

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**IS ($I=1/2$, $S=3/2$) SPİN SİSTEMİNİN ÇARPIM İŞLEMÇİ TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hacer DAŞGIN

Fizik Anabilim Dalı

**EYLÜL 2013
SAMSUN**



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FİZİK ANABİLİM DALI

IS ($I=1/2$, $S=3/2$) SPİN SİSTEMİNİN ÇARPIM İŞLEMCI TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hacer DAŞGIN
10210208

Tezin Savuma Tarihi : 12.09.2013

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İrfan ŞAKA

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalında

Hacer Daşgın Tarafından Hazırlanan

**IS ($I=1/2$, $S=3/2$) SPİN SİSTEMİNİN ÇARPIM İŞLEMCI TEORİSİ
İLE İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 12/09/2013 tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Azmi GENÇTEN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç . Dr. İrfan ŞAKA

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZDAMAR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

.../.../...

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında ve karşılaştığım zorlukları aşmamda her zaman desteğini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. İrfan ŞAKA'ya en derin saygılarımla teşekkür ederim

Ayrıca maddi-manevi her zaman yanımda olan aileme ve canım Babama teşekkür ederim.

Eylül 2013

Hacer DAŞGIN
(Öğrenci)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR	xiii
IS ($I=1/2$, $S=3/2$) SPİN SİSTEMİNİN ÇARPIM İŞLEMCİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ	xv
ÖZET.....	xv
PRODUCT OPERATOR THEORY FOR IS ($I=1/2$, $S=3/2$) SPIN SYSTEM..	xvii
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Literatür Taraması	2
2. TEMEL KAVRAMLAR	7
2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	7
2.2 Nükleer Manyetik Rezonans.....	7
2.3 NMR’da Enerji	9
2.4 Rezonans.....	11
2.5 Larmor Frekansı.....	12
2.6 Kimyasal Kayma	13
2.7 Durulma Olayı	15
2.8 NMR’daki Etkileşmeler.....	16
2.8.1 Zayıf etkileşimli spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni.....	16
2.8.2 Kimyasal kayma Hamiltonyeni	20
2.8.3 Puls Hamiltonyeni	20
2.9 Yoğunluk Matrisi Kuramı	23
2.9.1 Bir işlemcinin matris temsilinin oluşturulması	25
2.9.2 Direk çarpım	26
2.9.3 NMR’da algılama	27
3. ÇARPIM İŞLEMCİ TEORİSİ	29
3.1 IS ($I=1/2$, $S=1/2$) Spin Sisteminde Çarpım İşlemci Teorisi.....	29
3.1.1 Kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişim.....	30
3.1.2 Puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişim	31
3.1.3 Zayıf etkileşimli spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişim ...	32
3.2 IS ($I=1/2$, $S=1$) Spin Sisteminde Çarpım İşlemci Teorisi.....	35
3.2.1 Kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişim.....	35
3.2.2 Puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişim.....	36
3.2.3 Zayıf etkileşimli spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişim. ..	36
3.3 IS ($I=1/2$, $S=3/2$) Spin Sisteminde Çarpım İşlemci Teorisi.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1 IS ($I=1/2$ ve $S=3/2$) Spin Sisteminde Gelişimi Bilinen Çarpım İşlemciler	41

4.2 IS (I=1/2 ve S=3/2) Spin Sistemi İçin Bütün Çarpım İşlemciler.....	44
4.2.1 IS IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminde gelişimi bilinmeyen çarpım işlemcilerin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimlerinin hesaplanması.....	46
4.2.2 IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi spin sistemi için açısal momentum işlemcilerinin kimyasal kayma hamiltonyeni ($\Omega_S I_z$) etkisindeki gelişimlerinin hesaplanması.....	56
4.2.3 IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi için açısal momentum işlemcilerinin puls Hamiltonyeni ($w_{rf} S_{1\phi}$) etkisindeki gelişimlerinin hesaplanması.	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	69

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: $S = \frac{1}{2}$ için $\Delta m(A) = \mp 1$ ve $\Delta m(X) = 0$ seçim kurallarına uyan geçişler ve bu geçişlere karşılık gelen frekans değerleri.....	18
Çizelge 2.2: $\Delta m(I) = \mp 1$ ve $\Delta m(S) = 0$ seçim kurallarına uyan geçişler ve bu geçişlere karşılık gelen frekans değerleri.....	19
Çizelge 3.1: IS ($I = 1/2$, $S = 1/2$) spin sistemi için çarpım işlemcilerin tamamı.	29
Çizelge 3.2: IS ($I = 1/2$, $S = 1/2$) spin sistemi için açısal momentum işlemcilerinin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi.....	31
Çizelge 3.3: IS ($I = 1/2$, $S = 1/2$) spin sistemi için açısal momentum işlemcilerinin puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi.....	32
Çizelge 3.4: IS ($I = 1/2$, $S = 1/2$) spin sistemi için çarpım işlemcilerin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi.....	34
Çizelge 3.5: IS ($I = 1/2$, $S = 1$) spin sistemi için çarpım işlemcilerin tamamı.....	35
Çizelge 3.6: IS ($I = 1/2$, $S = 1$) spin sistemi için açısal momentum işlemcilerinin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi.....	35
Çizelge 3.7: IS ($I = 1/2$, $S = 1$) spin sistemi için açısal momentum işlemcilerinin puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi.....	36
Çizelge 3.8: IS ($I = 1/2$, $S = 1$) spin sistemi için açısal momentum işlemcilerinin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi.	37
Çizelge 4.1: IS ($I = 1/2$ ve $S = 3/2$) spin sisteminde zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisinde gelişimi bilinen çarpım işlemciler.....	42
Çizelge 4.2: IS ($I = 1/2$ ve $S = 3/2$) spin sisteminde kimyasal kayma Hamiltonyeni ($\Omega_S I_z$) etkisindeki gelişimi bilinen açısal momentum işlemcileri.....	43
Çizelge 4.3: $I = 1/2$, $S = 3/2$) spin sisteminde puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bilinen açısal momentum işlemcileri.....	43
Çizelge 4.4: IS ($I = 1/2$, $S = 3/2$) spin sistemi için çarpım işlemcilerin tamamı.	45
Çizelge 4.5: IS ($I = 1/2$ ve $S = 3/2$) spin sisteminde zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi hesaplanan 40 adet çarpım işlemci.....	54
Çizelge 4.6: IS ($I = 1/2$ ve $S = 3/2$) spin sisteminde kimyasal kayma Hamiltonyeni ($\Omega_S I_z$) etkisindeki gelişimi hesaplanan açısal momentum işlemcileri.	58
Çizelge 4.7: IS ($I = 1/2$ ve $S = 3/2$) spin sisteminde Puls Hamiltonyeni etkisinde gelişimi hesaplanan açısal momentum işlemcileri.	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Dış manyetik alan içerisinde açıl momentum vektörünün yönelimleri. ..	9
Şekil 2.2: $m=\mp 1/2$ için enerji değerleri.	9
Şekil 2.3: Manyetik momentin alan etrafındaki hareketi.....	12
Şekil 2.4: Örnek NMR sinyali.	13
Şekil 2.5: Kimyasal kayma, perdeleme ve frekansın artış yönlerini gösteren örnek NMR spektrumu.	15
Şekil 2.6: A çekirdeğinin dış manyetik alan içerisinde sahip olduğu enerji seviyeleri ve $\Delta m(A)=\mp 1$ ve $\Delta m(X)=0$ seçim kurallarına uyan geçişler.....	17
Şekil 2.7: A çekirdeğinin temsili NMR spektrumu.	18
Şekil 2.8: I çekirdeğinin dış manyetik alan içerisinde sahip olduğu enerji seviyeleri ve $\Delta m(I)=\mp 1$ ve $\Delta m(S)=0$ seçim kurallarına uyan geçişler..	19
Şekil 2.9: I çekirdeğinin temsili NMR spektrumu.....	20
Şekil 2.10: Örnek rf pulsü.....	21
Şekil 2.11: Rf puls alanının açıkve kapalıyken manyetik moment vektörüne etkisi. 22	

KISALTMALAR

I	: Çekirdek Spini
I_z	: Açısal Momentumun z Bileşeni
μ	: Manyetik Moment
m_I	: Manyetik Spin Kuantum Sayısı
g_N	: Çekirdeğin g Faktörü
μ_N	: Bohr Magnetonu
h	: Planck Sabiti
μ	: Manyetik Moment
γ_I	: Jiromanyetik Sabit
k	: Boltzman Sabiti
v	: Frekans
δ	: Kimyasal Kayma
w	: Larmor Frekansı
σ	: Perdeleme Sabiti
J	: Çiftlenim Sabiti
T₁	: Spin-örgü Durulma Zamanı
T₂	: Spin-spin Durulma Zamanı
E	: Enerji
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
H	: Hamiltonyen
H_C	: Kimyasal Kayma Hamiltonyeni
H_{□J}	: Zayıf Etkileşimli Spin- Spin Hamiltonyeni
H_{rf}	: Puls Hamiltonyeni
rf	: Radyo Frekansı Pulsu
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

IS (I=1/2, S=3/2) SPİN SİSTEMİNİN ÇARPIM İŞLEMCI TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Zayıf çiftlenimli spin sistemlerinde, çok pulslu Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) deneylerinin analitik olarak incelenmesinde ve deneysel önerilerde bulunulmasında Çarpım işlemci teorisi sıkça kullanılan bir tekniktir.

İlk defa bu çalışmada (I=1/2, S=3/2) spin sistemi için çarpım işlemci teorisi genelleştirilmiştir. IS (I=1/2, S=3/2) spin sistemi, I için 4 ve S için 16 adet temel açıl momentum işlemciye sahiptir. Bu işlemciler literatürde C_{kqx}^I , C_{kqy}^I , C_{kz}^I notasyonu ile gösterilmektedir. Bu çalışmada I' ya ait temel işlemciler I_{0z} , I_{1x} , I_{1y} , I_{1z} , ve S'ye ait olanlar S_{0z} , S_{1x} , S_{1y} , S_{1z} , S_{21x} , S_{21y} , S_{2z} , S_{22x} , S_{22y} , S_{31x} , S_{31y} , S_{3z} , S_{32x} , S_{32y} , S_{33x} , S_{33y} biçiminde yeni bir gösterimle ifade edilmişlerdir.

Birbiriyle zayıf olarak etkileşen IS (I=1/2, S=3/2) spin sistemi $4 \times 16 = 64$ adet çarpım işlemci ile temsil edilir. Bu sisteme (I=1/2, S=3/2) ait 24 adet çarpım işlemcinin sıvı NMR'da karşılaşılan zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bilinmektedir. Geriye kalan 40 adet çarpım işlemcinin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bu çalışmada hesaplanmıştır.

IS (I=1/2, S=3/2) spin sistemi I=1/2 için 4 ve S=3/2 için 16 adet açıl momentum işlemcisine sahiptir. Bu işlemcilerden gelişimi bilinmeyen 7 adet temel açıl momentum işlemcisinin puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimleri hesaplanmıştır. Benzer şekilde kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki 5 adet açıl momentum işlemcinin gelişimi hesaplanarak bu çalışmada yer almıştır. Böylece IS (I=1/2, S=3/2) spin sistemi için çarpım işlemci teorisi tamamlanmıştır.

Bu çalışmadan hareketle birbiriyle zayıf etkileşen spini $1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N v.s.) ve spini $3/2$ olan (^{11}B , ^{23}Na , ^{33}S , ^{87}Rb , ^7Li v.s.) çekirdekler çok pulslu NMR deneyleri ile analitik olarak incelenebilecektir. Ayrıca elde edilen sonuçlar güncel bir çalışma alanı olan kuantum bilgi teorisinde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Spin-3/2; Çarpım İşlemci Teorisi; NMR; Puls; Yoğunluk matrisi.

PRODUCT OPERATOR THEORY FOR IS (I=1/2, S=3/2) SPIN SYSTEM

ABSTRACT

The product operator theory is widely used for the analytical descriptions of multipulse NMR experiments and experimental suggestions for weakly coupled spin system.

For the first time in this study; product operator theory was obtained for IS (I=1/2, S=3/2) spin system. There are 4 main angular momentum operators for I and 16 main operators for S are available in IS (I=1/2, S=3/2) spin system. These operators are shown with notation as C_{kqx}^I , C_{kqy}^I , C_{kqz}^I in literature. In this study, I_E , I_{1x} , I_{1y} , I_{1z} and S_E , S_{1x} , S_{1y} , S_{1z} , S_{21x} , S_{21y} , S_{2z} , S_{22x} , S_{22y} , S_{31x} , S_{31y} , S_{3z} , S_{32x} , S_{32y} , S_{33x} , S_{33y} are the main angular momentum operators which belongs to I spin and S spins respectively were shown with a new notation.

Interaction with weakly coupled of IS (I=1/2, S=3/2) spin systems have $4 \times 16 = 64$ product operators. Evolutions under the spin-spin coupling Hamiltonian of 24 product operators are known in the liquid NMR for this spin system. In this study evolutions of 40 product operators under the spin-spin coupling Hamiltonian were derived.

IS (I=1/2, S=3/2) spin system has 16 main angular momentum operators. The evolutions of 7 unknown angular momentum operators under pulse Hamiltonian were derived in this system. Likely evolutions of 5 angular momentum operators under the chemical shift Hamiltonian were also derived in this study. Thus the product operator theory was completed for IS (I=1/2, S=3/2) spin system.

As a result of this study, weak interactions between spin 3/2 (^{23}Na , ^{33}S , ^{87}Rb , ^7Li) and spin 1/2 nuclei (^1H , ^{13}C , ^{15}N v.s.) can be analytically described with multipulse NMR experiments. The results obtained can be used quantum information theory that a current working area.

Key Words: Spin 3/2; Product Operator Theory; NMR; Pulse; Density matrix.

1. GİRİŞ

Spektroskopi; maddeyi oluşturan temel parçacıkların ve maddenin özelliklerinin soğurulan ya da salınan parçacıklar vasıtasıyla incelenmesidir. Aynı zamanda maddeden yayılan ışımının frekans ölçümü olarak da bilinmektedir. Kuantum mekaniksel bir teknik olan spektroskopi, yapısal analiz dışında astrofizik ve sağlık alanlarında da kullanılmaktadır.

Madde ve parçacık analizi tayininde birçok spektroskopik yöntem kullanılmaktadır. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi; Kızılötesi, Morötesi, Raman, Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) vb. yöntemlerin yanı sıra önemli bir spektroskopik yöntemdir.

NMR spektroskopisi; maddenin spin açısal momentum özelliğine dayanan bir yöntemdir. NMR tekniğinde; manyetik alana yerleştirilen atom çekirdeklerinin radyo dalgası ile etkileşimi incelenir. Bu etkileşim sonucu elde edilen sinyallerin incelenmesi ile çekirdekler ve çevrelerine ilişkin bilgiler elde edilir. Bu teknikte yaygın olarak radyo frekansı pulsları kullanılmaktadır. Puls tekniği kullanışlı ve analiz süresini önemli ölçüde kısaltan bir yöntemdir.

1.1 Tezin Amacı

Atom ve çözeltilerdeki moleküllerin yapısının incelenmesinde çok sayıda kuantum mekaniksel yöntem kullanılmaktadır. NMR da kuantum mekaniksel bir yöntemdir ve bu alandaki gelişmelere paralel olarak bir, iki, ve üç boyutlu çok pulslu NMR teknikleri geliştirilmiştir.

Çarpım İşlemci Teorisi ise zayıf etkileşimli spin sistemleri için çok pulslu NMR deneylerinin analitik olarak incelenmesine olanak sağlayan bir tekniktir. Ayrıca bu teori; deneysel önerilerde bulunulmasında ve yeni puls dizileri oluşturulmasında da faydalı bir kuantum mekaniksel yöntemdir.

Bu tez çalışmasında;

- Çarpım işlemci teorisi kullanılarak IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi incelenmiş ve bu spin sistemi için bütün çarpım işlemcilerin elde edilmesi amaçlanmıştır.
- IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için $4 \times 16 = 64$ adet çarpım işlemci mevcuttur. Literatürde bu çarpım işlemcilerin 24 tanesinin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bilinmektedir. Bilinmeyen 40 adet çarpım işlemcinin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bu çalışmada hesaplanmıştır.
- IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için 16 adet açısal momentum işlemciden 11 tanesinin kimyasal kayma ve puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bilinmektedir. Bu çalışmada 5 adet açısal momentum işlemcinin kimyasal kayma ve 7 adet açısal momentum işlemcisinin puls Hamiltonyeni etkisinde gelişimleri hesaplanmış ve böylece IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için çarpım işlemci teorisi tamamlanmıştır.
- Ayrıca bu çalışmada Allard (2001) tarafından kullanılan notasyondan yola çıkarak çarpım işlemciler için yeni bir notasyon geliştirilmiştir. $C_{3,3y}^{3/2}, C_{1,z}^{3/2}$ gibi çarpım işlemciler yeni gösterimle S_{33y}, S_{1z} biçiminde ifade edilmiştir.
- Çarpım işlemcilerin zayıf çiftlenim, puls ve kimyasal kayma Hamiltonyenleri etkisindeki gelişimlerinden birkaçı açık haliyle elde edilmiş, geri kalan çarpım işlemcilerin gelişimleri çizelgeler halinde yer almıştır.

1.2 Literatür Taraması

Vektör gösterimi, yoğunluk matrisi ve çarpım işlemci teorisi; zayıf çiftlenimli çok pulslu NMR deneyleri incelenirken kullanılan metotlardandır.

NMR deneylerinin incelenmesiyle ilgili literatürde bir çok çalışma mevcuttur. Yoğunluk matrisi ve işlemci teknikleri kullanılarak kuantum mekaniksel sistemlerin tanımlanmasına yönelik ilk çalışma Fano (1957) tarafından yapılmıştır. Yoğunluk

matrisinin NMR spektroskopisinde kullanılmasına yönelik ilk çalışmalar ise Ernst ve diğerleri (1987) tarafından yapılmıştır. Yoğunluk matrisleri çarpım işlemciler cinsinden ifade edilerek, spinleri tam sayı olmayan zayıf çiftlenimli sistemlerin çok pulslu NMR deney sonuçları çarpım işlemci teorisi ile incelenmiştir (Sørensen ve diğ., 1983; Packer ve Van de Ven, 1983). Allard ve Hard (2002) tarafından yapılan çalışmada spin-1 içeren sistemin sahip olduğu ortogonal baz işlemciler Hamiltonyen temel işlemcileri kullanarak elde edilmiştir. Alex D. Bain (2003) tarafından yapılan çalışmada açısız momentum teorisi kullanılarak Zeeman ve çoklu etkileşim için hesaplamalar yapılmıştır. Daha sonra, çarpım işlemci teorisi bir, iki ve üç boyutlu çok pulslu NMR deneylerinin analitik olarak tanımlanmasında kullanılmıştır (Sørensen ve Ernst., 1983, Packer ve diğ., 1983). Chandrakumar (1984) spin-1 içeren sistemlerin çarpım işlemci teorisi ile incelenmesiyle ilgili çalışmalar yapmış ve “spin-1 NMR” (1996) başlığı altında bu çalışmalarını kitaplaştırmıştır. 2 boyutlu (2B) MAXY-JRES NMR deneyiyle $IS_nI'S'_m$ ($I=I'=S=S'=1/2$, $n=1,2$; $m=1,2,3$) çoklu spin sistemleri çarpım işlemci teorisi kullanılarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan CH_nCH_m grupları için 2B MAXY-JRES NMR spektrumu gösterilmiştir (Şaka ve diğ., 2007).

POMMIE (Liu ve diğ., 1995), 2B DEPT-JRES (Özdoğan ve diğ., 1998), SEDOR (Capuani ve diğ., 1998), DEPT-HMQC (Gençten ve Şaka, 2006), INEPT (Bahçeli ve Tokatlı, 2005), HMBC (Furrer, 2012), gibi literatürde yer alan pek çok deney çarpım işlemci teorisiyle açıklanmaktadır.

Farklı çekirdekler arasındaki çoklu kuantum geçişlerini algılayan ve iki boyutlu bir teknik olan HMQC deneyi (Müller, 1979; Bax ve diğ., 1983) çarpım işlemci teorisi kullanılarak açıklanmış, Mandal ve Majundar (2004) tarafından CH_n grupları için detaylı olarak incelenmiştir. $I=1/2$, 2 ve $5/2$ çekirdek spinleri için MQNMR deneyleri analitik olarak incelenmiş ve MQNMR puls dizileri için bir öneride bulunulmuştur (Bowden ve diğ., 1985). Gençten ve Köksal (1997) tarafından yapılan çalışmada ise çarpım işlemci tekniği kullanılarak zayıf çiftlenimli IS_n ($I=1/2$, $S=1$, $n=1,2,3$) spin sistemi için 2D-J çözümlü NMR spektroskopisi analitik olarak incelenmiştir. Spin $3/2$ ve $1/2$ için spin operatörleri kullanılarak katı NMR’da yoğunluk matrisinin çoklu etkileşimler etkisindeki gelişimleri hesaplanmış ve katılarda kuadrapol çekirdekleri içeren INEPT deneyi incelenmiştir (Kao Hsien, Grey C. P., 1998). Katılarda INEPT deneyi Ahmet Tokatlı ve diğerleri (2004)

tarafından yapılan çalışmada, çarpım işlemci teorisi kullanılarak INEPT ve ters INEPT anlamına gelen RINEPT deneylerinde spin-3/2 ve spin 1/2 spinleri arasındaki polarizasyon transferleri incelenmiştir. Ayrıca spin-5/2 ve 7/2 içeren zayıf etkileşimli spin sistemleri için de bazı NMR deneylerinin incelenmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır (Bahçeli ve Tokatlı 2005). Gerdner ve Price (2009) tarafından çarpım işlemci formülasyonunun fiziksel olarak tanımlanması ve NMR deneylerine uygulanışı ile ilgili çalışma yapılmıştır. Benzer olarak çarpım işlemci teorisi kullanılarak 2 boyutlu MAXY-HMQC spektroskopisi CD_n grupları için incelenmiştir (Şaka ve Gençten, 2007). Çarpım işlemci teorisi kullanılarak, IS_n ($I=1, S=1, n=1, 2, 3, 4$) spin sistemi için DEPT NMR spektroskopisi ile ilgili analitik tanımlamalar yapılmıştır (Şaka, 2008).

