

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

MOLEKÜLER ÇEŞİTLİLİK İÇEREN BİYOLOJİK SİVİLERDE
FİD SİNYALLERİNİN τ (BEKLEME SÜRESİ) DEĞERLERİNE
BAĞLILIĞININ GÖZLENMESİ

ALİYE ARAÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(FİZİK ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR

MART - 2007

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Aliye ARAÇ tarafından yapılan “Moleküler Çeşitlilik İçeren Biyolojik Sıvılarda FID Sinyallerinin τ (Bekleme Süresi) Değerlerine Bağlılığının Gözlenmesi” konulu bu çalışma , jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof.Dr.Ali YILMAZ

Üye : Doç.Dr. Mahmut TOĞRUL

Üye : Yrd.Doç.Dr.Hatice BUDAK(Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 30/03/2007

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2007

Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Çalıőmam süresince beni yönlendiren ve tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hatice BUDAK'a, yüksek lisans öğrenimim boyunca engin bilgilerinden yararlanmama fırsat tanıyan Prof. Dr. Ali YILMAZ'a ve deneysel bilgi ve tecrübelerinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. M.Zafer KÖYLÜ'ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

AMAÇ.....	iii
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
BÖLÜM 3. TEORİ.....	8
3.1. Temel Kavramlar.....	8
3.2. Elektron ve Nükleer Manyetik Moment	9
3.3. Basit Rezonans Teorisi.....	12
3.4. Manyetik Alandaki Bir Spinin Klasik Davranışı.....	14
3.5. Kuantum Mekaniksel İnceleme.....	17
3.6. Durulma Zamanları T_1 ve T_2	22
3.7. Manyetik Duygunluk.....	25
3.8. Spin Sisteminin Soğurduğu Enerji.....	28
3.9. Durulma Mekanizması.....	30
3.10. İnversion Recovery Yöntemi.....	32
BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT.....	37
4.1. NMR Spektrometresi.....	37
4.2. Örneğin Hazırlanması.....	38
BÖLÜM 5. BULGULAR.....	39
BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	50
KAYNAKLAR.....	51
ŞEKİL LİSTESİ.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	55

AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, moleküler çeşitlilik içeren %20 kist sıvısının %80 D₂O ile seyreltilmesi sonucu elde edilen biyolojik sıvıda FID (Free Induction Decay) sinyallerinin τ bekleme süresine bağlılığını inversion recovery yöntemiyle gözlemlemektir. Bunun yanı sıra bu gözlem süresince üç çeşit gecikme (delay) listesi kullanılarak meydana gelen farklı FID spektrumlarında farklı rölaksasyon olaylarını ayırt edebilmektir.

ÖZET

Bu çalışma diş hekimliği fakültesinden alınan bir diş kist sıvısı üzerinde yapıldı. Söz konusu kist sıvısından %20 oranında alınarak %80 D₂O ile seyreltildi. Daha sonra bu örnekten 0,5 mL alınarak 5mm çapındaki bir NMR tüpüne aktarıldı. Ölçümler bir 400 MHz Avance spektrometresi ile inversion recovery tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. FID sinyallerindeki değişimlerin gözlenebilmesi için her FID spektrumunda farklı gecikme zamanları (1. Liste, 2. Liste ve 3. Liste) ve farklı puls tekrarlama zamanları seçilip, bu zaman parametrelerinin uygun bir FID spektrumu için yeterli olup olmadığı gözlemlendi. Buna bağlı olarak her FID spektrumundaki farklı T₁ spin örgü rölaksasyon zamanları incelendi.

Sonuçta, seçilen farklı gecikme zamanları ile puls tekrarlama zamanları kullanılarak elde edilen FID spektrumlarındaki sinyallerin incelenmesiyle bir veya birden fazla rölaksasyon olayının ayırt edilebileceği tespit edildi.

SUMMARY

This study was carried out on teeth cyst liquid taken from Department of Dentistry. %20 of this liquid was taken and it was diluted with % 80 D₂O. Then 0.5 mL of this sample was put in NMR tube which had 5mm diameter. Measurements were taken with 400 MHz Avance Spectrometer by using inversion recovery technique. To observe changing of FID signals, by choosing different delay times (1. List, 2. List and 3. List) and different pulls repetition times in each FID spectrum, it was observed whether these time parameters were enough for a suitable FID spectrum or not. However, in each FID spectrum different T₁ spin lattice relaxation times were investigated.

In conclusion, it is observed that one or more than one relaxation events can be distinguished by examining the signals in FID spectrums obtained by using different delay times and pulls repetition times.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) kuvvetli bir manyetik alana yerleştirilen atomik çekirdeklerin karakteristik bir frekansta ışıınım soğurmaları esasına dayanır (1). Başka bir deyişle nükleer manyetik rezonans güçlü bir manyetik alana yerleştirilmiş maddeleri incelemek için düşük şiddetteki radyo frekans elektromanyetik dalgaları kullanır (2). Genelde, bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların, üzerine uygulanan magnetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi, sırasıyla, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Paramagnetik Rezonans (ESR) adını alır. Çoğu zaman bu iki spektroskopiye birden ifade eden Magnetik Rezonans deyişi de kullanılır (3).

İlk NMR sinyali, 1945 yılında bağımsız olarak, iki ayrı fizikçi grubu tarafından (Bloch ve Purcell) gözlemlendi (4). Stanford Üniversitesinde Bloch liderliğindeki grup (Bloch, Hansen, Packard) parafin, Harvard Üniversitesinde ise Purcell liderliğindeki grup (Purcell, Torrey, Pound) suda NMR'ı gözlediler. Bu gözlemler Physical Review dergisinin aynı sayısında yayınlandı ve 1952 yılında Bloch ve Purcell'e Nobel ödülü kazandırdı (1). Bu aşamadan sonra hızla gelişen NMR spektroskopisi, bugün birçok alanda önemli bir yere sahiptir. Kimyada (kristal yapısı, katalistler, polimerler, sıvı kristaller), fizikte (yoğun molekül hareketi), biyolojide (uyuşturucuların etkisi, zarlar), tıpta (ÇMR görüntüleme), jeolojide (madenler, kömür ve petrol kayaları) ve cam, betonlar ve seramik teknolojisinde geniş kapsamlı maddeler hakkındaki bilgimizi büyük ölçüde artırır (5).

Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) iyonizan olmayan radyo frekans (RF) radyasyonu kullanan yeni bir görüntüleme yöntemidir. Bu yöntemle dikkatle kontrol edilen bir manyetik alan içerisine yerleştirilen vücudun herhangi bir düzleminin görüntüsü elde edilebilir. Yöntem, görüntü elde etmek için hücre sıvısı ve lipidler içerisindeki hidrojen çekirdeğinin yoğunluğunun dağılımını ve çekirdeğin hareketleri ile ilgili parametreleri kullanır (6). Ayrıca Manyetik rezonans görüntüleme (MRI) tahribatsız olması ve maddenin gerçek bir volümünü sağlamasından dolayı, klinik ortamlarda önde gelen bir tanı tekniği olarak ortaya çıkmıştır. Tipik bir nükleer manyetik rezonans (NMR) deneyine benzer şekilde nükleer spinler radyo frekans (RF) pulslarıyla uyarılırken MR görüntüsü, model üzerinde bir veya daha fazla ortogonal manyetik alan gradyentini alarak üretilir. Farklı gradyent alanlarından bilgi toplanmasından sonra, katlanmayan modelin bir, iki veya üç boyutlu görüntüsünü üretir. Normalde verilen bir volüm elementinde sinyalin arttığı suyun protonlarından ileri gelen NMR sinyalinin temeline dayalı görüntü, su konsantrasyonunun ve rölaksasyon zamanlarının bir fonksiyonudur. Bu üç parametredeki lokal farklılıklar MR

görüntülerinde gözlenen çok parlak kontrastı sağlar. MRI' ı medikal görüntülemeye bir seçim tekniği yapmış olan özellikler onu biyolojik deneylerdeki kullanımında ideal bir görüntüleme cihazı yapmıştır (7).

Rezonans yönteminin üstünlüğü, ilgilenilen örnekte bütünle karşılaştırıldığında çok zayıf olabilen bir katkıyı seçip ayırmayı mümkün kılmasıdır. En ilgi çekici örnek ise temel elektronik ferromagnetizmasına karşın demirin zayıf paramagnetizmasının gözlenmesidir. Bunların yanında, rezonans kesin, oldukça ayrıntılı ve başka yollarla elde edilemeyen tipte magnetik bilgi toplamasını da mümkün kılar (8).

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

HATİCE BUDAK'ın yaptığı çalışmada serum proteinleri (albümin, γ -globülin, $(\alpha + \beta)$ -globülin) içeren sulu çözeltilerde artan $Mn_{(II)}$ konsantrasyonuna karşılık gelen NMR T_1 değerleri ölçülmüştür. Farklı mangan konsantrasyonunun neden olduğu proton rölaksasyon oran artışı (ϵ^*) her çözelti için hesaplanmış ve $Mn(II)$ konsantrasyonuna karşı çizilen $\frac{1}{\epsilon^*}$ fittin'den albümin, γ -globülin, $(\alpha + \beta)$ -globülin ve seruma bağlı $Mn(II)$ 'nin proton durulma artışı (ϵ_b) sırasıyla 13.69, 3.09, 8.62 ve 10.87 olarak bulunmuştur. Örneğe ilave edilen her konsantrasyondaki $Mn_{(II)}$ için serbest ve bağlı kesri, ilgili (ϵ^*) ve ϵ_b değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Böylece $Mn_{(II)}$ 'nin serum albümin (HSA) ve γ -globüline bağlanma sabiti (K_a) sırasıyla $1.84 \times 10^4 M^{-1}$ ve $2.35 \times 10^4 M^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. 60 MHz'lik bir NMR spektroskopisinde gerçekleştirilen bu çalışmada $Mn_{(II)}$ 'nin; $(\alpha + \beta)$ -globülinine bağlanımının söz konusu olduğu, ancak bu proteinin farklı moleküler ağırlıklı bazı globülinleri içermesinden dolayı K_a değerlerinin hesaplanamadığı belirtilmiştir. Ayrıca $Mn_{(II)}$ 'nin, γ -globüline bağlanma eğilimi ile insan serum albümine (HSA) bağlanma eğilimi arasında pek bir farkın olmadığı da rapor edilmiştir (9).

ALİ YILMAZ, F.Ş. ULAK, M.S. BATUN'nun yaptığı çalışmada değişik oranlarda proteinlere sahip serum setleri içeren fantomların; saf suyla sulandırılmış serumun ve demir elementi ile işleminden geçirilmiş serumun T_1 ve T_2 'si ölçülmüştür. Buna ilaveten normal serum, sulandırılmış serum ve albümin ilave edilmiş serumun da T_1 ve T_2 durulma zamanları ölçülmüştür. Protein konsantrasyonlarına karşılık gelen rölaksasyon oranları hesaplanmış, rölaksasyon eğimi ise rölaksivite olarak alınmıştır. Proteinlerin T_2 rölaksiviteyi 0.24 ile 0.68 $s^{-1} \left(\frac{g}{dl} \right)^{-1}$ aralığında saptanırken T_1 rölaksiviteyi ise 0.035 ile 0.080 $s^{-1} \left(\frac{g}{dl} \right)^{-1}$ aralığında saptanmıştır. Transferrin demirin T_1 ve T_2 durulma zamanları sırasıyla 2.40 ve 2.60 $mM^{-1}s^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Diyamanyetik proteinlerin ve transferin demirin, serumun rölaksasyon oranına olan katkısı sulu, normal ve albümin ilave edilmiş serumun her biri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Katkılar ve ortalama protein (TP) rölaksiviteyi, TP hesaplamalarında kullanılmıştır.

Sonuçta $(\alpha + \beta)$ -globülinin neden olduğu rölaksasyon oranındaki artış T_2 için 0.9 s^{-1} , T_1 için 0.24 s^{-1} iken fibrinojenin T_2 değeri için 0.38 s^{-1} ve T_1 değeri için 0.023 s^{-1} olarak tespit edilmiştir. Protonun T_2 rölaksivitesi ise T_1 'inkinden daha büyük olarak gözlenmiştir. Ayrıca demire eklenmesinden dolayı rölaksasyon oranında artışa neden olan transferinin T_2 ve T_1 değerleri sırasıyla 0.13 s^{-1} ve 0.12 s^{-1} olarak ölçülmüştür (10).

ANGELIQUE N. DANЕК VE ROBERT G. BRYANT'ın yaptığı çalışmada dokular için manyetik modeller gibi iş görebilen kuru ve sulu protein sistemlerinde dipolar durulma oranını ölçmek için modifiye edilmiş bir Jeneer-Broekaert puls serisi uygulanmıştır. Lyophilized ve kuru serum albüminde dipolar rölaksasyon zamanı T_{ID} yaklaşık 1 ms hesaplanırken, döteryum oksit ile sulandırıldığında dipolar zamanı 10 mikrosaniye civarında ölçülmüştür. Modifiye edilmiş Jeneer-Broekaert puls serisiyle elde edilen dipolar eko sinyal bozunumu, kuru serum albümin için tek bir ekponansiyel olmayan bir değer olarak bulunmuş, dipolar ekonun ikinci yarısının Fourier transformundan elde edilen frekans spektrumunun ise geniş olduğu ve aslında lyophilized proteinler için genellikle gözlenen Gaussyen şekline sahip olduğu tespit edilmiştir. Dipolar ekonun ekponansiyel olmayan bozunumuna neden olarak protein içindeki lokal hareketlerin farklılıkları gösterilmiş ve paramanyetik maddelerden mangan ile gadolinyum kullanılmıştır. Proteine eklenmeleriyle rölaksasyonda değişime neden olan paramanyetik durumlarda dipolar eko bozunumunun çok hızlı olduğu gözlenmiştir. Böylece diyamanyetik, paramanyetik proteinlerinde ve sulu protein jellerindeki dipolar eko bozunma ölçümleri, bu doku modellerinde dipolar rölaksasyon zamanının kısa olduğu sonucunu vermiştir (11).

HATİCE BUDAK, M. ZAFER KÖYLÜ ve U. NEZİH YILMAZ'ın yaptığı çalışmada üç tip diş kökü kisti (enfeksiyonlu, enfeksiyonlu olmayan ve kanlı kistler) için (%80) D_2O ile (%20) kist sıvılarından oluşmuş karışımda rölaksasyon oranları ölçülmüş ve deneyler 400 MHz'lik bir BRUKER DPX-NMR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. T_1 için inversion recovery yöntemi uygulanırken T_2 için ise CPMG yöntemi uygulanmış ve numunenin sıcaklığı bir sıcaklık kontrolör ünitesi kullanılarak $22 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de ayarlanmıştır. (%80) D_2O ile (%20) iki defa distile edilmiş sudan oluşmuş bir karışımda durulma oranları $(\frac{1}{T_{1f}}$ ve $\frac{1}{T_{2f}}$) saptanmış, ayrıca (%80) D_2O ile (%20) kist sıvıları karışımından da gözlenen durulma oranları $(\frac{1}{T_1}$ ve $\frac{1}{T_2})$ ölçülmüştür. τ değerleri

$(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{1f}}) / 2(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2f}})$ oranından türetilen bir formül ile saptanmıştır. Enfeksiyonlu kistin τ değeri diğer kist çeşitlerinden daha uzun olduğu bulunmuştur. Sonuçta makromoleküler karmaşa ile sıvılar için bir etkin ilgi zamanı NMR durulma ölçümlerinden tayin edilebileceği önerilmiştir (12).

M.ZAFER KÖYLÜ ve HATİCE BUDAK'ın yaptığı çalışmada dibenzo diaza 18-crown-6eter türevinin birinde artan sıcaklığa karşılık spin-örgü rölaksasyon zamanı ölçülmüştür. Bu ölçümler bir 400 MHz'lik Bruker NMR spektrometresinde inversion recovery puls serisi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Durulma zamanları ($\ln T_1$), değişken bir sıcaklık kontrol ünitesiyle her ölçümde 4 °C artırılarak 277°C'den 313°C'ye çıkan sıcaklık aralığında $\frac{1}{T}$ 'e karşı fit edilmiştir. Her pik için negatif bir eğimle lineer bir ilişki bulunmuş ve $\ln T_1$ 'in $\frac{1}{T}$ ile hemen hemen lineer olarak orantılı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca moleküler taklalarla modüle edilen dipol-dipol etkileşimi de rölaksasyon kaynağı olarak gösterilmiştir (13).

