gibi tekniklerle yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. XRD ölçümleri sonucu elde edilen toz kırınım desenleri incelendiğinde, Fe_3O_4 örnekte gözlenen karakteristik yansıma piklerinin beklenildiği gibi kübik spinel yapıdaki demir oksit nanokristallere ait olduğu ve ayrıca saf demir elementine ait herhangi bir yansıma piki gözlenmediğinden sentez sırasında kullanılan tüm demirin reaksiyona girerek demir oksit bileşimini oluşturduğu görülmüştür. Diğer taraftan $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ örneklere ait kırınım desenlerinde hem Au hem de Fe_3O_4 ' e ait yansıma pikleri gözleendiğinden istendiği şekilde, örneklerde her iki yapının bir arada olduğu anlaşılmıştır. Her iki tip örnek için elde edilen XRD kırınım desenlerindeki pik genişliklerinden Scherrer formülü yardımı ile ortalama parçacık boyutu hesaplanmış, buna göre Fe_3O_4 nanoparçacıkların ortalama boyutu 7,4 nm, $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer nanoparçacıklarda Fe_3O_4 magnetik bileşeninin ortalama boyutu ise 7,2 nm olarak bulunmuştur.

Nanoparçacıklara ait boyut dağılımının elde edilebilmesi için örneklere ait TEM görüntüleri elde edilmiştir. TEM görüntülerine bakıldığında genel olarak tüm örneklerde nanoparçacıkların etraflarındaki organik oleik asit ve oleyl amin kaplaması sayesinde ayrı ayrı seçilebildikleri ve herhangi bir topaklanma-kümelenme eğilimi göstermedikleri anlaşılmıştır. Bunun dışında parçacıkların boyut ve şekillerine bakıldığında Fe_3O_4 nanoparçacıkların küresel şekilde, $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparçacıkların ise istenen dimer ve coreshell yapıda olduğu açıkça görülmüştür. Görüntülerde parçacıkların uçtanuca boyutları ölçülerek istatistiksel boyut dağılımları çıkarılmış, bu verilerin log-normal dağılım fonksiyonu ile benzetişiminden ortalama parçacık boyutu ve standart sapması hesaplanmıştır. Buna göre ortalama parçacık boyutu Fe_3O_4 için $d=7,56 \pm 0,05$ nm, $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ dimer ve coreshell örnekler için ise sırasıyla, $d=11,01 \pm 0,10$ nm ve $d=14,15 \pm 0,14$ nm, olarak bulunmuştur.

Nanoparçacıkların yüzey özellikleri hakkında daha detaylı bilgi edinmek için toz örneklerde FTIR spektrometresi ile $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kızılaltı spektrumları kaydedilmiştir. Kaydedilen spektrumlardan toz örnekte serbest halde oleik asit ve oleyl amin molekülünün bulunmadığı ve bunların parçacık yüzeyine tutunduğu sonucuna varmak mümkündür. Ancak spektrumların detaylı olarak incelenmesiyle Au-Fe₃O₄ dimer nanoparçacıkların diğer nanoparçacıklara göre daha az miktarda oleik asit ve oleyl amin ile kaplandığı görülmüştür. FTIR spektroskopisi XRD ölçümlerinde mümkün olmayan spinel yapıdaki demir oksit nanokristallerinde demir oksitin farklı iki fazı magnetit (Fe₃O₄) ve maghemitin (γ -Fe₂O₃) ayırt edilmesine de imkan tanır. Buna göre spektrumların incelenmesinden Au-Fe₃O₄ coreshell örnekte baskın demir oksit fazının magnetit (Fe₃O₄), Fe₃O₄ ve Au-Fe₃O₄ dimer örnekte ise maghemit (γ -Fe₂O₃) olduğu sonucuna varılmıştır.

Au-Fe₃O₄ örneklerin Au bileşenden dolayı optik özellikler göstermesi beklenir. Sentezlenen Au-Fe₃O₄ nanoparçacıkların beklenen optik özelliklere sahip olup olmadığının anlaşılması için Au-Fe₃O₄ dimer ve coreshell nanoparçacıkların hegzan içindeki süspansiyonlarına ait optik soğurma spektrumları kaydedilmiştir. Fe₃O₄ bileşeninden kaynaklanan etkilerin araştırılması için bu örneklerin yanısıra yaklaşık 8 nm boyutundaki Au nanoparçacıkların hegzan süspansiyonlarında da ölçüm alınmıştır. Optik soğurma spektrumları incelendiğinde literatürdeki çalışmalarda elde edilen sonuçlara benzer şekilde saf Au nanoparçacıklar için yaklaşık 520 nm dalga boyunda bir soğurma piki gözlenirken, Au-Fe₃O₄ dimer örnek için bu pikin yüksek dalgaboylarına kayarak şiddetinin biraz azaldığı, Au-Fe₃O₄ coreshell örnekte ise pikin yine kırmızıya kayarak kuvvetli şekilde söndüğü görülmüştür. 520 nm dalga boyu civarında gözlenen optik soğurma piki 3-20 nm boyut aralığındaki Au nanoparçacıklarda tipik olarak gözlenen yüzey plazmon rezonansının bir sonucudur. Yüzey plazmon rezonansa nanoboyutlardaki bir metal parçacık dalga boyu parçacık boyutuna göre çok daha büyük olan bir elektromagnetik ışınım maruz kaldığında, iletkenlik elektronlarının ışınımın elektrik alan bileşeni altında kolektif olarak aynı fazda titreşmesiyle belirli koşullar altında ışınımdan maksimum enerji soğurur. Soğurma pikinin konumu parçacığın ve çevresindeki maddesel ortamın dielektrik sabitine dolayısıyla kırma indisine bağlı olduğundan, Au-Fe₃O₄ nanoparçacıklarda soğurma piklerinde gözlenen kayma Fe₃O₄' ün kırma indisinin organik hegzan çözücüsüne göre kırma indisinden daha büyük olmasıyla açıklanmıştır. Optik

soğurma piklerindeki sönümün ise literatürde yapılan tartışmalardan yola çıkarak Au' dan Fe_3O_4 ' e tünelleyen iletim elektronlarından kaynaklandığı, buna göre yüzey plazmon rezonansa katılan elektron sayısının azalmasıyla rezonans soğurma şiddetinin azaldığı öngörülmüştür.

Örneklerin magnetik karakterizasyonu için SQUID magnetometri tekniği ile dc ve ac magnetik duyunluk ölçümleri alınmıştır. Alanlı ve alansız soğutma (FC-ZFC) olmak üzere iki farklı şekilde alınan sıcaklığa bağlı dc duyunluk ölçümlerinden örneklerin, bloklanma ve ısıl-magnetik terslenmezlik özellikleri ile tipik tek domeynli parçacık kümelerinde gözlenen süperparamagnetik davranış gösterdiği anlaşılmıştır. Parçacıkların süperparamagnetik durumdan bloklanmış duruma geçtiği, ZFC eğrilerinin maksimum olduğu nokta yardımı ile belirlenebilen T_B ortalama bloklanma sıcaklığı, Fe_3O_4 ve Au- Fe_3O_4 dimer örnek için sırasıyla 80 K ve 100 K olarak bulunmuştur. Au- Fe_3O_4 coreshell örnekte ise parçacık boyut ve şekil dağılımının diğer örneklere göre daha geniş olması, buna bağlı olarak da ZFC eğrilerinde tek bir maksimum belirlenememesinden dolayı bu örnek için ortalama bir bloklanma sıcaklığı verilememekle birlikte, parçacık bloklanma sıcaklıklarının 150 K-200 K arasında olduğu ileri sürülmüştür. Tüm toz örneklere ait ZFC-FC eğrilerinde göze çarpan bir başka nokta FC eğrisinde parçacıklar arası dipolar etkileşmelerin varlığına işaret eden magnetizasyonun ortalama T_B bloklanma sıcaklığından düşük sıcaklıklarda artmadan sabitlenmesidir. Bu gözlem üzerine toz örneklerin organik hegzan içerisinde hazırlanan seyreltik çözeltilerinde de ZFC-FC ölçümleri alınmış ve aynı örnek için çözeltilerde bloklanma sıcaklığının daha düşük olduğu ve bu sıcaklığın altında FC eğrisinin bu defa arttığı gözlenmiştir. Bu gözlem toz örneklerde parçacıklar arasında belirgin olan dipolar etkileşmenin çözeltilerde parçacıklar arası uzaklığın artmasıyla etkisini yitirdiği şeklinde yorumlanmıştır.

Diğer taraftan 5 K ve oda sıcaklığında magnetik alana bağlı olarak alınan dc duyunluk ölçümlerinde ZFC-FC ölçümlerini doğrulayacak şekilde örneklerin oda sıcaklığında kapalı histeresiz eğrileriyle süperparamagnetik özellik gösterdikleri, 5K' de ise açık histeresiz davranışı sergiledikleri görülmüştür. $T=5$ K' de gözlenen açık histeresiz eğrilerinden elde edilen H_C koersivite değerleri, Fe_3O_4 örnek için 460 Oe, Au- Fe_3O_4 dimer ve coreshell örnekler için ise sırasıyla 880 Oe ve 840 Oe' dir. Au- Fe_3O_4 toz örnekler için koersivitenin yüksek olması bu örneklerde magnetik anizotropinin Fe_3O_4 örneğe göre daha büyük olduğunun bir göstergesidir. Bu durumu

doğrulan bir diğer gösterge bu eğrilerde Fe_3O_4 eğrisi henüz 2 T' lik bir alan değerinde doyuma ulaşırken, Au- Fe_3O_4 örneklerin ölçümlerde uygulanan en büyük alan şiddeti olan 5 T' de bile doyuma ulaşmamasıdır. Au- Fe_3O_4 örneklerde Fe_3O_4 örneğe göre magnetik anizotropideki bu büyük artışın, Au / Fe_3O_4 ara yüzünde yer alan ve parçacık dış yüzeyindeki spinlere benzer şekilde dış alana yanıt vermeyen düzensiz spinlerden kaynaklandığı öngörülmüştür. Nitekim Au / Fe_3O_4 ara yüzünün daha geniş, dolayısıyla buradaki düzensiz spin sayısının daha çok olduğu Au- Fe_3O_4 coreshell örnekte, dimer örneğe göre toplam anizotropiye yüzey anizotropi katkısının daha fazla olduğunu kanıtlayacak şekilde oda sıcaklığı histeresiz eğrilerinde coreshell örneğin dimer örneğe göre daha büyük alan değerlerinde doyuma ulaştığı gözlenmiştir.

Dc magnetik duygunluk ölçümlerinin yanı sıra toz örneklerde alınan ac duygunluk ölçümleriyle parçacıklarda moment terslenme mekanizması hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Yapılan analizde elde edilen ölçüm sonuçlarının Neel-Arrhenius modeli yerine, parçacık moment terslenme mekanizmasında dipolar etkileşmelerin etkili olduğu durumlarda geçerli olan Vogel-Fulcher modeline göre incelenmesinin daha uygun olduğu görülmüştür. Vogel-Fulcher modeli Au- Fe_3O_4 örneklerde parçacık magnetik moment terslenme süreleri için Neel-Arrhenius modeline göre daha fiziksel sonuçlar üretirken, Fe_3O_4 örnek için yaklaşık aynı değerleri üreterek Neel-Arrhenius modeline indirgenir. Başka bir deyişle Au- Fe_3O_4 toz örneklerde parçacıklar arası etkileşmelerin Fe_3O_4 örneğe göre daha belirgin olduğu söylenebilir.

NMR tekniği magnetometri gibi makroskopik magnetik özelliklerin ölçüldüğü tekniklerle karşılaştırıldığında yerel spin dağılımlarının belirlenmesi ve mikro düzeydeki spin davranışlarının algılanmasına imkan vermesi açısından güçlü bir tekniktir. Bu açıdan magnetik nanoparçacıklarda spin dinamiğinin incelenmesinde NMR tekniğinin kullanılmasıyla önemli bilgiler elde edilebilir. Bu çalışmada hem toz hem de çözelti örnekler üzerinde NMR ölçümleri alınmıştır. Çözelti örneklerde magnetik alana bağlı olarak çözücü protonlarına ait durulma zamanı ölçümleri alınırken, toz örneklerde nanoparçacığı kaplayan organik oleik asit ve oleyl amin içerisindeki protonlara ait durulma zamanları sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

Toz örneklerde farklı iki alan değeri için sıcaklığın fonksiyonu olarak alınan durulma zamanı ölçümlerinden, proton durulma hızının sıcaklığa göre değişim eğrileri elde edilmiştir. Tüm örnekler için bu eğrilerde sıcaklıkla birlikte artan durulma hızının yanı sıra $T=10\pm 5$ K, $T=120\pm 20$ K ve $T=250\pm 20$ K sıcaklıklarında üç farklı maksimum gözlenmiştir. Bloembergen-Purcell-Pound teorisine göre bu maksimumların her birinin farklı bir τ_C korelasyon süresiyle karakterize edilen mikro düzeydeki hareketlerle ilişkilendirilebileceği önerilmiştir. Buna göre $T=250\pm 20$ K civarında gözlenen maksimumun nanoparçacık etrafındaki oleik asit ve oleyl amin içerisindeki metil ve etil (CH_3 , CH_2) gruplarının τ_R süresiyle karakterize edilen yön değiştirme hareketinden kaynaklandığı, $T=120\pm 20$ K sıcaklıklarında gözlenen maksimumun ise τ_N Neel relaksasyon süresi ile kontrol edilen süperparamagnetik nanoparçacık magnetik momenti terslenme sürecinin bir sonucu ortaya çıktığı öne sürülmüştür. $T=10\pm 5$ K aralığındaki çok düşük sıcaklıklarda gözlenen üçüncü maksimumun ise tam açıklanamamakla birlikte nanoparçacık yüzeyindeki düzensiz spinlerde meydana gelen dalgalanma hareketlerine karşılık geldiği önerilmiştir. Buna göre gözlenen deneysel davranışın, paramagnetik özellik gösteren katılarda çekirdek durulmasını açıklamak üzere geliştirilen Moriya teorisinin modifiye edilmesiyle açıklanabileceği öngörülmüştür.