Çarpım işlemci teorisi kullanılarak zayıf çiftlenimli IS_nK_m ($I=1/2, S=1/2$ ve $3/2, K=3/2$) spin sistemi için heteronükleer 3 boyutlu (3B) J-çözümlü NMR spektroskopisi için analitik olarak tanımlamalar yapılmıştır (Şaka ve diğ., 2002). Benzer olarak zayıf çiftlenimli IS_n ($I=1/2, S=1/2$) spin sistemi için ilk kez heteronükleer 2B DEPT J-çözümlü NMR spektroskopisi çarpım işlemci teorisi kullanılarak incelenmiştir (Özdoğan ve diğ., 1998). CH_n ($IS_n, I=1/2, S=1/2, n=0,1,2,3$) spin sistemi için çarpım işlemci teorisi kullanılarak PENDANT NMR spektroskopisi incelenmiş ve analitik tanımlamalar yapılmıştır. Ayrıca PENDANT NMR spektroskopisi için simülasyon ve deneysel sonuçlar ifade edilmiştir (Gençten ve diğ., 2006). Gullion (2007) tarafından SEDOR deneyi $I=1/2$ ve $S=3/2$ spin sistemleri için incelenmiş ve $^{15}N-^{23}Na$ spin sistemleri için puls dizileri oluşturulmuştur. Gençten ve Şaka (2006) tarafından yapılan çalışmada, IS ($I=1/2$ ve $S=1$) spin sistemi için tüm çarpım işlemciler hesaplanmış ve DEPT ve HMQC deneylerinin birleşimi olan DEPT-HMQC NMR deneyine uygulanmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Ding ve McDowell (1998) tarafından yapılan çalışmada 3/2 spine sahip polikristal örneğinin NMR deneylerine puls dizilerinin etkisi araştırılmış ve biçimli pulsların diktörtgen pulslardan daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Na atomu kullanılarak rf alanında $I=3/2$ için yoğunluk operatörünün gelişimiyle ilgili tanımlamalar yapılmıştır (van der Maarel J. R. C ve diğ., 2001.). Ling ve Jerschow (2005) tarafından yapılan çalışmada isotropik ortamdaki 3/2 spine sahip Na'dan gelen sinyaller bastırılırken DFS (doubled-quantum filtered sequences) pulsları

kullanılarak anisotropik ortamdaki Na sinyalleri seçilmiş şekilde gözlemlenmiştir. Spin 3/2 için NaCl sulu çözeltisi kullanılarak NMR sinyallerinin moleküller arası çoklu kuantum geçişlerinin karakterizasyonu incelenmiş, bir ve iki boyutlu heteronükleer iHMQC spektrumu elde edilmiştir (Zhang ve diğ., 2010). Goldenberg (2010) tarafından yapılan çalışmada CHCl_3 için S ile gösterilen ^{13}C ve I ile ifade edilen ^1H IS spin sistemi, çarpım işlemci formülasyonu ile incelenmiştir. Furrer (2012) tarafından yapılan çalışmada HMBC deneyinin esasları ayrıca çarpım işlemci teorisi kullanılarak incelenmiştir. Zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için çarpım işlemci formülü detaylı olarak tanımlanmış ve 2D J-çözümlü NMR deneyi için de çarpım işlemci teorisi kullanılmıştır. Zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sisteminde I_x , I_x , $I_x S_z$, $I_y S_z$ gibi çarpım işlemcilerin spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimleri hesaplanmış ve çarpım işlemci teorisi kullanılarak 2B J-çözümlü NMR spektroskopisi için analitik tanımlamalar yapılmıştır (Gençten ve diğ., 2002). $I=3/2$ için 2D NMR COSY ve DQF-COSY spektrumları sayısal olarak yoğunluk matrisi hesaplamalarıyla hesaplanmıştır (Kempgens 2012).

Spin 3/2 için tesinir kuantum mantık kapılarını açıklamaya yönelik çalışma yapılmıştır (Blonk F.A, 2005). A. Gün ve diğerlerinin (2011) yapmış olduğu çalışmada NMR kuantum bilgi teorisinde 4-kübitlik SWAP mantık kapılarının yapı ve uygulamalarına yönelik hesaplamalar yapılmıştır. Çarpım işlemci teorisini kullanarak SWAP mantık kapısı puls dizisi IS ($I=3/2$ $S=3/2$) spin sisteminin çarpım işlemcilerine uygulanmıştır.

Çok pulslu NMR deneyleri çarpım işlemci teorisi ile incelendiğinde çok uzun ve karmaşık işlemlerle karşılaşmaktadır. Spin 1/2 için ilk kez POF.M adlı Maple bilgisayar programı oluşturulmuş ve böylece işlemler kolaylaştırılmıştır (Kanters ve diğ., 1993). Bu program daha sonra diğer spin sistemleri için geliştirilmiştir.

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

NMR spektroskopisi genellikle proton ve karbon çekirdekleri ile ilişkilidir ve atomik seviyedeki incelemelerde çok güçlü bir tekniktir. NMR spektroskopisinin en yaygın uygulamaları sıvı örneklerdir.

NMR 1970'li yılların sonuna kadar hemen hemen sadece kimyada yapısal analizler için kullanılmıştır. NMR spektroskopisi kimyada (özellikle organik ve inorganik kimyada) yapı analizinde önemli bir yere sahiptir. Daha sonrasında biyokimyasal süreçlerin incelenmesinde ve bir görüntü yöntemi olarak dokulardaki morfolojik değişikliklerin gözlenmesinde kullanılmaya başlanmıştır. NMR spektroskopisinde fiziği ilgilendiren kısım ise daha çok rezonans olayıdır.

2.2 Nükleer Manyetik Rezonans

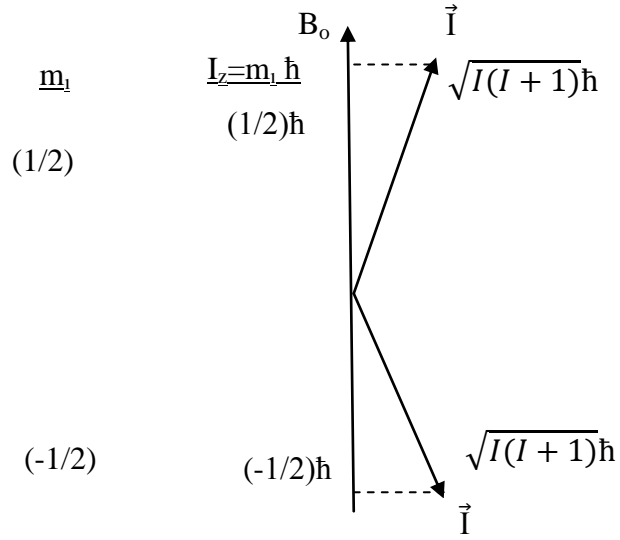
NMR; atomik çekirdeklerin manyetik davranışlarıyla ilgilidir. NMR tekniğinin temeli, çekirdeklerin iç açısal momentumu olarak adlandırılan spin özelliğine dayanır. Bu sebeple NMR spektroskopisinin iyi anlaşılması için çekirdeklerin manyetik davranışlarının iyi anlaşılması gerekir.

Elektronların spin varlığı ilk olarak 1922 yılında Stern-Gerlach deneyiyle saptanmıştır (Becker E. D., 2000). Bu deneyde, gümüş atomları homojen olmayan manyetik alan içerisine gönderilmiş ve elektronların kuantize açısal momentumundan kaynaklanan manyetik etkiyle gönderilen gümüş atomlarının 2 farklı ışına ayrıldığı gözlemlenmiştir. Gümüş atomları manyetik alanda ilerlerken atomların manyetik momenti ile manyetik alan gradiyenti etkileşimi -atomdaki elektronların kuantum durumlarına bağlı olarak- ışının pozitif veya negatif yönde sapmasına neden olmuştur. 1930'lu yıllarda Stern-Gerlach deneyini geliştiren Isaac Rabi ve arkadaşları Hidrojen ve Döteryumun manyetik momentlerini %5 kesinlikle ölçtüler. Manyetik alan içerisine yerleştirilen bir atom çekirdeğinin belli frekanslarda elektromanyetik dalgaları soğurduğunu Isaac Rabi 1938'de göstermiştir. Bu çalışmada homojen bir manyetik alan içerisine konan numuneye radyo frekansı (rf)

bölgesinde bir elektromanyetik enerji uygulanması suretiyle manyetik momentin durgun manyetik alanla etkileşmesi sonucunda $\Delta E = \mp \mu B$ enerjisi oluşacağı ve oluşabilecek bir geçişin $\nu = \Delta E/h$ bağıntısına uygun olarak ölçülebileceği ifade edilmiştir. Bu çalışma Rabi'ye 1944 yılında Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. İlk NMR sinyali ise 1946 yılında, birbirlerinden bağımsız olarak Felix Bloch ve Edward Mills Purcell tarafından nükleer manyetik rezonansı keşfetmeleriyle bulunmuştur. Felix Bloch ve Edward Mills Purcell bu buluşlarından dolayı 1952'de Fizik Nobel Ödülü'ne layık görülmüşlerdir (Becker E. D., 2000)

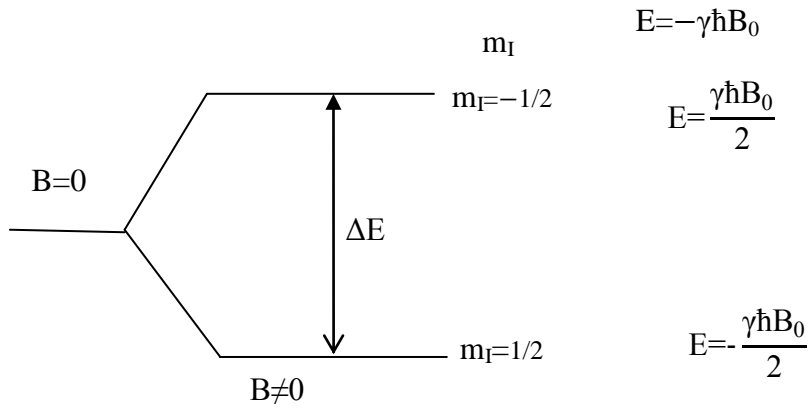
NH_4NO_3 molekülündeki azot çekirdeklerinden gelen farklı rezonans frekansının elde edilmesi ve benzer sonuçların başka moleküller için de bulunması "kimyasal kayma" olarak isimlendirilen NMR için önemli bir kavramı ortaya çıkarmıştır. Böylece, manyetik momente sahip bir çekirdeğin çevresi hakkında bilgi vermesinden dolayı NMR spektroskopisi molekül yapısı tayininde kullanılmaktadır.

Yüklü parçacıkların hareketinden dolayı oluşacak elektrik akımı bir manyetik alan oluşturur. Bu sebeple spin özelliğine sahip atom çekirdekleri küçük birer mıknatis gibi davranırlar ve uygulanan manyetik alandan etkilenirler. Çekirdek, nükleon olarak adlandırılan proton ve nötronlardan oluşur. Çekirdeğin sahip olduğu spin açısal momentum I simgesi ile gösterilir ve bir elementin çekirdeği, büyüklüğü $[I(I+1)]^{1/2}\hbar$ ile verilen bir iç açısal momentuma (spin) sahiptir. Kuantum teorisine göre; I spinli bir çekirdeğin açısal momentumu, z-ekseni gibi belirli bir yön boyunca bileşenlere sahiptir. Açısal momentumun z bileşeni kuantumlanmıştır ve m_I olarak simgelenen manyetik spin kuantum sayısına sahiptir. Manyetik spin kuantum sayısı $m_I, +I, \dots, -I$ değerleri arasında $(2I+1)$ tane değer alır. $I=1/2$ olan çekirdek için manyetik kuantum sayısının değeri Şekil 2.1' de gösterildiği gibidir (Balcı, 2000).



Şekil 2.1: Dış manyetik alan içerisinde açısal momentum vektörünün yönelimleri.

I spinli çekirdekler için, $(2I+1)$ bir referans boyunca aynıdır ve bu durum *dejenerelik* olarak adlandırılır. Şekil:2.2’de gösterildiği gibi eğer B_0 gibi bir dış manyetik alan uygulanırsa dejenerelik kalkar ve $(2I+1)$ tane enerji değeri ortaya çıkar (Sathyanarayana, 2009).



Şekil 2.2: $m = \mp 1/2$ için enerji değerleri

2.3 NMR’ da Enerji

Nükleer manyetik rezonans olayı çekirdek spini sıfırdan farklı ($I > 0$) çekirdekler için geçerlidir. Çekirdek spin kuantum sayıları sıfırdan farklı olan çekirdeklerin, çekirdek manyetik moment vektörü;

$$\vec{\mu}_I = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} = \gamma_I \vec{I} = \gamma_I (I_x \hat{i} + I_y \hat{j} + I_z \hat{k}) \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada γ_I çekirdeklere göre karakteristik olan *jiromanyetik oran sabitidir*.

NMR’da, atom çekirdeklerinin manyetik momentlerinin uygulanan bir B_0 dış manyetik alanla olan etkileşim süreci önemlidir. Genellikle bu etkileşim *Zeemann etkileşimi* olarak isimlendirilir ve bu enerji Hamiltonyen olarak ifade edilen enerji işlemcisiyle gösterilir. Hamiltonyen, manyetik momentle uygulanan dış manyetik alanın skaler çarpımıdır. Manyetik alan z-ekseni boyunca uygulandığında yani $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{k}$ olduğunda çekirdeğin manyetik momentine etki eden enerji;

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B} \quad (2.2)$$

ifadesiyle verilir. $\vec{\mu}_I$ değeri denklem (2.2)’de yerine yazıldığında;

$$\mathcal{H} = -\gamma_I I_z B_0 \quad (2.3)$$

olur ve enerji özdeğerleri için

$$E = -\gamma_I \hbar B_0 m_I \quad (2.4)$$

denklemini elde edilmiş olur. m_I ’nın $\pm 1/2$ değeri için enerji farkı;

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} \quad (2.5)$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (2.6)$$

biçiminde ifade edilir.

B_0 dış manyetik alan içerisine yerleştirilen atom çekirdeklerinin manyetik momentleri $(2I+1)$ tane enerji değerlerine dağılırlar. Rezonans olayında çekirdekler alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçiş yaptıklarından, alt seviyedeki çekirdek sayısının üst seviyedeki bulunan çekirdek sayısına göre fazla olması gerekir. Protonlar ve spini $1/2$ olan çekirdekler için oluşacak manyetik alanla aynı yönlü ve manyetik alanla zıt yönlü enerji seviyelerindeki nüfus oranları eşitlik 2.7’deki Boltzmann dağılımıyla verilir.

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \quad (2.7)$$

Burada; k Boltzmann sabiti, T Kelvin derecesinde sıcaklık ve N_β yüksek enerji seviyesindeki çekirdek sayısını, N_α düşük enerji seviyesindeki çekirdek sayısını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda;

$$e^{-\Delta E/kT} = 1 - \Delta E/kT \quad (2.8)$$

yaklaşıklığı yapılır. ΔE 'nin değeri (2.7) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = 1 - \gamma \frac{h}{2\pi kT} B_0 \quad (2.9)$$

elde edilir. Protonların manyetik alan içerisinde oluşturduğu enerji seviyeleri arasındaki fark çok küçüktür. Örneğin, 2,3500 T şiddetindeki bir manyetik alanda $\Delta E = 0.004$ J/mol'dür. Bu değeri $T = 25$ C° için (2.7) eşitliğinde yerine koyarsak;

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = 0,999984$$

gibi bir değer elde edilir. Bu sonuç enerji seviyeleri arasındaki proton sayısındaki dağılım farkının çok az olduğunu gösterir. O halde, NMR spektroskopisinden elde edilen sinyalin şiddeti iki enerji seviyesi arasında dağılan proton sayısının oranına bağlıdır. Rezonans olayında alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine proton geçişi olduğundan, alt enerji seviyesinde bulunan proton sayısı ne kadar fazla olursa rezonans olasılığı o oranda artar. Alt seviyede bulunan protonların sayısının artırılması eşitlik (2.9)'a göre sadece T sıcaklığına ve uygulanan B_0 dış manyetik alana bağlıdır. Bu eşitlikten sıcaklığın azaltılarak alt seviyedeki proton sayısının artırılacağı düşünülebilir. Ancak NMR spektrumu kaydedilecek madde, herhangi bir çözücü içerisinde çözülerek spektrum kaydı yapılır. Sıcaklık düşürülürse çözünürlük sorunu yaşanacağından sıcaklık azaltılarak proton yoğunluğunu arttırmak pratikte kullanılacak bir yöntem değildir. O halde proton yoğunluğunu etkileyecek tek faktör uygulanan manyetik alandır.

2.4 Rezonans

Manyetik alan içerisine yerleştirilen atom çekirdekleri, ΔE enerji farkına karşılık gelen $h\nu$ enerjili bir foton soğursa çekirdeğin spini kısa süreliğine yön değiştirir. Spinin yön değiştirmesi *rezonans* olarak tanımlanır. Rezonans olayının gerçekleştiği frekans *rezonans frekansı* olarak ifade edilir. Dışarıdan verilen enerji miktarı iki seviye arasındaki enerji farkı kadar olmalıdır.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.10)$$

$$\nu = \Delta E / h$$

ΔE enerji ifadesi denk. 2.10'da yerine yerleştirilir ve düzenlenirse frekans ifadesi;

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \quad (2.11)$$

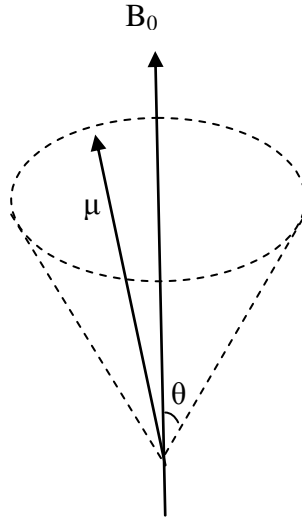
eşitliği ile verilir.

2.5 Larmor Frekansı

Manyetik alanın etkisiyle rezonansa geçen çekirdeklere ikincil bir etki de çekirdeğin manyetik momentinin manyetik alan etrafında dönmesidir. Manyetik moment vektörü μ , uygulanan dış manyetik alanla etkileşimden dolayı alanla aynı yönde yönelme eğiliminde olacak şekilde bir torkun etkisinde kalır. Bu tork şekil 2.3'te gösterildiği gibi, μ vektörünün uygulanan B_0 dış manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapmasına neden olur. Bu presesyon hareketinin dönme frekansı özel olarak adlandırılan *Larmor frekansı* olarak bilinir ve Larmor frekansı;

$$\omega = \gamma B_0 \quad (2.12)$$

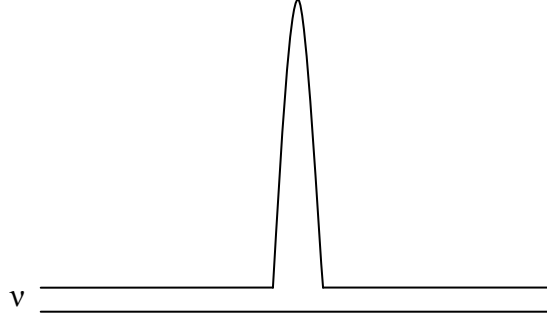
eşitliğiyle ifade edilir. Larmor frekansı birimi Hertz'dir.



Şekil 2.3: Manyetik momentin alan etrafındaki hareketi.

Manyetik alan etkisindeki çekirdeğe dışarıdan uygulanan radyo dalgası frekansı, çekirdeğin Larmor frekansına eşit olduğunda düşük enerji seviyesinden ($m_1 = 1/2$),

yüksek enerji seviyesine ($m_l = -1/2$) enerji transferi olur ve Larmor frekansına eşit frekansta bir soğurma gerçekleşir. Bu olay nükleer manyetik rezonans olayının temelidir. Soğurmanın bir alıcıyla sinyaller şeklinde kaydedilip işlenmesi de *spektrum* olarak adlandırılan verilere dönüştürülür (Şekil 2.4).



Şekil:2.4: Örnek NMR sinyali.

^1H NMR’da sinyaldeki piklerin genişliği proton yoğunluğuyla ilgilidir. Yani piklerin altında kalan alan proton sayısı ile ilgili bilgi vermektedir.

2.6 Kimyasal Kayma

NMR’da $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$ frekans ifadesine göre basitçe, çekirdeklerin rezonans frekansının γ jiromanyetik oran sabitine ve uygulanan B_0 dış manyetik alana bağlı olduğu söylenebilir. γ jiromanyetik oran sabiti tüm protonlar için aynı olacağından, rezonansa etki eden tek faktör manyetik alan olarak görülmektedir.

Bu verilere göre tüm protonların aynı şiddette rezonansa gelmesi beklenir. Ancak ölçümler bu beklentiden farklıdır. Bunun nedeni de *kimyasal kayma* olarak adlandırılan olaydır. Kimyasal kayma, çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğundan kaynaklanır. Yüklü elektronların hareketinden dolayı oluşacak yerel manyetik alanlar çekirdeği etkileyecek olan manyetik alanı değiştirmektedir. Bu sebeple çekirdeğin etkileneceği manyetik alan, (2.13) eşitliği ile verilir;

$$B = B_0(1 - \sigma) \quad (2.13)$$

Eşitlikte verilen σ ifadesi, B_0 manyetik alanından bağımsız ancak kimyasal çevreye bağlı bir sabit olup perdeleme sabiti olarak adlandırılır. Manyetik alan ifadesi eşitlik (2.11)’de yerleştirildiğinde rezonans ifadesi;

$$\nu = \gamma B_0(1-\sigma) / 2\pi \quad (2.14)$$

eşitliği ile verilir. Denklem (2.14)'ten anlaşılacağı üzere perdeleme sabiti rezonans koşulunda önemli bir rol oynamaktadır. Perdeleme sabiti;

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma_{kom} + \sigma_{kon} \quad (2.15)$$

σ_{dia} = Diamanyetik perdeleme sabiti

σ_{para} = Paramanyetik perdeleme sabiti

σ_{kom} = Komşu grupların oluşumu ile oluşan perdeleme sabiti

σ_{kon} = Konsantrasyondan kaynaklanan perdeleme sabiti.

biçiminde çeşitli etkenlerin toplamı olarak ifade edilir. Diamagnetik perdeleme alanla zıt yönlüken paramanyetik perdeleme alanla aynı yönlüdür. Paramanyetik perdeleme atom ağırlığı yüksek ve düşük enerji seviyeli p orbitali içeren atomlarda gözlemlenir ve antiperdeleme olarak adlandırılır. Antiperdelemede çekirdeğin göreceği manyetik alanı artacağından çekirdek daha yüksek manyetik alan değerlerinde rezonansa geçer. Protonda diamanyetik perdeleme gözlemlenir ve elektron yoğunluğu arttıkça diamanyetik perdeleme artar.

