

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAĞ VE PETROL ÜRÜNLERİNİN DÜŞÜK MANYETİK
ALANDA ZAMAN BOYUTLU NMR ARAŞTIRMALARI**

İLKNUR GÜNDÜZ

KOCAELİ 2013

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAĞ VE PETROL ÜRÜNLERİNİN DÜŞÜK MANYETİK
ALANDA ZAMAN BOYUTLU NMR ARAŞTIRMALARI**

İLKNUR GÜNDÜZ

Doç.Dr. Seda G. SAĞDINÇ
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Bulat Z. RAMEEV
Jüri Üyesi, GYTE

Doç.Dr. Erdoğan TARCAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.


.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 12.06.2013

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüzyıllardır bilimdeki yenilikler endüstrideki gelişmelerin kaynağını oluşturmaktadır. Gelişen teknoloji ile birlikte sanayi alanında ürünlerin kalite ve güvenilirliğin artırılması ile ilgili çalışmaların önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Son yıllarda özellikle petrol ve gıda endüstrisi alanında uygulamaları oldukça popüler hale gelen TD-NMR ile petrol ve petrol ürünlerinin kalite kontrolü ve içerisindeki bileşenlerin tespiti açısından kullanımı yaygınlaşmaktadır. NMR (Çekirdek Manyetik Rezonansı) radyo frekansını (RF) kullanan spektroskopik bir tekniktir. TD-NMR (Zaman Boyutlu Çekirdek Manyetik Rezonansı) ise zaman boyutlu NMR olarak adlandırılır ve bilinen NMR'dan uygulamaları açısından farklılık gösterir. TD-NMR'nin tarım, petrol, kozmetik, kimya, polimer, ilaç ve gıda endüstrisi alanında uygulamaları mevcuttur. TD-NMR spektroskopisi ile her bir malzemeye özgü olan durulma zamanlarından faydalanılarak çok düşük manyetik alanda malzemenin bileşenleri tespit edilir.

Tez sürem boyunca bana her türlü imkânı sağlayan, almış olduğum kararlarımda desteğini ve ilgisini esirgemeyen saygıdeğer hocam ve danışmanım Doç. Dr. Seda Güneşdoğdu Sağdıncı' a, NMR/NQR laboratuvarında çalışma imkânı sağlayan ve bana yol gösteren Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a, tez konum üzerinde çalışmam da bana yol gösteren ve değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan hiç çekinmeyen saygı değer hocalarım Prof. Dr. Bulat RAMEEV'e, Prof. Dr. Georgy MOZZHUKHIN'e, Prof. Dr. Galina MOZZHUKHIN'e ve tez çalışmalarım sırasında gün içerisinde bana kapısını hiç çekinmeden çalma cesareti veren ve şahsıma karşı gösterdikleri nezaket için Araş. Gör. Perihan AKSU'ya tüm sevgi ve saygılarımla birlikte sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca bana hep destek olan değerli aileme bana gösterdikleri sevgi ve anlayışları için çok teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmam sırasında geç saatlere kadar çalıştığım zamanlarda beni almaya gelen ve desteği ile çalışma hayatımın getirdiği yorgunluğu unutturan Canım dedem Ahmet Gündüz'e ve babaannem Mukadder Gündüz'e sonsuz teşekkürler. Çalışma hayatım ve tez çalışma sürem boyunca maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve göstermiş olduğu anlayış için sevgili nişanlım Muhammed Aykaç'a çok teşekkür ederim. Akademik hayatıma başlamam da beni yönlendiren ve yol gösteren sevgili amcam Mustafa Gündüz'e en içten şükranlarımı sunarım.

Bu tezin ortaya çıkmasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü NMR/NQR laboratuvarında çalışma ve araştırma desteği veren GYTE Fizik bölümüne teşekkür ederim.

Haziran - 2013

İlknur GÜNDÜZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	viii
SİMGELEr DİZİNİ ve KISALTMALAR	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT	xii
GİRİŞ	1
1. SPEKTROSKOPİ VE MANYETİK REZONANS	5
1.1 Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans	7
1.2. Manyetik Rezonansta Temel Kavramlar	7
1.2.1. Manyetik moment.....	7
1.2.2. Elektron manyetik momenti	9
1.2.3. Çekirdek momenti.....	12
1.3. Soğurulan enerji	14
1.4. Spin-Örgü Etkileşmesinin Kuantum Mekaniksel İncelenmesi	17
1.5. Rezonans Koşulu	20
1.6. Çekirdek Manyetik Rezonans	20
1.7. Yalıtkan Spin Sisteminde Hareket Denklemi.....	22
1.7.1. Değişmez alanda hareket-Larmor dönü hareketi	23
1.7.2. Döner koordinatlarda hareket	25
1.7.3. RF Alanında Hareket	28
1.7.4. Yalıtkan olmayan spin sisteminde hareket denklemi	31
1.8. Bloch Denklemleri	33
1.9. Makroskopik Açından Durulma Zamanlarının İncelenmesi	34
1.10. Dış Spin Etkileşmeleri.....	37
1.10.1. Zeeman etkileşmesi.....	38
1.10.2. Radyo-frekans ile etkileşim	39
1.10.2.1. RF pulsu	40
1.10.2.2. 90° Pulsu	40
1.10.2.3. 180° Pulsu	41
1.10.2.4. Spin-spin ve spin-örgü durulma süreçleri.....	41
1.11. Durulmanın Mikroskopik Açından İncelenmesi	42
1.11.1. Dipolar durulma mekanizması.....	43
1.11.2. Paramanyetik iyonun neden olduğu durulma	44
1.11.3. Spin dönmesi ile oluşan durulma.....	44
1.11.4. Kuadropolar durulma.....	44
1.11.5. Kimyasal kayma anizotropisi tarafından durulma	45
1.12. NMR Sinyal ve Spektrumu	46
1.13. NMR Sinyalinin Parametreleri	47
1.14. Çizgi Genişlemesi.....	48
1.15. NMR Spektrometresinin Sinyal Gürültü Oranı (SNR) ve Duyarlılığı	48

2. TD-NMR'DA KULLANILAN DENEYSEL DÜZENEK VE PULS ZİNCİRLERİ	52
2.1. TD-NMR Spektrometresi	52
2.2. Algılama Probu.....	54
2.3. Miknatıs Sistemi.....	56
2.4. Puls Zincirleri	57
2.4.1. Serbest indüksiyon bozunumu (FID).....	57
2.4.2. Spin-yankı yöntemi.....	60
2.4.3. Tersten toparlama (IR).....	63
2.4.4. Ters Laplace dönüşümü (ILT)	66
2.5. Yazılım	68
2.5.1. Prospa.....	68
2.5.1.1. 1 Puls.....	69
2.5.1.2. 1 Puls genlik tarama.....	70
2.5.1.3. 1 Puls süre tarama	72
2.5.1.4. Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)	73
2.5.1.5. Monitor gürültüsü	76
2.5.1.6. T1-IR-FID	77
2.5.1.7. T1-IR-Echo	79
2.5.1.8. T1-IR-Add	81
3. YAĞ VE PETROL ÜRÜNLERİNİN TD-NMR ÖLÇÜMLERİ	84
3.1. TD-NMR ile Yağ ve Petrol Ürünlerinin Durulma Zamanı Üzerine Yapılan Deneyler.....	84
3.1.1. Ham petrol üzerine yapılan ölçümler.....	85
3.1.2. Kızartma yağı üzerine yapılan ölçümler	92
3.1.3. Benzin üzerine yapılan ölçümler	99
3.1.4. Dizel üzerine yapılan ölçümler	105
3.1.5. Kanola yağı üzerine yapılan ölçümler	113
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR	125
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	128
ÖZGEÇMİŞ	129

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Elektromanyetik spektrum ve bazı ışınım (radyasyon) türlerinin tayf üzerindeki yaklaşık yerlerinin gösterimi	6
Şekil 1.2.	Bir elektronun açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişki a) yörünge açısal momentumu ile zıt yönde oluşan manyetik moment b) birbirine zıt yönde olan spin açısal momentum ile manyetik moment vektörü.....	11
Şekil 1.3.	Spini 3/2 olan sistemin aldığı μ_z değerleri	12
Şekil 1.4.	S=3/2 spinli sistemin manyetik moment $\hat{\mu}_z$ değerlerinin vektörel olarak gösterimi.....	12
Şekil 1.5.	I=1 olan çekirdek sisteminin aldığı \hat{I}_z ve $\hat{\mu}_z$ değerleri	13
Şekil 1.6.	Dış manyetik alan içerisindeki S=1/2 spinli sistemin yönelimi.....	15
Şekil 1.7.	Soğurulan enerjideki değişimin RF enerjisine bağımlılığı	20
Şekil 1.8.	NMR geçişleri ve karşılık gelen spektrum.....	22
Şekil 1.9.	Dönen bir yüklü taneciğin bir manyetik alandaki presesyon hareketi	25
Şekil 1.10.	a) Spin sistemine etki eden toplam alan b) Bu alanın değişmez kaldığı döner koordinat sistemi c) Etkin manyetik alan vektörü	29
Şekil 1.11.	Mıknatıslanma vektörünün a) döner ve b) laboratuvar koordinat sistemindeki hareketi.....	30
Şekil 1.12.	Mıknatıslanma vektörünün rezonans durumundaki Z'X' düzlemindeki değişimi	31
Şekil 1.13.	Yalıtkan olmayan sistemde manyetik dipollerin X-Y düzleminde dağılması.....	32
Şekil 1.14.	90° atması kesildikten sonra a) M_z 'nin yeniden denge durumuna b) M_x 'nin başlangıçtaki sıfır değerine ulaşması.....	36
Şekil 1.15.	90° atması kesildikten sonra M_x bileşeninin zamanla değişimi	37
Şekil 1.16.	Çekirdek spinlerinin bir dış manyetik alan bulunmadığı zaman dağılımının gösterimi	39
Şekil 1.17.	RF pulsunun etkisi ile mıknatıslanma y eksenine doğru dönmesi.....	40
Şekil 1.18.	90° pulsu mıknatıslanmayı y eksenine yatırır	41
Şekil 1.19.	180° pulsu mıknatıslanmayı -z yönüne yatırır	41
Şekil 1.20.	90° pulsu sonrasında durulma zamanları	42
Şekil 1.21.	T ₁ durulma zamanı eğrisi	42
Şekil 1.22.	T ₂ durulma zamanı eğrisi	42
Şekil 1.23.	Bir kimyasal değiş tokuştan dolayı kimyasal kaymanın ortalanması	46
Şekil 1.24.	FID sinyali ve Fourier dönüşümü alınmış hali	47
Şekil 2.1.	Kea spektrometresinin fotoğrafı	52
Şekil 2.2.	Düşük frekanslı Kea spektrometresinin blok diyagramı.....	53
Şekil 2.3.	TD-NMR deneyleri için hazırlanan probun fotoğrafı.....	55
Şekil 2.4.	TD-NMR deneyleri için hazırlanan probun devresinin çizimi	55
Şekil 2.5.	Kullanılan mıknatıs sisteminin çizimi	56

Şekil 2.6.	Tez çalışmasında kullanılan sabit mıknatıs sisteminin fotoğrafı	57
Şekil 2.7.	Bir pulsün belirtgin özellikleri	58
Şekil 2.8.	Bir serbest indüksiyon bozunması	59
Şekil 2.9.	Bir FID sinyalinin sabit koordinat sisteminde zaman ile sönümü ve Fourier dönüşümü alınmış hali	59
Şekil 2.10.	Hahn Spin yankı sinyalinin oluşum evreleri	61
Şekil 2.11.	Carr-Purcell-Meiboom-Gill spin yankı deneyinde kullanılan 90° , τ , 180° –puls sırası ve oluşan yankı sinyalleri	62
Şekil 2.12.	CPMG için uygulanan puls dizisi	63
Şekil 2.13.	IR puls dizisinin gösterimi	64
Şekil 2.14.	IR yöntemine göre manyetizasyon vektörünün davranışı	65
Şekil 2.15.	Mıknatıslanmanın zamana göre değişimi	66
Şekil 2.16.	1 puls makrosu için uygulanan puls dizisi	69
Şekil 2.17.	1 Puls makrosu için kullanıcı arayüzü	69
Şekil 2.18.	1 puls genlik taraması makrosu için kullanıcı arayüzü	71
Şekil 2.19.	1 puls genlik analiz sonucu	71
Şekil 2.20.	1 puls süre tarama makrosu kullanıcı arayüzü	72
Şekil 2.21.	1 puls süre analiz sonucu	73
Şekil 2.22.	CPMG makrosunda uygulanan puls dizisi	74
Şekil 2.23.	CPMG makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü	75
Şekil 2.24.	CPMG makrosunda yer alan işleme ve görüntüleme (processing+display) sekmesi	75
Şekil 2.25.	CPMG makrosu ile a) iki-eksponansiyel b) ters-Laplace ile fit edilerek ölçülen durulma zamanları	76
Şekil 2.26.	Monitor gürültüsü makrosu için kullanıcı arayüzü	76
Şekil 2.27.	Frekans boyutunda monitör gürültü seviyesi spektrumu	77
Şekil 2.28.	T1-IR-FID makrosu için kullanılan puls dizisi	77
Şekil 2.29.	T1-IR-FID makrosu için kullanıcı arayüzü	78
Şekil 2.30.	Su ve sebze yağı karışımının T1-IR-FID makrosu ile durulma zamanının eksponansiyel olarak fit edilmiş hali	79
Şekil 2.31.	T1-IR-Echo makrosunda kullanılan puls dizisi	79
Şekil 2.32.	T1-IR- Echo makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü	80
Şekil 2.33.	Su ve sebze yağı karışımının T1-IR-Echo makrosu ile durulma zamanının eksponansiyel olarak fit edilmiş hali	81
Şekil 2.34.	T1-IR-Add makrosunda kullanılan puls dizisi	82
Şekil 2.35.	T1-IR-Add makrosu için kullanıcı arayüzü	82
Şekil 2.36.	T1-IR-Add makrosu ile örneğin durulma zamanının eksponansiyel olarak fit edilmiş hali	83
Şekil 3.1.	1 puls deneyi ile ham petrolün ölçülen rezonans frekansı	85
Şekil 3.2.	1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile ham petrolün 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri	86
Şekil 3.3.	1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile ham petrolün 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri	87
Şekil 3.4.	Deneyler sırasında ölçülen TD-NMR spektroskopisinin gürültü spektrumu	87
Şekil 3.5.	Ham petrol için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	89

Şekil 3.6.	Ham petrol için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	89
Şekil 3.7.	Ham petrol için ters Laplace dönüşümü ile elde edilen T_2 durulma zamanı	89
Şekil 3.8.	Ham petrol için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	91
Şekil 3.9.	Ham petrol için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri	92
Şekil 3.10.	Ham petrol için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	92
Şekil 3.11.	1 puls deneyi ile kızartma yağının ölçülen rezonans frekansı	93
Şekil 3.12.	1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile kızartma yağının 90 ve 180 dereceli pulslarının optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri.....	93
Şekil 3.13.	1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile kızartma yağının 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri.....	94
Şekil 3.14.	Deneyler sırasında ölçülen TD-NMR spektroskopisinin gürültü spektrumu	94
Şekil 3.15.	Kızartma yağı için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	96
Şekil 3.16.	Kızartma yağı için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	96
Şekil 3.17.	Kızartma yağı için ters Laplace dönüşümü ile elde edilen T_2 durulma zamanı	96
Şekil 3.18.	Kızartma yağı için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	98
Şekil 3.19.	Kızartma yağı için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	98
Şekil 3.20.	Kızartma yağı için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri	99
Şekil 3.21.	1 puls deneyi ile benzinin ölçülen rezonans frekansı.....	99
Şekil 3.22.	1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile benzinin 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri.....	100
Şekil 3.23.	1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile benzinin 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri.....	100
Şekil 3.24.	Benzin için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	101
Şekil 3.25.	Benzin için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	102
Şekil 3.26.	Benzin için ters Laplace dönüşümü olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	102
Şekil 3.27.	Benzin için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri	104
Şekil 3.28.	Benzin için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri	105
Şekil 3.29.	Benzin için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	105
Şekil 3.30.	1 puls deneyi ile dizelin ölçülen rezonans frekansı	106
Şekil 3.31.	1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile dizelin 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri.....	107
Şekil 3.32.	1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile dizelin 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri.....	107
Şekil 3.33.	Dizel için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı ..	109
Şekil 3.34.	Dizel için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı....	109

Şekil 3.35. Dizel için ters Laplace dönüşümü olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	109
Şekil 3.36. Dizel için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	111
Şekil 3.37. Dizel için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	111
Şekil 3.38. Dizel için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri	112
Şekil 3.39. Deneyler sırasında ölçülen TD-NMR spektroskopisinin gürültü spektrumu	112
Şekil 3.40. 1 puls deneyi ile kanola yağının ölçülen rezonans frekansı.....	113
Şekil 3.41. 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile kanola yağının 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri.....	114
Şekil 3.42. 1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile kanola yağının 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri.....	114
Şekil 3.43. Kanola yağı için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	116
Şekil 3.44. Kanola yağı için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	116
Şekil 3.45. Kanola yağı için ters Laplace dönüşümü olarak elde edilen T_2 durulma zamanı	117
Şekil 3.46. Kanola yağı için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri	118
Şekil 3.47. Kanola yağı için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	119
Şekil 3.48. Kanola yağı için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri.....	119
Şekil 3.49. Deneyler sırasında ölçülen TD-NMR spektroskopisinin gürültü spektrumu	120

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı çekirdeklerin temel durumdaki NMR parametreleri	48
Tablo 3.1. Ham petrolün CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri.....	88
Tablo 3.2. Ham petrol için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	90
Tablo 3.3. Ham petrol için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	90
Tablo 3.4. Ham petrol için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	91
Tablo 3.5. Kızartma yağı için CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri.....	95
Tablo 3.6. Kızartma yağı için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	97
Tablo 3.7. Kızartma yağı için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	97
Tablo 3.8. Kızartma yağı için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	98
Tablo 3.9. Benzin için CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel, ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri.....	101
Tablo 3.10. Benzin için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	103
Tablo 3.11. Benzin için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	103
Tablo 3.12. Benzin için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	104
Tablo 3.13. Dizel için CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri.....	108
Tablo 3.14. Dizel için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	110
Tablo 3.15. Dizel için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	110
Tablo 3.16. Dizel için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	110

Tablo 3.17. Kanola yağı için CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri.....	115
Tablo 3.18. Kanola yağı için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	117
Tablo 3.19. Kanola yağı için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	117
Tablo 3.20. Kanola yağı için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri	118
Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan yağ ve petrol ürünlerinin durulma zamanlarının karşılaştırılması	123

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

E_{α}	: $ \alpha\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji
E_{β}	: $ \beta\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji
g	: Spektroskopik yarıma çarpanı
H	: Sistem üzerine uygulanan manyetik alan
H_{RF}	: Spin sisteminin salınım yapan radyo frekans alanı ile etkileşmesi
I	: Çekirdek kuantum sayısı
j	: Dipolün manyetik momentine karşı gelen açısal momentumu
M	: Spin sistemindeki toplam mıknatıslanma vektörü
N	: Enerji düzeylerindeki toplam spin sayısı
n	: Enerji düzeyleri arasındaki spin farkı
N_{α}	: $ \alpha\rangle$ düzeyine karşı gelen spin sayısı
N_{β}	: $ \beta\rangle$ düzeyine karşı gelen spin sayısı
$S(t)$: Zamana bağımlı toplam sinyal
T_1	: Spin-örgü etkileşmesini veren durulma zamanı
T_2	: Spin-spin etkileşmesini veren durulma zamanı
$T_{1\rho}$: Dönen çerçevedeki spin-örgü durulma zamanı
ω_0	: Larmor frekansı
$ \alpha\rangle$: Manyetik alanla aynı yönde yönelme gösteren spinlerin düzeyi
$ \beta\rangle$: Manyetik alanla ters yönelme gösteren spinlerin düzeyi
μ	: Çekirdeğin manyetik momenti
μ_s	: Spin açısal momentumuna karşı gelen manyetik moment
μ_l	: Yörünge açısal momentumuna karşı gelen manyetik moment
ν	: Işımanın frekansıdır
τ	: Bir dipole manyetik alan tarafından uygulanan moment
τ_a	: RF atmasının uygulandığı süre
ΔE	: Enerji düzeyleri arasındaki fark

Kısaltmalar

CPMG	: Carr-Purcell-Meiboom-Gill
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
IR	: Inversion Recovery (Tersten Toparlama)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Q faktörü	: Kalite Faktörü
RF	: Radyo Frekansı
SNR	: Signal Noise Ratio (Sinyal Gürültü Oranı)
TD-NMR	: Time Domain NMR (Zaman boyutlu NMR)

YAĞ VE PETROL ÜRÜNLERİNİN DÜŞÜK MANYETİK ALANDA ZAMAN BOYUTLU NMR ARAŞTIRMALARI

ÖZET

TD-NMR (Zaman Boyutlu Çekirdek Manyetik Rezonans) olası endüstriyel uygulamalarında geniş alana sahip maddelerin fiziksel ve kimyasal analizini gerçekleştiren gelecek vaat eden modern bir cihazdır. Gözenek boyut dağılımı, hidrokarbonların hidrojen içeriği, ham yağların viskozitesi, balmumu ve parafinin yağ içeriği gibi birçok köklü uygulamalar dahil, iyi bilinen pek çok uygulamaları petrol endüstrisinde geliştirilmiştir ve şu anda kullanılmaktadır. TD-NMR cihazı yüksek çözünürlüklü NMR veya manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında da kullanılan aynı temel fizik yasalarını uygular. Doğru şekilde dizayn edilen puls dizilerine cevaben, hidrojenden gelen TD-NMR sinyali bu durumda durulma ve örnekteki hidrojen taşıyan moleküllerin difüzyon özelliklerini ortaya çıkarır.

Bu çalışmanın amacı petrol ürünlerinin ve yağların durulma zamanlarının ölçmek için kullanılan TD-NMR metotunun potansiyelini araştırmaktır. TD-NMR metotunun durulma zaman parametreleri laboratuvar şartlarında örneklerin bileşenlerinin belirlenmesi için kullanıldı. TD-NMR ölçümleri 25 MHz rezonans frekansına sahip düşük manyetik alan zaman boyutlu NMR analizörü Magritek ile yapıldı. Ölçümler çeşitli yakıtlar (ham petrol, kızartma yağı, dizel, benzin ve kanola yağı) kullanılarak geniş aralıkta yapıldı. NMR durulma metodu ile tespit edilen yakıtların durulma zamanları literatürde bulunan veriler ile kıyaslandı. Bu sonuçlar, hızlı ve malzemeye zarar vermeyen TD-NMR metotunun hem laboratuvarlarda hem de endüstride uygulanabilirliğinin yeterli bir kanıtıdır.

Anahtar Kelimeler: Durulma zamanı, Düşük manyetik alan, TD-NMR, Yakıtlar.

LOW MAGNETIC FIELD TIME DOMAIN NMR STUDIES OF OILS AND PETROLEUM PRODUCTS

ABSTRACT

TD-NMR (Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance) is a modern promising tool of physical and chemical analysis of substances with wide area of possible industrial applications. Many well-established applications have been developed and are currently being used in the petroleum industry, including; pore size distribution, hydrogen content in hydrocarbons, viscosity of crude oils, oil content in wax/paraffin. TD-NMR instrument operate on the same principle of physics as found in high-resolution NMR or magnetic resonance imaging (MRI) instruments. In response to properly designed pulse-sequences, the TD-NMR signal from hydrogen then reveals the relaxation; and diffusion properties of the hydrogen-bearing molecules in the sample.

The objective of this study was to examine the potential of a TD-NMR method to measure relaxation times of oils and petroleum products. By using relaxation time parameters method of TD-NMR has been used for determination of components of samples in laboratory conditions. The TD-NMR measurements were done using a low magnetic field time domain NMR analyzer Magritek with the resonance frequency of 25 MHz. Measurements were made over a broad range of various fuels (crude oil, frying oil, diesel, gasoline and canola oil). Relaxation times of fuels determined by NMR relaxation method were compared with data defined by literature. These results demonstrate sufficient for the fast and non-invasive TD-NMR method to be applied both in laboratories and in industry.

Keywords: Relaxation time, Low magnetic field, TD-NMR, Fuels.

GİRİŞ

Kuvvetli bir manyetik alan bazı çekirdeklerin enerjilerini, bunların manyetik özelliklerine göre, iki veya daha fazla kuantize seviyeye ayırır. Böylece, uygun frekanslardaki elektromanyetik ışının absorpsiyonu ile yaratılan manyetik enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. Atomik çekirdekler için manyetik kuantum seviyeleri arasındaki enerji farkları; 0,1-100 MHz frekans aralığındaki ışın enerjilerine eşittir. Bu frekans aralığı elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları bölgesini kapsar. NMR ile bir dış manyetik alan içerisine yerleştirilmiş manyetik sistemde oluşan enerji düzeyleri arasında ikincil olarak uygulanan RF (radyofrekans) alanı sonucu uyarılan geçişler gözlenir. NMR spektroskopi spin sayısı (I) sıfıra eşit olmayan çekirdekler ile ilgilenir. 1946 yılında Bloch ve Purcell, kuvvetli bir manyetik alandaki çekirdeklerin, manyetik alanın etkisiyle enerji seviyelerine ayrılarak elektromanyetik ışın soğurduklarını kanıtladılar. 1966'da Ernst ve Anderson, NMR'a Fourier Transform tekniğini uyguladılar. TD-NMR (Time Domain NMR) zaman boyutlu NMR olarak adlandırılır ve tarihi yaklaşık 35 yıl öncesine dayanmaktadır.

1970'li yıllarda Bruker Minispec, Oxford, Spin Track ve benzeri cihazlar piyasaya çıktıktan sonra zaman boyutlu NMR yöntemi ile; T_1 durulma zamanı, T_2 durulma zamanı, hidrojen indeksi, difüzyon katsayısı ve sinyal genliği gibi parametreler elde edilerek değişik malzemelerin kontrolleri yapılmaya başlandı. Bu cihazlarda ilk olarak T_1 ve T_2 sönüm sabitleri tek bir parametre olarak elde edildi. TD-NMR cihazının uygulama alanlarından biri olan petrol endüstrisinde; petrol ürünlerinin viskozitesi, hidrojen içeriği ve kayaların yağ içeriği incelenebilir [22]. TD-NMR yöntemi ile elde edilen durulma zamanlarından faydalanılarak malzemenin bileşenleride tespit edilebilir. Örneğin TD-NMR ile bir ürünlerdeki su miktarının belirlenmesi mümkündür. Ürün içerisindeki su miktarı ürünün raf ömrünü, kullanım özelliklerini etkilediğinden gıda alanında önemli bir etkidir. Üründe suyun belirlenmesinde kullanılan metot Karl Fischer titrasyon metodudur. Bu metot çok zaman aldığından uygulamada çokta tercih edilen metot değildir. Bunun yerine Puls

NMR daha kullanışlıdır. Katı fazdan gelen sinyaller sıvı fazdan gelenden daha hızlı bozulacaktır. 90^0 pulstan sonra, sinyal hem sıvı fazdan hem de katı fazdan gelen sinyalleri içermektedir. Daha sonra 180^0 puls'luk ikinci radyo frekansı uygulanırsa, spin-yankı diye adlandırılan sinyalin şiddeti örnekteki sıvı maddeyle doğrudan orantılı olacaktır [4]. Daha sonra araştırmacılar zaman boyutlu NMR ile bir karışım için elde edilen T_1 ve T_2 durulma zamanlarından faydalanarak karışımın farklı bileşenlerden meydana geldiğini gösterdiler. Fakat karışımın farklı bileşenlerden meydana gelmesinden dolayı birden fazla T_1 ve T_2 durulma zamanı ile karakterize etmeleri gerektiğinin farkına vardılar. Buyüzden 1960'lı yıllardan itibaren CPMG deneyleri ile elde edilen sönüm eğrileri iki, üç hatta daha fazla eksponansiyel olarak fit edilerek birden fazla T_2 zamanı elde etmeyi başardılar.

ILT (Ters Laplace Dönüşümü) tekniği ise tek bir durulma zamanına sahip eksponansiyel fonksiyon yerine bu tip fonksiyonlar üzerinden Fourier dönüşümüne benzer bir dönüşüm yapmaktadır. Ters Laplace dönüşümü algoritması NMR durulma verilerine uygulanan en başarılı düzenleme (regularization) yöntemidir. Ters Laplace dönüşümü algoritması, gürültünün etkisini en aza indirir ve gürültüden kaynaklanan geniş çizgiler yerine keskin çizgiler elde edilmesini sağlar [25]. 2D (İki boyutlu) NMR'da moleküllerin durulma, difüzyon, frekans gibi parametreleri arasındaki korelasyonları incelemek için bu parametrelerden her birinin bir boyutu temsil ettiği iki boyutlu grafikler kullanılmaktadır. Bu konuda Bernard Blümich ve arkadaşları tarafından 2D ters Laplace üzerine yaptıkları çalışmalar ilk olma niteliği taşımaktadır. Son yıllarda geliştirilen, iki boyutlu difüzyon durulma (D - T_2) dağılım fonksiyonu, yağların (özellikle ağır yağları) sudan ayırt edilmesini ve bileşenlerinin T_2 dağılımının elde edilmesini sağlayan laboratuvar analizlerinde kullanılan güçlü bir tekniktir [23]. Bunun gibi 2D değiş-tokuş NMR tekniği katı-yağ içeriğinin analizini geliştirmek için de kullanılabilir. Her ikisini de içeren bir karışım durulma sinyalinde iki bileşen gözlenecektir. Katı-yağ sinyali homojen manyetik alanda hızlıca bozunurken sıvıya ait sinyal çok daha yavaş bozunur. Bazı durumlarda her iki durulma zamanı birbirine kayabilir. Bu durumda 2D Laplace NMR yöntemi durulma ve difüzyon parametreleri örtüşen malzeme bileşenlerinden gelen durulma sinyallerinin korelasyon analizini yapmak için yardımcı olacaktır.

Arjun Kurup tez çalışmasında [27] farklı ham petrol örneklerinin, pompalama yağı (base oil) ile farklı oranlardaki karışımına bağlı durulma zamanı dağılımlarını ILT yöntemine benzer bir teknik ile elde etti. Bu çalışmadaki amaç, dışarı çıkartılan petrol ürünleri ile pompalama yağının oranlarını kontrol etmektir. Ayrıca Hirasaki çalışmasında [28] değişik petrol ürünlerinin T_1 ve T_2 durulma zamanları ile viskozite arasındaki korelasyonları inceledi. n-hekzan ($C_{16}H_{14}$) ve squalene ($C_{30}H_{50}$) karışımını ILT metotuna benzer bir teknik ile T_2 durulma zamanı ve difüzyon katsayısı dağılımlarını elde etti. Bu iki dağılımın birbiri ile uyumlu olduğunu gösterdi. Hirasaki çalışmasının diğer bölümünde düşük alan NMR yöntemi (relaksometre) ile petrol fraksiyonu bileşenlerini inceledi ve T_2 dağılımlarını elde ederek bu yöntemin petrol rafinelerinde kullanılmasının faydalı olabileceğini gösterdi. Krygsman ve Barrett ise yaptıkları çalışmada [32] zaman boyutlu NMR yöntemini değişik tohumlar ile sıvı yağlar için uyguladı ve yağ oranı, nem oranı, hidrojen indeksi değerlerini elde etti. Kanola yağının düşük alan NMR yöntemi ile iki tane T_2 durulma zamanı elde ettiler. Bu yöntemin malzeme kontrolü alanında kullanımının elverişli olduğunu gösterdi. Freedman ve Heaton ise çalışmalarında [29] zaman boyutlu NMR yöntemini sondaj (logging) amaçlı kullandı ve elde ettikleri T_2 dağılımından faydalanarak kayaların gözenek yapısı, serbest ve bağlı akışkanların gözenekliliği hakkında bilgi edindiler. ILT yöntemi ile elde ettikleri T_2 dağılımından faydalanarak su içeren kayaların içindeki suyun kapılar su (veya duvar suyu), kristallik su veya serbest su halinde bulunup bulunmadığı tespit edildi.

Paula Berman ve arkadaşları ise düşük manyetik alanda NMR yöntemini biyodizel hammaddesi olan kanola yağına ve zeytin yağına uyguladı. ILT yöntemi ile elde ettiği T_2 dağılımında altı farklı pik buldu. Bu altı pikin iki tanesi yağ a ait olduğunu tespit ettiler. Ayrıca çeşitli durumlarda su esterifikasyonu reaksiyonu süresince T_2 dağılımlarını takip ederek reaksiyon kontrolünün yapılabileceğini gösterdiler. Böylece biyodizel üretiminde zaman boyutlu NMR tekniğinin nasıl uygulanabileceğini ve bu yöntemin çok başarılı olduğunu gösterdiler. Ayrıca ILT yönteminin yeni modifikasyonunu geliştirdiler [30].

Dünyada enerji gereksiniminin %80'i kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil kaynaklı yakıtlarla karşılanmaktadır. Fosil yakıtların dünyada bilinen rezerv dağılımları, petrol eşdeğeri olarak, %68 kömür, %18 petrol ve %14 doğalgaz olarak bilinmektedir [15]. Bu sebeple günümüzde en çok kullanılan enerji kaynağı olan petrol ve petrol ürünlerinin kalite kontrolünün TD-NMR spektroskopisinden faydalanılarak

yapılabilir olması ve özellikle son yıllarda enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmaların artması bu alana çalışma yapmamızda etkili olmuştur. Tez çalışmasında TD-NMR spektroskopisi ile petrolün hammadesi olan ham petrol, ham petrolün işlenmiş hali olan dizel, benzin ile kızartma yağı ve biyodizelin hammaddesi olan kanola yağının durulma zamanları ölçüldü. Bu tez kapsamında, düşük manyetik alanda malzemelerin durulma zamanlarından faydalanılarak bileşenlerinin tespit edilmesi amaçlandı. Mıknatıs sistemi tarafından oluşturulan manyetik alan büyüklüğü yaklaşık olarak 0.575 T olup proton frekansı ise 24.5 MHz'dir. Deney düzeneği Kea-TD-NMR spektroskopisi, bilgisayar, kendi tasarladığımız prob (algılayıcı) ile mıknatıs sisteminden oluşur. Kea TD-NMR spektrometresinin kontrolü, ölçüm serileri, deney verilerinin kaydedilmesi ve durulma zamanlarının ölçümleri Prospa programı ile gerçekleştirildi. Durulma zamanlarının ölçümünde CPMG (Carr-Purchell-Meiboom-Gill) ve IR (Inversion Recovery) teknikleri kullanıldı.

1. SPEKTROSKOPİ VE MANYETİK REZONANS

Spektroskopi, ilke olarak moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Deneysel olarak frekans ölçümünü içerir; çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı incelenmekte olan atom ya da çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. Yani,

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \quad (1.1)$$

dir. Burada, $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s değerindeki Planck sabiti, ν ışımının frekansı, E_1 ve E_2 iki düzeyin enerjisidir. Eşitlik (1.1) birim zamanda soğurulan ya da salınan enerjiyi belirler. Bu eşitliğe göre iki düzey arasındaki geçişe karşılık gelen soğurma enerjisine bir spektral çizgi ya da spektrum denir. Spektroskopide geçiş frekanslarına karşı gelen spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir. Elektronların ya da çekirdeklerin farklı elektronik yapılarına göre farklı uyarılmış düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlere karşı gelen spektrum çizgileri, elektromanyetik spektrumun oldukça farklı aralıklarına düşerler. Bu aralığın büyüklüğü, incelenmekte olan sistem içindeki atom, çekirdek ya da iyonlar üzerinde etkin rol oynayan etkileşimlere bağlıdır (Şekil 1.1). Bunlar ise:

Gama (γ) Işınları bölgesi: Elektromagnetik spektrumun yüksek enerji kesimine düşmektedir. Çekirdek içi değişimlere karşı gelir.

X-Işınları bölgesi: Çekirdeğe yakın elektronlar arasındaki etkileşimleri inceler ve bu nedenle de iç elektronların yapısı hakkında bilgi verir.

Mor Ötesi bölgesi: Sistemdeki dış elektronlar arasındaki etkileşmeyi inceler.

Kırmızı Ötesi bölgesi: Moleküller arasındaki etkileşmeleri inceler ve molekülleri oluşturan kimyasal bağların yapısı hakkında bilgi verir.

Mikrodalga bölgesi: Elektron spinleri ile onlara uygulanan manyetik alan arasındaki etkileşimleri inceler. Moleküllerin dönme hareketleri konusunda bilgi verir.

Radyo-frekans bölgesi: Çekirdek spinleri ile onlara uygulanan manyetik alan arasındaki etkileşmeyi inceler.

Çekirdek spinlerinin uygulanan manyetik alanla etkileşmelerine benzer şekilde elektronlarının spinlerinde manyetik alanla etkileşme içinde oldukları bilinmektedir. Ancak bu etkileşmeler enerji bakımından çekirdeklere ait etkileşmelerden 10^3 kez daha büyüktür ve elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşmektedir. Genelde bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların üzerine uygulanan manyetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi sırası ile Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Elektron Spin Rezonans (ESR) adını alır.

Dalga boyu (cm)	10^{-12}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	10	10^2
Frekans (s^{-1})	10^{22}	10^{20}	10^{18}	10^{16}	10^{14}	10^{12}	10^{10}	10^8
Spektral bölgeler	γ ışınları	X ışınları	UV vak	UV gör	Infrared	mikrodalgalar	radyo dalgaları	
Geçiş	Çekirdek	İç tabaka elektronları	Dış tabaka elektronları		Titreşim	Dönme; Elektron spin (magnetik alan)	Nükleer spin (magnetik alanda)	
ANALİTİK METOTLAR								
Absorpsiyon	Mössbauer spektroskopisi	X-Ray absorpsiyon spektroskopisi	UV-görünür bölge spektrofotometrisi; atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)		IR spektrometresi	Mikrodalga spektroskopisi; elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi	Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi	
Emisyon	γ -ray spektroskopisi	X-ray floresans spektroskopisi (XRF)	Atomik emisyon spektroskopisi (AES) Alev emisyon spektroskopisi (FES)					

Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrum ve bazı ışınım (radyasyon) türlerinin tayf üzerindeki yaklaşık yerlerinin gösterimi

Kuramsal olarak EPR ile NMR aynı temel ilkelere sahiptir. Ancak elektronla çekirdek arasındaki farktan dolayı deneysel yöntem ayrımında farklılık gösterir. Gerçekte bir elektronla bir proton aynı fakat zıt işaretli yüke sahip oldukları halde farklı kütlelere sahiptir ($m_{\text{proton}}/m_{\text{elektron}} = 1840$). Bu fark, gözlenen spektrumların elektromanyetik spektrumda farklı bölgelere düşmesine neden olur.

1.1 Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans

Manyetik rezonans, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman:

- a) Rezonans çizgi genişliği,
- b) Rezonans çizgi şiddeti,
- c) Rezonans çizgi yarılmaları,
- d) Rezonans çizgi kayması,
- e) Rezonans çizgi şekli,
- f) Durulma zamanları,

gibi fiziksel nicelikleri ölçer. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ilk kez 1944 yılında Zavoisky tarafından keşfedilmiştir. 1950'lerde ise, paramanyetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak üzere kimya, fizik, malzeme ve başka alanlarda farklı uygulamalar bulmuştur. 1960' larda büyük moleküller içeren biyolojik sistemleri örnek olarak inceleme alanını genişleten elektron paramanyetik rezonans, daha sonraları canlı organlardan alınan örnekleri inceleme yoluna gitmiştir. Özellikle normal ve kanserli dokulardan alınan örneklerde g spektroskopik yarıma çarpanı ve spin yoğunluğu ölçümleri üzerine birçok çalışma yapılmış ve nitel sonuçlar elde edilmiştir. Nükleer Manyetik Rezonans ise Bloch tarafından [1] kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiştir. NMR, bir atomik çekirdeğin magnetik momentinin (μ) bir dış magnetik alanla (B_0) etkileşiminden meydana gelen manyetik rezonansın izlenmesinde radyo dalgalarının kullanıldığı bir spektroskopik tekniktir.

1.2. Manyetik Rezonansta Temel Kavramlar

1.2.1. 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,

$$\vec{\mu} = iA\vec{n} \quad (1.2)$$

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 doğrusal hız v ise,

$$i = qv/2\pi r \quad (1.3)$$

ve $A = \pi r^2$ dir. Bu denklemler (1.2) ifadesinde kullanılırsa,

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} qv r \vec{n} \quad (1.4)$$

elde edilir. Ya da bu bağlantı,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} mvr \vec{n} \quad (1.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $j = mvr \hat{n}$ ifadesi parçacığın dönme eksenine göre açısai momentumudur. O halde,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{j} \quad (1.6)$$

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

$$\gamma = \frac{q}{2m} \quad (1.7)$$

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

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{j} \quad (1.8)$$

ifadesi ile bağlanır. Şimdi manyetik rezonansın nedenini oluşturan elektron ve proton için manyetik moment kavramını inceleyelim [2].

1.2.2. Elektron manyetik momenti

Bilindiği gibi bir elektron yörünge ve spin hareketi olmak üzere iki dönü hareketine sahiptir. O halde yörünge hareketinden doğan yörünge açısal momentumu ile spin hareketinden doğan spin açısal momentumuna birer manyetik moment karşılık gelir. Elektronun yükü $-e$, kütlesi m_e ve yörünge açısal momentumu l ile gösterilirse (1.6), (1.7), (1.8) bağıntıları;

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{l} \quad (1.9)$$

$$\gamma_e = -\frac{e}{2m_e} \quad (1.10)$$

$$\vec{\mu}_l = -\gamma_e \vec{l} \quad (1.11)$$

değerlerini alır. Buna göre bir elektronda, yörünge açısal momentumuna daima zıt yönde bir manyetik moment karşı gelir (Şekil 1.2a). Öte yandan bir elektronun s spin açısal momentumuna karşı gelen manyetik moment, klasik olarak hiçbir açıklama şekli olmayan,

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} \quad (1.12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada da spin açısal momentum vektörü ile manyetik moment vektörünün birbirine zıt olduğu görülmektedir (Şekil 1.2b). Ancak bir makroskopik sistemde birçok elektron olacağı için bunların spin ve yörünge hareketleri toplam açısal momentum vektörü ile belirlenir. Bu etkin açısal momentum vektörü \vec{j} ile gösterilirse, manyetik moment;

$$\vec{\mu}_j = -\frac{e}{2m_e} \vec{j} \quad (1.13)$$

bağıntısı ile verilir. Burada g' ye spektroskopik yarıma çarpanı adı verilir. Eğer $g=1$ alınırsa (1.13) bağıntısı (1.9) bağıntısına indirgenmiş olur. Oysa $g=2$ seçilirse, bu kez aynı bağıntı (1.12) bağıntısına indirgenmiş olur. Her iki durumda atomun vektörel modeli kullanılarak hesaplanan g -Lande çarpanı ile uyuşmaktadır. Gerçekte $g=2$ bir

serbest elektronun spektroskopik yarıma katsayısıdır ve gerçek değeri ise $g=2,0023$ ' tür.

Öte yandan $g=1$ yalnızca yörünge açısal momentumuna sahip bir sistemin spektroskopik yarıma çarpanına karşılık gelir. Elektronun manyetik momenti, çoğu zaman manyetik momentin temel birimi sayılan Bohr magnetonu cinsinden ifade edilir. Tanım olarak Bohr magnetonu,

$$\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m_e} = 9.273 \times 10^{-34} \text{ (J/T)} \quad (1.14)$$

değerine denir. Buna göre, elektronun jromanyetik oranı,

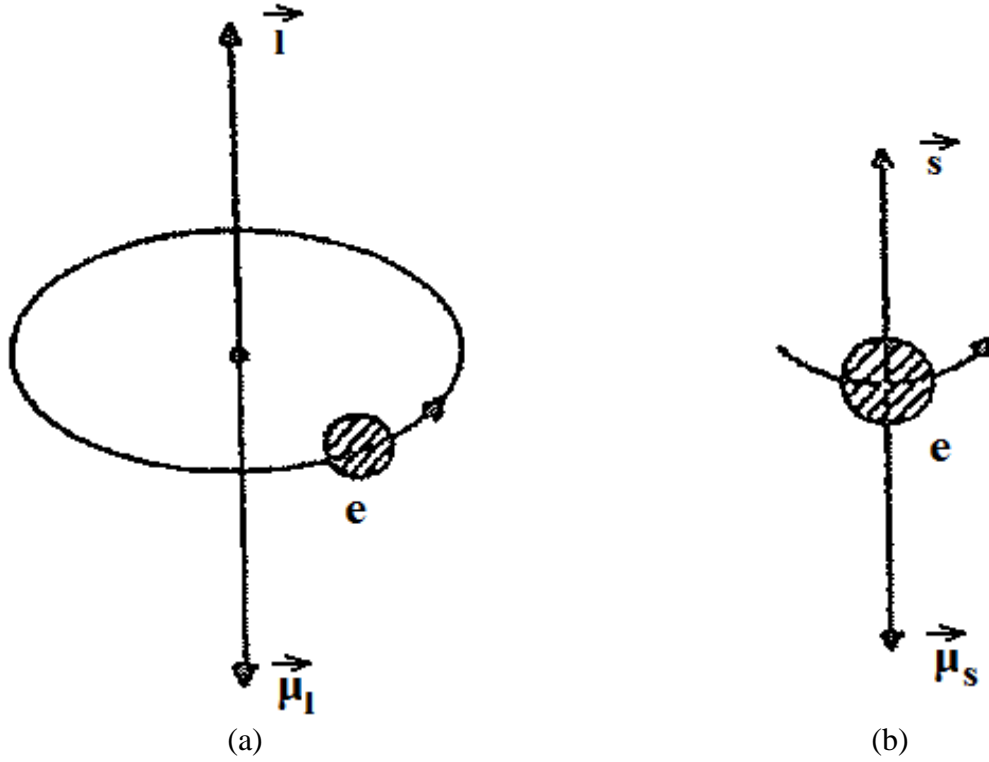
$$\gamma_e = g \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (1.15)$$

ve manyetik momenti de,

$$\vec{\mu} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (1.16)$$

ile verilir.

Kuantum mekaniğinde S, L, J açısal momentum operatörleri daha çok \hbar birimi üzerinden ifade edilir ve böylece $S(L,J)_{\text{klasik}} = \hbar S(L,J)_{\text{quantum}}$ şeklinde alındığında kullanılan sonraki ifadelerde \hbar sabiti yazılmasına gerek kalmaz. Kuantum mekaniğinde S açısal momentum vektörü yalnızca kesikli değerler aldığı için (1.16) bağıntısı uyarınca manyetik moment vektörü de bazı kesikli değerler alır. Başka bir deyişle manyetik moment kuantumlanmıştır.