Nanoparçacık çözelti örneklerde alınan durulma zamanı ölçümlerinden parçacıklara ait Nükleer Magnetik Relaksivite Dispersiyon (NMRD) eğrileri elde edilmiş bu eğriler süperparamagnetik Fe_3O_4 tabanlı bir MRG kontrast ajanı olan Endoreme ait NMRD eğrileriyle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Teoriye uygun olarak gözlenen NMRD eğrilerinden yola çıkarak MRG 'de kontrast artımına neden olan proton durulma hızındaki artışın altında yatan fiziksel mekanizmalar tartışılmıştır. Ayrıca deneysel verilerin teoriye benzetişiminden nanoparçacıkların boyutu, doyum magnetizasyonu, magnetizasyon terslenme süresi gibi bir takım önemli parametreler hesaplanarak diğer yöntemlerle elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Diğer taraftan nanoparçacık çözeltilerinin MRG kontrast artırım performanslarının doğrudan gözlenmesi için seyreltik çözeltilere ait MRG görüntüleri elde edilmiş, bu görüntülerde elde edilen bağıl kontrast, enine durulma hızının alana bağlı değişimini veren NMRD eğrilerinde ölçülen değerlerle karşılaştırılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Andrew, E. R., 1955, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press.
- Ayant, Y., Belorizky, E., Alizon, J. and Galice, J., 1975, Calcul des densités spectrales résultant d'un mouvement aléatoire de translation en relaxation par interaction dipolaire magnétique dans les liquides, *Journal de Physique*, 36, 991.
- Bae, C. J., Hwang, Y., Park, J., An, K., Lee, Y., Lee, J., Hyeon, T., and Park, J. G., 2007, Inter-particle and interfacial interaction of magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310, 806-808.
- Baker, C., Shah, S. I., Hasanain, S. K., 2004, Magnetic behaviour of iron and iron-oxide nanoparticle/polymer composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280, 2-3, 412-418.
- Bean, C. P. and Livingston, J. D., 1959, Superparamagnetism, *Journal of Applied Physics*, 30, 120.
- Bloch, F., 1946, Nuclear induction, *Physical Review*, 70, 460-474
- Bloch, F., 1932, Zur theorie des austauschproblems und der remanenzerscheinung der ferromagnetika, *Zeitschrift für Physik A*, 74, 295-335.
- Bloembergen, N., Morgan, L. O., 1961, Proton relaxation times in paramagnetic solutions. Effects of electron spin relaxation, *Journal of Chemical Physics*, 34, 3, 843-850.
- Bloembergen, N., 1957, Proton relaxation times in paramagnetic solutions, *Journal of Chemical Physics*, 27, 2, 572-573.
- Bloembergen, N., Purcell, E. M., Pound, R. V., 1948, Relaxation effects in nuclear magnetic resonance, *Physical Review*, 73, 7, 679-712.
- Boni, A., Marinone, M., Innocenti, C., Sangregorio, C., Corti, M., Lascialfari, A., Mariani, M., Orsini, F., Poletti, G., Casula, M. F., 2008, Magnetic and relaxometric properties of Mn ferrites, *Journal of Applied Physics*, 41, 13.
- Bordonali, L., Furukawa, Y., Kraken, M., Litterst, F. J., Sangregorio, C., Casula, M., F., Lascialfari, A., 2012, ¹H-NMR study of the spin dynamics of fine superparamagnetic nanoparticles, *Physical Review B*, 85, 174426.
- Borsa, F. and Rigamonti, A., 1979, Magnetic Resonance at Phase Transitions-NMR and NQR in Fluids, Paramagnets and Crystals, Academic Press Inc.
- Bozorth, R. M., 1959, Magnetic Properties of Metals and Alloys; American Society for Metals.
- Brown, W. F., 1959, Relaxation behaviour of fine magnetic particles, *Journal of Applied Physics*, 30, 4, 130-132.

- Buonsanti, R., Grillo, V., Carlino, E., Giannini, C., Gozzo, F., Garcia-Hernandez, M., Garcia, M. A., Cingolani, R., Cozzoli, P. D., 2010, Architectural control of seeded-grown magnetic semiconductor iron-oxide-TiO₂ nanorod heterostructures: the role of seeds in topology selection, *Journal of American Chemical Society*, 32, 2437-2464.
- Carr, H. Y. and Prucell, E. M., 1954, Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance, *Physical Review*, 94, 3, 630-638.
- Carretta, P. and Lascialfari, A., 2007, NMR-MRI, μ -SR and Mössbauer Spectroscopies in Molecular Magnets, Springer Publications Inc.
- Casula, M. F., Floris, P., Innocenti, C., Lascialfari, A., Marinone, M., Corti, M., Sperling, R. A., Parak, W. J., Sangregorio, C., 2010, Magnetic resonance imaging contrast agents based on iron oxide superparamagnetic ferrofluids, *Chemistry of Materials*, 22, 5, 1739-1748.
- Chakka, V. M., Altuncevahir, B., Jin, Z. Q., Li, Y., Liu, J. P., 2006, Magnetic nanoparticles produced by surfactant assisted ball milling, *Journal of Applied Physics*, 99, 08E912.
- Chakraverty, S., Bandyopadhyay, M., Chatterjee, S., Dattagupta, S., Frydman, A., Sengupta, S., Sreeram, P. A., 2005, Memory in magnetic nanoparticles system: polydispersity and interaction effects, *Physical Review B*, 71, 054401
- Chikazumi, S., 1997, International Series of Monographs on Physics, Physics of Ferromagnetism, Oxford Science Publications.
- Conn, K. G., Beckmann, P. A., Mallory, C., W., Mallory, F. B., 1987, Methyl reorientation in methylphenanthrenes. I. Solid state proton spin-lattice relaxation in the 3methyl, 9methyl, and 3,9dimethyl systems, *Journal of Chemical Physics*, 87, 20.
- Corr, A. S., Gunko, Y. K., Tekoriute, R., Meledandri, C. J., Brougham, D. F., 2008, Poly (sodium-4-styrene)sulfonate - iron oxide nanocomposite dispersions with controlled magnetic resonance properties, *Journal of Physica Chemistry C*, 112, 35.
- Cozzoli, D. P., Pellegrino, T., Manno, L., 2006, Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures, *Chemical Society Reviews*, 35, 1195-1208.
- Cullity, B. D. and Graham, C. D., 2009, Introduction to Magnetic Materials; Wiley&Sons Inc. Publication.
- Deng, Y. H., Wang, C. C., Hu, J. H., Yang, W. L., Fu, S. K., 2005, Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach, *Colloids and Surfaces*, 262, 1-3, 87-93.

- Depalo, N., Carrieri, P., Comparelli, R., Striccoli, M., Agostiano, A., Bertinetti, L., Innocenti, C., Sangregorio, C., Curri, M. L., 2011, Biofunctionalization of anisotropic nanocrystalline semiconductor-magnetic heterostructures, *Langmuir*, 27, 6962-6970.
- Desautels, R. D., Skoropata, E., van Lierop, J., 2008, Moment fluctuations in 7 nm γ -Fe₂O₃ nanoparticles probed at the atomic level using Mössbauer spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 103, 7.
- Dormann, J. L., Bessais, L. and Fiorani, D., 1988, A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws, *Journal of Physics C*, 21, 10, 2015-2034.
- Dormann, J. L., Cherkaoui, R., Spinu, L., Nogues, M., Lucari, F., D' Orazio, F., Fiorani, D., Garcia, A., Tronc, E., Jolivet, J. P., 1998, From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in γ -Fe₂O₃ nanoparticle assemblies, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 187, 139-144.
- Dormann, J. L., Fiorani, D., Tronc, E., Prigogine, I., Rice, S. A., 1997, Magnetic relaxation in fine particle systems, *Advances in Chemical Physics*, 98, John Wiley&Sons Inc.
- Dosev, D., Nichkova, M., Dumas, R. D., Gee, S. J., Hammock, B. D., Liu, K., Kennedy, I. M., 2007, Magnetic/Luminescent core/shell particles synthesized by spray pyrolysis and their application in immunoassays with internal Standard, *Nanotechnology*, 18, 5.
- Farrar, T. and Becker, E., 1971, *Pulse and Fourier Transform NMR: Introduction to Theory and Methods*, Academic Press Inc.
- Fiorani, D., Dormann, J. L., Cherkaoui, R., Tronc, E., Lucari, F., D' Orazio, F., Spinu, L., Nogues, M., Garcia, A., Testa, A. M., 1999, Collective magnetic state in nanoparticle systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196-197, 143-147.
- Freed, J. H. and Hwang, L. P., 1975, Dynamic effects of pair correlation functions on spin relaxation by translational diffusion in liquids. *Journal of Chemical Physics*, 63, 4017-4025.
- Freed, J. H., 1978, Dynamic effects of pair correlation functions on spin relaxation by translational diffusion in liquids II-Finite jumps and independent T₁ processes, *Journal of Chemical Physics*, 68, 4034-4037,
- Fukushima, E., and Roeder, S. B. W., 1981, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley Publication. Inc.,
- Garcia-Otero, J., Porto, M., Rivas, J., Bunde, A., 2000, Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles, *Physical Review Letters*, 84, 167-170.
- Goldman, A., 2006, *Modern Ferrite Technology*, Springer Pub. Inc.

- Gubin, S. P., 2009, Magnetic Nanoparticles, Wiley&Sons Inc. Publication,
- Gueron, M., 1975, Nuclear relaxation in macromolecules by paramagnetic ions: a novel mechanism, *Journal of Magnetic Resonance*, 19, 58-66.
- Guimaraes, A. P. And Oliveira, I. S., 1998, Magnetism and Magnetic Resonance in Solids; Wiley&Sons Inc. Publication.
- Hahn, E. L., 1950, Spin Echoes, *Physical Review*, 80, 4, 580-594.
- Hai, N. H, Lemoine, R., Remboldt, S., Strand, M., Shield, J. E., Schmitter, D., Kraus, R. H., Espy, M., Leslie-Pelecky, D. L., 2005, Iron and Cobalt based magnetic fluids produced by inert gas condensation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293,1, 75-79.
- Hansen, M. F., Mørup, S., 1998, Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 184, 262-274.
- Kittel. C., 1946, Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles, *Physical Review*, 70, 965.
- Klokkenburg, M., Hilhorst, J., Erne, B. H., 2007, Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine, *Vibrational Spectroscopy*, 43, 243-248.
- Koenig, S. H. and Kellar, K. E., 1995, Theory of $1/T_1$ and $1/T_2$ NMRD profiles of solutions of magnetic nanoparticles, *Magnetic Resonance in Medicine*, 34, 227-233.
- Kumar, A., Johnson, C. S., 1974, Proton spin-lattice relaxation studies of reorienting methyl groups in solids, *Journal of Chemical Physics*, 60, 137.
- Kumar, C., 2005, Nanotechnologies for the Life Sciences- Vol.10: Nanomaterials for Medical Diagnosis and Therapy, Wiley-VCH Publication.
- Langevin, P., 1905, Magnetisme et theorie des electrons, *Annales de Chimie et de Physique*, 5, 70-127.
- Lattuada, M., Hatton, T. A., 2007, Functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles, *Langmuir*, 23, 2158-2168.
- Laurent, S., Nicotra, C., Gossuin, Y., Roch, A., Quakssim, A., Vander Elst, L., Cornant, M, Soleil, P., Muller, R. N., 2004, Influence of the length of the coating molecules on the nuclear magnetic relaxivity of superparamagnetic colloids, *Physica Status Solidi C*, 1, 12, 3644-3650.
- Lee, J. H., Huh, Y. M., Jun, Y., Seo, J.W., Jang, J.T., Song, H. T., Kim, S. J., Cho, E. J., Yoon, H. G., Suh, J. S., Cheon, J., 2007, Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging. *Nature Medicine*, 13, 95-99.

- Leff, D. V., Brandt, L., Heath, J. R., 1996, Synthesis and characterization of hydrophobic, organically soluble gold nanocrystals functionalized with primary amides, *Langmuir*, 12, 4723-4730.
- López, J. L., Pfannes, H. D., Paniago, R., Sinnecker, J. P., and Novak, M. A., 2008, Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 327-330.
- Ma, D. L., Veres, T., Clim, L., Normandin, F., Guan, J. W., Kingston, D., Simard, B., 2007, Superparamagnetic $\text{Fe}_x\text{O}_y@ \text{SiO}_2$ core-shell nanostructures: Controlled synthesis and magnetic characterization, *Journal of Physical Chemistry C*, 111.
- Macomber, R. S., 1998, *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, Wiley & Sons Inc. Publication.
- Maier, S. A., 2007, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer Inc.
- McConnell, J., 1987, *The Theory of Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids*, Cambridge University Press.
- Meiboom, S. and Gill, D., 1958, Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times, *The Review of Scientific Instruments*, 29, 8, 688-691.
- Meledandri, C. J., Stolarczyk, J. K., Ghosh, S., Brougham, D. F., 2008, Nonaqueous magnetic nanoparticle suspensions with controlled particle size and nuclear magnetic resonance properties, *Langmuir*, 24, 14159-14165.
- Morales, M. P., Veintemillas-Verdaguer, S., Montero, M. I. And Serna, C. J., 1999, Surface and internal spin canting in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 11, 3058-3064.
- Moriya, T., 1956, Nuclear magnetic relaxation in antiferromagnetics, *Progress of Theoretical Physics*, 16, 1, 23-44.
- Neel, L., 1954, Anisotropie magnetique superficielle et structures d'orientation, *Le Journal de Physique et le Radium*, 15, 255.
- Neel, L., 1932, Influence des fluctuations des champs moleculaires sur les proprietes magnetiques des corps, *Annales de Physique*, 18, 5.
- Neel, L., 1948, Proprietes magnetiques des ferrites; ferrimagnetisme et antiferromagnetisme *Annales de Physique*, 3, 137.
- Neel, L., 1949, Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites, *Ann. Geophys.*, 5, 99.
- Pinchuk, A. and Kreibig, U., 2003, Interface decay channel of particle surface plasmon resonance, *New Journal of Physics*, 5, 151:1-15.

- Pinchuk, A., Kreibig, U., Hilger, A., 2004, Optical properties of metallic nanoparticles: Influence of interface effects and interband transitions, *Surface Science*, 557, 269-280.
- Rachocki, A., Bielejewski, M., Tritt-Goc, J., 2009, ^1H Spin–Lattice Relaxation Study of dynamical inequivalence of methyl groups in solid 1,2-O-(1-Ethylpropylidene) - α -D-Glucopyranose, *Applied Magnetic Resonance*, 36, 61-68.
- Rigamonti, A., 1984, NMR-NQR studies of structural phase transitions, *Advances in Physics*, 33, 2, 115-191.
- Rocchiccioli-Deltcheff, C., Frank, R., Cabuil, V., Massart, R., 1987, Surfacted ferrofluids: interactions at the surfactant-magnetic iron oxide interface, *Journal of Chemistry Research*, 126–127.
- Roch, A., and Muller, R. N., 1992, Logitudinal relaxation of water protons in colloidal suspensions of superparamagnetic crystals, *Proceedings, 11th Annual Meeting of the Society of Magnetic Resonance in Medicine*, 1447.
- Roch, A., Gossuin, Y., Muller, R. N., Gillis, P., 2005, Superparamagnetic colloid suspensions : Water magnetic relaxation and clustering, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, 1, 532-539.
- Roch, A., Muller, R. N., Gillis, P., 1999, Theory of proton relaxation induced by superparamagnetic particles, *Journal of Chemical Physics*, 110, 11, 5403-5411.
- Shendruk, T. N., Desautels, R. D., Southern, B. W., van Lierop, J., 2007, The effect of surface spin disorder on the magnetism of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle dispersions, *Nanotechnology*, 18, 455704-455710.
- Shevchenko, E. V., Bodnarchuk, M. I., Kovalenko, M. V., Talapin, D. V., Smith, R. K., Aloni, S., Heiss, W., Alivisatos, A. P., 2008, Gold/Iron oxide core/Hollow shell nanoparticle, *Advanced Materials*, 20, 4323-4329.
- Shi, D., He, P., Lian, J., Wang, L., Van Ooij, W. J., 2002, Plasma deposition and characterization of acrylic acid thin film on ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Research*, 17, 2555-2560.
- Shi, W., Zeng, H., Sahoo, Y., Ohulchanskyy, T. Y., Ding, Y., Wang, Z. L., Swihart, M., Prasad, P. N., 2006, A General approach binary and ternary hybrid nanocrystals, *Nano Letters*, 6, 4, 875-881.
- Shtirkmann, S. and Wohllfarth. E. P., 1981, The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses, *Physics Letters, A.*, 85, 467.
- Slichter, C. P., 1963, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row Public.
- Solomon, I., 1955, Relaxation processes in a system of two spins, *Physical Review*, 99, 2, 559-565.
- Standley, K. J., 1962, *Oxide Magnetic Materials*, Oxford University Press.