JUNG-JIIN HSU ve IRVING J. LOWE'in yaptığı çalışmada spin-latis rölaksasyonu (T_1) ile nükleer manyetik radyofrekans (RF) pulsuları altındaki manyetizasyon, bir RF puls sinyali dizisi ile bir seri multi RF puls dizileri için hesaplanmıştır. Çalışmada iki önemli süreç saptanmıştır: Birincisi başlangıç manyetizasyonu (M_0) ile orantılı olan bekleme süresi, ikincisi ise T_1 ve denge durumundaki manyetizasyon (M_{eq}) ile orantılı olan recovery süresidir. Recovery sürecinin artefaktlar ürettiği ve kesit belirleme, kontrast miktarı, faz kodlama işlemlerinin seri fonksiyonunu daha basit bir şekle dönüştürdüğü gözlenmiştir. Ayrıca sinyal oluşumuna zarar veren etkilerin, eliminatif bir biçimde ortalama sinyal ile ortadan kaldırılabileceği ileri sürülmüştür. T_1 'i kurmak için de yeni bir hızlı bilgi kazanım metodu geliştirilmiş ve bu metodun iki önemli özelliği belirlenmiştir: Birincisi, sinyallerin belli bir ortalaması ile T_1 'e uygun gelen eğimin sıradan inversion recovery'deki eğimden daha bir bozunum eksponansiyel fonksiyon olması ve böylece M_{eq} ölçümlerinin gerekmemesi, ikincisi ise; bozunum eksponansiyel eğrisinin bir seri multi puls dizileri kullanılarak bir görüntünün her diziden yeniden oluşturulması ve eğimin belli bir noktasını göstermesidir, ki bu durumun da tek bir görüntüleme serisinin birden fazla belli noktaları vermede kolaylık sağladığı belirtilmiştir (14).

RANGEET BHATTACHARYYA ve ANIL KUMAR'ın yaptığı çalışmada single scan inversion recovery veya slice-selected inversion recovery (SSIR) adı verilen kesit belirleme tekniğine dayalı bir yöntem ile rf 'nin inhomojenitesine maruz kalan konvansiyonel (sıradan) inversion recovery yöntemi kullanılarak uzun spin latis rölaksasyon zamanı (T_1) ölçülmüştür. SSIR ve inversion recovery deneyleri 300^0K sıcaklığında CDCl_3 'te 4,5-dikloro-2-floro-nitrobenzen üzerinde yapılmıştır. Bu molekülün $H^{(0)}$ (florin ile aynı hizada olan H) ve $H^{(m)}$ (florinden biraz daha yukarıda bulunan H) protonlarının uzun rölaksasyon zamanlarına sahip olması (sırasıyla ≈ 25 sn ve ≈ 75 sn) özellikle bu molekül üzerinde çalışılmasını sağlamıştır. SSIR deneyi için \hat{z} yönünde 3 G/cm'nin bir gradyenti uygulanmış, etkin numune yüksekliği 25 mm alınırken, 100 Hz genişliğindeki 17 kesitlik numuneden kesit arasındaki mesafe yaklaşık 0,4 mm olan 500 Hz'lik kesitler seçilmiştir. Ayrıca numune yüksekliği rf sargı yüksekliğinden daha uzun olduğu zaman standart IR metodu sonucunun rf 'nin inhomojenitesine maruz kaldığı saptanmıştır. Bu çalışmada bütün numunenin manyetizasyonu gradyent yokluğunda 180^0 pulsu ile ters çevrilirken, gradyent varlığında 90^0 pulsu ile sadece merkezci kesitin manyetizasyonu gözlenebilmiştir. Sonuç itibariyle IR (inversion recovery) IR^* (rf 'nin inhomojenitesinden bağımsız sonuçlarıyla standart inversion recovery deneyine benzeyen inversion recovery) ve SSIR (slice selected inversion recovery) metodlarıyla yapılan T_1 ölçümleri $H^{(0)}$ için eşit bulunurken, $H^{(m)}$ için IR'nin daha düşük bir değer verdiği gözlenmiş ve rf 'nin inhomojenitesinin IR metodunda hatalar oluşmasına ve T_1 'in düşük değerler vermesine neden olduğu belirlenmiştir (15).

JUNG-JIIN HSU ve GARY H. GLOVER'in yaptığı çalışmada klinik olarak uygun bir zamanda boyuna rölaksasyon zamanının hızlı bir şekilde görüntülenmesi için son bir metoda (14) ve spiral puls serilerinin hızına dayalı yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu metodun en önemli özelliği, bir RF puls dizisinin multi fit eğim örneklerini elde ederek zamandan kazanç sağlanabileceği şeklindedir. Ayrıca özel sapma açılarına, manyetizasyonun yeniden kurulması için geçen uzun süreye ve termal denge manyetizasyonunun ölçümüne gerek olmadan uygulanabileceği ileri sürülmüştür. Fit eğiminin yarı logaritmik olduğu ve sayısal yönden yoğun olmadığı belirtilmiştir. Heterojen bir fantom üzerinde bu metod ile inversion recovery metoduyla yapılan ölçümler arasındaki ortalama yüzdelik farkın $\% 2,7$ 'nin altında olduğu saptanmıştır. Ayrıca insan beyninin T_1 'ini görüntülemeye 3,2 sn'den daha az bir sürede beş 128×128 kesiti için dört

fit eğimi elde edilebileceği ve bu sonuçların önceki çalışmalarla uyum sağladığı gözlenmiştir (16).

BÖLÜM 3

TEORİ

3.1. Temel Kavramlar

Maddeyi oluşturan atom çekirdeklerinin temel yapıları olan proton ve nötronların birçoğu kendi eksenleri etrafında dönerek spin hareketini gerçekleştirmiş olur. Ekseni etrafında dönen bir atom çekirdeği de, yüklü olması nedeniyle, çevresinde bir manyetik alan meydana getirir. Bu nedenle atom çekirdekleri bir mıknatıs gibi davranırlar. Çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın bir de manyetik momenti vardır. Manyetik moment ($\vec{\mu}$) ile gösterilir ve μ 'nün üzerindeki ok işareti, manyetik momentin bir vektör olduğunu ve bir değere sahip olduğunu göstermektedir.

Bir sistem, örneğin bir çekirdek, birbirlerine bağlı birçok partiküllerden meydana gelmiş olabilir ve verilen herhangi bir durumda, çekirdek toplam magnetik momentumuna $\vec{\mu}$ ve toplam açısal momentumuna \vec{J} sahiptir. Hakikatte, iki vektör paralel alınabilir ve

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (3.1)$$

yazılabilir, burada γ 'ya jromagnetik oran (katsayı) denir. γ jromagnetik katsayı her çekirdek için farklı bir değerdir. Örneğin; Hidrojen için 42.6 MHz/Tesla, Karbon-13 için 10.7 MHz/ Tesla'dır.

Bir elementin NMR' da aktif olup olmaması (NMR ile incelenebilmesi), ilgili çekirdeğin spin kuantum sayısına bağlıdır. Nükleonlar birbirinin etkisini ortadan kaldıracak şekilde dizilmişlerdir. Bu nedenle çift sayılı proton ve nötronları olan çekirdeklerde net manyetik moment yoktur. Buna karşılık tek sayıda proton, tek sayıda nötron veya her ikisinin de tek sayıda olduğu çekirdeklerde net manyetik momenti vardır ve bu nedenle bu tür çekirdeklerde manyetik rezonans olasıdır. Biyolojik yapılarda, bu özelliğe sahip atomlar Hidrojen (tek proton, nötron yok), Karbon-13 (6 proton 7 nötron), Sodyum-23 (11proton 12 nötron) ve Fosfor-31 (15 proton, 16 nötron) dir.

Magnetik Rezonans frekansları, çekirdekler için bildiğimiz radyo frekans bölgesinde ve elektronlar için mikrodalga frekansları bölgesinde (dalga uzunluğu 3 cm civarında) yer alırlar (4, 6, 17).

3.2. Elektron ve Nükleer Manyetik Moment

Klasik elektrodinamik kuramına göre, alanı A olan bir dairesel sarımdan geçen i akımı, sarım düzlemine dik doğrultuda ve akım şiddeti ile alanın büyüklüğüne bağlı bir manyetik moment oluşturur. Yani,

$$\vec{\mu} = iA\hat{n} \quad (3.2)$$

dir.

O halde değişmez bir eksen etrafında dönen her yüklü parçacık, bu hareketinden ötürü bir manyetik momente sahiptir. Böyle bir parçacığın, yükü q , kütlesi m , dönme eksenine uzaklığı r ve çizgisel hızı V ise,

$$i = \frac{qV}{2\pi r} \quad (3.3)$$

$$A = \pi r^2$$

dir. Bu değerler (3.2) bağıntısında kullanılırsa,

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2}qVr\hat{n} \quad (3.4)$$

elde ederiz. Ya da bu bağıntı,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m}mVr\hat{n} \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$\vec{J} = mVr\hat{n} \quad (3.6)$$

ifadesi parçacığın dönme eksenine göre açısal momentumudur. O halde,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m}\vec{J} \quad (3.7)$$

bulunur. Demek ki, değişmez bir eksen etrafında dönen her yüklü parçacığın açısai momentumuna bir manyetik moment karşı gelir. Başka bir deyişle, yüklü bir parçacığın açısai momentumu onun manyetik momenti ile orantılıdır. Bu orantı katsayısına jromanyetik oran denir ve

$$\gamma = \frac{q}{2m} \quad (3.8)$$

ile gösterilir. Bu tanıma uygun olarak manyetik moment ile açısai momentum birbirine

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (3.9)$$

ifadesi ile bağlanır (Denklem 3.1'deki gibi) .

Bilindiği gibi bir elektron, yörünge ve spin hareketi olmak üzere iki dönü hareketine sahiptir. O halde yörünge hareketinden doğan yörünge açısai momentumu ile spin hareketinden doğan spin açısai momentumuna birer manyetik moment karşılık gelir.

Elektronun yükü $-e$, kütlesi m_e ve yörünge açısai momentumu $\vec{\ell}$ ile gösterilirse; (3.7), (3.8) ve (3.9) bağıntıları

$$\vec{\mu}_\ell = -\frac{e}{2m_e} \vec{\ell} \quad (3.10a)$$

$$\gamma_e = \frac{e}{2m_e} \quad (3.10b)$$

$$\vec{\mu}_\ell = -\gamma_e \vec{\ell} \quad (3.10c)$$

değerlerini alır. Buna göre bir elektronda, yörünge açısai momentumuna daima zıt yönde bir manyetik moment karşı gelir.

Öte yandan bir elektronun \vec{s} spin açısai momentumuna karşı gelen manyetik moment,

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} \quad (3.11)$$

bağıntısı ile verilir.

Ancak bir makroskopik birçok elektron olacağı için bunların spin ve yörünge hareketleri toplam açısal momentum vektörü ile belirlenir. Bu etkin açısal momentum vektörü \vec{S} ile gösterilirse, onunla uyuşan manyetik moment,

$$\vec{\mu} = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S} \quad (3.12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, g 'ye spektroskopik yarıma çarpanı adı verilir. Eğer $g=1$ alınırsa, (3.12) bağıntısı (3.10a) bağıntısına indirgenmiş olur. Oysa $g=2$ alınırsa, bu kez aynı bağıntı (3.11) bağıntısına indirgenmiş olur.

Elektronun manyetik momentini, çoğu zaman, manyetik momentin temel birimi sayılan Bohr magnetonu cinsinden ifade edilir. Tanım olarak Bohr magnetonu diye,

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m_e} \\ &= 9.273 \times 10^{-24} \text{ (J/T)} \end{aligned} \quad (3.13)$$

değerine denir. Buna göre, elektronun jromagnetik oranı,

$$\gamma_e = g \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (3.14)$$

ve manyetik momentini de,

$$\vec{\mu} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (3.15)$$

ile verilir. Benzer şekilde çekirdeğin manyetik momentine $\vec{\mu}$ denirse,

$$\vec{\mu} = g_n \frac{\mu_n}{\hbar} \vec{I} = \gamma_n \vec{I} \quad (3.16)$$

yazılabilir. Burada g_n , çekirdek için spektroskopik yarıлма çarpanı, μ_n , Bohr magnetonuna benzer şekilde tanımlanmış nükleer magnetondur ve,

$$\begin{aligned}\mu_n &= \frac{e\hbar}{2m_p} \\ &= 5.051 \times 10^{-27} \text{ (J/T)}\end{aligned}\quad (3.17)$$

değerindedir. γ_n de çekirdeğin jromagnetik oranıdır ve,

$$\gamma_n = g_n \frac{\mu_n}{\hbar} \quad (3.18)$$

bağıntısı ile verilir (3).

3.3. Basit Rezonans Teorisi

Manyetik momenti μ olan izole edilmiş tek bir spinin \vec{H} statik alanı ile karşılıklı etkileşmesiyle ortaya çıkan etkileşme enerjisi $-\mu \cdot \vec{H}$ 'dir. Bu etkileşmeyi gösteren basit kuantum mekaniksel Hamiltonyen operatörü

$$\vec{H} = -\mu \vec{H} \quad (3.19)$$

bulunur. Bu Hamiltonyen operatörünün özdeğerleri, I_z 'nin özdeğerlerinin $(\gamma \hbar H_0)$ katlarıdır. Buradan, sistem için mümkün olan enerji değerleri

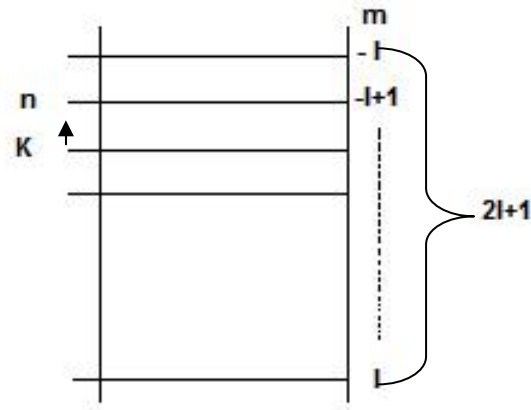
$$E = -\gamma \hbar H_0 m \quad (m = I, I-1, \dots, -I) \quad (3.20)$$

dir. Örnek olarak, Cu veya Na çekirdekleri alınır, bunlar için $I = \frac{3}{2}$ ve m'in alacağı

değerler $2I+1$, yani 4 tane; $m \rightarrow \frac{+3}{2}, \frac{+1}{2}, \frac{-1}{2}, \frac{-3}{2}$ 'dir. Bu enerji seviyeleri arasındaki

uzaklık $(\gamma \hbar H_0)$ 'dir ve hepsi eş aralıktır. Her enerji aralığı için:

$$\begin{aligned}
E_k &= -\gamma\hbar H_0 m_k \\
E_n &= -\lambda\hbar H_0 m_n \quad \text{ve} \\
\hbar\omega &= E_k - E_n \\
\hbar\omega &= -\lambda\hbar H_0 (m_k - m_n) \\
\hbar\omega &= -\gamma\hbar H_0 |\Delta m|
\end{aligned} \tag{3.21}$$



Şekil 3.1. $n \rightarrow k$ geçişleri

Birbirini takip eden iki enerji seviyesi arasında m 'in değişimi, $\Delta m = \pm 1$ olduğundan ($|\Delta m| = \pm 1$), bu geçişi sağlayan $\omega \rightarrow \omega_0$ açısal frekansı

$$\begin{aligned}
\hbar\omega_0 &= -\gamma\hbar H_0 \\
\omega_0 &= -\gamma H_0
\end{aligned} \tag{3.22}$$

olur. Bu eşitlik, kısaca, rezonans şartı olarak bilinir.

Rezonans şartında, Planck sabiti \hbar , yer almadığı için, bu sonucun klasik bir rezonans olayına benzediği görülür. (3.22) yardımıyla, eğer γ 'yı tayin eden özellikler bilinirse, rezonansı gözlemek için gerekli frekans hesaplanabilir. Basit bir klasik inceleme ile γ 'nın mertebesi doğruya yakın bir şekilde hesaplanabilir (17).

3.4. Manyetik Alandaki Bir Spinin Klasik Davranışı

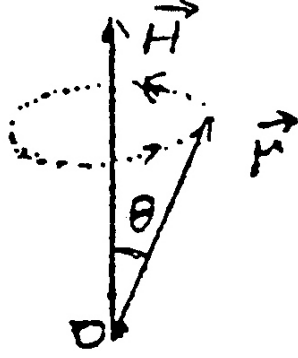
İzole edilmiş bir spinin, bir \vec{H} manyetik alanı içindeki hareketinin klasik tanımını alalım. \vec{H} alanı zamanla değişen bir büyüklük olarak ta tanımlanabilir. \vec{H} manyetik alanı içindeki bir $\vec{\mu}$ manyetik momentine etki eden tork(moment) $\vec{\mu} \times \vec{H}$ 'tır. Bilindiği gibi bir mıknatıs çubuğu bir manyetik alana konduğunda, bir çeşit titreşim hareketinin sonucunda \vec{H} alanı doğrultusunda yönelir. Eğer, manyetik (mıknatıslanmış) çubuk, aynı zamanda bir açısal momentuma da sahipse durum değişir; bu sistem bir jiroskop özelliği gösterir. Manyetik moment, \vec{H} alanına göre sabit bir açı yapacak şekilde \vec{H} etrafında döner (presesyon hareketi). Bu hareket manyetik çubuğun sürtünmesiz bir dayanak noktası etrafında meydana gelen bir harekettir. Eğer sürtünme varsa, manyetik çubuk zamanla \vec{H} statik alanı doğrultusuna yönelir. Manyetik çubuğun hareket denklemi, alanın manyetik momente etkilediği torkun, \vec{J} açısal momentumun değişimine eşitlenmesiyle bulunur.