Şekil 1.2. Bir elektronun açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişki a) yörünge açısal momentumu ile zıt yönde oluşan manyetik moment b) birbirine zıt yönde olan spin açısal momentum ile manyetik moment vektörü [2]

Kuantum mekaniğine göre büyüklüğü $\sqrt{S(S+1)}$ değeri ile sınırlanmış olan S açısal momentum vektörünün yalnızca bir bileşeni kesin olarak belirlenebilir. $\hbar S_z$ ile gösterilen bu bileşen; S, S-1,....., -S olmak üzere 2s+1 tane değer alır.

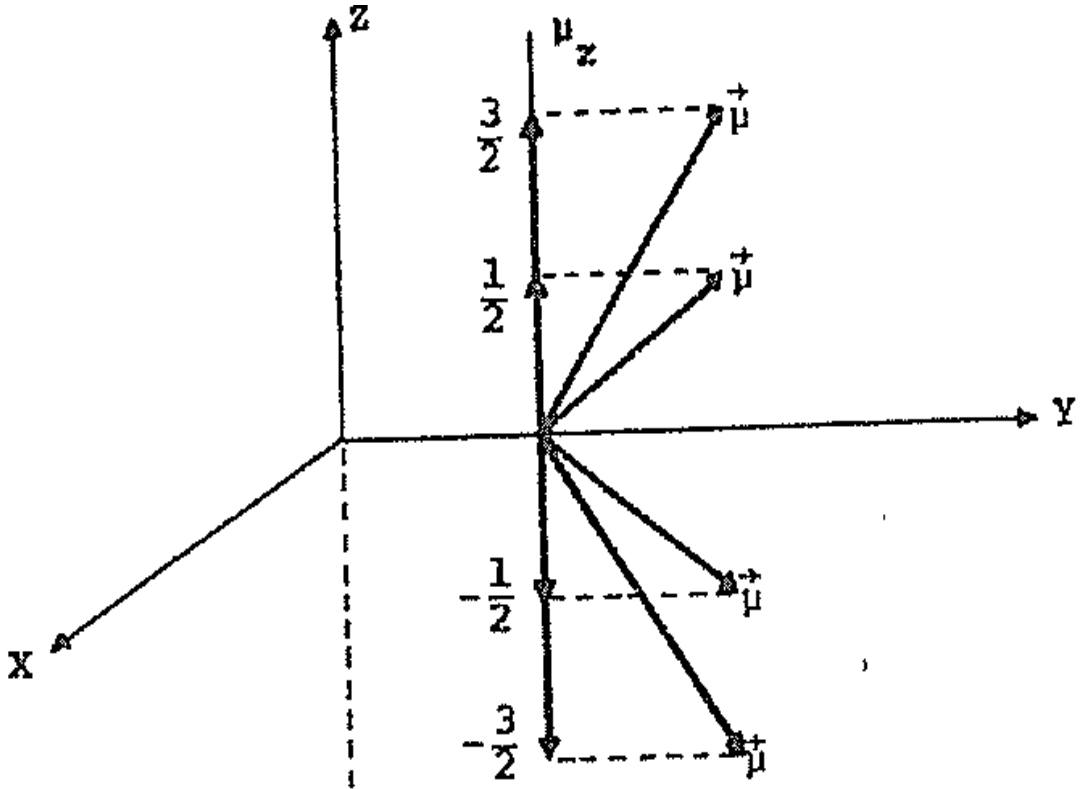
Buna göre (1.16) bağıntısı ile verilen manyetik momentin gözlenebilen maksimum değeri,

$$\hat{\mu}_z = -g\mu_B \hat{S}_z = -\gamma_e \hbar \hat{S}_z \quad (1.17)$$

olacaktır. Örneğin S=3/2 olan bir sistemde, \hat{S}_z , $(2S+1) = 4$ değer alır. Bu değerler uyuşan $\hat{\mu}_z$ değerleri ise Şekil 1.3'te gösterildiği gibidir. Şekil 1.4'te ise sözü edilen sistemin manyetik momentinin ölçülebilen değerlerinin vektörel olarak gösterilmektedir.

S_z	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
μ_z	$-3/2 g\mu_B$	$-1/2 g\mu_B$	$1/2 g\mu_B$	$3/2 g\mu_B$

Şekil 1.3. Spini 3/2 olan sistemin aldığı μ_z değerleri [2]



Şekil 1.4. $S=3/2$ spinli sistemin manyetik moment $\hat{\mu}_z$ değerlerinin vektörel olarak gösterimi [2]

1.2.3. Çekirdek momentleri

Bir atom çekirdeğinin açısal momentum ve ona bağlı olarak bir manyetik moment göstermesi fikri, ilk kez 1994 yılında ileri sürülmüştür. Atomik spektroskopide gözlenen aşırı ince yapı yarılmalarını açıklayabilmek için elektronlarla çekirdeklerin manyetik momentlerinin etkileşmesi gereği ileri sürülmüştür. Bu nedenle, spin açısal momentumu I olan bir çekirdeğin manyetik momentleri, (1.16) bağıntısına benzer şekilde tanımlanabilir. Yani, çekirdeğin manyetik momentleri $\bar{\mu}$,

$$\vec{\mu} = g_n \mu_n \vec{I} = \gamma_n \vec{I} \hbar \quad (1.18)$$

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

$$\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,051 \times 10^{-27} \text{ (J/T)} \quad (1.19)$$

değerindedir. γ_n 'de çekirdeğin jromanyetik oranıdır ve

$$\gamma_n = g_n \frac{\mu_n}{\hbar} \quad (1.20)$$

bağıntısı ile verilir. (1.18) bağıntısında dikkat edilmesi gereken nokta, \vec{I} açılal momentum vektörünün \hbar birimini içermemesidir. Yani \vec{I} birimsiz olmak üzere $\vec{I} = \sqrt{I(I+1)}$ değerini almaktadır. Elektron manyetik momentinin kuantumlanması aynı şekilde manyetik moment içinde geçerlidir. Yani çekirdeğin açılal momentumunda gözlenen bileşeni \hat{I}_z ise; $I, I-1, \dots, -I$ olmak üzere I toplam $(2I+1)$ tane kuantumlu değer alır. Buna göre,

$$\hat{\mu}_z = g_n \mu_n \hat{I}_z = \gamma_n \hbar \hat{I}_z \quad (1.21)$$

yazılabilir. Örneğin $I=1$ olan bir çekirdek sisteminde \hat{I}_z , $(2I+1)=3$ değer alır. Bu üç değerle uyuşan $\hat{\mu}_z$ 'de 3 değer olacaktır (Şekil 1.5.).

I_z	1	0	-1
μ_z	$g_n \mu_n$	0	$-g_n \mu_n$

Şekil 1.5. $I=1$ olan çekirdek sisteminin aldığı \hat{I}_z ve $\hat{\mu}_z$ değerleri

1.3. Soğurulan enerji

Rezonans olayının gözleendiği sistem bir yalıtkan sistem olsun. Bir manyetik sistemin yalıtkan olması demek, manyetik spinlerin içinde bulunduğu yapının öteki elemanları ile etkileşmemesi demektir. Bir manyetik sistemde manyetik rezonansı oluşturan manyetik spinlerin dışındaki bu yapıya örgü denir ve katı, sıvı ya da gaz olabilir. O halde, yukarıdaki varsayıma göre, manyetik spinlerin örgü ile etkileşmesine izin verilmemiştir. Ayrıca manyetik sistemin spin kuantum sayısı $1/2$ olsun. Böyle bir sistem, bir dış manyetik alan içine yerleştirildiğinde spinler Şekil 1.6'da ki gibi yönelim kazanırlar. Şiddeti \vec{H}_0 ile gösterilen manyetik alanla aynı yönelme $|\alpha\rangle$ düzeyi, ters yönde yönelme ise $|\beta\rangle$ düzeyi olarak adlandırılır. Ayrıca $|\alpha\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_α spin sayısı N_α olsun. Benzer şekilde $|\beta\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_β ve spin sayısı N_β olsun. Manyetik sistemde ısıl denge kurulduğu zaman spinlerin sayısı,

$$N_\alpha/N_\beta = e^{(E_\beta - E_\alpha)/kT} = e^{\Delta E/kT} \quad (1.22)$$

Maxwell-Boltzmann yasası ile belirlenir. Bu ifadeyi yaklaşık olarak,

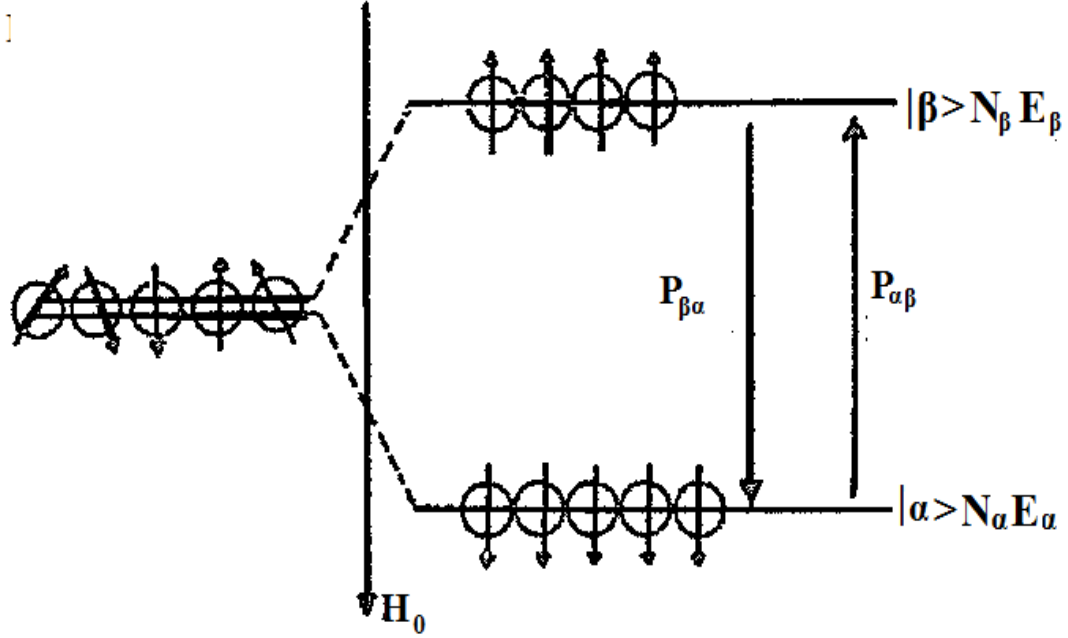
$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (1.23)$$

yazılabilir ve normal sıcaklıklarda $\Delta E \ll kT$ olduğu için iki düzey arasındaki spin farkı çok küçüktür. Şimdi sisteme, sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olabilecek frekansa sahip bir dış alan uygulansın. Dış alan $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında olasılıkları $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ olan geçişler oluşturur. Böylece yönelme $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeylerindeki spin sayılarında,

$$\frac{dN_\alpha}{dT} = N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta} \quad (1.24)$$

$$\frac{dN_\beta}{dT} = N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} \quad (1.25)$$

bağıntıları halindeki değişimler meydana gelir. Bu bağlantılara spin-değişim denklemleri denir.



Şekil 1.6. Dış manyetik alan içerisindeki $S=1/2$ spinli sistemin yönelimi

Buna göre bir dt süresi içerisinde $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimi, bu düzeye gelen spin sayısı ile bu düzeyden giden spin sayısının farkına eşit olacaktır. Sistemdeki toplam spin sayısı, $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler arasındaki spin farkı $n = N_\alpha - N_\beta$ ise;

$$N_\alpha = (N + n)/2 \quad (1.26)$$

$$N_\beta = (N - n)/2 \quad (1.27)$$

dir. Öte yandan $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ olasılıkları dış alana karşı gelen enerji hamiltonyenin matris elemanlarına bağlı olacağı için kuantum mekaniğinin bir sonucu olarak,

$$P = P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (1.28)$$

dır. Bu son iki bağıntı (1.24) bağıntısında kullanılırsa $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimi,

$$\frac{dn}{dt} = -2P_n \quad (1.29)$$

bulunur. Böyle diferansiyel denklemin çözümü,

$$n = n(0)e^{-2Pt} \quad (1.30)$$

dir. Burada $n(0)$, $t=0$ ' da $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasındaki spin farkıdır. Ayrıca geçiş olasılığı P olan bir tek spinin dış alandan soğurma hızı (yani enerji/zaman) $P\Delta E$ ' dir. $|\alpha\rangle$ düzeyinde N_α tane spin olup bu seviyeden N_β seviyeye geçişlerden dolayı $N_\alpha P$ kadar enerji ($\Delta E = \hbar\omega$) soğurulur. N_β seviyesinde olan spinler ise N_α seviyesine inerek $N_\beta P$ kadar enerji ($\Delta E = \hbar\omega$) yayarlar.

O halde dış alandan net olarak soğurulan enerjideki değişim ya da birim zamanda soğurulan net enerji,

$$\frac{dE}{dt} = N_\alpha P\Delta E - N_\beta P\Delta E = P\Delta E(N_\alpha - N_\beta) = \Delta EPn \quad (1.31)$$

olacaktır. Ya da (1.30) bağıntısını kullanarak enerjideki değişimi,

$$\frac{dE}{dt} = \Delta EPn(0)e^{-2Pt} \quad (1.32)$$

olarak ifade edebiliriz [2]. Demek ki soğurulan enerjinin zamana göre değişimi, düzeyler arasındaki spin sayısı farkına bağlıdır. Eşitlik (1.32) den görüldüğü gibi bu bağıllık üstel fonksiyon şeklindedir. Yani başlangıçta düzeyleri arasındaki spin farkı $n(0)$ olan bir sisteme dış etken uygulandığı zaman bu fark zamanla sifira gider. Buna bağlı olarak soğurulan enerjideki değişimde sifira gider. Yani, bir süre sonra manyetik sistem dış alandan net bir enerji soğurmaz rezonans olayı durur.

O halde, manyetik rezonansa spin sisteminin dış etkenden net bir enerji soğurması için düzeyler arasındaki spin farkının sıfır olmaması gerekir. Bu durum spin-örgü etkileşmesi denen bir olayla gerçekleşir.

1.4. Spin-Örgü Etkileşmesinin Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

(1.30) bağıntısına göre zamanla n spin sayısı farkının sıfıra gitmesi demek dN_α/dt ' nin veya dN_β/dt nin sıfıra gitmesi yani $|\alpha\rangle$ veya $|\beta\rangle$ düzeyindeki spin sayısının $N_\alpha = N_\beta = N/2$ olarak değişmemesi demektir. Böylece 1.32 ifadesine göre yalıtkan sistemin elektromanyetik enerji soğurması sıfıra iner ve rezonans olayı gözlenmesi mümkün olmayacaktır. Ancak sistem yalıtkan değilse ve örgü ile etkileşim içindeyse soğurulan elektromanyetik enerji spinlerden örgüye aktarılır ve N_α ile N_β düzeyleri arasında sürekli bir fark sağlanır. Spin sisteminin örgü sistemine enerji aktarmasına spin örgü etkileşmesi denir.

Spin-örgü etkileşmesi, sistemin sıcaklığı göz önüne alınarak açıklanabilir. Örneğin spin sistemi başlangıçta örgü ile ortak bir T_0 sıcaklığında ısı dengede olsun. Spin sistemi dış alandan enerji soğurduğu zaman sıcaklığı artacaktır ve yalıtkan olduğu için de bir süre sonra $T \gg T_0$ olacak şekilde yeni bir sıcaklığa ulaşacaktır. Böylece spin sistemi ile örgü arasındaki ısı dengesi bozulur. Isıl dengenin kurulmasının tek yolu, spin sisteminin enerjisini örgüye aktararak yeniden ısı dengeye ulaşmasıdır. Bunun için de örgü ile etkileşmesi gerekir. Spin-örgü etkileşmesi sonucu, $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında RF ışınım ile uyarılan geçişler dışında başka tür geçişlerde olur. Böylece spin-örgü etkileşme neticesinde $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine spinlerin geçiş olasılığını $w_{\alpha\beta}$ ve ters yöndekini de geçiş olasılığı $w_{\beta\alpha}$ birbirine eşit olmayacaktır ve $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeylerindeki spin sayısı Denklem (1.24) bağıntısına benzer şekilde,

$$\begin{aligned} \frac{dN_\alpha}{dt} &= (N_\beta w_{\beta\alpha} - N_\alpha w_{\alpha\beta}) \\ \frac{d(N_\alpha - N_\beta)}{dt} &= 2N_\beta w_{\beta\alpha} - 2N_\alpha w_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (1.33)$$

yazılır. Burada, toplam spin sayısı $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler arasındaki spin farkı $n = N_\alpha - N_\beta$ tanımlarını kullanarak,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = \frac{N_\beta}{2} w_{\beta\alpha} - \frac{N_\alpha}{2} w_{\alpha\beta} \quad (1.34)$$

yazılır. Matematiksel işlemler yapıldıktan sonra,

$$\frac{dn}{dt} = (w_{\alpha\beta} + w_{\beta\alpha}) \left(N \frac{w_{\beta\alpha} - w_{\alpha\beta}}{w_{\alpha\beta} + w_{\beta\alpha}} - n \right) \quad (1.35)$$

bulunur. Burada,

$$w_{\alpha\beta} + w_{\beta\alpha} = 1/T_1 \quad (1.36)$$

ve

$$N \frac{w_{\beta\alpha} - w_{\alpha\beta}}{w_{\alpha\beta} + w_{\beta\alpha}} = n_0 \quad (1.37)$$

tanımlaması yapıldığında;

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (1.38)$$

bağıntısı bulunur ve bunun çözümünden de;

$$n = n_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.39)$$

elde edilir. $w_{\alpha\beta}$ ve $w_{\beta\alpha}$ geçiş olasılıkları 1/s biriminde olduğu için T_1 (s) biriminde yani zaman gösteren bir niceliktir ve sistemin yeniden ısı dengeye ulaşması için gerekli sürenin ölçüsüdür. T_1 'e spin-örgü durulma zamanı denir. (1.38) bağıntısına göre T_1 ne kadar büyük ise düzeylerdeki spin sayısındaki değişme hızı o denli az olur. Başka bir deyişle T_1 büyük olduğu durumlarda spin-örgü etkileşmesi zayıf ve sistemin ısı dengeye gelme süresi yavaş olur [2]. O halde manyetik rezonans olayının gerçekleşmesinde önemli rol oynayan hem RF ışınım hem de spin-örgü durulma etkilerini birleştirdiğimizde iki düzey arasındaki spin farkını ifade eden diferansiyel denklem;

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2P.n \quad (1.40)$$

olur. Kararlı duruma ulaşıldığı zaman $dn/dt = 0$ olacağı için $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin fazlalığı,

$$n = \frac{n_0}{1 + 2PT_1} \quad (1.41)$$

olacaktır. O halde dış alandan soğurulan güç;

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E \frac{P}{1 + 2PT_1} n_0 \quad (1.42)$$

olmalıdır. Bu bağıntıyı iki ayrı durum için inceleyelim:

$2PT_1 \ll 1$ olsun. Bu durumda $n = n_0$ ise,

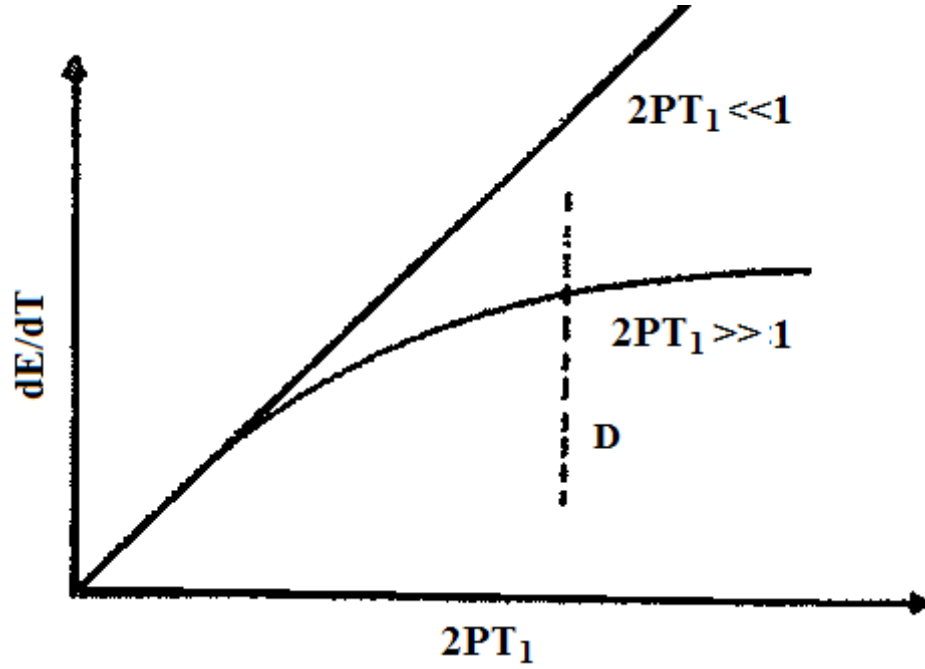
$$\frac{dE}{dt} = \Delta E P n_0 \quad (1.43)$$

olacaktır. Yani $2PT_1$ dolayısı ile RF (radyo frekans) enerjisi küçük değerlerden başlamak üzere arttırılırsa soğurulan enerji değişimi doğrusal olarak artar.

$2PT_1 \gg 1$ olsun. Bu durumda $n = n_0/2PT_1$ ise,

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E n_0 / 2T_1 \quad (1.44)$$

olacaktır. Dolayısı ile RF enerji (yani P parametresinin) büyük değerlerden başlamak üzere daha da arttırılırsa düzeyler arasındaki spin farkı sifira yaklaşırken soğurulan enerjide bir artış olmaz. Bu duruma manyetik rezonansta doyma durumu denir (Şekil 1.7). $2PT_1$ teriminin büyük olması P' nin büyüklüğüne bağlı olduğu kadar T_1 'in de büyük olmasına bağlıdır. Bu nedenle spin-örgü durulma zamanı T_1 ' in çok büyük olması, durulma etkileşmesinin yavaş ve buna karşılık doyma durumunun çabuk olması anlamına gelir.



Şekil 1.7. Soğurulan enerjideki değişimin RF enerjisine bağımlılığı [2]

1.5. Rezonans Koşulu

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

$$\Delta E = h\nu \quad (1.45)$$

bağıntısı ile verilen koşula manyetik rezonansa rezonans koşulu denir.

1.6. Çekirdek Manyetik Rezonans

Çekirdek kuantum sayısı $I=1/2$ olan bir protonu ele alınsın. Üzerine z doğrultusunda bir H_z alanı uygulanırsa protonun enerjisi,

$$E = -\mu_z H_z \quad (1.46)$$

olacaktır. Burada $\mu_z = g_n \mu_n I_z$ olduğu için,

$$E = -g_n \mu_n I_z H_z \quad (1.47)$$

olacaktır. I_z , $\pm 1/2$ olmak üzere iki değer aldığı için bu değerlere karşı gelen enerjiler;

$$E_\alpha = -g_n \mu_n H_z / 2 \quad (1.48)$$

$$E_\beta = +g_n \mu_n H_z / 2 \quad (1.49)$$

olacaktır. Yani protonun manyetik momentinin manyetik alan içindeki yönelmesi alan şiddetine bağlı olarak şekil 1.8'de ki gibidir.

Manyetik alan bir H_0 değerinde iken düzeyler arasındaki enerji farkı (1.48) ve (1.49) eşitliklerinden faydalanarak,

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = g_n \mu_n H_0 \quad (1.50)$$

elde edilir. O halde (1.45) bağıntısı ile verilen rezonans koşulu NMR' de,

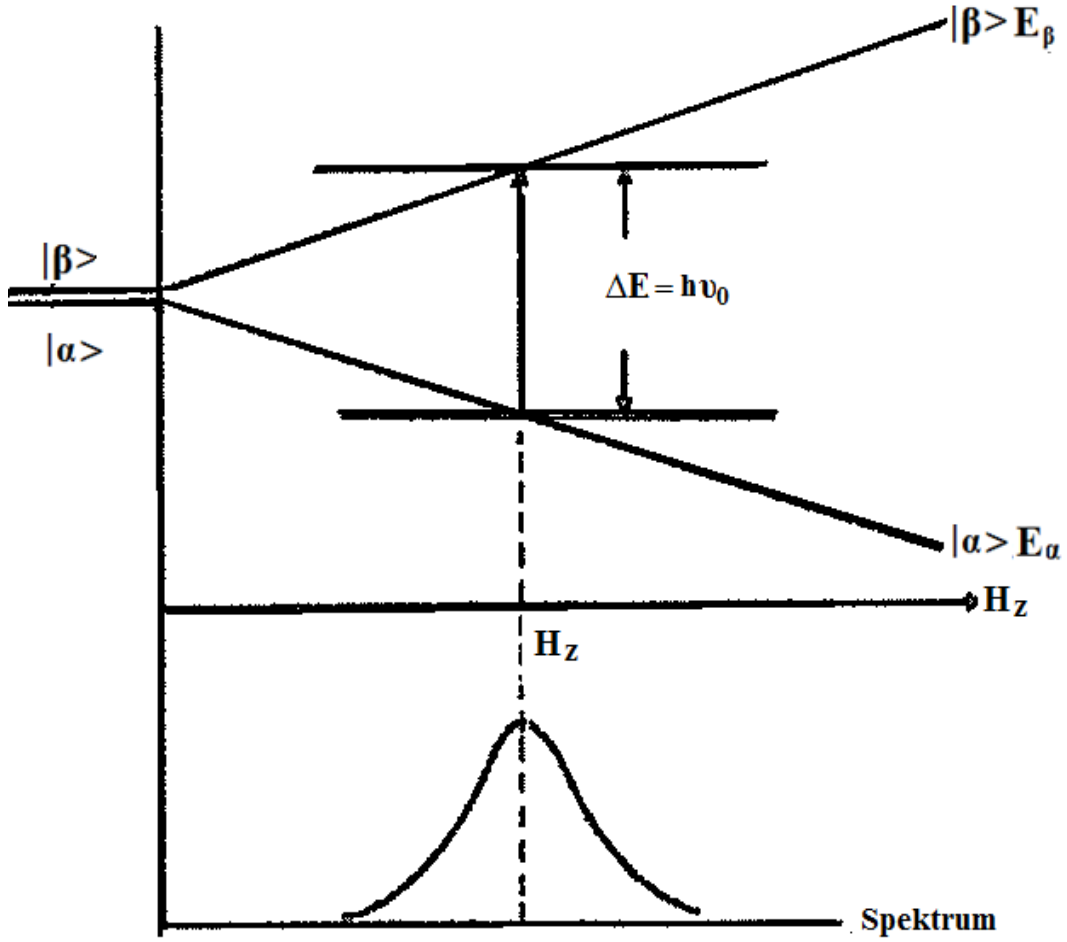
$$h\nu = g_n \mu_n H_0 \quad (1.51)$$

ve

$$\omega_0 = \gamma_n H_0 \quad (1.52)$$

değerini alır. EPR' de olduğu gibi ν , rezonans frekansı ve H_0 , manyetik alanın rezonans değeridir. O halde rezonans koşulu sağlanacak şekilde protonun soğurduğu net enerjinin gözlenmesi bir NMR spektrumu olarak nitelenir.

NMR' de rezonans frekansı ile manyetik alan birbirine doğrusal orantılıdır. Bu orantı istenilen alan ve frekans değerinde NMR deneylerinin yapılma kolaylığını sağlar [2].



Şekil 1.8. NMR geçişleri ve karşılık gelen spektrum

1.7. Yalıtkan Spin Sisteminde Hareket Denklemi

Bir H manyetik alanı içinde bulunan bir spin sisteminin hareketi belirlenmeye çalışılırsa klasik elektromanyetik kurama göre manyetik momenti μ olan bir dipolün bir manyetik alan içinde olduğu zaman üzerinde manyetik alan uygulanan tork,

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1.53)$$

dir. Dipolün $\vec{\mu}$ manyetik momentine karşı gelen açısal momentumu \vec{j} ise, Denklem (1.53) ile verilen tork, açısal momentumda;

$$\vec{\tau} = d\vec{j}/dt \quad (1.54)$$

kadar bir değişim oluşturur. $\vec{\mu} = \gamma\vec{j}$ 'dir ve

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{j}}{dt} = \gamma \vec{\tau} \quad (1.55)$$

olacaktır. Bu son bağıntı Eşitlik (1.53) de yerine konursa,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{H} \quad (1.56)$$

bulunur. İncelenen yalıtkan spin sisteminde toplam mıknatıslanma vektörü,

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1.57)$$

olarak tanımlandığı için (1.56) bağıntısı,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{H} \quad (1.58)$$

şeklinde yazılır. Bu bağıntı, toplam mıknatıslanma vektörü \vec{M} olan yalıtkan spin sisteminin hareket denklemi adını alır. Bağıntıya göre, üzerine uygulanan manyetik alandan ötürü toplam mıknatıslanma vektöründe oluşan değişim, mıknatıslanma vektörü ile manyetik alan vektörünün oluşturduğu düzleme diktir. Klasik mekanik diliyle (1.58) eşitliği dönen bir vektörün presesyon hareketini belirler. O halde bu denklemin çözümü, spin sistemin mıknatıslanma vektörünün ne tür bir hareket içinde olduğunu belirler.

1.7.1. Değişmez alanda hareket-Larmor dönü hareketi

Spin sistemi üzerine uygulanan manyetik alanın doğrultu, yön ve büyüklüğü değişmez olduğu varsayılınsın. Örneğin bir laboratuvar koordinat sisteminde manyetik alan H_0 büyüklüğünde ve +z yönünde uygulansın. Yani bu koordinat sisteminde $\vec{H} = H_0 \hat{k}$ olsun. Aynı koordinat sisteminde mıknatıslanma vektörü de,

$$\vec{M} = M_x \hat{i} + M_y \hat{j} + M_z \hat{k} \quad (1.59)$$

olsun. Bu şekilde tanımlanan H ve M vektörleri (1.58) bağıntısında kullanılır ve kartezyan koordinat sistemindeki \vec{M} bileşenleri için;

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma H_0 M_y \quad (1.60a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma H_0 M_x \quad (1.60b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (1.60c)$$

denklemleri elde edilir. Bu bağıntıların üçüncüsünden,

$$M_z = \text{değişmez} \quad (1.61a)$$

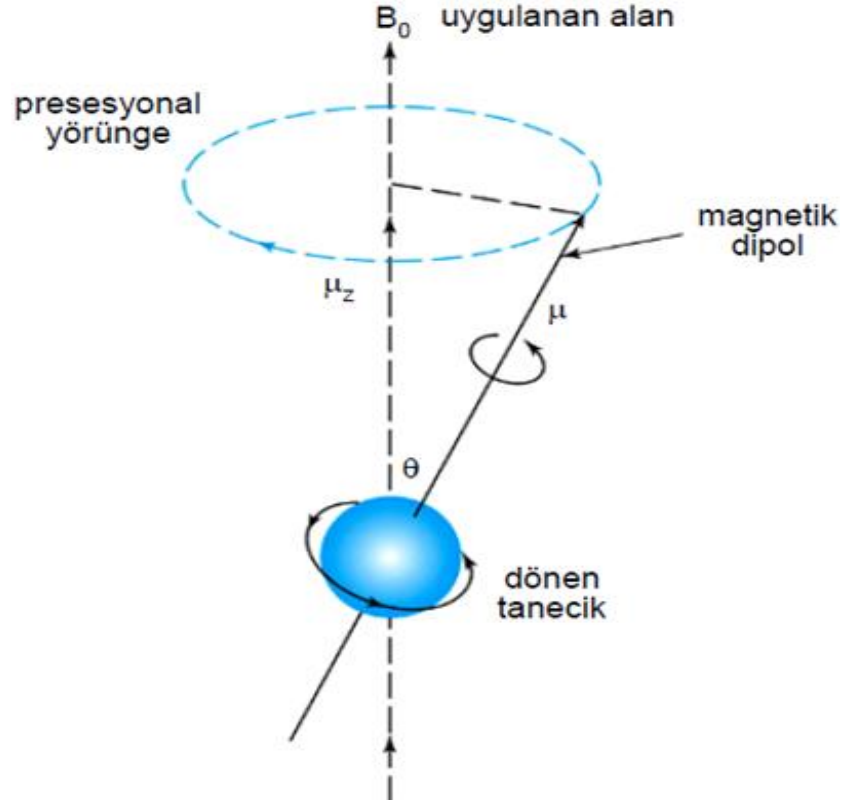
sonucu hemen görülmektedir. İlk iki eşitliğin çözümünden de,

$$M_x = M_{\perp} \cos \omega_0 t \quad (1.61b)$$

$$M_y = -M_{\perp} \sin \omega_0 t \quad (1.61c)$$

değerleri bulunur. Burada M_{\perp} mıknatıslanma vektörünün z doğrultusuna dik olan (X-Y) düzlemindeki izdüşümüdür ve $\omega_0 = \gamma H_0$ olur. Demek ki değişmez bir manyetik alan içinde bulunan bir mıknatıslanma vektörünün alan doğrultusundaki bileşeni değişmez kalır. Diğer iki bileşen ise alan doğrultusuna dik bir düzlem içinde dönme hareketi yapar. Bu harekete Larmor presesyon dönü hareketi ve ω_0 'a ise Larmor frekansı denir (Şekil 1.9).

Böylece mıknatıslanma vektörü değişmez manyetik alan etrafında dönü konisi denen bir koni oluşturur. Bu koni yüzeyi üzerinde bulunan mıknatıslanma vektörlerinin tümünün alan doğrultusundaki bileşenleri, yani ölçülebilen en büyük değerleri aynı olur. \vec{M} mıknatıslanma vektörünün \vec{H}_0 alan vektörü ile yaptığı α açısına dönü açısı denir. Mıknatıslanma vektörünün büyüklüğü M ise (1.61a), (1.61b) ve (1.61c) bağıntıları;



Şekil 1.9. Dönen bir yüklü taneciğin bir manyetik alandaki presesyon hareketi

$$M_x = M \sin\alpha \cos\omega_0 t \quad (1.62a)$$

$$M_y = -M \sin\alpha \sin\omega_0 t \quad (1.62b)$$

$$M_z = M \cos\alpha \quad (1.62c)$$

olarak belirlenebilirler. Böylece uygulanan manyetik alan değişmez kaldığı sürece hem mıknatıslanma ve hem de ω_0 Larmor presesyon frekansı değişmez kalır. Larmor frekansı uygulanan manyetik alanın büyüklüğü ile orantılıdır. Yani şiddetli manyetik alanlarda dönü hareketi daha hızlı ve buna karşılık zayıf alanlarda daha yavaştır.

1.7.2. Döner koordinatlarda hareket

Bir yalıtkan spin sistemi üzerine uygulanan manyetik alan değişken ise hareket denkleminin çözümü elde etmek için manyetik alanın değişmez kaldığı bir koordinat sistemi seçilir ve döner koordinat sistemi denen bu sisteme geçerek hareket denklemi

yazılır. Değişken H manyetik alanın tanımlandığı koordinat sistemi XYZ laboratuvar sistemi olsun. Bu sisteme Ω açısal hızı ile Z eksenini etrafında dönen döner koordinat sistemi de $X'Y'Z'$ olsun. Buna göre,

$$\vec{M} = M_x \hat{i} + M_y \hat{j} + M_z \hat{k} \quad (1.63)$$

şeklinde tanımlanan mıknatıslanma vektöründeki zamana göre değişim; $\hat{i}', \hat{j}', \hat{k}'$ $X'Y'Z'$ koordinat sistemindeki birim vektörler olmak üzere,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{dM_x}{dt} \hat{i}' + \frac{dM_y}{dt} \hat{j}' + \frac{dM_z}{dt} \hat{k}' + M_x \frac{d\hat{i}'}{dt} + M_y \frac{d\hat{j}'}{dt} + M_z \frac{d\hat{k}'}{dt} \quad (1.64)$$

olacaktır. Burada;

$$\frac{d\hat{i}'}{dt} = \vec{\Omega} \times \hat{i} \quad (1.65)$$

$$\frac{d\hat{j}'}{dt} = \vec{\Omega} \times \hat{j} \quad (1.66)$$

$$\frac{d\hat{k}'}{dt} = \vec{\Omega} \times \hat{k} \quad (1.67)$$

olduğu için,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \left(\frac{dM_x}{dt} \hat{i}' + \frac{dM_y}{dt} \hat{j}' + \frac{dM_z}{dt} \hat{k}' \right) + \vec{\Omega} \times (M_x \hat{i} + M_y \hat{j} + M_z \hat{k}) \quad (1.68)$$

yazılır. Eğer,

$$\frac{dM_x}{dt} \hat{i} + \frac{dM_y}{dt} \hat{j} + \frac{dM_z}{dt} \hat{k} = \frac{d\vec{M}'}{dt} \quad (1.69)$$

kısaltması yapılır ve son terimdeki toplama yerine \vec{M} vektörü alınırsa,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{d\vec{M}'}{dt} + \vec{\Omega} \times \vec{M} \quad (1.70)$$

bulunur. Bağıntıdaki ' işaretini döner koordinat sistemini ifade etmektedir. Buna göre, sağ tarafdaki birinci terim mıknatıslanma vektörünün döner koordinat sistemindeki değişimi ve ikinci terimde koordinat sisteminin dönmesinden kaynaklanan değişimi göstermektedir. ($X'Y'Z'$) koordinat sistemi (XYZ) laboratuvar sistemi gibi değişmez olsaydı $\vec{\Omega} = 0$ olacağından ikinci terim sıfır olacaktı. Yani mıknatıslanma vektöründeki değişim her iki koordinat sisteminde de aynı olacaktır. (1.70) bağıntısını döner koordinat sistemine göre yazılır ve Eşitlik (1.58) deki değerini alırsak,

$$\frac{dM'}{dt} = M \times \gamma H + M \times \Omega \quad (1.71)$$

ya da

$$\frac{dM'}{dt} = M \times (\gamma H + \Omega) \quad (1.72)$$

elde edilir. Eğer,

$$H_{et} = H + \frac{\Omega}{\gamma} \quad (1.73)$$

tanımı yapılırsa

$$\frac{dM'}{dt} = M \times \gamma H_{et} \quad (1.74)$$

bulunur. Eşitlik (1.58) ile aynı matematiksel şekle sahip olan (1.74) bağıntısına \vec{M} mıknatıslanma vektörünün döner koordinat sistemindeki hareket denklemini denir ve bu denkleme göre \vec{M} mıknatıslanma vektörü ($X'Y'Z'$) koordinat sistemi içinde değişmez kalan H_{et} etrafında $|\gamma H_{et}|$ frekanslı bir dönü hareketi yapar. Eşitlik (1.73) ile tanımlanan alan, spin sisteminin döner koordinat sisteminde gördüğü etkin manyetik alandır. Eğer herhangi bir şekilde,

$$\Omega = -\gamma H \quad (1.75)$$

olarak seçilirse (1.73) eşitliğindeki $\vec{H}_{et} = 0$ olur dolayısı ile (1.74) bağıntısından $dM'/dt = 0$ bulunur. Yani mıknatıslanma vektörü ($X'Y'Z'$) döner koordinat sisteminde değişmez kalır. Ancak mıknatıslanma vektörü (XYZ) laboratuvar sisteminde H etrafında $|\gamma H|$ frekansında bir dönü hareketi yapar. Demek ki Eşitlik (1.74) ile verilen hareket denkleminin çözümü Ω frekansının seçimine bağlıdır. Ω iki şekilde seçilir; ya Larmor frekansına, ya da manyetik alanın değişken bileşeninin frekansına eşit alınır. Artık Ω 'nın RF alanının frekansına eşit olduğu durumu incelenebilir [2].

1.7.3. RF Alanında Hareket

Manyetik rezonansa spin sisteminin enerji düzeyleri arasında geçiş oluşturmak için sistem üzerine sabit dış manyetik alana dik olan ikinci bir değişken alan daha uygulanır. RF alanı adı verilen bu alan H_0 alanına x yönünde ω frekansı ile salınım yapan bir alan olduğunu kabul edelim. $H_x(t) = H_{x\phi} \cos \omega t$ olarak yazılabilen bu RF alanı zıt yönlerde dönen iki döner alan olarak yazılabilir. Spin sistemine uygulanan RF alanı, genliği $2H_1 = H_{x\phi}$ olan ve x eksenini boyunca uzanmış ω frekansı ile titreşim yapan lineer olarak kutuplanmış, $2H_1 \cos \omega t$ şeklinde bir alan olarak alınabilir. Farklı yönlerde dönen bu iki alan (XY) düzleminde,

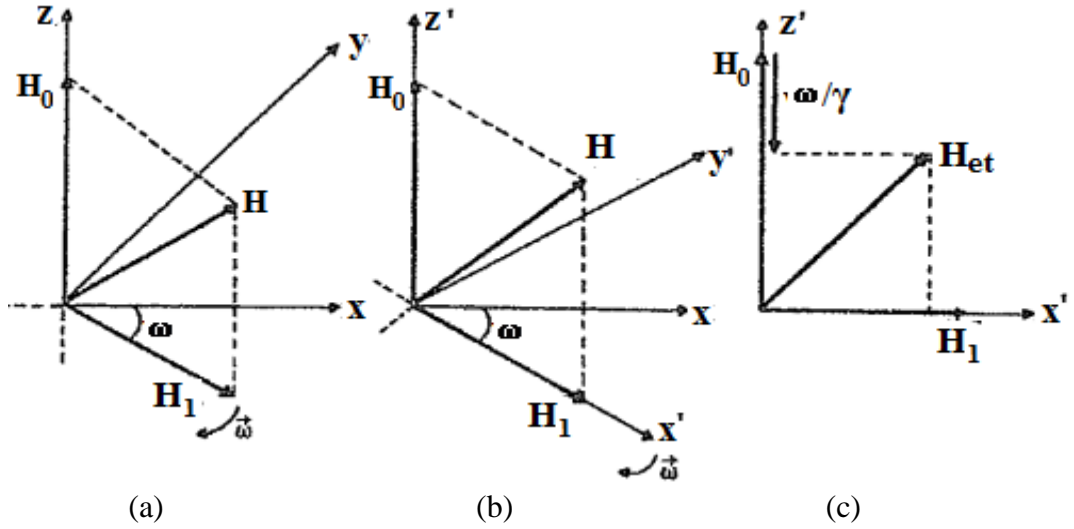
$$H_R(\omega) = H_1 \cos \omega t \hat{i} + H_1 \sin \omega t \hat{j} \quad (1.76)$$

$$H_L(-\omega) = H_1 \cos \omega t \hat{i} - H_1 \sin \omega t \hat{j} \quad (1.77)$$

biçiminde yazılabilir. H_R sağ tarafa dönen alan, H_L sol tarafa dönen alandır. Dairesel olarak kutuplanmış iki alan durumunda rezonans, yalnızca uygun yönde dönen bileşene tepki olarak elde edilir ve diğer bileşen genelde gözardı edilecek etkiye sahiptir. Böylece spin sisteminin (XYZ) koordinat sistemi içinde gördüğü toplam alan örneğin,

$$\vec{H} = H_1 \cos \omega t \hat{i} - H_1 \sin \omega t \hat{j} + H_0 \hat{k} \quad (1.78)$$

olarak yazılabilir (Şekil 1.10a). Demek ki spin sisteminin gördüğü toplam \vec{H} manyetik alanı değişken bir alandır. Eğer H_1 döner alanının ω frekansına eşit bir frekansta z eksenini etrafında dönen bir $X'Y'Z'$ koordinat sistemi seçersek, bu koordinat sisteminde toplam manyetik alan H değişmez kalır (Şekil 1.10b).



Şekil 1.10. a) Spin sistemine etki eden toplam alan b) Bu alanın değişmez kaldığı döner koordinat sistemi c) Etkin manyetik alan vektörü [2]

Böylece (1.73) bağıntısında $\vec{\Omega} = \omega$ ve döner koordinat sistemindeki birim vektörleri $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ olarak alınırsa döner koordinat sisteminde değişmez kalan etkin alan,

$$H_{et} = H_1 \hat{i} + (H_0 + \omega/\gamma) \hat{k} \quad (1.79)$$

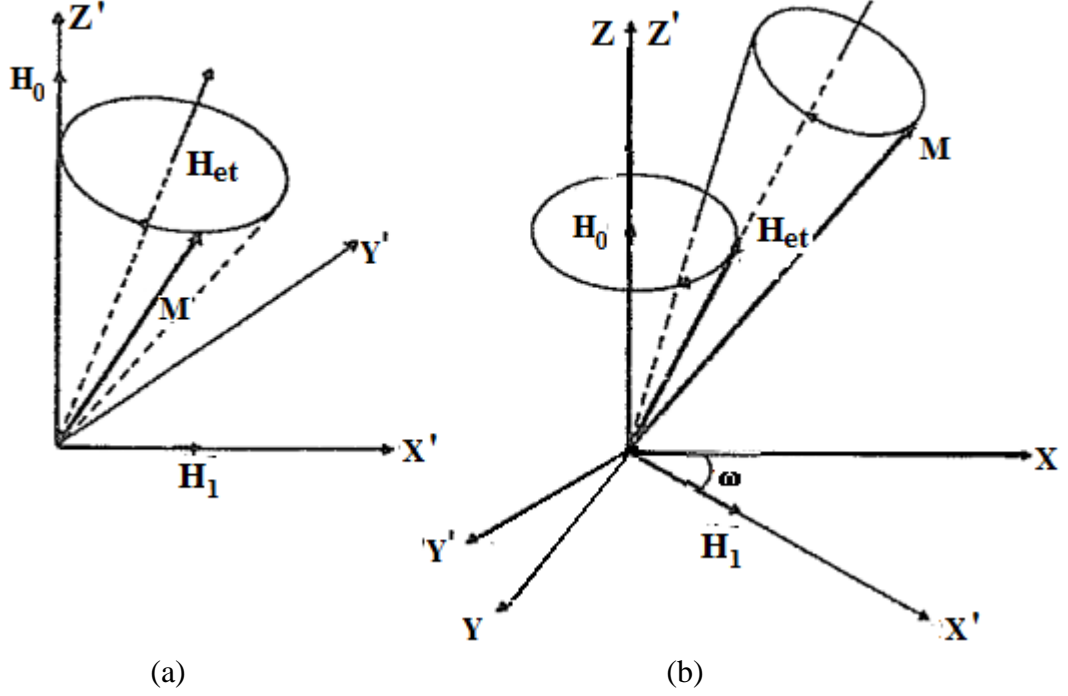
bulunur (Şekil 1.10c). Böylece $X'Y'Z'$ döner koordinat sistemi içinde değişmez kalan bir H_{et} alanı tanımlanmış olur. O halde spin sisteminin döner koordinatlardaki hareket denklemi,

$$\frac{dM'}{dt} = M \times \gamma \left\{ H_1 \hat{i} + \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} \right\} \quad (1.80)$$

olacaktır. Demek ki, M mıknatıslanma vektörü döner koordinatlarda değişmez kalan H_{et} alanı etrafında büyüklüğü,

$$|\gamma H_{et}| = \left\{ \gamma^2 H_1^2 + (\gamma H_0 + \omega)^2 \right\}^{1/2} \quad (1.81)$$

olan bir frekansda dönü hareketi yapar (Şekil 1.11a). Şekil 1.11a'dan görüldüğü gibi M mıknatıslanma vektörünün döner koordinat sistemindeki hareketi periyodik bir

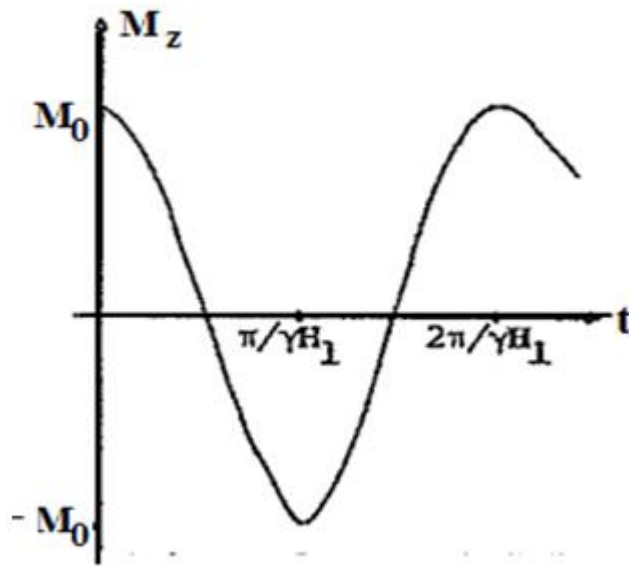


Şekil 1.11. Mıknatıslanma vektörünün a) döner ve b) laboratuvar koordinat sistemindeki hareketi [2]

harekettir. Yani başlangıçta z' doğrultusunda olan mıknatıslanma vektörü periyodik olarak yeniden bu doğrultuya döner. Eğer, rezonans koşulu gerçekleşmiş ise, yani $\omega_0 = \gamma H_0$ ise etkin manyetik alan $H_{et} = H_1 \hat{i}$ olacaktır. Böylece başlangıçta H_0 'ın pozitif yönünde yönelmiş olan mıknatıslanma vektörü H_1 alanına dik kalacak şekilde $Z'Y'$ düzlemi içinde $|\gamma H_1|$ frekansı ile periyodik olarak $+H_0$ ve $-H_0$ doğrultularını alır. $2\pi/\gamma H_1$ değerinde olan bir periyot boyunca mıknatıslanma vektörünün değişimi Şekil 1.12'de görülmektedir. Burada M_0 mıknatıslanmanın başlangıçtaki değerini belirlemektedir. Bu M_0 mıknatıslanması, spin sisteminin ısı denge durumundaki değeri olacaktır. Spin sistemi üzerine RF alanı uygulandığı zaman H_0 doğrultusundaki bu net mıknatıslanma H_0 ya da z doğrultusundan ayrılmaya başlar. Tanım olarak M mıknatıslanma vektörünü z doğrultusundan θ^0 açısı kadar ayırmaya yarayan RF enerjisine θ RF atması denir ve,

$$\theta = \gamma H_1 \tau_a \quad (1.82)$$

bağıntısı ile verilir. Burada τ_a , RF atmasının uygulandığı süredir. Eğer τ_a , $\theta = \pi/2$ olacak şekilde yani, $\tau_a = \pi/2\gamma H_1$ seçilirse mıknatıslanma vektörü +Z yönünden +Y yönüne dönmüş olur. Bu şekildeki bir RF atmasına 90° atması ya da $\pi/2$ atması denir. Ayrıca $\theta = \pi$ olacak şekilde seçilen bir atma, M vektörünü -Z yönüne döndürür. $\tau_a = \pi/\gamma H_1$ süresine karşı gelen bu atmaya da 180° atması ya da π atması denir [2].