- Stoner, E. C. And Wohlfarth, E. P., 1948, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 240, 599-642.
- Sun, S., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P. M., Wang, S. X., Li, G., 2004, Monodisperse MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Mn) nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 1, 273-279.
- Taboada, E., Rodriguez, E., Roig, A., Oro, J., Roch, A., Muller, R. N., 2007, Relaxometric and magnetic characterization of ultrasmall iron oxide nanoparticles with high magnetization: Evaluation as potential T_1 magnetic resonance imaging contrast agents for molecular imaging, *Langmuir*, 23, 4583-4588.
- Tartaj, P., Morales, M. P., Veintimillas-Verdaguer, S., Gonzalez-Carreno, T., Serna, C., 2003, The preparation of magnetic nanoparticles for application in biomedicine, *Journal of Applied Physics*, 36, 182-197.
- Varadan, V. K., Chen, L., Xie, J., 2008, *Nanomedicine: Design and Applications of Magnetic Nanomaterials, Nanosensors, Nanosystems*, Wiley&Sons Inc. Pub.
- Vargas, J. M., Nunes, W. C., Socolovsky, L. M., Knobel, M., Zanchet, D., 2005, Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles, *Physical Review B*, 72, 18.
- Vidal-Vidal, J., Rivas, J., Lopez-Quintela, M. A., 2006, Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by microemulsion method, *Colloids and Surfaces A*, 288, 44-51.
- Wang, L., Luo, J., Fan, Q., Suzuki, M., Suzuki, I. S., Engelhard, M. H., Lin, Y., Kim, N., Wang, J. Q., Zhong, C. J., 2005, Monodispersed core-shell $Fe_3O_4@Au$ nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 21593-21601.
- Wei, Y., Klajn, R., Pinchuk, A., Grzybowski, B. A., 2008, Synthesis, shape control and optical properties of hybrid Au/Fe_3O_4 "nanoflowers", *Small*, 4, 10, 1635-1639.
- Weiss, P., 1906, La variation du ferromagnetisme avec la temperature, *Comptes Rendus des Sceances de l'Academie des Sciences*, 143, 1136-1139.
- Weiss, P., 1907, L'hypothese du champ moleculaire et la propriete ferromagnetique, *Journal de Physique*, 6, 66-690.
- Xu, C., Xie, J., Ho, D., Wang, C., Kohler, N., Walsh, E. G., Morgan, J. R., Chin, Y. E., Sun, S., 2008, $Au-Fe_3O_4$ dumbbell Nanoparticles as dual-functional probes, *Angewandte Chemie*, 47, 173-176.
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., Zou, G., 2007, Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309, 2, 307-311.

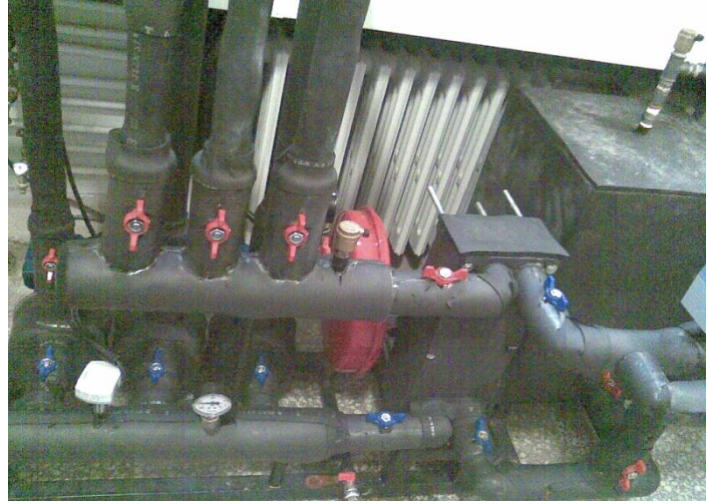
- Xu, Z., Shen, C., Hou, Y., Gao, H., Sun, S., 2009, Oleylamine as both reducing agent and stabilizer in a facile synthesis of magnetite nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 21, 1778-1780.
- Yu, H., Chen, M., Rice, P. M., Wang, S. X., White, R. L., Sun, S., 2005, Dumbbell-like bifunctional Au-Fe₃O₄ nanoparticles, *Nano Letters*, 5, 2, 379-382.
- Zeng, H. and Sun, S., 2008, Syntheses, properties and potential applications of multicomponent magnetic nanoparticles, *Advanced Functional Materials*, 18, 391-400

Ek-1 Ev Yapımı Pulsu FT NMR Spektrometresinin Kurulması

Ek 1.1 Elektromagnet Su Soğutma Sisteminin Kurulması

H. Ü. Fizik Mühendisliği Bölümü Magnetik Rezonans Araştırma Laboratuvarına kurulan ev yapımı pulsü NMR spektrometresinde magnetik alan kaynağı olarak, laboratuvardaki eski Varian HA-100D Sürekli Dalga NMR Spektrometresinin elektromagnetini kullanılmaktadır. Bu elektromagnetin soğutması için laboratuvara H. Ü. 011A 602 001 no'lu BAP alt yapı projesi ile yeni bir su soğutma sistemi kurulmuştur. Bu sistem, pulsü FT NMR spektrometresinin yanı sıra ihtiyaç duyulduğunda Magnetik Rezonans Laboratuvarı' ndaki Varian E-L9 ESR spektrometresi ve Bruker EMX ESR spektrometresinin bağlı olduğu elektromagnetlerin soğutma suyu ihtiyacını da karşılamak üzere tasarlanmıştır.

Aynı anda üç farklı cihaza gerekli sıcaklık ve basınçta soğutma suyu sağlayabilecek kapasitede olan sistem, primer ve sekonder olarak iki ayrı devreden oluşmaktadır. Sistemin primer devresinde 1 adet 17 kW' lık Carrier 30 RA- 017 model hava kondenserli su soğutma grubu, 1 adet 100 L buffer su tankı, 1 adet eşanjör, sekonder devresinde ise 3 adet sistem pompası, 1 adet kontrol motorlu üç yollu vana ve sistemi kumanda etmeye yarayan elektrik güç panosu bulunmaktadır (Şekil.1).



Şekil.1 Hava kondenserli su soğutma grubu ve su soğutma sistemi

Primer devrede soğutma cihazı, su tankında depo edilen, donmaya karşı %40 glikol içeren suyu 7 °C ye soğutarak eşanjöre göndermekte, eşanjörde ısıyı sekonder devreye aktarılan su 12 °C de tekrar soğutma cihazına geri dönmektedir. Eşanjörde,

primer kapalı devredeki soğuk akışkan aracılığıyla soğutulan sekonder devredeki kullanım suyu ise sistemdeki üç adet pompa aracılığıyla cihazlara gönderilmektedir. Sekonder devrede cihazlara gönderilen suyun sıcaklığı otomatik kontrollü üç yollu vana sayesinde ayarlanabilmektedir.



Şekil.2 Elektrik güç panosu ve cihaz giriş-çıkışlarında kurulu sistem

Cihazlara gönderilen kullanım suyu cihaz girişlerinde iki kademeli 100 ve 50 mikron filtrelerden geçmektedir. Ayrıca her cihazın girişine ve çıkışına konulan termometre ve manometreler sayesinde giriş-çıkış su sıcaklığı ve basıncı izlenebilmektedir (Şekil.2).

Elektrik güç panosu üzerinde, sistemin bağlı olduğu dışarıdaki soğutma cihazı ve sistemdeki üç adet pompanın elektrik açma-kapama düğmeleri ve çalışma-arıza durumlarını gösteren yeşil ve kırmızı lambalar bulunmaktadır. Şekil.3' te pano üzerinde üç pompanın hangi cihazı beslediği görülmektedir. Elektrik panosu içerisinde ayrıca sistemden cihazlara gönderilen suyun sıcaklığını okumaya ve istenen su sıcaklığını ayarlamaya yarayan dijital göstergeli bir sıcaklık kontrolcüsü vardır. Bu sıcaklık kontrolcüsü sistem üzerinde üç kollu vanayı otomatik olarak açıp kapamak suretiyle cihazlara giden su sıcaklığını ayarlar. Sıcaklık kontrolcüsü üzerinde en alttaki düğmeye basıldığında gösterge üzerinde sağ tarafta görünen ayar sıcaklığı yanıp sönmeye başlar; bu durumda yukarı ve aşağı tuşlarına basılarak ayar sıcaklığı artırılıp azaltılabilir. Sıcaklık kontrolcüsü, su sıcaklığını ayar sıcaklık değeri göstergede sol taraftaki mevcut su sıcaklığı değerine eşitleninceye kadar ayarlar.



Şekil.3 Açma-kapama düğmeleri ve pano içerisindeki sıcaklık kontrolcüsü

Ek.1.2 Elektromagnetin Çalıştırılması

Varian HA-100D Sürekli Dalga NMR Spektrometresine ait elektromagnet, aslen yüksek çözünürlüklü NMR çalışmaları için tasarlanmıştır. Bu nedenle elektromagnet, oluşturduğu magnetik alan, dolayısıyla da magnet akımındaki dalgalanmaları en düşük seviyede tutmak amacıyla akım kanallarında dolaşan su sıcaklığını hassas şekilde ayarlamaya yarayan kendi su sistemine (V-3520A) sahiptir.

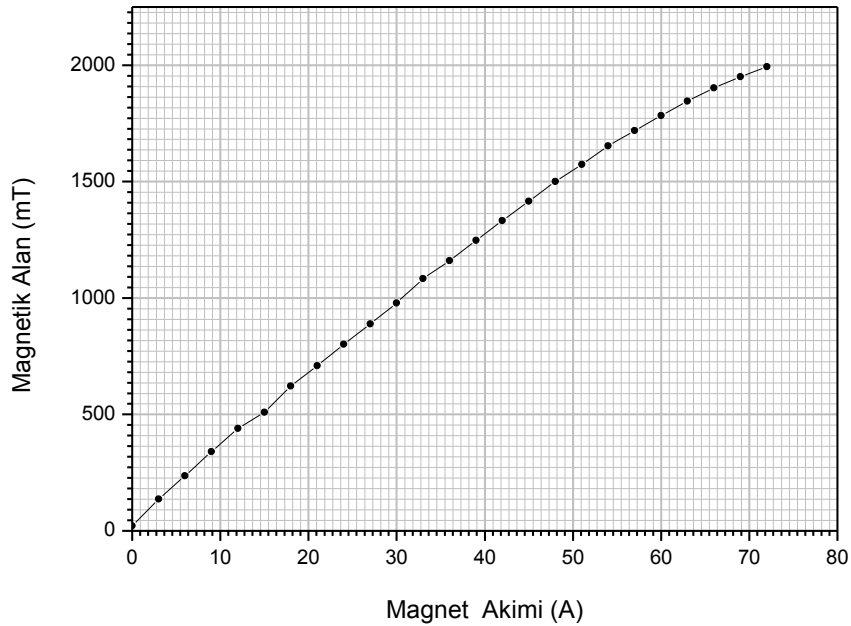
V-3520A sistemi, magnet içerisinde kendi 56,7 L' lik su tankında depo edilen deiyonize suyu kapalı devre oluşturacak şekilde dolaştırır. Bu kapalı devrede magnete belirli basınçta pompalanıp magnetten ısınmış olarak su tankına geri dönen deiyonize su, tank içerisinde bir eşanjör yardımıyla dışarıdan soğutulmuş olarak gelen su aracılığıyla soğutulup tekrar magnete pompalanır. Sistemde dolaştırılan suyun uygun sıcaklık ve basınçta (15-30 °C ve 1,4 bar) olmasını sağlamak amacıyla hem magnet suyunun dolaştığı kapalı devre üzerine, hem de dışarıdan gelen soğuk suyun girip çıktığı devre üzerine diferansiyel basınç anahtarları ve sıcaklık kontrolcüleri konulmuştur. Bu kontrolcüler magnetin güç sistemine doğrudan bağlıdır ve su basıncının düşmesi, sıcaklığın aşırı düşmesi ve yükselmesi gibi durumlarda magnet akımını keserek sistemin zarar görmesini engeller.

Magnetin aşırı ısınmasını önlemek için magnet suyu sıcaklığının 35 °C' nin üzerine çıkması veya su debisinin dakikada 4,7 L' nin altına düşmesi durumunda magnet akımı ve magnete su akışı kesilir. (Benzer şekilde dışarıdan gelen soğuk suyun dakikada 11,4 L debi ve 1,4 bar basıncın altına düşmesi durumunda da güvenlik önlemi olarak magnetin gücü kesilmektedir). Bu durumda sistemin ön panelindeki "INTERLOCKS" lambalarından "TEMPERATURE" lambası yanar. Magnet suyu

uygun sıcaklık ve basınçta olduğunda ise magnet düzgün bir şekilde çalışmasına devam eder ve “INTERLOCKS” lambalarından “FLOW” lambası bu durum devam ettiği sürece yanık kalır.

Diğer taraftan dış devreden gelen soğuk suyun magnette dolaştırılan suyun sıcaklığını aşırı düşürmesini önlemek amacıyla gelen suyun sıcaklığı kontrol edilir, eğer sıcaklık sistemin ön panelindeki “TEMPERATURE CONTROLS” düğmeleriyle ayarlanan sıcaklığın altında ise soğuk su eşanjöre gönderilmeden bypass edilerek dış devreye geri verilir, magnetde de su pompalanmaz. Bu durumda sistem dışarıdan gelen suyu kendi ısıtmaya başlar ve sistemin ön panelinde “HEAT” lambası yanar. Gelen suyun sıcaklığı ayar sıcaklığının üzerine çıktığında ise bypass vanası otomatik olarak kapanır ve su eşanjöre gönderilerek magnet suyu ile ısı alış-verişine sokulur. Bu durumda ön panelde “COOL” lambası yanar ve magnetde su pompalanması başlar.

Elektromagnetin güç kaynağı eski Sürekli Dalga NMR Spektrometresinin konsolu üzerindeki üniteden açılıp kapanabilmekte ve magnet akımı ayarlanabilmektedir. Magnetde maksimum 120 A' e kadar akım sürülebilme ve alan şiddeti 2,5 T 'ya kadar çıkabilmektedir. Bir gaussmetre yardımıyla magnetin merkezinde oluşan magnetik alan şiddeti magnet akımının fonksiyonu olarak ölçülmüş ve magnetde ait kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 4).



