T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜNYA'NIN MANYETİK ALANINDA NMR SPEKTROMETRESİ İÇİN PRATİK UYGULAMALAR

ERDEM BALCI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜNYA'NIN MANYETİK ALANINDA NMR SPEKTROMETRESİ İÇİN PRATİK UYGULAMALAR

ERDEM BALCI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. BULAT RAMİ

GEBZE
2015

T.R.

GEBZE TECNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

EARTH'S MAGNETIC FIELD NMR SPECTROMETER FOR PRACTICAL APPLICATIONS

ERDEM BALCI

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. BULAT RAMİ

GEBZE

2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/12/2014 tarih 2014/73 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 31/12/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdem BALCI'nın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Bulat RAMİ

ÜYE : Prof. Dr. Bekir AKTAŞ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Ali ZERENTÜRK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Dünya'nın Alanında Nükleer Manyetik Rezonans (EFNMR) uygulama alanı geniş, önemli bir ölçüm aracıdır. Geleneksel birçok NMR uygulaması örneğin; görüntüleme, spektroskopi, difüzyon ölçümleri ve durulma gibi uygulamalar günümüzde Dünya'nın alanında da yapılmaktadır. EFNMR'ın temel avantajı, Dünya'nın alanının mükemmel homojenliğidir.

Bu çalışmanın amacı EFNMR spektrometresi için pratik uygulamalar yapmak ve düşük alanlardaki ölçümlerin kapsamını, avantajlarını araştırmaktır. Dünya'nın alanında NMR (EFNMR)'da çeşitli sıvıların durulma parametreleri incelendi. Laboratuvar şartlarında çevrede bulunan değişik manyetik cisimlerden dolayı Dünya'nın manyetik alanının homojenliğinin bozulması shimming sistemle telafi edildi. İki farklı kimyasal için J-çiftlenim sabiti ölçüldü. İki farklı atom çekirdeği içeren kimyasaldan, her iki çekirdeğinden gelen NMR sinyalleri aynı anda tespit edildi Dünya'nın manyetik alanında NMR sinyalinin tespitinin zor olduğu ortamlardaki (kapalı demir oda ve laboratuvar) sonuçlar, açık arazide yapılan ölçümlerle karşılaştırıldı. Birçok sıvının taraması, şişelerinin kapakları açılmadan bu cihaz sayesinde yapılabilir. Ferromanyetik olmayan şişelerde bulunan sıvıların ölçümleri belli şartlar altında yapılabilir. Bu araç esnek, ucuz, taşınabilir olduğundan öğrencilerin temel NMR kavramlarını öğrenebilmesi için ve araştırma amaçlı çeşitli mobil ve düşük maliyet uygulamalarında da kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Dünya'nın Manyetik Alanında NMR, Durulma, J-Çiftlenim, Güvenlik, Sıvı Tarama Cihazı.

SUMMARY

Earth's Field Nuclear Magnetic Resonance (EFNMR) having a wide area of applications important measurement technique. Nowadays many conventional applications of NMR, such as imaging, spectroscopy, diffusion measurements and relaxometry are realized in the Earth’s field. The main advantage of EFNMR is the superb Earth’s field homogeneity.

This study aims to make practical applications for EFNMR spectrometer and to investigate the scope and advantages of measurements in low fields. Relaxation parameters of various liquids were examined by Earth's magnetic field NMR (EFNMR). Earth's magnetic field homogeneity, which is affected by various magnetic objects in laboratory condition, was compensated by shimming system. J-coupling constant was measured for two different chemical. EFNMR measurements have been performed on samples containing a single or two various NMR-active nuclea. In the two-nuclea sample NMR signals of both nuclea were registered in a single scan. The results of measurements in the conditions, which are difficult for EFNMR detection, such as inside a laboratory or iron-shielded room, have been compared with the results of EFNMR measurements in the field. Many various liquids can be scanned by EFNMR device without opening the cap of the bottle. Liquids in non-ferromagnetic bottles also can be also measured under certain conditions. EFNMR device due to its flexibility, inexpensive, portability could be used in teaching applications to learn the basic concepts of nuclear magnetic resonance as well as a portable and low-priced solution in a number of research applications.

Key Words: Earth’s Magnetic Field NMR, Relaxation, J-Coupling, Security, Liquid Scanner Device.