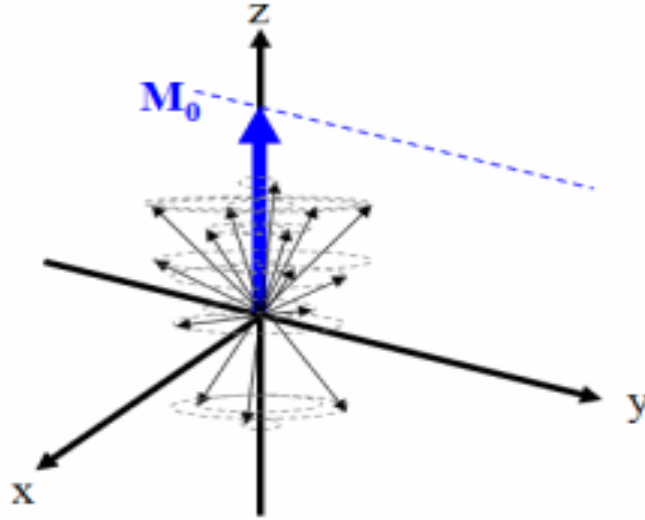
Şekil 1.12. Mıknatıslanma vektörünün rezonans durumundaki Z'X' düzlemindeki değişimi

1.7.4. Yalıtkan olmayan spin sisteminde hareket denklemleri

Spin sistemindeki manyetik momentler Z' doğrultusunda uygulanan değişmez H_0 alanı etkisi ile yönelme kazanırlar, net mıknatıslanma vektörünün yalnızca Z' doğrultusunda bir bileşeni olur. Bunu M_z ile gösterilsin. O halde X'Y' düzleminde herhangi bir bileşeni yoktur.

Sisteme belli bir süre sonra X' doğrultusunda bir H_1 alanı uygulansın. Bu durumda manyetik momentler o şekilde bir yönelme gösterir ki, mıknatıslanma vektörü Y' doğrultusunda bir M_y bileşenine sahip olur. Sistem üzerinden H_1 alanı kaldırılınsın ve

manyetik momentlerin davranışı incelenir. Manyetik dipoller yalıtkan olmadığı için aralarında enerji alışverişi olacaklar ve $X'Y'$ düzlemi içinde bir dağılım göstereceklerdir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Yalıtkan olmayan sistemde manyetik dipollerin X-Y düzleminde dağılımı

Ayrıca dipoller üzerine uygulanan dış manyetik alan yeter derecede homojen değilse manyetik momentlerin herbiri birbirinden farklı manyetik alan göreceklerdir ve bunun sonucu olarak da farklı frekanslarda Larmor dönü hareketi yapacaklardır. İşte bu iki etki nedeni ile H_1 alanı kalkar kalkmaz mıknatıslanma vektörünün M_y bileşeninde bir azalma olacaktır. Yani spin-spin etkileşmesi denen bu etkileşme sonucu M_y zamanla sifira yaklaşır. Ayrıca manyetik dipoller yalıtkan olmadığı için örgü ile etkileşim içindedirler. Enerjilerinin bir kesimini örgüye aktararak yeniden ısı dengeye ulaşma eğilimi gösterirler. Spin-örgü etkileşmesi adını verdiğimiz bu etkileşme mıknatıslanma vektörünün Z' doğrultusundaki bileşeninin yeniden M_0 ısı denge değerine yaklaşmasını sağlar. Bir süre sonra M_z yeniden M_0 değerine ulaşırken M_y bileşenide sifira yaklaşır. O halde mıknatıslanma vektörünün hareketini incelerken durulma süreçlerinde göz önünde tutulması gerekmektedir. Bu amaçla yapılan ilk çalışma Bloch tarafından yapılmıştır [2].

1.8. Bloch Denklemleri

Mıknatıslanma vektörünün z doğrultusundaki bileşeninin ısıl denge durumundaki değerine ulaşması spin sistemi ile örgü sisteminin etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Oysa mıknatıslanma vektörünün Z doğrultusundaki bileşeni, taban enerji düzeyindeki spin fazlalığı ile orantılıdır. Bu nedenle Z doğrultusundaki M_z bileşeninin zamana göre değişimi,

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.83)$$

yazılır. Burada T_1 zamanına boyuna ya da spin-örgü durulma zamanı adı verilir. Bağıntıya göre herhangi bir nedenle ısıl dengeden ayrılan mıknatıslanma ısıl denge durumundaki değeri olan M_0 'a üstel fonksiyonla yaklaşır. Ayrıca mıknatıslanma vektörünün $\omega_0 = \gamma H_0$ frekansı ile dönen M_x ve M_y bileşenleri H_0 'da ki homojensizlik ve spinler arası dipol dipol etkileşimler nedeniyle farklı dönü hareketinden dolayı zamanla sifira yaklaşır. M_x ve M_y 'de ki sifira yaklaşma üstel bir fonksiyon şeklinde varsayılırsa;

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (1.84)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (1.85)$$

yazılır. Buradaki T_2 zamanına enine ya da spin-spin durulma zamanı denir. O halde yalıtkan olmayan bir spin sistemini niteleyen hareket denklemi, yalıtkan spinler için bulunan (1.58) denklemi ile durulma süreçlerini içeren (1.83), (1.84) ve (1.85) denklemlerinin toplamı şeklindedir, yani XYZ-laboratuvar sisteminde yalıtkan olmayan bir spin sisteminin hareket denklemi;

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \frac{M_x \hat{i} + M_y \hat{j}}{T_2} - \frac{M_z + M_0}{T_1} \hat{k} \quad (1.86)$$

dır. Bu denklemi laboratuvar sistemindeki bileşenleri cinsinden yazarsak,

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M \times H)_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.87a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M \times H)_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.87b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M \times H)_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.87c)$$

elde edilir. Bu denklemlere Bloch denklemleri denir. Burada H manyetik alanı, spinin toplam olarak gördüğü manyetik alandır ve değişmez dış manyetik alan ile dairesel ya da doğrusal olarak kutuplanmış RF alanının toplamından oluşmaktadır. Yani Bloch denklemlerindeki manyetik alan değişken bir alandır [2].

1.9. Makroskopik Açından Durulma Zamanlarının İncelenmesi

Bir spin sisteminde bir spektrum kaydedildikten sonra aynı sistemden 2. bir spektrum alınabilmesi için önce o sistemin tekrar eski konumuna geri gelmesi gerekir. Bu olaya durulma denir. T_1 ve T_2 durulma zamanları, döner koordinatlarda Bloch denklemlerinde faydalanılarak tanımlanabilir. Eğer bir sisteme bir 90° atması uygular ve rezonans durumunda 90° atması kesilirse;

$$\frac{dM'_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M'_x}{T_2} \quad (1.88)$$

$$\frac{dM'_y}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M'_y}{T_2} \quad (1.89)$$

$$\frac{dM'_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{M'_z - M_0}{T_1} \quad (1.90)$$

biçimini alırlar. 90° atmasının kesildiği anı $t=0$ olarak alınsın. Eğer $t=0$ 'da $M_z = 0$ seçilirse (1.90)'nın çözümü,

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.91)$$

olacaktır. Bu bağıntı spin-örgü durulma zamanına özdeş olan boyuna durulma zamanı T_1 'i tanımlamaya yeter. Yani, 90° atması uygulandıktan sonra mıknatıslanma tümüyle $X'Y'$ düzlemi içinde döndüğü için $M_z = 0$ 'dır. $t=0$ 'da 90° atması kesildikten sonra M_z 'nin yeniden $M_0 - M_0/e$ değerine ulaşması için geçen süreye T_1 boyuna durulma zamanı denir. Bu şekilde 90° atması nedeni ile sıfıra düşen M_z 'nin 90° atması kesildikten sonra yeniden M_0 denge durumundaki değerine ulaşması Şekil 1.14.a'da görülmektedir. Bu eğri RF kaynağından soğrulan enerjinin örgüye aktarılmasını belirlemektedir. Ayrıca $t=0$ 'da yani 90° atmasının kesildiği anda mıknatıslanma vektörünün X' ve Y' doğrultularındaki değerleri $M'_x(0)$ ve $M'_y(0)$ ise (1.88) ve (1.89) denklemlerinin çözümü,

$$M'_x = M'_x(0) e^{-t/T_2} \quad (1.92)$$

$$M'_y = M'_y(0) e^{-t/T_2} \quad (1.93)$$

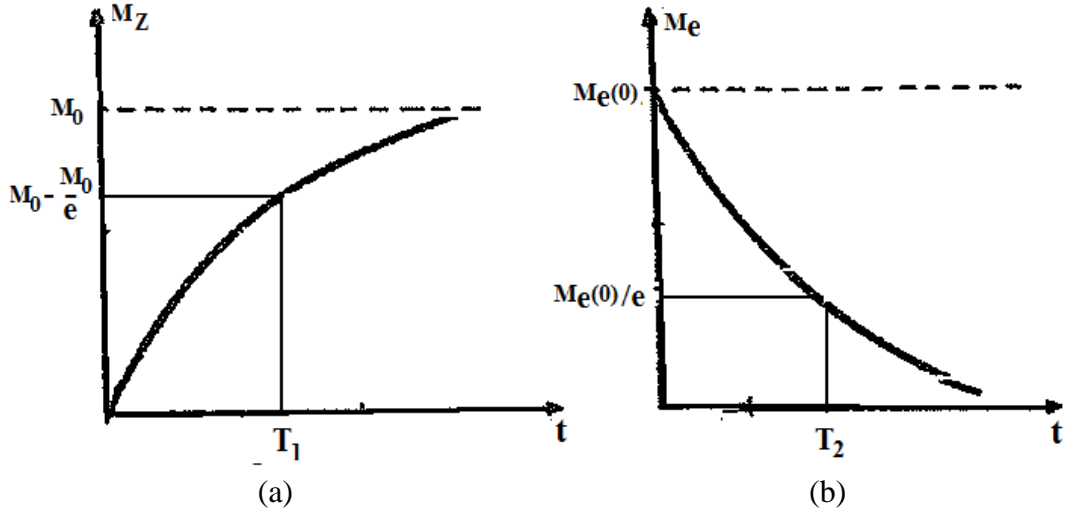
olacaktır. O halde döner koordinat sisteminde toplam enine mıknatıslanmanın bir t anındaki değeri,

$$M_e = M_e(0) e^{-t/T_2} \quad (1.94)$$

olacaktır. Burada,

$$M_e(0) = \{M_x^2(0) + M_y^2(0)\}^{1/2} \quad (1.95)$$

dir. Spin spin durulma zamanına özdeş olan enine durulma zamanı T_2 , 90° atması kesildikten sonra M_e 'nin $M_e(0)/e$ değerine düşmesi için geçen süre olarak tanımlanır. M_e 'nin üstel olarak sıfıra ulaşması Şekil 1.14b'de görülmektedir. Böylece döner koordinatlarda spin sisteminin rezonans durumunda iken üzerine uygulanan RF alanı kesildikten sonra mıknatıslanma vektörünün davranışı incelenmiş oldu. Mıknatıslanma vektörünün aynı koşullar altında laboratuvar sistemindeki davranışında incelenebilir.



Şekil 1.14. 90° atması kesildikten sonra a) M_z 'nin yeniden denge durumuna b) M_e 'nin başlangıçtaki sıfır değerine ulaşması [2]

Örneğin $t=0$ 'da M_e laboratuvar sisteminde x eksenini boyunca seçilmiş ise herhangi bir t anında enine bileşenlerin değeri (1.92) ve (1.93) bağıntılarının yardımı ile,

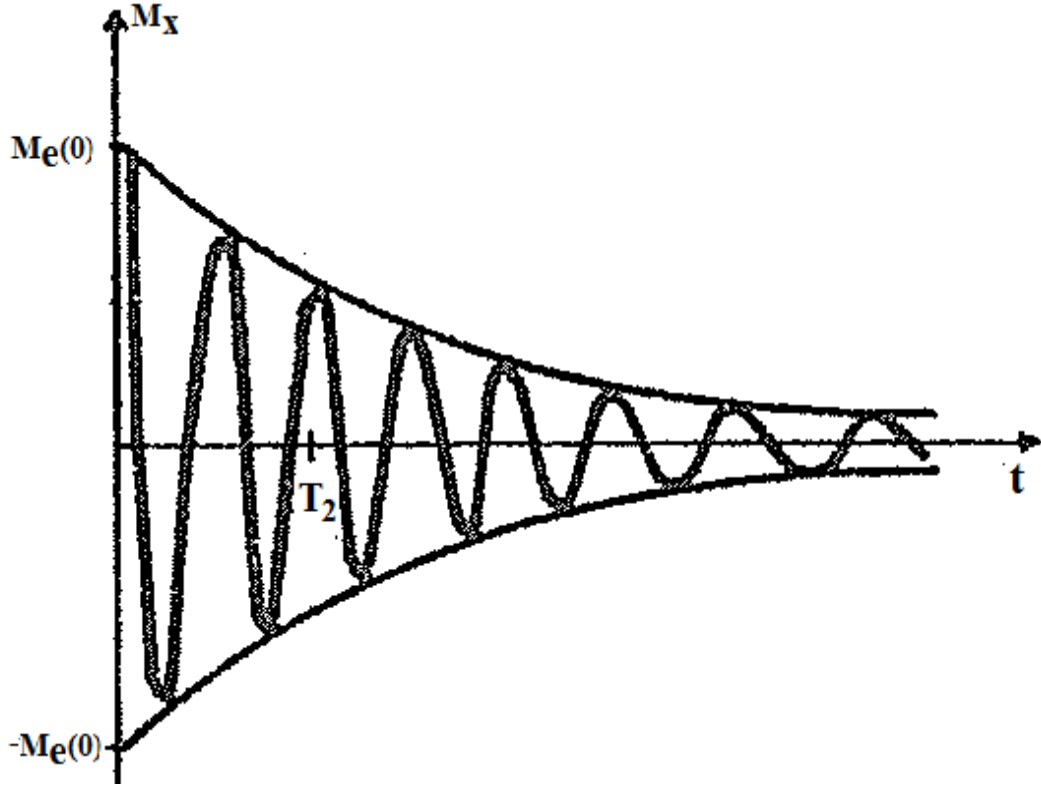
$$M_x = M_e(0) e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \quad (1.96)$$

$$M_y = M_e(0) e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t \quad (1.97)$$

ve boyuna bileşende (1.91) bağıntısında verildiği gibi,

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1.98)$$

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 1.15'de görüldüğü gibidir. M_x eğrisinin zarfı $M_0(0) e^{-t/T_2}$ değerinde genliği vermektedir.



Şekil 1.15. 90° atması kesildikten sonra M_x bileşeninin zamanla değişimi

1.10. Dış Spin Etkileşmeleri

NMR deneyinde bir statik dış alan, B_0 ve spektrometre tarafından üretilen ve kontrol edilen bir enine (yani statik alana dik) RF alanı B_{rf} gerekmektedir (Manyetik alan ile hamiltonyen notasyonlarının karışmaması için manyetik alan için \vec{H} yerine \vec{B} işareti kullanılır). Statik ve RF alanının her ikisini de içeren spin hamiltonyeni [3];

$$\hat{H}_{spin}^{dış} = \hat{H}_j^z + \hat{H}_{Rf}(t) \quad (1.99)$$

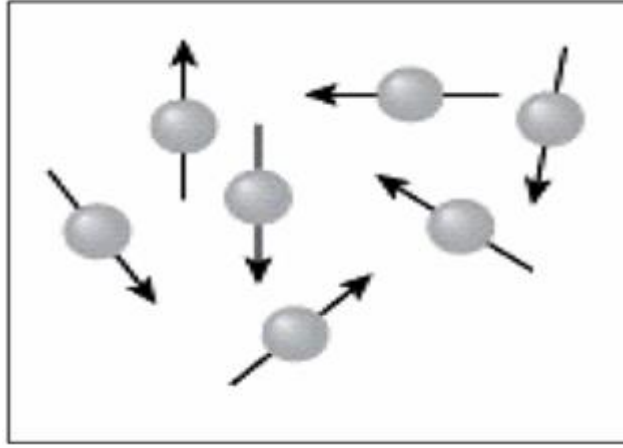
Buradaki ilk terim spin sisteminin güçlü boyuna statik alan ile etkileşmesi olup Çekirdek Zeeman Etkileşmesi olarak adlandırılır. İkinci terim ise spin sisteminin bobin tarafından üretilen ve salınım yapan radyo frekans alanı ile etkileşmesidir.

1.10.1. Zeeman etkileşmesi

H^1 veya C^{13} gibi dönen bir yük mikroskopik akım halkası oluşturduğundan bir manyetik alan yaratır. Bu manyetik alana sebep olan mikroskopik akım halkası yerine manyetik moment düşünmek daha kolay bir yaklaşımdır. Spin izdüşümü $+1/2$ olan bir çekirdeğin yarattığı manyetik alanın yönü, spin izdüşümü $-1/2$ olan çekirdeğin yarattığının ters yönündedir. Çekirdek spinleri bir manyetik alana konulduğunda bu alan yönünde manyetik momentinin izdüşümüne göre farklı enerjilere sahip olurlar. Bu etkileşmeye Zeeman Enerjisi denir. Dış bir manyetik alan içerisine konulmuş bir spin topluluğunu göz önüne alalım. Statik alan spin sisteminin dejenereliğini bozar yani spinlerin yönelimine bağlı olarak enerji farkı oluşur. Bu durumda spin seviyeleri arasında popülasyon farkı meydana gelir. j ile ifade edilmiş bir çekirdek spini için Zeeman etkileşiminin spin hamiltonyeni;

$$\frac{1}{\hbar} \hat{H}_j^z = -\gamma_j \hat{I}_j B^0 = \omega_0 \hat{I}_{jz} \quad (1.100)$$

şeklinde yazılabilir. Burada \hat{I}_{jz} spin operatörünün z-bileşeni, B_0 ise z-yönündeki manyetik alan ve ω_0 iki spin seviyesi arasındaki (enerji farkı)/ \hbar 'a eşit olan Larmor frekansıdır. Çekirdek spin sisteminde Zeeman etkileşmesi diğer spin etkileşmelerinden daha büyüktür. Bir dış manyetik alan bulunmadığı zaman nükleer spinlerin dağılımı rastgeledir (Şekil 1.16). Bir dış alan, örnekteki nükleer manyetik momentlerin ortalama olarak dış manyetik alan paralel yönlenmesini sağlar. Yani Uygulanan alana izdüşümü paralel olan manyetik momentleri sayısı izdüşümü antiparalel olanlardan biraz daha yüksektir.



Şekil 1.16. Çekirdek spinlerinin bir dış manyetik alan bulunmadığı zaman dağılımının gösterimi

1.10.2. Radyo-frekans ile etkileşim

Bir dış manyetik alan uygulanmamış iken bir NMR örneğindeki her bir spin rastgele yönelmiştir ve dolayısıyla kurulan net alan sıfırdır. Ancak z ekseninde bir \vec{H}_0 dış manyetik alanı uygulanmaya başladığı andan itibaren spinler artık rastgele değil, bahsedilen şekilde, ortalama olarak paralel yönelmiş şekilde $\omega_0 = \gamma H$ hızıyla presesyon hareketi yapmaya başlarlar. Bu sırada spinler, $\Delta E = E_2 - E_1$ enerji farkıyla ayrılmış iki seviyeyi Boltzmann kuralına uyacak şekilde doldururlar. Buna göre, N_1 ve N_2 sırasıyla E_1 ve E_2 seviyesinde bulunan spin sayısını göstermek üzere;

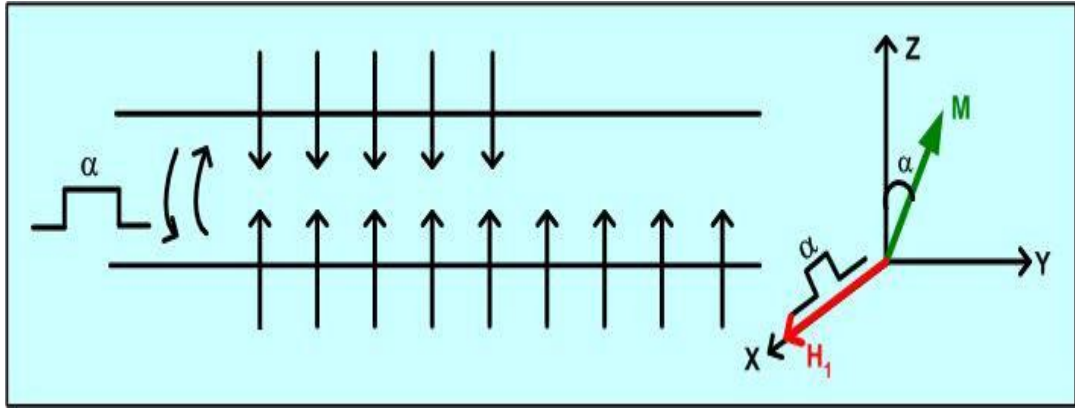
$$N_1 = C_1 e^{-E_1/kT} \quad (1.101)$$

$$N_2 = C_2 e^{-E_2/kT} \quad (1.102)$$

şeklinde verilir [8]. Burada k Boltzmann sabiti ($k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg.K}^{-1}$), E spin enerjisi ve T mutlak sıcaklıktır. Düşük enerji seviyesinde daha fazla ($e^{E_1-E_2/kT}$ çarpım faktörü kadar) spin bulunacaktır. İşte uygulanan belli bir \vec{H}_0 dış manyetik alan değeri için spin sisteminin içinde bulunduğu bu duruma ısıl denge ya da Boltzmann dengesi denir. Denge durumunda iki enerji seviyesine yerleşen spinler arasındaki bu küçük nüfus farkı z ekseninde boyunca yönelmiş bir M_0 denge durumu mıknatıslanmasına yol açar.

1.10.2.1. RF pulsu

RF pulsu (atması) örneğe ait her bir spinin rezonans (Larmor) frekanslarını da kapsayan, enerji taşıyan geniş bir dalga paketidir. Örneğe z eksenine dik olacak şekilde (genellikle x eksenine yönünde) uygulanır. 90° lik bir RF pulsu, iki ayrı enerji seviyesine Boltzmann dengesi ile dağılmış bulunan spinler için geçiş olasılığını eşitleyerek denge durumunu bozar ve alt enerji seviyesindeki nüfus fazlalığının giderek azalmasına yol açar. Bu durumda, RF pulsu uygulanmadan önce z eksenine boyunca kurulmuş olan M_0 denge durumu mıknatıslanmasının da giderek azalmasına yol açar. Dönen sistemden bakıldığında durum x eksenine boyunca uygulanan RF pulsunun, mıknatıslanmayı y eksenine yatacak şekilde hareket ettirmesi gibi düşünülebilir (Şekil 1.17) [8].

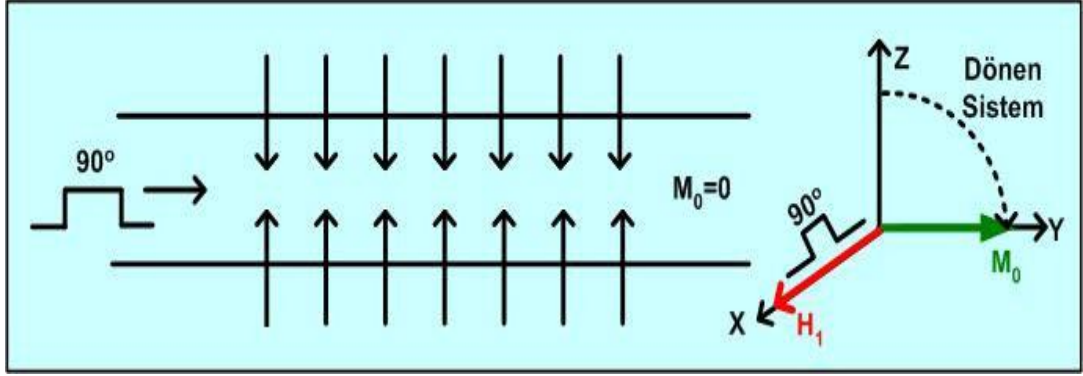


Şekil 1.17. RF pulsunun etkisi ile mıknatıslanma y eksenine doğru dönmesi

1.10.2.2. 90° Pulsu

Alt ve üst seviyedeki spin sayısını eşitlemeye yarayan bir süre uygulanan enerjidir. Bu süre sonunda M mıknatıslanması da y-yönüne döner. Yani pulsun uygulandığı süre mıknatıslanmayı 90° çevirir (Şekil 1.18).

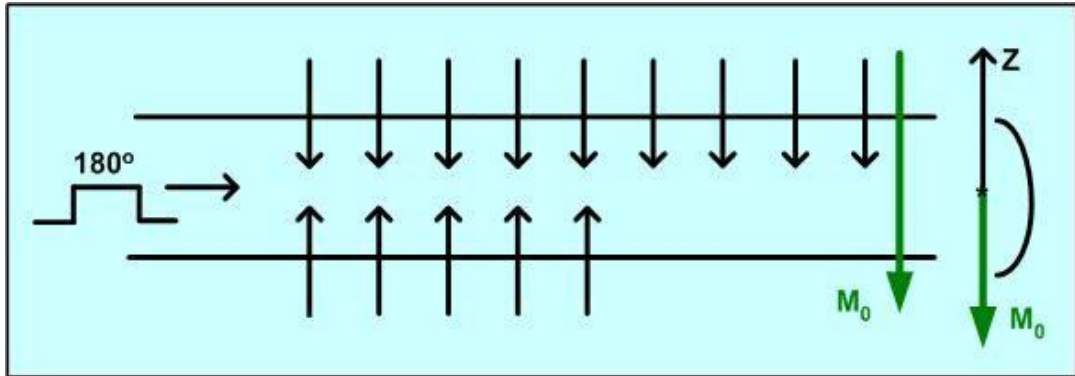
Ancak $N_1 = N_2$ olması, M_z bileşeninin sıfıra eşit olduğunu gösterir fakat enine mıknatıslanmanın $M_{x,y} = 0$ ve $M_{x,y} \neq 0$ olduğu hakkında bilgi vermez.



Şekil 1.18. 90° pulsu mıknatıslanmayı y eksenine yatırır [8]

1.10.2.3. 180° Pulsu

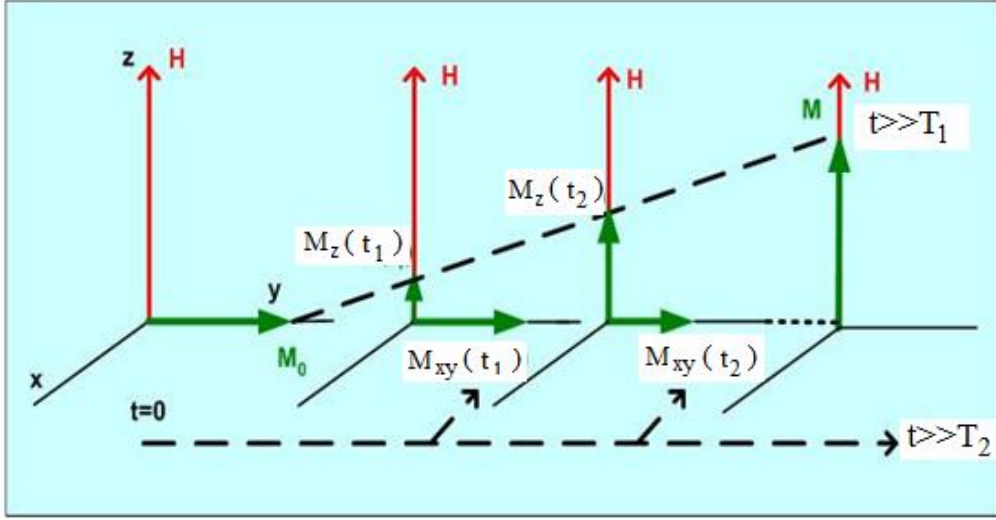
Alt seviyede fazla spinlerin tümünü üst seviyeye geçiren puls olmaktadır. Bu işlem sonunda M mıknatıslanması \vec{H}_0 'a zıt yönde olur (Şekil 1.19). 180° puls uygulandıktan sonra mıknatıslanma vektörü zamanla ısıl denge durumuna gelmeye çalışır.



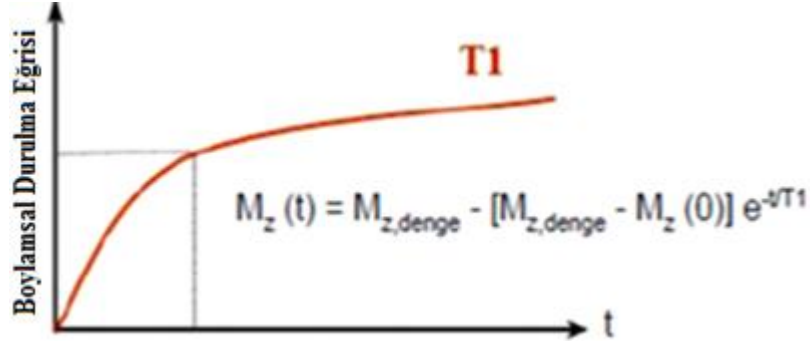
Şekil 1.19. 180° pulsu mıknatıslanmayı $-z$ yönüne yatırır [8]

1.10.2.4. Spin-spin ve spin-örgü durulma süreçleri

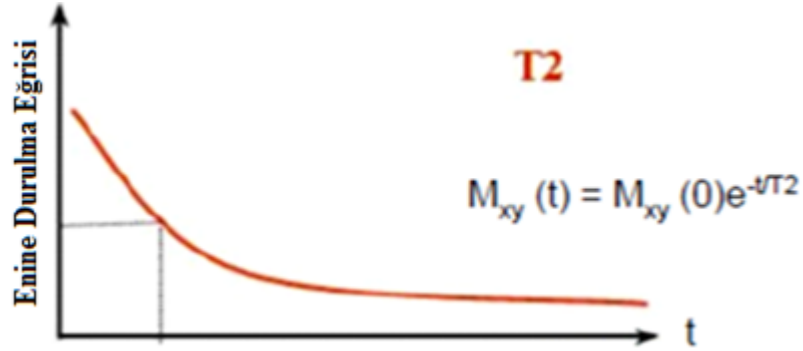
RF pulsu uygulanması ile y yönüne yatırılan M_0 mıknatıslanmasının, puls kesildikten sonra, z eksenine doğrultusunda giderek artmak suretiyle, denge durumundaki değeri olan M_0 'a ulaşması sürecine spin-örgü durulma zamanı denir ve T_1 süresi ile karakterize edilir (Şekil 1.21). y yönüne yatırılan mıknatıslanmanın giderek azalmak suretiyle sifıra inme süresine spin-spin durulma zamanı denir ve T_2 süresi ile karakterize edilir (Şekil 1.22).



Şekil 1.20. 90° pulsu sonrasında durulma zamanları [8]



Şekil 1.21. T₁ durulma zamanı eğrisi



Şekil 1.22. T₂ durulma zamanı eğrisi

1.11. Durulmanın Mikroskopik Açıdan İncelenmesi

Gözlem altındaki bir çekirdeğin görmekte olduğu manyetik alanın rastgele şekilde dalgalanmasına yol açabilecek her süreç, durulmaya da yol açabilir. Çekirdeğin görmekte olduğu rastgele değişebilen bir alanın kaynağı şunlar olabilir; başka bir

çekirdeğin manyetik momenti, elektronların manyetik momenti, atom ve moleküler titreşimlerin sebep olduğu manyetik alanlar, molekül rotasyonunun yol açtığı akımların kurduğu alanlar, çevredeki yüklerden elektrik kuadropol momentinin kurduğu alan gradyentindeki değişimlerdir.[5].

1.11.1. Dipolar durulma mekanizması

Eğer uyarılmış (rezonans olmuş) bir çekirdek, manyetik momente sahip başka bir çekirdeğe doğrudan bağlı ise, bu çekirdeğin durulma sürecine katkısı etkin şekilde ortaya çıkar. Bir protonun doğrudan bağlı olduğu C^{13} çekirdeğini örnek olarak ele alalım. C^{13} ve H^1 çekirdeklerini atom merkezlerinde lokalize olmuş iki dipol olarak düşünebiliriz. Protonun çevresinde bulunan manyetik alan C^{13} çekirdeği üzerine az da olsa bir etki yapacaktır. Bu dipol alanın etkisi protonun manyetik momenti μ_H , C^{13} - H^1 bağının uzunluğuna ve bu bağının yönü, dış manyetik alanı ile yapmış olduğu açıya (φ) bağlı olacaktır. Burada dış manyetik alanın büyüklüğünün dipol dipol alanın genliğinden çok daha büyük olduğunu düşünülür ($H_{zeeman} \gg H_{DD}$). Proton tarafından C^{13} - çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan,

$$H_{DD} = \mu_H \frac{3 \cos^2 \varphi - 1}{r^3} \quad (1.103)$$

formülü ile ifade edilir. Çözelti içerisinde moleküller, çeşitli yönlerde hareket ettiğinden φ açısı değişecek, dolayısıyla 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. Manyetik alan sürekli salınımı durulma için gerekli bir olaydır. Proton ile doğrudan bağlı olan karbon atomlarının durulmasında rol oynayan en etkili ve çoğu kez de en önemli mekanizma dipolar mekanizmadır. Bu mekanizmanın çözeltilerde (sıvılarda) durulmaya olan katkısının artan sıcaklık ile azaldığı tespit edilmiştir [6,8].

1.11.2. Paramanyetik iyonun neden olduğu durulma

Dipolar karakterdedir ve benzer spinlerin dipolar etkileşmesi yoluyla meydana gelen durulmadan çok şiddetlidir. Protonun durulmasına yol açan yerel alan dalgalanması iki türlü meydana gelebilir.

a) Elektronun protonu ihtiva eden kompleksten birleşip ayrılması, çekirdeğin bulunduğu yerde zamanla değişen bir alan kurabilir. Elektronun komplekste ki yaşam süresi τ_h (buna değiş-tokuş zamanı da denir) ilgi zamanını karakterize eder.

b) Elektron spininin yön değiştirmesi protonun bulunduğu yerde değişen bir alan kurulmasına yol açar. Bu durumda protonun bulunduğu yerdeki yerel alan değişimini karakterize eden zaman T_{2S} 'dir [7].

1.11.3. Spin dönmesi ile oluşan durulma

Çekirdeğin bulunduğu konumda çekirdek ihtiva eden molekülün dönmesinden oluşan manyetik alan ile çekirdek manyetik momentinin etkileşimine spin dönme etkileşmesi denir. Bu etkileşimde molekül döndüğü zaman, rastgele bir yönelmeden diğer bir yönelmeye sıçrar. Bu bir dipolar etkileşme türü değildir.

Daha açık olarak, çekirdeğin bulunduğu yerde dalgalanan ve çekirdeğin durulmasına yol açan yerel alan, molekül içindeki elektron dağılımından ileri gelen molekül manyetik momentinin hareketi ile oluşturulur. Örneğin; molekül içindeki elektronun dönmesinden kaynaklanır [9].

1.11.4. Kuadropolar durulma

I spin değeri $1/2$ 'den büyük olan çekirdeklerin elektrik alan gradyenti ile etkileşmesinden kuadropolar durulma ortaya çıkar. Elektrik alan gradyenti dalgalanması (zamana bağlılık) moleküler hareket yoluyla modüle edilir. Bu tip çekirdekleri ihtiva eden moleküllerin yük dağılımı küresel değildir. Dolayısıyla bunların kuadropolar manyetik momentleri vardır. Elektrik alan gradyenti ile etkileşen de bu manyetik momenttir [6].

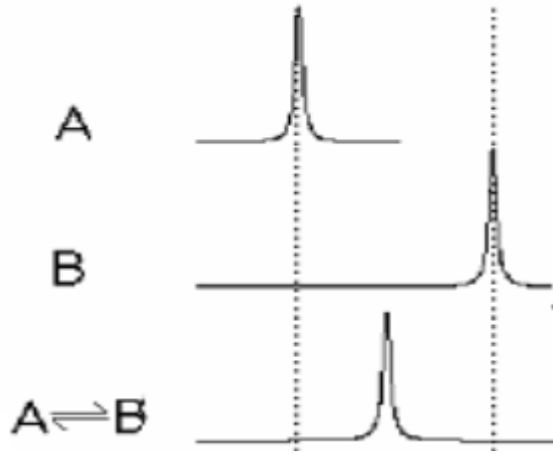
1.11.5. Kimyasal kayma anizotropisi tarafından durulma

Bu durulma mekanizması dış manyetik alanın (H_0) uygulanmış olmasını gerektiren tek durulma mekanizmasıdır. Uygulanan dış alan, moleküldeki akımların tercihli bir yön almasına yol açar. Küresel moleküllerde bu tip akımların kurduğu alanlar z yönündedir ve durulmaya katkı yapmaz. Küresel olmayan moleküllerde bu akımlar xy düzleminde bir alan kurar ve bu alan zamana bağlı olursa, kimyasal kayma anizotropisi durulmaya katkıda bulunur [10].

NMR spektrumunda kimyasal kayma, bir dış manyetik alanda yerleşen çekirdeğin elektron perdelemesinin bir ölçüsüdür. $H_{lok} = H_0(1 - \sigma)$ bağıntısı vardır. Rastgele moleküler hareketler kimyasal kayma anizotropisinden bir çekirdek dalgalı manyetik alanda spin durulmasına neden olabilir.

NMR pik frekansı eğer sistem bir sıvı kristal fazından izotropik sıvı fazına faz geçiş yaparsa kimyasal kayma meydana gelir. Kimyasal kaymaya ana katkı genellikle alçak elektronik durumların etkisinden gelir. Daha ağır atomlar, hafif atomlardan daha çok alçak durumlarda bulunma eğilimindedir. Örneğin, C^{13} için kimyasal kayma aralığı 200 ppm civarındayken H için kimyasal kayma aralığı normalde yalnızca 10 ppm civarındadır.

Kimyasal kayma δ , komşu grupların elektro-negativitesiyle çok ilişkilidir. O, Cl, F gibi elektronegatif atomlar elektron yoğunluğunu geri çekme eğilimindedir. Çok iyi tanımlanmış üç-boyutlu yapıya sahip rijid moleküllerde, kimyasal bağ olmasa bile, kimyasal kayma yüksek manyetik duygunluğa sahip komşu moleküllerden etkilenilir. NMR spektrumu normalde iki farklı moleküler durum ile uyumlu her bir çekirdek için iki tane pik verir. Bununla birlikte eğer molekülün bir durumdan başka bir duruma sık sık atlamasına sebep olan hızlı bir kimyasal değiş-tokuş etkileşmesi varsa, NMR spektrumu iki türün ortalama kimyasal kayması olacak şekilde, yalnızca bir pik içerir [3].



Şekil 1.23. Bir kimyasal değiş tokuştan dolayı kimyasal kaymanın ortalanması

1.12. NMR Sinyal ve Spektrumu

Presesyon hareketinde bulunan bir manyetik moment; etrafında dönen bir manyetik alan üretir. Eğer bir radyo frekans dedektörü bobin, örneğe yakın bir yere yerleştirilirse, dönen manyetik alan salınımlı bir elektrik akımını meydana getirir. Bu salınımlı elektrik akım özel elektronik devreler sayesinde yükselttilerek dedektöre verilir. Bu dedektör aygıtında ise örnekten gelen yüksek frekanslı sinyal referans frekans ile karşılaştırılır. Bu iki frekans farkı ile salınan düşük frekanslı sinyale dönüştürülür. Bu sinyale de NMR sinyali veya serbest indüksiyon bozunumu (FID) olarak adlandırılır.

NMR spektrometreleri bu zaman boyutundaki sinyalin Fourier dönüşümünü alarak frekans boyutundaki NMR spektrumuna çevirirler [2-3,11-12]. FID sinyalinin;

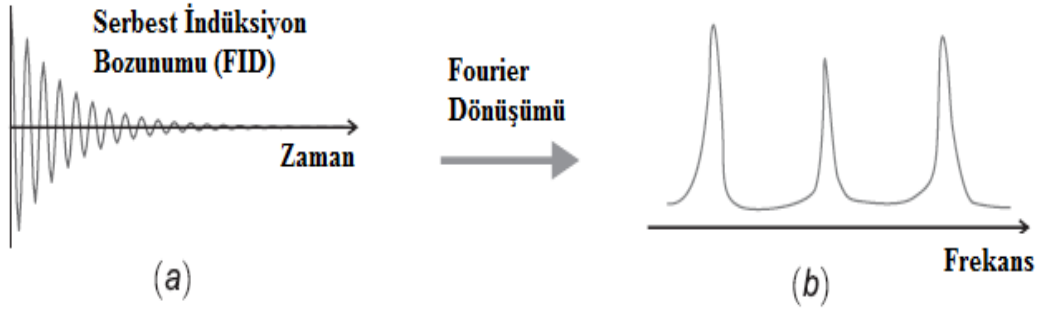
$$s(t) = \exp\{(i\Omega^0 - \lambda)t\} \quad (1.104)$$

şeklinde olduğunu farz edelim. Burada λ , T_2^{-1} eşit bir sabittir. Ω^0 ise; $\Omega^0 = \omega_0 - \omega_{ref}$ eşit olup her bir spin sistemi için rezonans (Larmor) frekansı, ω_{ref} ise spektrometrenin referans frekansıdır.

Gerçek bir sinyal, farklı s_i sinyal bileşenlerinin süperpozisyonudur. Bu farklı sinyal bileşenleri hem kimyasal kayma hem de çizgi genişliğinden kaynaklanabilir. Bu durumda toplam sinyal;

$$s(t) = \sum_{\ell} s_{\ell}(t) \quad (1.105)$$

olacaktır. Zaman bağımlı bu toplam $s(t)$ sinyaline Fourier transformu uygulanırsa aşağıdaki forma sahip olan frekans bağımlı $s(\Omega)$ spektrumunu elde ederiz.



Şekil 1.24. FID sinyali ve Fourier dönüşümü alınmış hali

1.13. NMR Sinyalinin Parametreleri

NMR sinyali rezonans frekansı ve durulma parametreleri ile karakterize edilir. NMR rezonans frekansı çekirdeğin jiromanyetik oranı γ ile belirlenir ve değişik çekirdeklerin jiromanyetik oranları Tablo 1.1'de verilmiştir.

- Spin-örgü durulma zamanı T_1 . Bu durulma zamanı mıknatıslanmanın, yani Boltzman dağılımı ile verilen iki seviye arasındaki popülasyon farkının, termal dengeye gelmesi için gerekli olan süredir.
- Dönen çerçevede spin-örgü durulma zamanı $T_{1\rho}$. Bu parametre çoklu puls serisi sırasında mıknatıslanmanın dengeye gelmesini karakterize eden bir durulma zamanıdır.
- Spin-spin durulma zamanı T_2 . Bu parametre enine manyetizasyonun denge durumundaki değerine ulaşması için geçen zamandır.
- T_2^* , rezonans çizgi genişliğini tanımlayan bir zaman olup manyetik alanın homojen olmadığı durumlarda T_2 'den farklıdır.

Tablo 1.1. Bazı çekirdeklerin temel durumdaki NMR parametreleri

İzotop	Temel Durum Spini	Doğal Bolluk, %	Giromanyetik Oran, $\gamma/\text{rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$	9.7T'da NMR Frekansları $(\omega_0/2\pi)$, MHz
^1H	1/2	~ 100	267.522×10^6	-400.000
^2H	1	0.015	41.066×10^6	-61.437
^{13}C	1/2	1.1	67.283×10^6	-100.602
^{14}N	1	99.63	19.338×10^6	-28.914
^{15}N	1/2	0.37	27.126×10^6	-40.559

1.14. Çizgi Genişlemesi

Bloch denklemlerini kullanarak bulunan soğurma spektrumlarının çizgi genişliği birden fazla değişkene bağlı olarak değişmektedir. Çizgi genişliğini değiştiren etkenler genelde iki grupta toplanabilir. Birinci grupta spin sisteminin fiziksel ve kimyasal durumlarına kalıtsal olarak bağlı etkenler sayılabilir. İkinci grupta ise manyetik rezonansa kullanılan araçlara bağlı olarak ortaya çıkan bozulma etkileri alınabilir. Örneğin NMR ve EPR spektrometresinde çözümlenememiş aşırı-ince yapı yarılmaları, elde edilen soğurma spektrumunda göz ardı edilemeyecek bozulma ve genişleme oluşturur. Ayrıca spin sisteminin fazla enerji ile doyma durumuna ulaşması yine soğurma spektrumlarının genişlemesine yol açar [2].