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \text{Tork} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.23)$$

burada, $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ olduğundan,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}) \quad (3.24)$$

buluruz. Bu eşitliğin anlamı şudur: \vec{H} alanı zamana bağlı olsun veya olmasın, herhangi bir anda $\vec{\mu}$ 'deki değişimler $\vec{\mu}$ ve \vec{H} 'ın her ikisine birden diktir (vektörel büyüklükler olarak). Bu durumu Şekil 3.2.'de gösterirsek:



Şekil 3.2. $\vec{\mu}$ ile \vec{H} arasındaki bağıntı

$\vec{\mu}$ vektörünün alt ucu sabit olsun ve üst ucu serbest hareket etsin. $\vec{\mu}$ ve \vec{H} arasındaki θ açısı değişmez. Eğer \vec{H} zamana bağlı değilse, $\vec{\mu}$ vektörü \vec{H} etrafında bir koni çizer. Fakat manyetik rezonans deneylerinde sabit bir \vec{H} alanı yerine, zamanla değişen bir alan kullanılır. O halde, \vec{H} 'in zamana bağlılığını düşünerek, (3.24) denkleminin en genel bir çözüm aramak daha uygun olur. Bunun için özel bir teknik tanımlanır: Dönen bir koordinat sisteminin kullanılması.

Kartezyen koordinat eksenleri boyunca bileşenleri $\vec{F}_x, \vec{F}_y, \vec{F}_z$ ve zamanın bir fonksiyonu olan $\vec{F}(t)$ vektörünü düşünelim. $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ birim vektörlerini kullanarak;

$$\vec{F} = \hat{i}F_x + \hat{j}F_y + \hat{k}F_z \quad (3.25)$$

$\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ birim vektörlerinin, zamana göre sabit oldukları farz edilir, fakat daha genel olması için uzunlukları sabit olan bu vektörlerin döndükleri düşünülebilir. O halde, eğer bu vektörlerin ani bir $\vec{\omega}$ açısal hızı ile döndükleri düşünülürse, (örneğin \hat{i} için);

$$\frac{d\hat{i}}{dt} = \vec{\omega} \times \hat{i} \quad (3.26)$$

bulunur. Buradan \vec{F} 'in zamana göre türevi;

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{F}}{dt} &= \hat{i} \frac{dF_x}{dt} + \hat{j} \frac{dF_y}{dt} + \hat{k} \frac{dF_z}{dt} + F_x \left(\frac{d\hat{i}}{dt} \right) + F_y \left(\frac{d\hat{j}}{dt} \right) + F_z \left(\frac{d\hat{k}}{dt} \right) \\
\frac{d\vec{F}}{dt} &= \hat{i} \left(\frac{dF_x}{dt} \right) + \hat{j} \left(\frac{dF_y}{dt} \right) + \hat{k} \left(\frac{dF_z}{dt} \right) + \vec{\omega} \times (\hat{i}F_x + \hat{j}F_y + \hat{k}F_z) \\
\frac{d\vec{F}}{dt} &= \left(\frac{-d}{dt} \right)' \vec{F} + \vec{\omega} \times \vec{F} \tag{3.27}
\end{aligned}$$

Burada $\left(\frac{d}{dt} \right)'$ 'i \vec{F} vektörünün dönen koordinat sisteminde zamana göre türevini gösterir.

Özel olarak, $\vec{F} = \vec{\mu}$ alalım. O halde, $\vec{\mu}$ 'nün zamanla değişimi;

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{d'\vec{\mu}}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \tag{3.28}$$

ile gösterilmiş olur. Buradan, (3.24) eşitliği için;

$$\begin{aligned}
\frac{d'\vec{\mu}}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} &= \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}) \\
\frac{d'\vec{\mu}}{dt} &= \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}) - \vec{\omega} \times \vec{\mu} & (-\vec{\omega} \times \vec{\mu} = \vec{\mu} \vec{\omega}) \\
\frac{d'\vec{\mu}}{dt} &= \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H} + \vec{\omega}) = \gamma \vec{\mu} \times \left(\vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \tag{3.29}
\end{aligned}$$

bulunur. Bu sonuca göre, μ 'nün dönen koordinat sistemindeki hareketi, \vec{H} alanı

$\vec{H}_{\text{ef}} = \vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ efektif alanı ile değiştirilmek şartıyla statik laboratuvar koordinat sistemindeki

hareket denklemi ile aynı olur. Şimdi μ 'nün bir $\vec{H} = H_0 \hat{k}$ statik alanı içindeki hareketi

için $\vec{H}_{\text{ef}} = 0$ alırsak, $\vec{\omega} = -\gamma H_0 \hat{k}$ buluruz. Sabit laboratuvar koordinat sisteminde $\left(\frac{d}{dt} \right)' = 0$

olduğundan M vektörü, i , j ve k 'ya göre sabit kalır. Diğer bir deyimle μ vektörü,

laboratuvar sistemine göre belirli bir $\vec{\omega} = -\gamma H_0 \hat{k}$ açısal hızı ile döner. Bu γH_0 açısal hızına

“Larmor frekansı” denir (17).

3.5. Kuantum Mekaniksel İnceleme

Kuantum mekaniksel incelemede durgun bir alanda bir spinin, H_0 alanına paralel spin bileşeni I_z 'nin özdeğerleri olan m kuantum sayıları cinsinden enerjiler verir. E_m enerjileri,

$$E_m = -\gamma\hbar H_0 m \quad (3.30)$$

idi. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin bunlara karşılık gelen özfonksiyonları $u_{l,m}$ olarak gösterilebilir. Bu yüzden özel bir m değerine karşılık gelen zamana bağlı çözüm;

$$\Psi_{l,m}(t) = u_{l,m} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (3.31)$$

dir. Öyleyse zamana bağlı en genel $\Psi(t)$ çözümü

$$\Psi(t) = \sum_{m=-l}^{+l} c_m u_{l,m} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (3.32)$$

dir, burada c_m 'ler kompleks sabitlerdir. $\Psi(t)$ yardımıyla herhangi bir gözlenebilirin beklenen değerini, magnetik momentin x-bileşeni,

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \int \Psi^*(t) \mu_x \Psi(t) dt \quad (3.33)$$

gibi hesaplanır. μ_x 'in beklenen değeri $\langle \mu_x \rangle$ 'in zamana göre değiştiğini vurgulamak için açık bir şekilde zamanın fonksiyonu olarak yazıldı.

$\mu_x = \gamma\hbar I_x$ ve Denk. (3.32) ile verilen $\Psi(t)$ kullanılarak

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \sum_{m,m'} \gamma\hbar c_m^* c_m \langle m' | I_x | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_{m'} - E_m) t} \quad (3.34)$$

bulunur, burada

$$\langle m | I_x | m \rangle = \int u_{m'}^* I_x u_{m'} d\tau \quad (3.35)$$

zamana bağılı olmayan bir matris ögesidir. Herhangi bir operatör için Denk. (3.34)'e benzer ifadeler geçerlidir. Beklenen değer genellikle zamana bağılı, harmoni olarak titreşen terimlerden oluşur ve mümkün frekanslar

$$\frac{E_{m'} - E_m}{\hbar} \quad (3.36)$$

gibi m ve m' durumları arasında soğurma veya yayınlama frekanslarına karşılık gelen frekansların tamamen aynı olur. Herhangi bir kuantumlu sistemin gözlenebilir özelliklerinin Denk. (3.34)'deki gibi ifadelerle verilme zorunluluğu varsayımı Heisenberg ve Born'un kuantum kuramını matris şeklinde ifade etmelerinin temelidir. $\langle m' | I_x | m \rangle$ matris ögeleri, $m' = m \pm 1$ olmadığı hallerde sıfır olduğundan Denk. (3.34)'ün bütün terimlerinin ya $+\gamma H_0$ veya $-\gamma H_0$ açısal frekanslarından birine sahiptir. Onların toplamları da gene tam γH_0 'ı kapsar. Bu nedenle $\langle \mu_x(t) \rangle$ beklenen değeri zamana göre klasik presesyon frekansı ile titreşir.

Çok kullanılan ve işlemlerde kolaylıklar sağlayan yükseltme ve alçaltma operatörleri I_+ ve I_- ise,

$$\begin{aligned} I^+ &= I_x + iI_y \\ I^- &= I_x - iI_y \end{aligned} \quad (3.37)$$

eşitlikleriyle tanımlanır. I_x veya I_y Denk. (3.37) çözümlenerek I^+ ve I^- cinsinden ifade edilebilir,

$$\begin{aligned} I_x &= \frac{1}{2}(I^+ + I^-) \\ I_y &= \frac{1}{2i}(I^+ - I^-) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Bu operatörlerin “yükseltme” veya “alçaltma” diye adlandırılmaları, bir $u_{l,m}$ fonksiyonu üzerine işlem yaptıklarında oluşturdukları etki nedeniyledir.

$$\begin{aligned} I^+ u_{l,m} &= \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} u_{l,m+1} \\ I^- u_{l,m} &= \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} u_{l,m-1} \end{aligned} \quad (3.39)$$

I^+ operatörü $u_{l,m}$ ’yi m değeri bir birim artırılmış bir fonksiyona dönüştürür. Bu sebepten, $m' = m+1$ olmadığı zaman $(m'|I^+|m)$ ve $m' = m-1$ olmadığı zaman $(m'|I^-|m)$ sıfır olur.

Denkle (3.34)’te $\langle \mu_x(t) \rangle$ ’nin genel ifadesinin fiziksel anlamı hakkında daha fazla anlayış kazanmak için spin 1/2 halinde aldığı şekil dikkate alınabilir. I_x ’in köşegen matris öğelerinin sıfır olduğu olgusu kullanılarak,

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \hbar \left[c^*_{1/2} c_{-1/2} \left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) e^{-i\gamma \hbar t} + c^*_{-1/2} c_{1/2} \left(-\frac{1}{2} |I_x| + \frac{1}{2} \right) e^{i\gamma \hbar t} \right] \quad (3.40)$$

elde edilir. $\omega_0 = \gamma H_0$ niceliğini tanımlamak uygun olur. ω_0 , rezonansı oluşturmak için uygulanan açısız frekans ve aynı zamanda da klasik presesyon frekansıdır. $\left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right)$ matris öğesinin $\left(-\frac{1}{2} |I_x| + \frac{1}{2} \right)$ ’nin karmal eşleniği olduğu olgusunu ve “Re” simgesini “gerçek kısmını al” anlamında kullanılırsa,

$$\langle \mu_x(t) \rangle = 2\gamma \hbar \text{Re} \left[c^*_{1/2} c_{1/2} \left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) e^{-i\omega_0 t} \right] \quad (3.41)$$

elde edilir. Denklem (3.38) ve (3.39) yardımıyla matris öğeleri hesaplanırsa $\left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2}$ bulunur. c ’leri, iki gerçel pozitif a ve b nicelikleri ve iki gerçel α ve β (pozitif veya negatif olabilir) nicelikleri cinsinden ifade etmek uygun olur:

$$c_{1/2} = ae^{i\alpha} \quad (3.42a)$$

$$c_{-1/2} = be^{i\beta} \quad (3.42b)$$

Dalga fonksiyonunun normalize edilmesi de $a^2 + b^2 = 1$ 'i verir. Buna göre,

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \hbar ab \cos(\alpha - \beta + \omega_0 t) \quad (3.43a)$$

bulunur. Benzer şekilde

$$\langle \mu_y(t) \rangle = -\gamma \hbar ab \sin(\alpha - \beta + \omega_0 t) \quad (3.43b)$$

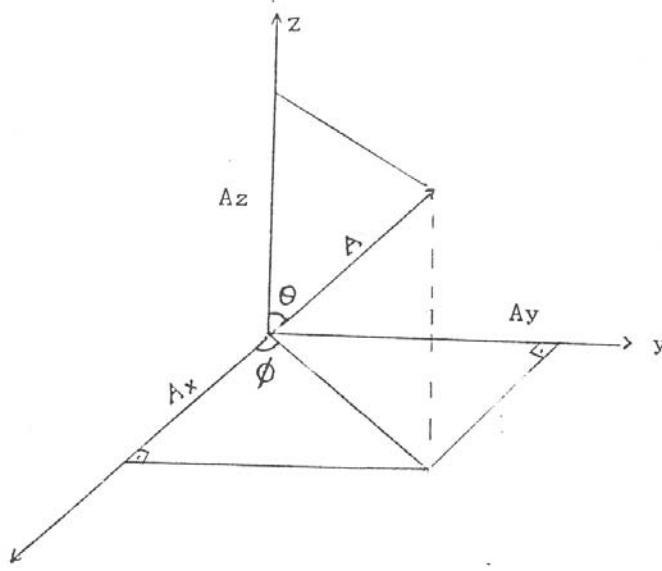
$$\langle \mu_z(t) \rangle = \gamma \hbar \left(\frac{a^2 - b^2}{2} \right) \quad (3.43c)$$

bulunur. μ_x ve μ_y 'nin ikisinin de zamana göre γH_0 Larmor frekansında titreştiğine fakat μ_z 'nin zamandan bağımsız olduğuna dikkat edilmelidir. Bundan başka μ_x ve μ_y 'nin maksimum genlikleri aynıdır. Eğer

$$\langle \mu \rangle \equiv \hat{i} \langle \mu_x \rangle + \hat{j} \langle \mu_y \rangle + \hat{k} \langle \mu_z \rangle \quad (3.44)$$

tanımlanır ve Denk. (3.43)'ten hemen doğrulanabilen $\langle \mu_x \rangle^2 + \langle \mu_y \rangle^2 = \text{sabit}$ olgusu kullanılırsa μ 'nün z-doğrultusu ile sabit bir açı yaparak x-y düzleminde presesyon yapan

bir vektör gibi davrandığı gözlenebilir. Herhangi bir \vec{A} vektörü kutupsal koordinatlar θ, Φ cinsinden (Şekil 3.3.) ;



Şekil 3.3. \vec{A} vektörünün A_x , A_y ve A_z bileşenlerinin kutupsal açılar θ , ϕ ve A büyüklüğü cinsinden değerleri

$$A_x = A \sin \theta \cos \phi$$

$$A_y = A \sin \theta \sin \phi$$

$$A_z = A \cos \theta$$

(3.45)

olarak yazılabilir. Cebirsel işlemlerin yapılmasıyla,

$$\langle \mu_x \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sin \theta \cos \phi$$

$$\langle \mu_y \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \sin \theta \sin \phi$$

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \cos \theta$$

(3.46)

olduğu görülür. Burada

$$\Phi = \beta - \alpha - \omega_0 t$$

$$a^2 = \frac{1 + \cos\theta}{2} \quad (3.47)$$

dir (8).

3.6. Durulma Zamanları T_1 ve T_2

T_1 ve T_2 durulma zamanları döner koordinatlarda;

$$\frac{dM_{X'}}{dt} = \Delta\omega M_{Y'} - \frac{M_{X'}}{T_2} \quad (3.48a)$$

$$\frac{dM_{Y'}}{dt} = -\Delta\omega M_{X'} + \omega_1 M_{Z'} - \frac{M_{Y'}}{T_2} \quad (3.48b)$$

$$\frac{dM_{Z'}}{dt} = -\omega_1 M_{Y'} - \frac{M_{Z'} - M_0}{T_1} \quad (3.48c)$$

bağıntılarıyla verilen Bloch denklemlerinden yararlanarak tanımlanabilir.