Şekil. 4 Elektromagnete ait akım-magnetik alan eğrisi

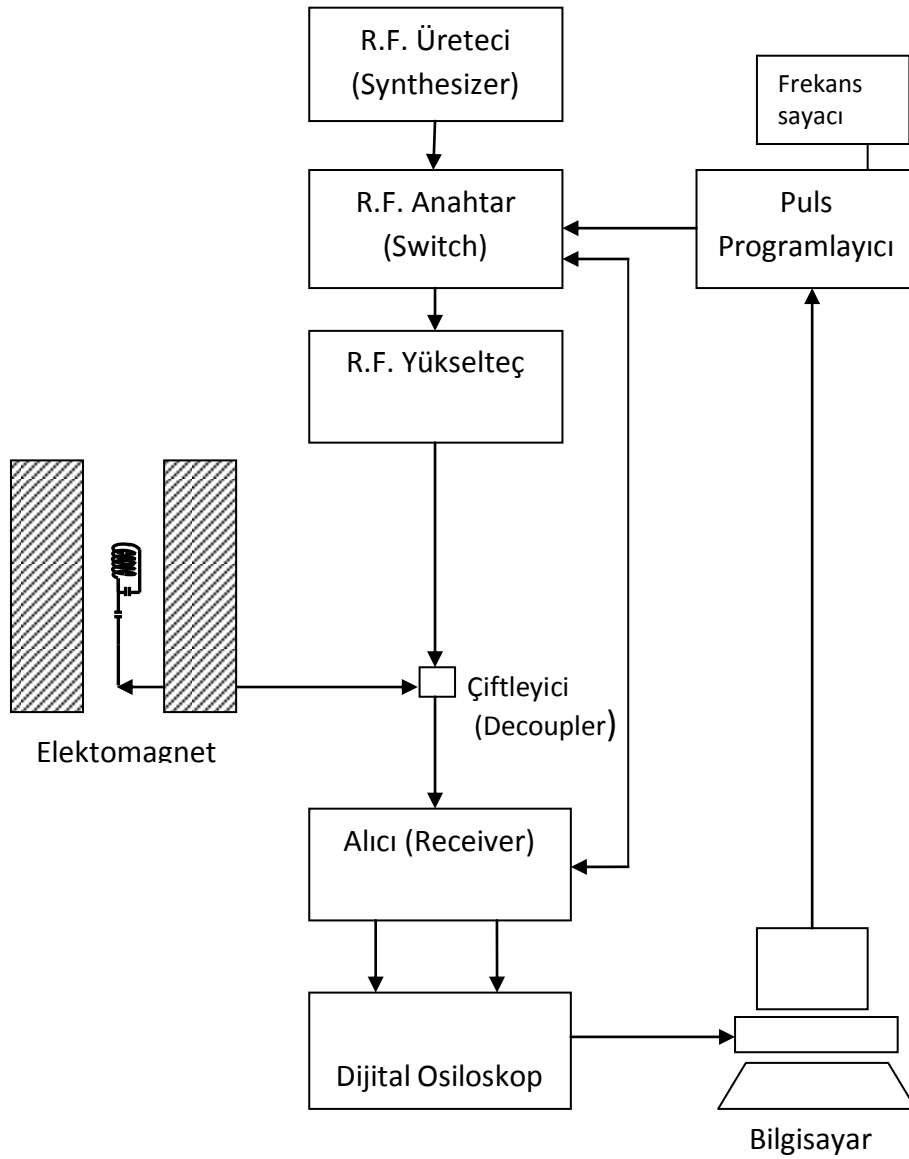
Ek.1.3 Pulsu FT NMR Spektrometresinin Kurulması

Magnetik Rezonans Araştırma Laboratuvarına puls yöntemiyle çalışan bir FT NMR Spektrometresi kurmak amacıyla TÜBİTAK TBAG 1378 no' lu araştırma projesi ile Mid Continent Instruments (MCI) marka bir MP5401 Puls NMR Programlayıcı, bir MCI CA 5605 Alıcı (Receiver-Integrator), bir MCI DS 5502 rf switch, bir Rhode Schwarz marka sinyal jeneratörü (100 kHz-1000 MHz) ve bir Gould marka Digital Storage Osiloskop satın alınmıştır. Satın alınan bu cihazlara ek olarak laboratuvar imkanlarıyla bir Kalmus rf lineer puls yükselteci (10-86 MHz, 1000 W), bir HP Agilent 8712ET RF Network Analizör ve bir Thurlby-Thandar Universal Counter sisteme eklenmiştir. Şekil.5' te kurulan ev yapımı FT NMR spektrometresinin bir fotoğrafı görölmektedir.



Şekil.5 Magnetik Rezonans Araştırma Laboratuvarında kurulan ev yapımı FT NMR Spektrometresi

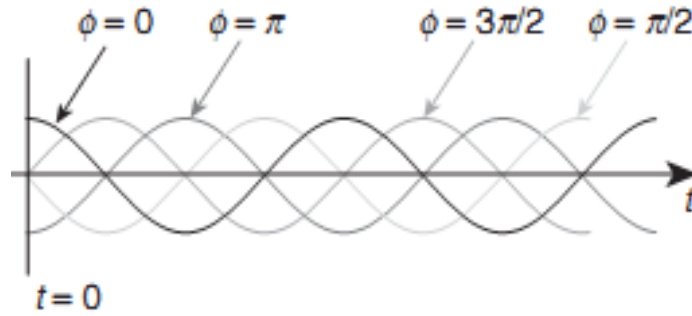
Şekil.5' te gösterilen ev yapımı FT NMR spektrometresi sistemi ana hatlarıyla; i) NMR için gerekli uygun frekanstaki rf sinyalinin üretilip, modüle edilerek, şiddetinin yükseltildiği bir verici (transmitter), ii) bu rf sinyalinin maksimum güç kazancıyla magnetik alan içine yerleştirilmiş örnek üzerine aktarılmasını ve örnekten yayımlanan NMR tepkisinin elektriksel sinyale dönüştürülerek yine maksimum güç kazancı ile iletilmesini sağlayan algıç (probe) ve son olarak iii) algıçtan gelen analog NMR sinyalinin farklı fazlarda algılanarak sayısal sinyale dönüştürüldüğü alıcı (receiver) olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. Şekil.6 'da kurulan sistemin blok diyagramı verilmektedir.



Şekil.6 Kurulan ev yapımı pulsu FT NMR Spektrometresinin blok diyagramı

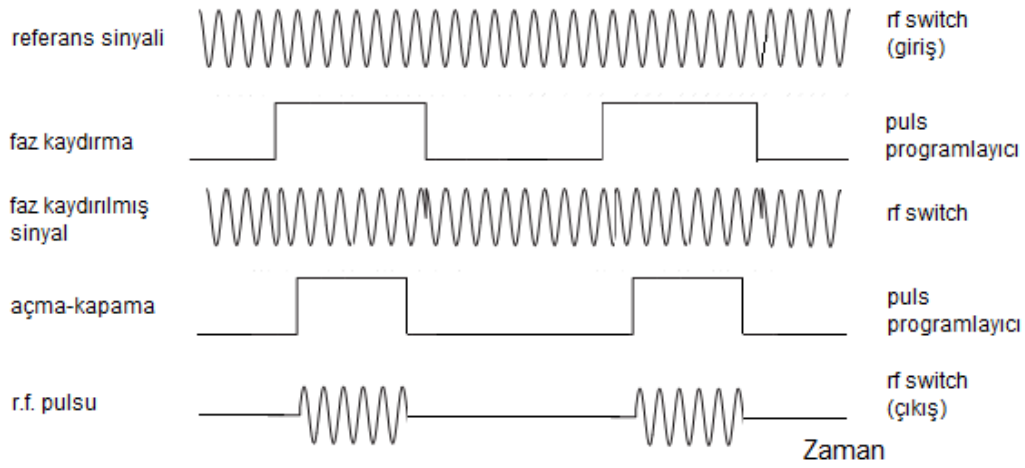
Ek.1.3.1 Verici (Transmitter)

Şekil.6' da görüldüğü üzere rf jeneratörü, rf anahtarı (switch), puls programlayıcı ve rf puls yükseltici kurulan sistemin verici (transmitter) kısmını oluşturmaktadır. Bilindiği gibi NMR deneyinde dış magnetik alan içerisinde konmuş çekirdek spinlerinin Larmor dönü frekansına eşit frekansta -ki buna spektrometrenin referans frekansı da denir- uyarıcı bir rf sinyaline ihtiyaç vardır. Bu sinyal, frekansı 0.1-1000 MHz ve genliği -30dB - 30dB arasında değişen rf sinyalleri üretebilen rf jeneratöründen elde edilir. Puls NMR yönteminde bu uyarıcı sinyalin örnek üzerine gönderilmeden önce uygun şekilde modüle edilmesi gerekir. Bu sebeple rf üreticiden elde edilen referans sinyali rf anahtarına gönderilir. Rf anahtarı, puls programlayıcı ile senkronize olarak çalışır ve puls programlayıcı tarafından belirlenen zaman aralıklarında öncelikle girişine verilen referans sinyalinin fazını $\phi = \pi/2, \pi$ ve $3\pi/2$ kadarlık açılarla kaydırır (Şekil.7).



Şekil.7 Referans sinyalinin dört farklı fazının gösterimi

Rf anahtarı bunun dışında, fazı anlık olarak değiştirilmiş bu referans sinyalini yine puls programlayıcının belirlediği t anlarında aslında tam olarak faz değişiminin hemen sonrasında ve fazın eski değerine çevrilmesinden hemen önce açıp-kapayarak (kırparak) bir çeşit anahtarlama görevi görür. Sonuç olarak rf anahtarının çıkışında görülen sinyaller frekansı referans frekansına eşit ancak farklı fazlarda uyarıcı rf pulslarıdır (Şekil.8).



Şekil.8 Uyarıcı rf sinyalinin rf pulslarına dönüştürülmesi

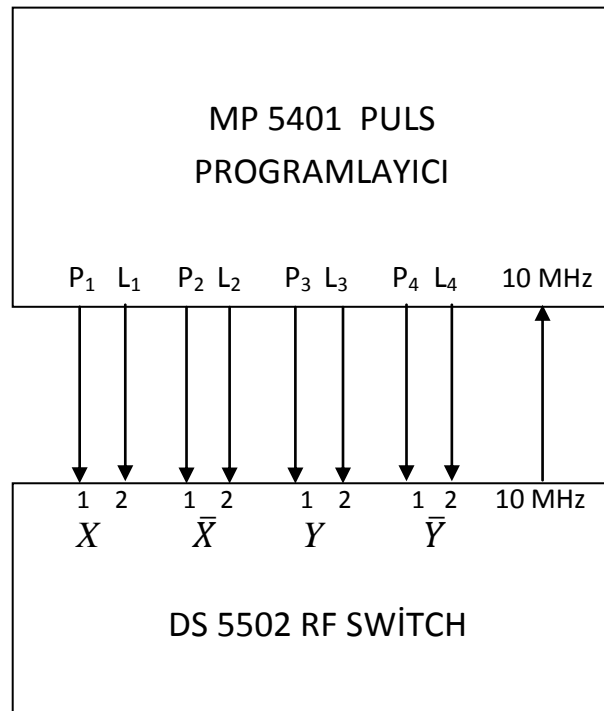
FT NMR yönteminde oluşturulan bu rf pulslarının fazları ve süreleri yani genişlikleri büyük önem taşır. Referans sinyaline göre $\phi = 0, \pi/2, \pi$ ve $3\pi/2$ faz farkına sahip pulslar terminolojide sırasıyla $x, y, -x$ ve $-y$ pulsları olarak isimlendirilir. Bu isimlendirme NMR teorisine göre çekirdek magnetizasyonunun bu uyarıcı pulsların etkisiyle referans frekansı f_{ref} olmak üzere, $\omega_{ref} = 2\pi f_{ref}$ açısal frekansıyla dönen koordinat sisteminde $x, y, -x$ ve $-y$ eksenlerine doğru yatırılmasından ötürü yapılmıştır¹. Söz konusu $x, y, -x$ ve $-y$ pulslarının süreleri ise H_1 alan şiddetiyle birlikte çekirdek magnetizasyonunun bu eksenlere doğru ne kadar yatırılacağını belirler².

Düzenekte kullanılan DS 5502 rf anahtarı üzerinde dört farklı fazdaki ($x, y, -x$ ve $-y$) bu sinyal çıkışlarının her biri ayrı kanaldan verilmektedir ve bunlar MP 5401 Puls programlayıcı üzerindeki P_1, P_2, P_3 ve P_4 pulslarıyla kontrol edilmektedir (Şekil.9). Buna göre sırasıyla $P_1 \rightarrow x, P_2 \rightarrow -x, P_3 \rightarrow y$ ve $P_4 \rightarrow -y$ pulslarına karşılık

¹ Aslında bu rf sinyalleri her ne kadar farklı fazda olsalar da gerçekte hepsi H_0 dış magnetik alanına dik olarak yerleştirilmiş bobin eksenini üzerinde titreşen H_1 rf alanı oluştururlar. Ancak NMR teorisinde tek ekseninde f_{ref} frekansıyla titreşen bu H_1 rf alanının, biri saat yönünde diğeri tersi yönde $\omega_{ref} = 2\pi f_{ref}$ açısal frekansıyla dönen iki alan bileşeninin toplamı olarak ele alındığı ve çekirdek magnetizasyonu hareketinin bu alan bileşenlerinin birinin durgun kaldığı gözlem çerçevesine göre incelendiği düşünülürse bu durum daha kolay anlaşılabilir.

² Bilindiği gibi NMR teorisinde puls süreleri, çekirdek magnetizasyonunu $\theta = \pi/2$ veya π kadarlık açılarla eksenlere yatıracak şekilde seçilmiş pulslar özel önem taşır. Ancak döner koordinat sisteminde magnetizasyonun H_0 dış alan doğrultusundan (z -ekseninden) uzaklaşmasını ifade eden bu açılar, yukarıda bahsedilen rf pulslarının görece zamansal farklılıklarını belirten faz açılarıyla birbirine karıştırılmamasına dikkat edilmelidir.

gelmektedir. P_{1-4} pulslarının hangi sırayla, hangi zaman aralıklarıyla uygulanacağı puls programlayıcı içindeki, RS 232 bağlantılı bilgisayardaki yazılım ile programlanabilen bir mikroişlemci ile kontrol edilirken, P_{1-4} puls süreleri puls programlayıcı üzerindeki düğmeler yardımıyla 0-60 μ s aralığında 0.1 μ s hassasiyetle ayarlanabilmektedir (Şekil.10). Aktif haldeki puls genişlikleri programlayıcı arka panelindeki monitor çıkışlarına bağlı bir sayıcıda doğrudan veya dijital osiloskoptan gözlenerek ölçülebilir. Böylece pulslu FT NMR tekniğinde durulma zamanı ölçümünde kullanılan tüm puls dizileri (saturation recovery, spin eko, CPMG vb.) uygulanabilir.