1.15. NMR Spektrometresinin Sinyal Gürültü Oranı (SNR) ve Duyarlılığı

Bir NMR spektrometresinde bir spektrumun gürültüden fark edilmesinin bir ölçüsü olan sinyal gücü P_s 'nin gürültünün sinyal gücü P_g 'ye oranı,

$$\frac{P_s}{P_g} = \left(\frac{\pi \eta^2 \chi_0^2 V_e}{64 k T \gamma^2} \right) \left(\frac{Q \omega_0^3}{B F} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (1.106)$$

η örnek doldurma oranı, k Boltzmann sabiti, T sıcaklık, Q rezonans oyuğunun kalite faktörü, B algılama sisteminin frekans band genişliği, ω_0 RF alanın frekansıdır. Manyetik rezonansa güç yerine sinyal voltajının güç voltajına olan

oranını kullanmak daha elverişlidir. (1.106) bağıntısının karekökü voltaj oranını verecektir [2]. V_s sinyal voltajı, V_g gürültü voltajı olmak üzere;

$$\frac{V_s}{V_g} = \left(\frac{\pi \eta^2 \chi_0^2 V_e}{64 k T \gamma^2} \right)^{1/2} \left(\frac{Q \omega_0^3}{BF} \right)^{1/2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \quad (1.107)$$

İlk kez Bloembergen, Purcell ve Pound tarafından (1.107)'deki bağıntı türetilmiştir.

χ_0 statik duygunluk yerine, $\chi_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2}{3 k T} I(I+1)$ eşitliği kullanılarak (1.107)'de ki eşitlik tekrar düzenlenirse sinyal/gürültü voltaj oranı;

$$\frac{V_s}{V_g} = \left(\frac{\eta N \gamma I(I+1) \hbar^2 V_e^{1/2}}{24 (k T)^{3/2}} \right) \left(\frac{\pi Q \omega_0^3}{BF} \right)^{1/2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \quad (1.108)$$

elde edilir. Bir spektrometrenin duyarlılığı;

- ✓ Kullanılan manyetik alanın ve dolayısıyla frekansının büyüklüğüne,
- ✓ İncelenecek örneğin N , γ ve spin gibi manyetik duygunluğu belirleyen parametrelerine,
- ✓ Spektrometrenin algılama düzeneğinin elektronik özelliğine,
- ✓ Durulma zamanlarına

bağlıdır [2]. (1.108) bağıntısından faydalanarak eşitlikteki her bir ifade ayrı ayrı ele alınarak incelenecektir.

- $\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$ frekansı: (1.108)'deki bağıntıya göre spektrometrenin duyarlılığı RF alanın frekansına ve genliğine bağlıdır. Duyarlılık $= \nu_0^{3/2}$ biçiminde bağlıdır. Yani RF enerjisinin frekansı arttıkça duyarlılık artacaktır.
- Jiromanyetik oran (γ): Jiromanyetik oranı büyük olan örneklerde duyarlılık, jiromanyetik oranı küçük olanlara göre daha büyüktür.
- Örnek içindeki spin sayısı: Örnek içinde rezonansa duyarlı spinlerin etkin sayısı η örnek doldurma çarpanına, V_e etkin hacme, birim hacimdeki spin sayısı

N'ye bağlıdır. O halde duyarlılık; $Duyarlılık = \eta N V_e^{1/2}$ olur. Yani duyarlılık örnek içindeki spin sayısı ile yaklaşık doğru orantılıdır.

➤ Durulma Zamanları ve Algılama Sistemi: (1.108) bağıntısından görüldüğü gibi duyarlılık durulma zamanlarının kare köküne bağlıdır. O halde duyarlılığının büyük olması için T_2 'nin büyük ya da yarı çizgi genişliğinin çok küçük olması gerekir. Buna göre eğer duyarlılığı arttırmada sadece T_2 'nin etkisi göze alınıyorsa sıvı örneklerle çalışmak daha uygun olacaktır. Ayrıca duyarlılık T_1 spin-örgü durulma zamanı ile ters orantılıdır. Genel olarak incelenen örneklerde T_1 spin-örgü durulma zamanını kısaltmak için örnek içine bazı katkı paramanyetik iyonlar katılabilir [2]. En iyi SNR'yi elde etmek için puls serileri arasında zaman periyodu 3-5 T_1 süre aralığında olması gerekmektedir. Spektrometrenin duyarlılığı algılama sisteminin özelliklerine de bağlı olarak, $Duyarlılık = (Q/BF)^{1/2}$ dir. Yani duyarlılık örneğin içine yerleştirilen alıcı bobinin Q faktörünün kare kökü ile orantılıdır. Buna karşın algılama sisteminin frekans band genişliğinin (BF) kökü ile ters orantılıdır. Çünkü gürültü ortalama gücü ($P_{gürültü}$) bu band genişliği ile doğru orantılıdır. O halde büyük bir duyarlılık elde etmek için Q faktörü büyük buna karşın algılama düzeneğinde kullanılan yükselteç gibi elemanların band genişliği oldukça küçük olmalıdır. Diğer yandan yüksek Q faktörü uyarıcı pulsun iletiminden sonra dedektörün algılamaya uygun hale gelmesi için gereken süreyi yani dedektörün ölü zamanını arttırır. Çünkü iletimden sonra dedektör devresinde depolanan enerjinin salınımlar şeklinde sönümlenmesi gerekir. Sönüm işlemini karakterize eden özel algılayıcı sönüm süresi, τ olarak adlandırılır. Sönüm süresi rezonans devresinde depolanan enerjinin e üssü kadar azalması için gerekli süre olarak tanımlanır ve dedektörün Q faktörü ile doğru orantılıdır. Sinyal tespitinde Q'nun artırılması, sönümleme süresinin daha uzun olması sonucunu doğurur. Dedektör devresinin kalite faktörü 30 aralığında olabilir. Tez çalışmasında elde edilen algılayıcı sönüm süresi (ölü zamanı) hesaplandı ve bu eşitlik;

$$\tau = 2Q / \omega_0 \quad (1.109)$$

ile verilir. Ayrıca

$$P_s = P_0 e^{-t/\tau} \quad (1.110)$$

dir ve sinyalin seviyesi 1 mV'dir.

$$\frac{P_s}{P_g} = \frac{V^2 / R_0}{10 \text{ W}} = \frac{10^{-3} \text{ V} / 50 \Omega}{10 \text{ W}} = 2 \times 10^{-9} \quad (1.111)$$

P_s sinyalin gücü ve P_g ise gürültünün sinyal gücüdür. Sönüm süresi ise;

$$t / \tau = \log\left(\frac{1}{2 \times 10^{-9}}\right)$$

$$t = \tau \log(5 \times 10^8) \quad (1.112)$$

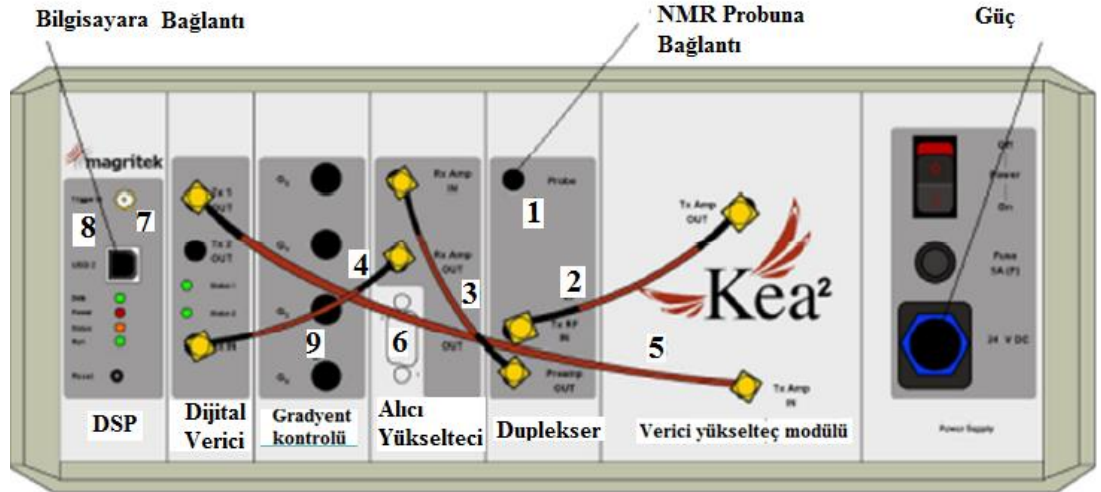
ile verilir.

➤ Sıcaklık: Duyarlılık = $1/kT_s$ dir. Yani duyarlılık spin sisteminin sıcaklığı ile ters orantılıdır. İyi bir duyarlılık elde etmek için düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Fakat düşük sıcaklıklarda çalışmak düşük sıcaklık düzenekleri, sıcaklık kontrol sistemi, sıvı azot veya sıvı helyum gibi ek düzeneklere ihtiyaç olacaktır [2].

2. TD-NMR'DA KULLANILAN DENEYSEL DÜZENEK VE PULS ZİNCİRLERİ

2.1. TD-NMR Spektrometresi

Kea dijital spektrometresi, NMR ve MRI (Manyetik rezonans görüntüleme) çalışmaları için kullanılmaktadır. Frekans aralığı spektrometrenin 0-1, 1-100, 1-400 MHz olmak üzere üç çeşidi mevcuttur ve 24 V DC girişe sahiptir. Tez çalışması için 1-100 MHz aralığında çalışan Kea NMR spektrometresi kullanıldı.

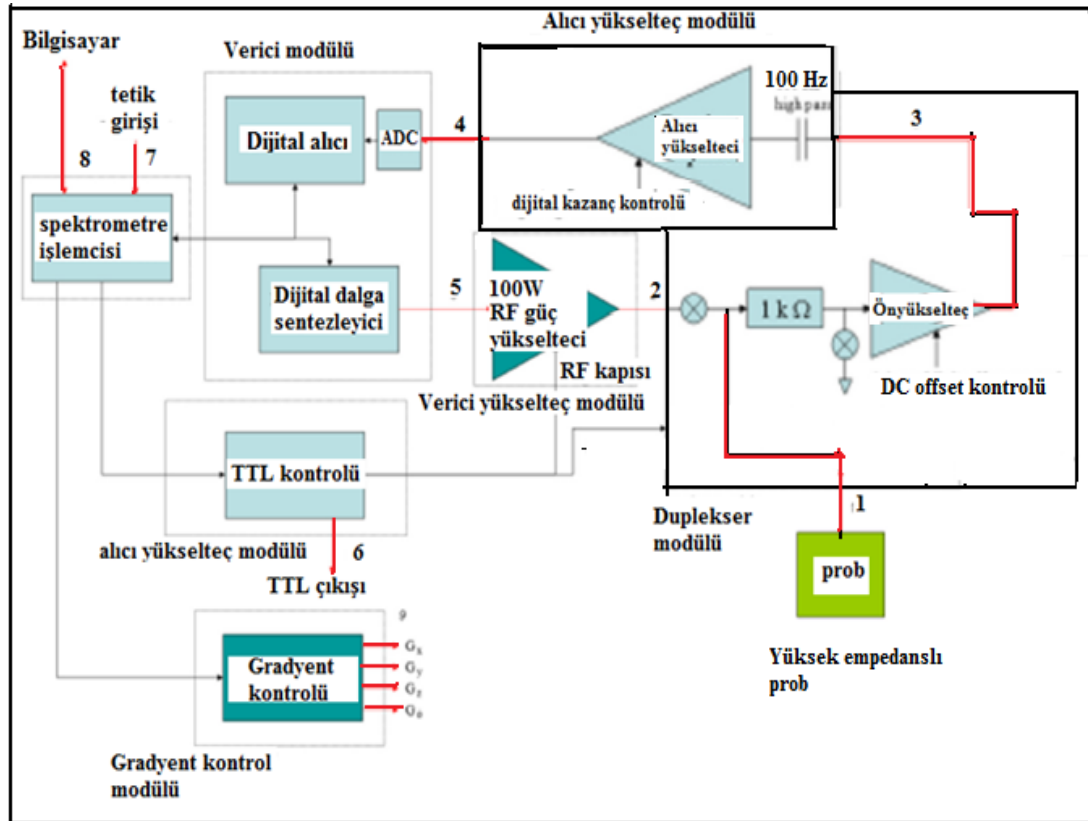


Şekil 2.1. Kea spektrometresinin fotoğrafı

Kea NMR spektrometresinin blok diyagramı Şekil 2.2'de verilmiştir. Blok diyagramdan görüldüğü üzere Kea spektrometresi yüksek empedanslı prob ile çalışmak üzere dizayn edilmiştir. Paralel LC devresi rezonans halinde yüksek empedans vermektedir. Bu durumda RF güç miktarı oldukça düşüktür (yaklaşık <1 W) ve bu sebeple karmaşık yapıda bir dupleksere ihtiyaç yoktur. Sadece bir direnç ve çarpraz diodlar yeterlidir. Kea spektrometresi bilgisayara USB hattı aracılığı ile bağlanır. Kea spektrometresi ile bilgisayar arasındaki arayüz Prospa paket programıdır.

Prospa programı dijital sinyal üreticisi (DSP) ile bağlantılıdır. DSP sistemin çekirdeği denilebilir ve spektrometredeki diğer birimlerin kontrolünü yapar. Kea sistemini oluşturan herbir birimin genel açıklaması aşağıda verilmiştir.

- DSP: Dijital sinyal üreticisidir. Dalganın genliği, fazı ve süresi DSP tarafından kontrol edilir.
- Dijital verici birimi: Bu birim dijital sentezleyici çiplerden oluşur ve 1 mW çıkış gücüne sahip 0'dan 400 MHz'e kadar sinüzoidal dalgalar üretir.
- TTL çıkışı: 8 tane TTL çıkışı DSP birimi tarafından kontrol edilir.
- Alıcı yükselteci: Düşük RF yükseltecinden oluşur. Bu NMR sinyalini μV 'dan yüzlerce mV seviyesine kadar yükseltir.
- Analog-dijital çevirici (ADC) ve dijital alıcı (0-400 MHz): Gelen sinyali sayısallaştırır (dijitize eder). DSP kontrolü altında, çeşitli aralıklarda filtre ve band genişliği (200 Hz'den 2 MHz'e kadar) oluşmasını sağlar.

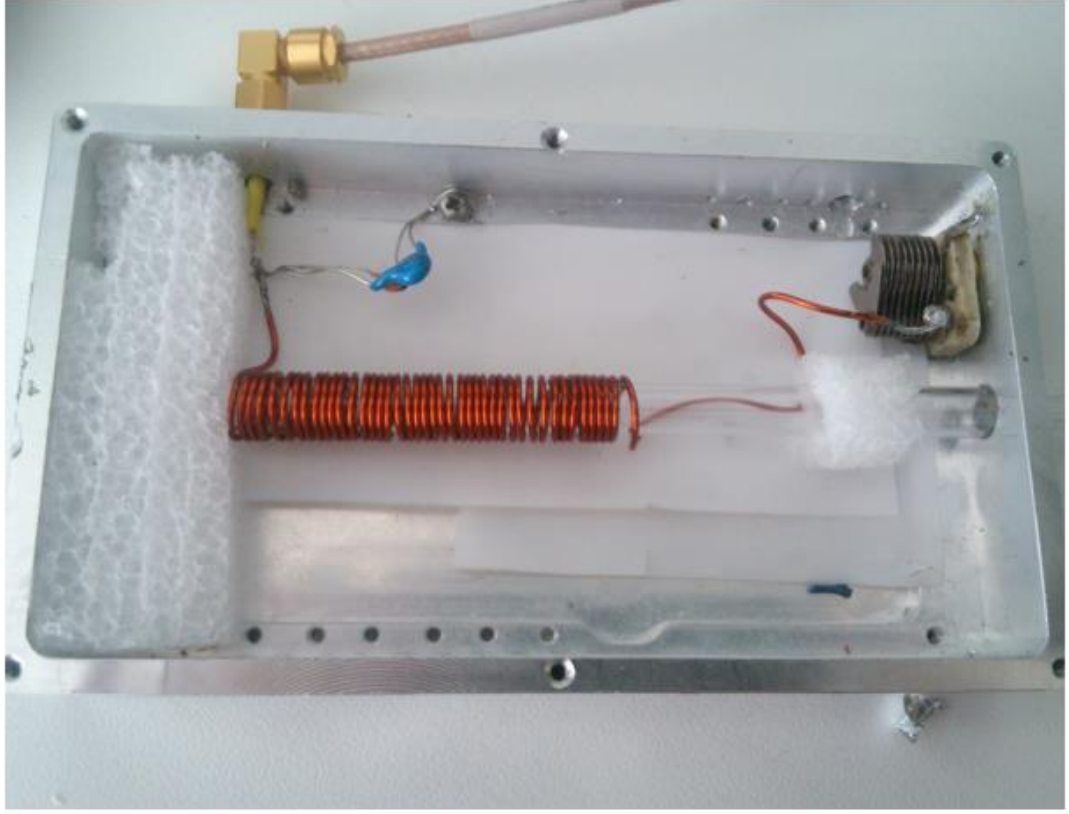


Şekil 2.2. Düşük frekanslı Kea spektrometresinin blok diyagramı

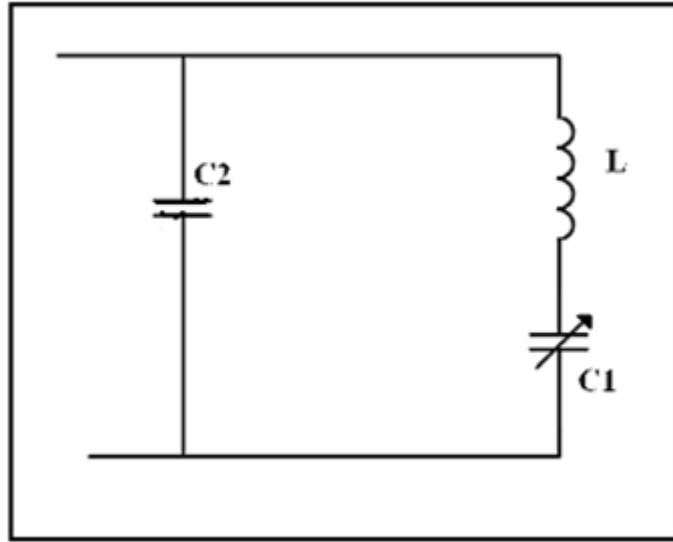
- Duplekser / Önyükselteç: Güç yükseltecinden gelen RF darbesini prob devresine iletir ve ışınlama pulsu sonrası ölçüm yapılan örnekten algılanan cevabı da alıcıya ileterek alıcı ve verici arasında bir anahtarlama işlevi görür. Bu sayede alıcıya yüksek güçteki RF darbesinin gelmesi önlenerek bu devre korunmuş olur. Standart 50 ohm duplekserler Magritek tarafından sağlanmıştır. Eğer daha geniş frekans aralığında çalışmak isteniliyorsa bir duplekserden daha fazla kullanılmasına ihtiyaç vardır. Düşük frekanslı duplekser bandı 0 ile 1 MHz aralığındadır.
- Yüksek Güçlü RF yükselteci: Prob ile duplekser için uygun genlikte pulsları sağlar. Yüksek frekanslı Kea spektrometresi (50-400 MHz) ise düşük frekanslı Kea spektrometresinden farklı olarak anti-aliasing filtre ve harici bir yükselteç kullanılır. Anti-aliasing filtre 50 MHz band geçiren bir filtredir (50-100, 100-150, ... 350-400 MHz).

2.2. Algılama Probu

TD-NMR ölçümleri yapmak için prob (algılayıcı) ünitesi gerekmektedir. Tezde NMR üzerine yapılan araştırmalar için prob hazır olarak temin edilmedi. Probun yapımında yüksek Q (kalite) faktörüne sahip 2 adet kapasitör kullanıldı. Bu kapasitörlerin Q faktörünün ölçümü için Techmag Apollo konsolu, sinyal üretici, sinyal analizörü ve osiloskoptan oluşan düzenek kuruldu. Apollo NMR cihazının kontrolü ve veri işleme NTNMR program vasıtasıyla yapıldı. Prob mıknatıs sisteminin tam ortasına gelecek şekilde yerleştirildi. Prob içerisine koyulan sıvı örneklerin miktarı, mıknatıs sisteminin orta noktasına gelecek şekilde hazırlandı. Şekil 2.3'te TD-NMR deneyleri için hazırlanan probun fotoğrafı ve Şekil 2.4'te de hazırladığımız probun devresinin çizimi verildi.



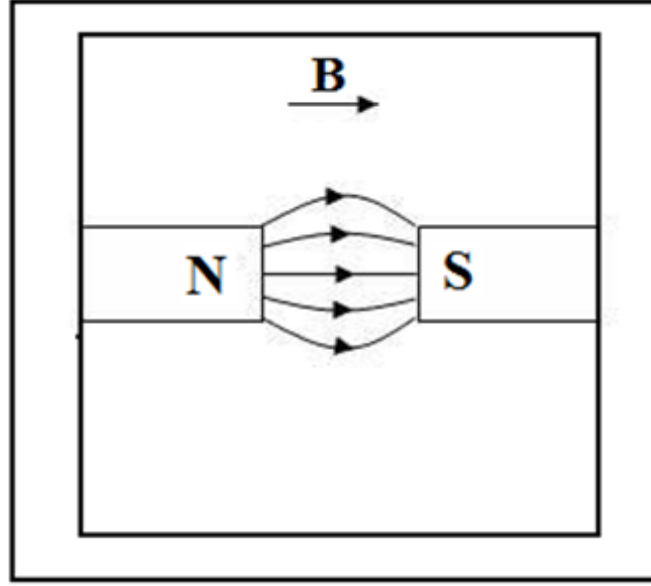
Şekil 2.3. TD-NMR deneyleri için hazırlanan probun fotoğrafı



Şekil 2.4. TD-NMR deneyleri için hazırlanan probun devresinin çizimi

2.3. Mıknatıs Sistemi

NMR deneylerini yapmak amacıyla mıknatıs sistemi tasarlanmalı bu mıknatıs sistemi tarafından elde edilen manyetik alanın da homojen olması gerekir. Şekil 2.5’de kullanılan mıknatıs sisteminin çizimi verildi. Sabit mıknatıslar kullanıldı. Kullanılan sabit mıknatıslar, oda ısısında ferromanyetik özellik gösteren demir içermektedir.



Şekil 2.5. Kullanılan mıknatıs sisteminin çizimi

Deneyleerde kullanılan mıknatıs sistemi, Spin-Core şirketinden temin edildi ve Şekil 2.6’da kullanılan mıknatıs sistemi gösterildi. Mıknatısların oluşturduğu manyetik alan 0.550 T büyüklüğündedir. Yapılan deneylerde yüksek homojenlikte manyetik alanın elde edilebilmesi için probun iki mıknatısın tam orta nokta noktasında yerleşmiş olması çok önemlidir. Çünkü manyetik alan mıknatıslar ile örnek arasındaki mesafeye ve aynı zamanda mıknatısların manyetizasyonuna da bağlıdır. Probun mıknatıs sisteminin ortasında sabitlenmemesi manyetik alanın homojenliğini bozar. Buna bağlı olarak yapılan deneylerde gürültü miktarı arttığı ve rezonans eğrisinin genişleyerek şeklinin bozulması gözlemlendi.



Şekil 2.6. Tez çalışmasında kullanılan sabit mıknatıs sisteminin fotoğrafı

2.4. Puls Zincirleri

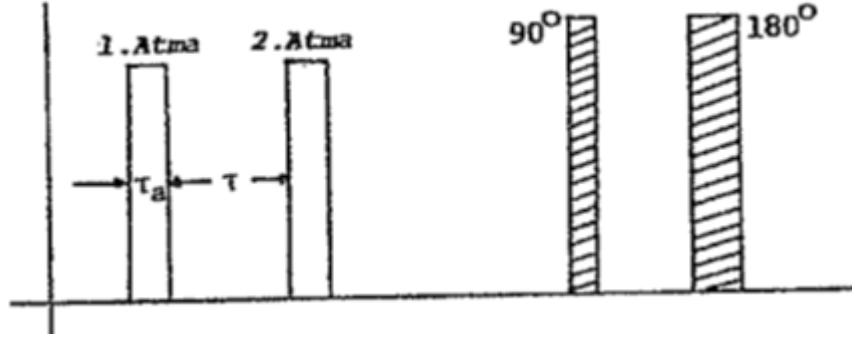
2.4.1. Serbest indüksiyon bozunumu (FID)

Manyetik sistem üzerine kısa süreli RF pulslar uygulayarak pulsun kesilmesinden sonra mıknatıslanma vektörünün zamana bağlı davranışını incelemeye yarayan spektrometre çeşidine puls NMR spektroskopisi denir. 90 dereceli puls genel olarak,

$$\tau_a = 2\pi/\gamma H_1 \quad (2.1)$$

bağıntısı ile RF puls genliğine (H_1) bağlı olarak pulsun uygulama süresi ile iki puls arasında geçen τ_a ile tanımlanır. 90° puls ile 180° puls arasındaki fark Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, τ zamanı ile ifade edilir. puls genişliği, 180° puls uzunluğu veya genliği 90° pulsunun iki katı olacaktır. Pulsu NMR spektrometresinde uygulanan pulslarda aranan ilk özellik, $\tau_a \ll T_1 T_2$ olmasıdır. Böyle bir varsayım ile manyetik sistemi mıknatıslanma dinamiğinin (hareketinin) serbest olması sağlanır. Yani RF pulsun manyetik sisteme uygulandığı sürece durulma süreçlerinin etkisi göz ardı edilir. Örneğin 90° atmasının kesilmesinden sonra XY düzlemindeki mıknatıslanma

T_2 'ye bağılı bir üstel bozunma gösterir. Bu bozunma döner koordinat sisteminde aşağıda verilen bağıntıda görüldüğü üzere M_e 'nin üstel bozunması ile ölçülür.

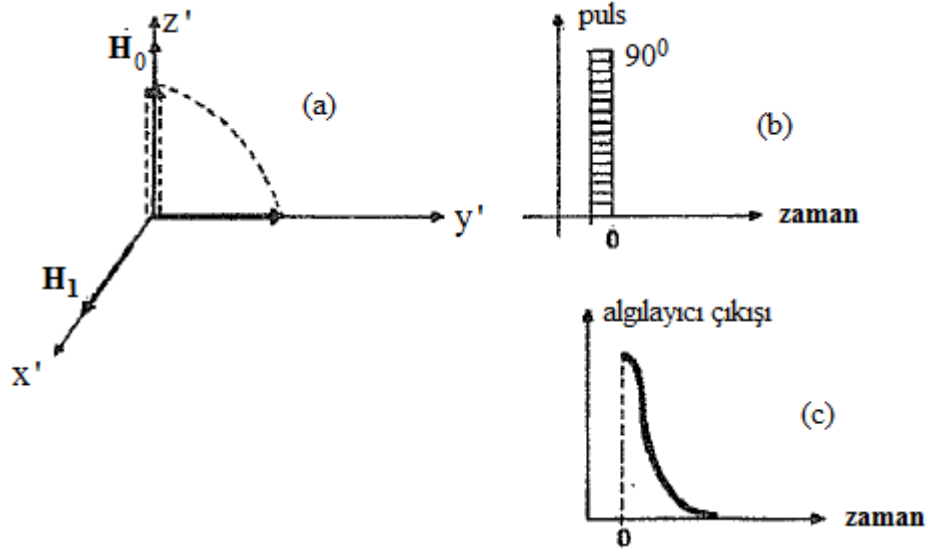


Şekil 2.7. Bir pulsun belirtgin özellikleri

$$M_e = M_e(0) e^{-t/T_2} \quad (2.2)$$

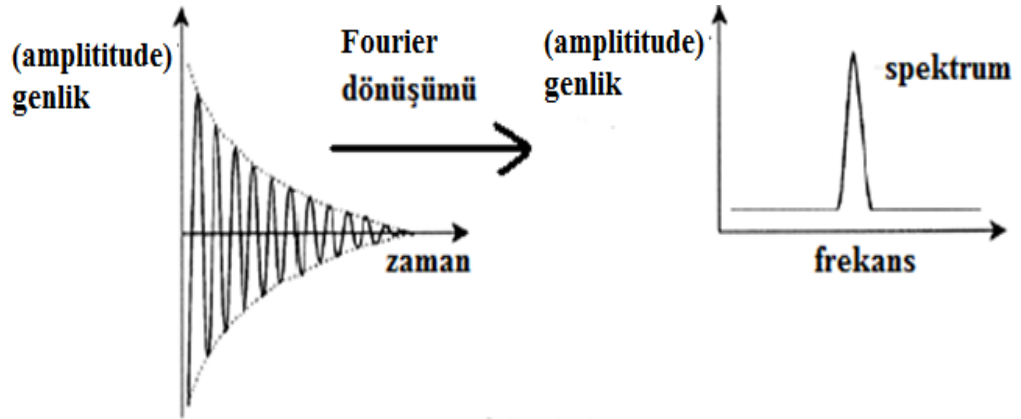
Aynı bozunma laboratuvar sisteminde M_x ya da M_y bileşenlerin bozunması ile ölçülür. XY düzleminde döner mıknatıslanma ω_0 frekansında bir sinyal üretir. Döner koordinat sisteminde enine mıknatıslanma sabit olacaktır. Bu mıknatıslanmanın zamanla sıfıra inmesi RF alıcı bobininde meydana gelen voltajın sıfıra inmesi demektir. Bu olay sinyal olarak kaydedilmektedir. Gözlenen bu sinyale FID sinyali denir. FID sinyali, alıcı bobininde oluşan mıknatıslanmanın RF alanı kapalı iken ve bu alanın etkisi olmaksızın serbest bir şekilde azalmasını gösteren sinyaldir.

FID sinyali saf üstel olarak azalan bir fonksiyondur (Şekil 2.8c). $t=0$ anında spin sistemine 90° pulsu uygulanır mıknatıslanma vektörü tümü ile y' doğrultusuna gelince 90° pulsu kesilir (Şekil 2.8a). Puls kesildikten sonra M_y 'nin serbest olarak (yani RF ışınım etkisi olmadan) bozulması bir FID sinyali olarak gözlenir. FID sinyalinin üstel olarak bozunmasından T_2 durulma zamanı bulunabilir [2]. Şekil 2.8c'de gözlenen FID sinyali RF alanını frekansı Larmor frekansına eşit olan durum için gösterilmiştir. Şekil 2.8'de ise gösterilen FID sinyali y' doğrultusunda oluşan mıknatıslanmanın zamana göre değişimini döner koordinat sisteminde göstermektedir.



Şekil 2.8. Bir serbest indüksiyon bozunması

Mıknatıslanma vektörü laboratuvar koordinat sisteminde ise larmor frekansı ile z eksenini etrafında dönerken bir taraftan da enine bileşeni zamanla kaybedecektir. O zaman M_y mıknatıslanma vektörünün hareketi sabit koordinatlarda y eksenini etrafında izlendiği zaman sönümlü ve sinüzoidal bir hareket olacaktır [17]. Aynı davranış x eksenini yönünde de faz farkı ile kosinüs olarak izlenir. FID sinyalinin sabit koordinatlarda gözlenen hareketi Şekil 2.9'da verildi.



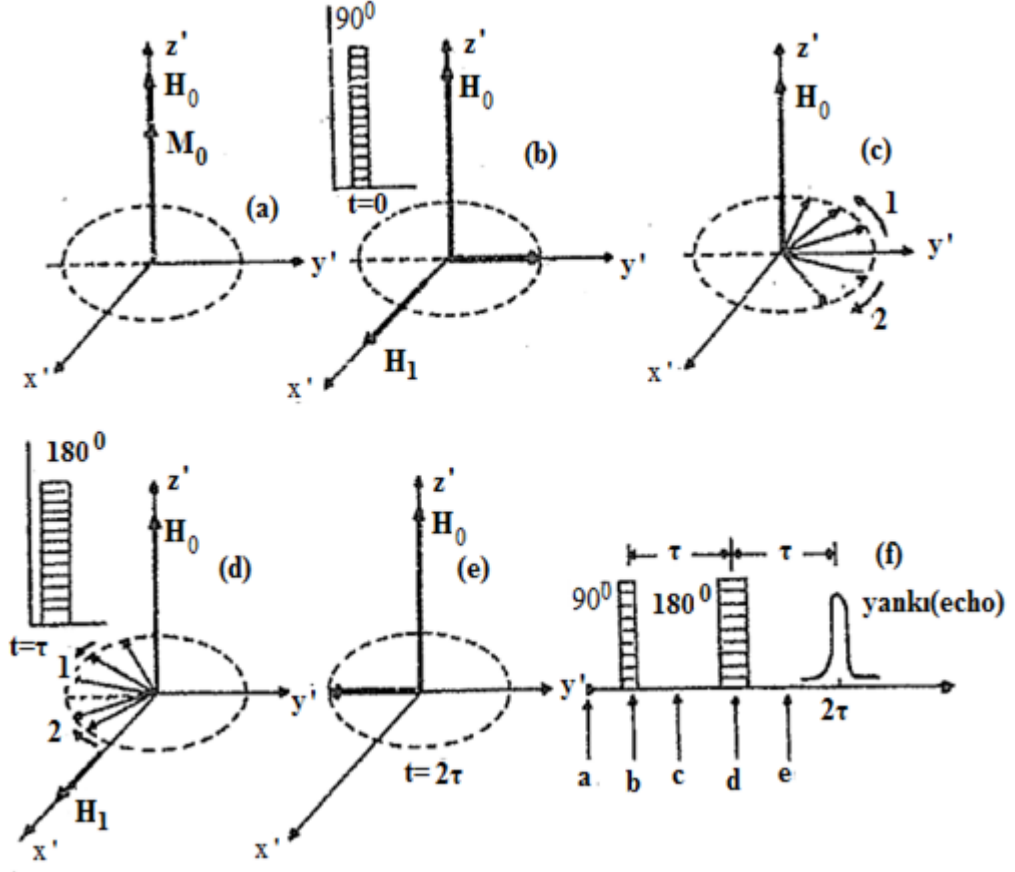
Şekil 2.9. Bir FID sinyalinin sabit koordinat sisteminde zaman ile sönümü ve Fourier dönüşümü alınmış hali

2.4.2. Spin-yankı yöntemi

Puls NMR spektroskopisinde birden fazla pulsun belirli zaman aralıkları ile ardarda uygulanması sonucu ortaya çıkan sinyal inceleme yöntemi manyetik rezonansa spin-yankı (spin-echo) tekniği olarak bilinir. İlk kez 1950’de Hahn tarafından ileri sürülen bu yöntem özellikle T_2^* ile T_2 ’yi birbirinden ayırt etmesi nedeni ile durulma zamanlarının ölçülmesinde oldukça önemli bir yer tutar. Bir spin yankının nasıl oluştuğu Şekil 2.10’da gösterilmiştir. Başlangıçta mıknatıslanma vektörü z' doğrultusunda bir M_0 değerinde olsun (Şekil 2.10a). $t=0$ 'da örnek üzerine ω_0 frekansında bir 90 derece puls uygulandığı zaman mıknatıslanma vektörü y' doğrultusunda olur (Şekil 2.10b). 90 derece pulstundan hemen sonra dış veya iç manyetik alandaki homojensizlik nedeni ile, y' doğrultusundaki toplam mıknatıslanmayı oluşturan dipol momentlerinin bir kesimi döner koordinat sisteminden daha hızlı ve bir kesimi de daha yavaş olacak şekilde serbest dönü hareketine başlarlar. Böylece, spinlerin herbirinin dipol momentleri $X'Y'$ düzlemi içinde yelpaze gibi açılırlar (Şekil 2.10c). Başka bir deyişle XYZ laboratuvar sistemine göre dönü frekansı ω_0 'dan küçük olan dipol moment vektörleri y' ekseninin gerisinde ve frekansları ω_0 'dan büyük dipol moment vektörleri de y' ekseninin önünde olacaktır. XYZ laboratuvar sistemine göre ω_0 frekansı ile saat ibresinin tersi yönünde dönen $X'Y'Z'$ koordinat sisteminin y' ekseninden bakıldığında dönü frekansları ω_0 'dan küçük olan dipol momentlerinin saat ibresi yönünde ve dönü frekansları ω_0 'dan büyük dipol momentlerinde saat ibresinin tersi yönünde döndükleri görülür. Bu defa dipol momentleri üzerine x' eksenini yönünde 180 derece pulsu uygulanır ve dipol momentlerinin x' eksenini etrafında 180 derece dönmeleri sağlanır (Şekil 2.10d).

$X'Y'Z'$ koordinat sistemine göre 180 derece pulstundan hemen sonra hızlı dipol moment vektörleri yine saat ibresinin ters yönünde daha yavaşlarına ulaşarak ve yavaş olanlarda saat ibresi yönünde daha hızlılara doğru dönerek $t = 2\tau$ anında yeniden $-y'$ doğrultusunda toplam bir M' mıknatıslanma vektörü oluşturacak şekilde toplanırlar (Şekil 2.10e). Böylece $t = 2\tau$ anında bir FID sinyali gözlenir (Şekil

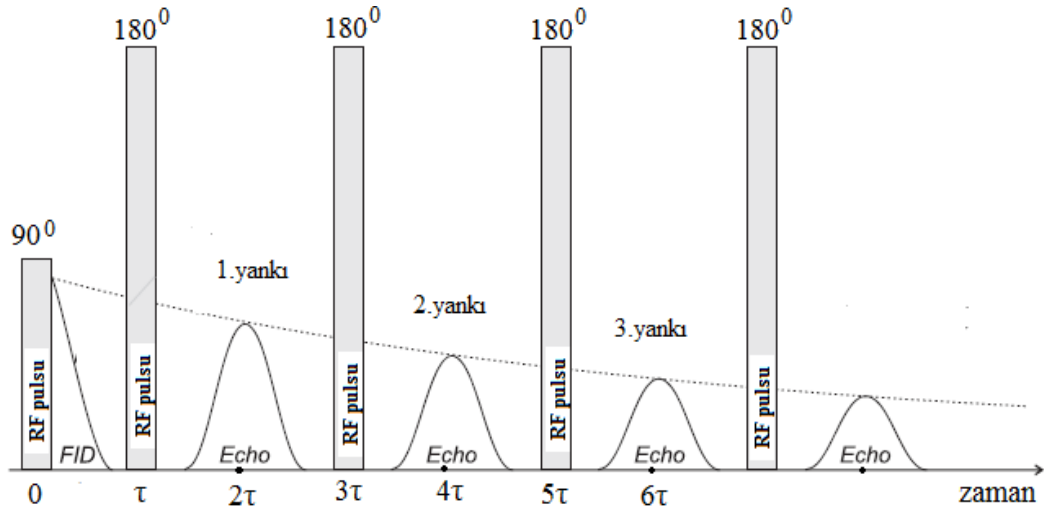
2.10f). Bu FID sinyali, 90 derece pulsundan hemen sonra yani $t = \tau'$ da elde edilen ve Şekil 2.8b'de görülen birinci FID sinyaline göre negatiftir.



Şekil 2.10. Hahn Spin yankı sinyalinin oluşum evreleri

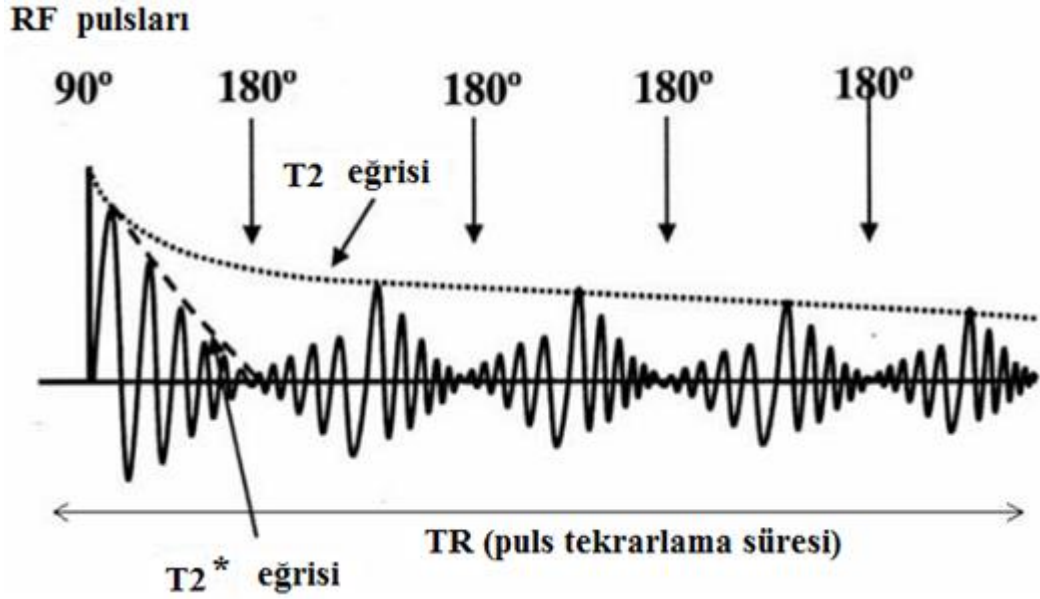
Bunun nedeni 180 derece pulsundan sonra dipol moment vektörlerinin aynı duruma $-y'$ doğrultusunda gelmiş olmalarıdır. Yani, Hahn tarafından spin-yankı adı verilen bu sinyal ile 90 derece pulsundan hemen sonra elde edilen FID sinyali arasındaki 180 dereceli faz farkı bulunmaktadır. Eğer bu gözlem süresince enine durulma süreci gözardı edilirse spin-yankının genliği, FID sinyalinin genliğine eşit olacaktır. Durulma süreçleri dikkate aldığımızda spin-yankı FID sinyalinden biraz daha zayıf olacaktır. Spin yankı sinyalinden hemen sonra dipol momentleri yeniden $X'Y'$ düzlemi içinde serbest dönü hareketlerini sürdürmeye devam edeceklerdir ve yelpaze gibi açılacaklardır. Bu nedenle $t = 3\tau$, yani birinci 180° pulsundan 2τ zaman sonra, dipol momentleri üzerine ikinci bir 180° pulsı uygulanırsa bu kez dipol momentleri $+y'$ yönünde toplanacaklar ve $t = 4\tau$ anında ikinci spin yankı elde edilir. Benzer şekilde sistem üzerine 5τ , 7τ , 9τ gibi zamanlarda 180° pulsı uygulanırsa 6τ , 8τ ,

10 τ gibi zamanlarda üçüncü dördüncü ve beşinci spin yankı zamanı elde edilir (Şekil 2.11). Bu şekilde elde edilen spin yankı sinyallerinin üstel bozunması, T_2 durulma zamanına bağlıdır. Eğer başka bir yöntemle T_1 durulma zamanı saptanmışsa Şekil 2.11’de ki spin yankı sinyalinin bozunma eğrisinden T_2 bulunur. Ayrıca incelenen spin sisteminde T_1 durulma zamanı T_2 ’ye göre çok uzun ise, bozunma eğrisi yalnızca T_2 ’ye bağlı olacaktır [2].



Şekil 2.11. Carr-Purcell-Meiboom-Gill spin yankı deneyinde kullanılan 90° , τ , 180° -puls sırası ve oluşan yankı sinyalleri

Hahn spin-yankı yönteminin Şekil 2.11’de ki gibi uygulanması Carr-Purcell ve Meiboom-Gill tarafından yapılmıştır. Bu yöntemde puls sırası, 90° puls, τ , 180° puls, 2τ , 180° puls, 2τ , 180° puls, 2τ şeklindedir. Burada 90° , τ , 180° , 2τ Hahn spin yankı yöntemi ile aynıdır. 90° pulstundan 3τ zaman sonra uygulanan ilk 180° pulsu 4τ anında tüm dipol momentlerini yeniden $+y'$ yönünde aynı duruma getirir ve 5τ , 7τ gibi ardışık zamanlarda uygulanan 180° pulsu 6τ , 8τ gibi zamanlarda pozitif veya negatif sırasında yankılar oluşturur. Meiboom-Gill yönteminde uygulanan puls sırası 90° , τ , 180° , 2τ , 180° , 2τ , 180° , 2τ ’daki sırası ile aynıdır. İkisi arasındaki tek fark, MG (Meiboom-Gill) yönteminde 180° pulslarının x' yönünde değil, $+y'$ yönünde uygulanmalarıdır. Yani 90° atması ile 180° atmalarının arasında döner koordinat sisteminde x' ve $+y'$ eksenleri arasındaki gibi $\pi/2$ faz (yönelim) farkı vardır.



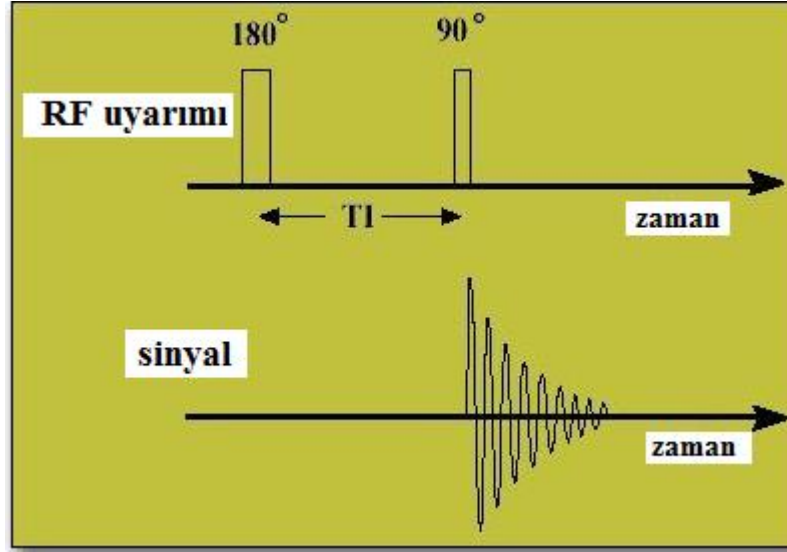
Şekil 2.12. CPMG için uygulanan puls dizisi

Meiboom-Gill tarafında modife edilmiş Carr-Purcell yöntemi Carr-Purcell-Meiboom-Gill (baş harflerinden CPMG) zinciri olarak adlandırılır. Bu zincirin standart Carr-Purcell yöntemine göre avantajı, puls uzunluğunun 180 derece olmasa bile elde edilen spin-yankı sönüm eğrisi değişmemektedir. Çünkü $+y'$ yönünde pulsların uygulanması bu hatayı sıfırlanmaktadır. T_2^* , rezonans çizgi genişliğini tanımlayan bir zaman olup manyetik alanın homojen olmadığı durumlarda T_2 'den farklıdır. Homojen manyetik alanın varlığında T_2 ile T_2^* ile aynı olacaktır. FID sinyalinin T_2^* zaman sabiti T_2 durulma zamanından daha kısadır. CPMG puls dizisinde ise T_2 zamanı elde edilmektedir. Yağ gibi örneklerin T_2 süresi oldukça kısadır bu yüzden az sayıda odaklama pulsu uygulanır. Buna karşılık su ise çok uzun T_2 durulma zamanına sahiptir, bu yüzden T_2 süresini ölçebilmek için çok sayıda puls uygulanır.