Eğer sisteme bir 90° pulsu uygulanır ve rezonans durumunda 90° pulsu kesilirse (3.48) denklemleri;

$$\frac{dM_{X'}}{dt} = -\frac{M_{X'}}{T_2} \quad (3.49a)$$

$$\frac{dM_{Y'}}{dt} = -\frac{M_{Y'}}{T_2} \quad (3.49b)$$

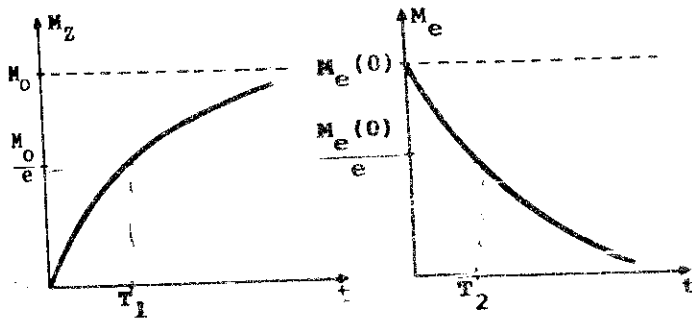
$$\frac{dM_{Z'}}{dt} = -\frac{M_{Z'} - M_0}{T_1} \quad (3.49c)$$

biçimini alırlar. 90° pulsunun kesildiği anı $t=0$ olarak alır ve $M_Z = 0$ seçilirse (3.49c)'nin çözümü,

$$M_Z = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1} \right) \quad (3.50)$$

olacaktır. Bu bağıntı, spin-örgü durulma zamanı T_1 'i tanımlamaya yeter. Yani, 90° pulsu uygulandıktan sonra mıknatıslanma tümüyle $(X'Y')$ düzlemi içine döndüğü için $M_z = 0$ 'dır. $t=0$ 'da 90° pulsu kesildikten sonra M_z 'nin yeniden $\frac{M_0}{e}$ değerine ulaşması için geçen süreye T_1 boyuna durulma zamanı denir.

Bu şekilde 90° pulsu nedeniyle sıfıra düşen M_z 'nin, 90° pulsu kesildikten sonra yeniden M_0 denge durumundaki değerine ulaşması şekil 3.4.'te görülmektedir.



Şekil 3.4. 90° -Pulsu kesildikten sonra,
 a) M_z 'nin yeniden denge durumuna,
 b) M_e 'nin başlangıçtaki sıfır değerine ulaşması

Ayrıca, $t=0$ 'da yani, 90° pulsunun kesildiği anda, mıknatıslanma vektörünün X' ve Y' doğrultularındaki değerleri $M_{X'}(0)$ ve $M_{Y'}(0)$ ise (3.49a) ve (3.49b) bağıntılarının çözümü;

$$M_{X'} = M_{X'}(0)e^{-t/T_2} \quad (3.51)$$

$$M_{Y'} = M_{Y'}(0)e^{-t/T_2} \quad (3.52)$$

olacaktır. O halde döner koordinat sisteminde toplam enine mıknatıslanmanın bir t anındaki değeri;

$$M_e = M_e(0)e^{-t/T_2} \quad (3.53)$$

olacaktır. Burada,

$$M_e(0) = \{M_x^2(0) + M_y^2(0)\}^{1/2}$$

dir. Spin-spin durulma zamanına özdeş olan enine durulma zamanı T_2 , 90° pulsu kesildikten sonra M_e 'nin $\frac{M_e(0)}{e}$ değerine düşmesi için geçen süre olarak tanımlanır.

M_e 'nin üstel olarak sifıra ulaşması şekil (3.48b)'de görülmektedir.

Böylece döner koordinatlarda spin sisteminin rezonans durumunda iken, üzerine uygulanan RF alanı kesildikten sonra mıknatıslanma vektörünün davranışı aynı koşullar altında Laboratuvar sisteminde de incelenebilir. $t=0$ anında, M_e laboratuvar sisteminde X eksenini boyunca seçilmiş ise herhangi bir t anında enine bileşenlerin değeri, (3.51) ve (3.52) bağıntıları yardımıyla;

$$M_x = M_e(0)e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \quad (3.54)$$

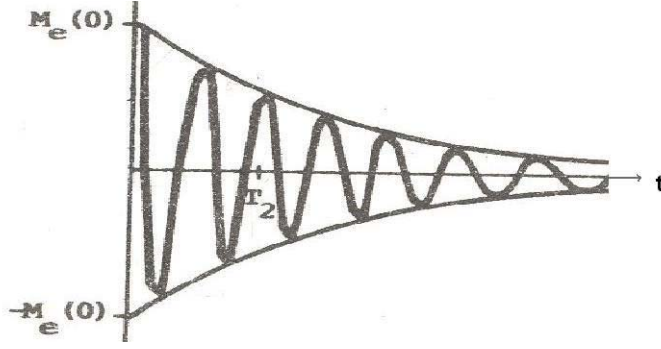
$$M_y = M_e(0)e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t \quad (3.55)$$

ve boyuna bileşen de (3.50) bağıntısında verildiği gibi

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right) \quad (3.56)$$

olacaktır.

Demek ki, durulma süreçlerinin etkisinde kalan manyetik sistemin Laboratuvar koordinatlarındaki hareketi, periyodik bir dönü hareketi yerine sönümlü bir harekettir. Örneğin Laboratuvar sisteminde M_x bileşeninin zamana göre değişimi Şekil 3.5.'te görüldüğü gibidir. M_x eğrisinin zarfı $M_e(0)e^{-t/T_2}$ değerindeki genliği vermektedir (3).



Şekil 3.5. 90° puls kesildikten sonra M_x bileşeninin zamanla değişimi

3.7. Manyetik Duygunluk

Manyetik duygunluğu oluşturmak için M_x ve M_y bileşenlerin meydana getirdiği dönme özelliği gösteren mıknatıslanma vektörü,

$$\vec{M}_D = M_x \hat{i} + M_y \hat{j} \quad (3.57)$$

olsun. Laboratuvar sisteminde aşağıdaki gibi tanımlanan Bloch denklemlerden;

$$M_x = \frac{1}{2} \gamma M_0 T_2 \frac{T_2 \Delta \omega 2 H_1 \cos \omega t + 2 H_1 \sin \omega t}{\{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2\}} \quad (3.58a)$$

$$M_y = \frac{1}{2} \gamma M_0 T_2 \frac{-T_2 \Delta \omega 2 H_1 \sin \omega t + 2 H_1 \cos \omega t}{\{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2\}} \quad (3.58b)$$

M_x ve M_y ifadelerinde,

$$B = \frac{1}{2} \gamma M_0 T_2 \{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2\}^{-1} \quad (3.59)$$

kısaltması yapılırsa (3.57) ifadesi,

$$\vec{M}_D = 2B \{T_2 \Delta \omega H_1 \cos \omega t + H_1 \sin \omega t\} \hat{i} + 2B \{-T_2 \Delta \omega H_1 \sin \omega t + H_1 \cos \omega t\} \hat{j}$$

yazılır. Ya da

$$\vec{M}_D = 2B T_2 \Delta \omega \{H_1 \cos \omega t \hat{i} - H_1 \sin \omega t \hat{j}\} + 2B \{H_1 \sin \omega t \hat{i} + H_1 \cos \omega t \hat{j}\} \quad (3.60)$$

yazılabilir. X-Y düzleminde uygulanan RF alanının farklı yönlerde dönen alanları,

$$\vec{H}_1(\omega) = H_1 \cos \omega t \hat{i} + H_1 \sin \omega t \hat{j} \quad (3.61a)$$

$$\vec{H}(-\omega) = H_1 \cos \omega t \hat{i} - H_1 \sin \omega t \hat{j} \quad (3.61b)$$

idi. Eğer (3.60) bağıntısı, denklem (3.61a) ile karşılaştırılırsa

$$\vec{M}' = 2BT_2 \Delta \omega \{H_1 \cos \omega t \hat{i} - H_1 \sin \omega t \hat{j}\} \quad (3.62)$$

biçimindeki bileşenin alan ile aynı evreli ve

$$\vec{M}'' = 2B \{H_1 \sin \omega t \hat{i} + H_1 \cos \omega t \hat{j}\} \quad (3.63)$$

biçimindeki bileşenin de zıt evreli olduğu görülür. Yani, mıknatıslanma vektörünün döner bileşenleri uygulanan RF alanı ile aynı ve zıt evreli olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Bunların büyüklükleri,

$$|M'| = 2B \Delta \omega T_2 H_1 \quad (3.64a)$$

$$|\vec{M}''| = 2BH_1 \quad (3.64b)$$

dir. Burada $2H_1$, x eksenini boyunca titreşen RF alanının büyüklüğüdür.

Manyetik rezonansda zıt yönlerde dönen iki tane \vec{H}_1 alanı yerine, x eksenini boyunca kutuplanmış ve $2H_1 \cos \omega t$ bağıntısı ile verilen titreşken bir \vec{H}_1 alanı da kullanılabilir. Bloch denklemlerinin böyle bir alana göre çözümü, döner alana göre yapılan çözümden farklı değildir.

Öte yandan klasik elektromanyetik kurama göre, manyetik alan içindeki bir sistemin mıknatıslanması, alan şiddeti ile orantılıdır. Bu orantı katsayısına manyetik duygunluk denir. O halde (3.64) denklemleri ile verilen mıknatıslanmalara karşılık gelen duygunluklar,

$$\chi' = \frac{|\vec{M}'_1|}{2H_1} = \Delta\omega T_2 B \quad (3.65a)$$

$$\chi'' = \frac{|\vec{M}''_1|}{2H_1} = B \quad (3.65b)$$

olacaktır. Sonuç olarak B'nin (3.59)'daki değeri yerine konur, $\Delta\omega = \gamma H_0 - \omega$ ve $\chi_0 = M_0 H_0$ tanımları kullanılırsa,

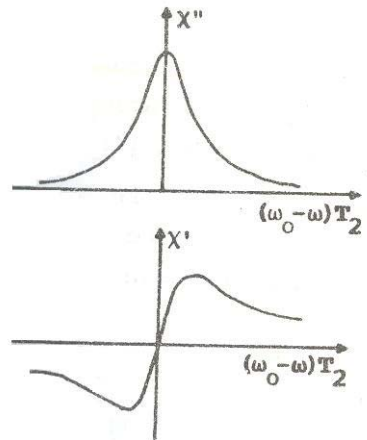
$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left\{ \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right\} \quad (3.66)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left\{ \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right\} \quad (3.67)$$

bulunur. Genelde χ' ve χ'' duygunlukları ,

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (3.68)$$

şeklinde tanımlanan karmaşık duygunluğun sanal ve gerçekte kesimleridir. Bunların, $(\omega_0 - \omega) T_2$ 'nin fonksiyonu olarak değişimi, $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ için Şekil 3.6.'da görülmektedir.



Şekil 3.6. χ' ve χ'' duygunluk bileşenlerinin $(\omega_0 - \omega) T_2$ 'ye göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$) alınmıştır).

$\omega = \omega_0$, yani rezonans durumunda $\chi' = 0$ olmasına karşın χ'' en büyük değerine ulaşır. χ' 'ye yüksek frekans duygunluğu denir ve frekansla değişimi manyetik dağılımı verir. χ'' de enerji soğurmasına karşı gelir ve frekansla değişimi soğurma eğrisini oluşturur.

(3.58a ve 3.58b) bağıntılarındaki M_x ve M_y bileşenlerini manyetik duygunluk cinsinden ifade edilirse,

$$M_x = 2H_1(\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \quad (3.69a)$$

$$M_y = 2H_1(-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t) \quad (3.69b)$$

olur. Yani M_x ve M_y bileşenleri, duygunluğun χ' sanal ve χ'' gerçek bileşenleri ile orantılı olur. Öte yandan yukarıda,

$$\chi_0 = \frac{M_0}{H_0} \quad (3.70)$$

biçiminde tanımlanan χ_0 , sistemin durgun duygunluğu adını alır ve M_0 ve H_0 değişmez oldukları için yalnızca manyetik sistemin bir özelliği olarak kabul edilir (3).

3.8. Spin Sisteminin Soğurduğu Enerji

Bir manyetik dipolar topluluğunun RF alanından bir periyot boyunca soğurduğu enerji;

$$\langle P \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{H} \cdot d\vec{M}_D \quad (3.71)$$

ile verilmektedir. Burada,

$$\vec{H} = H_1 \cos \omega t \hat{i} - H_1 \sin \omega t \hat{j}$$

şeklinde tanımlanan RF alanı ve \vec{M}_D 'de mıknatıslanma vektörünün (3.57) bağıntısı ile verilen döner bileşenleridir. (3.57)'de, M_x ve M_y için (3.69) bağıntısındaki değerleri yerine koyarsak,

$$\vec{M}_D = 2H_1 \left\{ (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) \hat{i} + (-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t) \hat{j} \right\} \quad (3.72)$$

bulunur. \vec{H} ve $d\vec{M}_D$ değerleri (3.71)'de yerine konursa bir periyot boyunca soğurulan enerji,

$$\langle P \rangle = 2H_1^2 \omega \chi'' \quad (3.73)$$

olur. Yani, spin sisteminin soğurduğu enerji, doğrudan karmaşık duygunluğun gerçek bileşeni ile orantılıdır. χ'' için bulunan (3.67) bağıntısı kullanılarak,

$$\langle P \rangle = \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{\omega H_1^2}{\left\{ 1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \right\}} \quad (3.74)$$

elde edilir. Eğer $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, yani spin sistemi doyma durumundan uzak ise, soğurulan ortalama enerji,

$$\langle P \rangle = \frac{\chi_0 \omega_0 \omega H_1^2 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (3.75)$$

yazılabilir. Eğer $\omega = \omega_0$ durumu, yani rezonans durumu söz konusu ise o zaman soğurulan enerji maksimumdur ve bu değer,

$$\langle P \rangle_{\text{mak}} = \chi_0 \omega_0^2 H_1^2 T_2 \quad (3.76)$$

olacaktır. H_1 alanının çok büyük olması durumunda, rezonans sırasında soğurulan enerji için (3.74) bağıntısından;

$$\begin{aligned} \langle P \rangle_{\text{mak}} &= \chi_0 \omega_0^2 T_2 \frac{H_1^2}{\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ &= \frac{\chi_0 \omega_0^2}{\gamma^2 T_1} \\ &= \frac{\chi_0 H_0^2}{T_1} \end{aligned} \quad (3.77)$$

değeri bulunur. Demek ki, H_1 değeri çok büyük ise, yani limit durumunda $H_1 \rightarrow \infty$ yaklaştığı zaman, spin sisteminin soğurduğu enerji artık H_1 'e bağlı değildir. Bu sonucu, (3.76) eşitliği ile elde edilen sonuç ile karşılaştırılırsa tamamen ters bir davranışın ortaya çıktığı görülür. Yani, $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ küçük olduğu sürece soğurulan enerji H_1 ile artar. Oysa burada $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ çok büyük olduğunda soğurulan enerji H_1 'in artmasından bağımsızdır. (3.77) eşitliği ile elde edilen sonuç daha önce sözü edilen doyma durumuna karşı gelmektedir. Yani spin sisteminin soğurduğu enerji, spin-örgü süreci ile örgüye aktarılamadığı için spin sistemi doyma durumuna ulaşmıştır. Bu nedenle,

$$\alpha = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \quad (3.78)$$

niceliğine Doyma Değiştirgeni denir (3).

3.9. Durulma Mekanizması

NMR sinyali, oluşan mıknatıslanma vektörünün zamana göre değişimidir. Başka bir deyişle uyarılmış çekirdeklerin durulmasıdır. Bir numune üzerine bir RF alanı (rezonans için gerekli enerji) gönderildiği zaman, pulslar arasında seçilecek olan **bekleme süresi** ve mıknatıslanmanın çevrilme açısı gibi parametreler çekirdeklerin durulma zamanlarına göre ayarlanır. Ayrıca durulma zamanları piklerin genişliğini belirler.

Rezonans halinde olan bir çekirdeğin fazla enerjisini örgüye vererek tekrar eski konumuna gelmesi gerekir. Bunun için çekirdeğin çevresinde çekirdeğin Larmor frekansına eşit olan döner bir manyetik alanın olması gerekir. Çekirdeklerin durulması için gerekli bu döner manyetik alanlar çekirdeğin etrafında mevcuttur. Moleküllerin belli istikamette translasyon hareketleri, rotasyon hareketleri, molekül içinde bazı grupların rotasyonu, bağların titreşimi, bir molekülde gözlenebilen dinamik olaylardan bazılarıdır. Rotasyon ve translasyon hareketleri, genelde frekansları yerine, korelasyon zamanları (t_c) ile tanımlanır. Korelasyon zamanı, translasyon hareketlerinde iki çarpma arasındaki ortalama zaman süresidir. Bir molekül yalnız belli bir yönde hareket etmez. Hareket yönünü, çarpmalar sonucu sürekli olarak değiştirir. Korelasyon zamanı bir molekül için sınırlı değildir. Bu zamanın maksimum ve minimum değerleri vardır. Belli şartlarda ortalama bir zamandan bahsetmek mümkündür. Bu hareket değişimi ile molekül sürekli değişken manyetik alanlar oluşturmaktadır. Ayrıca oluşan bu manyetik alanların frekansları doğrudan korelasyon zamanlarına bağlıdır. Rotasyon hareketlerinde ise bir

radyan rotasyon için gerekli ortalama zamana korelasyon zamanı denir. Korelasyon zamanları; sıcaklık, molekülün büyüklüğü, molekülün şekli ve çözeltilinin viskozitesi gibi faktörlere bağlıdır.