Şekil.9 Rf Switch ile puls programlayıcı arasında x,-x,y,-y pulslarının kontrolünü sağlayan bağlantılar (P_{1-4} bağlantıları puls başlangıç ve bitişini, L_{1-4} bağlantıları ise puls öncesi ve sonrası anlık faz değişim başlangıç ve bitişini belirlemektedir)



Şekil.10 Puls programlayıcının ön panelinde P_1, P_2, P_3 ve P_4 pulslerini açma-kapamaya ve puls genişliklerini ayarlamaya yarayan kontroller

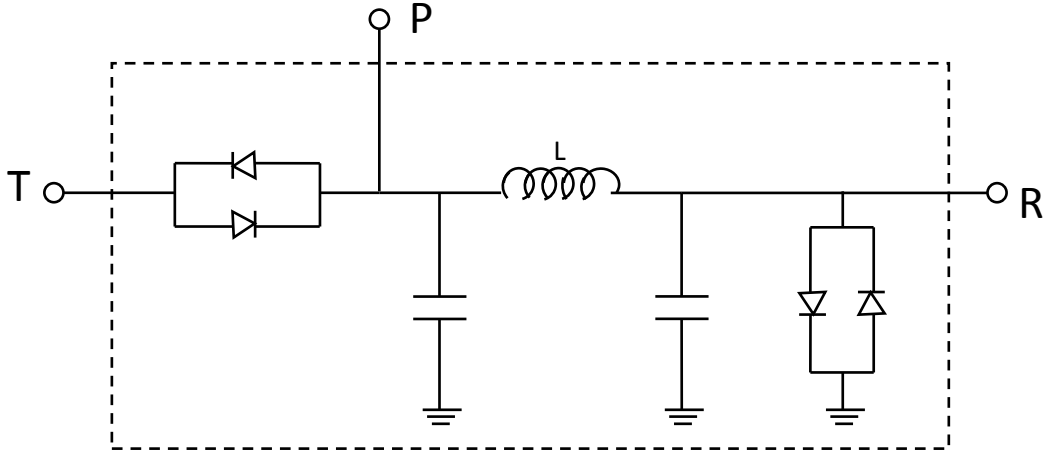
Kurulan düzeneğin verici kısmının son halkası ise rf puls yükseltecedir. Rf anahtarı çıkışında elde edilen rf pulsarı yeterince şiddetli değildir. Bu yüzden örnek üzerine gönderilmeden önce rf yükseltisinde genlikleri yükseltilir. Düzenekte kullanılan Kalmus lineer puls yükseltici 10-86 MHz frekans aralığında rf sinyalleri için maksimum 1000 W' a kadar çıkış gücü sağlamaktadır.

Ek.1.3.2 Algıç (Probe)

Şekil.6' daki blok diyagramdan da görüldüğü üzere yükseltilmiş rf pulslarının algıca yani örnek üzerine ve örnekten algılanan NMR sinyalinin de alıcıya gönderilmesi aynı iletim hattı üzerinden gerçekleşir³. Örnekten gelen NMR sinyali mikrovolt mertebesinde oldukça zayıf bir sinyal iken vericiden gelen uyarıcı rf sinyalinin genliği yükseltme derecesine bağlı olarak birkaç yüz volt mertebesinde olduğunda çoğu elektronik cihaz için zararlı bir sinyaldir. Bu yüzden vericiden gelen yüksek sinyalin alıcıya gönderilmeden doğrudan örnek üzerine ve örnekten algılanan zayıf NMR

³ Aslında vericiden gönderilen rf sinyali ile algıçtan gelen NMR sinyali her ne kadar aynı hattan iletilse de aynı anda iletilmezler. NMR sinyali ya da terminolojide kullanıldığı üzere FID sinyali uyarıcı rf pulsunun sonlanmasından sonra oluşur.

sinyalinin de doğrudan alıcıya gönderilmesi gerekir ki bunu çiftleyici (decoupler) sağlar. Bu özelliği ile çiftleyici bir çeşit anahtarlama görevi gören ve Şekil.11’ de görüldüğü gibi birtakım diyot, kapasitör ve indüktörlerden oluşan bir elektronik devredir⁴.

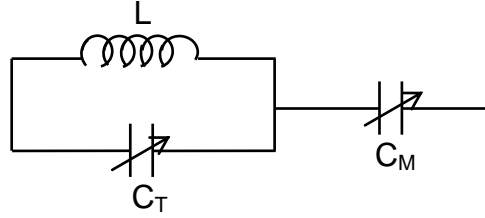


Şekil.11 Çiftleyici (Decoupler)' ye ait elektronik devre şeması

Algıç temel olarak içine örneğin konulduğu ve magnetin oluşturduğu dış magnetik alana dik olarak yerleştirilmiş bir bobindir (bkz. Şekil.6). Buna göre bobine gönderilen uyarıcı rf pulsü, bobin ekseni boyunca örnek üzerinde titreşen bir magnetik alan indükler, dış alan dolayısıyla örnekte oluşan boyuna çekirdek magnetizasyonu rezonans anında bu titreşen alan etkisiyle bobin eksenine yatırılır ve bu yolla oluşan enine magnetizasyonun zamanla değişimi de tersi şekilde bobinde zayıf fakat algılanabilir bir elektriksel NMR sinyalinin indüklenmesine neden olur. Algıçta NMR sinyalinin mevcut örnek miktarı ve dış magnetik alan şiddeti için olabilecek en yüksek seviyede algılanabilmesi bobinin dış alan içerisindeki konumu, yapısı ve geometrisinin yanı sıra elektriksel özelliklerine de kuvvetlice bağlıdır. Buna göre vericiden gelen rf pulsunun maksimum güç kazancı ile bobinin örnek üzerinde oluşturduğu rf alanına, örneğin indüklediği alanın da maksimum güç kazancıyla

⁴ Devredeki çapraz bağlı diyotlar 0.5V' luk eşik gerilimlerinden dolayı uçları arasında $\pm 0.5V$ tan yüksek gerilimler oluştuğunda iletme geçerek kısa devre, bu aralıkta düşük gerilimler oluştuğunda ise kesime geçerek açık devre gibi davranırlar. Bu sayede vericiden gelen yüksek rf pulsü alıcıya ulaşmadan doğrudan proba, probdan gelen düşük gerilimli NMR sinyali ise vericiye gitmeden doğrudan alıcıya yönlendirilir. Devredeki paralel indüktör ve kapasitörler ise ω_{ref} Larmor frekansında giriş-çıkış empedansı $Z=50 \Omega$ olan bir bant geçiren süzgeç gibi davranır.

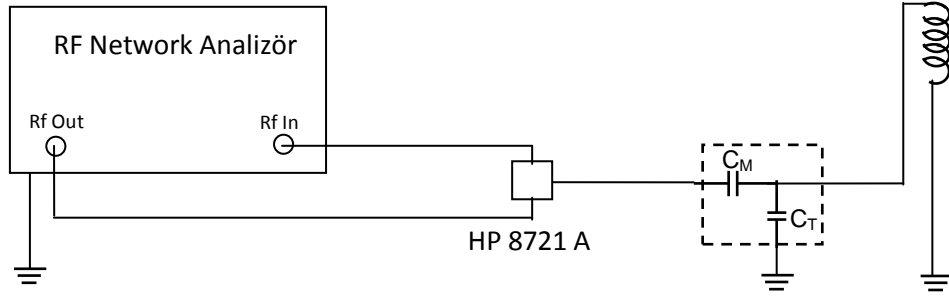
bobinde NMR sinyaline dönüştürülmesi, ayrıca verici ve alıcı ile bobin arasındaki bu elektriksel sinyal aktarımlarının da kayıpsız biçimde yapılması gerekir. Ancak çoğunlukla bobin tek başına bu koşulları sağlayamaz. Bu nedenle Şekil.12’ de görüldüğü gibi bobine paralel bir C_T ve bunların ikisine seri olacak şekilde bir C_M kapasitörü bağlanır. Bu kapasitörler ayarlanabilir kapasitörlerdir.



Şekil.12 Algıç kısmında örnek bobinine paralel ve seri bağlı kapasitörler

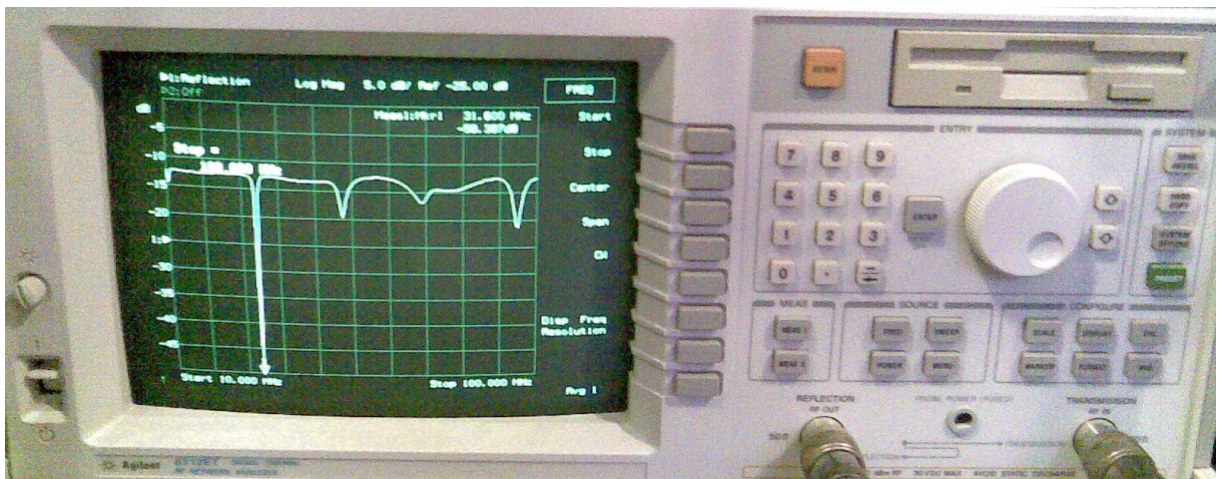
Örnek bobinine paralel bağlı C_T kapasitörü bobinle birlikte bir salınım devresi oluşturur. C_T kapasitörünün kapasitansı L , örnek bobininin indüktansı, ω_0 , Larmor frekansı olmak üzere $\omega_0=(1/LC_T)^{1/2}$ olacak şekilde seçildiğinde bu salınım devresi puls sırasında vericiden gönderilen rf sinyali ile rezonansa gelerek elektriksel sinyalden bobin içinde oluşan alana, puls bitiminde ise bu alandan bobin uçları arasında indüklenen elektriksel NMR sinyaline maksimum enerji aktarımı sağlar. Bu nedenle C_T kapasitörüne, görevi örnek bobiniyle birlikte oluşturduğu salınım devresinin frekansını Larmor frekansına eşitlemek olduğu için tuning kapasitör adı verilir. Bobin ve C_T kapasitörüne seri bağlı C_M kapasitörünün görevi ise salınım devresinin rezonans frekansındaki toplam empedansını dış devrenin empedansına yani puls anı için verici çıkış empedansı ve puls sonrası için alıcı giriş empedansına, kısacası 50Ω a eşitlemektir. Bunun nedeni vericiden bobine ve bobinden alıcıya gönderilen elektriksel sinyallerin herhangi bir yansımaya uğramadan kayıpsız bir şekilde iletilmesidir. C_M kapasitörüne bu fonksiyonundan dolayı empedans denkleştirmek anlamında kullanılan matching kapasitör adı verilir. Ayarlanabilir C_T ve C_M kapasitörleri ile yukarıda bahsedilen koşulların sağlanması iyi bir NMR sinyali elde etmek için çok önemlidir. Kurulan düzende söz konusu tuning ve matching işlemleri 0,3-1300 MHz frekans aralığında rf sinyal taraması yaparak herhangi bir devrenin frekans tepkisini ölçebilen bir HP Agilent 8712ET RF Network analizör ile Şekil.13’ deki devre yardımıyla yapılmaktadır. Buna göre RF Network Analizörün çıkışından verilen sinyal bir “HP 8721 A directional bridge aracılığıyla algıca, algıçtan geri dönen

(yansıyan) sinyal de yine “directional bridge” üzerinden tekrar RF Network Analizörün girişine verilir. İlgilenilen Larmor frekansını da içerecek şekilde bir frekans aralığı tarandığında, algıcın hangi frekansları ne kadar kazançla soğurduğu izlenebilmekte ve buna göre algıç soğurması Larmor frekansında maksimum olacak şekilde C_T ve C_M kapasitörleri ayarlanabilmektedir.



Şekil.13 Algıcın rezonans frekansını ve empedansını ayarlamak için kullanılan devre

Kurulan düzenekte Şekil.13’ de görüldüğü gibi kapasitör boyutlarının büyük olması, sürekli olarak magnet merkezinde duran bobine ulaşmanın güç olması gibi bazı fiziksel nedenlerle C_T ve C_M kapasitörleri örnek bobininden uzakta ayrı bir kapasitör kutusu içerisine yerleştirilmiştir. Ancak bu durumda kapasitör kutusu ile bobin arasında kullanılan koaksiyel kablonun, kablo uzunluğuyla doğru orantılı olarak artan kapasitansının da göz önüne alınması gerekir. Şekil.14’ te C_T ve C_M kapasitörleriyle algıç rezonans frekansının ve empedansının ayarlanması sırasında RF Network Analizör ekranından bir görüntü verilmiştir.



Şekil.14 C_T ve C_M kapasitörleriyle algıç rezonans frekansının ve empedansının ayarlanması sırasında RF Network Analizör ekranında gözlenen algıca ait frekans tepkisi

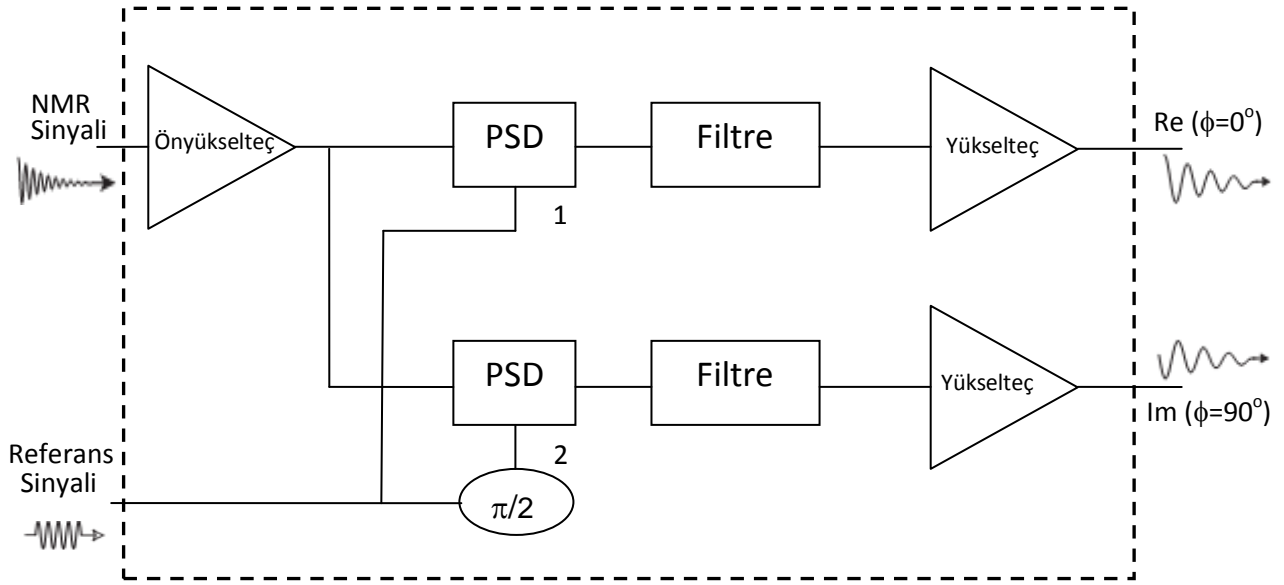
Ek.1.3.3 Alıcı (Receiver)

Kurulan spektrometrenin alıcı (receiver) kısmı bir MCI CA 5605 Receiver ve bir Gould 4064 digital storage osiloskoptan oluşmaktadır. Kısaca alıcının görevi algıçtan gelen NMR sinyalini yükselterek farklı faz bileşenleri halinde algılanmasını, osiloskopun görevi ise analog olan bu NMR sinyalinin sayısal hale getirilerek görüntülenmesini sağlamaktır.