2.4.3. Tersten toparlama (IR)

Spin-örgü durulma zamanı T_1 'i ölçmek için kullanılan bir yöntem olan IR (Inversion Recovery) $180^\circ - t - 90^\circ$ puls adımlarının kullanılması ile M mıknatıslanma vektörünün davranışının incelenme esasına dayanır. Puls adımları Şekil 2.13'te ve bu

puls adımları kullanıldığında M 'nin davranışı ise Şekil 2.14 ve Şekil 2.15'de gösterilmektedir.

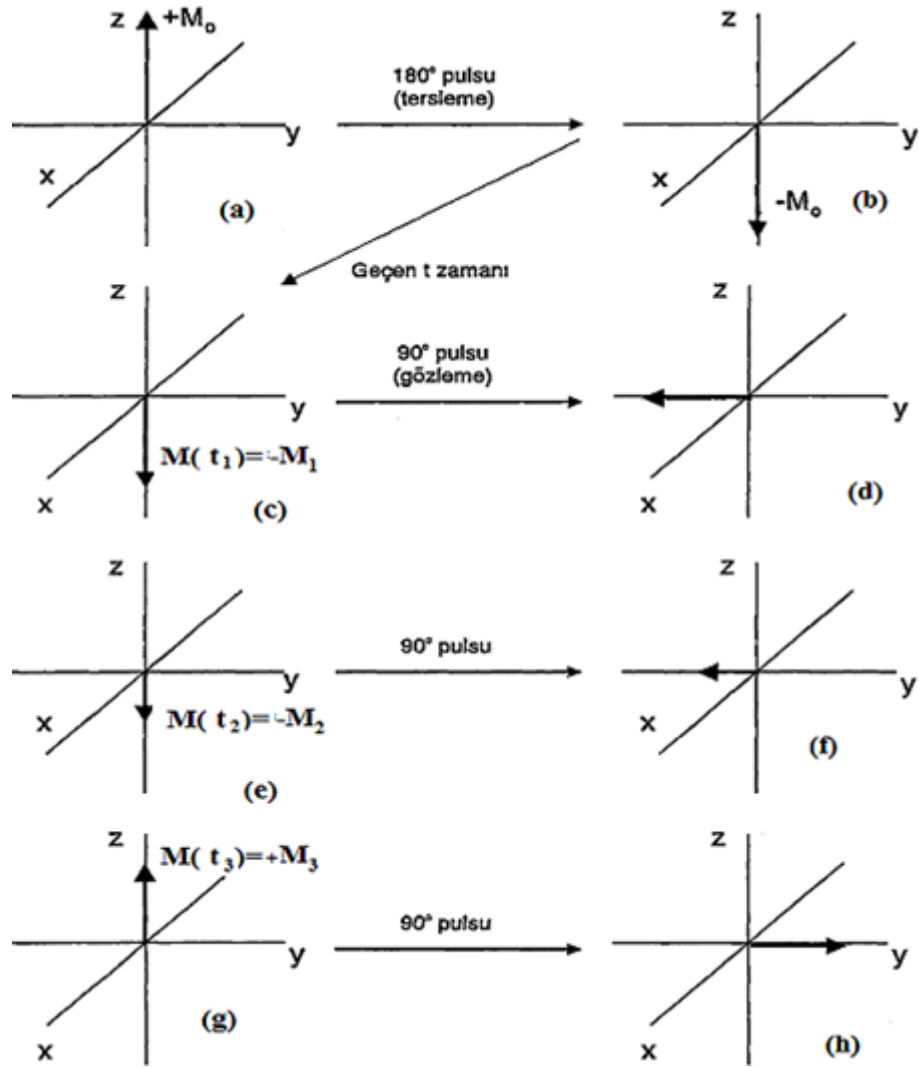


Şekil 2.13. IR puls dizisinin gösterimi

Termal denge durumunda H_0 sabit manyetik alan doğrultusu $+z$ yönündeki manyetizasyon vektörü Şekil 2.14a'da ki gibi, 180° puls ile $-z$ yönüne çevrilerek Şekil 2.14b durumuna dönüştürülür. RF alanı kaldırıldıktan sonra manyetizasyon vektörü H_0 alanı doğrultusuna dönmeye çalışır. Puls arası t_1 içinde $M(t_1)=-M_1$ haline dönüşür (Şekil 2.14c). Bu anda 90° uygulayarak manyetizasyon xy düzlemine döndürülür (Şekil 2.14d) ve FID (Free Induction Decay) sinyali gözlenir. Fourier dönüşümü uygulanarak bu sinyal bir spektrum pikine dönüştürülür. Sonraki t_2 , t_3 zaman dilimlerinde mıknatıslanma Şekil 2.14e, 2.14f, 2.14g'de ki gibi $-M_2$, $+M_3$ değerler olarak tekrar dengeye gelir. Böylece mıknatıslanma,

$$M_t = M_0 \{ 1 - 2 \exp(-t/T_1) \} \quad (2.3)$$

denkleminde göre değişir. Burada T_1 spin-örgü durulması olarak bilinir.

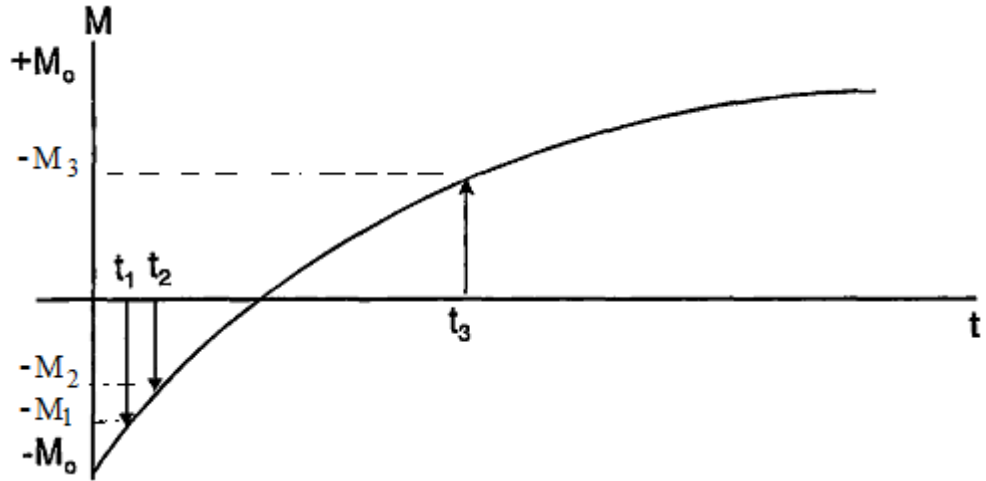


Şekil 2.14. IR yöntemine göre manyetizasyon vektörünün davranışı

Bu değişim denklemini 180° pulsu ile $-z$ yönüne çevrilmiş olan $-M_0$ manyetizasyon vektörünün tekrar denge durumuna gelmesi sürecinin uyduğu,

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.4)$$

diferansiyel denkleminin çözümü ile bulunur. 90° pulsu ve Fourier dönüşümü yapıldıktan sonra FID sinyali örneklendiğinde M_0 , M_t spektrumunun pik şiddeti olarak elde edilir [16].



Şekil 2.15. Mıknatıslanmanın zamana göre değişimi

2.4.4. Ters Laplace dönüşümü (ILT)

ILT (Ters Laplace Dönüşümü) tekniği tek bir durulma zamanına sahip exponansiyel fonksiyon yerine bu tip fonksiyonlar üzerinden Fourier dönüşümüne benzer bir dönüşüm yapmaktadır. Çok-boyutlu Ters Laplace dönüşümü (Inverse Laplace Transformation-ILT) algoritmasının geliştirilmesi son zamanlarda oldukça popülerdir. Bu metot ile gözenekli ortam araştırmalarında moleküler yer değiştirme deneyleri, difüzyon deneyleri ve çok-boyutlu durulma deneylerinde çok geniş bir uygulama alanı sağlamaktadır. Gözenekli ortamların NMR difüzyon ve durulma ölçümleri, karmaşık işlem görmüş yiyeceklerin, tuz kayaları gibi gözenekli kayalar ve doğal veya insan eliyle yapılmış diğer heterojen maddelerin yapısının çalışılmasında önemlidir. NMR durulma zamanlarının ve difüzyon sabitlerinin dağılımı moleküler türlerin parmak izi gibi kullanılır. Bu metotla klasik spin durulma ve difüzyon etkilerinden dolayı NMR sinyalindeki bozulmalar incelenir. Data analizi durulma zamanları veya difüzyon katsayılarında bir spektrum elde etmek için ters Laplace gerekmektedir. ILT'nin temel seti birbirine dik olmayan üssel ifadeleri içerir. Bu sebeple çeşitli düzenleme yaklaşımları (Tikhonov düzenlemesi) ILT'yi stabilize etmek için uygulanır. Ters dönüşüm, düzgün kernellere sahip durulma zamanı veya difüzyon katsayısı ölçümlerinde kötü konumlanmış (ill-posed) bir problemdir buna rağmen kısa sürede düşük sinyal gürültü oranını (SNR) ters çevirmesi ise büyük bir değişimdir [23]. NMR puls zincirleri devinim ve dedeksiyon zamanı olmak üzere en azından iki zaman periyodu içerir. RF pulsları, serbest presesyon, ve manyetik gradyent alanları her biri x_1 ve x_2 gibi değişkenlerle

tanımlanabilen spin sisteminin deviniminde periyodik artış sağlar. Bu tür bir ölçümde sonuç 2D (2 boyutlu) matrix M formatında yazılabilir;

$$M(x_1, x_2) = \iint k(x_1, x_2, R_1, R_2) f(R_1, R_2) dR_1 dR_2 \quad (2.5)$$

Burada R_1 ve R_2 örnekte karakterize edilmeye çalışılan NMR parametresidir. k fonksiyonu ise R_1 ve R_2 spesifik özellikli moleküllerin yanıtı olup integralin kernel fonksiyon olarak bilinir [24]. $f(R_1, R_2)$, R_1 ve R_2 özellikli moleküllerin olasılık yoğunluğudur. Enine durulmanın 1D ölçümlerinde 1D Kernel fonksiyonu expononsiyeldir ($x_1 = \tau$ ve $R_1 = T_2$).

$$k(\tau, T_2) = \exp(-\tau / T_2) \quad (2.6)$$

Bu çoklu-yankı CPMG zincirinde bozulan enine manyetizasyonu tanımlar. Burada τ her bir yankının geçen toplam zamanıdır ve T_2 spin durulma zamanıdır. 2D ters Laplace Denklem (2.9) daki 1D formunda yazılabilir. Fakat kernel matrisi çok büyük olacaktır. 2D Laplace NMR deneylerinin çoğu için deneysel tasarım 1D Kernel fonksiyonunu bozar ve bu durumda tüm Kernel fonksiyonları birbirinden bağımsız iki Kernel fonksiyonu şeklinde yazılabilir.

$$k(x_1, x_2, R_1, R_2) = k(x_1, R_1)k(x_2, R_2) \quad (2.7)$$

Örneğin; T_1 - T_2 deneyleri için kerneller $k_1 = [1 - 2 \exp(-\tau_1 / T_1)]$ ve $k_2 = [1 - 2 \exp(-\tau_2 / T_2)]$ olup bu durumda Denklem (2.9);

$$M = K_1 F K_2 + N \quad (2.8)$$

Buradaki M ve N, 2D matris formuna sahip data ve gürültüyü temsil etmektedir.

2.5. Yazılım

2.5.1. Prospa

Prospa, Craig Eccles [13] tarafından yapılmış Microsoft Windows yazılım uygulamasıdır. Kea TD-NMR spektrometresinin kontrolü ve ölçüm serileri Prospa programı ile gerçekleştirilmektedir. Deney verilerinin kaydedilmesi ve durulma zamanlarının ölçümleri bu program tarafından yapılmaktadır. Prospa DSP biriminden gelen deneysel verileri toplar.

Veriler bilgisayarda kaydedilebilir ve daha sonra Prospa dışında farklı analiz programları ile çalıştırılabilir. Deneysel veriler, diğer yazılımlarda kullanılması tercih edilirse veriler Comma Separated Value (CSV) formatında kaydedilir [13]. Prospa kurulumu bilgisayara gerçekleştirildikten sonra deneylerde program içinde yer alan Kea-NMR sekmesi altındaki 8 farklı makro kullanıldı.

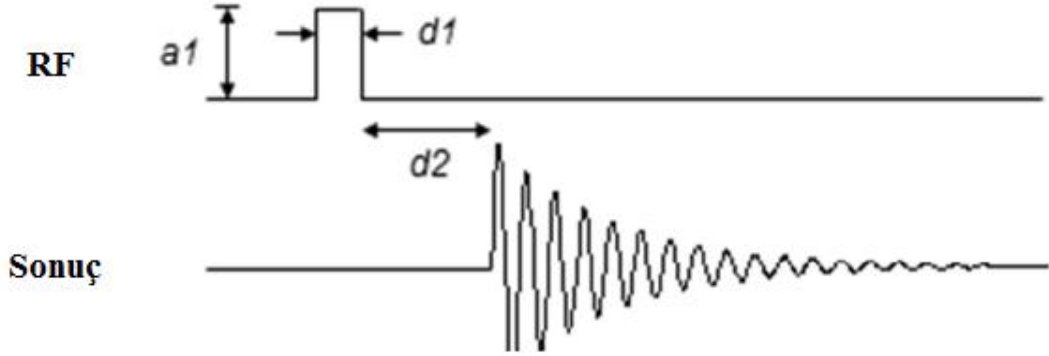
Bu makrolar sırası ile;

- 1 Puls (1 Pulse),
- 1 Puls Genlik Tarama (1 Pulse Amplitude Sweep),
- 1 Puls Süre Tarama (1 Pulse Duration Sweep),
- CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill),
- T1-IR-Add (T1-Inverziyon Toplanma-Add),
- T1-IR-Echo (T1-Inverziyon Toplanma-Yankı),
- T1-IR-FID (T1-Inverziyon Toplanma-Serbest İndüksiyon Bozunumu),
- Gürültü Monitorü (Monitor Noise)

şeklindedir. Bu makrolar ayrıntılı bir şekilde bir sonraki bölümde incelenecektir.

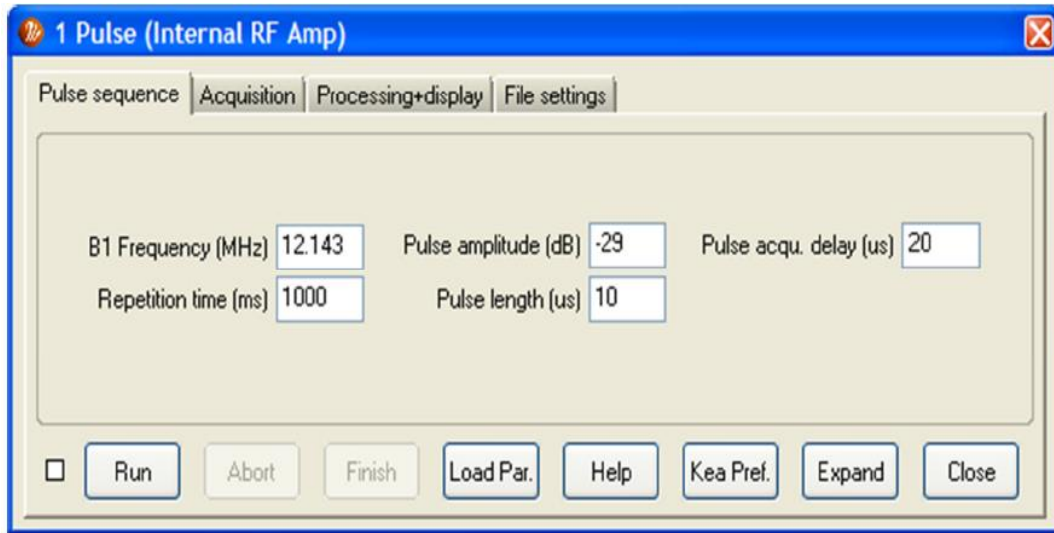
2.5.1.1. 1 Puls

Tek bir puls gönderilir ve NMR sinyalini elde etmek için homojen manyetik alan içerisinde deneysel veriler toplanır. 1 puls makrosu çalıştırılarak örneğin rezonansa uğradığı frekans tespit edilmeye çalışılır. Uygulanan puls dizisi Şekil 2.16’ da verildi.



Şekil 2.16. 1 puls makrosu için uygulanan puls dizisi

Kullanıcı arayüzü ise Şekil 2.17’de verildi. Kullanıcı arayüzünde yer alan sekmeler ise sırası ile;



Şekil 2.17. 1 Puls makrosu için kullanıcı arayüzü

➤ B1 frekansı (B1 frequency): RF pulsunun frekansı veya alıcının referans frekansıdır.

- Tekrarlama süresi (Repetition time): Ardarda gelen taramalar (scans) arasındaki süre miktarıdır. Eğer bu süre çok kısa olursa (puls dizisinin süresinden ve pulsun işlenme+görüntülenme süresinden daha kısa olursa) makronun başlık çubuğunda bir uyarı oluşacaktır.
- Puls Genliği (Pulse amplitude): Genlik zayıflaması (dB cinsinden), 0 dB (1 mW) maksimum verici çıkışı ile bağlantılıdır. Puls genliğinin alabileceği tüm değerler negatif veya sıfır olmalıdır. 6 dB' lik fark, genliğin 2 katına karşılık gelir (örneğin 90 derece puls -20 dB ise 180 derece puls -14 dB olacaktır).
- Puls uzunluğu (Pulse length): RF pulsunun mikrosaniye cinsinden uzunluğu
- RF Puls sonrası gecikme (Pulse-acqu. delay): RF pulsunun bitimi ile örnekten gelen tepki sinyali kaydetmeye başlaması arasındaki gecikme süresidir.

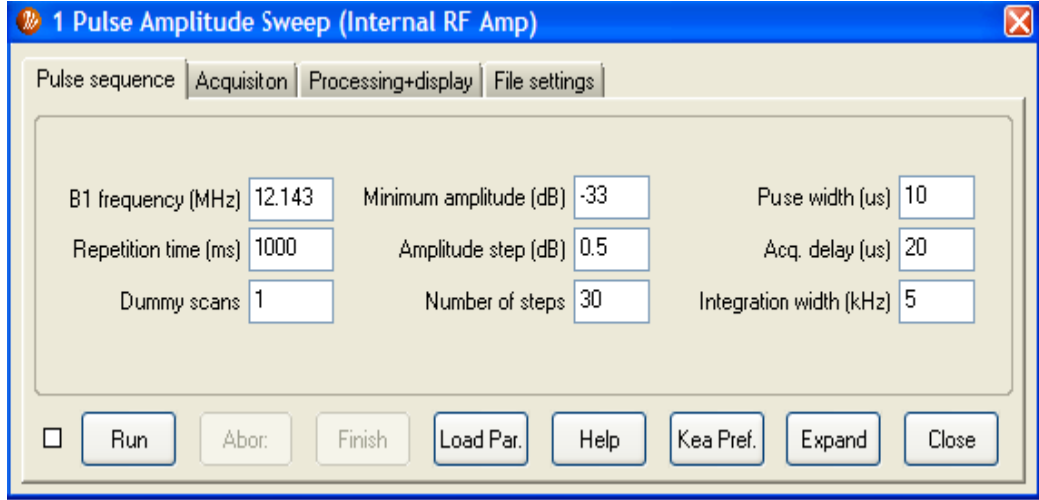
B1 frekansının doğru seçilmesi çok önemlidir. Yoksa proba yanlış frekans uygulanır buna bağlı olarak ölçümler hatalı çıkar. 1 puls makrosu ile doğru frekansın tespit edilmesi, diğer adımlarda doğru sonuç ve analizlerin elde edilmesini sağlar.

2.5.1.2. 1 Puls genlik tarama

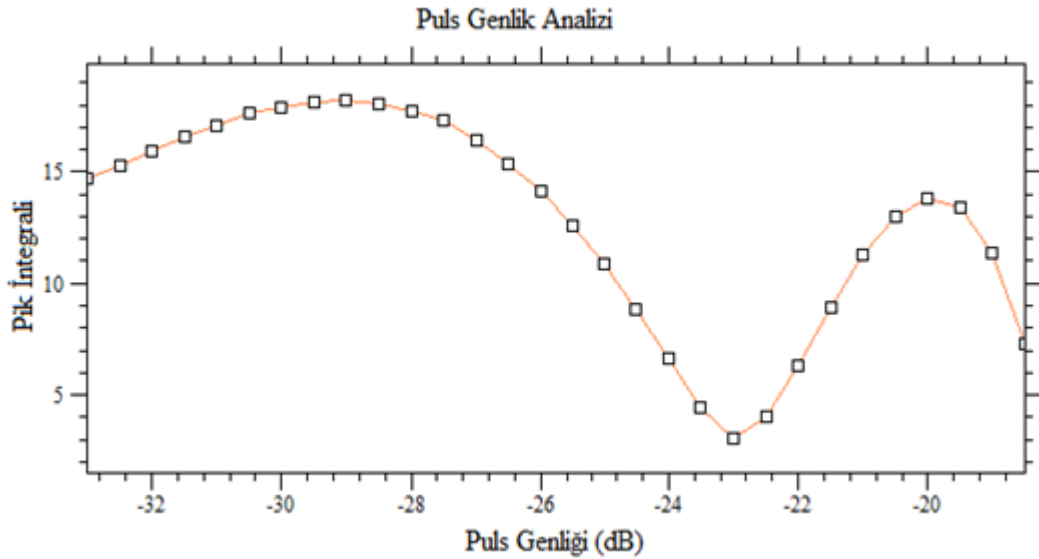
Bu makro bir puls deneyidir. 90 ve 180 dereceli pulsların genliği tespit edilir. Toplanan sinyalin Fourier dönüşümü yapılır ve daha sonra elde edilen pikin integrali alınmış hali çizilir. Görüntüsü elde edilen eğrinin ilk maksimum noktası 90 dereceli pulsun, ilk minimum noktası da 180 dereceli pulsun genliğini verir. Eğer RF yükseltici lineer ise, 180 dereceli pulsun genliği 90 dereceli pulsun genliğinden 6 dB daha büyük olmalıdır. Şekil 2.18'de 1 puls genlik tarama makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü verilmiştir. Kullanıcı ara yüzünde yer alan sekmeler;

- Yapay tarama (Dummy scans): Gerçek verilerin toplanmasından önce minimum genlikte yapılan tarama miktarıdır.
- Minimum genlik (Minimum amplitude): Gönderilen pulsun ilk genliğidir.
- Genlik adımı (Amplitude step): Deneyler arasında o an var olan genliğe eklenecek olan dB miktarıdır.
- Adım sayısı (Number of steps): Uygulanacak toplam deney sayısıdır.
- İntegrasyon genişliği (Integration width): Pik integrasyonunu içeren frekans aralığıdır.

Şekil 2.18’de ki veriler ile elde edilen puls genlik analiz sonucu Şekil 2.19’da verildi.



Şekil 2.18. 1 puls genlik taraması makrosu için kullanıcı arayüzü



Şekil 2.19. 1 puls genlik analiz sonucu

Görüldüğü üzere elde edilen grafikte puls genliği -33 dB ile -18 dB aralığındadır. Kullanıcı arayüzünde minimum genlik -33 dB, genlik adımı 0,5 dB ve adım sayısı 30 tanımlandı (Şekil 2.18). Burada yapılan hesap;

$$30 \times 0,5 \text{ dB} = 15 \text{ dB} \text{ ve } (15 \text{ dB}) + (-33 \text{ dB}) = -18 \text{ dB 'dir.}$$

Böylelikle elde edilen sinyal görüntüsünün puls genliği -33 dB ile -18 dB arasında olacaktır. Ayrıca grafikten faydalanarak 90 dereceli pulsun genliği (ilk maksimum

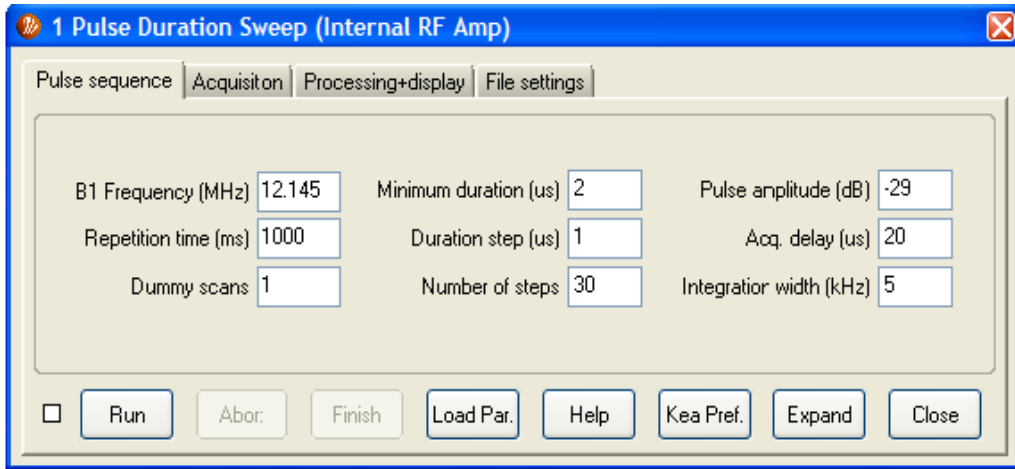
pik) -29 dB'ye, 180 dereceli pulsun genliğinin ise (ilk minimum pik) -23 dB'ye karşılık geldiği bulundu.

2.5.1.3. 1 Puls süre tarama

Bu makro, bir puls deneyidir. 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin bulunmasını sağlar. 1 puls genlik tarama makrosunda elde edilen grafikten bulunan 90 dereceli pulsun genliği bu makronun kullanıcı ara yüzünde 1 puls genlik (1 pulse ampiltude) sekmesine yazılır. Daha sonra toplanan sinyalin Fourier dönüşümü yapılır ve elde edilen pikin integrali alınmış hali çizilir.

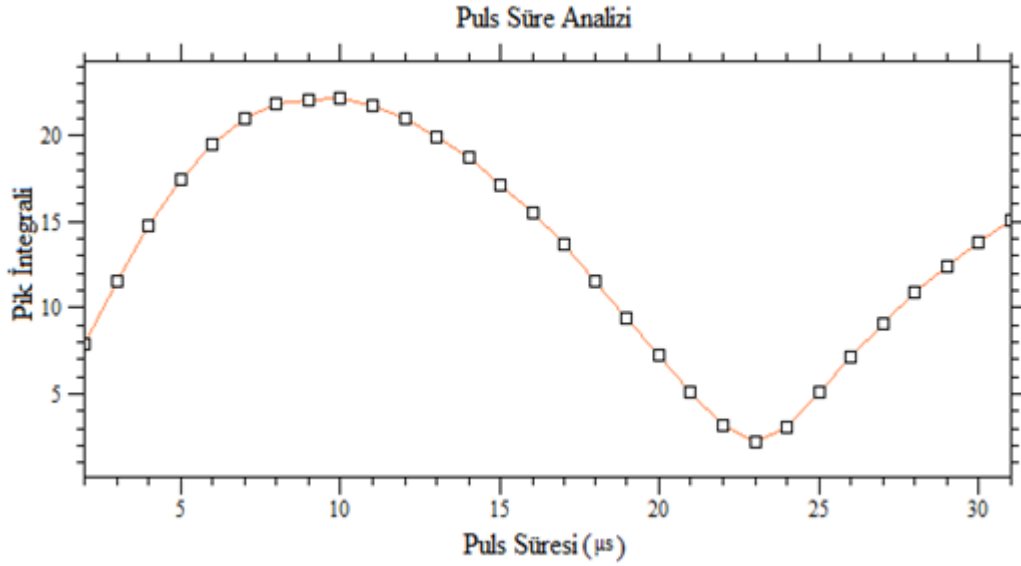
Grafik elde edildikten sonra ilk maksimum pik 90 dereceli pulsun süresini, ilk minimum pik ise 180 dereceli pulsun süresini verir. Şekil 2.20'de 1 puls süre tarama makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü verilmiştir. Kullanıcı ara yüzünde yer alan sekmeler;

- Minimum süre (Minimum duration): Pulsun ilk süresidir.
- Süre adımı (Duration step): Deneyler arasında o an var olan puls süresine eklenecek olan μ s cisinden süre miktarıdır.
- Adım Sayısı (Number of steps): Uygulanacak toplam deney sayısıdır.
- Puls Genliği (Pulse amplitude): RF pulsunun dB cinsinden genliğidir.
- Toplama gecikmesi (Acqu. delay): RF pulsunun bitimi ile sinyal toplamının başlaması arasındaki gecikme süresidir.



Şekil 2.20. 1 puls süre tarama makrosu kullanıcı arayüzü

Şekil 2.20’de verilen veriler ile elde edilen puls süre analiz sonucu Şekil 2.21’ de verildi.



Şekil 2.21. 1 puls süre analiz sonucu

Görüldüğü üzere elde edilen grafikte puls süresi 2 µs ile 32 µs aralığındadır. Kullanıcı arayüzünde minimum süre 2 µs , süre adımı 1 µs ve adım sayısı 30 olarak tanımlandı (Şekil 2.20). Burada yapılan hesap;

$$30 \times 1 \mu s = 30 \mu s \text{ ve } (2 \mu s) + (30 \mu s) = 32 \mu s \text{ dir.}$$

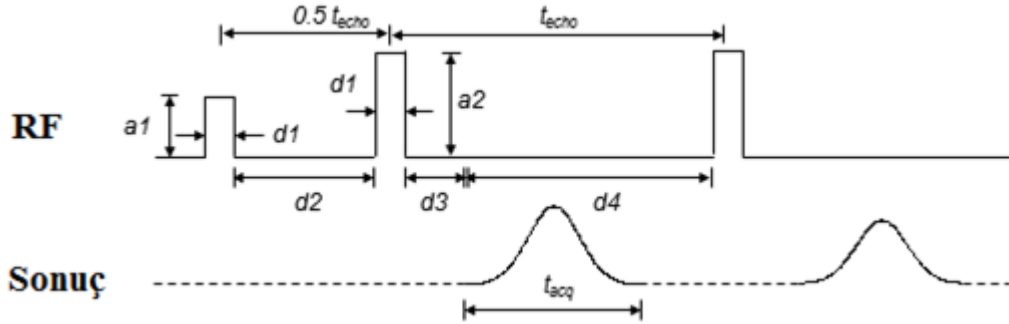
Böylelikle elde edilen sinyal görüntüsünün puls süresi 2 µs ile 30 µs arasında olacaktır. Ayrıca grafikten faydalanarak 90 dereceli pulsün süresi (ilk maksimum pik) 10 µs 'ye, 180 dereceli pulsün süresi ise (ilk minimum pik) 23 µs 'ye karşılık geldiği bulundu.

2.5.1.4. Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

Bu makro RF pulsları (90 derece puls-gecikme-{180 derece puls-gecikme}_n) üretir ve tüm pulslar eşit genliğe sahiptir. Her bir 180 derece puls arasında bir yankı (echo) sinyali toplanır. Her bir yankı sinyali zaman boyutunda integre edilir ve elde edilen eğriyi oluşturan veriler eksponansiyel olarak aşağıdaki eşitlik ile fit edilir.

$$A = A_0 \exp(-t/T_2) \quad (2.9)$$

Ayrıca alternatif olarak veriler iki-eksponansiyel (bi-eksponansiyel) veya ters laplace formatına da uygun fit ettirilebilir. Şekil 2.22’de uygulanan puls dizisi verildi.



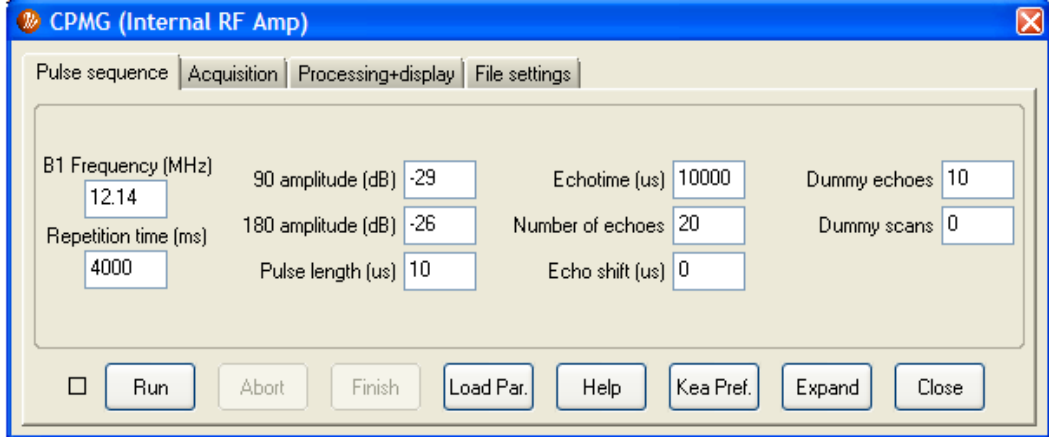
Şekil 2.22. CPMG makrosunda uygulanan puls dizisi

Şekil 2.23’de CPMG makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü verildi. Kullanıcı arayüzünde yer alan sekmeler;

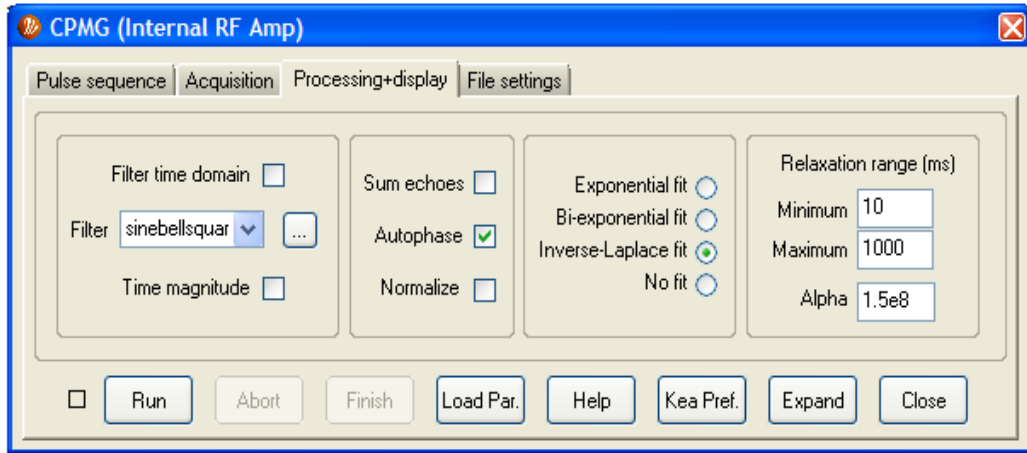
- 90 genlik (90 amplitude) : İlk pulsun dB cinsinden genliğidir.
- 180 genlik (180 amplitude) : İkinci pulsun (180 dereceli puls) ve ardından gelen diğer 180 dereceli pulsların genliğidir.
- Yankı zamanı (Echo-time): 180 dereceli pulsların arasındaki süredir.
- Yankı miktarı (Number of echoes): Uygulanan 180 dereceli pulsların sayısı veya oluşan yankı sinyali sayısıdır.
- Yankı kayması (Echo shift): Veri toplama işlemi başlamadan önce oluşan gecikmedir.
- Autophase: Yankı sinyallerinin sanal kısmının toplamını minimize etmek ve gerçek sinyali kısmını ise maksimize etmek için otomatik olarak alıcının fazını ayarlar.

CPMG makrosunda yer alan işleme ve görüntüleme (processing+display) sekmesi ise Şekil 2.24’de gösterildi. Frekans boyutunda elde edilen verilerin sinyal-gürültü oranını arttırmak için veriler filtrelenerek veya zaman boyutundaki veriler uygun gelen filtre ile apodizasyonu yapılarak görüntülenir. Bu işlem zaman boyutunda filtreleme (filter time domain) sekmesi ile yapılır. CPMG makrosu ile örneğin durulma zamanı (T_2) ölçülür ve durulma zamanı tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel (bi-eksponansiyel) ve ters laplace formatında elde edilebilir. Şekil

2.25’de iki-eksponansiyel ve ters laplace formatında fit edilmiş sinyal görüntüleri verildi.

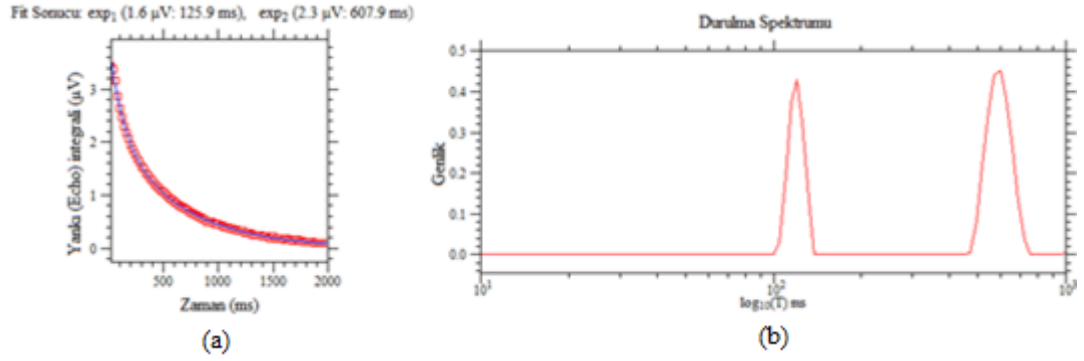


Şekil 2.23. CPMG makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü



Şekil 2.24. CPMG makrosunda yer alan işleme ve görüntüleme (processing+display) sekmesi

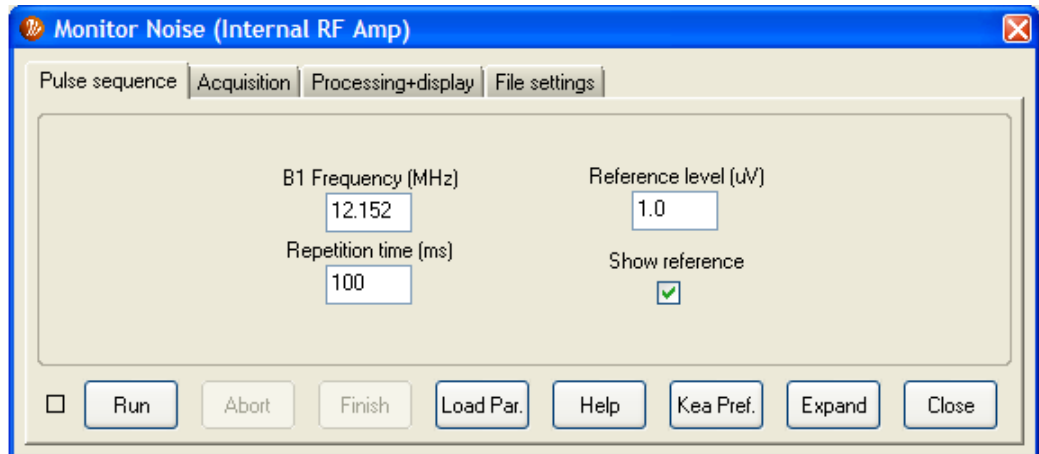
Şekil 2.25’den görüldüğü üzere iki-eksponansiyel ile fit edildiğinde durulma zamanları 125,9 ve 607,9 ms’dir. Ters Laplace ile fit edildiğinde ise 120 ve 596 ms dir.



Şekil 2.25. CPMG makrosu ile a) iki-eksponansiyel b) ters-Laplace ile fit edilerek ölçülen durulma zamanları

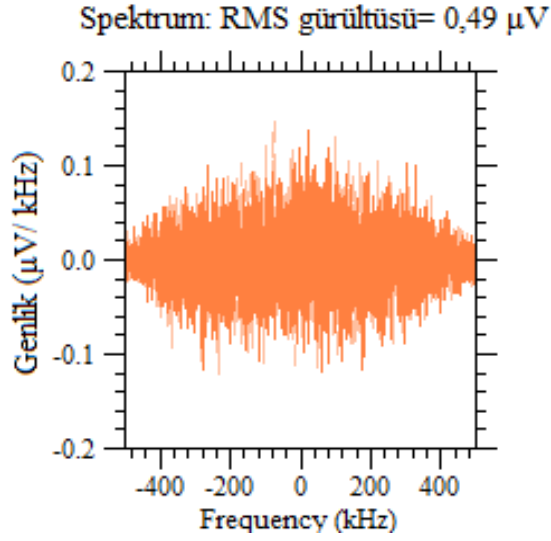
2.5.1.5. Monitor gürültüsü

Bu makro ile gürültü seviyesi ölçülebilir. Prob veya alıcı elektroniğinin optimal çalışıp çalışmadığı tespit edilebilir. Şekil 2.26'da kullanıcı arayüzü verildi. Görüldüğü üzere sadece alıcı frekansı ve puls tekrarlama süresinin girilmesine ihtiyaç vardır. Elde edilen gürültü spektrumu, zaman ve frekans boyutunda alınabilir. Standart gürültü sapması zaman boyutunda elde edilebilir ve 50 ohm direnç bağlanmış probun gürültü seviyesi de ölçülerek karşılaştırmalar yapılabilir.



Şekil 2.26. Monitor gürültüsü makrosu için kullanıcı arayüzü

Şekil 2.27'de ise monitor gürültü seviyesinin spektrumu verildi.

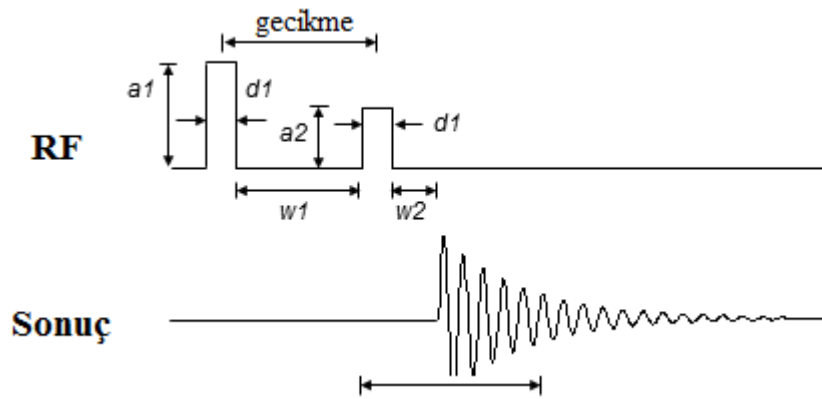


Şekil 2.27. Frekans boyutunda monitör gürültü seviyesi spektrumu

2.5.1.6. T1-IR-FID

T1-IR-FID makrosunda inverziyon toplama (inversion recovery) tekniği ile 2 puls dizisi uygulanarak homojen manyetik alanda T_1 durulma süresinin ölçümü yapılır. Spektral pik integre edilir ve daha sonra integraller aşağıdaki eşitlik ile fit edilir. Şekil 2.28’de bu makro için kullanılan puls dizisi verildi.

$$A = A_0 \{1 - 2 \exp(-t/T_1)\} \quad (2.10)$$

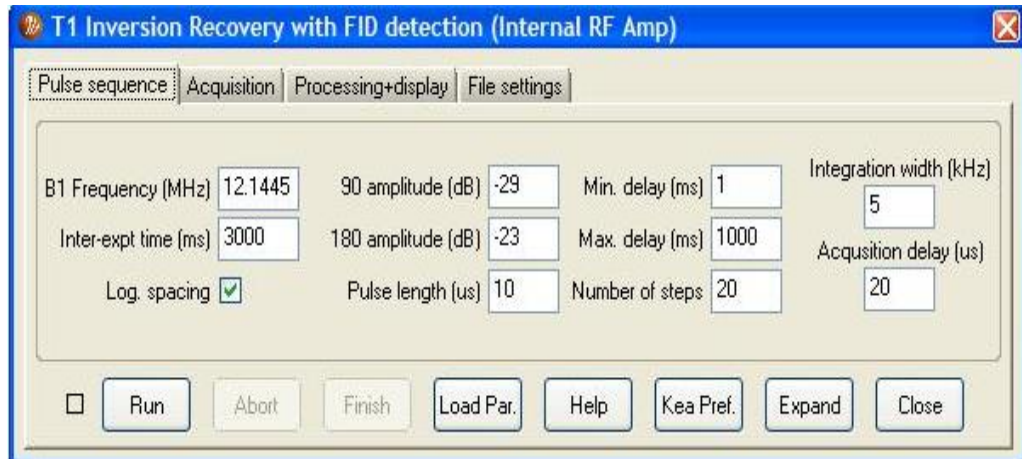


Şekil 2.28. T1-IR-FID makrosu için kullanılan puls dizisi

Şekil 2.29’da ise T1-IR-FID makrosu için kullanıcı arayüzü gösterildi.

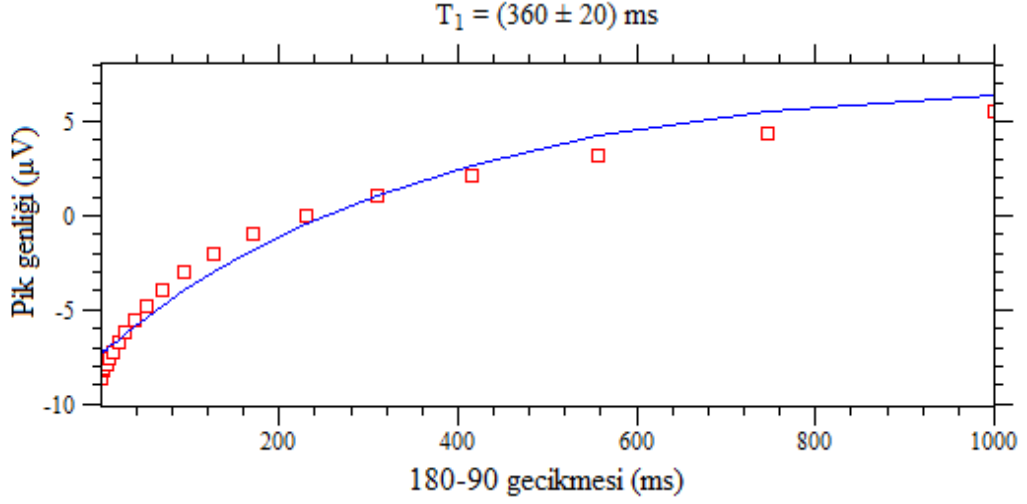
Kullanıcı arayüzünde kullanılan sekmeler ise;

- B1 frekansı (B1 frequency): RF pulslarının frekansı veya alıcı referans frekansdır.
- Deneyleler arasındaki süre (Inter-experiment time): Taranan her puls dizisi arasındaki süredir.
- 90 genlik (90 amplitude): İkinci pulsun genliğidir (180 dereceli pulsun genliğinden 6 dB daha küçük olmalıdır).
- 180 genlik (180 amplitude): İlk pulsun genliğidir (dB cinsinden).
- Log. aralığı (log. spacing): Gecikme süre aralığı logaritmik olarak alınabildiği gibi lineer olarak alınabilir.
- Minimum gecikme (Minimum delay): 180 ve 90 dereceli pulsun arasındaki ilk aralık süresidir.
- Toplama gecikmesi (Acquisition delay): 90 dereceli puls ile FID sinyalinin başladığı süre arasındaki gecikme süresidir (probonun ve ölü zamanın uzunluğuna bağlıdır).