TEŞEKKÜR

Başta yüksek lisans eğitimimde, akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Bulat RAMİ (RAMEEV)'ye, bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocam Doç. Dr. Georgy MOZZHUKHİN'e, fikirlerini benimle paylaşan, yardım eden ve yol gösteren değerli hocam Dr. Hakkı ACAR'a, laboratuvarda çalışma fırsatı sunan Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca aldığım tüm kararlarda yanımda olan ve maddi manevi destekleyen değerli aileme en içten şükranlarımı sunarım. Tanıdığımdan beri bana mutluluk veren, desteğini hiç esirgemeyen, tez çalışması süresince gösterdiği anlayış için kıymetlim Meltem SU'ya çok teşekkür ederim. Dertlerimle başlarını ağrıttığım, sevinçlerimi paylaştığım, yardımlarını hiç esirgemeyen arkadaşlarım; İbrahim SAİM ÜNVER'e, Serdar GÖKÇE'ye, Bayram KOCAMAN'a, İlknur GÜNDÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin ortaya çıkmasında 212T131 no'lu proje desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR)	4
2.1. Genel NMR Prensipleri	4
2.1.1. Manyetik Moment	4
2.1.2. Çekirdek Manyetik Moment	6
2.1.3. Çekirdeğin Presesyonu	7
2.1.4. Larmor Frekansı	8
2.1.5. Makroskobik Yaklaşım	9
2.1.5.1. Bloch Denklemleri	10
2.1.5.2. Mıknatıslanma Mekanizması	12
2.1.5.3. Mıknatıslanma ve RF (B1) Alanının Etkileşimi	14
2.1.6. Manyetik Enerji	18
2.1.7. Rezonans Koşulu	19
2.1.8. Çekirdek Manyetik Rezonans	19
2.1.9. NMR Sinyal Şiddeti	21
2.1.10. Fourier Dönüşüm NMR	22
2.1.11. Puls Zincirleri	25
2.1.11.1. Serbest İndüksiyon Bozunması (FID)	25
2.1.11.2. Spin Yankı Yöntemi	28
2.2. Durulma	32
2.2.1. T1 Durulması	33
2.2.2. T2 Durulması	34

2.2.3. Durulma Mekanizması 35
2.2.3.1. Dipol-Dipol Kaynaklı Durulma 35
2.2.3.2. Diğer Durulma Mekanizmaları 36
2.2.3.2.1. Kimyasal Kayma Anizotropisi (CSA) 36
2.2.3.2.2. Kuadropolar Durulma 38
2.2.3.2.3. Spin Dönmesiyle Oluşan Durulma 38
2.2.3.2.4. Paramanyetik İyonun Neden Olduğu Durulma 38
2.2.4. Korelasyon Fonksiyonu 39
2.2.4.1. Doğal Geçişler 42
2.3. Direkt Olmayan Spin-Spin Etkileşimi (J-Çiftlenim) 44
2.3.1. J-Çiftlenim Mekanizması 46
2.4. Kimyasal Kayma 48
2.5. Direkt Spin-Spin Etkileşimi 49
3. DÜNYA'NIN MANYETİK ALANINDA NMR 50
3.1. Giriş 50
3.2. Dünya'nın Manyetik Alanı 50
3.3. Tarihsel Gelişimi 54
3.4. Hassasiyet ve Çözünürlük 57
3.4.1. Sinyal Gürültü Oranı 59
3.4.2. Homojenlik ve Çözünürlük 59
3.4.3. Alan Homojensizliği 60
3.5. Deneysel Teknikler 62
3.5.1. Duyarlılığı Arttırma 62
3.5.1.1. Ön Polarizasyon 62
3.6. Ölçüm Yöntemleri 69
3.6.1. Serbest İndüksiyon Bozunma (FID) Sinyali 70
3.6.2. Spin Yankı Sinyali 71
3.6.3. T1 ve T2 Durulma Parametrelerinin Ölçümü 71
3.6.3.1. T1-Bp Yöntemiyle Ölçüm 72
3.6.3.2. T1-Be Yöntemiyle Ölçüm 73
3.6.3.3. Spin Yankı Yöntemiyle T2 Ölçümü 74
3.6.3.4. Carr-Purcell-Meiboom-Gill Yöntemiyle T2 Ölçümü 75
3.6.3.5. J-Çiftlenim Ölçüm Yöntemi 76

3.7. Shimming Sistem 76
3.7.1. Shimming Matematiksel Analiz ve Sinyal Etkileşmesi 76
3.7.2. Shimming Uygulama ve Sonuçlar 80
4. EFNMR DENEY DÜZENEĞİ 83
4.1. Kea2 NMR Konsolu (0-1MHz) 84
4.2. Polarize Bobin 86
4.3. Anahtar Devre 87
4.4. Verici-Alıcı Bobin ve Alüminyum Kutu 88
4.6. Shimming Bobin 91
4.7. Halbach Mıknatıs ve Elektromıknatıs 93
4.8. Asimetrik Gradyometre Bobin 94
4.9. Açık Arazi ve Demir Oda 94
4.10. Yazılım 96
4.10.1. EFNMR_1 Puls 97
4.10.2. EFNMR_1 Puls Genlik Tarama 98
4.10.3. EFNMR_1 Puls Süre Tarama 100
4.10.4. EFNMR_T1-Bp 101
4.10.5. EFNMR_T1-Be 101
4.10.6. EFNMR_T2-SY 102
4.10.7. EFNMR_T2-CPMG 102
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR 103
5.1. T1 ve T2 Ölçümleri 103
5.2. J-Çiftlenim Ölçümleri 109
5.3. Trifloroasetik Asit (TFA) Ölçümleri 111
5.4. Halbach Mıknatıs Ölçümleri 112
5.5. Açık Arazi ve Demir Oda FID Ölçümleri 114
5.7. Açıya Bağlı Sinyal Ölçümleri 116
5.8. Teneke Kutu T1 ve T2 Ölçümleri 116
5.9. Yorumlar ve Öneriler 119