Daha önceden belirtildiği gibi NMR sinyali μV 'lar mertebesinde oldukça zayıf bir sinyaldir ve gerek verici, alıcı, örnek bobini gibi spektrometre bileşenleri gerekse dış faktörlerden kaynaklanan elektriksel gürültü içerisinde ayırt edilmesi zordur. Bu zayıf sinyal doğrudan bir yükselteci göndermek veya belli bir frekans aralığı dışındaki gürültüleri süzmek amacıyla önce bir bant geçiren süzgeçten geçirip, ardından bir yükselteç yardımıyla yükseltmek gibi klasik yöntemler NMR sinyaliyle birlikte gürültüyü de yükselteceğinden sinyal/gürültü (S/N) oranını artırmada bir fayda sağlamayacaktır. Bu nedenle NMR sinyalinin istenen bir S/N oranı ile algılanması, ancak ilgilenilen frekanstaki sinyalin bu frekansa göre çok dar bir bant aralığı içinde geçirilip yükseltildiği ve bunun harici frekanslardaki gürültünün elimine edildiği faz duyarlı algılama (phase sensitive detection-PSD) yöntemiyle çalışan bir çeşit kilitlemeli yükselteç (lock-in amplifier) ile mümkündür. Faz duyarlı dedektör (PSD)' ler girişlerine verilen NMR sinyalini bir referans sinyali ile karşılaştırarak çıkışta daha düşük frekanslı bir sinyal üretirler. Bu birçok açıdan avantajlıdır. Birincisi daha düşük frekanslı sinyalin filtrelenmesi daha kolaydır, çünkü kullanılan filtrenin bant genişliği sinyal frekansının daha büyük bir yüzdesine karşılık gelir. İkincisi çevrilen sinyal zamanla daha yavaş değiştiği için ileri aşamada sinyalin sayısal hale getirilmesi mümkün olur. Son olarak da PSD girişine verilen referans sinyal frekansı Larmor frekansıyla birlikte değiştirildiğinde PSD çıkışındaki fark sinyalin frekansı Larmor frekansı ne olursa olsun hep aynı kalır ki, bu sayede alıcı içerisinde sadece bu sabit frekansa ayarlanmış tek bir filtre ve yükselteç ile değişken Larmor frekanslarında çalışmak mümkündür. Şekil.15' te bu şekilde çalışan CA 5605 alıcının blok şeması görülmektedir.

Şekil.15' te görüldüğü üzere algıçtan gelen ω_L Larmor frekanslı NMR sinyali alıcı içerisinde bir ön yükselteçten (preamplifier) geçtikten sonra iki ayrı faz duyarlı dedektörün girişine verilir. Diğer taraftan rf üreticiden gönderilen ω_{ref} frekanslı

referans sinyali PSD' lerin diğer girişine; birincisine hiçbir değişikliğe uğratılmadan, ikincisine ise fazı $\phi=\pi/2$ kadar kaydırılarak uygulanır. PSD' ler basitçe



Şekil.15 Kurulan düzenekte kullanılan CA 5605 model alıcının blok şeması

girişlerine verilen bu iki sinyali çarparak çıkışa verirler. Örneğin birinci PSD' nin girişine $\lambda=1/T_2^*$ olmak üzere

$$V_{\text{NMR}} \sim \cos(\omega_L t) \cdot e^{-\lambda t}$$

$$V_{\text{Ref}} \sim \cos(\omega_{\text{ref}} t)$$

şeklinde sinyaller verildiğinde çıkıştaki sinyal, biri $\omega_{\text{ref}} + \omega_L$ ile verilen yüksek frekansta titreşen, diğeri ise $\Omega = \omega_{\text{ref}} - \omega_L$ ile verilen bağıl Larmor frekansı olarak isimlendirebileceğimiz düşük bir frekansta titreşen ve asıl bilgiyi içeren iki sinyal bileşeninin toplamıdır. Bunlardan yüksek frekanslı bileşen PSD' den hemen sonra yer alan bant geçiren filtre tarafından süzülür ve geriye

$$S_1 \sim \cos(\omega_{\text{ref}} - \omega_L)t \cdot e^{-\lambda t} \sim \cos\Omega t \cdot e^{-\lambda t}$$

şeklinde ifade edilebilen ve asıl ilgilenilen bilgiyi içeren sinyal kalır. Dikkat edilirse alıcının birinci çıkışındaki bu sinyal, ω_L Larmor dönü frekansı ω_{ref} gözlem frekansından büyük olan spinler ile, ω_L frekansı ω_{ref} frekansından büyük olan spinler tarafından oluşturulan sinyalleri birbirinden ayırt etmemektedir. Algıçtan gelen aynı NMR sinyalinin ikinci bir PSD' ye bu defa fazı $\phi=\pi/2$ derece kaydırılmış bir

referans sinyaliyle birlikte verilmesinin sebebi budur. Buna göre ikinci PSD' nin çıkışındaki sinyal de birinciyle aynı frekansda fakat fazı $\phi=\pi/2$ derece farklı

$$S_2 \sim \cos(\omega_{ref} - \omega_L + \pi/2)t \cdot e^{-\lambda t} \sim \sin\Omega t \cdot e^{-\lambda t}$$

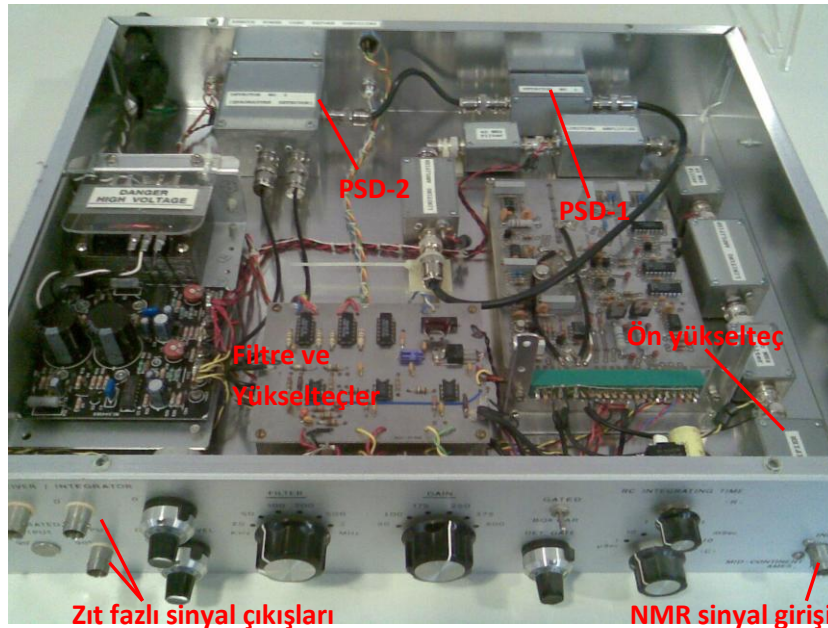
şeklinde ifade edilen bir sinyal olacaktır. Alıcının birbirine göre zıt fazlı bu S_1 ve S_2 çıkışları, dönen (referans) gözlem çerçevesinin x ve y eksenleri üzerinde FID sinyalinin zamanla nasıl değiştiğini ifade eder ve aslında kompleks bir $S(t)$ sinyalinin reel ve imajiner kısmı olarak

$$\text{Re}\{S(t)\} = S_1(t) \sim \cos\Omega t \cdot e^{-\lambda t}$$

$$\text{Im}\{S(t)\} = S_2(t) \sim \sin\Omega t \cdot e^{-\lambda t}$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu kompleks NMR sinyali pozitif ve negatif Ω değerlerini birbirinden ayırt eder ve Larmor frekansındaki tüm bilgiyi içerir.

Dikkat edilirse PSD çıkışlarındaki sinyalin fazı da, girişlerine verilen sinyal fazlarının farkına eşit olduğundan, elektronik olarak referans sinyalinin fazını değiştirmek alıcının çıkışındaki NMR sinyalinin fazını da değiştirecektir. Bu sayede alıcının farklı iki S_1 ve S_2 çıkışları arasındaki faz ilişkisi korunacak yani faz farkı hep $\phi=\pi/2$ kalacak şekilde referans sinyalinin fazı değiştirilirse kompleks NMR sinyalinin bu iki bileşeni de farklı fazlarda algılanabilir. Kurulan düzenekte bu referans fazı kontrolü Şekil.10' da görülen rf anahtarı üzerinden sağlanmaktadır.



Şekil.16 CA 5605 model alıcının gerçek devre düzeneği

Şekil.15' te blok devre şeması verilen CA 5605 model alıcının gerçek devre düzeneği Şekil.16'da verilmektedir.

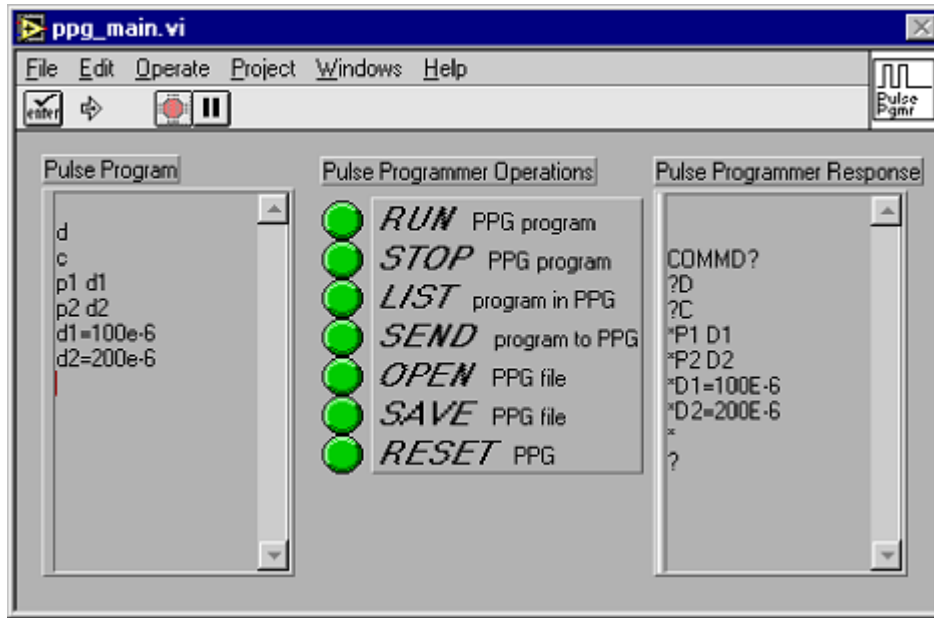
Alıcı çıkışıındaki analog NMR sinyalinden istenen bilgiyi elde edebilmek için bu sinyal üzerinde birtakım işlemlerin gerçekleştirilmesi gerekir. Bunlardan biri sinyal ortalaması işlemidir. NMR sinyali çok zayıf bir sinyal olduğundan alıcı çıkışında, her ne kadar birtakım süzgeçlerden geçirilmiş ve yükseltilmiş ise de yine de örnek ve bobinden kaynaklanan bazı elektriksel gürültüler içerir. Bu gürültüler zamanla rastgele olarak değişirken, NMR sinyali farklı ölçümler arasında zaman eksenindeki konumunu ve şiddetini korur yani tekrarlanabilir. Bu sayede aynı ölçüm birçok kez tekrarlanıp elde edilen sinyal üst üste toplanarak ya da ortalaması alınarak S/N sinyal gürültü oranı artırılır. Pulsu NMR deneylerinde sıkça yapılan bir diğer işlem zaman ekseninde kaydedilen NMR sinyalinin Fourier dönüşümünün alınarak frekans ekseninde bu sinyale karşılık gelen spektrumun elde edilmesidir. Fourier dönüşümü sonucunda düzgün bir spektrum elde etmek için çoğunlukla NMR sinyalinin zaman ekseninde kaydırılması, reel ve imajiner bileşenlerinin fazının değiştirilmesi veya sinyalin üstel bir çarpanla çarpılması gibi işlemler de yapılır.

Tüm bu işlemlerin yapılabilmesi için analog haldeki NMR sinyalinin sayısal hale getirilmesi gerekir. Sayısallaştırma sinyal genliğinin volt olarak belli zaman aralıklarıyla ölçülüp bu genlik değerlerine karşılık gelen bir dizi "1" 'ler ve "0" 'lar ile ifade edilmesidir. Kurulan düzenekte bu işlem bir Gould 4064 model Digital Storage Osiloskop (DSO) ile yapılmaktadır. CA 5605 alıcısının zıt fazlı iki çıkışından alınan sinyaller DSO' nun iki ayrı kanalına verilir ve DSO, girişlerine verilen bu sinyali içerdiği analog-dijital-çeviriciler (Analog to Digital Converter – ADC) yardımıyla minimum 10 ns' lik örnekleme zamanıyla sayısal hale getirerek görüntüler. Aynı sinyal DSO 'ya GPIB ara yüzüyle bağlı bir bilgisayarda da izlenebilmektedir.

Ek 1.4. FT NMR Spektrometresinin Bilgisayar Kontrollü Çalıştırılması

Kurulan FT NMR spektrometresinde yer alan MP 5401 puls programlayıcı ve Gould 4064 Digital Storage Osiloskop sırasıyla RS 232 ve GPIB ara yüzü ile bir bilgisayara bağlıdır. Bu sayede LabView tabanlı bir program yardımıyla durulma zamanı ölçümleri ile veri toplaması ve elde edilen verinin işlenmesi bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilebilmektedir.