Şekil 2.29. T1-IR-FID makrosu için kullanıcı arayüzü

Şekil 2.30'da ise Şekil 2.29'da verilen parametrelerin kullanıldığı 12 MHz Halbach mıknatıs sistemi içerisinde yer alan su ve sebze yağının karışımından oluşan örneğin T_1 durulma zamanı grafiği verildi.

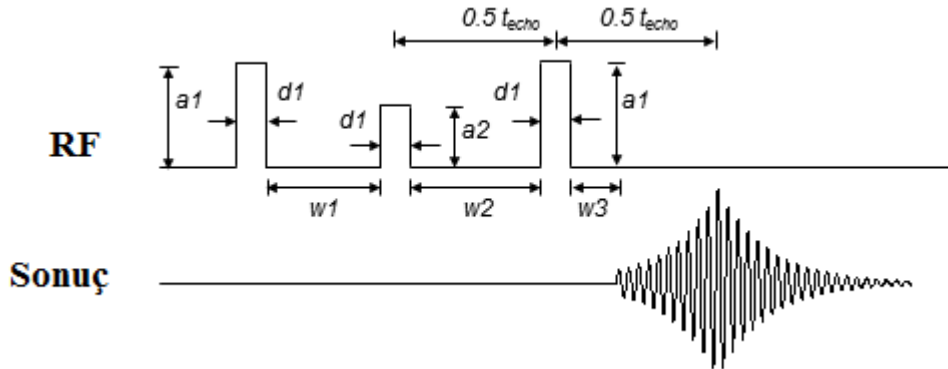


Şekil 2.30. Su ve sebze yağı karışımının T1-IR-FID makrosu ile durulma zamanının eksponansiyel olarak fit edilmiş hali

2.5.1.7. T1-IR-Echo

T_1 durulma süresinin ölçümü için tersten toparlama (inversion recovery) tekniği kullanıldı. Homojen olmayan manyetik alan için T1-IR-Add makrosu kullanılırken homojen manyetik alan için T1-IR-Echo makrosu kullanılır. T1-IR-Echo makrosunda kullanılan puls dizisinde 3 puls uygulanır. 180 dereceli puls T1-IR-FID puls dizisine eklenir ve bu şekilde Şekil 2.31’de görüldüğü gibi bir yankı sinyali oluşur. Son olarak spektral pik integre edilir ve daha sonra aşağıdaki eşitlik ile fit edilir.

$$A = A_0 \{1 - 2 \exp(-t/T_1)\} \quad (2.11)$$

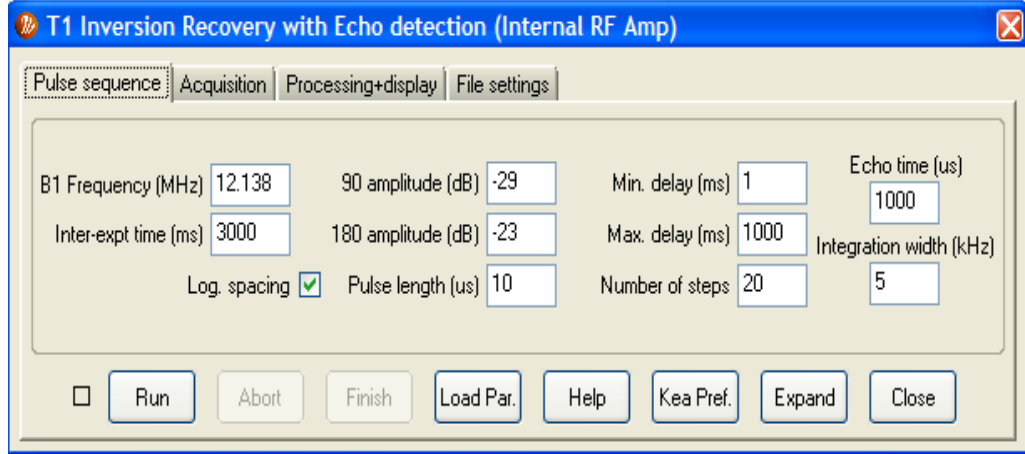


Şekil 2.31. T1-IR-Echo makrosunda kullanılan puls dizisi

Şekil 2.31’de ki sinyal başlangıçta $-A_0$ değerinden başlamaktadır çünkü kısa t zamanlarında tepki ve referans sinyali arasında 180° faz farkı oluşmaktadır. Sonra

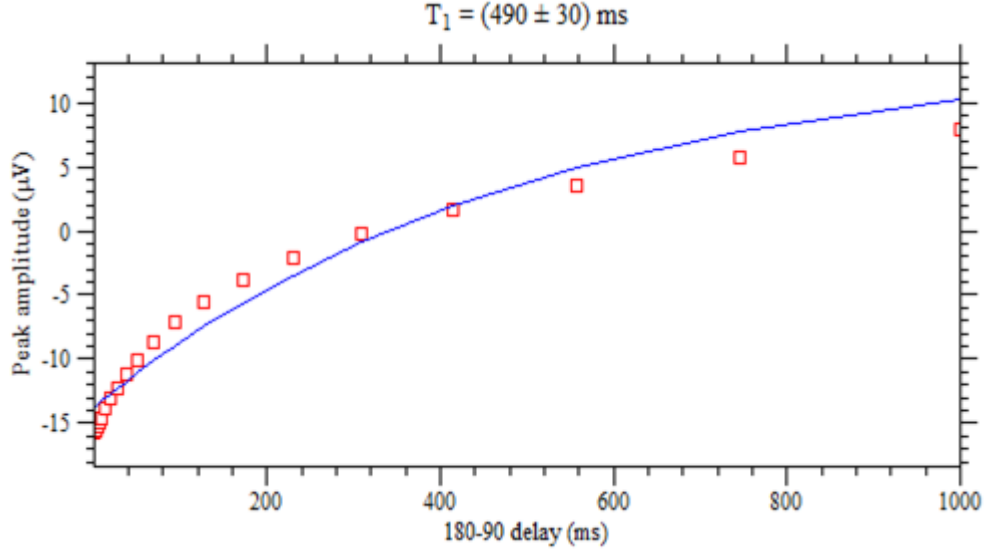
$t \gg T_1$ olduğunda bu faz farkı 0^0 dereceye yaklaştığı için sinyal pozitif $+A_0$ değerine yaklaşır. Şekil 2.32’de T1-IR-Echo makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü verildi. Kullanıcı arayüzünde yer alan sekmeler;

- 90 genlik (90 amplitude): İkinci pulsun genliğidir (180 dereceli pulsun genliğinden 6 dB daha küçük olmalıdır).
- 180 genlik (180 amplitude): İlk pulsun genliğidir.
- Puls uzunluğu (Pulse length): RF pulsların mikrosaniye cinsinden uzunluğudur.
- Minimum gecikme (Minimum delay): 180 ve 90 dereceli pulsun arasındaki ilk aralık süresidir.
- Yankı süresi (Echo-time): 90 derece puls ile 180 dereceli puls tarafından oluşturulan yankı pikinin arasındaki süredir.
- İntegrasyon genişliği (Integration width): Pik integrasyonu içeren frekans aralığıdır.
- Tekrarlama süresi (Repetition time): Puls dizileri arasındaki süredir.



Şekil 2.32. T1-IR- Echo makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü

Şekil 2.33’de ise Şekil 2.32’de verilen parametrelerin kullanıldığı 12 MHz Halbach mıknatıs sistemi içerisinde yer alan su ve sebze yağının karışımından oluşan örneğin T_1 durulma zamanı grafiği verildi.



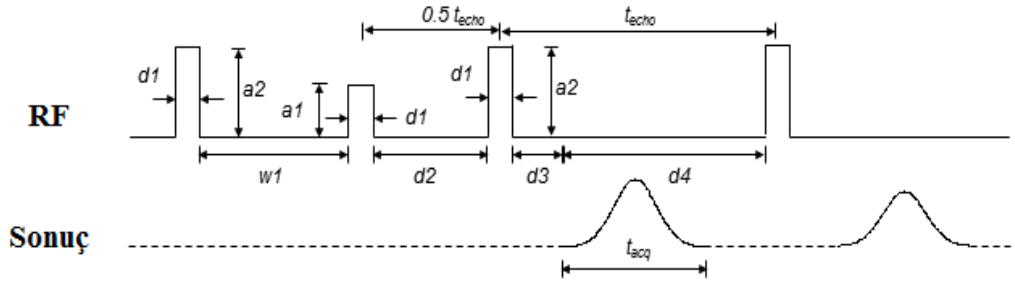
Şekil 2.33. Su ve sebze yağı karışımının T1-IR-Echo makrosu ile durulma zamanının eksponansiyel olarak fit edilmiş hali

2.5.1.8. T1-IR-Add

T1-IR-Add makrosu ile T_1 durulma zamanı ölçülür. Tersten toplama (inversion recovery) tekniği ile T_1 durulma zamanı homojen olmayan ortamda ölçülür. Bu teknikte 90° puls sonrası CPMG kullanarak birçok yankı (echo) sinyali Prospa programına geri gönderilmeden önce spektrometrede toplanır [14]. Böylece çok gürültülü veya homojen olmayan manyetik alanda elde edilen sinyalin şiddetinin artması sağlanır ve daha iyi sinyal gürültü oranı sayesinde $t \gg T_1$ zamanlarında elde edilen deneysel veriler daha güvenilir olur. Yankı sinyali zaman boyutunda integre edilir ve elde edilen eğriyi oluşturan veriler eksponansiyel olarak aşağıdaki eşitlik ile fit edilir.

$$A = A_0 \exp(-t/T_1) \quad (2.12)$$

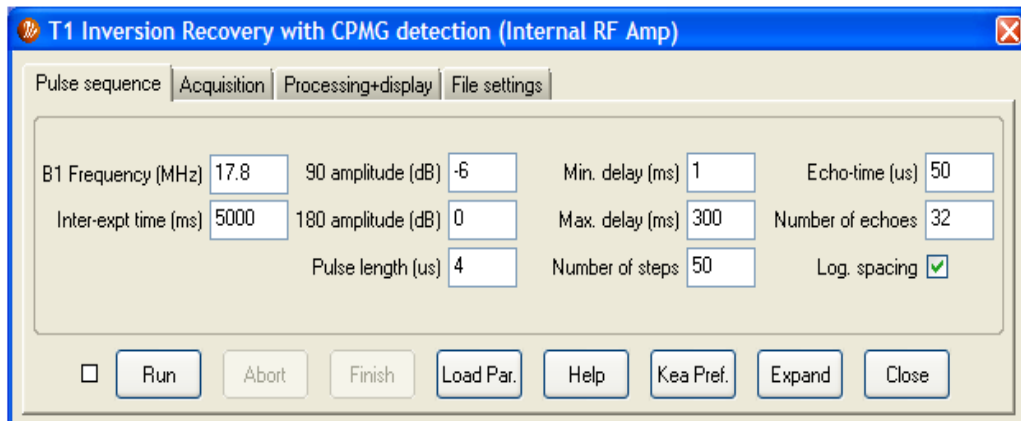
Eşitlik (2.12) de verilen t , ilk 180° tersleme pulsü ve sonraki 90° prob pulsü arasındaki w_1 değeridir. Şekil 2.35'de T1-IR-Add makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü verildi.



Şekil 2.34. T1-IR-Add makrosunda kullanılan puls dizisi

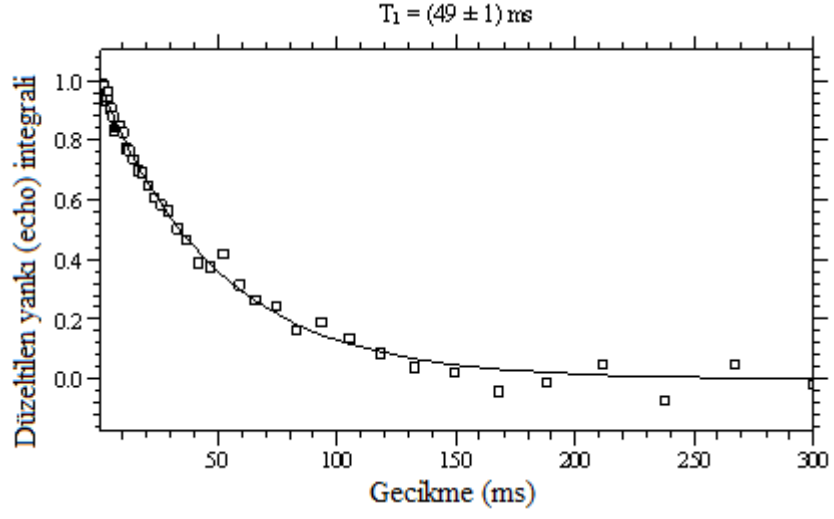
Kullanıcı arayüzünde yer alan sekmeler;

- Minimum gecikme (Minimum delay): 180 ve 90 puls arasındaki en küçük zaman aralığıdır.
- Maksimum gecikme (Maximum delay): 180 ve 90 puls arasındaki en büyük zaman aralığıdır.
- Adım sayısı : 180-90 dereceli pulsler arası minimumdan maksimuma giden adım sayısıdır.
- Yankı süresi (Echo-time): 180 dereceli pulslerin arasındaki süredir.
- Log. aralığı (log.spacing): Gecikme süre aralığı logaritmik olarak alınabildiği gibi lineer olarak alınabilir.
- 90 genlik (90 amplitude): İlk pulsün genliğidir (dB cinsinden).
- 180 genlik (180 amplitude): İkinci pulsün (180 dereceli puls) ve ardından gelen diğer 180 dereceli pulslerin genliğidir.



Şekil 2.35. T1-IR-Add makrosu için kullanıcı arayüzü

Şekil 2.36'da ise T1-IR-Add makrosu ile örneğin durulma zamanının (T_1) ekspanansiyel olarak fit edilmiş hali verildi.



Şekil 2.36. T1-IR-Add makrosu ile örneğin durulma zamanının eksponansiyel olarak fit edilmiş hali

3. YAĞ VE PETROL ÜRÜNLERİNİN TD-NMR ÖLÇÜMLERİ

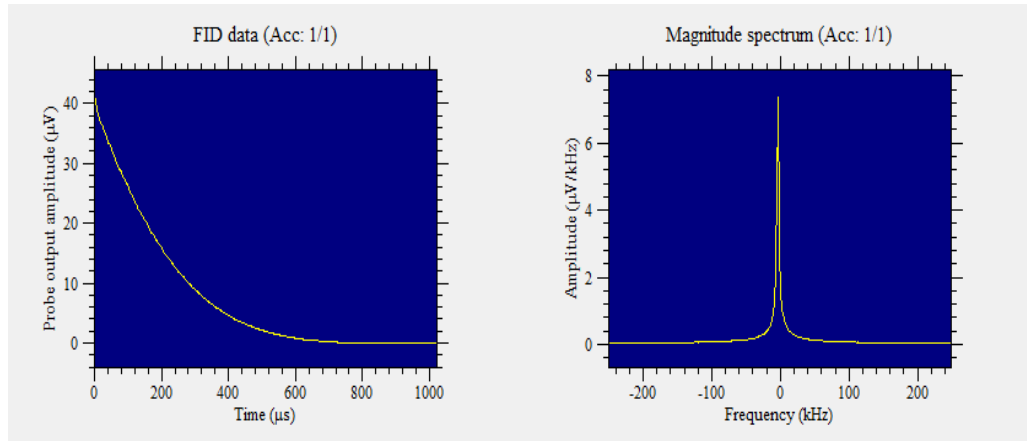
3.1. TD-NMR ile Yağ ve Petrol Ürünlerinin Durulma Zamanı Üzerine Yapılan Deneyler

TD-NMR (Time Domain NMR) zaman boyutlu NMR spektrometresidir. Düşük manyetik alanlarda yapılan NMR olarak bilinen TD-NMR ile gerçekleştirilen deneylerin amacı, NMR spektroskopisi gibi manyetik alanın homojenliğine bağlı olan kimyasal kayma bilgisini ölçmeden sadece T_2 ve T_1 durulma zamanlarını ölçmeye yönelik olmuştur. T_2 durulma zamanları hem birden fazla eksponansiyel olarak hem de ters Laplace dönüşümü uygulanarak logaritmik skalada durulma zamanları elde edildi. ILT (Ters Laplace Dönüşümü) tekniği tek bir durulma zamanına sahip eksponansiyel fonksiyon yerine bu tip fonksiyonlar üzerinden Fourier dönüşümüne benzer bir dönüşüm yapmaktadır. Durulmaya ait spin hamiltonyeni, spin fazında uyumlu olmayan etkileri içermesinden dolayı sinyaller zamanla azalır. NMR spektroskopisinde uyumlu (coherent) faz değişimi deneyleri, sinyalin salınım yapmasına sebep olur bu yüzden eksponansiyel olarak azalan sinyallere ters Laplace dönüşümü uygulanması gerekir [26].

TD-NMR spektroskopisi ile tez çalışmasında 5 adet sıvı örnek incelendi. Ham petrol, ham petrolün işlenmiş hali olan benzin, dizel ile kızartma yağı ve biyodizelin ham maddesi olan kanola yağının durulma zamanları ölçüldü. Durulma zamanı ölçümleri Kea (Magritek Ltd.) NMR spektrometresiyle kontrol edilen (proton rezonans frekans 24.5 MHz) el yapımı koillerden ve sabit mıknatıstan oluşan bir sistem kullanılarak örnekler üzerinden alındı. Veriler Prospa V22.13 yazılımı (Magritek, Ltd) ile işlendi.

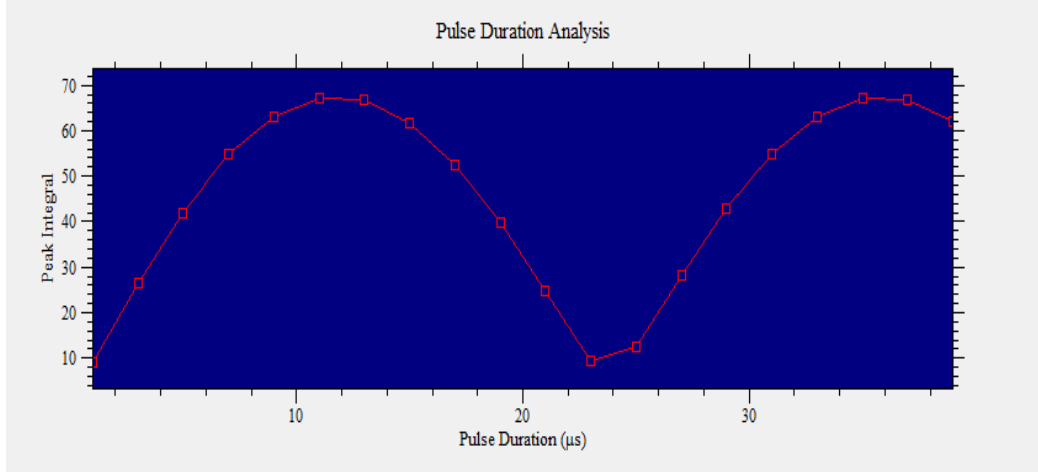
3.1.1. Ham petrol üzerine yapılan ölçümler

Ham petrol, koyu renkte, az akışkan bir petrol ürünüdür. Petrolün distilasyonu ile elde edilir. Elektrik, ısı ya da buhar sistemlerinde kullanılabilen yakıt yağ her türlü endüstriyel fabrika, tesis ve binalarda tercih edilmektedir. Kolay pompalanır, yanar ve tasarruf sağlar. Havayı kömüre göre daha az kirletir. Ham petrol uzun hidrokarbon zincirinden oluşur ve yapısında alkan, sikloalkan ve aromatikler vardır. Bu bölümde ham petrolün durulma zamanlarını ölçebilmek için yapılan ölçümler sırası ile anlatılacaktır. İlk önce örneğin rezonansa uğradığı frekans tespit edilmesi için 1 puls deneyi yapıldı. Yapılan deneyde rezonans olduğu frekans 24,534 MHz olarak ölçüldü. Fakat belli aralıklar ile 1 puls deneyi tekrar edilmesi gerekir. Çünkü belli bir zaman sonra sabit mıknatıs sisteminin sıcaklığına bağlı olarak frekansda az da olsa kayma meydana gelir.



Şekil 3.1. 1 puls deneyi ile ham petrolün ölçülen rezonans frekansı

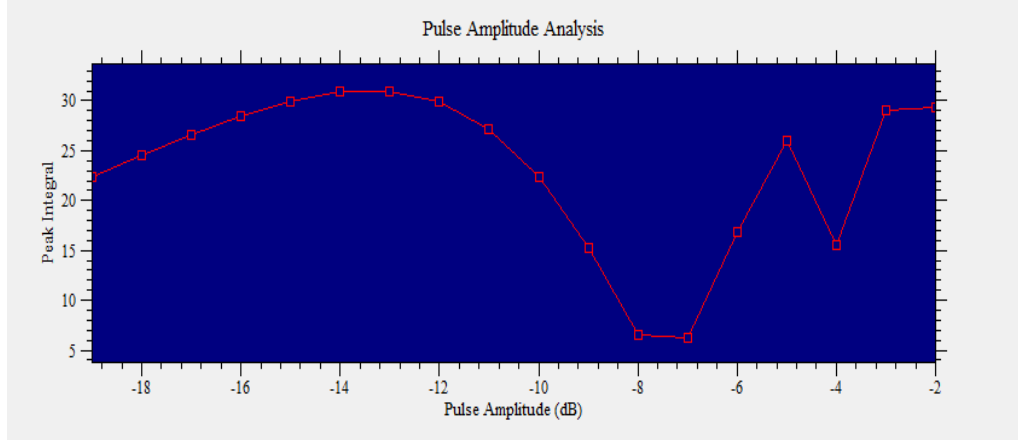
1 puls deneyinden sonra 90 dereceli pulsün optimal süresinin ölçülmesi gerekir. Bu sebeple 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi yapılır ve elde edilen eğriden faydalanılarak 90 ve 180 dereceli pulsün süresi elde edilir. Eğrideki ilk maksimum pik, 90 dereceli pulsün süresini, ilk minimum pik ise 180 dereceli pulsün süresini verir. Ham petrol için 90 dereceli puls süresi 11 μ s, 180 dereceli puls süresi ise 22 μ s olarak bulundu. Sinyalin çıkış gücü -6 dB'dir.



Şekil 3.2. 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile ham petrolün 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri

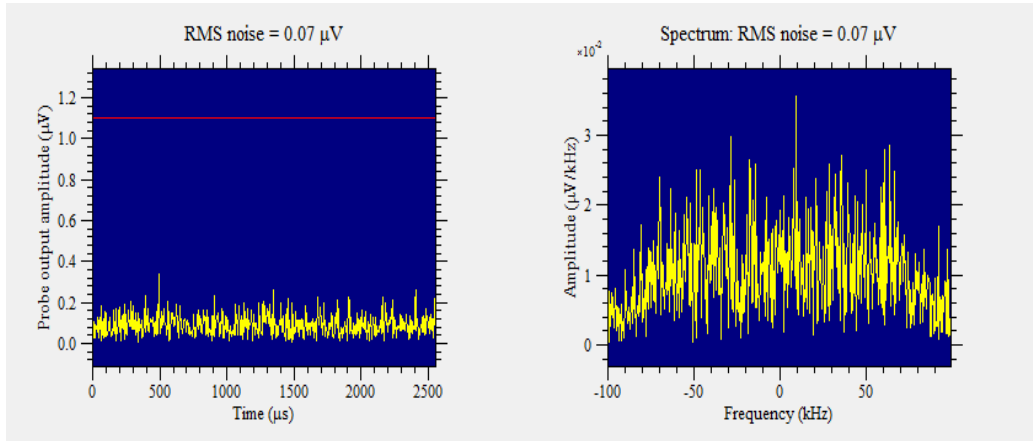
1 puls süre deneyinde elde edilen 90 derece puls parametresinin doğru olup olmadığını kontrol etmek ve ayrıca kullanabileceğimiz maksimum güç seviyelerini tespit edebilmek amacıyla 1 puls genliği deneyi yapıldı. 1 puls genliği (1 pulse amplitude) deneyi ile 90 ve 180 dereceli pulsların genliği tespit edilir. Görüntüsü elde edilen eğrinin ilk maksimum noktası 90 dereceli pulsun, ilk minimum noktası da 180 dereceli pulsun genliğini verir. 1 puls süre deneyinde elde edilen 90 dereceli pulsun süresi (11 µs), 1 puls genlik deneyinde giriş ekranına kaydedilir. 1 puls süre deneyinde, puls genliği (gücü) sabit tutularak 90 derece için elde ettiğimiz süre ile 1 puls genliği deneyinde puls süresi sabit tutularak 90 ve 180 dereceli pulslar için gözlemlediğimiz optimal genlik parametreleri birbiri ile uyuşması gerekir.

Elde edilen eğriden 90 dereceli pulsun genliği -14 dB, 180 dereceli pulsun genliği ise -8 dB ölçüldü. 90 ve 180 dereceli pulsların genlikleri arasında olması beklenen 6 dB'lik fark elde edildi.



Şekil 3.3. 1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile ham petrolün 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri

Ayrıca sistemin gürültü oranında ölçüldü ve 0,07 μV olarak çıktı. Oldukça az bir gürültü seviyesinin mevcut olduğu gözlemlendi.



Şekil 3.4. Deneyler sırasında ölçülen TD-NMR spektroskopisinin gürültü spektrumu

T_2 durulma zamanlarını ölçmek için CPMG puls serisi uygulandı ve elde edilen veriler Tablo 3.1’de verildi. T_2 durulma zamanları iki-eksponansiyel, tek eksponansiyel ve ters Laplace olarak 3 farklı yöntemle analiz edildi. Tablo 3.1’te görüldüğü gibi her bir yöntem için ölçümler 5 defa tekrarlanarak yapıldı. Her bir yöntemde elde edilen durulma zamanı grafiğinin uyumlu olması için her bir ölçümün tekrarından önce rezonans frekansı ölçüldü. Zamanla rezonans frekansı kayar bu durum durulma zamanı ölçümlerini etkiler. Üç yöntemde çıkan değerlere bakıldığında kendi içerisinde birbirine oldukça yakın değerler çıktığı gözlemlendi.

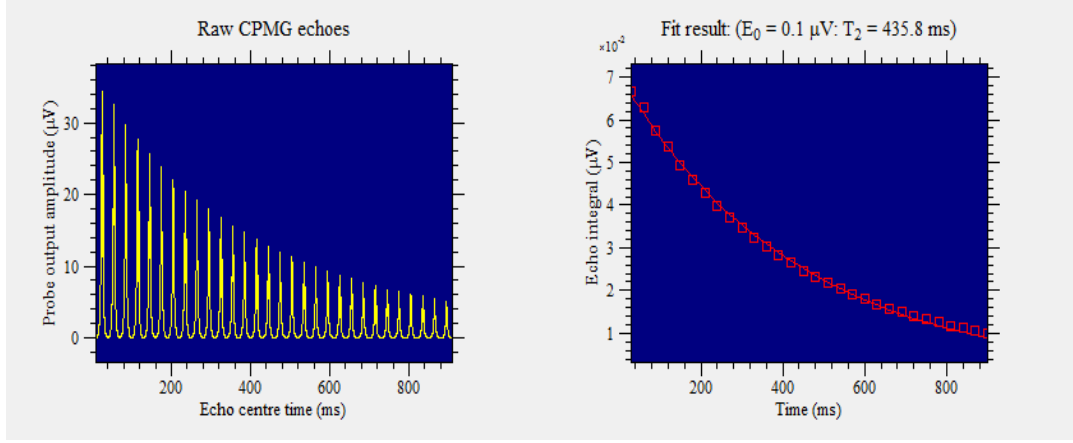
Tablo 3.1. Ham petrolün CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri

Rezonans Frekansı (MHz)	Tek Eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	İki-eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	Ters Laplace (ms)
24,530	445,8	24,530	585,2	24,530	603
			249		282
24,530	435,8	24,530	615,3	24,530	603
			281,2		282
24,527	433,1	24,527	660	24,527	603
			263,2		282
24,526	426,2	24,526	597,1	24,526	603
			243,2		282
24,524	430,7	24,524	576,7	24,524	603
			238,3		282

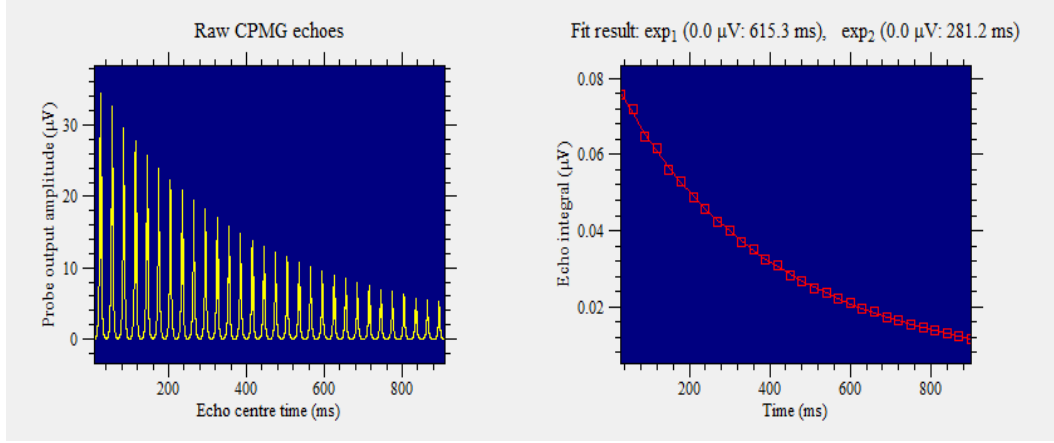
Şekil 3.5’de eksponansiyel durulma zamanı grafiği, Şekil 3.6’da iki-eksponansiyel durulma zamanı grafiği ve Şekil 3.7’de ters Laplace durulma zamanı grafiği verildi. T_1 durulma zamanını ölçmek için IR puls serisi uygulandı ve elde edilen veriler Tablo 3.2’de verildi. T_1 durulma zamanı 3 farklı yöntemle ölçüldü. Bunlar T1-IR-Add, T1-IR-Echo, T1-IR-FID’dir.

3 tekniğin birbirinden ayırt edici özellikleri Bölüm 2.4’de anlatıldı.

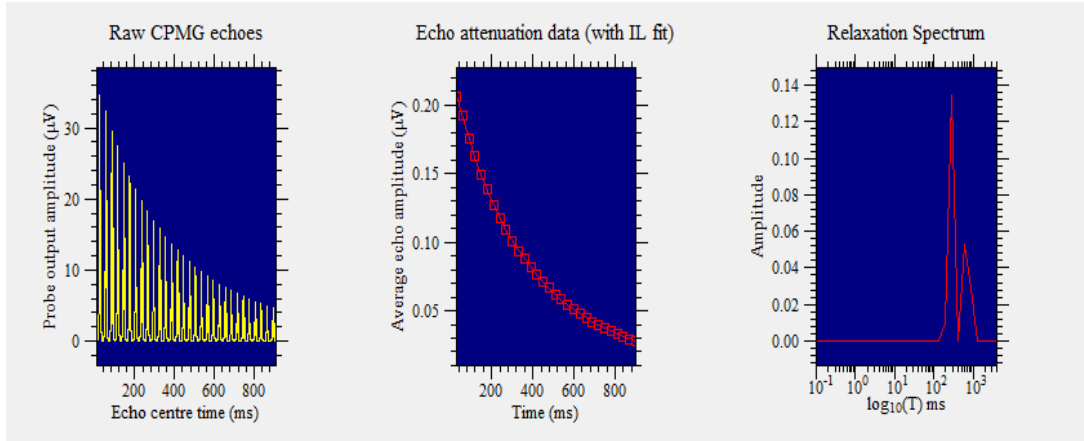
Tablo 3.2, Tablo 3.3 ve Tablo 3.4’ten görüldüğü üzere ölçümler 6 defa tekrarlandı ve her ölçümden önce rezonans frekansı ölçüldü. Bu şekilde elde edilen grafiklerin uyumlu olması sağlandı ve 3 yöntemde elde edilen değerler kendi içerisinde birbirine oldukça yakın değerler çıktığı gözlemlendi.



Şekil 3.5. Ham petrol için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı



Şekil 3.6. Ham petrol için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı



Şekil 3.7. Ham petrol için ters Laplace dönüşümü ile elde edilen T_2 durulma zamanı

Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi iki ayrı T_2 durulma zamanı çıktı (615,3 ms ve 281,2 ms). Ters Laplace dönüşümü ile elde edilen grafikte de (Şekil 3.7) iki pik görüldü.

Tablo 3.2. Ham petrol için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

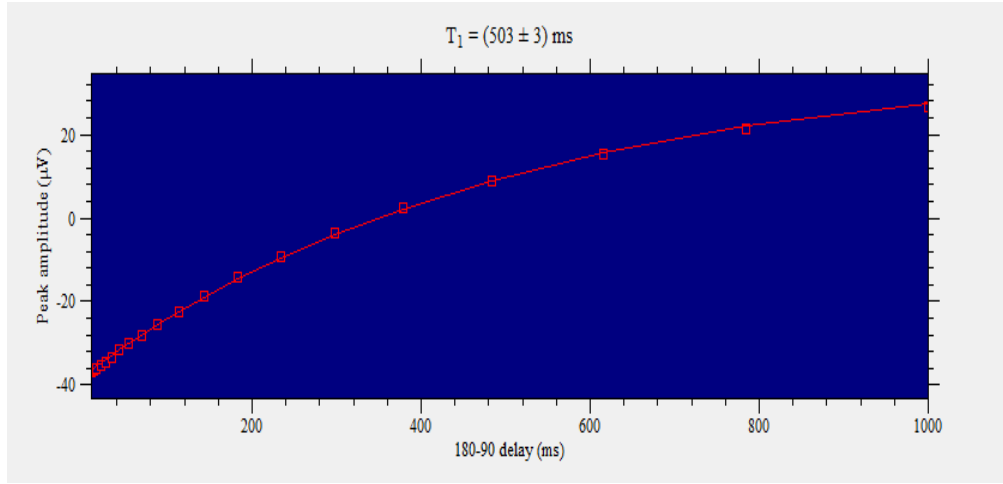
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,519	503 ± 3
24,519	503 ± 3
24,517	502 ± 3
24,517	504 ± 3
24,516	504 ± 3
24,516	503 ± 3

Tablo 3.3. Ham petrol için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

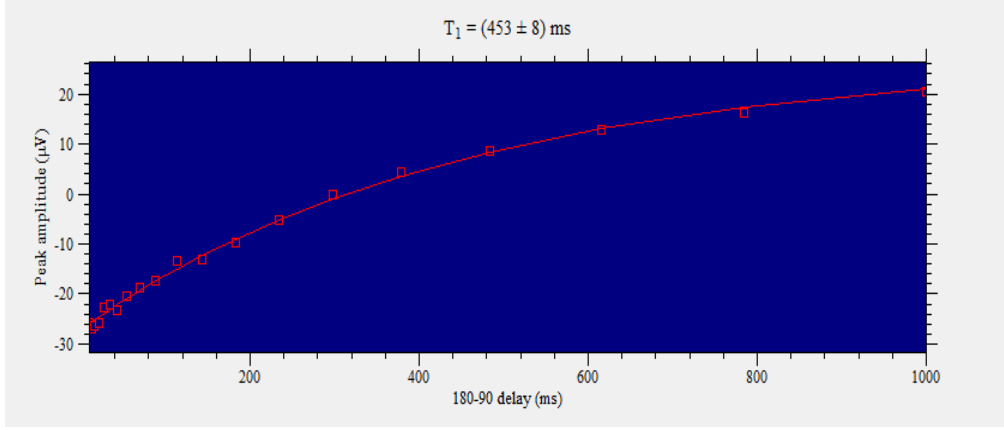
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,502	460 ± 9
24,502	451 ± 8
24,501	465 ± 9
24,501	457 ± 8
24,501	453 ± 8
24,500	460 ± 10
24,500	450 ± 9

Tablo 3.4. Ham petrol için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

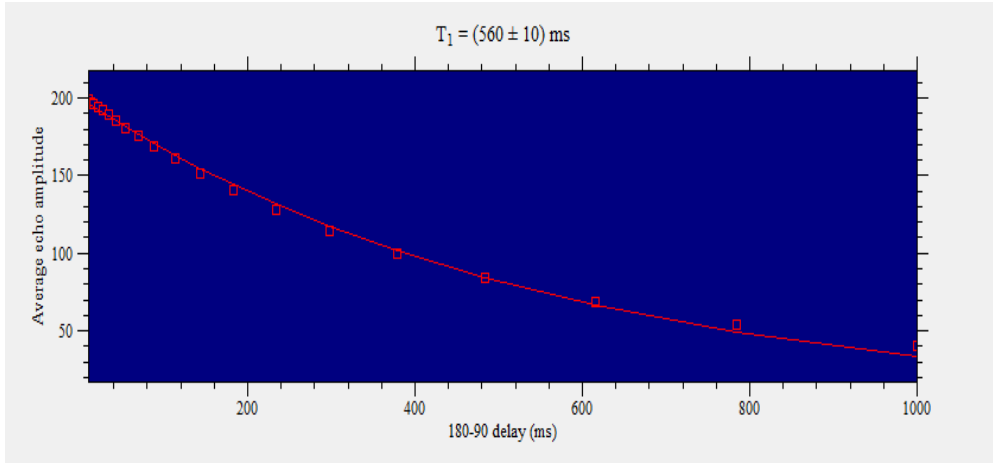
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,510	580 ± 20
24,510	590 ± 20
24,510	590 ± 20
24,510	570 ± 10
24,508	590 ± 20
24,507	560 ± 10
24,507	560 ± 10



Şekil 3.8. Ham petrol için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



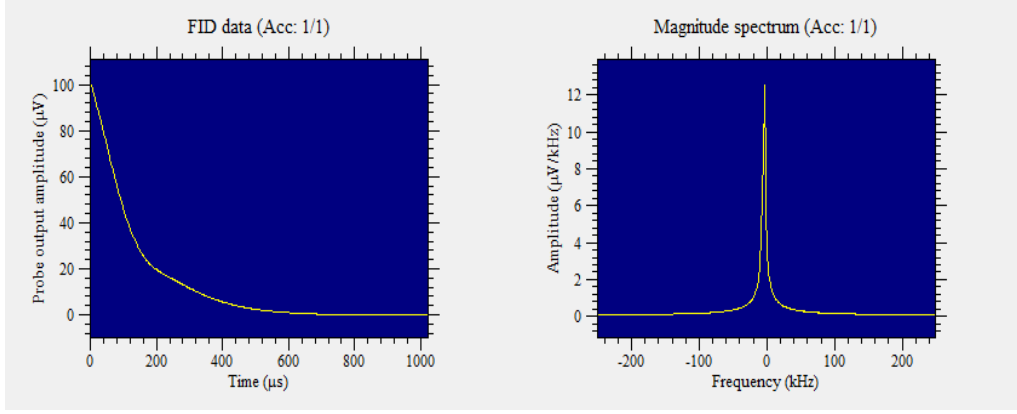
Şekil 3.9. Ham petrol için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



Şekil 3.10. Ham petrol için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri

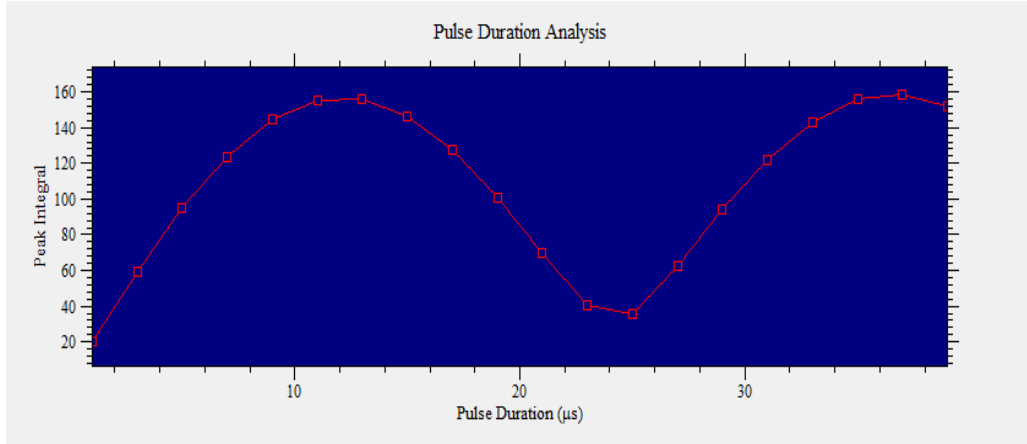
3.1.2. Kızartma yağı üzerine yapılan ölçümler

Bu bölümde kızartma yağının durulma zamanlarını ölçebilmek için yapılan ölçümler sırası ile anlatılacaktır. Örneğin rezonansa uğrayan frekansın tespit edilmesi için 1 puls deneyi yapılır. Yapılan deneyde rezonansa olan frekans 24,499 MHz olarak ölçüldü (Şekil 3.11). Sinyalin çıkış gücü -14 dB'dir.

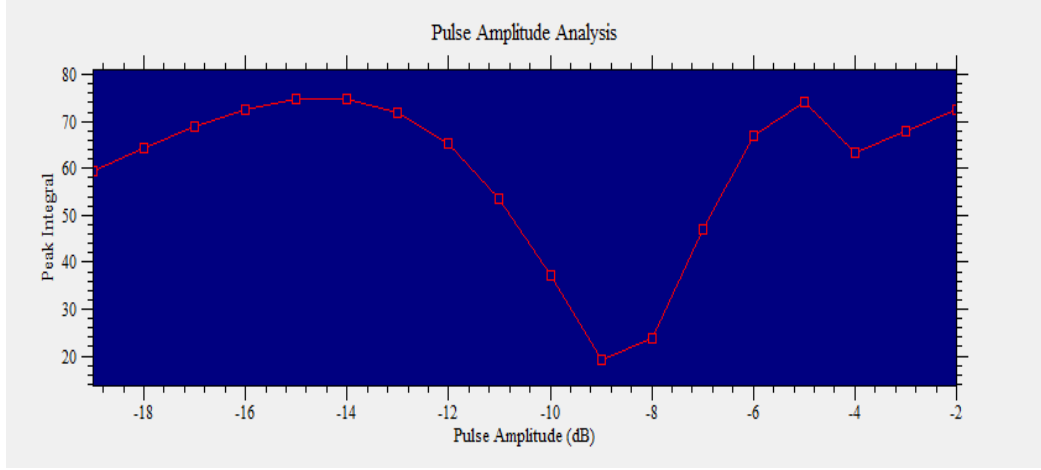


Şekil 3.11. 1 puls deneyi ile kızartma yağının ölçülen rezonans frekansı

1 puls deneyinden sonra 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi yapılır ve elde edilen eğriden 90 dereceli puls süresi 13 μs , 180 dereceli puls süresi ise 25 μs olarak bulundu (Şekil 3.12). 1 puls süre deneyinde elde edilen 90 dereceli pulsün süresi (13 μs) 1 puls genlik deneyinde giriş ekranına kaydedilir. 1 puls genlik eğrisinden elde edilen eğriden 90 dereceli pulsün genliği -15 dB, 180 dereceli pulsün genliği ise -9 dB ölçüldü (Şekil 3.13).

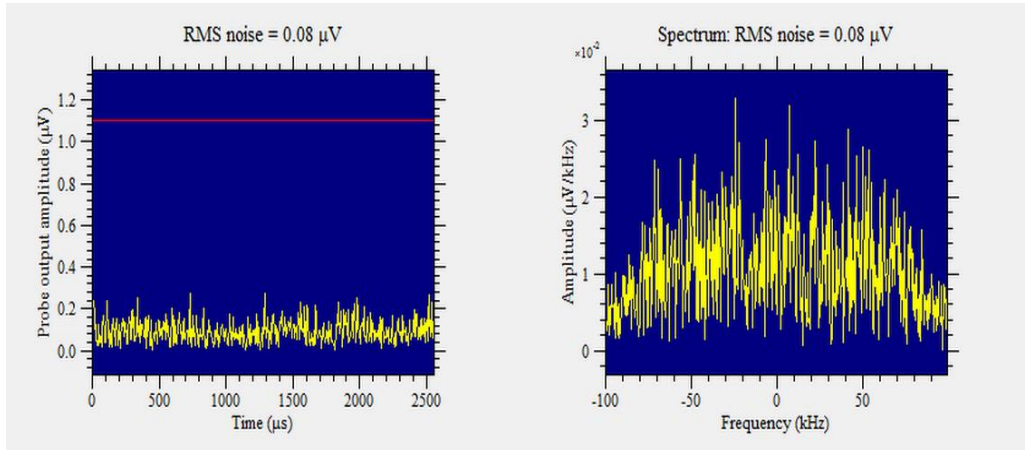


Şekil 3.12. 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile kızartma yağının 90 ve 180 dereceli pulslerinin optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri



Şekil 3.13. 1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile kızartma yağının 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri

Ayrıca sistemin gürültü oranı da ölçüldü ve 0,08 μV değeri çıktı (Şekil 3.14).

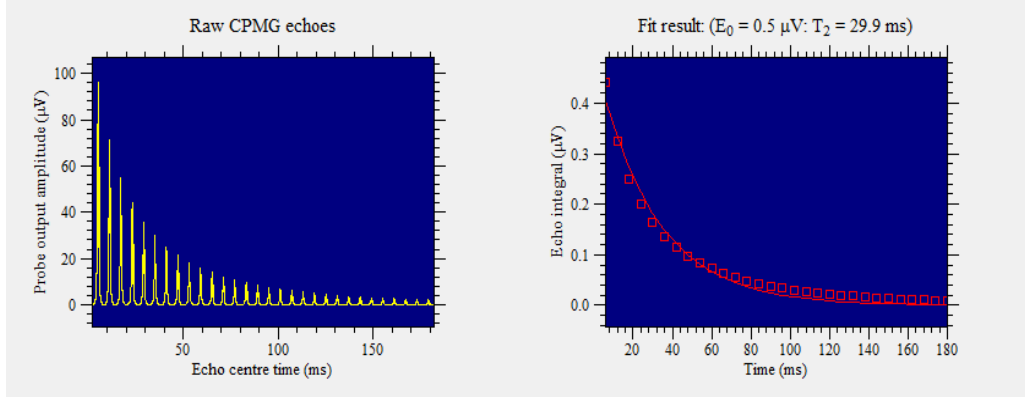


Şekil 3.14. Deneyler sırasında ölçülen TD-NMR spektroskopisinin gürültü spektrumu

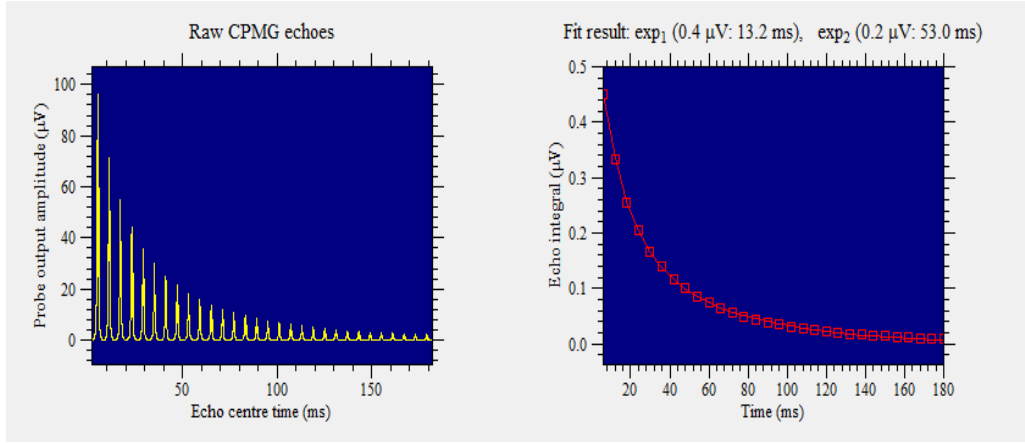
T_2 durulma zamanlarını ölçmek için CPMG puls serisi uygulanır ve durulma zamanları iki-eksponansiyel, tek eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü olarak 3 farklı yöntemle analiz edildi (Tablo 3.5). Şekil 3.15’de tek eksponansiyel durulma zamanı grafiği, Şekil 3.16’da iki-eksponansiyel durulma zamanı grafiği ve Şekil 3.17’de ters Laplace dönüşümü durulma zamanı grafiği verildi.