KAYNAKLAR 123
ÖZGEÇMİŞ 126
EKLER 127

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
γ	:	Jiromanyetik oran
g	:	Spektroskopik yarılma çarpanı
I	:	Çekirdek kuantum sayısı
M	:	Spin sistemindeki toplam mıknatıslanma
T1	:	Spin-örgü durulma zamanı
T2	:	Spin-spin durulma zamanı
ω_o	:	Larmor frekansı
μ_n	:	Çekirdek manyetik momenti
τ_a	:	RF puls uygulanma süresi
B_0	:	Ölçüm alanı
Be	:	Dünya'nın manyetik alanı
Bp	:	Polarizasyon alanı
E_{mag}	:	Manyetik enerji
E_α	:	$\|\alpha\rangle$ enerji düzeyi
E_β	:	$\|\beta\rangle$ enerji düzeyi
N_α	:	$\|\alpha\rangle$ enerji düzeyindeki toplam spin sayısı
N_β	:	$\|\beta\rangle$ enerji düzeyindeki toplam spin sayısı
$g(\tau)$	:	Korelasyon fonksiyonu
$J(\omega)$	:	Spektral şiddet
τ_c	:	Korelasyon zamanı
CPMG	:	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
EFNMR	:	Dünya'nın Alanı Nükleer Manyetik Rezonans
FID	:	Serbest İndüksiyon Bozunması
FB	:	Floro Benzen
GTÜ	:	Gebze Teknik Üniversitesi
GF	:	Geliştirme Faktörü
MRI	:	Manyetik Rezonans Görüntüleme

NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
RF	:	Radyo Frekansı
SNR	:	Sinyal Gürültü Oranı
SY	:	Spin Yankı
TFA	:	Tri Floroasetik Asit
TMP	:	Tri Metil Fosfat
TTL	:	Transistör Transistör Lojik

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		**Sayfa**
2.1:	Akım ilmeğinin açısal momenti J ve manyetik momenti μ.	5
2.2:	a) I = 1 olan çekirdek sisteminin aldığı $\widehat{I_z}$ ve $\widehat{\mu_z}$ değerleri, b) Çekirdeğin klasik modeli.	7
2.3:	a) Pusula iğnesinin manyetik alandaki, b) Spinin manyetik alana tepkisi.	7
2.4:	Spin preseyonunun açısı, spinin başlangıç yönelimine bağlıdır.	8
2.5:	a) γ>0 için spin dönüş yönü, b) γ<0 için spin dönüş yönü.	8
2.6:	Manyetik alan altında spinin presesyonu.	9
2.7:	a) Boyuna mıknatıslanmanın durulma eğrisi, b) Enine mıknatıslanmanın durulma eğrisi.	11
2.8:	a) Denge durumunda iki enerji seviyesindeki spin nüfusu birbirine benzerdir, b) Spinlerin eş faz olmama durumu, c) Enine net mıknatıslanma.	12
2.9:	a) Kısmi olarak eş fazlı spin durumu, b) XY düzlemindeki mıknatıslanmanın dağılımı, c) XY düzleminde net mıknatıslanma.	12
2.10:	Mıknatıslanmanın alan yönündeki bileşeni (mavi) ve xy düzlemindeki bileşeninin (sarı) dört farklı durum için gösterimi.	13
2.11:	a) Enine mıknatıslamanın değişimi, b) RF sinyalinin elde edilmesi.	14
2.12:	a) Spinlerin sadece B_0 alanında presesyonu, b) B_0 ve *B1* alanın etkisiyle presesyon, c) B_{eff} vektörünün gösterimi.	14
2.13:	a) Statik ve dönen manyetik alan, b) Laboratuvar çerçevesi, c) Dönen koordinat çerçevesi.	15
2.14:	a) *B1* ve B_0 alanlarının toplanması, b) Tam rezonans durumu, c) Tam rezonans olamama durumu, d) Rezonans durumundan iyice uzaklaşma durumu.	16
2.15:	Manyetik momentin iki farklı yönelimine göre manyetik enerji durumu.	18
2.16:	a) Açısal momentumun z bileşeninin spin I = 1/2, b) Spin I = 1 için vektörel gösterimi.	19