Bir sistemde spin-örgü durulmasına katkısı olan çeşitli mekanizmalar vardır. Bunlar

- a) Dipolar Durulma
- b) Spin-Rotasyon Durulma
- c) Paramanyetik Durulma
- d) Kuvadropolar Durulma

gibi bilinen en önemli durulma mekanizmalarıdır. Bunların tümünün kombinasyonu ile spin-örgü durulması meydana gelmektedir.

a) Dipolar Durulma: Eğer uyarılmış bir çekirdek, manyetik momente sahip başka bir çekirdeğe doğrudan bağlı ise, bu çekirdeğin çok etkin bir şekilde durulma olasılığı ortaya çıkar. Bir protonun doğrudan bağlı olduğu ^{13}C -çekirdeği göz önüne alındığında, ^{13}C ve ^1H çekirdekleri atom merkezlerinde lokalize olmuş iki dipol olarak düşünülebilir. Protonun çevresinde bulunan manyetik alan ^{13}C -çekirdeği üzerine az da olsa bir etki yapacaktır. Protonun manyetik momentinin (μ_{H}) ^{13}C -çekirdeği üzerine olan etkisi, ^{13}C - ^1H bağının, spektrometrenin dış manyetik alanı ile yapmış olduğu açıya bağlı olacaktır. Proton tarafından ^{13}C -çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan H_{DD}

$$H_{\text{DD}} = \mu_{\text{H}} \frac{(3\cos^2\varphi - 1)}{r^3} \quad (3.79)$$

formülü ile ifade edilir.

Bu durum katılarda gözlenen dipol-dipol etkileşmesine benzemektedir. Yalnız çözelti içerisinde moleküller, çeşitli yönlerde hareket ettiğinden, φ açısı değişecek, manyetik alan H_{DD} de sürekli olarak değişecektir. Durulma; çekirdek etrafında salınan elektrik veya manyetik alanların frekansı ile çekirdeğin Larmor frekansı eşit olduğu zaman meydana gelecektir. H_{DD} 'nin sürekli salınımı durulma için gerekli bir olaydır. Bu mekanizmanın durulmaya olan katkısı ise artan sıcaklık ile azalmasıdır.

b) Spin-Rotasyon Durulması: Bir molekül içerisinde küçük atom veya atom gruplarının rotasyon hareketleri sonucunda oluşturdukları değişken manyetik alanların etkisinden

kaynaklanmaktadır. Genelde spin-rotasyon olayı, dipolar durulmayı engeller ve durulma zamanlarını artırır.

c) Paramanyetik Durulma: Dipolar durulma mekanizmasının diğer bir örneği çiftleşmemiş elektronlar tarafından oluşturulur. Elektronun manyetik momenti, protonun manyetik momentinin 1000 katı kadardır. Bu nedenle çözücü içerisinde bulunan çözünmüş oksijen (oksijen paramanyetik özelliğe sahiptir) veya paramanyetik safsızlıklar durulmayı hızlandırır. Bunun sonucu olarak ta piklerde önemli derecede genişlemeler gözlenir ve piklerde ince yapı kaybolur. Böyle bir durumda spektrum yorumu kolay yapılamaz.

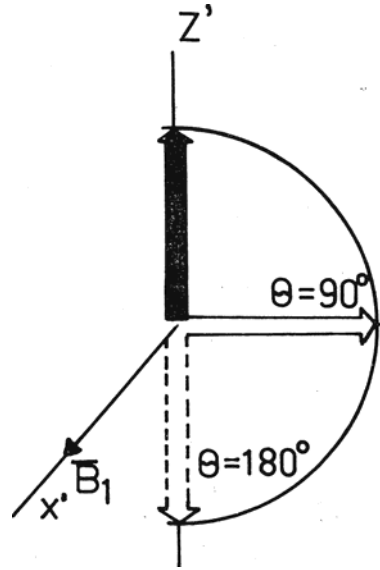
d) Kuvadropolar Durulma: Bu durulma genel olarak spin kuantum sayısı $I \geq \frac{1}{2}$ olan çekirdeklerde gözlenir. Bu atomlar üzerinde elektron yoğunluğu simetrik bir şekilde dağılmamıştır. Asimetrik yük dağılımı elektrik alan gradyenti oluşturur ki bu da durulma zamanlarını etkiler (4).

3.10. Inversion Recovery Yöntemi

Laboratuvar sistemde x eksenini boyunca salınan $\vec{H}_1(\omega)$ radyofrekans alanı \vec{H}_R ve \vec{H}_L gibi iki alana ayrılabilir.

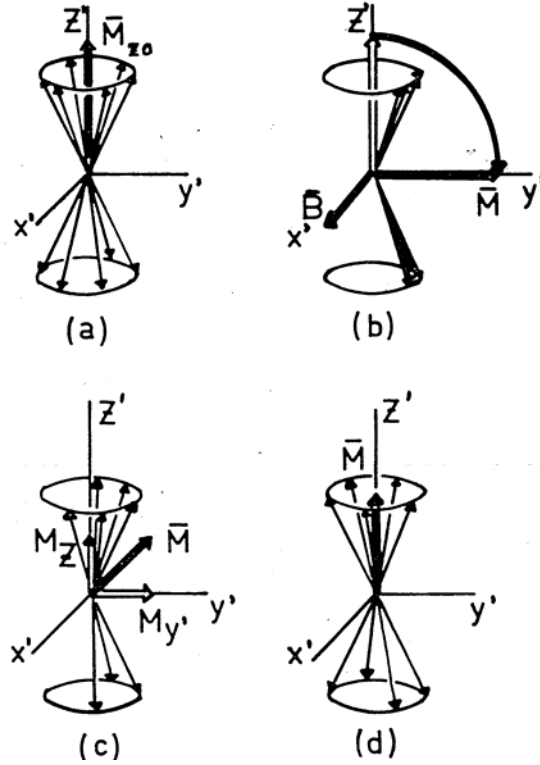
$$\begin{aligned}\vec{H}_1 &= 2H\hat{i} \cos \omega t & \text{ise,} \\ \vec{H}_R &= H_1(\hat{i} \cos \theta + \hat{j} \sin \theta) \\ \vec{H}_L &= H_1(\hat{i} \cos \theta - \hat{j} \sin \theta)\end{aligned}\tag{3.80}$$

dir. \vec{H}_L bileşeninin yönü x' eksenini yönünde seçilir. Dönen sistemde \vec{H}_L sabittir ancak \vec{H}_R 2ω açısal frekansında döner ki bunun rezonans frekansındaki etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Dönen sistemin efektif manyetik alanı H_1 alınmak üzere, manyetizasyonu x' eksenini etrafında θ açısıyla döner ve $\theta = \gamma H_1 t_p$ (rad) ifadesine bağlıdır. t_p , radyofrekans alanının uygulanma süresidir. Eğer, H_1 $\theta = 90^\circ$ sonra kesilirse buna 90° pulsu, $\theta = 180^\circ$ sonra kesilirse buna da 180° pulsu denir.



Şekil 3.7. 90^0 ve 180^0 pulsları

\vec{M} manyetizasyonu 90^0 pulsu ile y' eksenine çevrildiği zaman meydana gelen enine manyetizasyon bozunmaya başlar (Şekil 3.8.). Tamamen homojen bir \vec{H}_0 alanında çekirdekler arası etkileşmelerin enerji alışverişleri sonucu çekirdeğin presesyon frekansı değişir ve $x'y'$ düzlemine dağılır (Şekil 3.8.c). Enine manyetizasyon T_2 kadar bir süreyle bozunur. Şekil 3.8. (b)'de enine manyetizasyon tamamen kaybolur ve termal denge değeri M_{0z} olan boyuna manyetizasyon spin-latis etkisinden dolayı artar (Şekil 3.8.a).



Şekil 3.8.a) Termal denge durumundaki M_{0z} boyuna manyetizasyon

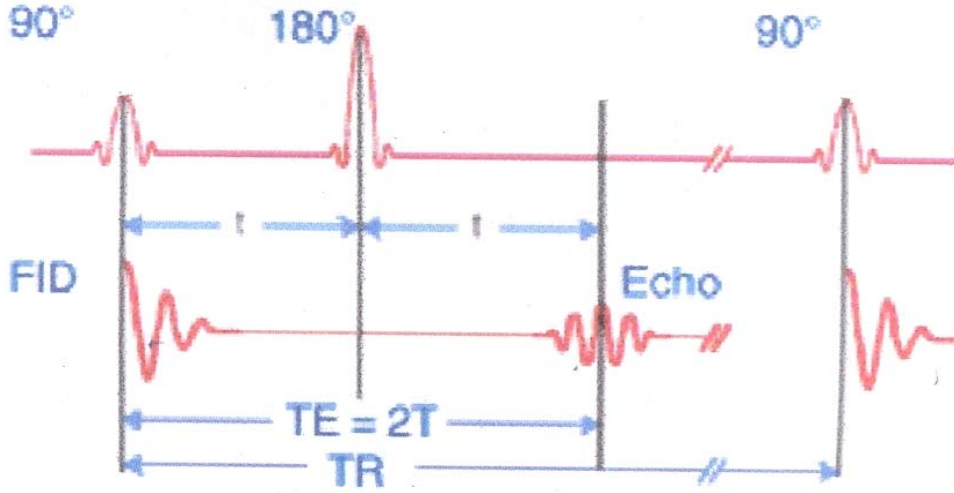
b) Bir 90° pulsu ile y' eksenine boyunca çevrilmiş \bar{M} manyetizasyon

c) $x'y'$ düzlemindeki defaze durum

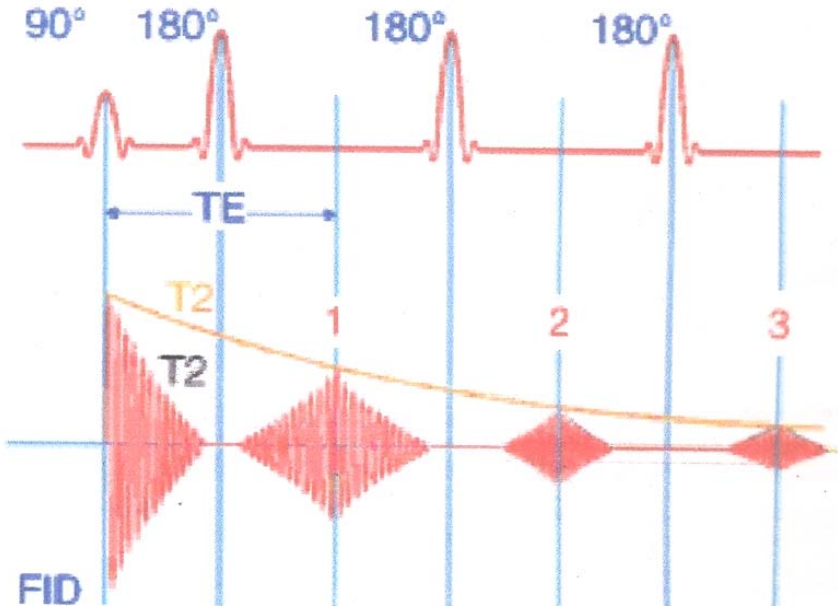
d) Enine manyetizasyonun kayboluşu ve boyuna manyetizasyonun termal denge değerine doğru artışı

T_2 sürede enine manyetizasyonun bozunmasıyla protonların faz durumunun kaybolması bir FID (Free Induction Decay) sinyali meydana getirir. Başka bir deyişle FID sinyali alıcı bobinde oluşan mıknatıslanmanın RF alanı kapalı iken ve bu alanın etkisi olmaksızın serbest bir şekilde azalmasını gösteren bir sinyaldir (Şekil 3.9. ve Şekil 3.10.).

Enine manyetizasyonu sağlayan bir 90° pulstundan sonra proton spinleri defaze olmaya başlar. t zaman sonra bir 180° pulsu spinleri ters çevirir ve bunlar tekrar faz durumuna geçer. Bu protonlar 180° ile döndürüldüğü zaman daha hızlı protonlar daha yavaş olan protonları yakalayarak faz durumuna geri dönerler. Tekrar faz durumunda olduklarından yeni bir enine manyetizasyon sinyali üretilir ki buna da spin eko (spin echo) denir (Şekil 3.9. ve 3.10.). Pikler arası $2t$ 'dir ve eko time (TE) olarak bilinir. Daha sonra 180° pulsları uygulanır ve her başarılı 180° pulsu ile ekonun şiddeti komşu moleküller arasındaki rastgele etkileşimden dolayı azalır. T_2 doku duyarlılıklarını elde etme bir spin eko serisinde 90° ve 180° pulslarının kombinasyonuna dayanır.



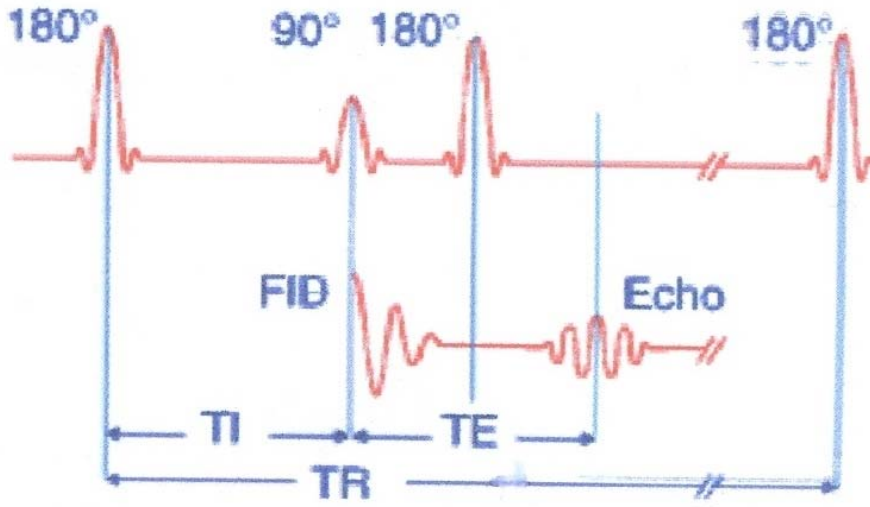
Şekil 3.9. FID ve eko sinyalleri (Pikler arasındaki süre TE (echo time) ve her 90° puls arasındaki süre TR (time to repeat))



Şekil 3.10. Gittikçe azalan ekonun amplitüdü ve FID sinyali

Diğer bir puls serisi de inversion recovery'dir. Boyuna manyetizasyonu ve faz durumundaki spinleri ters çevirmek için 180° pulsunu ile başlar. Bu noktada protonlar defaze

olmaya başlayarak ters çevrilmiş olan boyuna manyetizasyonu azaltan yukarı spin (up-spin) durumuna geri dönerler. Bir zaman sonra (TI) protonları tekrar çevirmek ve faz durumuna getirmek için zıt yönde tekrar bir boyuna manyetizasyon meydana getiren bir 90° pulsu uygulanır (Şekil 3.11.). 180° pulsları bu sinyalin spin ekolarını üretmek için uygulanır. İversion recovery serisi T_1 ağırlıklı görüntüler elde etmek için tasarlanmıştır (4, 18, 19).



Şekil 3.11. Bir inversion recovery puls serisi

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT

4.1. NMR Spektrometresi

NMR spektrometreleri temel olarak dört ana bölümden oluşur,

- 1) Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen manyetik alan içeren mıknatıs
- 2) Çok kararlı bir radyo frekans vericisi
- 3) Radyo frekans alıcısı
- 4) Kaydedici (Monitor)

NMR spektrometresinde ışınlama kaynağı, radyo frekans vericisidir. NMR spektrometresini diğer spektrometrelerden ayıran en önemli kısım güçlü manyetik alanlarıdır. Manyetik alan şiddeti düşük olan cihazlar (1-2) permanent doğal mıknatıs veya elektromıknatıs içerirler. Özellikle elektromıknatıslar çok fazla elektrik kullanmaları ve de sürekli olarak su ile soğutulmaları nedeniyle oldukça masraflıdırlar. Süper iletken mıknatıstan oluşan ve güçleri 20 Tesla'ya kadar çıkan cihazlar ise sürekli olarak sıvı helyum ve dıştan sıvı azot ile soğutulur. Cihaz kurulduktan sonra, kullanım ömrünü dolduruncaya kadar, sürekli olarak mıknatısın sıvı helyum sıcaklığında (4K) tutulması gerekir.