Tablo 3.5. Kızartma yağı için CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri

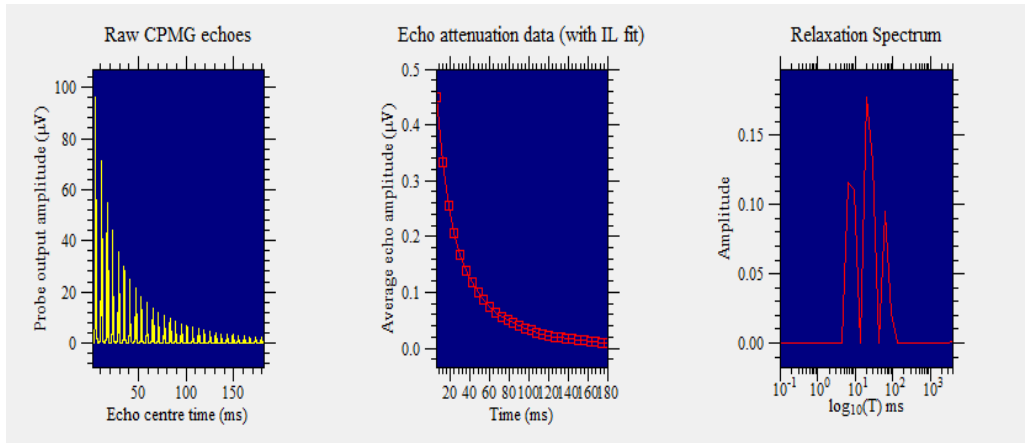
Rezonans Frekansı (MHz)	Tek Eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	İki eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	Ters Laplace (ms)
24,499	30	24,499	14,1	24,499	13,6984
			54,7		42,63
					90,8798
24,499	30,3	24,499	14,1	24,499	13,6984
			55		42,63
					132,687
24,493	29,9	24,493	13,2	24,493	6,42617
			52,9		20
					62,2455
24,493	29,9	24,493	13,2	24,493	9,38235
			53		20
					62,2455
24,493	29,9	24,493	13,2	24,493	9,38235
			53		20
					62,2455
24,493	30	24,493	13,2	24,493	9,38235
			53		20
					62,2455
24,493	30	24,493	13,2	24,493	9,38235
			53		29,20
					62,2455



Şekil 3.15. Kızartma yağı için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı



Şekil 3.16. Kızartma yağı için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı



Şekil 3.17. Kızartma yağı için ters Laplace dönüşümü ile elde edilen T_2 durulma zamanı

Şekil 3.16'dan görüldüğü gibi iki ayrı T_2 durulma zamanı elde edildi (13,2 ms ve 53 ms). Ters Laplace dönüşümü ile elde edilen grafikte ise üç pik görüldü (Şekil 3.17).

T_1 durulma zamanını ölçmek için ise IR puls serisi uygulanarak 3 farklı yöntemle T1-IR-Add, T1-IR-Echo ve T1-IR-FID ölçüldü. T_1 durulma zamanı için Tablo 3.6, Tablo 3.7 ve Tablo 3.8’de görüldüğü üzere ölçümler tekrarlandı ve üç yöntemle elde edilen değerler kendi içerisinde birbirine oldukça yakın değerler verdiği gözlemlendi.

Tablo 3.6. Kızartma yağı için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

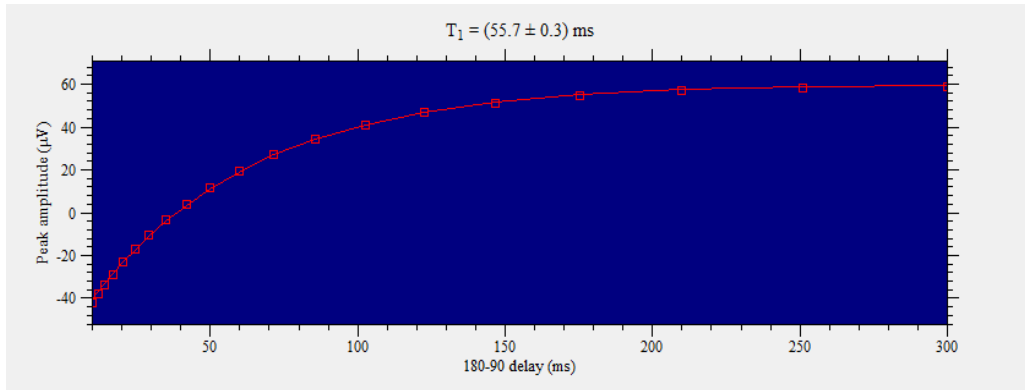
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,492	55,5 ± 0,3
24,491	55,8 ± 0,3
24,491	55,8 ± 0,3
24,491	55,7 ± 0,3
24,491	55,7 ± 0,3
24,491	55,7 ± 0,3
24,491	55,7 ± 0,3

Tablo 3.7. Kızartma yağı için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

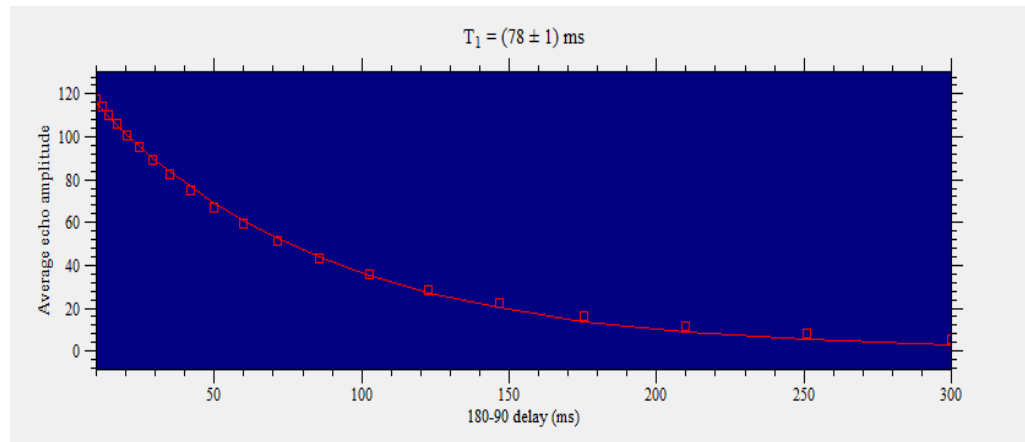
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,491	79 ± 2
24,489	78 ± 1
24,489	78 ± 1
24,489	78 ± 1
24,489	79 ± 1

Tablo 3.8. Kızartma yağı için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

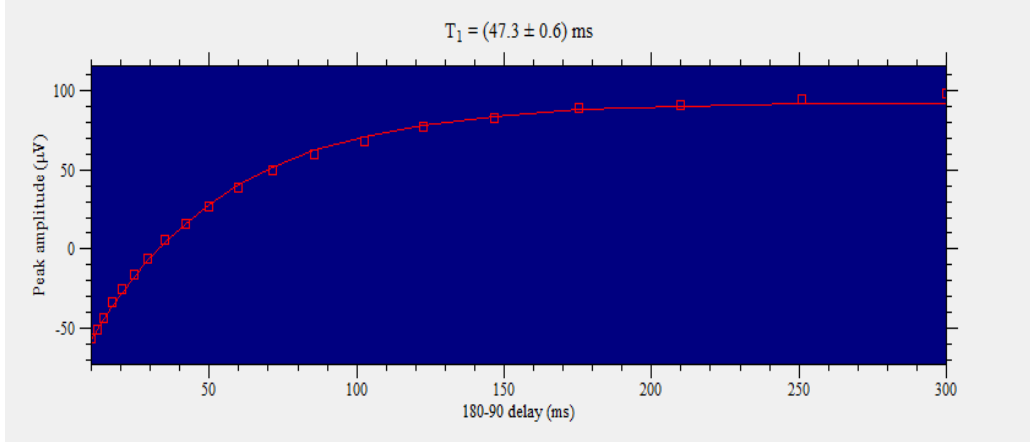
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,488	47,3 ± 0,6
24,488	47,4 ± 0,6
24,488	47,3 ± 0,6
24,488	47,3 ± 0,6
24,488	47,3 ± 0,6
24,488	47,3 ± 0,6
24,488	47,3 ± 0,6



Şekil 3.18. Kızartma yağı için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



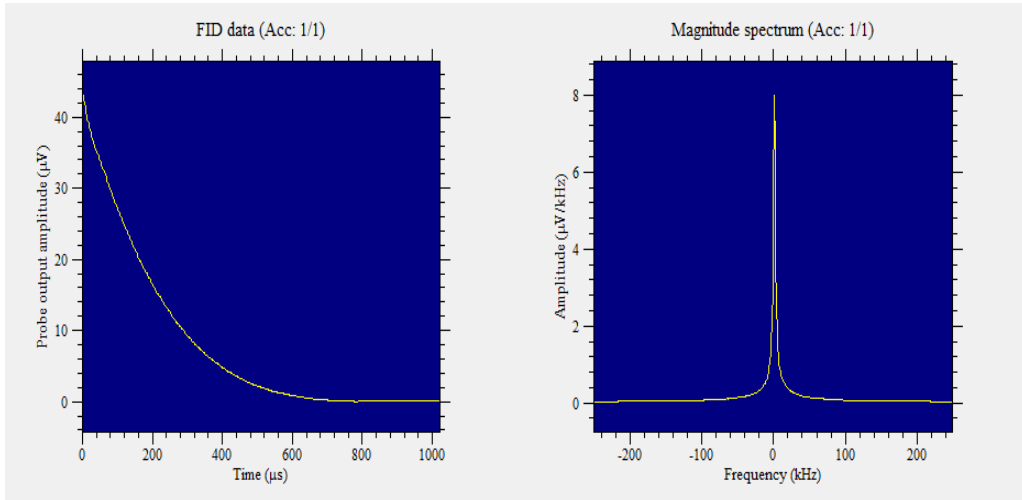
Şekil 3.19. Kızartma yağı için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



Şekil 3.20. Kızartma yağı için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri

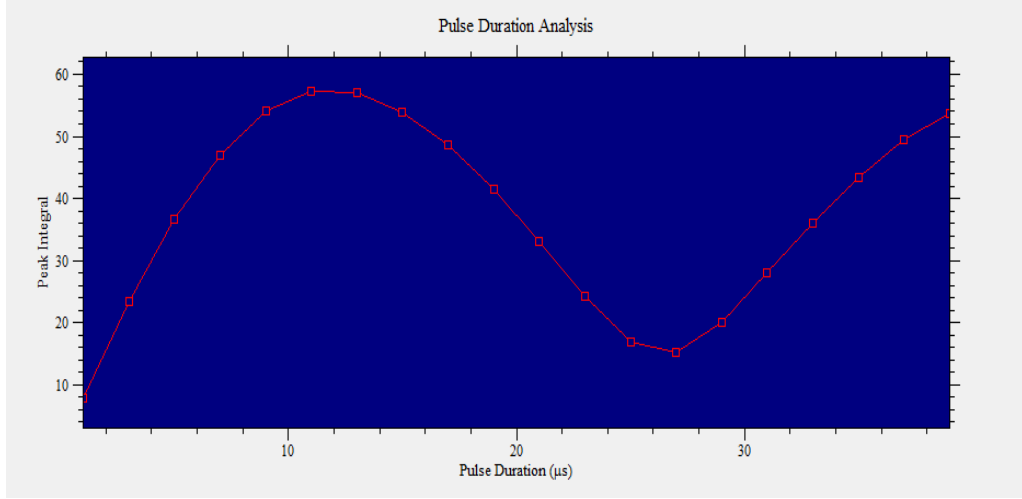
3.1.3. Benzin üzerine yapılan ölçümler

Benzin petrolden imal edilen bir tür yakıttır. Benzinin rezonansa uğradığı frekans tespit edilmesi için 1 puls deneyi yapılır ve rezonans frekansı 24,524 MHz olarak ölçüldü (Şekil 3.21). Sinyalin çıkış gücü -14 dB'dir.



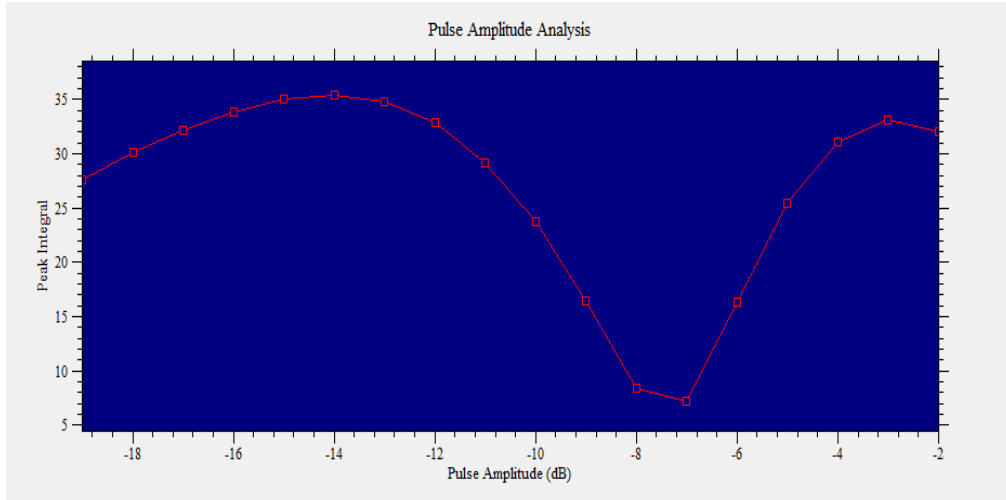
Şekil 3.21. 1 puls deneyi ile benzinin ölçülen rezonans frekansı

1 puls deneyinden sonra 1 puls süre deneyi yapıldı ve elde edilen eğriden 90 dereceli puls süresi 11 μs , 180 dereceli puls süresi ise 27 μs olarak bulundu (Şekil 3.22). 1 puls süre deneyinde elde edilen 90 dereceli pulsün süresi (11 μs) 1 puls genlik deneyinde giriş ekranına kaydedildi.



Şekil 3.22. 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile benzinin 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri

1 puls genlik eğrisinden elde edilen eğriden 90 dereceli pulsun genliği -14 dB, 180 dereceli pulsun genliği ise -7 dB ölçüldü (Şekil 3.23).

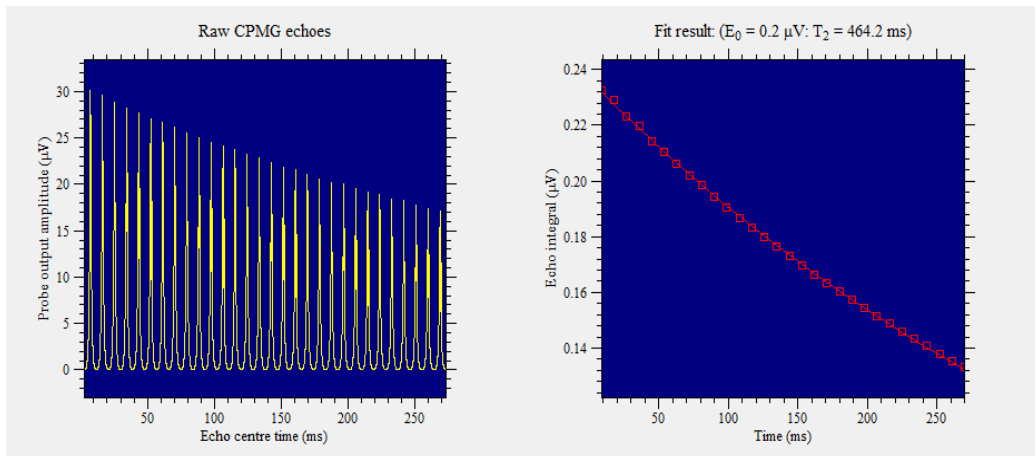


Şekil 3.23. 1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile benzinin 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri

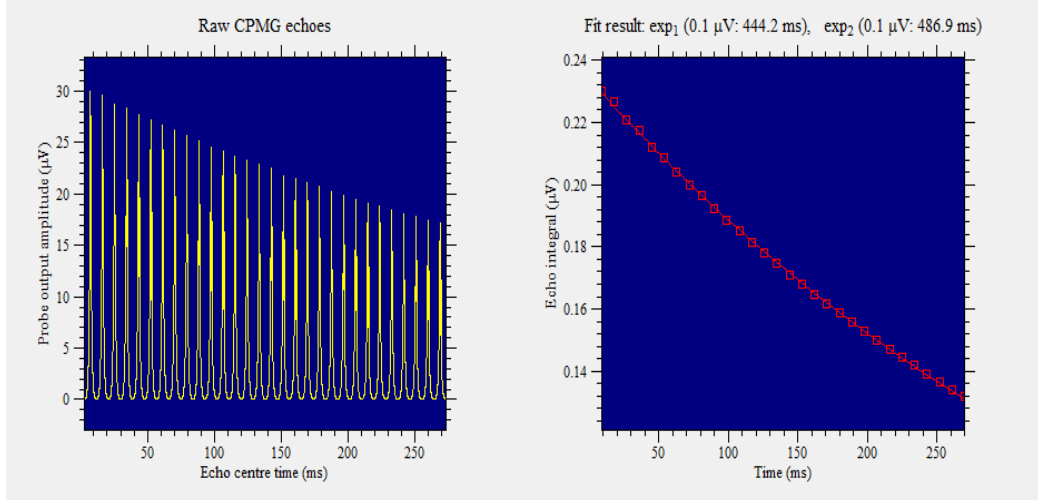
Tablo 3.9. Benzin için CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel, ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri

Rezonans Frekansı (MHz)	Tek eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	İki eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	Ters Laplace (ms)
24,518	463,9	24,518	448,6	24,518	193,725
			480,6		602,926
24,518	464,2	24,518	444	24,518	193,725
			486,2		602,926
24,518	464	24,518	445,1	24,518	282,243
			484,7		602,926
24,517	464,2	24,517	444,2	24,518	193,725
			486,9		602,926

T_2 durulma zamanlarını ölçmek için CPMG puls serisi uygulanır ve durulma zamanları iki-eksponansiyel, eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü olarak 3 farklı yöntemle ölçüldü (Tablo 3.9). Şekil 3.24’de tek eksponansiyel durulma zamanı grafiği, Şekil 3.25’de iki-eksponansiyel durulma zamanı grafiği ve Şekil 3.26’da ters laplace dönüşümü durulma zamanı grafiği verildi.

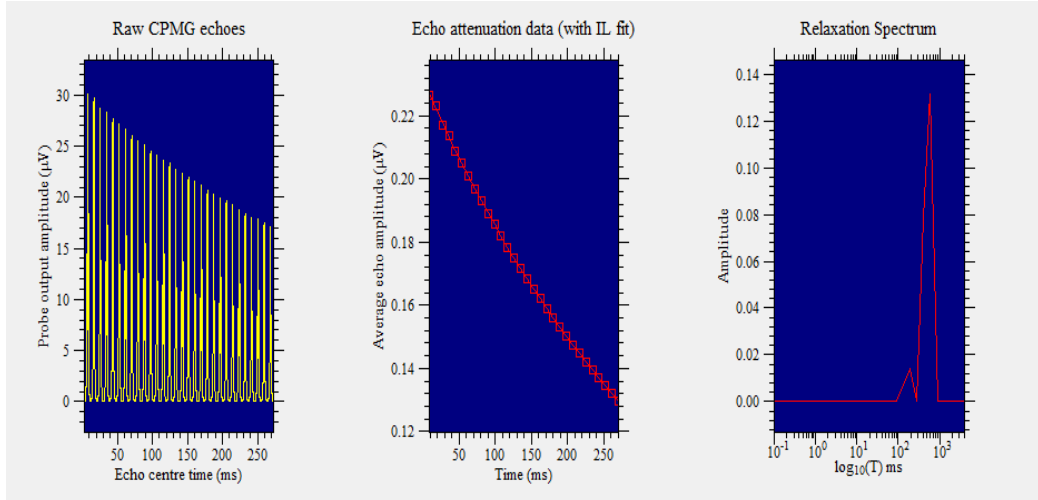


Şekil 3.24. Benzin için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı



Şekil 3.25. Benzin için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı

Şekil 3.25’den görüldüğü gibi iki ayrı T_2 durulma zamanı elde edildi (444,2 ms ve 486,9 ms). Fakat bu iki durulma zamanı değerleri birbirine çok yakın çıktı. Ters Laplace dönüşümü ile elde edilen grafikte ise iki pik görüldü (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. Benzin için ters Laplace dönüşümü olarak elde edilen T_2 durulma zamanı

T_1 durulma zamanını ölçmek için ise IR puls serisi uygulanarak 3 farklı yöntem olan T_1 -IR-Add, T_1 -IR-Echo ve T_1 -IR-FID ile ölçüldü. T_1 durulma zamanı için Tablo 3.10, Tablo 3.11 ve Tablo 3.12’de görüldüğü üzere ölçümler tekrarlandı ve 3 yöntemde elde edilen değerler kendi içerisinde birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlendi.

Tablo 3.10. Benzin için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,512	547 ± 6
24,512	570 ± 10
24,512	560 ± 10
24,512	560 ± 10
24,512	560 ± 10

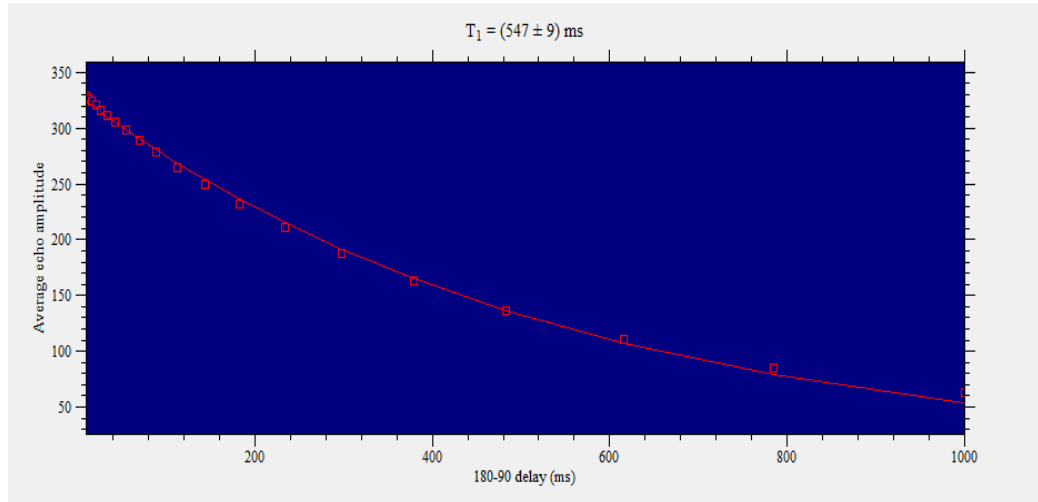
Tablo 3.11. Benzin için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,498	527 ± 4
24,498	527 ± 4
24,498	528 ± 4
24,498	527 ± 4
24,498	527 ± 4

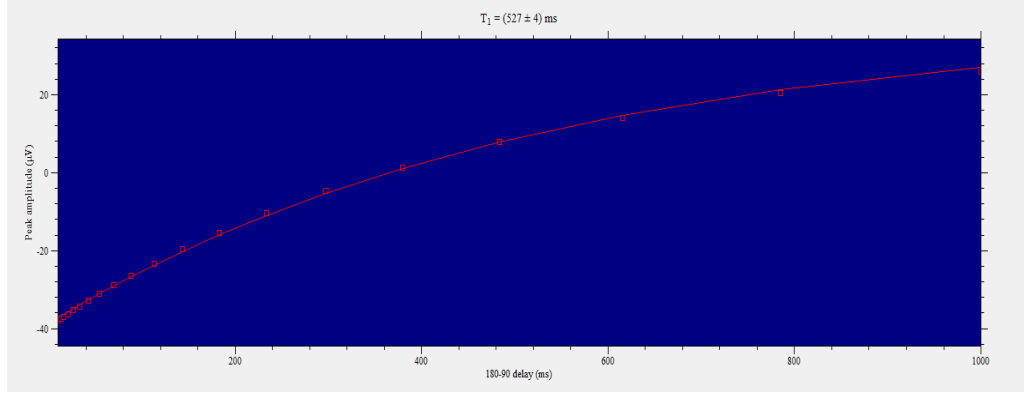
Tablo 3.12. Benzin için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

Rezonans Frekans (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,488	480 ± 7
24,488	479 ± 6
24,488	475 ± 7
24,488	469 ± 6
24,488	472 ± 7
24,488	470 ± 6

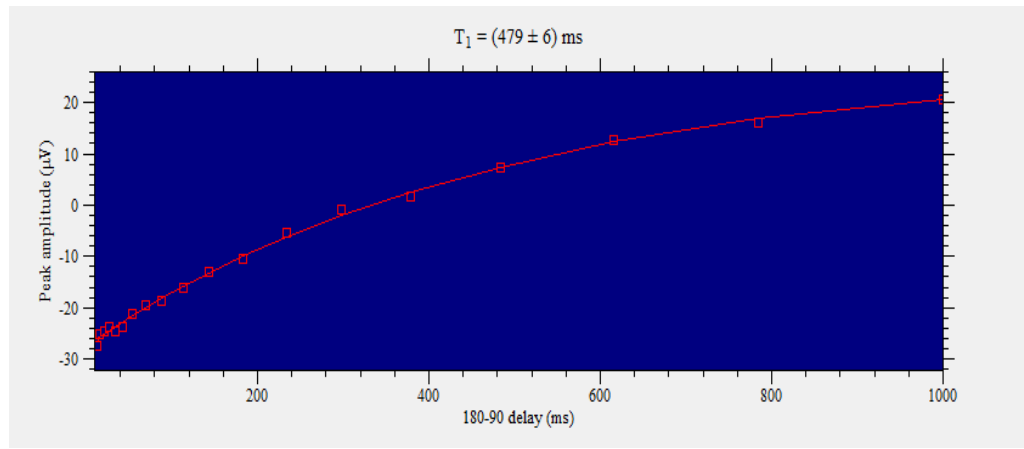
Şekil 3.27, Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da üç farklı yöntemle ölçülen T_1 eğrileri verildi.



Şekil 3.27. Benzin için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



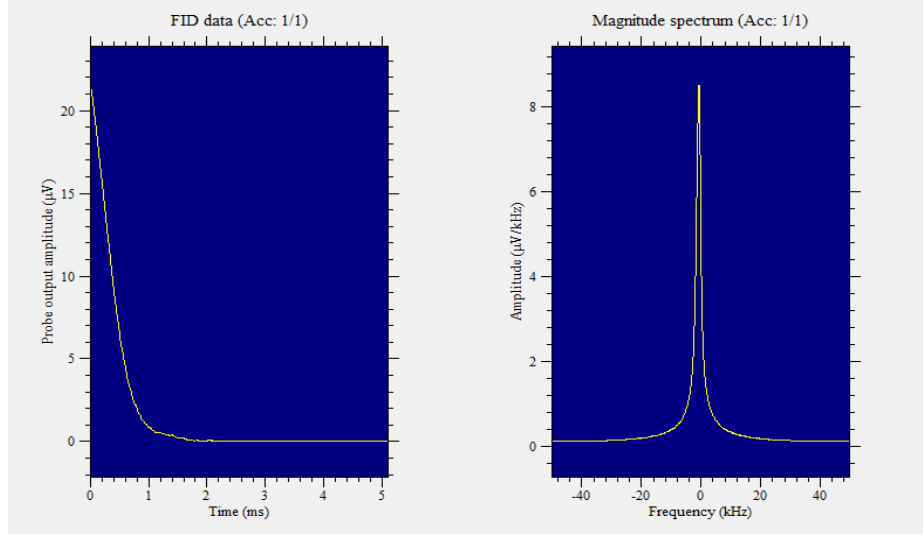
Şekil 3.28. Benzin için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



Şekil 3.29. Benzin için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri

3.1.4. Dizel üzerine yapılan ölçümler

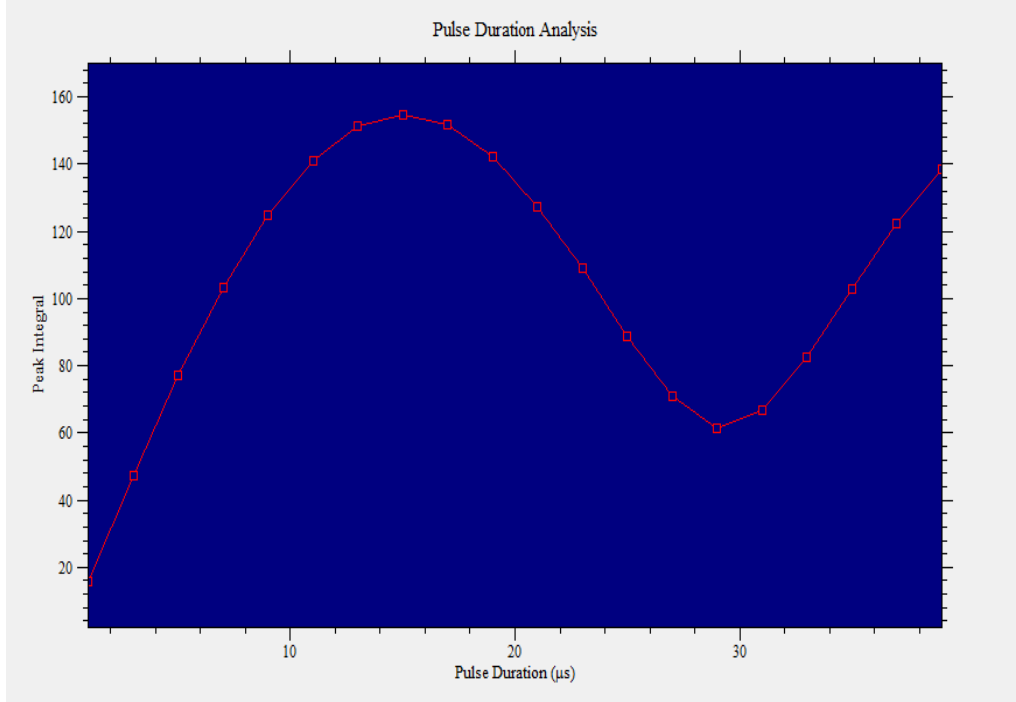
Mazot veya motorin dizel motorlarda kullanılan, ham petrolün damıtma ürünlerinden biridir. Ham petrolün damıtılması sırasında 200-300° C kaynama aralığında alınan üçüncü ana ürün motorindir. Motorin dizel motoru yakıttır. Dizelin durulma zamanlarını ölçebilmek için yapılan ölçümler sırası ile anlatılacaktır. Örneğin rezonansa uğradığı frekans tespit edilmesi için 1 puls deneyi yapılır ve rezonans frekansı 24,598 MHz olarak ölçüldü (Şekil 3.30). Sinyalin çıkış gücü -15dB'dir.



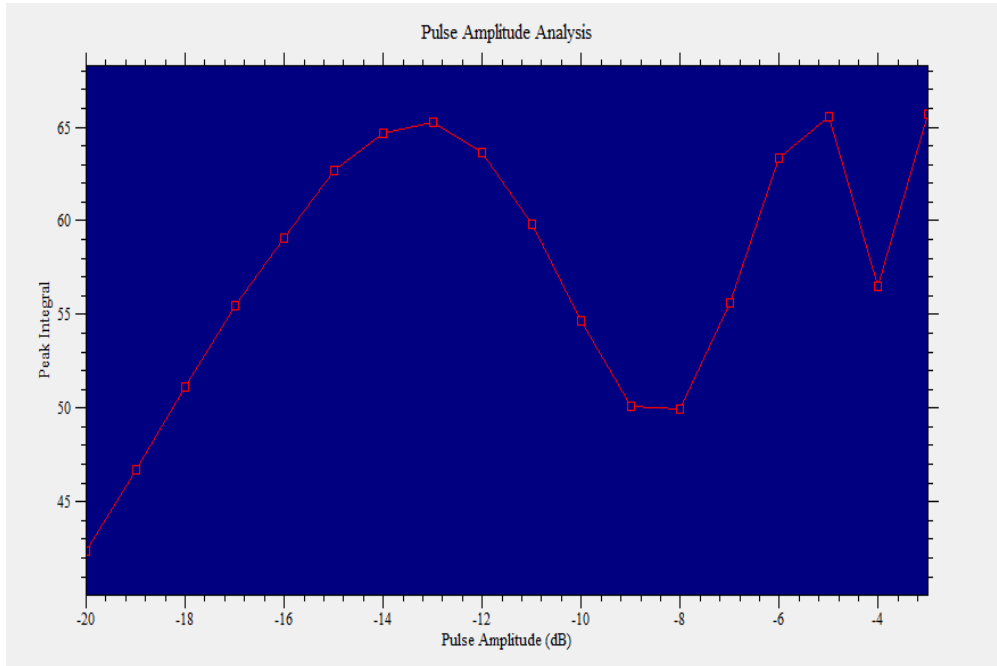
Şekil 3.30. 1 puls deneyi ile dizelin ölçülen rezonans frekansı

1 puls deneyinden sonra 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi yapılır ve elde edilen eğriden 90 dereceli puls süresi $12 \mu\text{s}$, 180 dereceli puls süresi ise $27 \mu\text{s}$ olarak bulundu (Şekil 3.31).

1 puls süre deneyinde elde edilen 90 dereceli pulsün süresi ($12\mu\text{s}$) 1 puls genlik deneyinde giriş ekranına kaydedilir. 1 puls genlik eğrisinden elde edilen eğriden 90 dereceli pulsün genliği -15 dB , 180 dereceli pulsün genliği ise -8 dB ölçüldü (Şekil 3.32). T_2 durulma zamanlarını ölçmek için CPMG puls serisi uygulanır ve durulma zamanları iki-eksponansiyel, tek eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü olarak 3 farklı yöntemle ölçüldü (Tablo 3.13). Şekil 3.33’de tek eksponansiyel grafiği, Şekil 3.34’de iki-eksponansiyel ve Şekil 3.35’de ters Laplace dönüşümü durulma zamanı grafiği verildi.



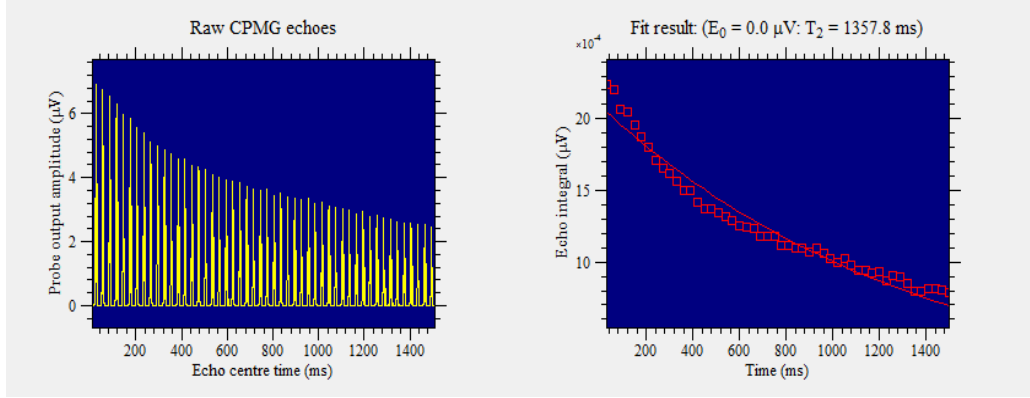
Şekil 3.31. 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile dizelin 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri



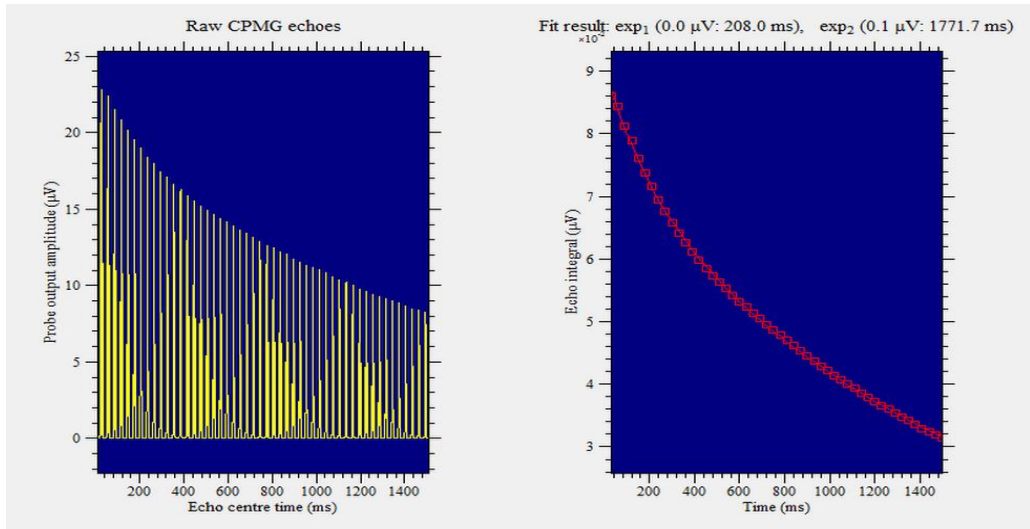
Şekil 3.32. 1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile dizelin 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri

Tablo 3.13. Dizel için CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri

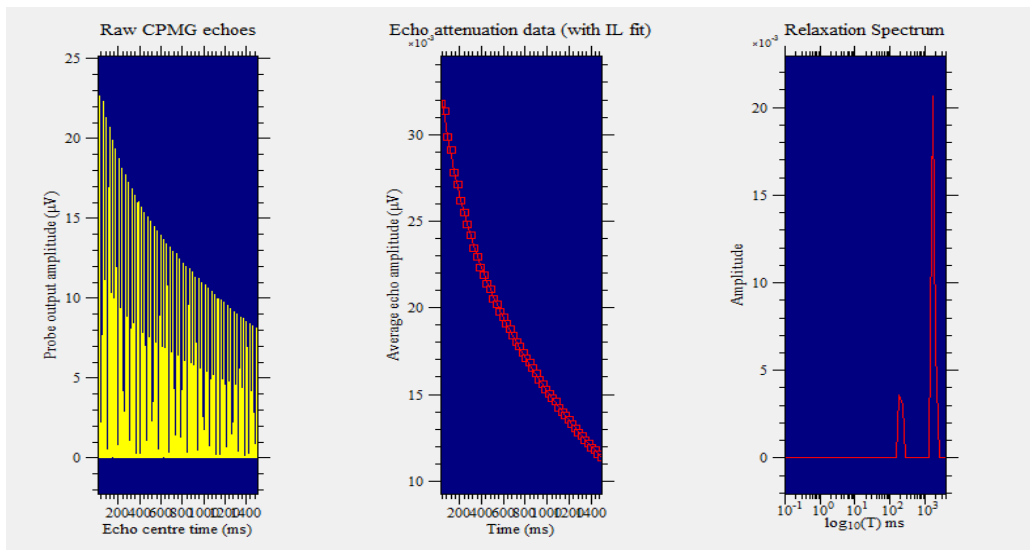
Rezonans Frekansı (MHz)	Tek Eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	İki-eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	Ters Laplace (ms)
			1720,7		1654
24,448	1342,3	24,5925	198,7	24,5925	226
			1746		1654
24,442	1357,8	24,5840	207,8	24,5925	226,813
			1707,3		1654
24,446	1287,6	24,5840	208,1	24,5925	226,813
			1693,7		1654,08
24,446	1385,8	24,5840	198,5	24,5886	282,243
			1771,7		1654,08
24,444	1311,2	24,5826	208	24,578	181,883
			1719		1654,08
24,442	1362	24,5826	200,8	24,578	181,883
			1677,5		1654,08
24,442	1377	24,5816	208,8	24,576	226,813
			1694,8		1654,08
24,442	1383,3	24,578	213,8	24,576	226,813



Şekil 3.33. Dizel için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı



Şekil 3.34. Dizel için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı



Şekil 3.35. Dizel için ters Laplace dönüşümü olarak elde edilen T_2 durulma zamanı

Şekil 3.34'den görüldüğü gibi iki ayrı T_2 durulma zamanı elde edildi (1771,7 ms ve 208 ms). Ters laplace dönüşümü ile elde edilen grafikte iki pikin var olması (Şekil 3.35) dizelin iki bileşene sahip olduğunu gösterir. T_1 durulma zamanını ölçmek için 3 farklı IR puls serisi uygulandı.