2.17: NMR geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen spektrum. 21
2.18: Dış manyetik alan içerisindeki I = 1/2 spinli sistemin yönelimi. 21
2.19: Farklı Larmor frekansına sahip çekirdeklerin Fourier dönüşüm yoluyla belirlenmesi. 23
2.20: a) Absorbsiyon Lorentzian, b) Dispersiyon Lorentzian. 24
2.21: Lorentzian fonksiyonunun: a) Açısal frekansa göre grafiği, b) Frekansa göre grafiği. 25
2.22: Bir pulsun belirgin özellikleri. 26
2.23: Bir serbest indüksiyon bozunması (FID). 27
2.24: Bir FID sinyalinin sabit koordinat sisteminde zaman ile sönümü ve Fourier dönüşümü alınmış hali. 28
2.25: a) Denge durumunda mıknatıslanma, b) 90° RF puls uygulanması, c) Mıknatıslanmanın azalması, d) 180° RF puls uygulanması, e) Mıknatıslanmanın artması, f) Uygulanan puls sırası. 29
2.26: Carr-Purcell-Meiboom-Gill spin yankı deneyinde kullanılan 90°, τ, 180°–puls sırası ve oluşan yankı sinyalleri. 30
2.27: CPMG için uygulanan puls dizisi. 31
2.28: a) Denge durumunda spin sistemi, b) Kısmi olarak eş fazlı denge durumunda olmayan spin sistemi. 32
2.29: Mıknatıslanmanın boyuna bileşenin başlangıçta 180 derece puls ile uyarıldıktan sonra denge durumuna dönmesi. 33
2.30: Mıknatıslanmanın enine bileşenini oluşturan spinlerin eş fazlılığının T2 durulması sonucunda bozulması ve elde edilen akımın zamanla değişimi. 34
2.31: a) İki çekirdek spinini bağlayan vektör ve vektörün manyetik alanla yaptığı açı, b) Dönme açısının değişimi. 35
2.32: Karbonil karbonların elektron perdelemesi pz orbitallerinin alana göre yönelimlerine bağlıdır. 36
2.33: Bir kimyasal değiş tokuştan dolayı kimyasal kaymasının ortalanması. 37
2.34: Çeşitli korelasyon fonksiyonları; a) Zamanla değişim yok, b) Zamanla yavaş azalan, c) Zamanla çok hızlı azalan. 39
2.35: Spektral şiddet fonksiyonunun; a) Büyük moleküller, b) Orta büyüklükteki moleküller, c) Küçük moleküller için frekansa göre 40

değişimi.
2.36: Molekülün çarpışmalar sonucu dönme frekansının değişimi. 40
2.37: Ek alanlar ve ölçüm alanı etkisindeki spin sistemi. 41
2.38: a) I-tek spin kuantum geçişleri, b) S-tek spin kuantum geçişleri. 42
2.39: a) Sıfır kuantum geçişi, b) Çift kuantum geçişi. 43
2.40: T1 ve T2 durulma zamanlarının korelasyon zamanına bağlılığı. 43
2.41: J sabitinin işaretine göre enerji durumları. 46
2.42: Tek bir kimyasal bağ aracılığıyla J-çiftlenim mekanizması. 47
2.43: İki manyetik moment arasındaki dipol-dipol çiftleniminin şematik gösterimi. 49
3.1: Yerin manyetik alanının temsili gösterimi. 50
3.2: Dünya'nın manyetik alanının şiddetinin nT mertebesinden dağılımı. 52
3.3: Dünya'nın manyetik alanının yüzeyle olan yatay eğim açısının derece mertebesinden dağılımı. 52
3.4: Dünya'nın manyetik alanının kartezyen koordinat sistemine göre bileşenlerinin günlük değerleri. 53
3.5: Dünya'nın manyetik alanının değşim hızının kartezyen koordinat sistemine göre bileşenlerinin dakikaya göre değişimleri. 53
3.6: Protonun klasik bir modeli. 57
3.7: Sudaki hidrojen spin manyetik momentlerinin rastgele dağılımı. 57
3.8: Polarizasyon sisteminin blok diyagramı. 63
3.9: Adiyabatik olmayan süreç sonucunda sinyalin elde edilmesi. 64
3.10: Adiyabatik süreç sonucunda sinyalin elde edilmesi. 65
3.11: EFNMR probu ve Halbach mıknatısın konumlarını gösteren bir fotoğraf. 66
3.12: a) Halbach mıknatıs polarizasyonuyla ile elde edilen sinyal, b) Polarize bobin kutuplaştırmasıyla elde edilen sinyal. 68
3.13: a) Halbach mıknatıs polarizasyonuyla elde edilen, b) Polarize bobin kutuplaştırmasıyla elde edilen sinyallerin SNR oranları. 68
3.14: Serbest indüksiyon bozunma (FID) sinyalinin elde edilme süreci. 70
3.15: Deneyde 50 ml sudan 4 tarama ile elde edilen FID sinyali. 70
3.16: Spin-yankı (SY) sinyalinin elde edilme süreci. 71
3.17: Deneyde 30 ml sudan 8 tarama ile elde edilen spin-yankı sinyali. 71