Kimyasal kaymanın ölçüsü rezonans frekansıyla referans örneğindeki rezonans frekansının farkıdır.

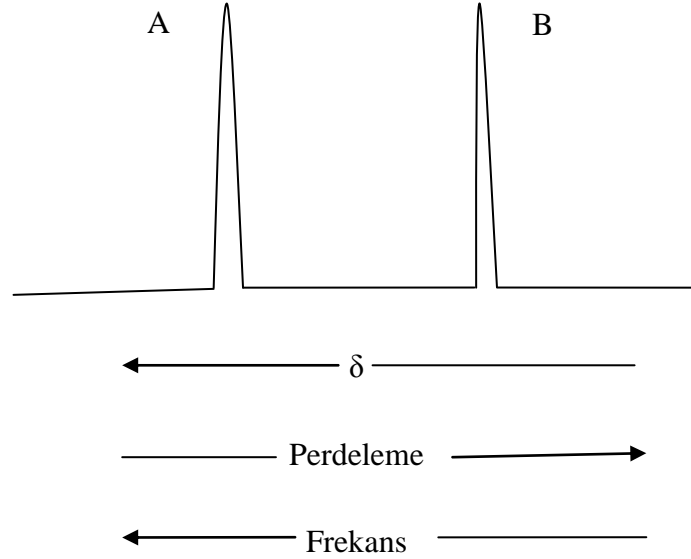
$$\begin{aligned} \nu - \nu_{ref} &= \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi} - \frac{\gamma B_0(1-\sigma_{ref})}{2\pi} \\ &= \frac{\gamma B_0}{2\pi} (\sigma_{ref} - \sigma) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Kimyasal kayma birimsiz bir parametre olarak;

$$\delta = 10^6 \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_0} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadede ν_0 spektrometrenin çalışma frekansıdır. 10^6 çarpanı ise δ 'yı uygun bir değere ulaştırır, δ ppm ile gösterilir ve milyonda bir parçacık anlamına gelmektedir.

Referans örneği olarak genellikle $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Tetra Metil Silan (TMS))'dır. TMS örneğinde 12 adet özdeş protondan dolayı tek ve şiddetli bir ^1H NMR sinyali gözlemlenir. Referans örneğinde ^1H ve ^{13}C çekirdeklerinin her birisi fazla perdelenirler ve bu yüzden rezonans pikleri düşük frekanslarda ölçülür. Şekil 2.5'te görüldüğü üzere NMR spektrumunda; perdeleme sağa doğru artarken, kimyasal kayma ve frekans sola doğru artmaktadır.



Şekil:2.5: Kimyasal kayma, perdeleme ve frekansın artış yönlerini gösteren örnek NMR spektrumu.

2.7 Durulma Olayı

$B=B_0(1-\sigma)$ manyetik alanı yönünde denge durumunda olan M_0 manyetizasyonu radyo frekansı (rf) etkisiyle denge konumundan ayrılır. Rf pulsunun kesilmesiyle çekirdeklerin fazla enerjilerini vererek eski konumlarına dönmesi olayına *durulma* denir. Bu olayın gerçekleşmesi için geçen süre de *durulma zamanı* olarak tanımlanır.

Protonların fazla enerjisini vererek alt enerji seviyesine geçmeleri; spin-örgü durulması ve spin-spin durulması olarak 2 şekilde gerçekleşir.

Protonlar eski konumlarına dönerken enerjilerini moleküler çevreye ya da örgüye aktarırsa spin-örgü durulması gerçekleşir ve T_1 durulması olarak adlandırılır. T_1 durulma zamanında düşey manyetizasyon M_z , denge durumundaki M_0 büyüklüğüne döner. T_1 durulması üsteldir ve;

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.18)$$

ifadesiyle tanımlanır.

Eğer çekirdekler denge durumuna enerjilerini başka bir spine aktararak dönerlerse spin-spin durulması gerçekleşmiş olur. T_2 durulması olarak da tanımlanır ve M_x ve M_y manyetizasyonları başlangıç M_0 değerine dönerler. Burada komşu spinler arasında enerji değişimi olur. Yatay manyetizasyonların değişimleri üsteldir ve;

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2}\end{aligned}\tag{2.19}$$

ifadeleriyle verilir.

Durulma esnasında çekirdeklerin manyetik moment değişimi üstel olarak azalan sinyaller şeklinde bir bobin üzerinde toplanır. Toplanan sinyaller zamanın bir fonksiyonudur ve zamanla değişen manyetik moment Fourier dönüşümü ile frekans boyutuna dönüştürülür ve NMR’da pikler şeklinde gözlenir.

2.8 NMR ‘daki Etkileşmeler

Hamiltonyen, bir sistemin enerjisini temsil eden işlemcidir. NMR’da Hamiltonyen işlemcisinin özdeğer ve özfonksiyonlarının sistemin enerji seviyeleri ile ilgili bilgi vermesinin yanında, Hamiltonyen işlemcisi spin sisteminin zaman içindeki gelişimini de etkilemektedir.

Sıvı Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde 3 farklı Hamiltonyen (enerji işlemcisi) etkisi gözlemlenir.

2.8.1 Zayıf etkileşimli spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni (\mathcal{H}_J)

NMR spektrumlarında kimyasal kayma bilgi edinmek için oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra çekirdekler arasındaki manyetik etkileşmeler de NMR çizgilerinde yarılmalara neden olur. Sıvılarda çekirdekler arasındaki bu etkileşme spin-spin çiftlenimi ya da J çiftlenimi olarak ifade edilir ve;

$$\mathcal{H}_J = 2\pi J \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = 2\pi J (I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z)\tag{2.20}$$

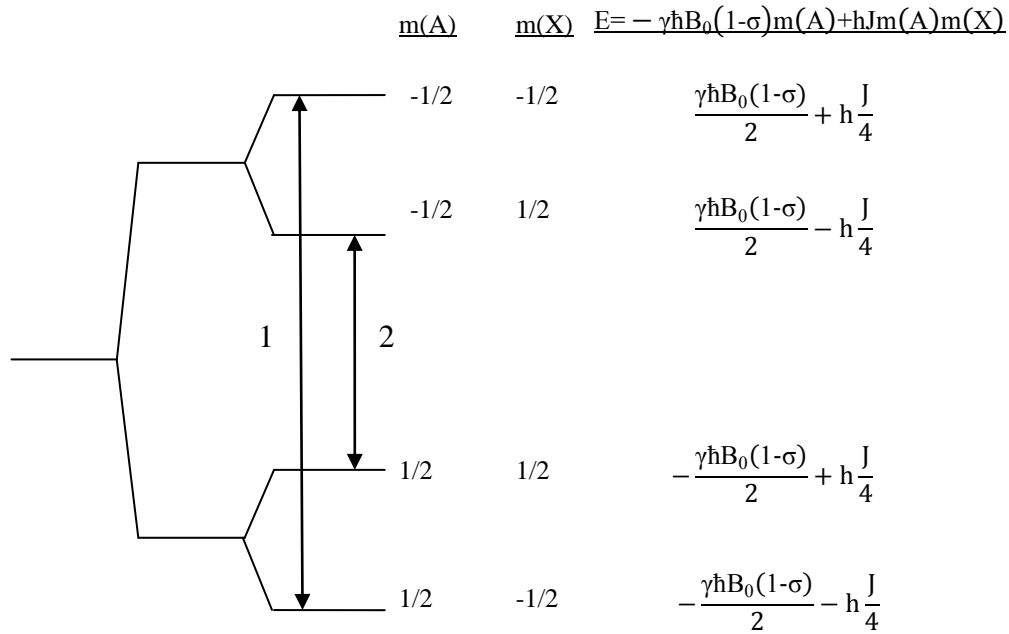
ifadesiyle verilir. Denklem (2.20)'de J çiftlenim sabitini temsil etmektedir. $I_x S_x + I_y S_y$ terimi kuvvetli etkileşimi ifade eder. Sıvı NMR' deneylerinde zayıf etkileşim daha baskındır. Çekirdek spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan A ve X gibi iki çekirdek arasındaki spin-spin etkileşme Hamiltonyeni olarak ifade edilir. Burada J çiftlenim sabitidir. Zayıf çiftlenim durumunda (2.20) denklemindeki $\hat{I} \cdot \hat{S}$ ifadesi $\hat{I}_z \hat{S}_z$ biçiminde yazılabilir. Sonuç olarak zayıf çiftlenim Hamiltonyeni;

$$\mathcal{H}_J = 2\pi J I_z S_z \quad (2.21)$$

olur. Bu durumda spin-spin etkileşmesi sonucu A çekirdeğinin toplam enerjisi;

$$E = -\gamma \hbar B_0 (1-\sigma) m(A) + h J m(A) m(X) \quad (2.22)$$

ifadesiyle verilir. A ve X çekirdeklerinin çekirdek kuantum sayısının 1/2 olduğu durumda $m(A) = m(X) = \pm 1/2$ değerlerini alır. A çekirdeğinin dış manyetik alan içerisinde sahip olacağı enerji değerleri 4 tane olur. Bu enerji değerleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



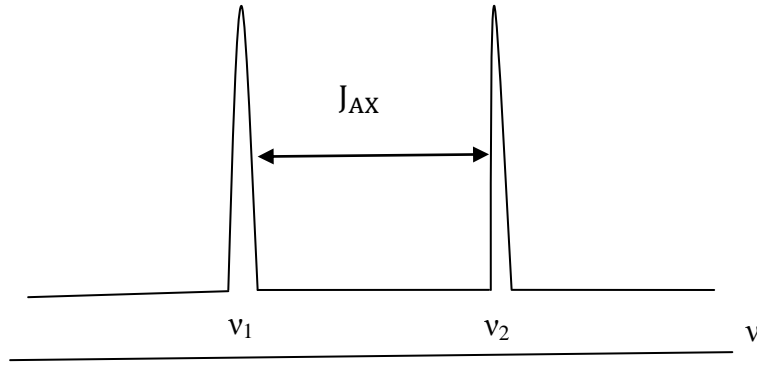
Şekil 2.6: A çekirdeğinin dış manyetik alan içerisinde sahip olduğu enerji seviyeleri ve $\Delta m(A) = \pm 1$ ve $\Delta m(X) = 0$ seçim kurallarına uyan geçişler.

Şekil 2.6'daki geçişlerin frekanslarını $m(X)$ 'in alacağı değerlere bağlıdır.

Çizelge 2.1: Spin-1/2 için $\Delta m(A)=\mp 1$ ve $\Delta m(X)=0$ seçim kurallarına uyan geçişler ve bu geçişlere karşılık gelen frekans değerleri.

Geçişler	Frekanslar
1	$\nu_1 = \frac{\gamma_A B_0(1-\sigma)}{2\pi} + \frac{J_{AX}}{2}$
2	$\nu_2 = \frac{\gamma_A B_0(1-\sigma)}{2\pi} - \frac{J_{AX}}{2}$

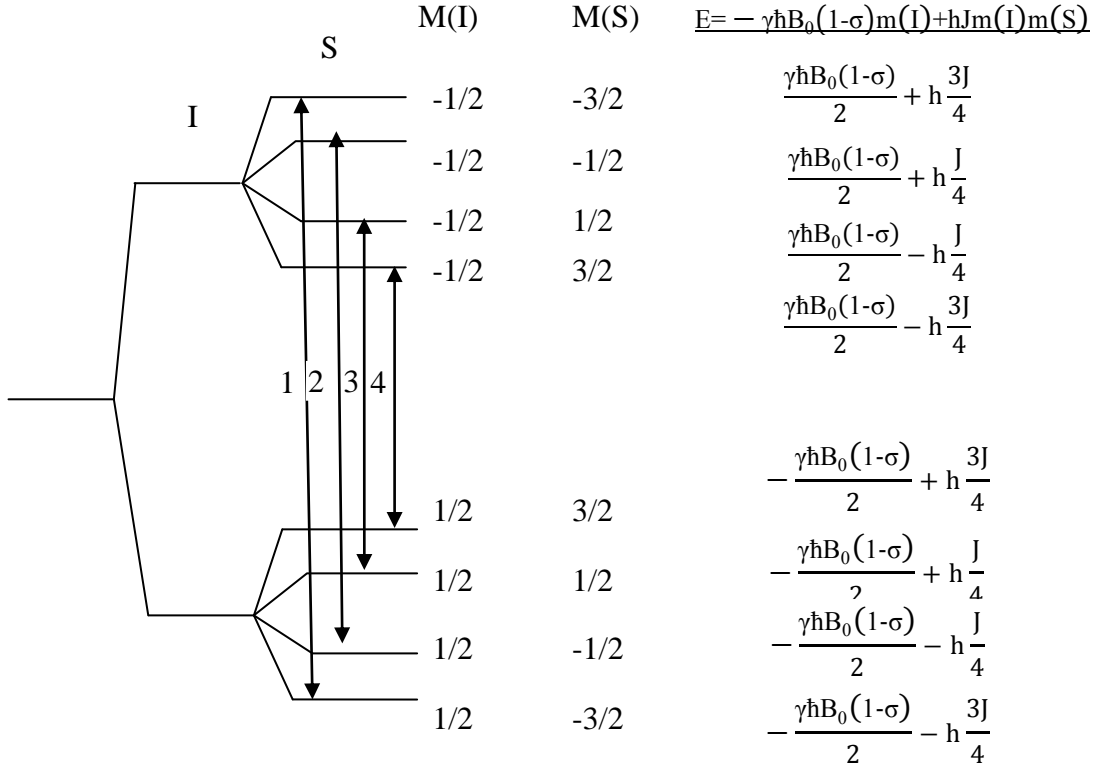
Elde edilen bu frekanslardan da anlaşılacağı üzere A çekirdeğinin rezonans çizgisi X çekirdeğiyle spin-spin etkileşmesinden dolayı aralarında J_{AX} kadar fark olan iki çizgiye yarılr. Bu durumda A çekirdeğinin temsili NMR spektrumu aşağıdaki gibidir.



Şekil:2.7: A çekirdeğinin temsili NMR spektrumu.

A çekirdeğinin birden fazla özdeş X çekirdeğiyle spin-spin etkileşimi içerisinde olması durumunda ortaya çıkacak çizgi sayısı $(2nI+1)$ ifadesiyle verilir. Burada n özdeş çekirdek sayısını, I da bu çekirdeklerin çekirdek spin kuantum sayısını temsil etmektedir.

Benzer şekilde birbiriyle zayıf etkileşim içerisinde olan IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için enerji değerleri ve muhtemel geçişleri hesaplanabilir. I ve S çekirdeklerinin çekirdek kuantum sayıları sırasıyla 1/2 ve 3/2 olduğu durumda $m(I)=\mp 1/2$ ve $m(S) = \mp 3/2$ değerlerini alır. I çekirdeğinin dış manyetik alan içerisinde sahip olacağı enerji değerleri 8 tane olup Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



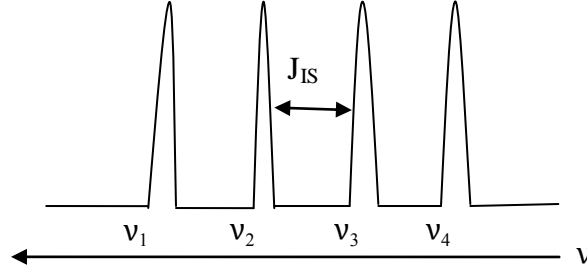
Şekil 2.8: I çekirdeğinin dış manyetik alan içerisinde sahip olduğu enerji seviyeleri ve $\Delta m(I)=\mp 1$ ve $\Delta m(S)=0$ seçim kurallarına uyan geçişler.

Şekil 2.8'deki geçişlere karşılık gelen frekans değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.2: $\Delta m(I)=\mp 1$ ve $\Delta m(S)=0$ seçim kurallarına uyan geçişler ve bu geçişlere karşılık gelen frekans değerleri.

Geçişler	Frekanslar
1	$\nu_1 = \frac{\gamma_I B_0(1-\sigma)}{2\pi} + \frac{3J_{IS}}{2}$
2	$\nu_2 = \frac{\gamma_I B_0(1-\sigma)}{2\pi} + \frac{J_{IS}}{2}$
3	$\nu_3 = \frac{\gamma_I B_0(1-\sigma)}{2\pi} - \frac{J_{IS}}{2}$
4	$\nu_4 = \frac{\gamma_I B_0(1-\sigma)}{2\pi} - \frac{3J_{IS}}{2}$

Bu geçişlere karşılık gelen NMR spektrumu Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: I çekirdeğinin temsili NMR spektrumu

2.8.2 Kimyasal kayma Hamiltonyeni (\mathcal{H}_C)

Bir t süresi boyunca çekirdek spinlerinin etkisinde kalacağı diğer Hamiltonyen de kimyasal kayma Hamiltonyenidir. z-doğrultusu boyunca uygulanan B_0 manyetik alan etkisindeki çekirdeğin serbest dönme hareketi yapması sonucunda oluşmaktadır.

Tek spinli durum için kimyasal kayma Hamiltonyeni;

$$\mathcal{H}_C = \gamma B_0 I_z = \omega_0 I_z \quad (2.23)$$

şeklinde yazılır. Denklem (2.23)'te belirtilen Larmor frekansı ω_0 terimi presesyon hareketi sırasındaki frekanstır.

Kimyasal kayma Hamiltonyenini sistemi temsil eden dalga fonksiyonuna uygulandığında;

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_C |i\rangle &= \varepsilon_i \\ \omega_0 I_z |i\rangle &= \varepsilon_i \end{aligned} \quad (2.24)$$

özdeğer ve özfonksiyonları elde edilir. Birden fazla spin olması durumunda ise Hamiltonyen;

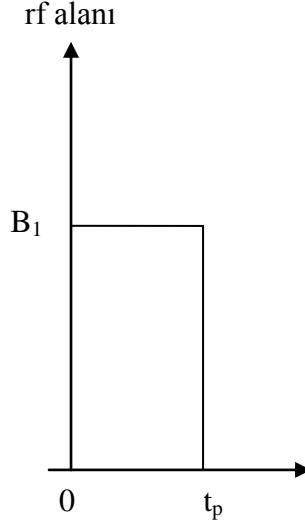
$$\mathcal{H}_C = \omega_{01} I_{1z} + \omega_{02} I_{2z} + \omega_{03} I_{3z} + \dots \quad (2.25)$$

biçiminde ifade edilir. Denklem (2.25)'ten anlaşılacağı üzere her spin farklı Larmor frekansında dönmektedir. Bu nedenle her spinin kimyasal kayması farklı olacaktır.

2.8.3 Puls Hamiltonyeni (\mathcal{H}_{rf})

Spektrum ölçüm yöntemlerinden biri de puls tekniğidir. *Puls tekniği*, protonları aynı anda rezonansa getiren ve spin sisteminde gözlenen değişikliği çok kısa sürede kaydedebilen bir tekniktir. NMR deneylerinde çekirdeklerin spin mıknatıslanması

Larmor frekansında uygulanan bir puls ile istenilen yönde çevrilebilir. Bu teknikle 100 spektrum için yaklaşık olarak sekiz saat süren bir zaman, puls tekniği ile 10-15 dakika gibi çok daha kısa bir zamana indirgenir (Balcı, 2000). Puls tekniğinde tüm protonları aynı anda rezoansa getirebilmek için yüksek radyo frekansı puls uygulanmalıdır. Şekil 2.5' te bir puls örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.10: Örnek rf pulsü.

IS spin sistemindeki çekirdeklere radyo frekansı puls uygulandığında, çekirdekler uygulanan bu radyo frekansı ile etkileşim içerisine girerler. Bu durumda da puls Hamiltonyeni etkisi gözlemlenir. Alan x-yönünde etki ediyor ve w_{rf} frekansında titreşiyorsa tek spinli sistem için Hamiltonyeni;

$$\mathcal{H}_{C,rf} = \omega_0 I_z + 2\omega_1 \cos \omega_{rf} t I_x \quad (2.26)$$

Burada ilk terim manyetik alanla etkileşmeyi temsil eden kimyasal kaymayı, ikinci terim ise uygulanan puls alanıyla olan etkileşmeyi temsil etmektedir. Zamana bağlı Hamiltonyeni işlem yapmak zor olduğu için yeni bir eksen kümesi oluşturmak gerekir. Bu yeni eksen kümesi döner koordinatlar eksen sistemi olarak tanımlanır. Böyle bir eksen takımında Larmor frekansı w_0 yerine $w_0 - w_{rf}$ değerini alır. Bu frekans referans frekansı olarak tanımlanır ve Ω ile gösterilir. Döner koordinatlar sistemine göre Hamiltonyeni;

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{C,rf} &= (\omega_0 - \omega_{rf}) I_z \omega_1 I_x \\ &= \Omega_1 I_z + \omega_1 I_x \end{aligned} \quad (2.27)$$

olur. Genelde rf pulsunun frekansı referans frekansından daha büyük olacak şekilde ayarlanır ($\omega_1 \gg |\Omega|$). Bu nedenle Denklem (2.27)'deki ilk terim ihmal edilebilir. Bu durumda Hamiltonyen;

$$\mathcal{H}_{rf,x} = \omega_1 I_x, \mathcal{H}_{rf,y} = \omega_1 I_y, \quad (2.28)$$

biçiminde olur. Birden fazla spin olması durumunda ise Hamiltonyen;

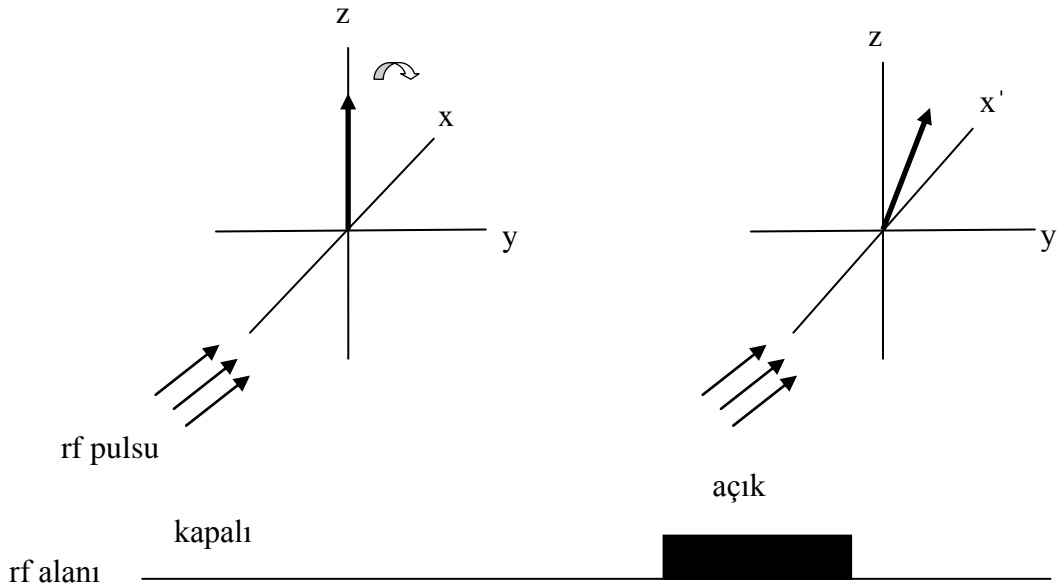
$$\mathcal{H}_{rf,x} = \omega_1 I_{1x} + \omega_1 I_{2x}, \mathcal{H}_{rf,y} = \omega_1 I_{1y} + \omega_1 I_{2y}, \quad (2.29)$$

olarak ifade edilir.