Ölçülecek olan numune bir tüp içerisine yerleştirildikten sonra, mıknatısın oluşturduğu manyetik alan içine getirilir ve manyetik alanda var olan inhomojenliğin elimine edilebilmesi için tüp, ölçüm esnasında sürekli olarak döndürülür. Ayrıca her ölçümden önce, shim bobinleri aracılığı ile manyetik alanın homojenliği kontrol edilir. Doğal ve elektromıknatıslarda alan sık sık değişirken, süperiletken mıknatıslarda, alan çok daha kararlıdır (4).



Şekil 4.1. 400 MHz NMR cihazı

4.2. Örneğin Hazırlanması

Diş hekimliği fakültesinden içerisinde protein, yağ ve iyonlar gibi biyolojik moleküller bulunan bir kist sıvısı alındı. Örneğin hazırlanma aşamasında, bu kist sıvısından %20 alınarak %80 D₂O ile seyreltildi. Örnekten 0,5 mL alınarak 5mm çapındaki NMR tüpüne transfer edildi. Örnek 400 MHz Avance spektrometresinde inversion recovery tekniği ile ölçüldü. Ölçüm aşamasında, FID'teki değişikliklerin gözlenebilmesi için puls tekrarlama zamanı (τ) ; 500 ms, 1 sn, 5 sn, 10 sn, 30 sn ve 50 sn olmak üzere farklı değerlerde alındı. Ayrıca kısa ve uzun rölaksasyonları ayırt edebilmek için üç farklı gecikme (delay) listesi kullanıldı.

<u>BİRİNCİ LİSTE</u>	<u>İKİNCİ LİSTE</u>	<u>ÜÇÜNCÜ LİSTE</u>
(3-45 aralığı)	(10-160 aralığı)	(25-120 aralığı)
3 ms 21 ms	10 ms 70 ms	
6 ms 24 ms	20 ms 80 ms	
9 ms 27 ms	30 ms 90 ms	
12 ms 30 ms	40 ms 100 ms	
15 ms 35 ms	50 ms 120 ms	
18 ms 40 ms	60 ms 140 ms	
45 ms	160 ms	

Bu ölçümlerden 11 değişik FID spektrumu elde edildi (Şekil 5.1., 5.2., 5.3., 5.4., 5.5., 5.6., 5.7., 5.8., 5.9., 5.10., 5.11.).

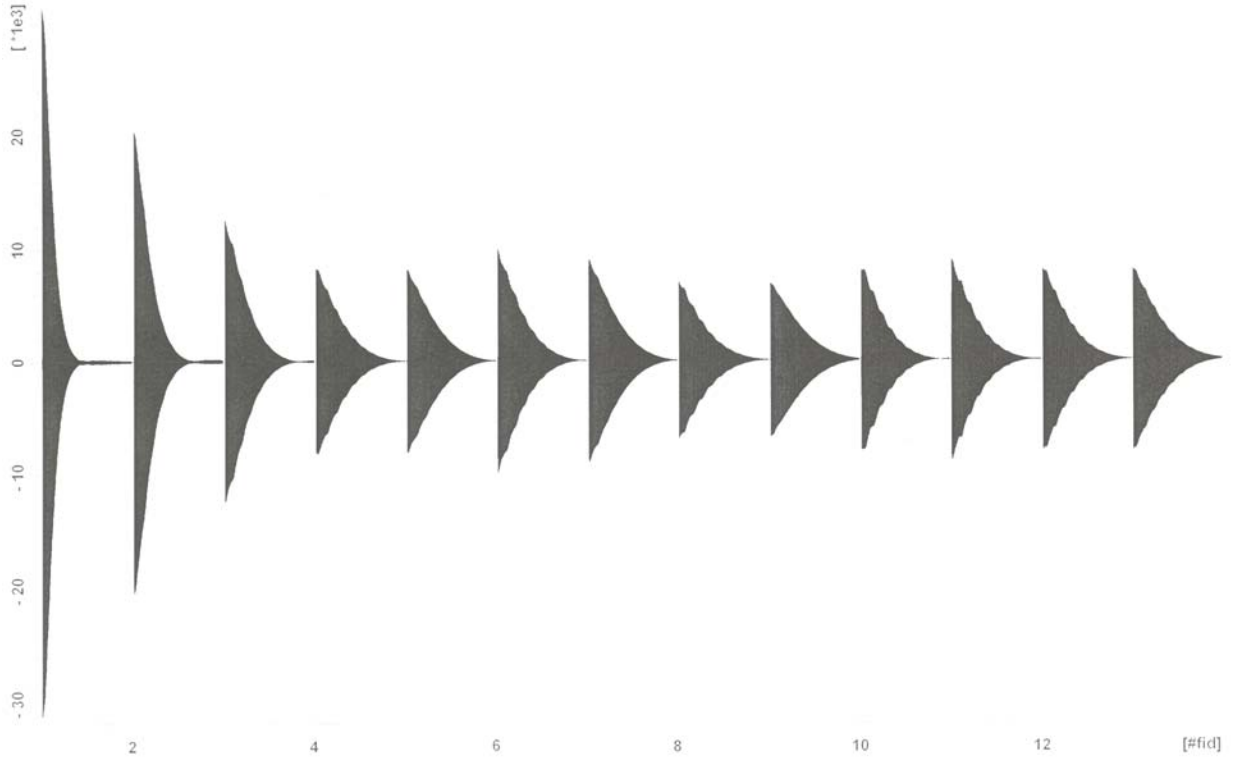
BÖLÜM 5

BULGULAR

Çalışmamızda kullandığımız kist sıvısı için elde edilen FID spektrumları aşağıda gösterilmiştir.

BİRİNCİ FID: Puls tekrarlama zamanı : 500 ms

Gecikme zamanı : 1. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.

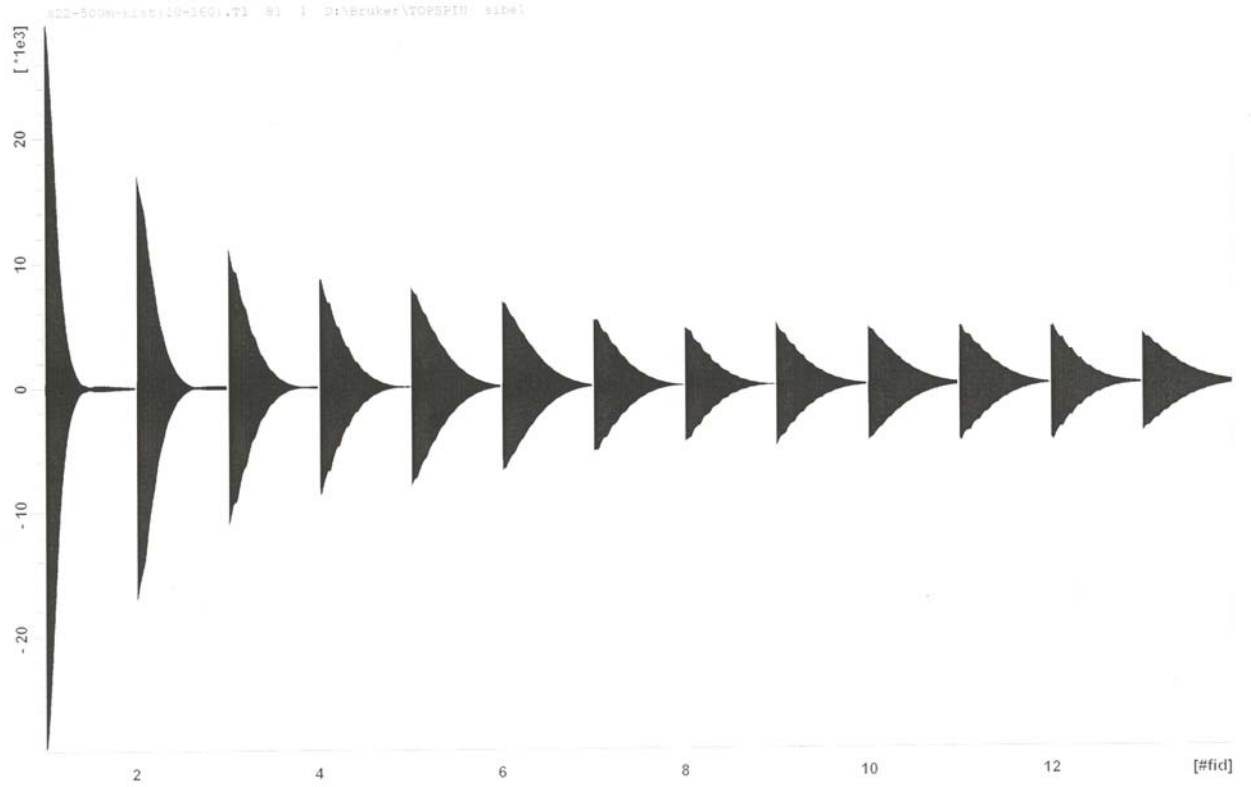


Şekil 5.1. Puls tekrarlama zamanı 500 ms ve 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Puls tekrarlama zamanı 500 ms ve gecikme zamanı 1. Liste sonucu elde edilen Şekil 5.1.'deki FID spektrumu incelendiğinde FID şiddetlerinin gittikçe azaldığı, 6. ve 7. FID şiddetlerinin ise hafifçe arttığı gözlenmiştir. Bu artış iki tür rölaksasyon varlığına işaret eder.

İKİNCİ FID: Puls tekrarlama zamanı : 500 ms

Gecikme zamanı : 2. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.

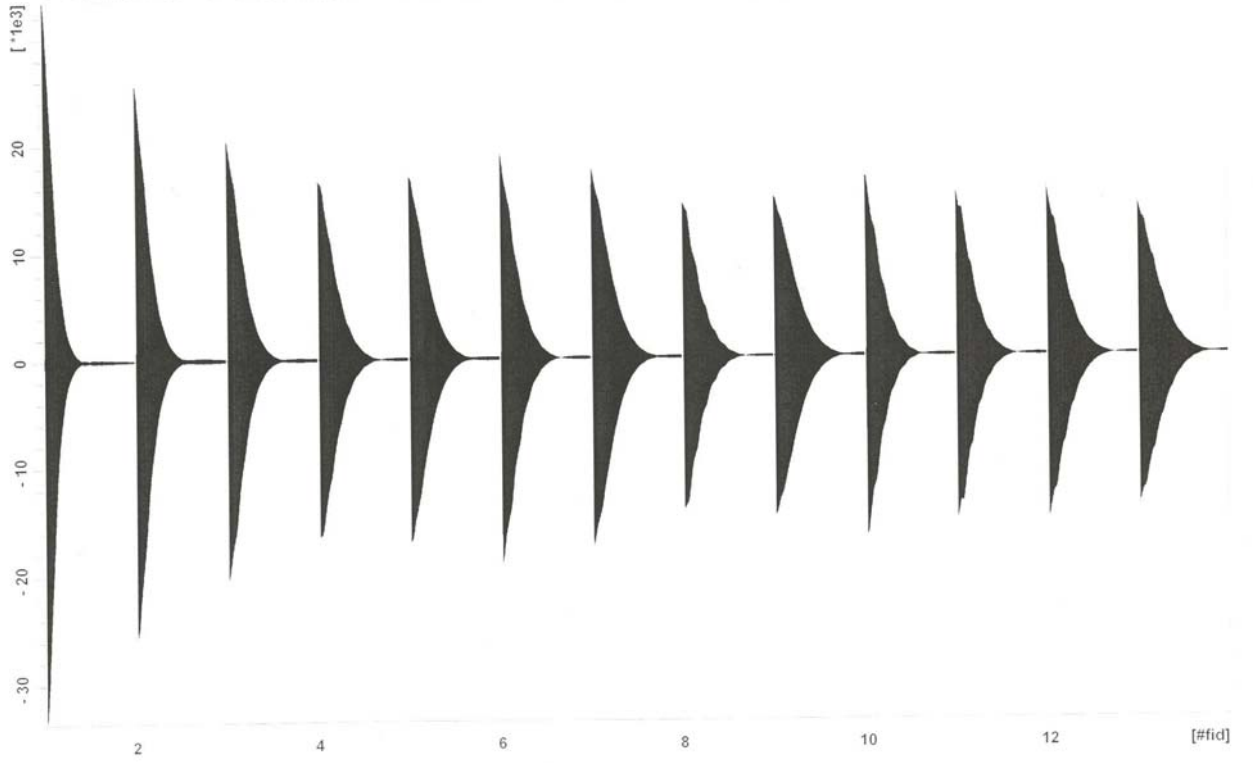


Şekil 5.2. Puls tekrarlama zamanı 500 ms ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Puls tekrarlama zamanı 500 ms iken bu defa gecikme zamanı 2. Liste sonucu elde edilen Şekil 5.2.'deki FID spektrumu incelendiğinde FID şiddetlerinin gittikçe azaldığı görülmüştür. Bu durum tek tip rölaksasyon olduğunu göstermektedir. Burada sadece gecikme zamanı parametresi birinciye göre daha uzun tutulmuştur. Bu sonuç ta bize gecikme zamanı listesinin kısa olduğu bölgede iki rölaksasyon olayının varlığını hissettirmektedir.

ÜÇÜNCÜ FID: Puls tekrarlama zamanı : 1 sn

Gecikme zamanı : 1. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.3.'de gösterilmiştir.

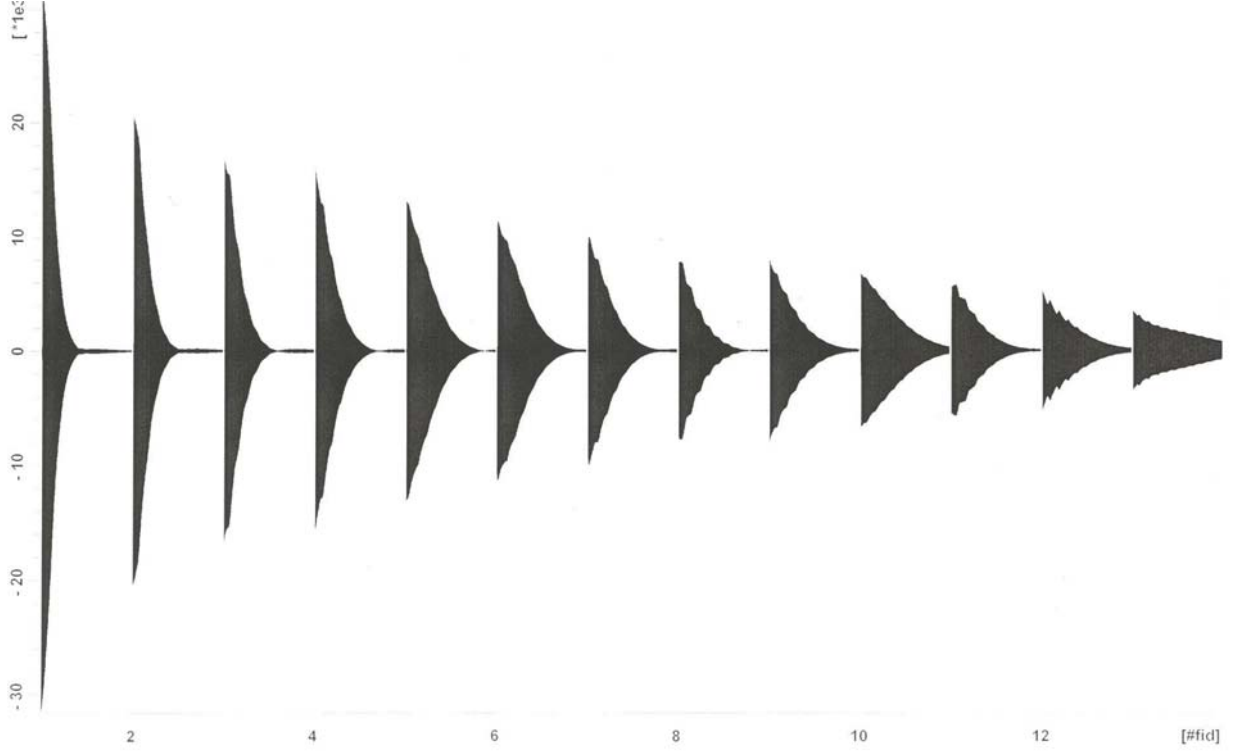


Şekil 5.3. Puls tekrarlama zamanı 1 sn ve 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.3.'te, puls tekrarlama zamanı parametresi 1 sn yapıp, 1. Liste kullanıldığında Şekil 5.1.'e göre FID şiddetlerinde artış gözlenmiştir. FID şiddetleri gittikçe azalırken yine 6. ve 7. FID şiddetleri artmıştır. Bu nedenle bu spektrumda da iki rölaksasyon olayı görülmektedir.