3.18: a) Polarizasyon alanın kapatılmasıyla oluşan sabit manyetik alan, b) Mıknatıslanmanın termal denge durumuna (M_0) zaman sabiti T1 ile üstel olarak artması. 72
3.19: a) T1-Be ölçümlerinde sisteme uygulanan puls dizisinin şematik gösterimi, b) FID sinyal genliğinin τ'ya göre değişimi. 73
3.20: a) Spin-yankı ölçümlerinde sisteme uygulanan puls dizisinin şematik gösterimi, b) Spin-yankı sinyali genliğinin t_e 'ya göre değişimi. 74
3.21: a) CPMG ölçümlerinde sisteme uygulanan puls dizisinin şematik gösterimi, b) Tek taramada oluşan spin-yankı sinyalleri ve T2 parametresinin bulunması. 75
3.22: a) TMP (trimetilfosfat-25 ml-24 tarama) FID sinyali, b) Sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu. 76
3.23: Shimming işleminin prensibi. 77
3.24: Küresel koordinat sistemi. 77
3.25: İlk altı Legendre polinomunun grafikleri. 79
3.26: a) Z shimming, b) Z^2 shimming, c) XY shimming, d) Y^3 shimming. 79
3.27: a) Homojen olmayan Dünya'nın manyetik alanı için elde edilen suyun FID sinyali ve sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu, b) Homojenliğin bir miktar düzeltimesiyle elde edilen suyun FID sinyali ve sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu. 80
3.28: Z-ekseninin homojenliğinin düzeltilmesi için oluşturulması gereken alanın değişimi. 81
3.29: 80 ml 24 tarama suyun FID sinyali: a) Shimming yapılmadan, b) Shimming yapıldıktan sonra. 81
3.30: 80 ml 24 tarama su sinyalinin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu: a) Shimming yapılmadan, b) Shimming yapıldıktan sonra.. 82
4.1: Dünya'nın alanında NMR spektrometresi blok diyagramı. 83
4.2: Kea2 NMR spektrometre. 84
4.3: Kea2 NMR spektrometre blok diyagramı. 85
4.4: Polarize bobin ve güç kaynakları. 87
4.5: Polarize bobinin ortasındaki manyetik alanın akıma göre grafiği. 87
4.6: Anahtar devre fotoğrafları. 88
4.7: Şekil 4.6'da sağda verilen devrenin şeması. 88

4.8:	Selenoidal RF prob, b) Polarize bobin içine konulmuş hali.	89
4.9:	a) Gradyometre RF prob, b) Polarize bobin içine konulmuş hali.	89
4.10:	RF prob ve yüksek geçiren filtre devreleri.	90
4.11:	a) Al kutu, b) Polarizasyon bobinine sarılmış ek plakalar.	91
4.12:	a) Al kutu ve shimming sistem, b) Tahta kutu içinde Al kutu ve shimming sistem.	92
4.13:	Eksenlerdeki (x, y, z) shimming bobin çiftlerinden geçen akımları kontrol etmeye yarayan değişken dirençler.	92
4.14:	a) Polarizasyonun Halbach mıknatıs ile sağlanması, b) Polarizasyonun elektromıknatıs ile sağlanması.	93
4.15:	Asimetrik gradyometre bobinin şematik gösterimi.	94
4.16:	Açık arazide yapılan ölçümlerden bir fotoğraf.	95
4.17:	Laboratuvar içindeki demir oda.	95
4.18:	EFNMR_1 puls makrosu için kullanıcı arayüzü.	97
4.19:	EFNMR_1 puls genlik tarama makrosu için kullanıcı arayüzü.	99
4.20:	EFNMR_1 puls genlik analiz sonucu.	99
4.21:	EFNMR_1 puls süre tarama makrosu kullanıcı arayüzü.	100
4.22:	EFNMR_1 puls süre analiz sonucu.	101
5.1:	Ölçülen bazı örneklerin fotoğrafı.	103
5.2:	Ölçülen örneklerin EFNMR_T1-Bp yöntemiyle, polarizasyon zamanına bağlı olarak göreceli sinyal şiddetleri ve teorik modelleme sonuçları.	107
5.3:	Ölçülen örneklerin EFNMR_T2-CPMG yöntemiyle, ölçüm zamanına bağlı olarak göreceli sinyal şiddetleri ve teorik modelleme sonuçları.	107
5.4:	Ölçülen örneklerin T1 durulma zamanlarının logaritmik skalada karşılaştırılması.	108
5.5:	Ölçülen örneklerin T2 durulma zamanlarının logaritmik skalada karşılaştırılması.	108
5.6:	Ölçülen örneklerin durulma zamanlarının karşılaştırılması.	109
5.7:	TMP malzemesi için serbest indüksiyon sinyali (FID).	109
5.8:	TMP sinyalinin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.	110
5.9:	FB malzemesi için serbest indüksiyon sinyali (FID).	110
5.10:	FB sinyalinin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.	111

5.11: TFA sinyalinin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu. 112
5.12: Simetrik gradyometre bobin kullanılarak sudan elde edilen sinyal. 113
5.13: Asimetrik gradyometre bobin kullanılarak sudan elde edilen sinyal. 113
5.14: a) Simetrik bobin ve b) Asimetrik gradyometre bobin kullanılarak 30 ml tek tarama için TMP malzemesinden elde edilen sinyaller. 114
5.15: a) Laboratuvar dışında suyla yapılan ölçümde elde edilen FID sinyali, b) Sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu. 115
5.16: a) Demir odada suyla yapılan ölçümde elde edilen FID sinyali, b) Sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu. 115
5.17: a) Sinyalin şiddetinin Be ölçüm alanıyla verici-alıcı bobinin arasındaki açıya bağlılığı, b) Ölçüm sonuçları. 116
5.18: Teneke kutu içinde ölçülen bazı örneklerin fotoğrafı. 117
5.19: Teneke kutu içerisinde EFNMR_T1-Bp yöntemiyle ölçülen su, dizel, benzin ve tinerin polarizasyon zamanına bağlı olarak göreceli sinyal şiddetleri ve teorik modelleme sonuçları. 118
5.20: Teneke kutu içerisinde ölçülen su, dizel, benzin ve tinerin EFNMR_T2-CPMG yöntemiyle ölçülen zamana bağlı göreceli sinyal şiddetleri ve teorik modelleme sonuçları. 118
5.21: Market reyonunda ölçülebilecek sıvıların bir kısmı. 120