Çok pulslu NMR deneylerinde puls açılarının miknatislanmayı nasıl değiştirdiği gözlemlenir. 90° ya da 180° 'lik pulslar +x-ekseni veya +y-ekseni boyunca uygulanırlar. Benzer şekilde belli bir t süresinde, x-ekseni boyunca puls uygulandığında puls Hamiltonyeni;

$$\mathcal{H}_{rf} = \omega_{rf} \mathcal{H}_{rf} = \omega_{rf} S_x \quad (2.30)$$

eşitliği ile verilir. Şekil 2.9'da belli bir süre boyunca rf pulsunun manyetik moment vektörüne etkisi görülmektedir



Şekil 2.11: Rf puls alanının açıkve kapalıyken manyetik moment vektörüne etkisi.

2.9 Yoğunluk Matrisi Kuramı

NMR spektroskopisinde sistem dalga fonksiyonlarıyla açıklanabilir. Kuantum mekaniğinde, sistemi temsil eden dalga fonksiyonu biliniyorsa, sisteme ait özellikler bu dalga fonksiyonlarıyla belirlenir ve bu tür dalga fonksiyonlarının temsil ettiği durumlar saf durum olarak da ifade edilir.

Dalga fonksiyonunun tam olarak belirlenemediği durumlarda ise sistemin belirsizlikleri ile ilgili bir takım dalga fonksiyonları mevcuttur. Bu durumda bu dalga fonksiyonlarının etkisinin bir ortalama değeri söz konusudur. Ψ dalga fonksiyonu saf durumlar için sistemin dalga fonksiyonu olarak alındığında;

$$\Psi = \sum_n c_n \phi_n \quad (2.31)$$

olur. Ψ dalga fonksiyonu ϕ_n durumlarının doğrusal bileşimi şeklinde ifade edilir. Eğer Ψ dalga fonksiyonu zamanla değişiyorsa c_n 'ler de değişir. Böyle bir durumda zamana bağlı Schrödinger dalga denklemi (2.32) eşitliği ile verilir.

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = -i\mathcal{H}(t)|\Psi(t)\rangle \quad (2.32)$$

Bu durumda A gibi bir fiziksel özelliğin beklenen değeri;

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad (2.33)$$

olarak temsil edilir. Bu beklenen değer, ϕ_n 'ler cinsinden ifade edilirse;

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \langle m | A | n \rangle \quad (2.34)$$

olur. Beklenen değer $c_m^* c_n$ 'lerin çarpımının bulunmasıyla elde edilir. Bu çarpım bir kare matristir ve ρ_{mn} ile temsil edilir aynı zamanda *yoğunluk matrisi* olarak isimlendirilir. Yoğunluk matrisinin genel ifadesi (2.35) eşitliği ile verilir.

$$\rho_{mn} = |\Psi_m(t)\rangle \langle \Psi_n(t)| \quad (2.35)$$

Çoklu spin durumlarında yoğunluk matrisinin ortalaması alınır. NMR'da da çoklu sistemler olduğu için kolaylık olması açısından ortalama işareti genelde gösterilmez.

$\langle m|\rho(t)|n\rangle=\langle n|\rho(t)|m\rangle^*$ eşitliğiyle görüleceği üzere yoğunluk matrisi Hermityen bir işlemcidir.

Tek spinden oluşan bir sistem $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ olmak üzere 2 baz fonksiyonuna sahiptir. Bununla birlikte bu durumların süperpozisyon durumu da söz konusudur. Dengedeki bu sistem için yoğunluk matrisi;

$$\rho = \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \end{pmatrix} (C_\alpha C_\beta) = \begin{pmatrix} C_\alpha C_\alpha^* & C_\alpha C_\beta^* \\ C_\beta C_\alpha^* & C_\beta C_\beta^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_\alpha & 0 \\ 0 & P_\beta \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

biçiminde ifade edilir.

Sistemin α ve β durumlarında bulunma olasılıkları sırasıyla $P_\alpha = \frac{1}{2} e^{-E_\alpha/kT}$ ve $P_\beta = \frac{1}{2} e^{-E_\beta/kT}$ olarak yazılır. Burada $E \ll kT$ durumunda;

$e^{-E/kT} = 1 - \frac{E}{kT}$ yaklaşımı yapılabilir. Bu durumda denge durumunda yoğunluk matrisi ifadesi;

$$\rho_{\text{denge}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E_\alpha}{kT} \right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_\beta}{kT} \right) \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

eşitliği ile verilir. $E_\alpha = -\frac{1}{2} \hbar \gamma_I B_0$ ve $E_\beta = \frac{1}{2} \hbar \gamma_I B_0$ değerleri (2.37) eşitliğinde yerleştirildiğinde ρ_{denge} matrisi;

$$\begin{aligned} \rho_{\text{denge}} &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{\hbar \gamma_I B_0}{4kT} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \hat{E} + \frac{\hbar \gamma_I B_0}{4kT} \hat{I}_z \end{aligned} \quad (2.38)$$

olarak ifade edilir.

(2.38) eşitliğinde, \hat{E} birim matris olduğundan NMR'da uygulanacak puls dizileri birim matrisi değiştirmeyecektir. O halde \hat{I}_z spin açısai momentum işlemcisi olduğundan, puls dizileri sadece bu terime uygulanarak yoğunluk matrisinin zaman içerisindeki değişimi gözlemlenir. Bu ifadeden de anlaşılacağı üzere yoğunluk

matrisi, indirgenmiş yoğunluk matrisi σ ile ifade edilebilir (Ernst ve diğ., 1987). O halde;

$$\sigma \propto I_z \quad (2.39)$$

biçiminde bir kısaltma yapılabilir. Çoklu sistemler için bu ifade;

$$\sigma \propto \sum_k I_{kz} \quad (2.40)$$

olarak gösterilmektedir. Denklem (2.32)'den hareketle yoğunluk matrisi için;

$$\frac{d\sigma}{dt} = -i[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] \quad (2.41)$$

Liouville-von Neuman denklemi olarak bilinen zamana bağlı hareket denklemi elde edilir. Bu denklem yoğunluk matrisi hesaplamalarında önemli rol oynamaktadır. (2.41) eşitliği ile verilen denklemin çözümünden;

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= e^{-i\mathcal{H}t} \sigma(0) e^{i\mathcal{H}t} \\ &= \sigma_0 - (it)[\mathcal{H}, \sigma_0] + \frac{(it)^2}{2!} [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \sigma_0]] \\ &\quad - \frac{(it)^3}{3!} [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \sigma_0]]] + \dots \end{aligned} \quad (2.42)$$

Housdorff ifadesi elde edilir ve \mathcal{H} zamana bağlı değildir.

2.9.1 Bir işlemcinin matris temsilinin oluşturulması

Çok pulslu NMR deneylerinde karşılaşılan Hamiltonyenler açısal momentum işlemcisi terimleri içerdiğinden işlemci kavramı çok iyi bilinmelidir. Yoğunluk matrisi kuramı ve çarpım işlemci teorisinin anlaşılabilmesi için işlemcilerin matris formunda nasıl yazıldığı ve iki işlemcinin direk çarpımının nasıl olacağı iyi bilinmelidir.

NMR'da A gibi bir işlemcinin tek spinli bir sistemde $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ gibi iki boyutlu baz fonksiyonu temsilinde;

$$A = \begin{bmatrix} A_1 & A_2 \\ A_3 & A_4 \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

matris temsili ile ifade edilir. Burada $A_1 = \langle \alpha | A | \alpha \rangle$, $A_2 = \langle \alpha | A | \beta \rangle$, $A_3 = \langle \beta | A | \alpha \rangle$, $A_4 = \langle \beta | A | \beta \rangle$ 'y, temsil etmektedir. Örneğin I_z işlemcisinin matris temsili;

$$I_z = \begin{bmatrix} \langle \alpha | I_z | \alpha \rangle & \langle \alpha | I_z | \beta \rangle \\ \langle \beta | I_z | \alpha \rangle & \langle \beta | I_z | \beta \rangle \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

ile verilir. Burada $I_z | \alpha \rangle = \frac{1}{2} | \alpha \rangle$, $I_z | \beta \rangle = -\frac{1}{2} | \beta \rangle$, $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ ve $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$ 'dır.

Bu ifadelerden hareketle I_z ;

$$I_z = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

olur. Benzer şekilde;

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ ve } I_y = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

yazılır.

2.9.2 Direk çarpım

Yoğunluk matrisi kuramında matrislerin direk çarpımıyla karşılaşılır. Bu sebeple matrislerde direk çarpım işleminin iyi bilinmesi gerekmektedir. P ve Q gibi iki işlemci ve bunların matris temsilleri;

$$P = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{bmatrix} \text{ ve } Q = \begin{bmatrix} q_{11} & q_{12} \\ q_{21} & q_{22} \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

biçiminde yazılır. Bu matrislerin direk çarpımı ise $P \otimes Q$ biçiminde verilir. Burada,

$$P \otimes Q = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} q_{11} & q_{12} \\ q_{21} & q_{22} \end{bmatrix} \quad P \otimes Q = \begin{bmatrix} p_{11}Q & p_{12}Q \\ p_{21}Q & p_{22}Q \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

$$P \otimes Q = \begin{bmatrix} p_{11}q_{11} & p_{11}q_{12} & p_{12}q_{11} & p_{12}q_{12} \\ p_{11}q_{21} & p_{11}q_{22} & p_{12}q_{21} & p_{12}q_{22} \\ p_{21}q_{11} & p_{21}q_{12} & p_{22}q_{11} & p_{22}q_{12} \\ p_{21}q_{21} & p_{21}q_{22} & p_{22}q_{21} & p_{22}q_{22} \end{bmatrix}$$

4x4'lük bir matris olarak elde edilmiş olur.

2.8.3 NMR'da algılama

NMR spektroskopisinde yapılan ölçüm, manyetik momentin $M(t)$ (mıknatıslanmanın) baktığımız eksenden ölçülmesinden başka bir şey değildir. I spinine sahip bir çekirdeğin mıknatıslanması x-ekseninden ölçüldüğünde mıknatıslanma vektörü $M_x(t)$ biçiminde ifade edilir ve bu mıknatıslanmanın değeri I_x spin işlemcisinin beklenen değeri ile orantılıdır ve;

$$M_x(t) \propto \langle I_x \rangle \quad (2.49)$$

ifadesiyle verilir.

Burada I_x işlemcisinin beklenen değerinin yoğunluk matrisi ile ilişkilendirilmesiyle, mıknatıslanmanın teorik olarak ölçülmesi kolaylaşır. Tek spinli bir sistemde A gibi bir işlemcinin beklenen değeri;

$$\langle A \rangle = \psi^\dagger A \psi = \begin{pmatrix} C_\alpha^* & C_\beta^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\alpha\alpha} & A_{\alpha\beta} \\ A_{\beta\alpha} & A_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

$$\langle A \rangle = C_\alpha^* C_\alpha A_{\alpha\alpha} + C_\alpha^* C_\beta A_{\alpha\beta} + C_\beta^* C_\alpha A_{\beta\alpha} + C_\beta^* C_\beta A_{\beta\beta}$$

ifadesiyle verilir. A'nın beklenen değeri yoğunluk matrisi kullanılarak tekrar düzenlendiğinde;

$$\langle A \rangle = \sigma_{\alpha\alpha} A_{\alpha\alpha} + \sigma_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\alpha} A_{\beta\alpha} + \sigma_{\beta\beta} A_{\beta\beta} \quad (2.51)$$

olur. Denklem (2.50) toplam biçiminde yazılıp ve düzenlendiğinde;

$$\langle A \rangle = \sum_j \sum_k \sigma_{jk} A_{kj} = \sum_k (\sigma A)_{jj} = \text{İz}[\sigma A] \quad (2.52)$$

biçiminde elde edilir. Böylece bir spin işlemcisinin beklenen değeri $\text{İz}[\sigma A]$ 'nın hesaplanmasıyla hesaplanmaktadır. Sonuç olarak NMR'da algılama için genel bir ifade;

$$M_y(t) \propto \langle I_y \rangle = \text{İz}[I_y \sigma(t)] \quad (2.52)$$

olarak verilir.

3. ÇARPIM İŞLEMCİ TEORİSİ

Çok pulslu NMR deneylerinin açısal momentum işlemcileri kullanılarak incelenmesi genel olarak *Çarpım İşlemci Teorisi* olarak bilinir. Spin sistemine ait yoğunluk matrisinin çarpım işlemciler cinsinden yazılabilmesi ve bu işlemcilerin birbiriyle etkileşimi oldukça önemlidir. Yoğunluk matrisinin, t süresi boyunca Hamiltonyenler etkisi altındaki gelişimi denklem (2.38) ile hesaplanır.

Bu denklemde $\sigma(0)$ yoğunluk matrisinin başlangıç değerini ifade eder. \mathcal{H} ise çok pulslu NMR deneylerinde karşılaşılan kimyasal kayma, puls ve spin-spin zayıf etkileşim Hamiltonyenlerini ifade etmek üzere toplam Hamiltonyendir. Çarpım İşlemci Teorisi kullanılarak farklı spinler için çarpım işlemciler oluşturulmuştur.

3.1 IS (I=1/2, S=1/2) Spin Sisteminde Çarpım İşlemci Teorisi

IS (I=1/2, S=1/2) spin sistemi için 16 tane çarpım işlemci söz konusudur. Bu çarpım işlemciler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu spin sisteminden oluşan, zayıf çiftlenimli sıvı NMR deneylerindeki toplam Hamiltonyen;

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_{rf} = \Omega_I I_z + 2\pi J I_z S_z + \omega_{rf} I_\theta \quad (3.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\theta = x, y, -x, -y$ a ve $\mathcal{H}_C, \mathcal{H}_J, \mathcal{H}_{rf}$ sırasıyla kimyasal kayma, zayıf çiftlenim ve puls Hamiltonyenini temsil etmektedir. Bu spin sistemi için Hamiltonyen etkilerini incelenmiştir.

Çizelge 3.1: IS (I= 1/2, S=1/2) spin sistemi için çarpım işlemcilerin tamamı.

\otimes	E_z	S_x	S_y	S_z
E_I	E	S_x	S_y	S_z
I_x	I_x	$I_x S_x$	$I_x S_y$	$I_x S_z$
I_y	I_y	$I_y S_x$	$I_y S_y$	$I_y S_z$
I_z	I_z	$I_z S_x$	$I_z S_y$	$I_z S_z$

3.1.1. Kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişim (\mathcal{H}_C)

IS ($I=1/2$, $S=1/2$) spin sistemi için $\Omega_1 I_z$ ve $\Omega_1 S_z$ olmak üzere iki tane kimyasal kayma Hamiltonyeni söz konusudur. Kimyasal kayma etkisi süresince Hamiltonyen zamandan bağımsız olmak üzere herhangi bir matris işlemcisinin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi denklem (2.38) ile verilen Housdorff ifadesi ile elde edilir.

I_y işlemcisinin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi;

$$I_y \xrightarrow{\Omega_1 I_z t} e^{(-i\Omega_1 I_z t)} I_y e^{(i\Omega_1 I_z t)} \quad (3.2)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanır. Housdorff ifadesi kullanılırsa;

$$\begin{aligned} I_y \xrightarrow{\Omega_1 I_z t} I_y - (it)[\Omega_1 I_z, I_y] + \frac{(it)^2}{2!} [\Omega_1 I_z, [\Omega_1 I_z, I_y]] \\ - \frac{(it)^3}{3!} [\Omega_1 I_z, [\Omega_1 I_z, [\Omega_1 I_z, I_y]]] + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

yazılır. Sabitler dışarı atılırsa;

$$I_y \xrightarrow{\Omega_1 I_z t} I_y - (it\Omega_1)[I_z, I_y] + \frac{(it\Omega_1)^2}{2!} [I_z, [I_z, I_y]] - \frac{(it\Omega_1)^3}{3!} [I_z, [I_z, [I_z, I_y]]] + \dots \quad (3.4)$$

olur. Benzer terimler ortak paranteze alındığında;

$$I_y \xrightarrow{\Omega_1 I_z t} I_y \left\{ 1 - \frac{(\Omega_1 t)^2}{2!} + \dots \right\} - I_x \left\{ \Omega_1 t - \frac{(\Omega_1 t)^3}{3!} + \dots \right\} \quad (3.5)$$

olur. Sinüs ve cosinüs açılımından faydalanılarak I_y işlemcisinin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi;

$$I_y \xrightarrow{\Omega_1 I_z t} I_y \cos \Omega_1 t - I_x \sin \Omega_1 t \quad (3.6)$$

olarak elde edilir. Benzer şekilde kalan diğer işlemcilerin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi hesaplanarak Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: IS (I=1/2, S=1/2) spin sistemi için açısız momentum işlemcilerinin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimleri. (Becker, 2000).

Çarpım İşlemci	Gelişimi
	$\mathcal{H}_C(I)/\mathcal{H}_C(S)$
I_x	$I_x \cos(\Omega_1 t) + I_y \sin(\Omega_1 t) / I_x$
I_y	$I_y \cos(\Omega_1 t) - I_x \sin(\Omega_1 t) / I_y$
I_z	I_z / I_z
S_x	$S_x / S_x \cos(\Omega_1 t) + S_y \sin(\Omega_1 t)$
S_y	$S_y / S_y \cos(\Omega_1 t) - S_x \sin(\Omega_1 t)$
S_z	S_z / S_z

3.1.2. Puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişim (\mathcal{H}_{rf})

NMR spektroskopisinde farklı açılarda ve farklı fazlarda pulslar kullanılmaktadır. NMR’da genellikle +x-ekseni ya da +y-ekseni boyunca uygulanan 90° ve 180° ’lik pulsların mıknatıslanmaya etkisi incelenir. x-ekseni boyunca S spinine uygulanan pulsun etkisi rf puls Hamiltonyeni $\mathcal{H}_{rf} = \omega_{rf} S_x$ ’dir. Bu Hamiltonyen bir t süresi boyunca S_y işlemcisine uygulandığında yoğunluk matrisinin gelişimi;

$$S_y \xrightarrow{\omega_{rf} S_x t} e^{(-i\omega_{rf} S_x t)} S_y e^{(i\omega_{rf} S_x t)} \quad (3.7)$$

ile verilir. (3.6) denklemi Housdorff ifadesiyle açıldığında;

$$S_y \xrightarrow{\omega_{rf} S_x t} S_y - (it) [\omega_{rf} S_x, S_y] + \frac{(it)^2}{2!} [\omega_{rf} S_x, [\omega_{rf} S_x, S_y]] - \frac{(it)^3}{3!} [\omega_{rf} S_x, [\omega_{rf} S_x, [\omega_{rf} S_x, S_y]]] + \dots \quad (3.8)$$

olur. Böylece;

$$S_y \xrightarrow{\omega_{rf} S_x t} S_y - (i\omega_{rf} t) [S_x, S_y] + \frac{(i\omega_{rf} t)^2}{2!} [S_x, [S_x, S_y]] - \frac{(i\omega_{rf} t)^3}{3!} [S_x, [S_x, [S_x, S_y]]] + \dots \quad (3.9)$$

olur. Sabitler dışarı atılırsa;

$$S_y \xrightarrow{\omega_{rf} S_x t} S_y \left\{ 1 - \frac{(\omega_{rf} t)^2}{2!} + \dots \right\} + S_z \left\{ (\omega_{rf} t) - \frac{(\omega_{rf} t)^3}{3!} + \dots \right\} \quad (3.10)$$

sonucu elde edilir. Burada $\omega_{rf} t = \theta$ seçimi yapıldığında;

$$S_y \xrightarrow{\omega_{rf} S_x t} S_y \cos \theta + S_z \sin \theta \quad (3.11)$$

olarak bulunur. Gelişimleri hesaplanan diğer işlemciler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: IS (I=1/2, S=1/2) spin sistemi için açısal momentum işlemcilerinin puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimleri. (Becker, 2000).