“NMR-NQR Spectrometer 2.00” isimli LabView uygulaması “main_200.vi” ve “ppg_main.vi” isimli iki ana pencereden oluşmaktadır. Şekil.17’ de görülen “ppg_main.vi” penceresi puls programlayıcı ile haberleşmeye yarayan ve istenen puls dizisinin bir komut satırından girilebildiği bir penceredir.

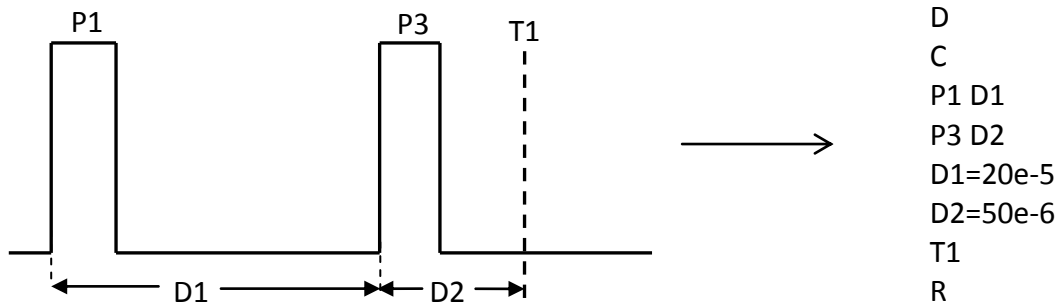


Şekil.17 Puls programlayıcıyı kontrol eden ppg_main penceresi

Puls programlayıcı içerisinde dışarıdan programlanabilen bir zamanlayıcı entegre devre vardır. Şekil 17’ de görüldüğü gibi pencerenin sol kısmında istenen puls dizisi komut satırına yazılıp “SEND” düğmesine basıldığında yazılan program derlenip makine diline çevrilerek puls programlayıcıya gönderilir ve bu zamanlayıcı devreye yüklenir. Tanımlanmamış bir komut kullanımı veya komutun doğru biçimdeki kullanılmaması sonucu derlemede bir hata olursa pencerenin sağ kısmında belirtilir. Ardından “RUN” düğmesine basılmasıyla puls dizisi programlandığı şekilde işletilmeye başlar. Programlanan puls dizisinin yüklenmesi ve işletilmesi sırasında,

puls programlayıcının ön panelinde sırasıyla önce “Busy” ardından “Enable” lambası yanar. İşletilen puls dizisinin sonlandırılması için “STOP”, tamamen puls programlayıcının hafızasından silinmesi için de “RESET” düğmesine basılması yeterlidir. Aynı fonksiyonları gören gerçek düğmeler puls programlayıcının ön panelinde de mevcuttur. Bunların dışında pencerede “SAVE” düğmesi ile yazılmış bir puls programı kaydedilip, önceden kaydedilmiş bir puls programı da “OPEN” düğmesi ile tekrar çağırılabilir.

Komut satırında puls dizisi oluşturulurken kullanılacak pulsları belirlemek için P_n ($n=1-4$), bekleme süreleri (delay) için ise D_n ($n=1-8$) parametreleri kullanılır. P_1 , P_2 , P_3 ve P_4 sırasıyla, x , $-x$, y ve $-y$ pulslarına karşılık gelir (bkz. Bölüm 2.3.1). P_n pulslarının süreleri (genişlikleri) puls programlayıcının ön paneli üzerindeki düğmelerle ayarlanırken (bkz. Şekil.9), D_n bekleme süreleri ise komut satırından atanmalıdır. Buna göre $a \rightarrow 1$ ile 1023 arasında bir tamsayı ve $b \rightarrow 4, 5, 6$ veya 7 olmak üzere bekleme süresi $D_n = aE - b$ saniye formatında yazılmalıdır. Ancak en küçük bekleme süresi $1 \mu s$, yani $10E-7$ ' den daha kısa olamaz. Puls programı yazılırken her komut satırı bir bekleme süresi ile sonlandırılmalıdır. Puls dizisi oluşturulurken P_n ve D_n parametrelerinin yanı sıra, puls dizisi içerisine istenen bir anda bir ölçümü veya veri toplanmasını başlatmak için tetikleyici yerleştirmeye yarayan T_n ($n=1-3$) parametresi de sıklıkla kullanılır.



Şekil.18 Örnek bir puls dizisi ve komut satırında bu diziyi oluşturmak için girilmesi gerekli puls programı

Örneğin Şekil.18’ deki gibi bir puls dizisi oluşturmak istendiğinde -ki p_1 süresi bir 90° pulsu ve p_3 bunun iki katı yani bir 180° pulsu olacak şekilde seçildiğinde bu dizi T_2 durulma zamanı ölçümünde sıkça kullanılan bir spin-eko puls dizisine karşılık gelir- komut satırına şekildeki gibi bir puls programı girilmelidir. Buna göre P_1 pulsundan

itibaren $D1=200 \mu s$ kadar beklendikten sonra P3 pulsu uygulanır ve bundan $D2=50 \mu s$ kadarlık bir bekleme süresi sonunda T1 ile veri toplama işlemi başlatılır. D_n bekleme sürelerinin pulsların başlangıcından itibaren alındığına dikkat edilmelidir. Burada komut satırının başlangıcındaki $D \rightarrow$ delete ve $C \rightarrow$ collect komutları programlayıcı hafızasını temizleyip, komut almaya hazırlamak, en sonundaki $R \rightarrow$ run komutu ise bu satırları işleme koymak için her puls dizisi düzenlenirken girilmesi zorunlu rutin komutlardır. Puls dizisi yürütülmeye başladıktan itibaren durdurulana kadar tekrar eder. İki puls dizisi arasındaki tekrarlama süresi puls programlayıcı ön paneli üzerindeki “slow clock” ile ayarlanır.

Verilen örnektekinden farklı olarak D_n bekleme süreleri için tek bir değer atamak yerine, satır sonuna “+R” konularak her ölçümde bu sürenin bir başlangıç değerinden bir son değere istenen aralıkta artması sağlanabilir. Örneğin Şekil.17’deki puls dizisi için yazılan puls programında beşinci satır

$$D1=20e-5+10R100$$

şeklinde değiştirilirse $D1$ bekleme süresi ilk ölçümde $200 \mu s$ değerinden başlayacak şekilde her tekrarda $100 \mu s$ artarak $1 ms$ ’ye kadar çıkar ve ardından ilk değerine geri döner. Bu şekilde otomatik ölçümler gerçekleştirilebilir.

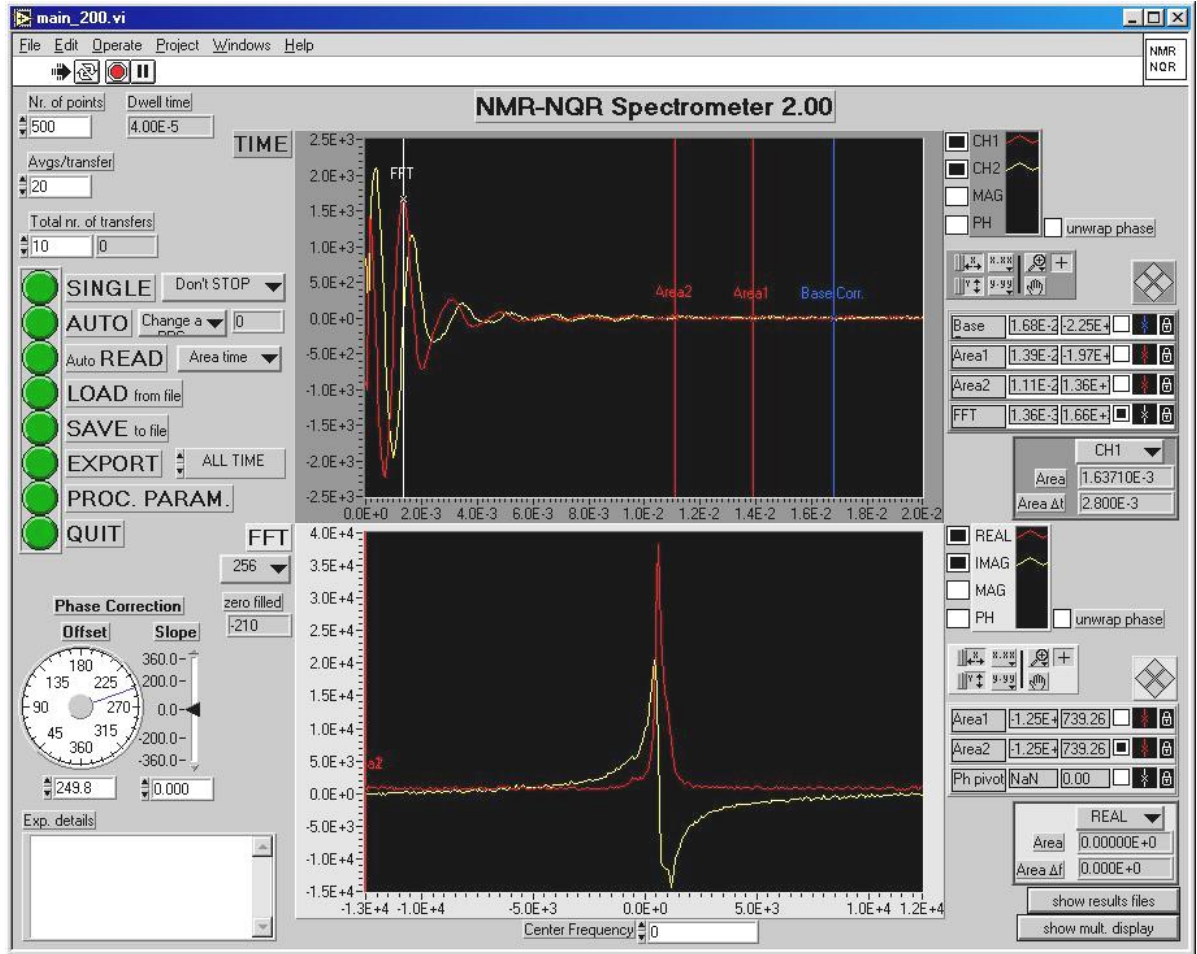
Bunun dışında puls programı içerisine gerekli görüldüğü takdirde döngüler de yerleştirilebilir. Döngüyü oluşturmak için puls programı içerisinde tekrarlanması istenen satır parantez içine alınıp parantez sonuna tekrar sayısını yazmak yeterlidir. Örneğin, Şekil.17’deki puls dizisi için yazılmış programda dördüncü satır

$$(P3 D2)30$$

şeklinde değiştirilirse puls dizisinde ilk P1 pulsu ve bunu takip eden $D1$ bekleme süresinden sonra $D2$ aralıkları ile sıralanmış 30 tane P3 pulsu peşpeşe her ölçümde uygulanır bu haliyle puls dizisi uzun T_2 durulma zamanı ölçümlerinde sıkça kullanılan CPMG puls dizisine benzer. Aynı tekrar işlevi normalde D_n için girilebilecek en uzun bekleme süresi olan $D_n=1023e-4 s$ ’den uzun bekleme sürelerinin puls dizisi içerisine girilmesinde de kullanılabilir.

Görüldüğü gibi “ppg_main.vi” penceresinde komut satırına girilen puls programı ile MP 5401 puls programcısının çoğu fonksiyonu kontrol ediliyor, parametreler esnek biçimde değiştirilebilmektedir. Bu sayede NMR’da T_1 ve T_2 durulma zamanı ölçümlerinde sıkça kullanılan “Saturation Recovery”, “Spin (Hahn) Eko”, “CPMG” gibi puls dizileri ve başka puls dizileri kolaylıkla oluşturulabilmekte ve otomatik durulma zamanı ölçümleri gerçekleştirilebilmektedir.

Kurulan düzeneğin kontrol edildiği “NMR-NQR Spectrometer 2.00” isimli LabView uygulamasının diğer penceresi “main_200.vi” penceresidir. Şekil.19’da bu ana pencere üzerinde kurulan ev yapımı spektrometre ile paramagnetik $CuCl_2$ safsızlık içeren su çözeltisinde gözlenen 1H NMR sinyali görülmektedir. Şekil 19’da gösterilen bu pencere toplanan NMR sinyalinin görüntülenmesinin yanı sıra, bu sinyal üzerinde birçok işlemin gerçek zamanlı olarak gerçekleştirilmesi, ölçüm alınmasıyla ilgili kontrollerin yürütülmesi ve bazı ölçüm parametrelerinin belirlenmesi gibi birçok işin tek bir ekranda yapılabildiği bir ara yüzden oluşur.



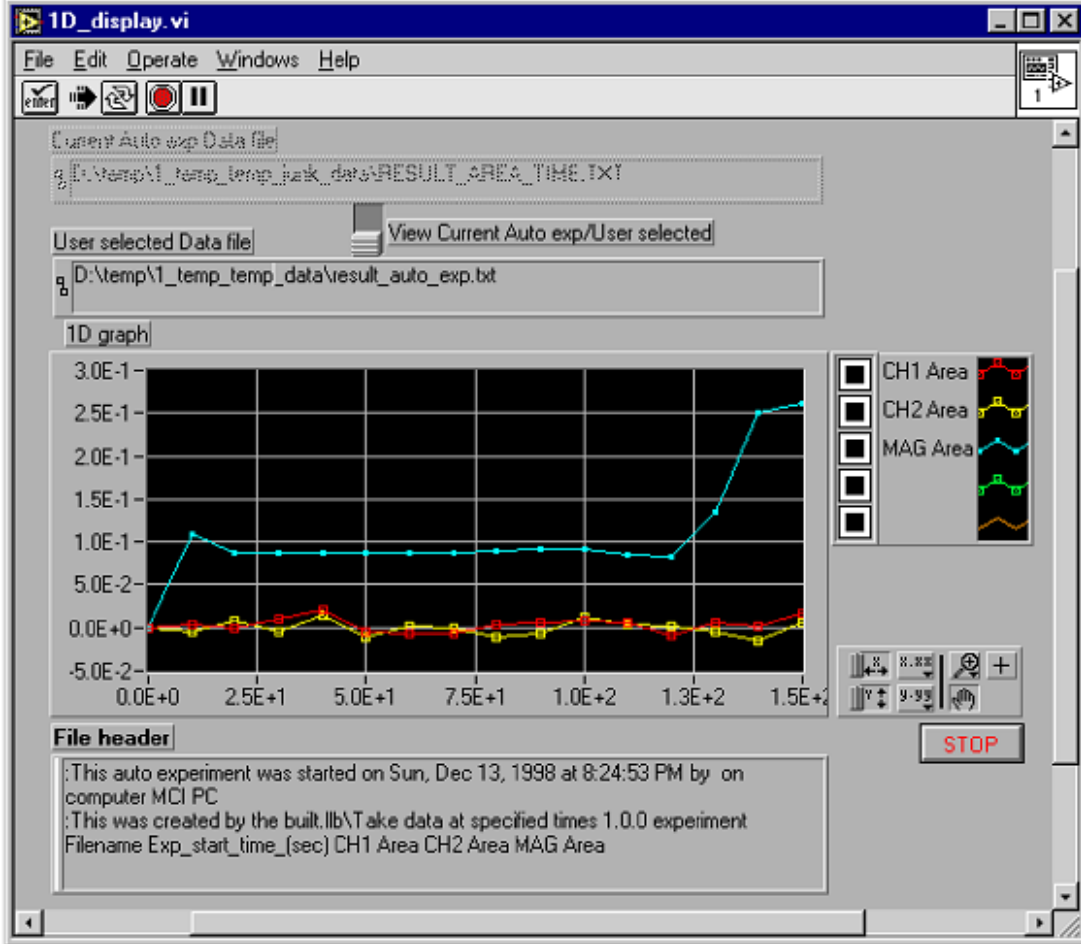
Şekil.19 NMR veri analizi ve ölçüm kontrollerinin yapıldığı main_200.vi penceresi