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	NMR'da kullanılan çekirdekler.	22
3.1:	Associated Legendre polinomlarının kartezyen sisteminde gösterimi.	78
3.2:	İlk altı Legendre polinomu.	78
5.1:	Deneyde alınan EFNMR ölçüm sonuçları.	104
5.2:	Literatürden alınan bazı EFNMR ölçüm sonuçları.	105
5.3:	Teneke kutu içerisinde alınan EFNMR ölçüm sonuçları.	119

1. GİRİŞ

Nükleer manyetik rezonans (NMR), çekirdek spini sıfırdan farklı atomlara uygulanan manyetik alanla çekirdek enerji seviyelerinin ayrılması ve bu seviyeler arasındaki farka uygun olarak gönderilen radyo ışınıyla seviyeler arasında geçişin dedekte edilmesine dayanır. Nükleer manyetik rezonans (NMR), ilk olarak 1946'da Felix Bloch ve Edward Purcell tarafından gözlemlenmiştir. Bu keşifleri onlara 1952'de Nobel fizik ödülünü kazandırmıştır. NMR, bilimsel uygulamalar için geniş kapsamlı, standart bir ölçüm aracıdır. NMR uygulamaları temelde üç farklı türe ayırt edilebilir: Spektroskopi, tomografi, durulma [36].

NMR güçlü bir spektroskopi aracıdır. Çünkü spini olan her tür çekirdeğin sahip olduğu rezonans frekansı farklıdır. Bu belirli rezonans frekansları çekirdeğin çevresindeki elektronik yapıya bağlıdır. Örneğin; kimyasal kayma bilgisiyle yerel elektronik yapı hakkında bilgi edinilirken, J-çiftlenim ile çekirdekler arası bağlar tespit edilmektedir. Bu yüzden NMR spektroskopi örnekteki moleküllerin yapısı hakkında bilgi sağlar. NMR spektroskosinin metolojik geliştirilmesine katkılarından dolayı R.Ernst 1991'de Nobel fizik ödülünü almıştır. Tez çalışmasında düşük alanda J-çiftlenim ölçümleri yapılarak bazı kimyasalların J-çiftlenim sabitleri ölçülmüştür.

NMR, ölçüm alanın örnek üzerindeki değişimine duyarlı bir tekniktir. Çünkü ölçüm alanının değişimi rezonans frekansının değişimine neden olmaktadır. Bu değişimle çekirdeklerin örnek üzerindeki dağılımı ve durulma davranışlarının belirlenmesine nükleer manyetik rezonans görüntüleme (MRI) veya NMR tomografi denir.

NMR'da durulma, mıknatıslanmanın zamanla azalma sabitlerinin ölçümüne dayanır. Bu zaman sabitleri çekirdeğin fiziksel ve kimyasal çevresine bağlıdır. Bu yüzden maddelerin durulma zamanları incelenerek çekirdeğin çevresi hakkında bilgi edinilebilir. Çözeltilerdeki moleküllere ilişkin dinamik mekanizmalarının anlaşılması için durulma zamanlarının kullanımı oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Tıp alanında hastalıklı ve normal dokuların ayırt edilmesinde T1 ve T2 durulma parametreleri kullanılmaktadır. Çeşitli sıvıların spin-örgü (T1) ve spin-spin (T2) durulma parametreleri çalışmada ölçülerek maddelerin durulma mekanizmaları incelenmiştir.

Üç uygulama içinde sürekli artan bir eğilimle ölçümler yüksek alanlara taşınmaktadır. Çünkü yüksek alanlarda sinyal şiddeti oldukça yüksektir. Fakat bu tür alanları oluşturmak için kullanılan mıknatısların süperiletken olduğu gözönüne alındığında masraflar oldukça yükselmektedir. Düşük alanlarda spektroskopi ise dezavantajlıdır. Çünkü kimyasal kayma uygulanan ölçüm alanının şiddeti ile doğru orantılıdır. Dünya'nın alanı mertebesindeki ölçümlerde çekirdeğin rezonans frekansının, çekirdeğin kimyasal çevresinden dolayı değişiminin tespiti birkaç istisnai durum dışında oldukça zordur. Ancak J-çiftlenim alana bağlı olmadığından bu alanlarda ölçümü hem mümkün hem avantajlıdır. Durulma ve görüntülemede düşük sinyal gürültü oranına sahip olsada Dünya'nın alanında bu ölçümler yapılabilmektedir [36].

NMR'ın keşfedilmesinden sekiz yıl sonra1954'te Packard ve Varian [14] son derece yüksek homojenliğe sahip Dünya'nın manyetik alanında çekirdek spin presesyonunu dedekte ettiler. Bu yüzden Dünya'nın alanında NMR (EFNMR), neredeyse NMR'ın kendisi kadar eskidir.