Çarpım İşlemci	ϕ	Gelişimi \mathcal{H}_{rf}
S_x	x	S_x
S_y	x	$S_y \cos \theta + S_z \sin \theta$
S_z	x	$S_z \cos \theta - S_y \sin \theta$
S_x	y	$S_x \cos \theta - S_z \sin \theta$
S_y	y	S_y
S_z	y	$S_z \cos \theta + S_x \sin \theta$

3.1.3. Zayıf etkileşimli spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişim (\mathcal{H}_J)

IS (I=1/2, S=1/2) spin sistemi için spinler arasındaki etkileşim zayıf spin-spin etkileşimi olarak bilinir. Bu etkileşimdeki Hamiltonyen ise;

$$\mathcal{H}_J = 2\pi J \hat{I} \cdot \hat{S} = 2\pi J (I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z) \quad (3.12)$$

ifadesiyle verilir. Sıvı NMR'da zayıf etkileşim daha baskın olduğundan denklem (3.12)'daki $I_x S_x + I_y S_y$ terimi ihmal edilir. Bu durumda Hamiltonyen ifadesi;

$$\mathcal{H}_J = 2\pi J I_z S_z \quad (3.13)$$

olur. I_x gibi bir işlemciye sahip yoğunluk matrisinin, bir t süresi boyunca zayıf spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi;

$$I_x \xrightarrow{2\pi J I_z S_z t} e^{-i2\pi J I_z S_z t} I_x e^{i2\pi J I_z S_z t} \quad (3.14)$$

yazılır.

$$I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x - (it)[2\pi J_z S_z, I_x] + \frac{(it)^2}{2!} [2\pi J_z S_z, [2\pi J_z S_z, I_x]] - \frac{(it)^3}{3!} [2\pi J_z S_z, [2\pi J_z S_z, [2\pi J_z S_z, I_x]]] + \dots \quad (3.15)$$

olur. Sabitler parantez dışına atılırsa;

$$I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x - (it2\pi J)[I_z S_z, I_x] + \frac{(it2\pi J)^2}{2!} [I_z S_z, [I_z S_z, I_x]] - \frac{(it2\pi J)^3}{3!} [I_z S_z, [I_z S_z, [I_z S_z, I_x]]] + \dots \quad (3.16)$$

elde edilir. (3.16) denkleminde;

$$\begin{aligned} A &= [I_{1z} S_{1z}, I_{1x}] = I_z [S_{1z}, I_x] + [I_z, I_x] S_{1z} = iI_y \\ B &= [I_z S_z, [I_z S_z, I_x]] = [I_{1z} S_{1z}, A] = i[I_{1z} S_{1z}, I_y] = I_x \\ C &= [I_z S_z, [I_z S_z, [I_z S_z, I_x]]] = [I_{1z} S_{1z}, B] = [I_{1z} S_{1z}, I_x] = iI_y \end{aligned} \quad (3.17)$$

kısaltmaları yapılır ve (3.16) denklemi düzenlenirse;

$$I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x - (it2\pi J)A + \frac{(it2\pi J)^2}{2!} B - \frac{(it2\pi J)^3}{3!} C + \dots \quad (3.18)$$

elde edilir. Elde edilen A, B, C değerleri denklem (3.16)'da yerleştirildiğinde I_x işlemcisinin gelişimi;

$$\begin{aligned} I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x - (it2\pi J)A + \frac{(it2\pi J)^2}{2!} B - \frac{(it2\pi J)^3}{3!} C + \dots \\ I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x - (it2\pi J)iI_y + \frac{(it2\pi J)^2}{2!} I_x - \frac{(it2\pi J)^3}{3!} iI_y + \dots \\ I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x + (2\pi Jt)I_y - \frac{(2\pi Jt)^2}{2!} I_x - \frac{(2\pi Jt)^3}{3!} I_y + \dots \end{aligned} \quad (3.19)$$

olur. Sonuç olarak I_x işlemcisinin gelişimi;

$$I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x \left\{ 1 - \frac{1}{4} \frac{(2\pi Jt)^2}{2!} + \dots \right\} - I_y \left\{ 2\pi Jt - \frac{2}{8} \frac{(2\pi Jt)^3}{3!} + \dots \right\} \quad (3.20)$$

$$I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x \left\{ 1 - \frac{(\pi J t)^2}{2!} + \dots \right\} - 2I_y \left\{ (\pi J t) - \frac{(\pi J t)^3}{3!} + \dots \right\}$$

$$I_x \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_x \cos(\pi J t) - 2I_y \sin(\pi J t)$$

biçiminde bulunur. Burada $S_z^n = \frac{1}{4} S_i^{n-2}$, $S=1/2$ ve $n \geq 2$ kısaltması yapılmıştır.

Benzer şekilde I_y işlemcisinin bir t süresi boyunca zayıf spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi;

$$I_y \xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_y \cos(\pi J t) - 2I_x \sin(\pi J t) \quad (3.21)$$

olarak bulunur. Diğer çarpım işlemcilerin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4: IS ($I=1/2$, $S=1/2$) spin sistemi için çarpım işlemcilerin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimleri. (Becker, 2000).

Çarpım İşlemci	Gelişimi
I_x	$I_x \cos(\pi J t) + 2I_y S_z \sin(\pi J t)$
I_y	$I_y \cos(\pi J t) - 2I_x S_z \sin(\pi J t)$
I_z	I_z
S_x	$S_x \cos(\pi J t) + 2I_z S_y \sin(\pi J t)$
S_y	$S_y \cos(\pi J t) - 2I_z S_x \sin(\pi J t)$
S_z	S_z
$I_z S_z$	$I_z S_z$
$I_x S_z$	$I_x S_z \cos(\pi J t) + \frac{1}{2} I_y \sin(\pi J t)$
$I_y S_z$	$I_y S_z \cos(\pi J t) - \frac{1}{2} I_x \sin(\pi J t)$
$I_z S_x$	$I_z S_x \cos(\pi J t) + \frac{1}{2} S_y \sin(\pi J t)$
$I_z S_y$	$I_z S_y \cos(\pi J t) - \frac{1}{2} S_x \sin(\pi J t)$
$I_x S_x$	$I_x S_x$
$I_x S_y$	$I_x S_y$
$I_y S_x$	$I_y S_x$
$I_y S_y$	$I_y S_y$

3.2 IS (I=1/2, S=1) Spin Sisteminde Çarpım İşlemci Teorisi

Benzer olarak spin-1 içeren sistemler için de Hamiltonyenlerin etkisi hesaplanabilir. Bu spin sistemi için 36 adet çarpım işlemciler Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5: IS (I= 1/2, S=1) spin sistemi için çarpım işlemcilerin tamamı (Şaka,2007).

\otimes	E_z	S_x	S_y	S_z	S_z^2	$(S_x^2-S_y^2)$	$[S_x,S_y]_+$	$[S_x,S_z]_+$	$[S_y,S_z]_+$
E_I	E	S_x	S_y	S_z	S_z^2	$(S_x^2-S_y^2)$	$[S_x,S_y]_+$	$[S_x,S_z]_+$	$[S_y,S_z]_+$
I_x	I_x	$I_{1x}S_{1x}$	$I_{1x}S_{1y}$	I_xS_z	S_z^2	$I_x(S_x^2-S_y^2)$	$I_x[S_x,S_y]_+$	$I_x[S_x,S_z]_+$	$I_x[S_y,S_z]_+$
I_y	I_y	I_yS_x	I_yS_y	I_yS_z	S_z^2	$I_y(S_x^2-S_y^2)$	$I_y[S_x,S_y]_+$	$I_y[S_x,S_z]_+$	$I_y[S_y,S_z]_+$
I_z	I_z	I_zS_x	I_zS_y	I_zS_z	S_z^2	$I_z(S_x^2-S_y^2)$	$I_z[S_x,S_y]_+$	$I_z[S_x,S_z]_+$	$I_z[S_y,S_z]_+$

3.2.1 Kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişim ($\mathcal{H}=\Omega_s S_z$)

Spin-1 içeren sistemler çok pulslu NMR deneyleri ile incelenirken $\Omega_I I_z$ ve $\Omega_s S_z$ olmak üzere iki türlü kimyasal kayma Hamiltonyeni ile karşılaşmaktadır. Spin-1 durumu için açıl momentum işlemcilerin gelişimi Çizelge 3.1'de verilmiştir. S_x , S_y , S_z gibi işlemcilerin kimyasal kayma Hamiltonyeni için de gelişimleri spin-1/2 için ifade edildiği şekliyle aynı olduğu için Çizelge 3.6'da tekrar yazma ihtiyacı duyulmamıştır.

Çizelge 3.6: IS (I= 1/2, S=1) spin sistemi için açıl momentum işlemcilerinin kimyasal kayma Hamiltonyeni $\mathcal{H}c$ etkisindeki gelişimi, $c_{ns} = \cos(n\Omega_s t)$ ve $s_{ns} = \sin(n\Omega_s t)$ (Şaka, 2007).

Çarpım İşlemci	Gelişim
S_x^2	$\frac{1}{2}S_x^2(c_{2s}+1) - \frac{1}{2}S_y^2(c_{2s}-1) - \frac{1}{2}[S_x,S_y]_+s_{2s}$
S_y^2	$\frac{1}{2}S_x^2(c_{2s}+1) - \frac{1}{2}S_y^2(c_{2s}-1) - \frac{1}{2}[S_x,S_y]_+s_{2s}$
S_z^2	S_z^2
$[S_x,S_y]_+$	$[S_x,S_y]_+c_{2s} + (S_y^2 - S_x^2)s_{2s}$
$[S_x,S_z]_+$	$[S_x,S_z]_+c_s + [S_y,S_z]_+s_s$
$[S_y,S_z]_+$	$[S_y,S_z]_+c_s - [S_x,S_z]_+s_s$

3.2.2 Puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişim (\mathcal{H}_{rf})

Benzer olarak çok pulslu NMR deneylerinde uygulanan pulsların etkisiyle, çekirdeklere puls Hamiltonyeninin etkisi söz konusudur. Literatürde spin-1 içeren sistemler için açısız momentum işlemcilerinin puls Hamiltonyeni altındaki gelişimleri mevcuttur. Spin-1 durumu için puls Hamiltonyeni etkisindeki çarpım işlemcilerin gelişimi Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7: IS ($I= 1/2$, $S=1$) spin sistemi için açısız momentum işlemcilerinin puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi (Şaka, 2007).

Çarpımİşlemci	ϕ	Gelişimi
$[S_x, S_y]_+$	x	$[S_x, S_y]_+ c_0 + [S_x, S_y]_+ s_0$
$[S_x, S_z]_+$	x	$[S_x, S_z]_+ c_0 - [S_x, S_y]_+ s_0$
$[S_y, S_z]_+$	x	$[S_y, S_z]_+ c_{2\theta} - (S_y^2 - S_z^2) s_{2\theta}$
S_x^2	x	S_x^2
S_y^2	x	$\frac{S_y^2}{2} (c_{2\theta} + 1) - \frac{S_z^2}{2} (c_{2\theta} - 1) - \frac{1}{2} [S_y, S_z]_+ s_{2\theta}$
S_z^2	x	$\frac{S_z^2}{2} (c_{2\theta} + 1) - \frac{S_y^2}{2} (c_{2\theta} - 1) - \frac{1}{2} [S_y, S_z]_+ s_{2\theta}$
$[S_x, S_y]_+$	y	$[S_x, S_y]_+ c_0 - [S_y, S_z]_+ s_0$
$[S_x, S_z]_+$	y	$[S_x, S_z]_+ c_{2\theta} + (S_x^2 - S_z^2) s_{2\theta}$
$[S_y, S_z]_+$	y	$[S_y, S_z]_+ c_0 + [S_x, S_y]_+ s_0$
S_x^2	y	$\frac{S_x^2}{2} (c_{2\theta} + 1) - \frac{S_z^2}{2} (c_{2\theta} - 1) - \frac{1}{2} [S_x, S_z]_+ s_{2\theta}$
S_y^2	y	S_y^2
S_z^2	y	$\frac{S_z^2}{2} (c_{2\theta} + 1) - \frac{S_x^2}{2} (c_{2\theta} - 1) + \frac{1}{2} [S_x, S_z]_+ s_{2\theta}$

3.2.3 Zayıf etkileşimli spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişim (\mathcal{H}_J)

Spin-1 durumu için de spinlerin birbiriyle etkileşiminden dolayı çiftlenim Hamiltonyeninin etkisi söz konusudur. Spin-1/2’de hesaplandığı gibi açısız momentum işlemcileri hesaplanmış ve Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8: IS (I= 1/2, S=1) spin sistemi için çarpım işlemcilerinin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi (Şaka, 2007).

Çarpım İşlemci	Gelişimi
I_x	$I_y S_z s_{2J} + I_x (1 + S_z^2 (c_{2J} - 1))$
I_y	$-I_x S_z s_{2J} + I_y (1 + S_z^2 (c_{2J} - 1))$
S_x	$S_x c_J + 2I_z S_y s_J$
S_y	$S_y c_J - 2I_z S_x s_J$
S_z	S_z
$I_x S_z$	$I_x S_z c_{2J} + I_y S_z^2 s_{2J}$
$I_y S_z$	$I_y S_z c_{2J} - I_x S_z^2 s_{2J}$
$I_z S_x$	$I_z S_x c_J + \frac{1}{2} S_y s_J$
$I_z S_y$	$I_z S_y c_J - \frac{1}{2} S_x s_J$
$I_x S_x$	$I_x S_x c_J + I_y [S_x, S_z]_+ s_J$
$I_x S_y$	$I_x S_y c_J + I_y [S_y, S_z]_+ s_J$
$I_y S_x$	$I_y S_x c_J - I_x [S_x, S_z]_+ s_J$
$I_y S_y$	$I_y S_y c_J - I_x [S_y, S_z]_+ s_J$
$I_x S_z^2$	$I_x S_z^2 c_{2J} + I_y S_z s_{2J}$
$I_y S_z^2$	$I_y S_z^2 c_{2J} - I_x S_z s_{2J}$
$I_x S_y^2$	$I_x S_y^2 + \frac{I_x S_z^2}{2} (c_{2J} - 1) + \frac{I_y S_z}{2} s_{2J}$
$I_y S_y^2$	$I_y S_y^2 + \frac{I_y S_z^2}{2} (c_{2J} - 1) - \frac{I_x S_z}{2} s_{2J}$
$I_z S_z$	$I_z S_z$
S_z^2	$I_z S_z$
$I_z S_z^2$	$I_z S_z^2$

3.3 IS (I=1/2, S=3/2) Spin Sisteminde Çarpım İşlemci Teorisi

Bu tez çalışmasında, spin-3/2 içeren sistemler için çarpım işlemci teorisi kullanılarak açılal momentum işlemcilerinin gelişimleri Bölüm 4'te hesaplanacaktır. IS (I=1/2,

$S=3/2$) spin sisteminde I için $(2I+1)^2=4$ ve S için de $(2S+1)^2=16$ adet açısal momentum işlemcisi mevcuttur. Bu temel işlemciler Küresel Tensör İşlemciler kullanılarak hesaplanmaktadır. Küresel Tensör işlemcilerin genel ifadesi;

$$T_{(k,q)}^S = \sum_{m_s, m'_s} (-1)^{S'-m'_s} \begin{pmatrix} S' & S & k \\ m'_s & -m_s & -q \end{pmatrix} \langle S' \| T_{(k)} \| S \rangle |S', m'_s\rangle \langle S, m_s| \quad (3.22)$$

Wigner $3j$ sembolüyle ifade edilir $0 \leq k \leq 2S$ (Mehring ve Weberruß, 2001). Küresel Tensör işlemcilerin lineer kombinasyonundan elde edilen kartezyen işlemciler;

$$\begin{aligned} C_{k,qx}^S &= \frac{\sqrt{S(S+1)/3}}{\sqrt{2}} (T_{(k,-q)}^S + (-1)^q T_{(k,+q)}^S) \quad q \neq 0, \\ C_{k,qy}^S &= \frac{i\sqrt{S(S+1)/3}}{\sqrt{2}} (T_{(k,-q)}^S - (-1)^q T_{(k,+q)}^S) \quad q \neq 0, \\ C_{k,z}^S &= \sqrt{S(S+1)/3} T_{(k,0)}^S \quad q=0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

biçiminde ifade edilir (Allard, 2001)

Birbiriyle zayıf etkileşim içerisinde olan IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için $4 \times 16 = 64$ adet çarpım işlemci mevcuttur. Spin $3/2$ için $I_x, I_y, I_z, I_x S_z, I_y S_z$ gibi çarpım işlemciler Gençten ve diğerlerinin (2002) yapmış olduğu çalışmada elde edilmiştir. Bilinen çarpım işlemciler Bölüm 4'te çizelgeler halinde verilmiştir.

Spin- $3/2$ için temel açısal momentum işlemcileri ve bu işlemcilere ait matris temsilleri bulunmuş (Gün ve diğ., 2011) ve Bölüm 4'te kullanılmak üzere bu bölümde yer almıştır. Temel açısal momentum işlemcileri 16 tane olup;

$$C_{0,z}^{3/2} = E_S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_{1,x}^{3/2} = S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{1,y}^{3/2} = S_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{1,z}^{3/2} = S_z = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix}$$

$$C_{2,1x}^{3/2} = [S_x, S_z, 1_+] = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{2,1y}^{3/2} = [S_y, S_z, 1_+] = i \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{2,z}^{3/2} = S_z^2 = \begin{pmatrix} 9/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9/4 \end{pmatrix}$$

$$C_{2,2x}^{3/2} = (S_x^2 - S_y^2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{2,2y}^{3/2} = [S_x, S_y]_+ = i \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{3,1x}^{3/2} = [S_x, S_z^2]_+ = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 5\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 5\sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 5\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 5\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{3,1y}^{3/2} = [S_y, S_z^2]_+ = \frac{i}{4} \begin{pmatrix} 0 & -5\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 5\sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -5\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 5\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{3,z}^{3/2} = S_z^3 = \begin{pmatrix} 27/8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -27/8 \end{pmatrix}$$

$$C_{3,2x}^{3/2} = [S_z, (S_x^2 - S_y^2)]_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{3,2y}^{3/2} = [S_z, [S_x, S_y]_+]_+ = i \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{3,3x}^{3/2} = (S_x(S_x^2 - S_y^2) - S_y[S_x, S_y]_+) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{3,3y}^{3/2} = (S_y(S_x^2 - S_y^2) + S_x[S_x, S_y]_+) = i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

biçiminde ifade edilir. Bu bölümde yer alan temel açısal momentum işlemcileri kullanılarak IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi için çarpım işlemciler oluşturulmuştur. IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi için gelişimleri hesaplanan çarpım işlemciler temel açısal momentum işlemcilerin lineer kombinasyonu biçiminde ifade edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çarpım işlemci teorisi kullanılarak, spin-3/2 için gelişimi bilinmeyen çarpım işlemcilerin zayıf çiftlenim, puls ve kimyasal kayma Hamiltonyenleri etkisindeki gelişimi bu bölümde hesaplanmıştır.

Bölüm 3'te kullanılan notasyondan farklı olarak IS (I=1/2, S=3/2) spin sistemi için gelişimi bilinmeyen çarpım işlemciler yeni bir notasyonla gösterilmiştir. Örneğin $C_{3,3y}^{3/2}$, $C_{1,z}^{3/2}$ temel işlemcileri yeni notasyonla S_{33y} , S_{1z} biçiminde ifade edilmiştir. Ayrıca literatürde spin-3/2 için gelişimi bilinen çarpım işlemciler de bu bölümde kullanılan yeni notasyonla tekrar çizelgeler halinde verilmiştir.

4.1. IS (I=1/2, S=3/2) Spin Sisteminde Gelişimi Bilinen Çarpım İşlemciler

Bu bölümde spin-3/2 için elde edilen 64 çarpım işlemcilerden bilinen ve değişmeyen çarpım işlemciler verilmiştir. Bu çalışmaya özgü olarak geliştirilen yeni notasyon IS (I=1/2, S=3/2) spin sistemine ait çarpım işlemcilerin gösteriminde kullanılmıştır.

Zayıf çiftlenimli Hamiltonyeni, Puls ve Kimyasal Kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimleri bu bölümde çizelgeler halinde verilmiştir.

IS (I=1/2, S=3/2) spin sisteminde, çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimleri bilinen çarpım işlemciler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Bu bölümde; S=3/2 için $S_{0z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ birim matrisi iki parçaya

bölünmüştür;

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = S_{0z} \left(\frac{3}{2}\right) + S_{0z} \left(\frac{1}{2}\right) = S_{0z}$$

Ayrıca $S_{1z}^n S_{0z} \left(\frac{3}{2}\right) = \frac{9}{4} S_{1z}^{n-2} S_{0z} \left(\frac{3}{2}\right)$ ve $S_{1z}^n S_{0z} \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{4} S_{1z}^{n-2} S_{0z} \left(\frac{1}{2}\right)$ ifadeleri Çizelge 4.1'deki gelişimler bulunurken kullanılmıştır (Gençten ve diğ., 2002). Çarpım işlemcilerin gelişimleri hesaplanırken uzun işlemlerle karşılaşmaktadır. Bu kullanım yapılan

işlemlerde kolaylık sağlamıştır. Benzer olarak Çizelge 4.1’de yer alan $S_{0z}S_{1z}$ matris çarpımları için bu gösterim tarzı kullanılmıştır.

Çizelge 4.1: IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sisteminde çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bilinen çarpım işlemciler.

Çarpım İşlemci	Gelişimi
S_{1x}	$S_{1x}c_j + 2I_{1z}S_{1y}S_j$
S_{1y}	$S_{1y}c_j - 2I_{1z}S_{1x}S_j$
S_{1z}	S_{1z}
S_{21x}	$S_{21x}c_j + 2I_{1z}S_{21y}S_j$
S_{21y}	$S_{21y}c_j - 2I_{1z}S_{21x}S_j$
S_{2z}	S_{2z}
S_{22x}	$S_{22x}c_j + 2I_{1z}S_{22y}S_j$
S_{22y}	$S_{22x}c_j + 2I_{1z}S_{22y}S_j$
S_{3z}	S_{3z}
I_{1x}	$I_{1x}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)c_j + I_{1x}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)c_{3j} + 2I_{1y}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)s_j + \frac{2}{3}I_{1y}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)c_{3j}$
$I_{1x}S_{1z}$	$I_{1x}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)c_j + I_{1x}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)c_{3j} + \frac{1}{2}I_{1y}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)s_j + \frac{3}{2}I_{1y}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)s_{3j}$
I_{1y}	$I_{1x}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)c_j + I_{1y}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)c_{3j} - 2I_{1x}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)s_j - \frac{2}{3}I_{1x}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)s_{3j}$
$I_{1y}S_{1z}$	$I_{1x}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)c_j + I_{1y}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)c_{3j} - \frac{1}{2}I_{1x}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)s_j - \frac{3}{2}I_{1x}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)s_{3j}$
I_{1z}	I_{1z}
$I_{1z}S_{1x}$	$I_{1z}S_{1x}c_j + \frac{1}{2}S_{1y}S_j$
$I_{1z}S_{1y}$	$I_{1z}S_{1y}c_j - \frac{1}{2}S_{1x}S_j$
$I_{1z}S_{1z}$	$I_{1z}S_{1z}$
$I_{1z}S_{21x}$	$I_{1z}S_{21x}c_j + \frac{1}{2}S_{21y}S_j$
$I_{1z}S_{21y}$	$I_{1z}S_{21y}c_j - \frac{1}{2}S_{21x}S_j$
$I_{1z}S_{2z}$	$I_{1z}S_{2z}$
$I_{1z}S_{22x}$	$I_{1z}S_{22x}c_j + \frac{1}{2}S_{22y}S_j$
$I_{1z}S_{22y}$	$I_{1z}S_{22y}c_j - \frac{1}{2}S_{22x}S_j$
$I_{1z}S_{3z}$	$I_{1z}S_{3z}$

IS (I=1/2, S=3/2) spin sisteminde kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bilinen açısai momentum işlemleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2: IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminde kimyasal kayma Hamiltonyeni ($\Omega_S I_z$) etkisindeki gelişimi bilinen açısai momentum işlemleri.