DÖRDÜNCÜ FID: Puls tekrarlama zamanı : 1 sn

Gecikme zamanı : 2. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.4.'te gösterilmiştir.

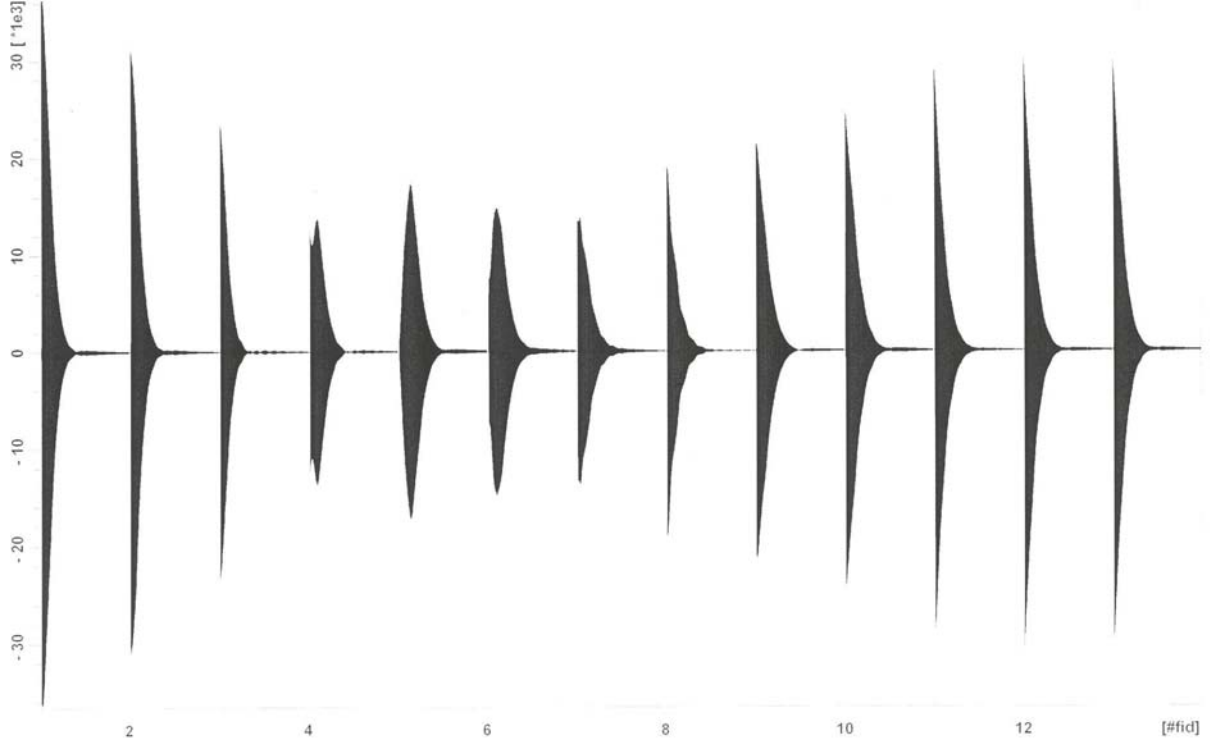


Şekil 5.4. Puls tekrarlama zamanı 1 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.4.'te puls tekrarlama zamanı parametresi yine 1 sn'de tutulurken, gecikme zamanı için bu defa 2. Liste kullanılmıştır. FID şiddetleri Şekil 5.1.'deki gibi düzenli olarak azalmış ve tek tip rölaksasyon gözlenmiştir.

BEŞİNCİ FID: Puls tekrarlama zamanı: 5 sn

Gecikme zamanı : 2. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.5.'te gösterilmiştir.

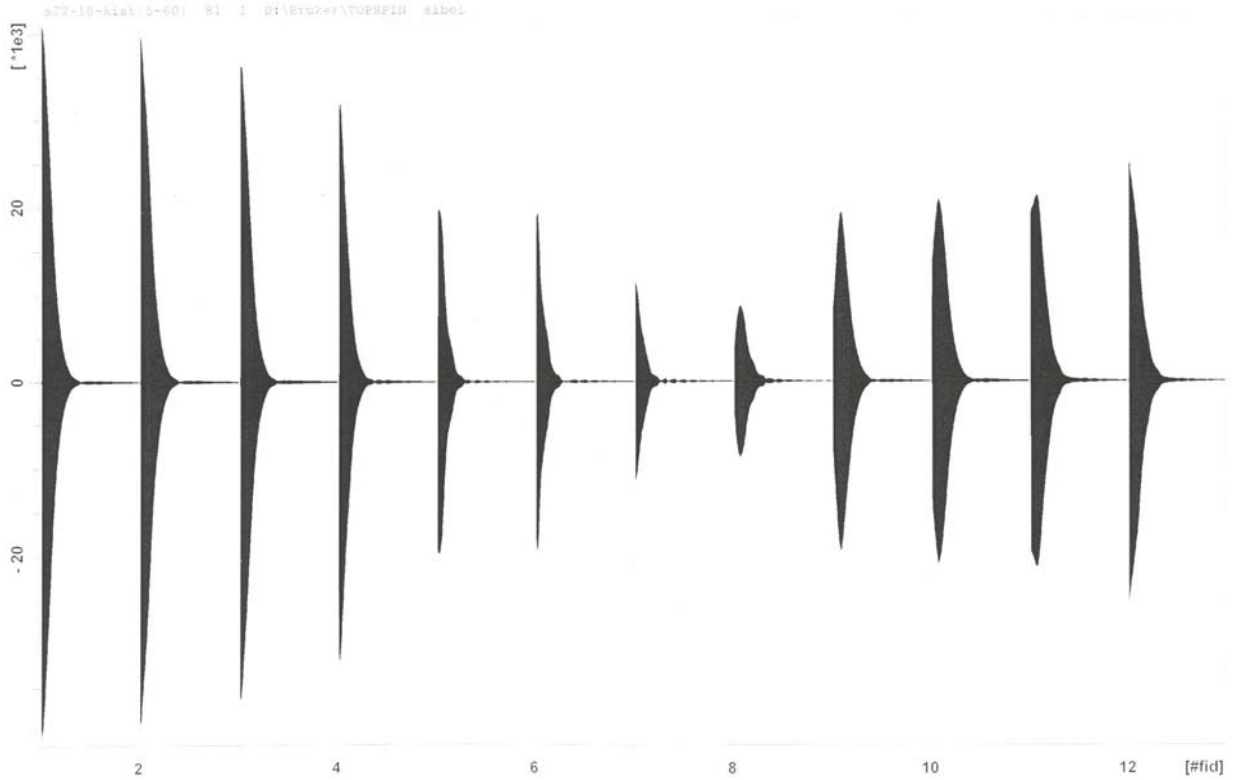


Şekil 5.5. Puls tekrarlama zamanı 5 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.5.'te puls tekrarlama zamanı parametresi 5 sn'de ve gecikme zamanı 2. Liste seçildiği zaman elde edilen FID spektrumu incelendiğinde FID şiddeti önce azalmış (5. ve 6. FID küçük bir artış göstermiştir) ve belli bir noktadan sonra tekrar artmıştır. 5. ve 6. FID'lerdeki artışlar bu spektrumda iki rölaksasyon olabileceğini belirtmektedir.

ALTINCI FID: Puls tekrarlama zamanı : 10 sn

Gecikme zamanı : 2. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.6.'da gösterilmiştir.

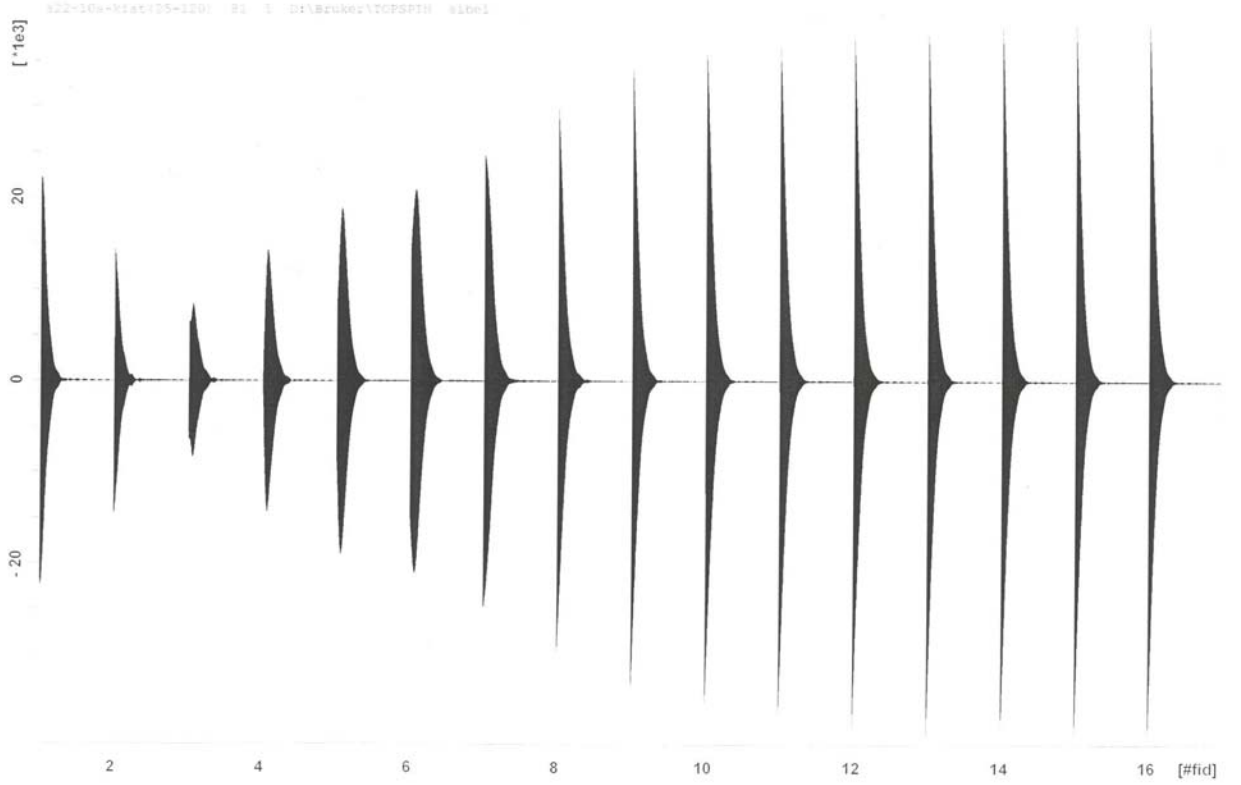


Şekil 5.6. Puls tekrarlama zamanı 10 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.6.'da puls tekrarlama zamanı parametresi 10 sn ve gecikme zamanı 2. Liste alındığında gözlenen FID spektrumunda beklenildiği gibi FID şiddetleri önce azalmış daha sonra artmıştır. Her iki parametrenin de uygun olduğu bu spektrumda tek tip rölaksasyon vardır.

YEDİNCİ FID: Puls tekrarlama zamanı : 10 sn

Gecikme zamanı : 3. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.7.'de gösterilmiştir.

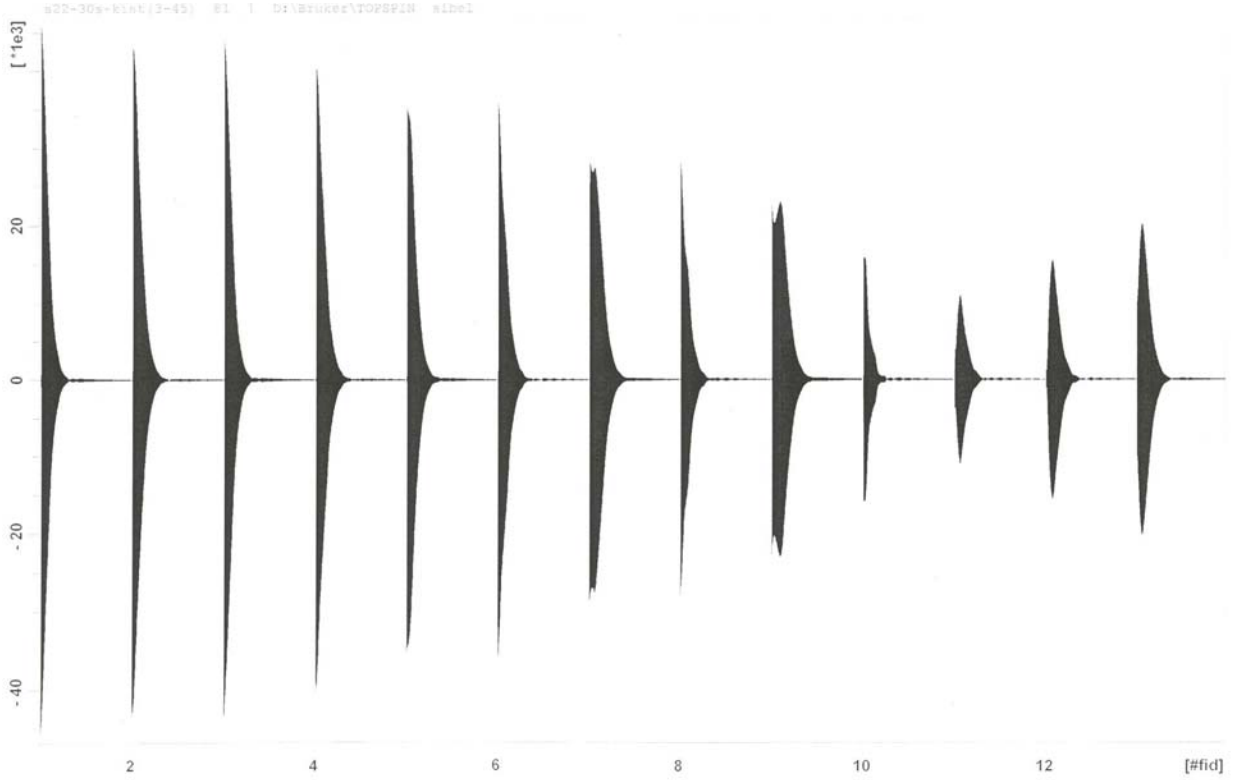


Şekil 5.7. Puls tekrarlama zamanı 10 sn ve 3. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.7.'de puls tekrarlama zamanı yine 10 sn iken gecikme zamanı 3. Liste olarak değiştirildiğinde FID şiddeti zamanla azalmış sonra da artmıştır. Bu da tek tip rölaksasyon olduğunu göstermektedir. Spektrumun son bölgesinde FID şiddetlerinde herhangi bir fark gözlenmemiştir. Bu durum listenin uzun seçildiğini göstermektedir.

SEKİZİNCİ FID: Puls tekrarlama zamanı : 30 sn

Gecikme zamanı : 2. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.8.'de gösterilmiştir.

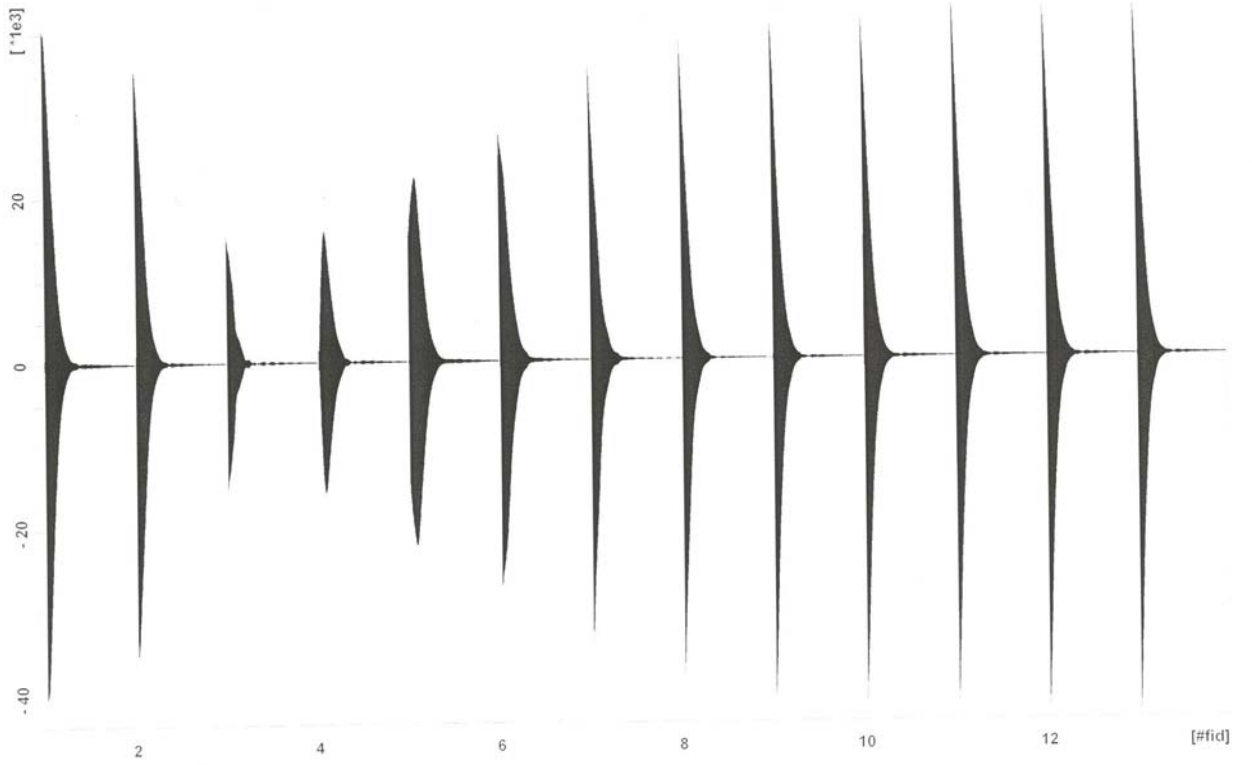


Şekil 5.8. Puls tekrarlama zamanı 30 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.8.'de puls tekrarlama zamanı 30 sn yapıldığında ve 2. Liste seçildiğinde FID şiddetleri önce azalmış sonra da artmıştır. Şekilden tek tip rölaksasyon olduğu görülmektedir. Ancak 2. Liste kısa olduğu için değerlerinin uzatılması gerekmektedir

DOKUZUNCU FID: Puls tekrarlama zamanı : 30 sn

Gecikme zamanı : 1. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.9.'da gösterilmiştir.