Tarihte EFNMR ile çeşitli uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Dünya'nın alanın ölçülmesi, yeraltı sularının ve petrol rezervlerinin tespit edilmesi, durulma parametrelerinin ölçümü, J-çiftleniminin ölçümü, difüzyon ölçümü, görüntüleme bunlardan bazılarıdır. Düşük fiyata sahip olması ve bileşenlerinin hassas olmamasından dolayı eğitim aracı olarak kullanımı son zamanlarda daha öne çıkmış olsada yeni ölçüm yöntemleriyle spektroskopi ve görüntüleme alanında tekrar popüler hale gelmektedir. Ayrıca düşük alan bölgesinde Zeeman etkileşimin zayıflamasından dolayı J-çiftlenim baskın hale gelmektedir. Bu çiftlenim rejiminin benzersiz özellikler göstermesi, araştırmacıların ilgisini çekmektedir [37].

Tezde temel amaç EFNMR cihazını kurarak bu alanda pratik uygulamalar gerçekleştirmektir. Bu uygulamalar: Çeşitli sıvıların durulma parametrelerini ölçerek dinamik özelliklerini belirlemek ve J-çiftlenim sabitlerinin belirlenmesi için gereken düşük alan NMR ölçüm tekniklerini geliştirmektir. Ayrıca farklı atom çekirdeklerinin aynı anda tespiti için gerekli ölçüm koşullarını belirlemektir. Tez çalışmasında bölümler aşağıdaki şekilde organize edildi:

- İkinci bölümde NMR'ın genel prensipleri çok fazla detaya girilmeden temel düzeyde verildi. Tezde çok önemli bir yeri olan durulma, J-çiflenim

mekanizmaları açıklandı. Son olarak kimyasal kayma ve direkt spin spin etkileşmesi kısaca anlatıldı.

- Üçüncü bölümde tez çalışmasının temeli olan EFNMR ile ilgili olarak Dünya'nın manyetik alanının özellikleri, tarihsel gelişimi ve literatür özeti verilerek başlanmaktadır. EFNMR'ın hasassiyetinden ve çözünürlüğünden bahsedilerek deneysel teknikler detaylıca incelenmiştir. Ölçüm yöntemleri başlığı altında durulma parametreleri T1 ve T2'nin, J-çiftleniminin nasıl ölçüldüğü anlatılmaktadır. Daha sonra homejenliğin çok büyük önem arz ettiği EFNMR'da alanın homojenliğinin düzeltilmesini sağlayan shimming sistem açıklanmıştır.
- Dördüncü bölümde EFNMR düzeneğinin bileşenleri verilmiştir. Bileşenlerin düzenekteki yeri ve çalışma prensipleri açıklanmıştır. Kullanılan yazılım ve deney için hazırlanan makrolar verilmiştir.
- Beşinci bölümde T1 ve T2 ölçümleri, J-çiflenim ölçümleri, farklı çekirdeklerin aynı anda ölçümü, Halbach mıknatısla yapılan ölçümler, açık arazi ve demir oda ölçümleri, açıya bağlı sinyal ölçümleri ve teneke kutu içinde T1 ve T2 parametrelerinin ölçümü verilmiştir. Son olarak yorumlar ve öneriler verilmiştir.

2. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR)

Bu bölümde ilk olarak genel NMR prensipleri anlatıldı. Daha sonra tezde yapılan çalışmalardan durulma ve direkt olmayan spin-spin etkileşmesi detaylıca incelendi. Bölüm sonunda ise kimyasal kayma, direkt spin-spin etkileşimi kısaca açıklanmıştır.

2.1. Genel NMR Prensipleri

Nükleer manyetik rezonans (NMR) kavramının temelinde atom çekirdeğinin hem açısal mementumunun hem de mıknatıslık özelliğinin olması yatmaktadır. Bu tür çekirdekler değişken, statik manyetik alanın yanı sıra etraflarındaki yerel elektronik çevreyle de etkileşmektedirler. Bu etkileşmelerle NMR sinyali gözlenmekte ve çok geniş kapsamda bilgi alınmaktadır. Bu başlık altında detaya girilmeden NMR ile ilgili temel kavramlar ve açıklamalar verilecektir.

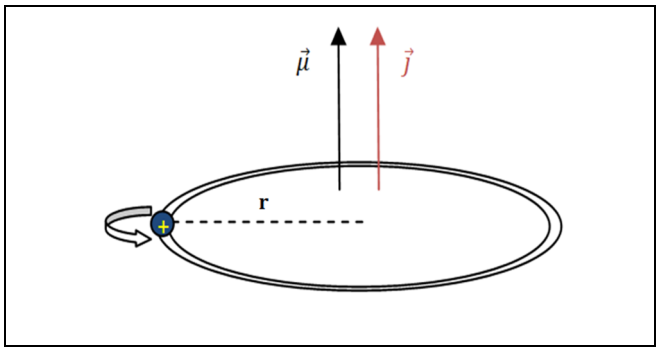
2.1.1. Manyetik Moment

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

$$\vec{\mu} = iA\vec{n} \tag{2.1}$$

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

$$i = qv / 2\pi r \tag{2.2}$$



Şekil 2.1: Akım ilmeğinin açısal momenti J
ve manyetik momenti μ.