Çarpım İşlemci	Gelişimi
S_{1x}	$S_{1x} c_s - S_{1y} s_s$
S_{1y}	$S_{1y} c_s - S_{1x} s_s$
S_{1z}	S_{1z}
S_{21x}	$S_{21x} c_s + S_{21y} s_s$
S_{21y}	$S_{21y} c_s - S_{21x} s_s$
S_{2z}	S_{2z}
S_{22x}	$S_{22x} c_{2s} + S_{22y} s_{2s}$
S_{22y}	$S_{22y} c_{2s} - S_{22x} s_{2s}$

Çizelge 4.2’de $c_{ns} = \cos(n\Omega_S t)$, $s_{ns} = \sin(n\Omega_S t)$ kısaltmaları yapılmıştır.

Spin-3/2 için puls Hamiltonyeni etkisinde gelişimi bilinen açısai momentum işlemleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3: I=1/2, S=3/2) spin sisteminde puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bilinen açısai momentum işlemleri, $\phi=x,y$.

Çarpım İşlemci	ϕ	Gelişimi $\theta S_{1\phi}$
S_{1x}	x	S_{1x}
S_{1y}	x	$S_{1y} c_\theta + S_{1z} s_\theta$
S_{21x}	x	$S_{21x} c_\theta - S_{22y} s_\theta$
S_{21y}	x	$S_{21y} c_{2\theta} - \frac{1}{2} \left(3S_{0z} \left(\frac{1}{2} \right) - 3S_{0z} \left(\frac{3}{2} \right) - S_{22x} \right) s_{2\theta}$
S_{2z}	x	$\frac{3}{2} S_{0z} \left(\frac{3}{2} \right) (c_{2\theta} + 1) - \frac{1}{2} S_{0z} \left(\frac{1}{2} \right) (3c_{2\theta} - 2) + \frac{1}{4} S_{22x} (c_{2\theta} - 1) - \frac{1}{2} S_{21y} s_{2\theta}$
S_{22x}	x	$-\frac{1}{4} S_{0z} \left(\frac{3}{2} \right) (6c_{2\theta} - 1) + \frac{1}{4} S_{0z} \left(\frac{1}{2} \right) (6c_{2\theta} + 5) - \frac{1}{4} S_{22x} (c_{2\theta} - 2) + \frac{1}{2} S_{21y} s_{2\theta}$
S_{22y}	x	$S_{22y} c_\theta - S_{21x} s_\theta$
S_{1x}	y	$S_{1x} c_\theta - S_{1z} s_\theta$

Çizelge 4.3 (Devam): IS (I=1/2, S=3/2) spin sisteminde puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi bilinen açısıl momentum işlemcileri, $\phi=x,y$.

S_{1y}	y	S_{1y}
S_{21x}	y	$S_{21x}c_{2\theta} + \frac{1}{2} \left(3S_{0z} \left(\frac{1}{2} \right) - 3S_{0z} \left(\frac{1}{2} \right) - S_{22x} \right) \sin 2\theta$
S_{21y}	y	$S_{21y} c_{\theta} + S_{22y} s_{\theta}$
S_{2z}	y	$\frac{3}{2} S_{0z} \left(\frac{3}{2} \right) (c_{2\theta} + 1) - \frac{1}{2} S_{0z} \left(\frac{1}{2} \right) (3c_{2\theta} - 2) - \frac{1}{4} S_{22x} (c_{2\theta} - 1) + \frac{1}{2} S_{21x} s_{2\theta}$
S_{22x}	y	$-\frac{1}{4} S_{0z} \left(\frac{3}{2} \right) (6c_{2\theta} - 1) + \frac{1}{4} S_{0z} \left(\frac{1}{2} \right) (6c_{2\theta} + 5) + \frac{1}{4} S_{22x} (c_{2\theta} - 2) - \frac{1}{2} S_{21y} s_{2\theta}$
S_{22y}	y	$S_{22y} c_{\theta} - S_{21y} s_{\theta}$

4.2. IS (I=1/2 ve S=3/2) Spin Sistemi İçin Bütün Çarpım İşlemciler

S spini için 16 adet temel açısıl momentum işlemciler $S_{0z}, S_{1x}, S_{1y}, S_{1z}, S_{21x}, S_{21y}, S_{2z}, S_{22x}, S_{22y}, S_{31x}, S_{31y}, S_{3z}, S_{32x}, S_{32y}, S_{33x}, S_{33y}$ şeklindedir. I spini için 4 adet temel işlemciler de $I_{0z}, I_{1x}, I_{1y}, I_{1z}$ olarak bilinmektedir. IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminin etkileşimi sonucu $4 \times 16 = 64$ adet çarpım işlemci mevcuttur. IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminin sahip olduğu 64 adet çarpım işlemci Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. Zayıf çiftlenim, kimyasal kayma ve puls Hamiltonyenleri etkisindeki gelişimi hesaplanan çarpım işlemcilerden birkaçı açık haliyle elde edilmiş, diğer çarpım işlemcilerin gelişimi çizelge halinde verilmiştir.

Çizelge: 4.4:IS (I=1/2, S=3/2) spin sistemi için çarpım işlemcilerin tamamı.

\otimes	S_{0z}	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S_{21x}	S_{21y}	S_{2z}	S_{22x}	S_{22y}	S_{31x}	S_{31y}	S_{3z}	S_{32x}	S_{32y}	S_{33x}	S_{33y}
I_{0z}	E	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S_{21x}	S_{21y}	S_{2z}	S_{22x}	S_{22y}	S_{31x}	S_{31y}	S_{3z}	S_{32x}	S_{32y}	S_{33x}	S_{33y}
I_{1x}	I_{1x}	$I_{1x}S_{1x}$	$I_{1x}S_{1y}$	$I_{1x}S_{1z}$	$I_{1x}S_{21x}$	$I_{1x}S_{21y}$	$I_{1x}S_{2z}$	$I_{1x}S_{22x}$	$I_{1x}S_{22y}$	$I_{1x}S_{31x}$	$I_{1x}S_{31y}$	$I_{1x}S_{3z}$	$I_{1x}S_{32x}$	$I_{1x}S_{32y}$	$I_{1x}S_{33x}$	$I_{1x}S_{33y}$
I_{1y}	I_{1y}	$I_{1y}S_{1x}$	$I_{1y}S_{1y}$	$I_{1y}S_{1z}$	$I_{1y}S_{21x}$	$I_{1y}S_{21y}$	$I_{1y}S_{2z}$	$I_{1y}S_{22x}$	$I_{1y}S_{22y}$	$I_{1y}S_{31x}$	$I_{1y}S_{31y}$	$I_{1y}S_{3z}$	$I_{1y}S_{32x}$	$I_{1y}S_{32y}$	$I_{1y}S_{33x}$	$I_{1y}S_{33y}$
I_{1z}	I_{1z}	$I_{1z}S_{1x}$	$I_{1z}S_{1y}$	$I_{1z}S_{1z}$	$I_{1z}S_{21x}$	$I_{1z}S_{21y}$	$I_{1z}S_{2z}$	$I_{1z}S_{22x}$	$I_{1z}S_{22y}$	$I_{1z}S_{31x}$	$I_{1z}S_{31y}$	$I_{1z}S_{3z}$	$I_{1z}S_{32x}$	$I_{1z}S_{32y}$	$I_{1z}S_{33x}$	$I_{1z}S_{33y}$

4.2.1 IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminde gelişimi bilinmeyen çarpım işlemcilerin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimlerinin hesaplanması

Bu bölümde IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi için 64 adet çarpım işlemciden gelişimi bilinmeyen çarpım işlemcilerin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimleri hesaplanmıştır. Bu durumda çarpım işlemci teorisi kullanılarak yapılacak analitik hesaplamalarda karşılaşılan zayıf çiftlenim Hamiltonyeni altında gelişimi bilinmeyen çarpım işlemciler bulunmuş olacaktır.

Bir t süresi boyunca Hamiltonyenlerin etkisi sonucunda yoğunluk matrisinin ya da bir işlemcinin gelişimi Hausdorff ifadesi kullanılarak hesaplanmaktadır. Buradan hareketle $I_{1x}S_{1y}$ çarpım işlemcinin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi;

$$I_{1x}S_{1y} \xrightarrow{2\pi J_{1z}S_{1z}} e^{-i2\pi J_{1z}S_{1z}} I_{1x}S_{1y} e^{i2\pi J_{1z}S_{1z}} \quad (4.1)$$

ifadesinden hesaplanır. Hausdorff açılımı kullanılırsa;

$$\begin{aligned} I_{1x}S_{1y} \xrightarrow{2\pi J_{1z}S_{1z}} I_{1x}S_{1y} - (2\pi J_{1z}t) [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1y}] + \\ + \frac{(2\pi J_{1z}t)^2}{2!} [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1y}]] - \frac{(2\pi J_{1z}t)^3}{3!} [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, [I_{1x}S_{1y}]]] + \dots \end{aligned} \quad (4.2)$$

yazılır. (4.2) denkleminde;

$$\begin{aligned} A &= [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1y}] \\ B &= [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1y}]] = [I_{1z}S_{1z}, A] \\ C &= [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, [I_{1x}S_{1y}]]] = [I_{1z}S_{1z}, B] \end{aligned} \quad (4.3)$$

kısaltmaları yapılır ve denklem (4.2)'de yerine yazılırsa;

$$I_{1x}S_{1y} \xrightarrow{2\pi J_{1z}S_{1z}} I_{1x}S_{1y} - (i2\pi J_{1z}t)A + \frac{(i2\pi J_{1z}t)^2}{2!} B - \frac{(i2\pi J_{1z}t)^3}{3!} C + \dots \quad (4.4)$$

ifadesi elde edilir. Denklem (4.4)'teki A kısaltması;

$$A = [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1y}] = I_{1z}I_{1x} [S_{1z}, S_{1y}] + [I_{1z}, I_{1x}] S_{1y}S_{1z} \quad (4.5)$$

olur. Denklem (4.5)'te $I_{1z}I_{1x}$ ve $[S_{1z}, S_{1y}]$ ifadeleri hesaplanırsa;

$$I_{1z}I_{1x} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{i}{2} I_{1y} \quad (4.6)$$

olur. $[S_{1z}, S_{1y}]$ ifadesi hesaplandığında;

$$\begin{aligned} [S_{1z}, S_{1y}] &= (S_{1z}S_{1y} - S_{1y}S_{1z}) \\ &= \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix} \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad - \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.7)$$

olur. O halde

$$[S_{1z}, S_{1y}] = -\frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} = -\frac{i}{2} S_{1x} \quad (4.8)$$

elde edilir. Bu sonuçlardan hareketle A ifadesi düzenlenirse;

$$\begin{aligned} A &= \frac{i}{2} I_{1y} [S_{1z}, S_{1y}] + i I_{1y} S_{1y} S_{1z} \\ &= \frac{i}{2} I_{1y} (S_{1z} S_{1y}) - \frac{i}{2} I_{1y} S_{1y} S_{1z} + i I_{1y} S_{1y} S_{1z} \\ &= \frac{i}{2} I_{1y} (S_{1z} S_{1y} + S_{1y} S_{1z}) = \frac{i}{2} I_{1y} S_{21y} \end{aligned} \quad (4.9)$$

elde edilir. $A = [I_{1z} S_{1z}, I_{1x} S_{1y}] = I_{1z} I_{1x} [S_{1z}, S_{1y}] + [I_{1z}, I_{1x}] S_{1y} S_{1z}$ eşitliğinde $I_{1z} I_{1x}$ matris çarpımı ve $[S_{1z}, S_{1y}]$ gibi komütasyon işlemleri Bölüm 3'te yer alan temel açıl momentum işlemcilerinin matris çarpımlarının hesaplanmasıyla elde edilmiştir. Bu hesaplamalar yapılırken Maple programından faydalanılmıştır. Bu bölümde gelişimleri hesaplanan diğer çarpım işlemciler için de benzer işlemler yapılmıştır.

Benzer şekilde B ifadesi hesaplandığında;

$$\begin{aligned}
B &= [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1y}]] \\
&= [I_{1z}S_{1z}, A] = \left[I_{1z}, S_{1z}, \frac{i}{2} I_{1y} S_{21y} \right] \\
&= \frac{i}{2} \left\{ I_{1z} I_{1y} [S_{1z}, S_{21y}] + [I_{1z}, I_{1y}] S_{21y} S_{1z} \right\} \\
&= \frac{i}{2} \left\{ -\frac{i}{2} I_{1x} S_{1z} S_{21y} + \frac{i}{2} I_{1x} S_{21y} S_{1z} - i I_{1x} S_{21y} S_{1z} \right\} = \frac{1}{4} I_{1x} [S_{1z}, S_{21y}]_+
\end{aligned} \tag{4.10}$$

elde edilir. Denklem (4.10)'daki $[S_{1z}, S_{21y}]_+$ ifadesi;

$$\begin{aligned}
[S_{1z}, S_{21y}]_+ &= (S_{1z} S_{21y} + S_{21y} S_{1z}) \\
&= \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix} i \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \\
&+ i \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.11}$$

olur. Böylece;

$$[S_{1z}, S_{21y}]_+ = 2i \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} = 2S_{31y} - S_{1y} \tag{4.12}$$

elde edilir. $[S_{1z}, S_{21y}]_+ = 2S_{31y} - S_{1y}$ sonucu denklem (4.10)'da yerine yerleştirilirse;

$$B = \frac{1}{4} I_{1x} [S_{1z}, S_{21y}]_+ = \frac{1}{4} I_{1x} (2S_{31y} - S_{1y}) = \frac{1}{2} I_{1x} S_{31y} - \frac{1}{4} I_{1x} S_{1y} \tag{4.13}$$

sonucu elde edilir.

Denklem (4.10)'da yer alan $[S_{1z}, S_{21y}]_+$ anti komütasyonu hesaplanırken Bölüm 3'te yer alan temel açılal momentum işlemcileri kullanılmış ve sonuçlar

temel açışal momentum işlemlerinin lineer kombinasyonu biçiminde ifade edilmiştir.

Denklem (4.3)'teki C ifadesi hesaplandığında;

$$\begin{aligned}
C &= [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, [I_{1x}S_{1y}]]] = [I_{1z}S_{1z}, B] \\
&= \frac{1}{2} [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{31y}] - \frac{1}{4} [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1y}] \\
C &= \frac{1}{2} I_{1z}I_{1x} [S_{1z}, S_{31y}] + \frac{1}{2} [I_{1z}, I_{1x}] S_{31y} S_{1z} - \frac{i}{2} I_{1y} S_{21y} \\
&= \frac{1}{2} I_{1y} [S_{1z}, S_{31y}] + \frac{1}{2} i I_{1y} S_{31y} S_{1z} - \frac{1}{4} I_{1y} S_{21y}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

elde edilir. Gerekli komütasyon hesaplamaları yapıldığında;

$$\begin{aligned}
C &= [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, [I_{1x}S_{1y}]]] = [I_{1z}S_{1z}, B] \\
&= \frac{1}{2} [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{31y}] - \frac{1}{4} [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1y}] \\
C &= \frac{1}{2} I_{1z}I_{1x} [S_{1z}, S_{31y}] + \frac{1}{2} [I_{1z}, I_{1x}] S_{31y} S_{1z} - \frac{1}{4} I_{1y} S_{21y} \\
&= \frac{1}{2} I_{1y} [S_{1z}, S_{31y}] + \frac{1}{2} i I_{1y} S_{31y} S_{1z} - \frac{1}{4} I_{1y} S_{21y} \\
C &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{i}{2} I_{1y} S_{1z} S_{31y} - \frac{i}{2} I_{1y} S_{31y} S_{1z} - i I_{1y} S_{31y} S_{1z} + \frac{1}{4} I_{1y} S_{21y} \right\} \\
&= \frac{1}{2} I_{1y} [S_{1z}, S_{31y}]_+ - \frac{1}{4} I_{1y} S_{21y}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

olur. Denklem (4.15)'teki $[S_{1z}, S_{31y}]_+$ ifadesi;

$$\begin{aligned}
[S_{1z}, S_{31y}]_+ &= (S_{1z}S_{31y} + S_{31y}S_{1z}) \\
&= \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix} \frac{i}{4} \begin{pmatrix} 0 & -5\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 5\sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -5\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 5\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.16}$$

$$+\frac{i}{4}\begin{pmatrix} 0 & -5\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 5\sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -5\sqrt{3} \\ 0 & 0 & 5\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix}$$

olur. Matris çarpımları yapıldığında;

$$[S_{1z}, S_{31y}]_+ = i \begin{pmatrix} 0 & \frac{-5\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{5\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{5\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{-5\sqrt{3}}{2} & 0 \end{pmatrix} = \frac{5}{2} S_{21y} \quad (4.17)$$

elde edilir.

$$C = \frac{1}{2} \frac{i}{2} I_{1y} [S_{1z}, S_{31y}]_+ - \frac{1}{4} \frac{i}{2} I_{1y} S_{21y} = \left(\frac{5i}{8} - \frac{i}{8} \right) I_{1y} S_{21y} = \frac{1}{2} i I_{1y} S_{21y} \quad (4.18)$$

sonucu elde edilir. Elde edilen A, B ve C ifadeleri denklem (4.4)'te yerine yerleştirildiğinde $I_{1x} S_{1y}$ 'nin çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi;

$$I_{1x} S_{1y} \xrightarrow{2\pi J I_{1z} S_{1z}} I_{1x} S_{1y} - (i2\pi J t) \frac{i}{2} I_{1y} S_{21y} + \frac{(i2\pi J t)^2}{2!} \left(\frac{1}{2} I_{1x} S_{31y} - \frac{1}{4} I_{1x} S_{1y} \right) - \frac{(i2\pi J t)^3}{3!} \frac{1}{2} i I_{1y} S_{21y} + \dots \quad (4.19)$$

olur. (4.19) ifadesi düzenirse;

$$I_{1x} S_{1y} \xrightarrow{2\pi J I_{1z} S_{1z} t} I_{1x} S_{1y} - \frac{(2\pi J t)^2}{2!} \left(\frac{1}{2} I_{1x} S_{31y} - \frac{1}{4} I_{1x} S_{1y} \right) + (i2\pi J t) \frac{i}{2} I_{1y} S_{21y} - \frac{(i2\pi J t)^3}{3!} \frac{1}{2} i I_{1y} S_{21y} + \dots \quad (4.20)$$

elde edilir. $\frac{1}{2} I_{1x} S_{31y} - \frac{1}{4} I_{1x} S_{1y} + \frac{1}{4} I_{1x} S_{1y} - \frac{1}{4} I_{1x} S_{1y}$ ifadesi denklem (4.20)'de eklenirse;

$$\begin{aligned}
I_{1x}S_{1y} \xrightarrow{2\pi J_{1z}S_{1z}t} & I_{1x}S_{1y} + \frac{1}{2}I_{1x}S_{31y} - \frac{1}{2}I_{1x}S_{31y} + \frac{1}{4}I_{1x}S_{1y} - \frac{1}{4}I_{1x}S_{1y} \\
& - \frac{(2\pi Jt)^2}{2!} \frac{1}{2}I_{1x}S_{31y} + \frac{(2\pi Jt)^2}{2!} \frac{1}{4}I_{1x}S_{1y} \\
& - (2\pi Jt) \frac{1}{2}I_{1y}S_{21y} + \frac{(2\pi Jt)^3}{3!} \frac{1}{2}I_{1y}S_{21y} + \dots
\end{aligned} \tag{4.21}$$

olur. Sonuç olarak $I_{1x}S_{1y}$ çarpım işlemcisinin zayıf spin çiftlenimi altındaki gelişimi;

$$\begin{aligned}
I_{1x}S_{1y} \xrightarrow{2\pi J_{1z}S_{1z}t} & \frac{5}{4}I_{1x}S_{1y} - \frac{1}{4}I_{1x}S_{1y} \cos(2\pi Jt) - \frac{1}{2}I_{1x}S_{31y} \\
& + \frac{1}{2}I_{1x}S_{31y} \cos(2\pi Jt) + \frac{1}{2}I_{1y}S_{21y} \sin(2\pi Jt)
\end{aligned} \tag{4.22}$$

olur. Benzer terimler ortak paranteze alındığında;

$$I_{1x}S_{1y} \xrightarrow{2\pi J_{1z}S_{1z}t} \frac{1}{4}I_{1x}S_{1y}(5-c_{2J}) + \frac{1}{2}I_{1x}S_{31y}(c_{2J}-1) + \frac{1}{2}I_{1y}S_{21y}S_{2J} \tag{4.23}$$

elde edilir.