Tablo 3.14. Dizel için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

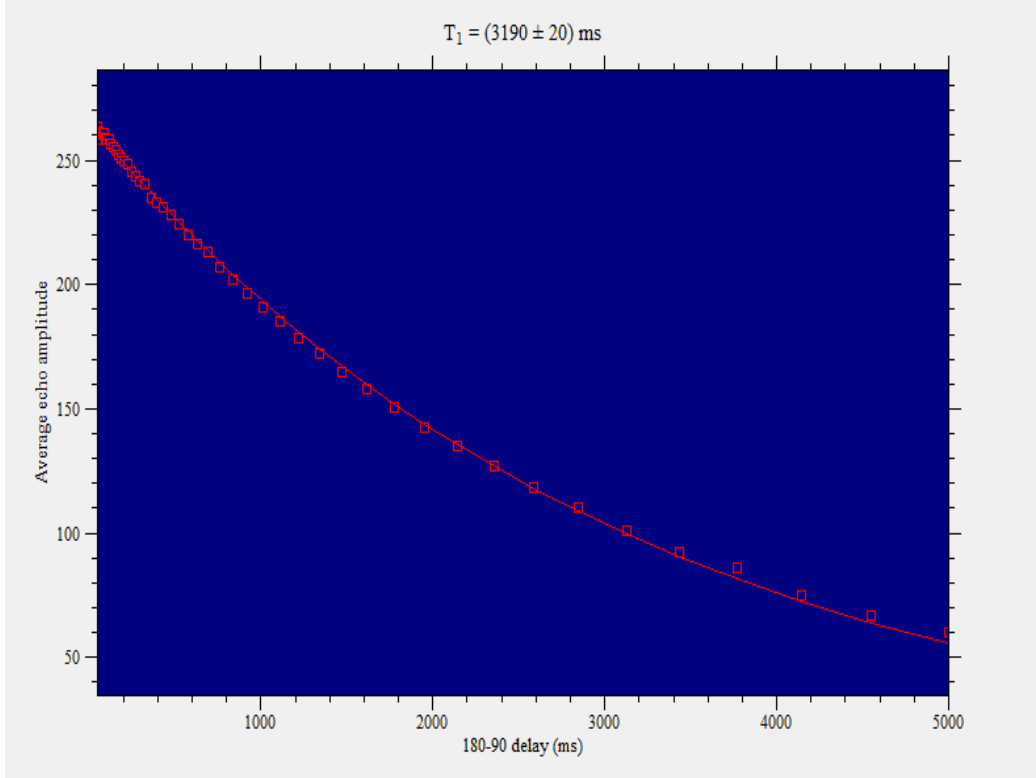
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,5668	2570 ± 20
24,5668	2480 ± 40
24,5629	2560 ± 20

Tablo 3.15. Dizel için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

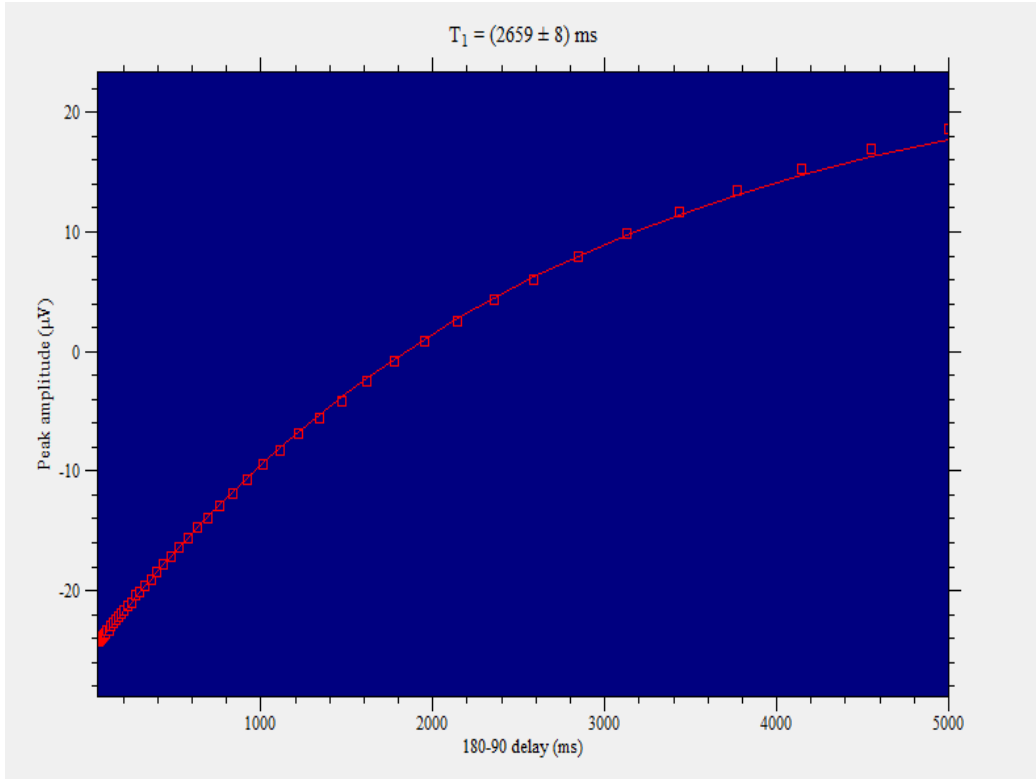
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,5621	2661 ± 8
24,5607	2659 ± 8
24,5595	2671 ± 8

Tablo 3.16. Dizel için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

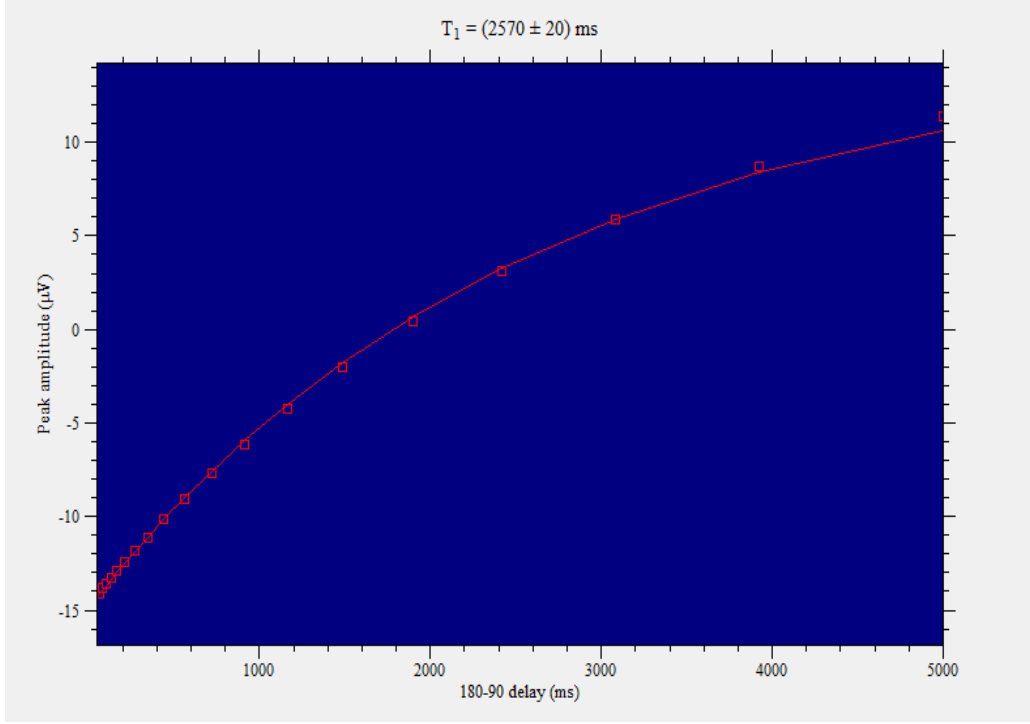
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,5590	3190±20
24,5589	3130±10



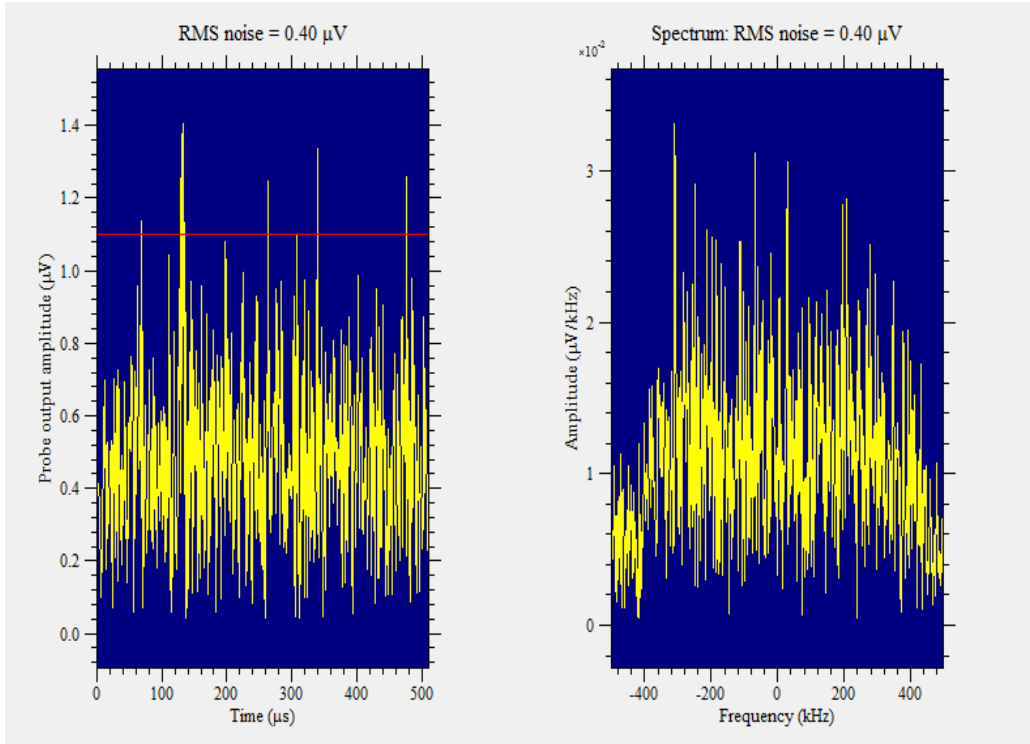
Şekil 3.36. Dizel için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



Şekil 3.37. Dizel için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



Şekil 3.38. Dizel için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri

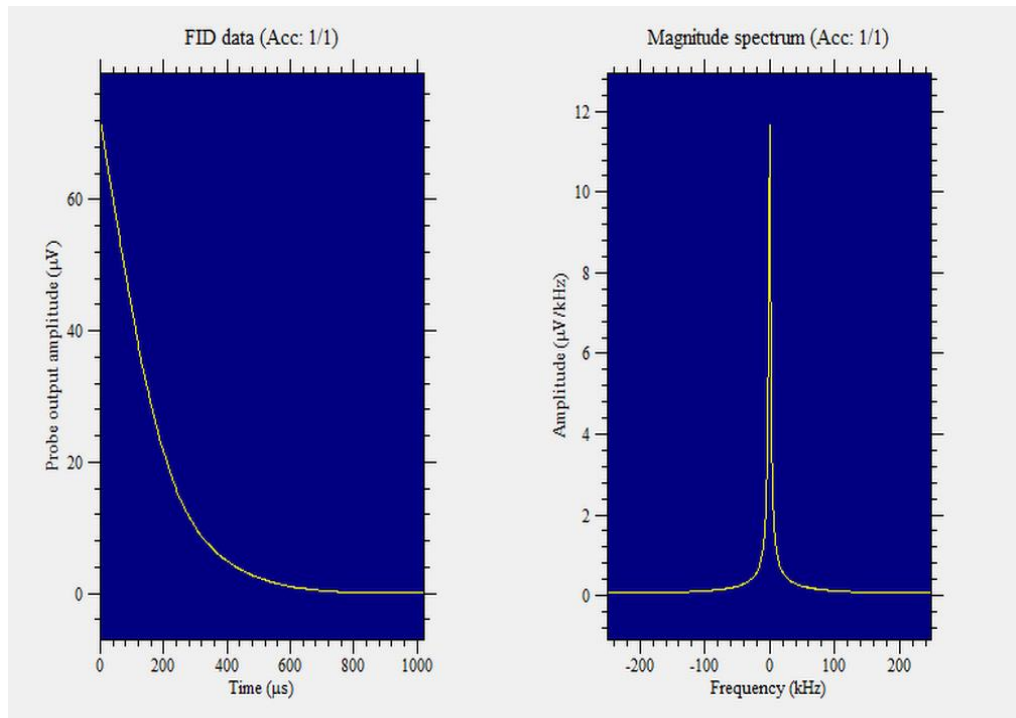


Şekil 3.39. Deneyler sırasında ölçülen TD-NMR spektroskopisinin gürültü spektrumu

Çalışmada sistemin gürültü oranında ölçüldü ve 0,40 µV çıktı (Şekil 3.39).

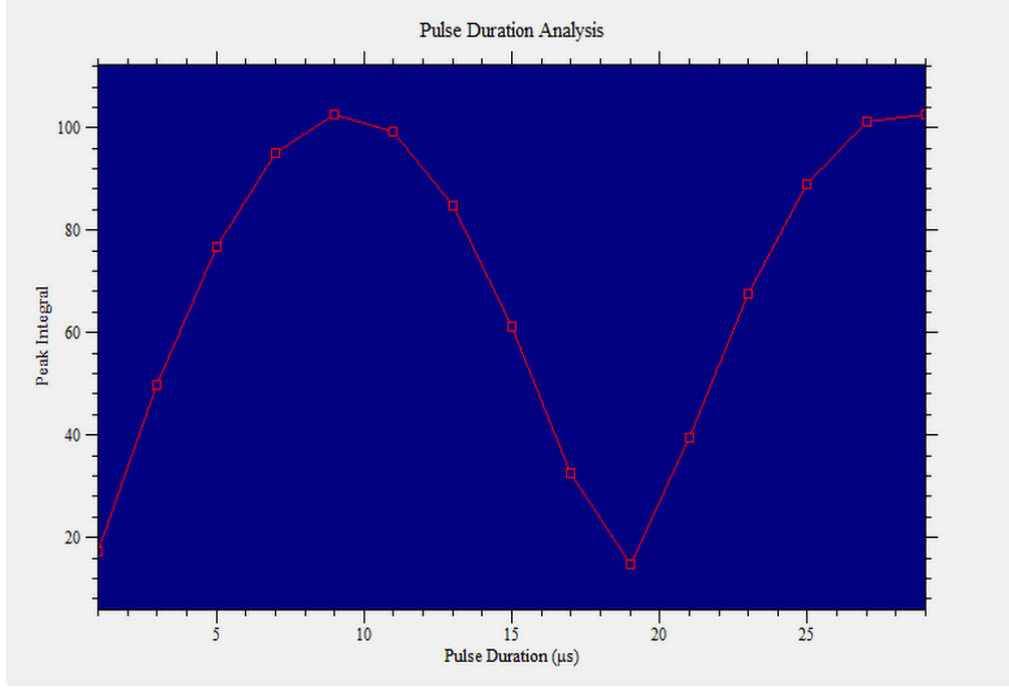
3.1.5. Kanola yağı üzerine yapılan ölçümler

Kanola yağı, kolza bitki tohumlarının genetik yollarla ıslah edilmesiyle elde edilmiş tohumlardan üretilen bir yağ çeşididir. Biyodizel, kolza (kanola) gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılan bir üründür. Örneğin rezonansa uğradığı frekans tespit edilmesi için 1 puls deneyi yapılır ve rezonans frekansı 24,529 MHz olarak ölçüldü (Şekil 3.40). Sinyalin çıkış gücü -12 dB'dir.

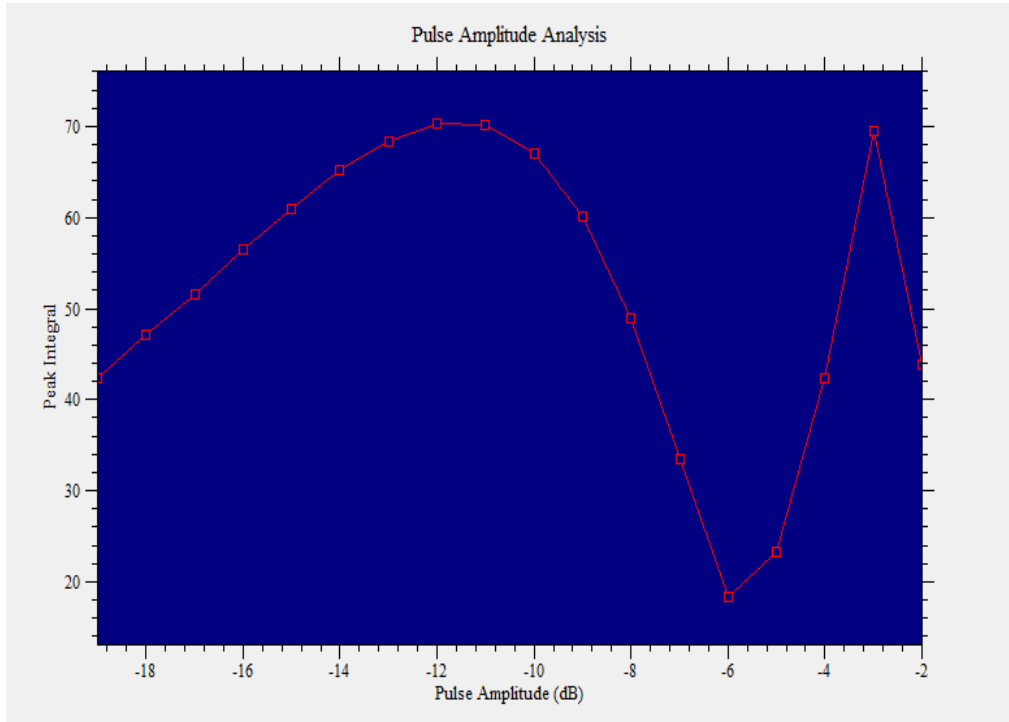


Şekil 3.40. 1 puls deneyi ile kanola yağının ölçülen rezonans frekansı

1 puls deneyinden sonra 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi yapılır ve elde edilen eğriden 90 dereceli puls süresi 9 μ s, 180 dereceli puls süresi ise 19 μ s olarak bulundu (Şekil 3.41). 1 puls süre deneyinde elde edilen 90 dereceli pulsün süresi (9 μ s) 1 puls genlik deneyinde giriş ekranına kaydedilir. 1 puls genlik eğrisinden elde edilen eğriden 90 dereceli pulsün genliği -12 dB, 180 dereceli pulsün genliği ise -6 dB ölçüldü (Şekil 3.42). 90 ve 180 dereceli pulsların genlikleri arasında olması beklenen 6 dB'lik fark elde edildi.



Şekil 3.41. 1 puls süre (1 pulse duration) deneyi ile kanola yağının 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin ölçüldüğü eğri



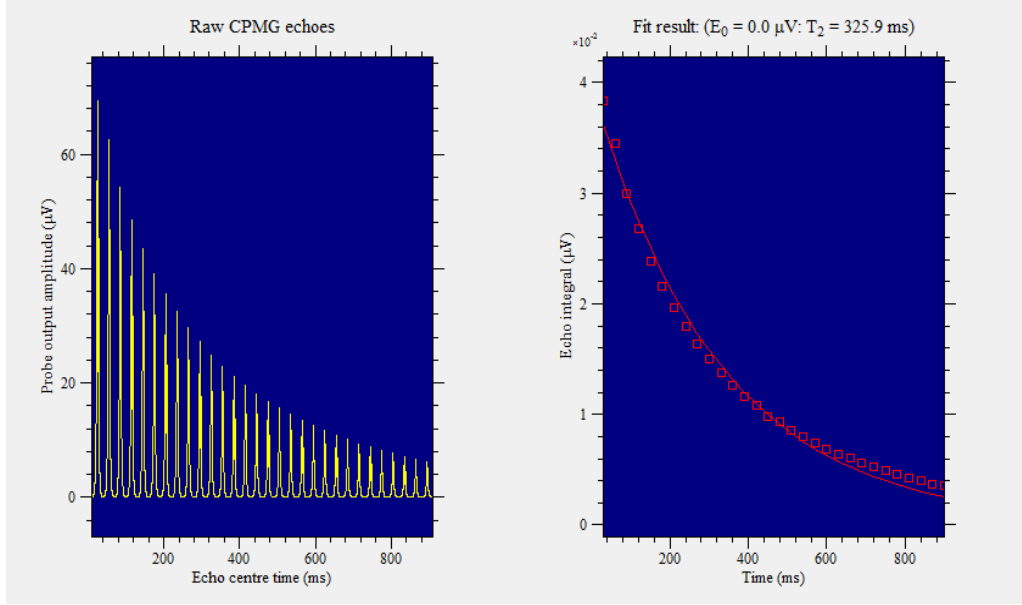
Şekil 3.42. 1 puls genlik (1 pulse amplitude) deneyi ile kanola yağının 90 ve 180 dereceli pulsların genliklerinin ölçüldüğü eğri

T_2 durulma zamanlarını ölçmek için CPMG puls serisi uygulanır ve durulma zamanları iki-eksponansiyel, tek eksponansiyel ve ters laplace dönüşümü olarak 3 farklı yöntemle ölçüldü (Tablo 3.17).

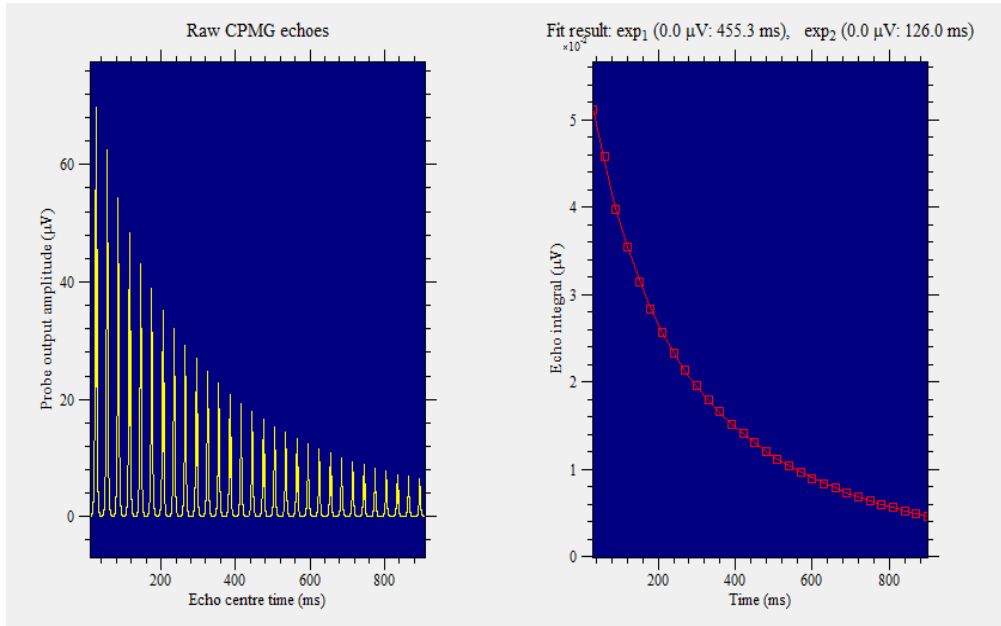
Tablo 3.17. Kanola yağı için CPMG serisi ile T_2 durulma zamanının tek eksponansiyel, iki-eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü ile ölçülen değerleri ile rezonansa uğradığı frekans değerleri

Rezonans Frekansı (MHz)	Tek eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	İki eksponansiyel (ms)	Rezonans Frekansı (MHz)	Ters Laplace (ms)
24,548	257,6	24,557	144,9	24,557	132,687
			482,5		412,957
24,548	282,5	24,548	128,8	24,548	132,687
			551,8		412,957
24,548	325,9	24,548	126	24,548	132,687
			455,3		412,957
24,542	291,1	24,542	130	24,542	132,687
			484,4		602,926
		24,542	134,3	24,542	132,687
			537		412,957

Şekil 3.43'de tek eksponansiyel durulma zamanı grafiği, Şekil 3.44'de iki-eksponansiyel durulma zamanı grafiği ve Şekil 3.45'de ters Laplace dönüşümü durulma zamanı grafiği verildi. T_1 durulma zamanını ölçmek için ise IR puls serisi uygulanarak 3 farklı yöntemle (T1-IR-Add, T1-IR-Echo, T1-IR-FID) ölçüldü. T_1 durulma zamanı için Tablo 3.18, Tablo 3.19 ve Tablo 3.20'de görüldüğü üzere ölçümler tekrarlandı ve üç yöntemde elde edilen değerler kendi içerisinde birbirine oldukça yakın değerler çıktığı gözlemlendi.

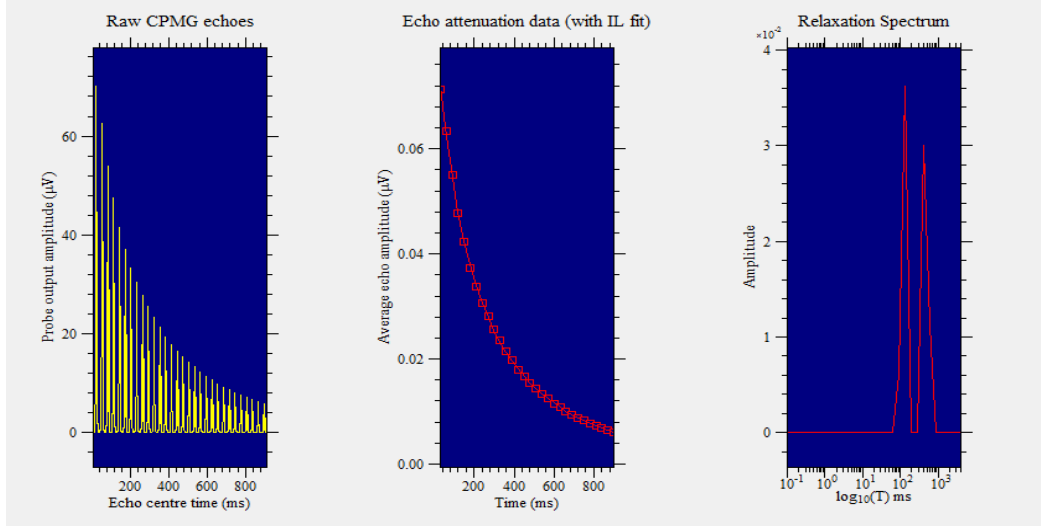


Şekil 3.43. Kanola yağı için tek eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı



Şekil 3.44. Kanola yağı için iki-eksponansiyel olarak elde edilen T_2 durulma zamanı

Şekil 3.44'ten görüldüğü gibi iki ayrı T_2 durulma zamanı gözlemlendi (455,3 ms ve 126 ms). Ters Laplace dönüşümü ile elde edilen grafikte ise iki pik görüldü (Şekil 3.45). Bu kanola yağının iki bileşene sahip olduğunu gösterir.



Şekil 3.45. Kanola yağı için ters Laplace dönüşümü olarak elde edilen T_2 durulma zamanı

Tablo 3.18. Kanola yağı için T1-IR-FID yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

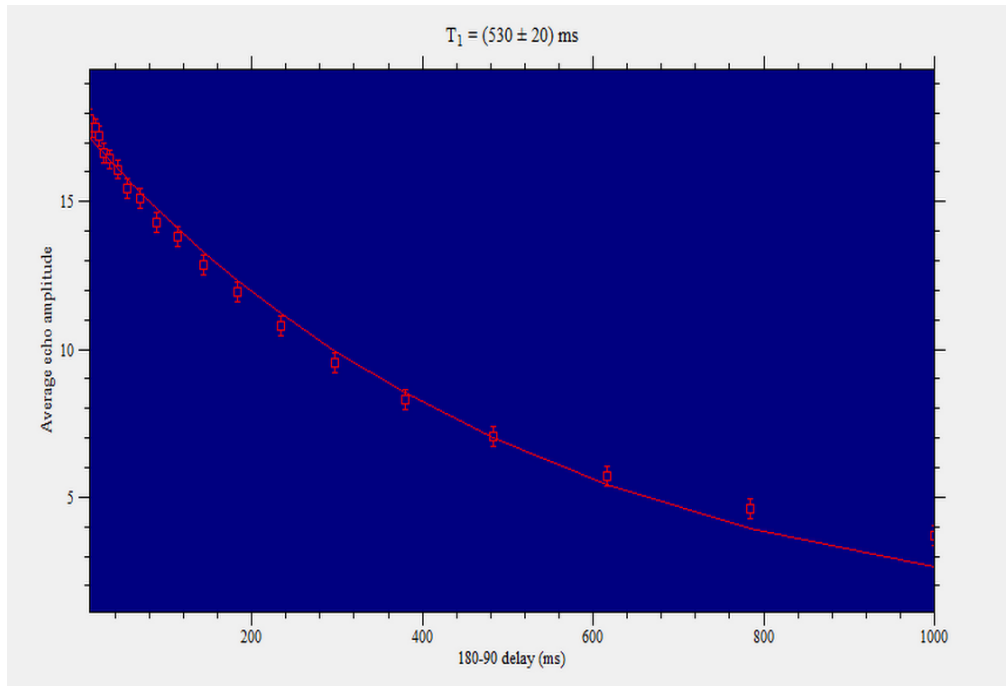
Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,517	401 ± 3
24,517	399 ± 3
24,515	405 ± 3

Tablo 3.19. Kanola yağı için T1-IR-Echo yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,519	440 ± 4
24,519	439 ± 4
24,517	441 ± 4

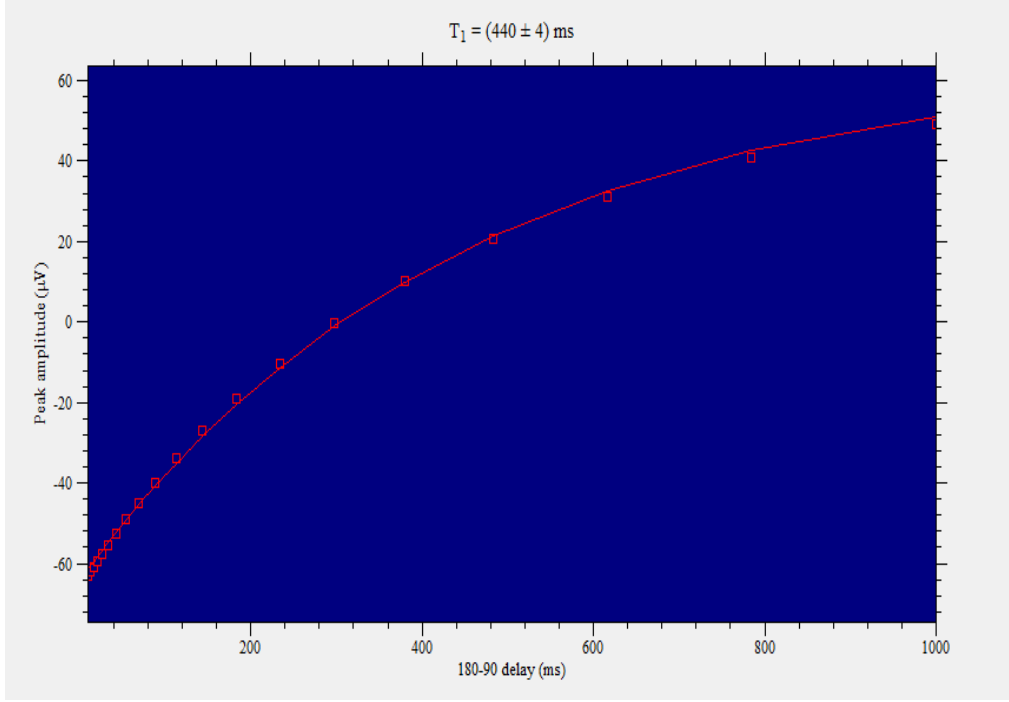
Tablo 3.20. Kanola yağı için T1-IR-Add yöntemi ile elde edilen T_1 durulma zamanları ve rezonansa uğradığı frekans değerleri

Rezonans Frekansı (MHz)	T_1 Durulma Zamanı (ms)
24,529	530 ± 20
24,529	530 ± 20
24,527	530 ± 20

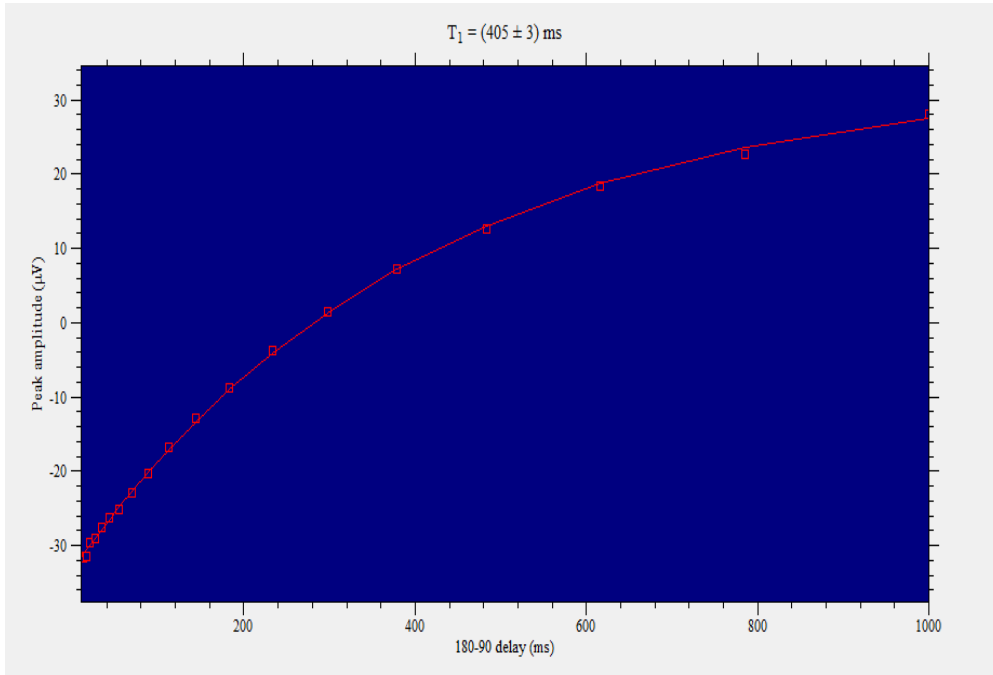


Şekil 3.46. Kanola yağı için T1-IR-Add yöntemi ile ölçülen T_1 değeri

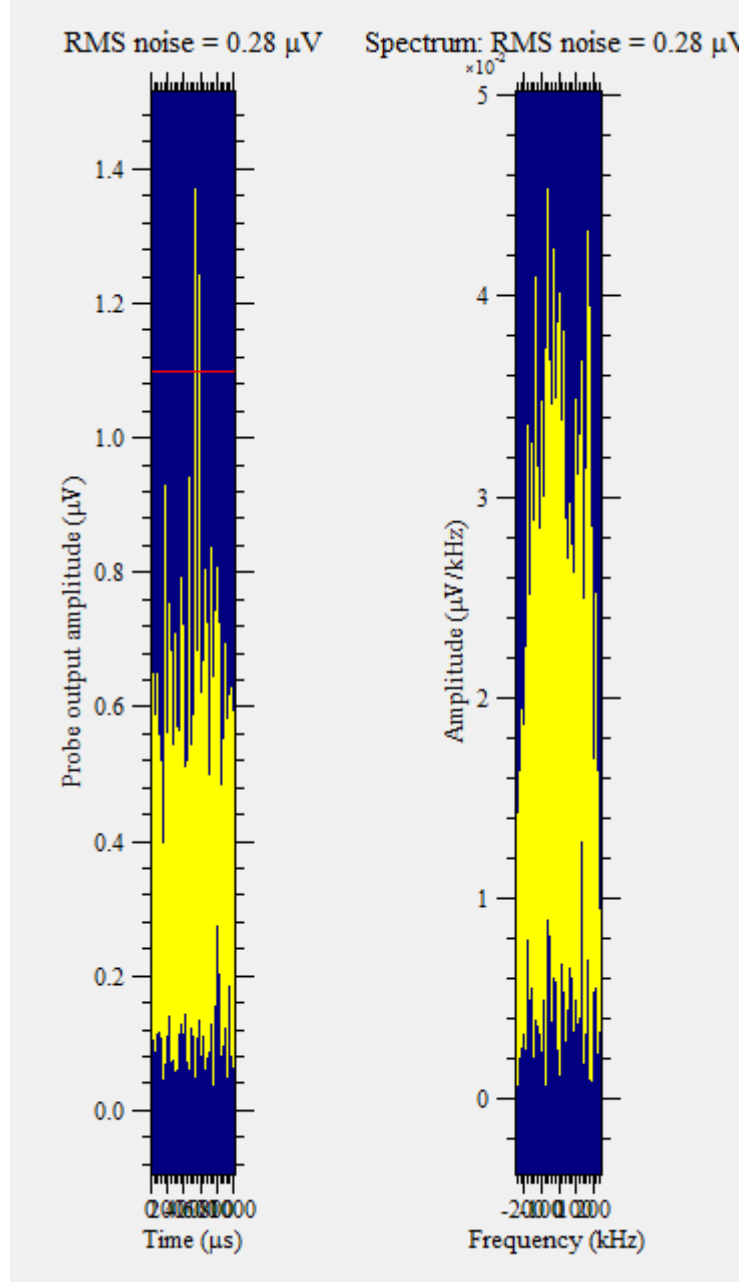
Ayrıca sistemin gürültü oranında ölçüldü ve $0,40 \mu\text{V}$ değeri elde edildi (Şekil 3.49).



Şekil 3.47. Kanola yağı için T1-IR-Echo yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



Şekil 3.48. Kanola yağı için T1-IR-FID yöntemi ile ölçülen T_1 değeri



Şekil 3.49. Deneyler sırasında ölçülen TD-NMR spektroskopisinin gürültü spektrumu

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan deneylerde, petrol ürünleri olan ham petrol, dizel, benzin ile kızartma yağı ve biyodizelin hammaddesi olan kanola yağının durulma zamanları (T_1 ve T_2) ölçüldü. Elde edilen durulma zamanları, literatürde yer alan durulma zamanı değerleri ile karşılaştırılarak örneklerin içerdikleri bileşen sayısı tespit edilmeye çalışıldı. TD-NMR yöntemi ile 5 farklı sıvı malzemenin (ham petrol, dizel, benzin, kızartma yağı, kanola yağı) durulma zamanları araştırıldı. Spin spin (T_2) durulma eğrisi tek eksponansiyel, iki eksponansiyel modelleme ve ters Laplace dönüşüm analiz edildi ve elde edilen veriler Tablo 4.1'de verildi. Spin örgü (T_1) durulma eğrisi ise tek eksponansiyel model ile fit edildi. Deneysel verilerden tek eksponansiyel model yerine ikili (çoklu) eksponansiyel daha uygun olması beklenir. Ancak deneysel kısıtlamalardan dolayı (hazır yazılımın bulunmaması) bu modelleme spin-örgü durulma zamanı için yapılamadı.

Düşük manyetik alanda yapılan deneylerde elde edilen veriler incelendiğinde her bir malzemenin durulma zamanının birbirinden farklı olduğu gözlemlendi. Elde edilen bu sonucun sebebi, durulma zamanlarının her bir malzemeye özgü bir özellik olmasıdır. Kullanılan malzemelerin çoğu iki eksponansiyel T_2 durulma eğrisi sergilemektedir. Kızartma yağında ILT yöntemi ile üç bileşen gözlemlendi. Böylece zaman boyutlu NMR yöntemi ile malzemelerin birkaç bileşenden oluştuğunu gözlemlemek mümkündür. Deneylerde kullanılan malzemelerin bileşenleri incelenecek olursak, ham petrolü oluşturan bileşenlerin %80'nini aliptatik alkanlar ve sikloalkanlar oluştururken, %20'sini ise aromatikler ve olefinler (alkenler) oluşturmaktadır [18]. Dizelin bileşenlerinin %64'ü alifatik hidrokarbonlardan, %35'i ise aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Benzinin bileşenlerinin %50'si aromatik hidrokarbonlardan, %5'i ise alken ve alkanlardan oluşur. Literatürde aromatik hidrokarbonların spin-örgü durulma zamanının (T_1) 500 ile 900 ms arasındaki değerlere sahip olduğu verilir [19]. Tablo 4.1'de deneylerde kullanılan petrol ürünlerinin durulma zamanlarını verildi.

Bileşenlerinde en fazla oranda aromatik hidrokarbonları içeren ham petrol ve benzin ile yapılan deneylerde elde edilen spin-örgü (T_1) durulma zamanlarının literatür ile uyduğu gözlemlendi. TD-NMR metodu ile petrol ürünlerinin içerdiği bileşenlerin tespit edilebilmesi ile beraber malzemenin hidrojen içeriği veya viskozitesi hakkında da bilgi edinilebilir. Viskozite, bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak tanımlanabilir. Düşük viskoziteye sahip sıvıların T_1 ve T_2 durulma zamanları yaklaşık olarak birbirine yakın değerlerde olmalıdır. Benzin, kanola yağı hatta ham petrolün T_1 ve T_2 değerlerinin birbirine yakın çıkması buna bağlıdır. Yüksek viskoziteye sahip sıvıların ise T_1 durulma zamanı değeri T_2 durulma zamanı değerinden her zaman büyük olmalıdır [20]. Deneylerimizde viskozitesi daha yüksek ve ağır bir petrol olan dizel için $T_1 > T_2$ (2 kat) elde edildi. Ayrıca viskozitesi en yüksek olan kızartma yağı için de T_1 ve T_2 arasında 4-5 kat kadar fark gözlemlendi. Viskozite arttıkça durulma zamanları azalır.

Dizel, benzin, gibi petrol ürünlerinin viskozitesi kanola ve kızartma yağlarından daha düşüktür. Yapılan deneylerde T_1 ve T_2 zamanlarının azaldığını gözlemledik. Bu sonuç literatürde verilen çalışmalar ile uyum içerisindedir. Ayrıca yağın viskozitesi ve Larmor frekansı arttıkça T_1 durulma zamanı dağılımı daha güçlü olur [21]. Tablo 4.1'den görüldüğü üzere deneylerde elde edilen veriler bu sonucu doğrulamaktadır. Dizel içindeki bir bileşen ve benzin arasında T_2 ve T_1 durulma zamanlarının çok farklı çıkması, dizel içinde katkı malzemesinin (veya aromatik hidrokarbonlarının) oranının daha fazla olduğuna bağlıdır. Diğer yandan alkan moleküllerinin (zincirli hidrokarbon) dizelde daha uzun olmasından dolayı bir bileşen için T_2 durulma zamanı daha kısadır (dizel yaklaşık 200 ms – benzin yaklaşık 500 ms). Tez çalışması için yapılan deneylerde, son zamanlarda kullanımı oldukça yaygınlaşan biyodizelin hammaddesi olan kanola yağı kullanıldı. Düşük manyetik alanda yapılan deneylerde kanola yağının 502,2 ms ve 132,8 ms olmak üzere iki ayrı T_2 durulma zamanına sahip olduğu görüldü. Literatürde ise sıvı kanola yağı üzerinde yapılan deneyde 105 ms ve 326 ms olmak üzere iki ayrı T_2 durulma zamanı verilir [32].

Tablo 4.1. Deneyselerde kullanılan yağ ve petrol ürünlerinin durulma zamanlarının karşılaştırılması

	T ₂ (CPMG)			T ₁ (IR)		
	İki Eksponansiyel (ms)	Tek Eksponansiyel (ms)	Ters Laplace (ms)	Add (ms)	Echo (ms)	FID (ms)
Ham petrol	606,86	434,32	603	577 ± 16	503 ± 3	456 ± 9
	254,96		282			
Kızartma yağı	13,4	30	9,7	78,3 ± 1	55,7	47,3 ± 0,6
	53,45		26,8			
			74,6			
Dizel	1716,3	1351	1654,1	3160 ± 15	2664 ± 8	2537 ± 27
	205,5		222,4			
Benzin	447,06	464,2	211,4	560 ± 9	527 ± 4	474 ± 6
	482,8		602,9			
Kanola Yağı	502,2	289,2	132,68	530 ± 20	440 ± 4	402 ± 3
	132,8		450,95			

Deneysel olarak elde edilen değerler literatür verilerine yakın çıktı, biraz farklı çıkması ise kullanılan frekansın farklı olması, ILT yönteminin gürültü seviyesine duyarlı olması veya kanola içindeki paramanyetik kirlilikler olabilir. Kanola yağı ağırlıklı olarak oleik asit (%61), linoleik asit (%21) ve linolenik asit= w3 (%10) içermektedir. Kanola yağı için deneysel olarak elde edilen iki durulma zamanı, birincisi oleik asite, ikincisi ise linoleik ve linolenik asitlere karşılık gelmesi düşünülmektedir. Yani linoleik ve linolenik asitler spektrumda tek pik olarak görülür. Tek örnek için farklı T₂ durulma zamanları elde edilmesi, farklı kimyasal bileşenleri içermesine bağlanabilir. Genel olarak ILT yöntemi ile elde edilen T₂ dağılımları literatürdeki verilerden bir miktar farklı çıkabilir çünkü ILT yöntemi gürültü seviyesine duyarlıdır. Songhua Chen ve arkadaşları T₂ dağılımlarının gürültü etkisiyle nasıl etkilendiğini gösteren bir çalışma yaptılar [31]. Düşük gürültü

seviyesinde ILT yöntemi ile yaptıkları çalışmada elde ettikleri T_2 durulma zamanı, yüksek gürültü seviyesinde elde edilen T_2 durulma zamanından daha uzun çıkmıştır. Spin-spin durulma zamanını ölçmek için CPMG puls dizisi kullanıldı ve elde edilen veriler tek eksponansiyel, iki eksponansiyel ve ters Laplace dönüşümü olmak üzere üç farklı şekilde fit edildi. T_1 durulma zamanını ölçmek için ise IR yöntemi üç farklı şekilde kullanıldı. T1-IR-Add yöntemi homojen olmayan manyetik alan için kullanılırken, T1-IR-Echo ve T1-IR-FID ise homojen manyetik alan için kullanılır. Üç yöntemde birbirinden farklı puls dizisi içermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Bloch F., Nuclear Induction, *Physical Review*, 1946, **70**, 460-473.
- [2] Apaydın F., *Magnetik Rezonans*, 2'nci baskı, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1985.
- [3] Levitt M. H., *Spin Dynamics*, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2001.
- [4] Kenar A. J., Direct determination of the lipid content in starch–lipid composites by time-domain NMR, *Industrial Crops and Products*, 2007, **26**, 77-84.
- [5] James T. L., *Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1975.
- [6] Balcı M., *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, 2'nci baskı, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.
- [7] Köylü M. Z., Crown Eterlerin Moleküler Dinamiğinin İyon Varlığında ve Yokluğunda NMR T1 Durulma Zamanı ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2004, 150499.
- [8] Binbay E. N., Crown eter türevlerinin NMR T1 ve T2 durulmalarının sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2008, 255052.
- [9] Kor H., Farklı İyonlarla Katkılandırılmış Çeşitli Taç Eter Türevlerinin Yüksek Alan NMR Spektrometresi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2012, 307453.
- [10] Dong R. Y., *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, 2nd ed., Springer, New York, 1997.
- [11] Slichter C. P., *Principles of Magnetic Resonance*, Editors: Abraham R., Magnetic Resonance in Chemistry, 2nd ed., Springer, Berlin, 640, 1990.
- [12] Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [13] Callaghan P., Prospa, Magritek NMR and MRI for everyone and everywhere, <http://www.magritek.com/products-prospa> (Ziyaret tarihi: 18 Mayıs 2013).
- [14] Hürlimann M., Diffusion and Relaxation Effects in General Stray Field NMR Experiments, *Journal of Magnetic Resonance*, 2001, **4**, 367–378.

- [15] Vogel C., Coals Role in Electrical Power Generation: Will It Remain Competitive, *24th International technical conference on coal utilization & fuel systems*, Florida, 8-11 March 1999.
- [16] Budak H., Anne Sütünün NMR 1/T1 Oranının Zaman Bağlılığının Saptanması ve Rölaksasyon Mekanizmasının Açıklanması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1993, 31545.
- [17] Balcı M., *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, 1'inci baskı, ODTÜ Yayın, Ankara, 1999.
- [18] Fahr A., Petroleum, Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Petroleum> (Ziyaret tarihi: 18 Mayıs 2013).
- [19] Barnhart D. M., Netzel D. A., Paramagnetically Reduced Carbon-13 Relaxation Times Of Hydrocarbon Types: An Aid To The Quantitative Analyses Of Shale Oil-Derived Jet Fuels, *American Chemical Society*, 1982, **27**, 233-241.
- [20] Hirasaki G. H., Mohanty K. K., Fluid –Rock Characterization and Interactions in NMR Well Logging, *National Energy Technology Laboratory*, DE-AC26-99BC1520, 29-40, 2001.
- [21] Ranhong X., Lizhi X., Dispersion properties of NMR relaxation for crude oil, *Petroleum Science*, 2007, **4**, 35-38.
- [22] Coates R. G., Xiao L., Prammer M. G., *NMR Logging Principles and Applications*, 1st ed., Halliburton Energy Services Publication, Houston, 1999.
- [23] Jiang Z. M., Wang W. M., A Method of Choosing the Optimal Number of Singular Values in the Inverse Laplace Transform for the Two-Dimensional NMR Distribution Function, *Chinese Physics Letter*, DOI: 10.1088/0256-307X/30/1/010201.
- [24] Song Y. Q., Venkataramanan L., Hürlimann M. D., Flaum M., Frulla P., Straley C., T1-T2 Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two Dimensional Laplace Inversion, *Journal of Magnetic Resonance*, 2002, **154**, 261-268.
- [25] Gazizulin R. R., Klochkov V. A., Kuzmin V. V., Safiullin R. K., Tagirov S. M., Yudin N. A., ³He NMR in porous media: Inverse Laplace transformation, *Journal of Magnetic Resonance in Solids - Electronic*, 2009, **11**, 33-37.
- [26] Callaghan T. P., Arns H. C., Galvosas P., Hunter W. M., Qiao Y., Washburn E. K., Recent Fourier and Laplace perspectives for multidimensional NMR in porous media, *Magnetic Resonance Imaging*, 2007, **25**, 441-444.
- [27] Kurup A., NMR Response of Liquids and of Natural Gas Mixtures, Doktora Tezi, Chemical and Biomolecular Engineering Graduate Program, Rice University, Texas, 2009.

- [28] Hirasaki G. J., Lo W. S., Zhang Y., NMR Properties of Petroleum Reservoir Fluids, *6th International Conference on Magnetic Resonance in Porous Media*, Germany, 8-12 September 2002.
- [29] Freedman R., Heaton N., Fluid Characterization Using Nuclear Magnetic Resonance Logging, *Petrophysics*, 2004, **45**, 241-250.
- [30] Berman P., Leshem A., Etziony O., Levi O., Parmet Y., Saunders M., Wiesman Z., Novel ¹H low field magnetic resonance applications for the field of biodiesel, *Biotechnology for Biofuels*, DOI: 10.1186/1754-6834-6-55.
- [31] Chen S., Ostroff G., Georgi D., Improving Estimation of NMR Log T_{2cutoff} Value with Core NMR and Capillary Pressure Measurements, *International Symposium of the Society of Core Analysts*, Hamburg, 26-29 May 1998.
- [32] Krygsman P. H., Barnett A. E., Simple Methods for Measuring Total Oil Content by Benchtop NMR, Editor: Luthria D. L., *Oil Extraction and Analysis Critical Issues and Comparative Studies*, 1st ed., AOCS Press, USA, 152-165, 2004.
- [33] Barbosa L. L., Kock C. V. F., Silva C. R., Freitas C. C. J., Lacerda V., Castro R. V. E., Application of Low Field NMR for the Determination of Physical Properties of Petroleum Fractions, *Energy fuels*, 2013, **27**, 673-679.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Gündüz İ.**, Şahintürk A., Sağdıç S., The investigation of FT-IR and FT-Raman spectra for Cyproheptadine HCl, 29. *Uluslararası Fizik Kongresi*, Bodrum, 5-8 Eylül 2012
- [2] Rameev B., Mozhukhin G., Aksu P., **Gündüz İ.**, Öztürk Y., Aktaş B., Çekirdek Manyetik Rezonans ilkesine göre çalışan pratik bir madde analizörünün geliştirilmesi, *Üniversite-Sanayi İşbirliği Zirvesi*, İstanbul, 22 Kasım 2012

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2007 yılında girdiği Fatih Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü ve Mühendislik Fakültesi Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilimi Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2011 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.