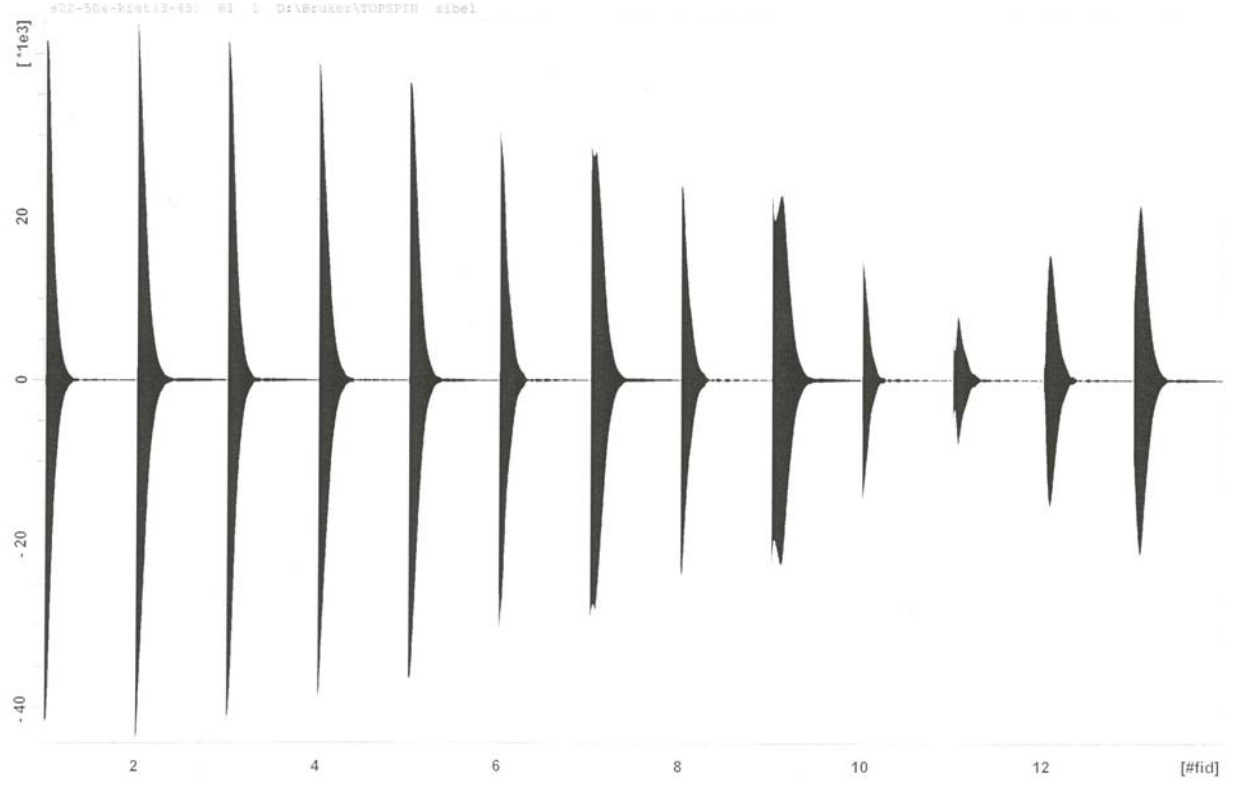


Şekil 5.9. Puls tekrarlama zamanı 30 sn ve 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.9.'da puls tekrarlama zamanı yine 30 sn'de iken bu defa gecikme zamanı parametresi için 1.Liste kullanılmıştır. Spektrum incelendiğinde FID şiddetleri azalarak belli bir noktadan sonra tekrar artmıştır. Bu spektrumda da tek tip rölaksasyon olduğu gözlenmiştir. Liste yine uygun değildir, listenin kısaltılması gerekmektedir.

ONUNCU FID: Puls tekrarlama zamanı : 50 sn

Gecikme zamanı : 1. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.10.'da gösterilmiştir.

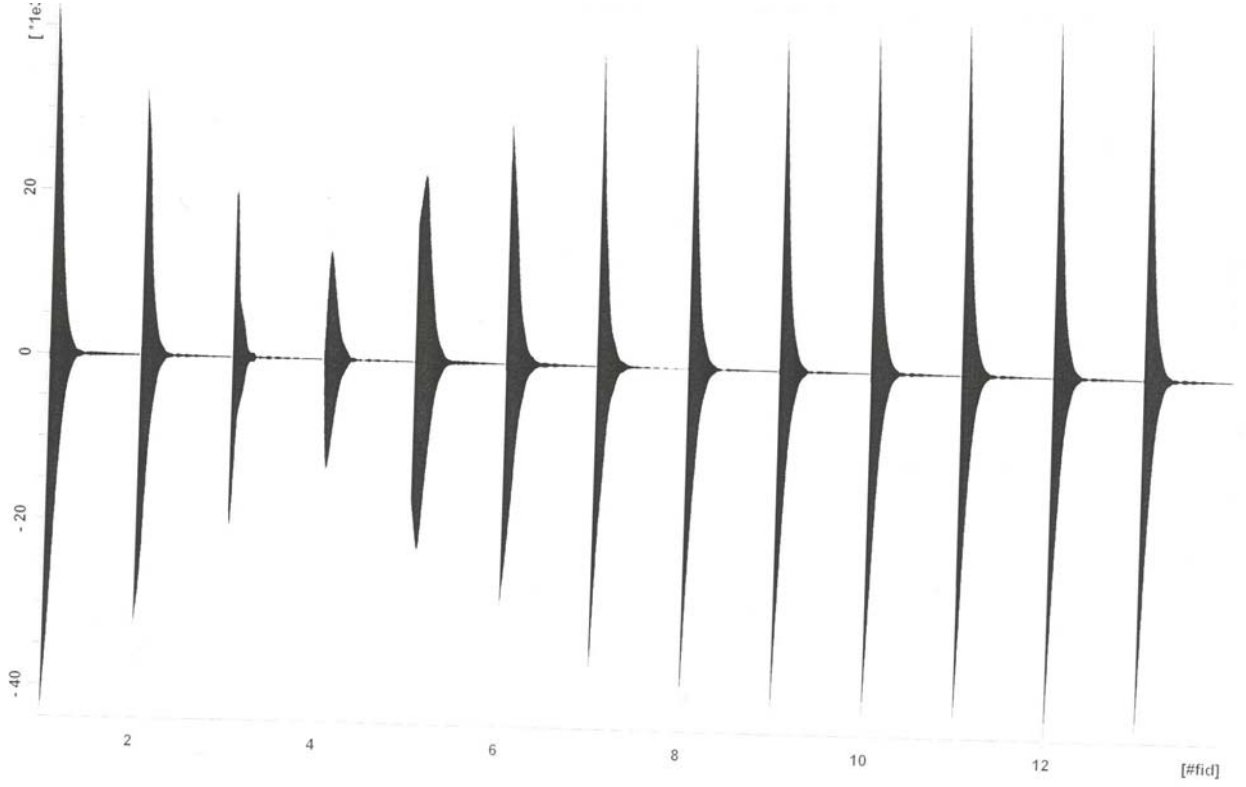


Şekil 5.10. Puls tekrarlama zamanı 50 sn ve 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.10.'da puls tekrarlama zamanı 50 sn alınıp, gecikme zamanı 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumunda FID şiddetleri belli bir noktaya kadar azalmış daha sonra artmıştır. 1. Listenin uygun olmadığı bu spektrumda tek tip rölaksasyon olayı görülmektedir.

ON BİRİNCİ FID : Puls tekrarlama zamanı : 50 sn

Gecikme zamanı : 2. Liste sonucu elde edilen FID spektrumu Şekil 5.11.'de gösterilmiştir



Şekil 5.11. Puls tekrarlama zamanı 50 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.11.'de puls tekrarlama zamanı yine 50 sn alınıp, gecikme zamanı 2. Liste olacak şekilde seçildiğinde FID şiddetleri önce zamanla azalmış sonra da artmıştır. Bu durum tek tip rölaksasyon olayına işaret eder. Listenin ise kısaltılması gerekmektedir

BÖLÜM 6

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

İncelediğimiz FID sinyallerinde tek tip rölaksasyon varsa FID sinyalleri negatif bölgeden azalarak sıfıra gidecek ve tekrar pozitif bölgede artacaktır. Birden fazla rölaksasyon varsa FID sinyallerinin düzenli azalış ve artışı bozulacaktır.

Yaptığımız deneyde Şekil 5.1, Şekil 5.3. ve Şekil 5.5 arasındaki FID sinyallerinde düzenli olmayan azalış ve artışlar olduğunu tespit ettik. Bu düzensizlik iki tip rölaksasyon olduğunu göstermektedir. Yani iki tür etkileşim olabilir. Kist sıvısının içinde farklı rölaksasyona sahip etkileşimler olmaktadır. Bu düzensizlik, rölaksasyonun kısa olduğu değerlerde gözlenmiştir. Şekil 5.6.- 5.11. arasındaki FID sinyallerinde ise düzenli artış ve azalışlar gözlenmiştir. Bu da tek tip rölaksasyon olduğunu göstermektedir. Tek tip etkileşim vardır. FID'lerde delay time (gecikme zamanı) listesinin kısalığı veya uzunluğundan dolayı sönüm veya uzamalar gözlenmiştir. Bunlar delay time değerleri ile ilgilidir.

Sonuç olarak, FID sinyallerinin incelenmesi ile rölaksasyonun iki dipol çifti arasında mı yoksa ikiden fazla dipol arasında mı olduğunu tespit edebiliriz.

KAYNAKLAR

1. TABAK, F., 1994. NMR'in Temelleri, Hacettepe Üniversitesi, ANKARA.
2. VOLKOV, A., 1997. Contrast Agents in Magnetic Resonance Imaging.
3. APAYDIN, F., 1996. Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, ANKARA 9-15, 93-106.
4. BALCI, M., 2004. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, ANKARA 5, 7, 8, 259-261, 268.
5. HENNEL, W.J., and KLINOWSKI, J., 1993. Çekirdek Magnetik Rezonansın Temelleri, (Çeviren : Semiha BAHÇELİ), ANKARA.
6. TUNCEL, E., 2002. Klinik Radyolojisi, Uludağ Üniversitesi, BURSA 51- 53.
7. MEADE, J.T., TAYLOR, K.A., and BULL, R.S., 2003. New Magnetic Resonance Contrast Agents as biochemical reporters, Current Opinion in Neurobiology 13:597-602
8. SLICHTER, C.P., 1989. Principles of magnetic rezonance 1, 13-17.
9. BUDAK, H., 2005. Water Proton Relaxation Rate Enhancements and Association Constant for Mn(II) to Serum Proteins Determined by NMR T_1 Measurements, Z. Naturforsch. 60c, 807-812.
10. YILMAZ, A., ULAK, Ş.F., BATUN, S.M., 2004. Proton T_1 and T_2 relaxivities of serum proteins., Magnetic Resonance Imaging 22 683-688.
11. DANEK, N.A., and BRYANT, G.R., 2000. Decay of Dipolar Order in Diamagnetic and Paramagnetic Proteins and Protein Gels, J. Magn. Reson. 143, 35-38.
12. BUDAK, H., KÖYLÜ, Z.M., and YILMAZ, N.U., 2006. The effective correlation time τ in jaw cysts determined from 400 MHz NMR T_1 and T_2 measurements, Spectroscopy 20 177-183.
13. KÖYLÜ, Z.M., and BUDAK, H., 2007. Temperature Dependence of NMR T_1 Relaxation of Dibenzo Diaza 18-Crown-6 Ether Derivative in Solution., Asian Journal of Chemistry Vol. 19, No.3 2349-2352.
14. HSU, J.J., and LOWE, J.I., 2004. Spin-Lattice relaxation and a fast T_1 -map acquisition method in MRI with transient-state magnetization., J. Magn. Reson. 169 270-278.
15. BHATTACHARYYA, R., KUMAR, A., 2004. A fast method for the measurement of long spin-lattice relaxation times by single scan inversion recovery experiment, Chemical Physics Letters 383 99-103.
16. HSU, J.J., and GLOVER, H.G., 2006. Rapid MRI method for mapping the longitudinal relaxation time, J. Magn. Reson. 181 98-106.

17. ORAL, B., 1972. Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, ANKARA 1-4, 12-14.
18. KIVINIITTY, K., and KOIVULA, A., 1976. Observations on The Relaxation of Water Protons in Healty and Cancerous Human Tissues, Series a Scientiate Rerum Naturalium 31 Physica 13 17-22.
19. WEBER, D. BSc(Hons), BA, Generation of Resonance (MR) Signal.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. $n \rightarrow k$ geçişleri

Şekil 3.2. $\vec{\mu}$ ile \vec{H} arasındaki bağıntı

Şekil 3.3. \vec{A} vektörünün A_x , A_y ve A_z bileşenlerinin kutupsal açılar θ , ϕ ve A büyüklüğü cinsinden değerleri

Şekil 3.4. 90° -Atması kesildikten sonra,

- a) M_z 'nin yeniden denge durumuna,
- b) M_e 'nin başlangıçtaki sıfır değerine ulaşması

Şekil 3.5. 90° puls kesildikten sonra M_x bileşeninin zamanla değişimi

Şekil 3.6. χ' ve χ'' duygunluk bileşenlerinin $(\omega_0 - \omega)T_2$ 'ye göre değişimi ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll (1)$ alınmıştır).

Şekil 3.7. 90° ve 180° pulsları

Şekil 3.8.a) Termal denge durumundaki M_{0z} boyuna manyetizasyon

- b) Bir 90° pulsu ile y' eksenini boyunca çevrilmiş \vec{M} manyetizasyon
- c) $x'y'$ düzlemindeki defaze durumu
- d) Enine manyetizasyonun kayboluşu ve boyuna manyetizasyonun termal denge değerine doğru artışı

Şekil 3.9. FID ve eko sinyalleri (Pikler arasındaki süre TE (echo time) ve her 90° puls arasındaki süre TR (time to repeat))

Şekil 3.10. Gittikçe azalan ekonun amplitüdü ve FID sinyali

Şekil 3.11. Bir inversion recovery puls serisi

Şekil 3.12. RF pulsları arasında kullanılan daha kısa bir TR

Şekil 4.1. 400 MHz NMR cihazı

Şekil 5.1. Puls tekrarlama zamanı 500 ms ve 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.2. Puls tekrarlama zamanı 500 ms ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.3. Puls tekrarlama zamanı 1 sn ve 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.4. Puls tekrarlama zamanı 1 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.5. Puls tekrarlama zamanı 5 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.6. Puls tekrarlama zamanı 10 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.7. Puls tekrarlama zamanı 10 sn ve 3. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.8. Puls tekrarlama zamanı 30 sn ve 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.9. Puls tekrarlama zamanı 30 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.10. Puls tekrarlama zamanı 50 sn ve 1. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

Şekil 5.11. Puls tekrarlama zamanı 50 sn ve 2. Liste kullanıldığında elde edilen FID spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Diyarbakır'da tamamladım. 1999 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandım. 2003 yılında mezun olduktan sonra 2004 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimine başladım.