Benzer olarak $I_{1x}S_{31x}$ çarpım işlemcisinin \mathcal{H}_f zayıf çiftlenim Hamiltonyeni altındaki gelişimi;

$$I_{1x}S_{31x} \xrightarrow{2\pi J_{1z}S_{1z}t} e^{(-i2\pi J_{1z}S_{1z}t)} I_{1x}S_{31x} e^{(i2\pi J_{1z}S_{1z}t)} \tag{4.24}$$

ile hesaplanır. Housdorff açılımı yapıldığında;

$$\begin{aligned}
I_{1x}S_{31x} \xrightarrow{2\pi J_{1z}S_{1z}t} & I_{1x}S_{31x} - (2\pi Jit)[I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{31x}] \\
& + \frac{(2\pi Jit)^2}{2!} [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{31x}]] - \frac{(2\pi Jit)^3}{3!} [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, [I_{1x}S_{31x}]]] + \dots
\end{aligned} \tag{4.25}$$

olur. (4.25) denkleminde;

$$\begin{aligned}
A &= [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{31x}] \\
B &= [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{31x}]] = [I_{1z}S_{1z}, A] \\
C &= [I_{1z}S_{1z}, [I_{1z}S_{1z}, [I_{1x}S_{31x}]]] = [I_{1z}S_{1z}, B]
\end{aligned} \tag{4.26}$$

kısaltmaları yapılırsa denklem (4.25);

$$I_{1x}S_{31x} \xrightarrow{2\pi I_{1z}S_{1z}} I_{1x}S_{31x} - (i2\pi Jt)A + \frac{(i2\pi Jt)^2}{2!}B - \frac{(i2\pi Jt)^3}{3!}C + \dots \quad (4.27)$$

biçiminde ifade edilir. Denklem (4.27)'deki A, B, ve C ifadeleri sırasıyla hesaplandığında;

$$\begin{aligned} A &= [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{31x}] = I_{1z}I_{1x}[S_{1z}, S_{31x}] + [I_{1z}, I_{1x}]S_{31x}S_{1z} \\ A &= \frac{i}{2}I_{1y}[S_{1z}, S_{31x}] + iI_{1y}S_{31x}S_{1z} \\ &= \frac{i}{2}I_{1y}(S_{1z}S_{31x}) - \frac{i}{2}I_{1y}S_{31x}S_{1z} + iI_{1y}S_{31x}S_{1z} \\ A &= \frac{i}{2}I_{1y}(S_{1z}S_{31x} + S_{31x}S_{1z}) = \frac{5i}{4}I_{1y}S_{21x} \end{aligned} \quad (4.28)$$

ifadesi elde edilir. $B=[I_{1z}S_{1z}, A]$ ifadesi incelendiğinde;

$$\begin{aligned} B &= \frac{5i}{4}[I_{1z}S_{1z}, I_{1y}S_{21x}] = \frac{5i}{4}\{I_{1z}I_{1y}[S_{1z}, S_{21x}] + [I_{1z}, I_{1y}]S_{21x}S_{1z}\} \\ &= \frac{5i}{4}\left\{-\frac{i}{2}I_{1x}S_{1z}S_{21x} + \frac{i}{2}I_{1x}S_{21x}S_{1z} - I_{1x}S_{21x}S_{1z}\right\} \\ B &= \frac{5i}{4}\left\{-\frac{i}{2}I_{1x}S_{1z}S_{21x} - \frac{i}{2}I_{1x}S_{21x}S_{1z}\right\} \\ &= \frac{5}{8}I_{1x}(S_{1z}S_{21x} + S_{21x}S_{1z}) = \frac{5}{8}I_{1x}(2S_{31x} + S_{1x}) \\ B &= \frac{5}{4}I_{1x}S_{31x} - \frac{5}{8}I_{1x}S_{1x} \end{aligned} \quad (4.29)$$

sonucu elde edilir. Benzer şekilde C ifadesi hesaplandığında;

$$\begin{aligned}
C &= [I_{1z}S_{1z}, B] = \frac{5}{4} [I_{1z}S_{1z}, I_{1y}S_{31x}] - \frac{5}{8} [I_{1z}S_{1z}, I_{1x}S_{1x}] \\
C &= \frac{5}{4} \left(\frac{5i}{4} I_{1y}S_{21x} \right) - \frac{5}{8} \{ I_{1z}I_{1x} [S_{1z}, S_{1x}] + [I_{1z}, I_{1x}] S_{1x}S_{1z} \} \\
C &= \frac{5}{4} \left(\frac{5i}{4} I_{1y}S_{21x} \right) - \frac{5}{8} \left\{ \frac{i}{2} I_{1y} S_{1z}S_{1x} - \frac{i}{2} I_{1y} S_{1x}S_{1z} + i I_{1y} S_{1x}S_{1z} \right\} \\
C &= \frac{5}{4} \left(\frac{5i}{4} I_{1y}S_{21x} \right) - \frac{5}{8} \left\{ \frac{i}{2} I_{1y}S_{1z}S_{1x} + \frac{i}{2} I_{1y} \right\} \\
C &= \frac{5}{4} \left(\frac{5i}{4} I_{1y}S_{21x} \right) - \frac{5}{8} \frac{i}{2} I_{1y}S_{21x} \\
C &= \frac{20i}{16} I_{1y}S_{21x} = \frac{5i}{4} I_{1y}S_{21x}
\end{aligned} \tag{4.30}$$

olarak bulunur. Burada A, B, ve C için elde edilen sonuçlar Denk.(4.27)'de yerine yazıldığında;

$$\begin{aligned}
I_{1x}S_{31x} &\xrightarrow{2\pi I_{1z}S_{1z}t} I_{1x}S_{31x} - (i2\pi Jt) \frac{5i}{4} I_{1y}S_{21x} \\
&+ \frac{(i2\pi Jt)^2}{2!} \left(\frac{5}{4} I_{1x}S_{31x} - \frac{5}{8} I_{1x}S_{1x} \right) - \frac{(i2\pi Jt)^3}{3!} \left(\frac{5i}{4} I_{1y}S_{21x} \right) + \dots
\end{aligned} \tag{4.31}$$

olur. Benzer ifadeler aynı parantezle toplanır ve denk. (4.31) düzenlendiğinde;

$$\begin{aligned}
I_{1x}S_{31x} &\xrightarrow{2\pi I_{1z}S_{1z}t} I_{1x}S_{31x} + (2\pi Jt) \frac{5}{4} I_{1y}S_{21x} - \frac{(2\pi Jt)^2}{2!} \left(\frac{5}{4} I_{1x}S_{31x} - \frac{5}{8} I_{1x}S_{1x} \right) \\
&- \frac{(2\pi Jt)^3}{3!} \left(\frac{5}{4} I_{1y}S_{21x} \right) + \dots
\end{aligned} \tag{4.32}$$

olur. Denk. (4.32)'de gerekli ekleme ve çıkarmalar yapıldığında;

$$\begin{aligned}
I_{1x}S_{31x} &\xrightarrow{2\pi I_{1z}S_{1z}t} -\frac{1}{4} I_{1x}S_{31x} + \frac{5}{4} I_{1x}S_{31x} - \frac{(2\pi Jt)^2}{2!} \frac{5}{4} I_{1x}S_{31x} \\
&+ \frac{5}{8} I_{1x}S_{1x} - \frac{5}{8} I_{1x}S_{1x} + \frac{(2\pi Jt)^2}{2!} \frac{5}{8} I_{1x}S_{1x} + \frac{5}{4} I_{1y}S_{21x}S_{2J} \\
&- \frac{(2\pi Jt)^3}{3!} \left(\frac{5}{4} I_{1y}S_{21x} \right) + \dots
\end{aligned} \tag{4.33}$$

olur. Denklem (4.33) sinüs ve cosinüsler cinsinden yazıldığında;

$$I_{1x}S_{31x} \xrightarrow{2\pi J I_{1z} S_{1z} t} \frac{1}{4} I_{1x} S_{31x} (5c_{2J} - 1) + \frac{5}{8} I_{1x} S_{1x} (1 - c_{2J}) + \frac{5}{4} I_{1y} S_{21x} \sin s_{2J} \quad (4.34)$$

olur.

Sonuç olarak $I_{1x}S_{31x}$ çarpım işlemcisinin \mathcal{H}_f zayıf çiftlenim Hamiltonyeni altındaki gelişimi;

$$I_{1x}S_{31x} \xrightarrow{2\pi J I_{1z} S_{1z} t} \frac{1}{4} I_{1x} S_{31x} (5c_{2J} - 1) + \frac{5}{8} I_{1x} S_{1x} (1 - c_{2J}) + \frac{5}{4} I_{1y} S_{21x} \sin s_{2J} \quad (4.35)$$

olarak elde edilir.

Benzer işlemlerle gelişimi hesaplanan diğer çarpım işlemciler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5: IS ($I=1/2$ ve $S=3/2$) spin sisteminde zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi hesaplanan 40 adet çarpım işlemci.

Çarpım İşlemci	Gelişimi
S_{31x}	$S_{31x}c_J + 2I_{1z}S_{31y}S_J$
S_{31y}	$S_{31y}c_J - 2I_{1z}S_{31x}S_J$
S_{32x}	$S_{32x}c_{2J} + 2I_{1z}S_{32y}S_{2J}$
S_{32y}	$S_{32y}c_{2J} - 2I_{1z}S_{32x}S_{2J}$
S_{33x}	$S_{33x}c_{3J} + 2I_{1z}S_{33y}S_{3J}$
S_{33y}	$S_{33y}c_{3J} - 2I_{1z}S_{33x}S_{3J}$
$I_{1x}S_{1x}$	$\frac{1}{4} I_{1x} S_{1x} (5 - c_{2J}) + \frac{1}{2} I_{1x} S_{31x} + (c_{2J} - 1) + \frac{1}{2} I_{1y} S_{21x} S_{2J}$
$I_{1x}S_{1y}$	$\frac{1}{4} I_{1x} S_{1y} (5 - c_{2J}) + \frac{1}{2} I_{1x} S_{31y} (c_{2J} - 1) + \frac{1}{2} I_{1y} S_{21y} S_{2J}$
$I_{1x}S_{21x}$	$I_{1x} S_{21x} c_{2J} - \frac{1}{2} I_{1y} S_{1x} S_{2J} + I_{1y} S_{31x} S_{2J}$
$I_{1x}S_{21y}$	$I_{1x} S_{21y} c_{2J} - \frac{1}{2} I_{1y} S_{1y} S_{2J} + I_{1y} S_{31y} S_{2J}$
$I_{1x}S_{2z}$	$\frac{1}{4} I_{1x} S_{0z} \left(\frac{1}{2}\right) c_J + \frac{9}{4} I_{1x} S_{0z} \left(\frac{3}{2}\right) c_{3J} + \frac{1}{2} I_{1y} S_{1z} \left(\frac{1}{2}\right) S_J + \frac{3}{2} I_{1y} S_{1z} \left(\frac{3}{2}\right) S_{3J}$
$I_{1x}S_{22x}$	$I_{1x} S_{22x} c_J + I_{1y} S_{32x} S_J$

Çizelge 4.5 (Devam): IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminde zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi hesaplanan 40 adet çarpım işlemci.

$I_{1x}S_{22y}$	$I_{1x}S_{22y}c_J + I_{1y}S_{32y}S_J$
$I_{1x}S_{31x}$	$\frac{1}{4}I_{1x}S_{31x}(1-5c_{2j}) - \frac{5}{8}I_{1x}S_{1x}(c_{2j}-1) + \frac{5}{4}I_{1y}S_{21x}S_{2j}$
$I_{1x}S_{31y}$	$\frac{1}{4}I_{1x}S_{31y}(1-5c_{2j}) - \frac{5}{8}I_{1x}S_{1y}(c_{2j}-1) + \frac{5}{4}I_{1y}S_{21y}S_{2j}$
$I_{1x}S_{3z}$	$\frac{1}{4}I_{1x}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)c_J + \frac{9}{4}I_{1x}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)c_{3J} + \frac{1}{8}I_{1y}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)S_J + \frac{27}{8}I_{1y}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)S_{3J}$
$I_{1x}S_{32x}$	$I_{1x}S_{32x}c_J + I_{1y}S_{22x}S_J$
$I_{1x}S_{32y}$	$I_{1x}S_{32y}c_J + I_{1y}S_{22y}S_J$
$I_{1x}S_{33x}$	$I_{1x}S_{33x}$
$I_{1x}S_{33y}$	$I_{1x}S_{33y}$
$I_{1y}S_{1x}$	$\frac{1}{4}I_{1y}S_{1x}(5-c_{2j}) + \frac{1}{2}I_{1y}S_{31x}(c_{2j}-1) - \frac{1}{2}I_{1x}S_{21x}S_{2j}$
$I_{1y}S_{1y}$	$\frac{1}{4}I_{1y}S_{1y}(5-c_{2j}) + \frac{1}{2}I_{1y}S_{31y}(c_{2j}-1) - \frac{1}{2}I_{1x}S_{21y}S_{2j}$
$I_{1y}S_{21x}$	$I_{1y}S_{21x}c_{2J} + \frac{1}{2}I_{1x}S_{1x}S_{2J} - I_{1x}S_{31x}S_{2J}$
$I_{1y}S_{21y}$	$I_{1y}S_{21y}c_{2J} + \frac{1}{2}I_{1x}S_{1y}S_{2J} - I_{1x}S_{31y}S_{2J}$
$I_{1y}S_{2z}$	$\frac{1}{4}I_{1y}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)c_J + \frac{9}{4}I_{1y}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)c_{3J} - \frac{1}{2}I_{1x}S_{1z}\left(\frac{1}{2}\right)S_J - \frac{3}{2}I_{1x}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)S_{3J}$
$I_{1y}S_{22x}$	$I_{1y}S_{22x}c_J - I_{1x}S_{32x}S_J$
$I_{1y}S_{22y}$	$I_{1y}S_{22y}c_J - I_{1x}S_{32y}S_J$
$I_{1y}S_{31x}$	$\frac{1}{4}I_{1y}S_{31x}(1-5c_{2j}) - \frac{5}{8}I_{1y}S_{1x}(c_{2j}-1) - \frac{5}{4}I_{1x}S_{21x}S_{2j}$
$I_{1y}S_{31y}$	$\frac{1}{4}I_{1y}S_{31y}(1-5c_{2j}) - \frac{5}{8}I_{1y}S_{1y}(c_{2j}-1) - \frac{5}{4}I_{1x}S_{21y}S_{2j}$
$I_{1y}S_{3z}$	$\frac{1}{4}I_{1y}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)c_J + \frac{9}{4}I_{1y}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)c_{3J} - \frac{1}{8}I_{1x}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)S_J + \frac{27}{8}I_{1x}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)S_{3J}$
$I_{1y}S_{32x}$	$I_{1y}S_{32x}c_J - I_{1x}S_{22x}S_J$
$I_{1y}S_{32y}$	$I_{1y}S_{32y}c_J - I_{1x}S_{22y}S_J$

Çizelge 4.5 (Devam): IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminde zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi hesaplanan 40 adet çarpım işlemci.

$I_{1y}S_{33x}$	$I_{1y}S_{33x}$
$I_{1y}S_{33y}$	$I_{1y}S_{33y}$
$I_{1z}S_{31x}$	$I_{1z}S_{31x}c_J + \frac{1}{2}S_{31y}S_J$
$I_{1z}S_{31y}$	$I_{1z}S_{31y}c_J - \frac{1}{2}S_{31x}S_J$
$I_{1z}S_{32x}$	$I_{1z}S_{32x}c_{2J} + \frac{1}{2}S_{32y}S_{2J}$
$I_{1z}S_{32y}$	$I_{1z}S_{32y}c_{2J} - \frac{1}{2}S_{32x}S_{2J}$
$I_{1z}S_{33x}$	$I_{1z}S_{33x}c_{3J} + \frac{1}{2}S_{33y}S_{3J}$
$I_{1z}S_{33y}$	$I_{1z}S_{33y}c_{3J} - \frac{1}{2}S_{33x}S_{3J}$

Gelişimler hesaplanırken $S_{1z}^n S_{0z} \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{9}{4} S_{1z}^{n-2} S_{0z} \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}$ ve $S_{1z}^n S_{0z} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} S_{1z}^{n-2} S_{0z} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$ ifadelerinden faydalanılmıştır.

4.2.2 IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi için açısıl momentum işlemcilerinin kimyasal kayma Hamiltonyeni ($\Omega_S I_z$) etkisindeki gelişimlerinin hesaplanması

Çok pulslu NMR deneyleri ile IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi incelenirken karşılaşacağımız ikinci Hamiltonyen ise $\mathcal{H}_c(I) = \Omega_I I_z$ ve $\mathcal{H}_c(S) = \Omega_S S_z$ olmak üzere iki tür kimyasal kayma Hamiltonyenidir. S_{31x} açısıl momentum işlemcisinin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi Ceylan ve Şaka tarafından tamamlanmamış tez çalışmasında hesaplanmıştır. Bu bölümde IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi için S_{31y} açısıl momentum işlemcisinin kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi hesaplanmıştır.

t süresi boyunca kimyasal kayma hamiltonyeninin S_{31y} işlemcisi üzerine etkisi;

$$S_{31y} \xrightarrow{\Omega_S S_z} e^{-i\Omega_S S_z t} S_{31y} e^{i\Omega_S S_z t} \quad (4.36)$$

ile verilir.

$$S_{31y} \xrightarrow{\Omega_S S_z} S_{31y} - (i\Omega_S t) [S_z, S_{31y}] + \frac{(i\Omega_S t)^2}{2!} [S_z, [S_z, S_{31y}]] - \frac{(i\Omega_S t)^3}{3!} [S_z, [S_z, [S_z, S_{31y}]]] + \dots \quad (4.37)$$

Housdorff ifadesiyle hesaplanır. Denklem (4.37)'de;

$$\begin{aligned} A &= [S_z, S_{31y}] = [S_z, S_{31y}] = (S_z S_{31y} - S_{31y} S_z) = -iS_{31x} \\ B &= [S_z, [S_z, S_{31y}]] = [S_z, A] = -i[S_z, S_{31x}] = -i(S_z S_{31x} - S_{31x} S_z) = S_{31y} \\ C &= [S_z, [S_z, [S_z, S_{31y}]]] = [S_z, B] \\ C &= [S_z, B] = [S_z, S_{31y}] = (S_z S_{31y} - S_{31y} S_z) = -S_{31x} \end{aligned} \quad (4.38)$$

kısaltmaları yapılır ve A, B, C değerleri hesaplanırsa (4.37) denklemi;

$$= S_{31y} - (i\Omega_S t)A + \frac{(i\Omega_S t)^2}{2!} B - \frac{(i\Omega_S t)^3}{3!} C + \dots \quad (4.39)$$

ifadesine dönüşür. A, B, ve C için elde edilen sonuçlar denklem (4.39)'da yeniden düzenlenirse S_{31y} 'nin gelişimi;

$$S_{31y} \xrightarrow{\Omega_S S_z} S_{31y} - (i\Omega_S t)(-iS_{31x}) + \frac{(i\Omega_S t)^2}{2!} S_{31y} - \frac{(i\Omega_S t)^3}{3!} (-S_{31x}) + \dots \quad (4.40)$$

olur. Sonuç olarak S_{31y} 'nin gelişimi;

$$S_{31y} \xrightarrow{\Omega_S S_z} S_{31y} \left(1 - \frac{(\Omega_S t)^2}{2!} + \dots \right) - S_{31x} \left(\Omega_S t - \frac{(\Omega_S t)^3}{3!} + \dots \right) \quad (4.41)$$

biçiminde yazılır. Sinüs ve cosinüs kısaltmaları yapılırsa,

$$S_{31y} \xrightarrow{\Omega_S S_z} S_{31y} \cos \Omega_S t - S_{31x} \sin \Omega_S t \quad (4.42)$$

olarak bulunur.

Benzer olarak spin-3/2 için kimyasal kayma Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi hesaplanan diğer açıl momentum işlemcilerinin hepsi Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6: IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminde kimyasal kayma Hamiltonyeni ($\Omega_S I_z$) etkisindeki gelişimi hesaplanan açılal momentum işlemcileri, $c_{ns} = \cos(n\Omega_S t)$ ve $s_{ns} = \sin(n\Omega_S t)$.

Çarpım İşlemci	Gelişimi
S_{31y}	$S_{31y} c_s - S_{31x} s_s$
S_{32x}	$S_{32x} c_{2s} + S_{32y} s_{2s}$
S_{32y}	$S_{32y} c_{2s} - S_{32x} s_{2s}$
S_{33x}	$S_{33x} c_{3s} + S_{33y} s_{3s}$
S_{33y}	$S_{33y} c_{3s} - S_{33x} s_{3s}$

4.2.3 IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sistemi için açılal momentum işlemcilerinin puls Hamiltonyeni ($w_{rf} S_{1\phi}$) etkisindeki gelişimlerinin hesaplanması

NMR’ da karşılaşılan bir diğer Hamiltonyen de puls Hamiltonyenidir. Çok pulslu NMR deneylerinde x-ekseni ve y-ekseni boyunca farklı faz ve açılarda pulslar uygulanarak çekirdek spini ile puls etkileşimi ölçülmektedir. S_{31y} gibi bir açılal momentum işlemcisine +y-ekseninde bir puls Hamiltonyeninin etkisi çarpım işlemci tekniği ile hesaplanmaktadır.