Şekil.19' da görüldüğü üzere “main_200.vi” penceresinin ortasında üstte NMR sinyalinin osiloskoptakine benzer şekilde zaman ekseninde, altta ise bu sinyalin Fourier dönüşümünün frekans ekseninde görüntülediği iki ekran bulunmaktadır. Bu iki ekranda NMR sinyalinin reel kısmı kırmızı, imajiner kısmı sarı (zaman eksenli ekranda bunlar osiloskoptaki gibi CH1 ve CH2 şeklinde isimlendirilmiştir) ve sinyalin mutlak değeri (magnitude) açık mavi renkte görülmektedir. Her iki ekranın sağ üst tarafındaki kontrollerden bu sinyal bileşenleri istenildiği şekilde açıp kapanabilmektedir. Bu kontrollerin hemen altındaki kısımdan ise ekrandaki sinyali kaydırma, sinyale yaklaşma-uzaklaşma, x ve y eksenlerinin skalasını değiştirme (normalde her iki ekseninde skala ekrandaki sinyal büyüklüğüne göre otomatik olarak güncellenmektedir) gibi genel LabView grafik kontrolleri yapılabilmektedir. Her iki ekran üzerinde ayrıca, hareket ettirilebilir düşey imleçler bulunmaktadır. Farklı renkteki bu imleçlerden “Area1” ve “Area2”, sinyal üzerinde integrasyon alanının hesaplanacağı sınırları belirlemekte kullanılır ve imleçler arasında sinyalin altında kalan seçilen sinyal bileşeni için ekranın sağ tarafından okunabilir. Zaman eksenli üst ekrandaki “Base” imleci ise sinyal genliğinin doğru olarak okunabilmesi için sinyalin tümünde y ekseninde oluşan kaymanın düzeltilmesinde kullanılır. Buna göre imlecin konumuna göre imlecin sağında kalan tüm veri noktalarının ortalaması alınarak sinyalden çıkarılır. Bunun dışında yine zaman eksenli ekran üzerinde bulunan “FFT” imleci sinyal üzerinde hangi noktadan itibaren Fourier Dönüşümünün alınacağını belirlemekte kullanılır ve aslında sinyalin istenen noktasını sıfırla karşılaştıracak şekilde zaman ekseninde kaydırmakla aynı işlevi görür. Bu durumda kaydırılan sinyalin sağ tarafı görüntülenen zaman ekseninin sonuna kadar sıfırla doldurulur ve Fourier dönüşümü bundan sonra gerçekleştirilir. Sıfırla doldurulan veri noktası sayısı, Fourier dönüşümünde zaman ekseninde baz alınan nokta sayısı ile birlikte FFT ekranının hemen sol üst tarafında görünür. Son olarak FFT ekranı üzerindeki “Ph pivot” imleci reel ve imajiner sinyal bileşenlerinin birbirine göre fazının ayarlanmasında kullanılır. Buna göre imlecin konumu sıfır faz noktası olacak şekilde reel ve imajiner sinyal bileşenleri frekans ekseninde ve buna bağlı olarak zaman ekseninde kaydırılır. Faz açısı bu imlecin yanı sıra ekranın sağ alt tarafındaki göstergelerden de izlenebilir ve ayarlanabilir. (Bu işlem daha önce anlatıldığı üzere rf switch üzerinden alıcı çıkışındaki sinyal bileşenlerini elektronik olarak değiştirmeye eşdeğerdir).

“main_200.vi” penceresi üzerinde yukarıda anlatılan sinyal analiz işlevlerinin yanı sıra ölçümün başlatılıp sonlandırılması, bazı ölçüm parametrelerinin belirlenmesi ve ölçüm sonuçlarının kaydedilip yüklenmesi gibi işlevler de yerine getirilebilir. Ölçümlerde asıl olarak daha önce anlatıldığı üzere “ppg_main.vi” penceresi komut satırına girilip puls programlayıcıya gönderilen puls dizisi yürütülür. Söz konusu puls dizisinin kaç kez tekrarlanarak ölçüm alınacağı pencerenin sağ üst tarafındaki “Avg/transfer” ve “Total nr. of transfers” kısmında belirlenir. (Ölçümlerde puls dizisinin ardışık iki tekrarı arasındaki bekleme süresinin ise puls programlayıcı üzerindeki “slow clock” kısmından belirlendiğinden daha önce bahsedilmişti). Ölçüm sırasında sinyal ortalaması alınırken (bkz. Bölüm 2.3.3) önce belli sayıda tekrar sonucu sinyalin ortalaması alınıp bilgisayara paketler halinde transfer edilir ve penceredeki sinyal ekranında görüntülenir. Böylece her transferde ekrandaki sinyal güncellenerek S/N sinyal gürültü oranı giderek iyileşir. Transfer başına tekrar (scan) sayısı “Avg/transfer”, toplam transfer sayısı ise “Total nr. of transfers” kısmına girilir. Böylece bir ölçümde bu iki sayının çarpımı kadar puls dizisi tekrar edilerek ölçüm alınır. Ölçümler sırasında NMR sinyalinin osiloskoptan ne kadarlık bir örnekleme zamanıyla (bkz. Bölüm 2.3.3), başka bir deyişle çözünürlükle bilgisayara aktarılacağı ve sinyal üzerinde toplamda kaç nokta alınacağı ise sırasıyla “dwell time” ve “Nr. of points” kısmına girilen sayılarla belirlenir. Sinyal ekran çözünürlüğü “dwell time” saniye biriminde girilir. Buna göre pencerede üstteki sinyal ekranının (zaman ekseninin) genişliği bu iki kısma girilen sayının çarpımı kadar saniyeye eşit olacaktır ve tabii FFT ekranındaki frekans ekseninin genişliği de buna göre değişecektir.

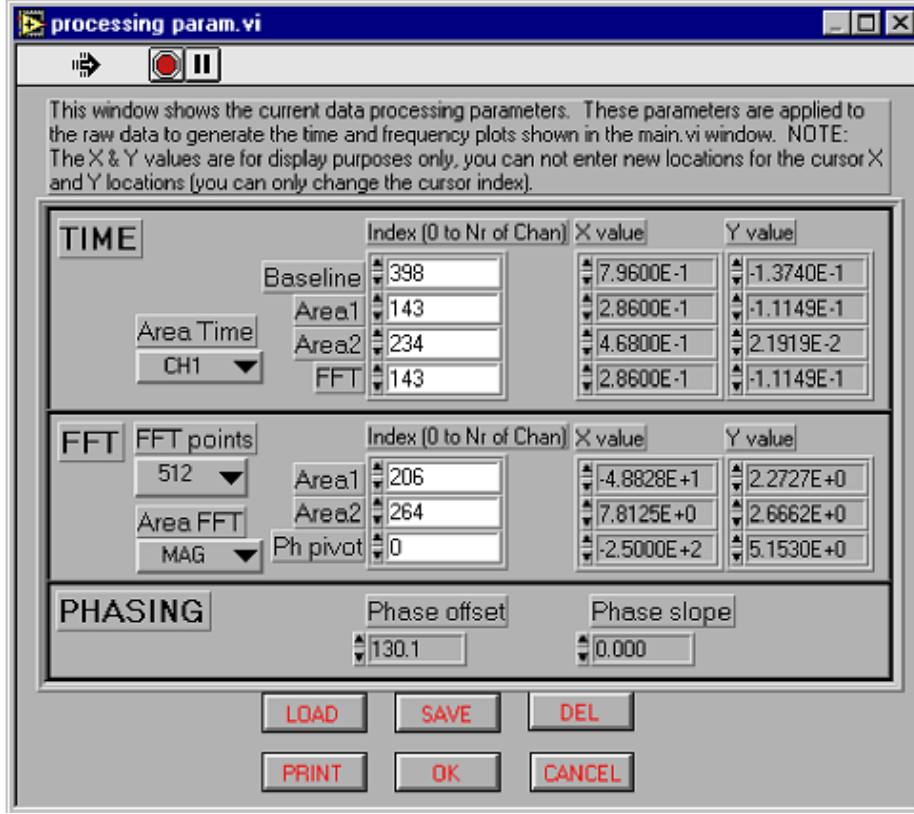
“main_200.vi” penceresinde ölçümün yürütülmesi için gerekli kontroller yukarıda bahsedilen kısımların hemen altında ekranın sağ tarafında yer alan yeşil düğmelerle yapılmaktadır. Bunlardan “SINGLE” düğmesi, tekrar sayısı vb. ölçüm parametreleri yukarıda anlatıldığı şekilde girilmiş tek bir ölçümün yürütülüp, sonlandıktan sonra ölçüm sonucunun penceredeki sinyal ekranlarında görüntülenmesini sağlar. Ölçüm boyunca düğme kırmızı yanar ve ölçüm bitince yeşile döner. (Bu düğmenin yanındaki “Don't STOP” ve “STOP when done” sekmeleriyle tercihen ölçüm bittikten sonra puls programlayıcısının puls dizisini yürütmeye devam etmesi veya durdurması sağlanabilir). Sonlandırılan bir ölçümü “SAVE to file” düğmesi ile bir dosyaya kaydetmek ve “LOAD from file” düğmesi ile kaydedilmiş bir ölçüm sonucunu geri çağırmak mümkündür. Başka bir önemli düğme olan “AUTO” düğmesi ise otomatik

bir ölçüm başlatmaya yarar. Düğmeye basıldığında önce yürütülecek ölçümde geçerli olması istenen parametrelerin (örn. puls dizisi içindeki Dn bekleme süreleri, transfer sayısı vb.) bir tablo halinde girildiği bir ek pencere açılır, ardından ölçüm sonuçlarının kaydedilmesi istenen yer ve dosya adı belirlenir ve ölçüm başlar. Otomatik ölçüm bittikten sonra ölçüm sonuçları ekranın en sağ alt köşesindeki “show results file” düğmesine basılarak Şekil.20’ deki gibi görüntülenebilir.



Şekil.20 Otomatik bir ölçüm sonucu elde edilen veriler

Şekil.20 'de gösterildiği gibi otomatik ölçüm sonuçlarında alınan veriler “PROC. PARAM” (processing parameters) kısmında belirlenen parametrelere göre hesaplanmıştır. “PROC. PARAM” düğmesi yürütülecek ölçüm sonucunda elde edilen sinyal ekranında imleç konumlarının nerede olacağı ve (integrasyon alanı vb.) hangi niceliklerin hesaplanacağı gibi parametreleri girmekte kullanılır. Bu parametreler düğmeye basıldığında açılan bir pencerede girilir, bu pencere içerisinde istenirse kaydedilip yeniden yüklenebilir (Şekil.21).



Şekil.21 Ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılacak parametrelerin girildiği “Processing parameters” penceresi

Son olarak “EXPORT” düğmesi kaydedilmiş tek veya otomatik bir dizi ölçüm sonucunu başka programlarda kullanılacak şekilde bir dosyaya kaydetmekte kullanılır.

Görüldüğü gibi LabView tabanlı olarak hazırlanmış “NMR-NQR Spectrometer 2.00” uygulaması ile gerek FT NMR deneylerinde durulma zamanı ölçümleri için gerekli puls dizilerinin oluşturulması, gerek ölçümlerin istenen parametrelerle otomatik olarak yürütülmesi, gerekse de ölçüm sonucu elde edilen verinin analizi rahatlıkla yapılabilmektedir.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Ad-Soyad: Evrim Umut

Doğum Tarihi ve Yeri: 06.10.1979 - ANKARA

Tel: (0539) 391 94 46

Email: eumut@hacettepe.edu.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü (1997-2002)

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği A.B.D (2003-2006)

Tez: Yarıiletken Hidrojenlendirilmiş Amorf Silisyum Örneklerde Modüle Edilmiş Fotoiletkenlik Ölçümleri

Doktora: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği A.B.D (2006-2012)

Tez: Magnetik Nanoparçacıkların Magnetik Özellikleri ve Spin Dinamiği

ÇALIŞMA BİLGİLERİ

Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi (12/2004 – 9/2012)

Pavia Üniversitesi 'A. Volta' Fizik Bölümü- İtalya' da misafir araştırmacı (2009-2010) (Yüksek Öğretim Kurulu (YÖK) Doktora Araştırma Bursu)

Deneysel Tecrübe:

- (Vibrating Sample Magnetometry) VSM ve (Superconducting Quantum Interference Device) SQUID Magnetometri ile dc ve ac magnetizasyon ölçümleri,
- Pulslu Fourier Transform FT NMR ile katılarda ve sıvılarda durulma zamanı ölçümleri,
- X-Işını Kırınım (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA) ile yapısal karakterizasyon
- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) tekniği ile ince film büyütme
- Karanlık ve aydınlık fotoiletkenlik ölçümleri

AKADEMİK BİLGİLER

Uluslar arası Dergilerde Yapılan Yayınlar:

1) Magnetic, optical and relaxometric properties of organically coated gold-magnetite (Au-Fe₃O₄) hybrid nanoparticles for potential use in biomedical applications, E.Umut, F. Pineider, P. Arosio, C. Sangregorio, M. Corti, F. Tabak, A. Lascialfari, P. Ghigna; J. Magn. Mag. Matt., Vol:324, 2012-04-23

Sözlü ve Poster Sunumu ile Katılınan Ulusal ve Uluslararası Kongreler:

- 1) Joint European Magnetic Symposia – JEMS 2012, 9-14 Eylül 2012, Parma / İTALYA
- 2) 8. Nanobilim ve Nanoteknoloji Kongresi (NANOTR-VIII), Hacettepe Üniversitesi-ANKARA, 25-29 Haziran 2012
- 3) Italian School on Magnetism, Pavia / İTALYA 5-10 Şubat 2012
- 4) 18. Katıhal Fiziği Ankara Toplantısı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi - 25 Kasım 2011
- 5) 7. Nanobilim ve Nanoteknoloji Kongresi (NANOTR-VII), Sabancı Üniversitesi İSTANBUL, 27 Haziran-01 Temmuz 2011
- 6) Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, 12-15 Mayıs 2011, ANTALYA
- 7) 2nd International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 6-10 Mart 2011, Strasbourg / FRANSA
- 8) Worldwide Magnetic Resonance Conference, EUROMAR 2010 and 17th ISMAR, 4-9 Temmuz 2010, Floransa / İTALYA
- 9) 14. Katıhal Fiziği Ankara Toplantısı, Hacettepe Üniversitesi, 2 Kasım 2007