Puls Hamiltonyeni ($w_{rf} S_{1y}$), S_{31y} işlemcisine uygulandığında S_{31y} ’nin gelişimi;

$$S_{31y} \xrightarrow{w_{rf} S_{1y} t} e^{(-i w_{rf} S_{1y})} S_{31y} e^{(i w_{rf} S_{1y} t)} \quad (4.43)$$

şeklinde yazılır. Hausdorff açılımı yapıldığında;

$$S_{31y} \xrightarrow{w_{rf} S_{1y} t} S_{31y} - (i t w_{rf}) [S_{1y}, S_{31y}] + \frac{(i t w_{rf})^2}{2!} [S_{1y}, [S_{1y}, S_{31y}]] - \frac{(i t w_{rf})^3}{3!} [S_{1y}, [S_{1y}, [S_{1y}, S_{31y}]]] + \dots \quad (4.44)$$

yazılır. Denklem (4.44)’da komütasyon hesaplamaları yapıldığında;

$$\begin{aligned} A &= [S_{1y}, S_{31y}] = (S_{1y} S_{31y} - S_{31y} S_{1y}) = i S_{32y} \\ B &= [S_{1y}, [S_{1y}, S_{31y}]] = [S_{1y}, A] = i [S_{1y}, S_{32y}] \\ B &= i (S_{1y} S_{32y} - S_{32y} S_{1y}) = \left(S_{33y} + \frac{5}{2} S_{31y} - \frac{17}{4} S_{1y} \right) \\ C &= [S_{1y}, [S_{1y}, [S_{1y}, S_{31y}]]] = [S_{1y}, B] \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$C=[S_{1y},B]=[S_{1y},S_{33y}]+\frac{5}{2}[S_{1y},S_{31y}]-\frac{17}{4}[S_{1y},S_{1y}]$$

$$C=(S_{1y}S_{33y}-S_{33y}S_{1y})+\frac{5}{2}iS_{32y}=-\frac{3i}{2}S_{32y}+\frac{5i}{2}S_{32y}=iS_{32y}$$

elde edilir ve kısaltmalar yapılırsa denklem (4.44) ifadesi;

$$S_{31y} \xrightarrow{w_{rf}S_{1y}t} S_{31y}-(itw_{rf})A+\frac{(itw_{rf})^2}{2!}B-\frac{(itw_{rf})^3}{3!}C+\dots \quad (4.46)$$

şeklini alır. Denklem (4.45)'te A, B ve C ifadeleri için elde edilen sonuçlar denklem (4.46)'da yerleştirilirse, S_{31y} 'nin y-pulsu etkisindeki gelişimi;

$$S_{31y} \xrightarrow{w_{rf}S_{1y}t} S_{31y}-(itw_{rf})(iS_{32y})+\frac{(itw_{rf})^2}{2!}\left(S_{33x}+\frac{5}{2}S_{31x}-\frac{17}{4}S_{1x}\right) -\frac{(itw_{rf})^3}{3!}(iS_{32y})+\dots \quad (4.47)$$

olur. Denklem (4.47)'de $i^2=-1$, $i^3=-i$ kısaltmaları yapıldığında;

$$S_{31y} \xrightarrow{w_{rf}S_{1y}t} S_{31y}+(w_{rf}t)S_{32y}-\frac{(tw_{rf})^2}{2!}S_{33x}-\frac{(tw_{rf})^2}{2!}\frac{5}{2}S_{31x}+\frac{(tw_{rf})^2}{2!}\frac{17}{4}S_{1x} -\frac{(tw_{rf})^3}{3!}S_{32y}+\dots \quad (4.48)$$

olur. Denklem (4.48)'i sinüs ve cosinüsler cinsinden yazabilmek için $\frac{1}{4}S_{33y}-\frac{1}{4}S_{33y}+\frac{17}{4}S_{1y}-\frac{17}{4}S_{1x}+\frac{5}{8}S_{31y}-\frac{5}{8}S_{31y}$ ifadesi denkleme eklenir ve uygun katsayılarla denklem çarpılırsa;

$$S_{31y} \xrightarrow{w_{rf}S_{1y}t} S_{31y}+(w_{rf}t)S_{32y}+\frac{(tw_{rf})^3}{3!}\frac{2}{2}4S_{32y}-\frac{4}{4}\frac{(tw_{rf})^2}{2!}S_{33x}-\frac{4}{4}\frac{(tw_{rf})^2}{2!}\frac{5}{2}S_{31x} +\frac{4}{4}\frac{(tw_{rf})^2}{2!}\frac{17}{4}S_{1y}+\frac{1}{4}S_{33y}-\frac{1}{4}S_{33y}+\frac{17}{4}S_{1y}-\frac{17}{4}S_{1x}+\frac{5}{8}S_{31y}-\frac{5}{8}S_{31y} +\frac{3}{8}S_{31y}+\frac{5}{8}S_{31y}-\frac{5}{8}\frac{(2w_{rf}t)^2}{2!}S_{31y}-\frac{1}{2}S_{32y}S_{20}+\frac{17}{16}S_{1y}-\frac{17}{16}S_{1y} +\frac{17}{16}\frac{(2w_{rf})^2}{2!}S_{1y}-\frac{1}{4}S_{33y}+\frac{1}{4}S_{33y}-\frac{(2w_{rf}t)^2}{2!}\frac{1}{4}S_{33y}+\dots \quad (4.49)$$

elde edilir. S_{31y} 'nin puls Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi;

$$S_{31y} \xrightarrow{w_{rr}S_{1y}t} \frac{1}{8} S_{31y}(5 \cos 2\theta + 3) - \frac{1}{2} S_{32y}S_{20} + \frac{17}{16} S_{1x} - \frac{17}{16} S_{1y}c_{2\theta} - \frac{1}{4} S_{33y} \frac{4}{4} + \frac{1}{4} S_{33y} \frac{4}{4} c_{2\theta} \quad (4.50)$$

olur. Gerekli düzenlemeler yapıldığında S_{31y} 'nin gelişimi;

$$S_{31y} \xrightarrow{w_{rr}S_{1y}t} \frac{1}{8} S_{31y}(5 \cos 2\theta + 3) + \frac{1}{16} (4S_{33y} - 17S_{1y})(c_{2\theta} - 1) - \frac{1}{2} S_{32y}S_{20} \quad (4.51)$$

olarak bulunur. Gelişimleri hesaplanan diğer açılal momentum işlemleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7: IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminde Puls Hamiltonyeni etkisinde gelişimi hesaplanan açılal momentum işlemcileri.

Çarpım İşlemci	ϕ	Gelişimi $\theta S_{1\phi}$
S_{31x}	x	$\frac{1}{8}S_{31x}(5c_{2\theta}+3)+\frac{1}{16}(4S_{31x}-17S_{1x})(c_{2\theta}-1)-\frac{1}{2}S_{32y}s_{2\theta}$
S_{31y}	x	$\frac{1}{16}S_{31y}(15c_{3\theta}+c_{\theta})+\frac{1}{8}S_{33y}(c_{3\theta}-c_{\theta})-\frac{51}{32}S_{1y}(c_{3\theta}-c_{\theta})+\frac{1}{2}S_{3z}(s_{3\theta}+s_{\theta})+$ $\frac{1}{8}S_{32x}(3s_{2\theta}-s_{\theta})-\frac{1}{8}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)(7s_{3\theta}-5s_{\theta})-\frac{1}{8}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)(19s_{3\theta}-9s_{\theta})$
S_{3z}	x	$\frac{1}{8}S_{3z}(c_{3\theta}+3c_{\theta})+\frac{3}{16}S_{32y}(c_{3\theta}-c_{\theta})-\frac{1}{16}S_{33y}(c_{3\theta}-c_{\theta})+\frac{1}{2}S_{3z}(s_{3\theta}-3s_{\theta})-$ $\frac{1}{16}\left(7S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)+19S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)\right)(c_{3\theta}-c_{\theta})-\frac{3}{32}S_{31y}(5s_{3\theta}+s_{\theta})+$ $\frac{1}{64}S_{1y}(51s_{3\theta}-121s_{\theta})$
S_{32x}	x	$\frac{1}{8}S_{32x}(3c_{3\theta}+5c_{\theta})+\frac{1}{2}S_{3z}(c_{3\theta}-c_{\theta})-\frac{5}{16}S_{31y}(3s_{3\theta})-\frac{1}{8}S_{33y}(s_{3\theta}+5s_{\theta})+$ $\frac{17}{32}S_{1y}(3s_{3\theta}-s_{\theta})-\frac{1}{8}\left(7S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)+19S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)\right)(c_{3\theta}-c_{\theta})$
S_{32y}	x	$S_{32y}c_{2\theta}+\frac{1}{8}(4S_{33x}+10S_{31x}-17S_{1x})s_{2\theta}$
S_{33x}	x	$\frac{1}{8}S_{33x}(3c_{2\theta}+5)+\frac{3}{32}(10S_{31x}-17S_{1x})(c_{2\theta}-1)-\frac{3}{4}S_{32y}s_{2\theta}$
S_{33y}	x	$\frac{1}{16}S_{33y}(c_{3\theta}+15)+\frac{3}{64}(10S_{31y}-17S_{1y})(c_{3\theta}-c_{\theta})-\frac{1}{4}S_{3z}(s_{3\theta}-3s_{\theta})+$ $\frac{3}{16}S_{32x}(s_{3\theta}+5s_{\theta})$
S_{31x}	y	$\frac{1}{16}S_{31x}(15c_{3\theta}+c_{\theta})-\frac{1}{8}S_{33x}(c_{3\theta}-c_{\theta})-\frac{51}{32}S_{1x}(c_{3\theta}-c_{\theta})-\frac{1}{2}S_{3z}(s_{3\theta}+s_{\theta})+$ $\frac{1}{8}S_{32x}(3s_{3\theta}-s_{\theta})+\frac{1}{8}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)(7s_{3\theta}-5s_{\theta})+\frac{1}{8}S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)(19s_{3\theta}-9s_{\theta})$
S_{31y}	y	$\frac{1}{8}S_{31y}(5c_{2\theta}+3)-\frac{1}{16}(4S_{33y}+17S_{1y})(c_{2\theta}-1)-\frac{1}{2}S_{32y}s_{2\theta}$

Çizelge 4.7(Devam): IS (I=1/2 ve S=3/2) spin sisteminde Puls Hamiltonyeni etkisinde gelişimi hesaplanan açılal momentum işlecileri.

S_{3z}	y	$\frac{1}{4}S_{3z}(c_{30}+3c_0)-\frac{3}{16}S_{32x}(c_{30}-c_0)-\frac{1}{16}S_{33x}(s_{30}-s_0)$ $-\frac{1}{16}\left(7S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)+19S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)\right)(c_{30}-c_0)+\frac{3}{32}S_{31x}(5s_{30}+s_0)-$ $\frac{1}{64}S_{1x}(51s_{30}-121s_0)$
S_{32x}	y	$\frac{1}{8}S_{32x}(3c_{30}+5c_0)-\frac{1}{2}S_{3z}(c_{30}-c_0)-\frac{5}{16}S_{31x}(3s_{30}-s_0)-$ $\frac{1}{8}S_{33x}(s_{30}+5s_0)+\frac{17}{32}S_{1x}(3s_{30}-s_0)$ $+\frac{1}{8}\left(7S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)+19S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)\right)(c_{30}-c_0)$
S_{32y}	y	$S_{32y}c_{20}+\frac{1}{8}(4S_{33y}-10S_{31y}+17S_{1y})s_{20}$
S_{33x}	y	$\frac{1}{16}S_{33x}(c_{30}+15c_0)-\frac{3}{64}(10S_{31x}-17S_{1x})(c_{30}-c_0)+\frac{1}{4}S_{3z}(s_{30}-3s_0)-$ $\frac{3}{16}S_{32x}(s_{30}+5s_0)\frac{1}{16}\left(7S_{1z}S_{0z}\left(\frac{3}{2}\right)+19S_{1z}S_{0z}\left(\frac{1}{2}\right)\right)(s_{30}-3s_0)$
S_{33y}	y	$\frac{1}{8}S_{33y}(3c_{20}+5)-\frac{3}{32}(10S_{31y}-17S_{1y})(c_{20}-1)-\frac{3}{4}S_{32y}s_{20}$

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, zayıf çiftlenimli NMR deneylerinin analitik olarak incelenmesinde kullanışlı bir teknik olan çarpım işlemci teorisi kullanılarak IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi incelenmiştir.

IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için 64 adet çarpım işlemci mevcuttur. Bunlardan 24 tanesinin zayıf çiftlenim Hamiltonyeni etkisindeki gelişimi literatürde mevcuttur. Geriye kalan 40 adet çarpım işlemcinin bu Hamiltonyen etkisindeki gelişimi hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Böylece IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sisteminde çiftlenim Hamiltonyeni için çarpım işlemcilerin gelişimi tamamlanmıştır.

Spin-3/2 için kimyasal kayma Hamiltonyeninin (etki ettiği 16 adet temel açısal momentum işlemcisi söz konusudur. Bu temel işlemcilerden 11 tanesinin kimyasal kayma Hamiltonyeni (\mathcal{H}_Q) etkisindeki gelişimleri bilinmektedir. Geriye kalan, S_{31y} , S_{32x} , S_{32y} , S_{33x} , S_{33y} olmak üzere 5 adet temel açısal momentum işlemcilerinin gelişimi de hesaplanarak kimyasal kayma Hamiltonyeni için çarpım işlemciler tamamlanmıştır. Gelişimi hesaplanan açısal momentum işlemcileri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Benzer olarak gelişimi bilinmeyen 7 adet temel açısal momentum işlemcinin x-ve y-yönünde uygulanan pulsların (\mathcal{H}_{ff}) etkisindeki gelişimi hesaplanarak ve Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Sonuç olarak IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için elde edilen çarpım işlemcilerin; zayıf çiftlenim puls ve kimyasal kayma Hamiltonyenleri etkisindeki gelişimleri çarpım işlemci metodu ile hesaplanmış ve bu sistem için tüm çarpım işlemciler elde edilmiştir. Bu çarpım işlemcilerden bilinenler çizelgeler halinde verilmiş ve böylece IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemi için bütün çarpım işlemciler tamamlanarak bu çalışmada yer almıştır. Ayrıca bu çalışmada çarpım işlemciler yeni bir notasyon ile gösterilmiştir.

Bu çalışmadan hareketle birbiriyle zayıf etkileşen spini 1/2 ve spini 3/2 olan çekirdekler çok pulslu NMR deneyleri ile analitik olarak incelenebilecektir. Örneğin spini 1/2 olan ^1H , ^{13}C , ^{15}N v.s. çekirdekleri ile zayıf olarak etkileşen spini 3/2 olan ^{11}B , ^{23}Na , ^{33}S , ^{35}Cl , ^{87}Rb , ^7Li gibi çekirdeklerin çarpım işlemci teorisi ile

incelenmesinde bu çalışmada elde edilen verilerden faydalanılabilir. Ayrıca çarpım işlemcilerin Hamiltonyenler etkisindeki gelişimlerine ait sonuçlar kullanılarak oluşturulacak bir bilgisayar programı yardımıyla, birbiriyle zayıf etkileşen IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin sistemlerinin incelenmesi mümkün olacaktır.

Kuantum mekaniği temellerine dayanan bilgisayar ve iletişim alanındaki gelişme ve çalışmalar çekirdeklerin spin özelliğiyle ilgilidir. NMR tekniği puls dizileriyle kuantum mantık kapıları olarak kullanılmasının yolunu göstermektedir.

NMR kuantum bilgisayarlarının uygulanmasına yönelik çalışmaların yakın bir zamanda bilgisayar çağı için önemli gelişmelere sebep olacağı düşünülmektedir. Kuantum bilgi teorisinin NMR bilgisayarları olarak uygulanmasında yol gösterici bir işleve sahip olacaktır. Dolayısıyla kuantum bilgisayarlarının NMR uygulamasında çarpım işlemci teorisi ile incelenen spin sistemlerine ait hesaplama ve veriler kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Alard P. ve Hard T., 2002. A complete hermitian operator basis set for any spin quantum number, *Journal of Magnetic Resonance*, 153, 15-21.
- Bahçeli S., ve Tokatlı A., 2005. The product operator description of INEPT experiments for IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin systems and its applications to microcline and TMP- $AlCl_3$ complex in NaX zeolite, *Appl. Magnetic Resonance*, 29(4), 617-626.
- Bain D. A., 2003. Exact calculation, using angular momentum of combined Zeeman and quadrupolar interactions in NMR, *Molecular Physics*, 21, 3163-3175.
- Balcı M., 2000. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin gelişmesi, Metu Press, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Press, Ankara, 5-6.
- Balcı M., 2000, rezonans olayı ve rezonans koşulu, Metu Press, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, Metu Press, Ankara, 265-267.
- Bax A., Griffey R., Hawkins B. L., 1983. Correlation of proton and N-15 chemical-shifted by multiple quantum NMR, *Journal of Magnetic Resonance*, 55, 301-315.
- Becker E. D. , 2000. High resolution NMR Academic Press, London.
- Blonk F. A. , deAzevedo E.R, Sarthour R.S., Bulnes J.D., Freitas J.C.C., Guimaraes A.P., Oliveira I.S., Bonagamba T.J., 2005. Quantum logical operations for spin $3/2$ quadrupolar nuclei monitored by quantum state tomography, *Journal of Magnetic Resonance*, 175, 226-234.
- Bowden G. J., Hutchison W. D., Khachan J., 1985. Tensor operator formalism for multiple-quantum 2, Spins $3/2$, 2 and $5/2$ general I, *Journal of Magnetic Resonance*, 67, 415-437.
- Capuani S., De Luca F., ve Maraviglia B., 1998. Product operator formalism in $I \geq 1/2$ and $S \geq 3/2$ J-coupled nuclear spins: application to J assesment via SEDOR experiment, *J. Chem. Phys.*, 109(16), 6564-6570.
- Chandrakumar N., 1984. Polarization transfer between spin-1 and spin-1/2 nuclei, *Journal of Magnetic Resonance*, 60, 28-36.
- Chandrakumar N., 1996. Spin-1 NMR, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ding S. ve McDowell A., 1998. Multiple-quantum mass NMR spectroscopy of spin $3/2$ quadrupolar spin systems using shaped pulses, *Journal of Magnetic Resonance*, 135, 61-69.
- Ernst R.R., Bodenhausen G., ve Wokaun A., 1987. Principle of nuclear magnetic in one and two dimensions, Clarendon Press, Oxford.
- Fano U., 1957. Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques. *Rev. Mod., Phys.*, 29(1), 74-93

- Furrer J., 2012. A comprehensive discussion of HMBC pulse sequence, Part 1: The Classical HMBC, *Concepts in Magnetic Resonance* 40A(3), 101-127.
- Gardner T. S., Price W. S., 2009. A Physical interpretation of product operator terms, *Concepts in Magnetic Resonance, Part A* 34 A: 322-356.
- Gençten , A., Köksal F., 1997. A product operator description of 2D-J resolved NMR spectroscopy for IS_n spin systems ($I=1/2$, $S=1$), *Spectroscopy Letters*, 30(1), 71-78.
- Gençten , A., Tezel Ö., Bahçeli S., 2002. Product operator theory for spin-3/2 nuclei and application to 2D J-resolved NMR spectroscopy, *Chemical Physics Letters* 351, 109-114.
- Gençten A., Şaka İ., 2006. A complete product operator theory for IS ($I=1/2$, $S=1$) spin system and application to DEPT-HMQC NMR experiment, *Molecular Physics* 18, 2983-2989.
- Gençten A., Şaka İ., Gümüş S., 2006. PENDANT ^{13}C NMR spectroscopy applied to CH_n groups, *Turk J Phys*, 30, 149-155.
- Gençten A., Tezel Ö., Bahçeli S., 2002. Product operator theory for spin-3/2 nuclei and application to 2D J-resolved NMR spectroscopy, *Chemical Physics Letters* 351, 109-114.
- Goldenberg David P., 2010. The product operator formalism: A physical and graphical interpretation, *Concepts in Magnetic Resonance, Part A* 36A, 49-83.
- Gullion T., 2007. Dipolar recoupling of $I=1/2$, $S=3/2$ spin pairs with SEDOR for static and spinning samples, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 45, 65-67.
- Gün A., Şaka İ., Gençten A., 2011. Construction and application of four-qubit swap logic gate in NMR quantum computing, *International Journal of Quantum* 2, 779-790.
- Kanters R. P., Char B. W. ve Addison A. W., 1993. A computer-algebra application for the description of NMR experiment using the product-operator formalism, *Journal of Magnetic Resonance Series A*, 101, 23-29.
- Kao H-M., Grey C.P., 1998. INEPT Experiments involving quadrupolar nuclei in solids, *Journal of Magnetic Resonance*, 133, 313-32.
- Kempgens P., 2012. The COSY and DQF-COSY NMR spectra of an AX systems of spin $I=3/2$, *Concepts in Magnetic Resonance, Part A* 38A, 7-15.
- Link W. ve Jerschow A., 2005. Selecting ordered environments in NMR of spin 3/2 nuclei via frequency-sweep pulses, *Journal of Magnetic Resonance*, 176, 234-238.
- Liu M., Farrant R.D., Nicholson J. K. And Lindon J. C., 1995. Selective detection of H-1-NMR resonances of CH_n groups using a heteronuclear maximum quantum filter and pulsefield gradients, *Journal of Magnetic Resonance, Series b*, 106(3), 270-278.
- Mandal P. K. ve Majundar A., 2004. A comprehensive discussion of HSQC and HMQC pulse sequences, *Concepts in Magnetic Resonance*. 20A(1), 1-23.
- Mehring M., Weberruß V. A., 2001. Object- Oriented Magnetic Resonance, Academic Press, London.

- Müller P., 1979. Sensitivity enhanced detection of weak nuclei using heteronuclear multiple quantum coherence, *J. Am. Soc.*, 101, 4481-4484.
- Özdoğan T., Gençten A., Köksal F., 1998. A theoretical investigation of 2D DEPT J-resolved NMR spectroscopy for IS_n spin system ($I=1/2$, $S=1/2$), *Balkan Physics Letters*, 6(1), 41-45.
- Packer K. J. ve Wright K. M., 1983. The use of single-spin operator basis sets in the NMR spectroscopy of scalar-coupled spin systems. *Mol. Phys.*, 50, 797-813,
- Sathyanarayana D. N., 2009. Introduction to magnetic resonance spectroscopy ESR, NMR, NQR, Internatioanal Publishing House Pvt. Ltd., Nuclear spin and magnetic moment, New Delhi 155-157.
- Sørensen O. W., Eich G. W, Levitt M. H., Bodenhausen G., Ernst R. R., 1983. Product operator formalism for the descriptions of NMR pulse experiments, *Progres in NMR Spectroscopy, Journal of Magnetic Resonance* 16, 163-192.
- Sørensen O. W., Ernst R. R., 1983. Elimination of spectral distortion in polarization transfer experiments. Improvements and comparison of techniques, *Journal of Magnetic Resonance*, 51, 47-489.
- Şaka İ., Gençten A., 2007. Product operator theory of 2D MAXY-HMQC NMR spectroscopy for CD_n groups, *Journal of Molecular Structure*, 834-836.
- Şaka İ., 2007 Çarpım işlemci teorisinin spin-1 içeren sistemlere genelleştirilmesi ve bazı çoklu-kuantum NMR deneylerine uygulamaları, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Şaka İ., Gümüş S., Gençten A., 2007. 2D MAXY-JRES NMR spectroscopy of CH_n $CH_m(CA_n CX_m)$ groups: Product operator theory and simulation, *Turk J Phys.*, 31, 347-354.
- Şaka İ., 2008. Analitical descriptions of DEPT NMR spektroskopy for IS_n ($I=1$, $S=1$, $n=1, 2, 3, 4$) spin systems, *Brazilian Journal of Physics*, 38.
- Tokatlı A., Gençten A., Şahin M., Tezel Ö. Ve Bahçeli S., 2004. Product operator descriptions of INEPT and RINEPT NMR spectroscopies for IS_n ($I=1/2$, $S=1/2$) spin systems, *Journal of Magnetic Resonance*, 169, 68-72.
- Van De Maarel J. R. C., Jesse W., Hancu I., Woessner D. E., 2001. Dynamics of spin 3/2 under spin-locking conditions in an ordered environment, *Journal of Magnetic Resonance*, 151, 298-313.
- Van De Ven F. J. Ve Hilbers C. W., 1983. A simple formalism fort he description of multi-pulse experiments, applications to a weakly coupled two-spin ($I=1/2$) system, *Journal of Magnetic Resonance*, 54, 512-520.
- Zhang W., Chen S., Cai S., Chen Z., 2010. Detection and characterization of intermolecular multiple-quantum coherence NMR signals of IS ($I=1/2$, $S=3/2$) spin system, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78, 1051-1057.
- URL – 1: <http://tr.scribd.com/doc/16557147/NMR-Nukleer-Magnetik-Rezonans-Spektroskopisi> (Ziyaret tarihi: 9.Aralık 2012).
- URL–2:<http://www.belgeler.com/blg/wx6/ekirdek-magnetik-rezonans-bilgisayarlarinda-coklu-mr-puls-dizilerinin-kullanimi-use-of-the-multiple-pulse->

[nmr-sequences-in-nuclear-magnetic-resonance-computers](#) (Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2012).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:Hacer DAŞGIN

Doğum Yeri ve Tarihi: Yozgat 30.08.1983

Adres: Beyazıt mah. Sarıtaş sok. No:10 Sarıkaya/YOZGAT

E-Posta: dasgin.hd@gmail.com

Lisans: Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Samsun 2019 Eğitim Vizyonu Projesi (20 Ay)