ve $A = \pi r^2$'dir. Bu denklemler (2.1) ifadesinde kullanılırsa,

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} qvr\vec{n} \tag{2.3}$$

elde edilir. Böyle bir dönmeye sahip parçacığın açısal momenti $\vec{j} = m\vec{v}r$'dir. Açısal momentum ve manyetik moment arasındaki ilişki ise;

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m}\vec{j} \tag{2.4}$$

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

$$\gamma = \frac{q}{2m} \tag{2.5}$$

ile gösterilir. Bu tanıma uygun olarak manyetik moment ile açısal momentum birbirine;

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{j} \tag{2.6}$$

ifadesi ile bağlanır [1].

2.1.2. Çekirdek Manyetik Moment

Klasik bir yaklaşımla, çekirdekler kendi eksenleri etrafında dönen yani spini olan yüklü tanecikler olduklarından bu dönme hareketi sırasında bir elektrik alan meydana getirirler. Bu elektrik alan mutlaka manyetik alan oluşturacağından bu parçaçıkların manyetik momentleri vardır. Bu manyetik momentler dış manyetik alanla etkileşirler. Çekirdeğin manyetik momenti μ,

$$\vec{\mu} = \frac{g_n \mu_n}{\hbar} \vec{\mathrm{I}} = \gamma_n \vec{\mathrm{I}} \tag{2.7}$$

yazılabilir. Burada; g_n çekirdek için spektroskopik yarılma çarpanı, μ_n Bohr nükleer magnetondur ve

$$\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_P} = 5,051 \times 10^{-27} \left(\frac{J}{T} \right) \tag{2.8}$$

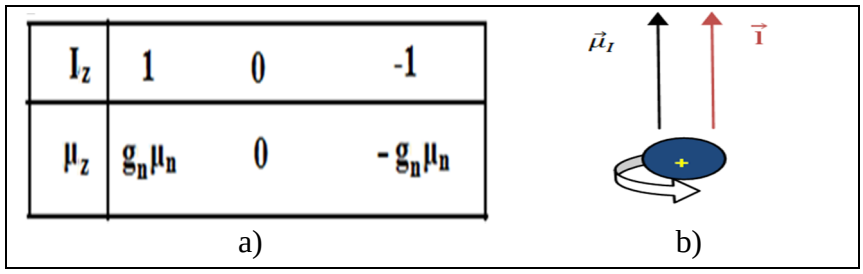
değerindedir. γ_n 'de çekirdeğin jiromanyetik oranıdır ve

$$\gamma_n = g_n \frac{\mu_n}{\hbar} \tag{2.9}$$

$\vec{\mathrm{I}}$ çekirdeğin açısal momentumu olmak üzere büyüklüğü $\left|\vec{\mathrm{I}}\right| = \hbar\sqrt{\mathrm{I}(\mathrm{I}+1)}$ dir. I çekirdek spin kuantum numarasıdır. Çekirdeğin gözlenebilen açısal momentum bileşeni I_z ise; I olmak üzere I, I-1,……,-I toplam (2I+1) tane kuantumlu değer alır. Buna göre,

$$\mu_z = g_n \mu_n I_Z \tag{2.10}$$

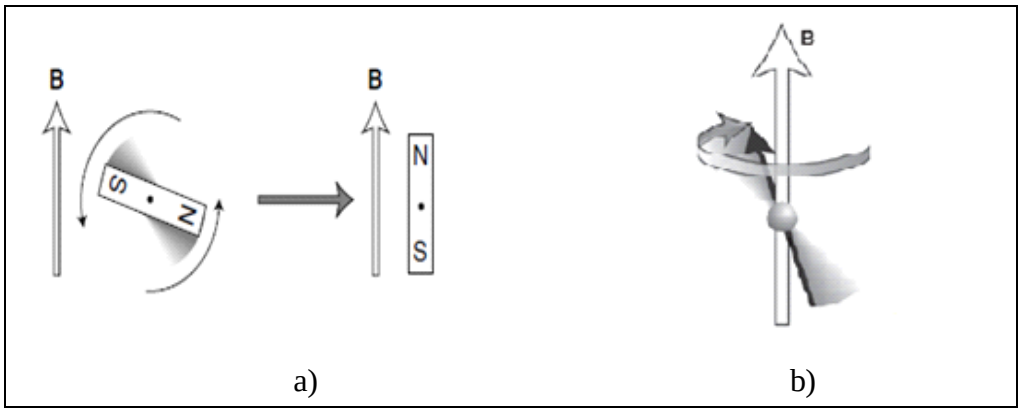
yazılabilir. Örneğin I = 1 olan bir çekirdek sisteminde $\hat{\mathrm{I}}_z$, (2I+1) = 3 değer alır. Bu üç değerle uyuşan $\hat{\mu}_z$ 'de 3 değer alacaktır (Şekil 2.2) [1].



Şekil 2.2: a) I = 1 olan çekirdek sisteminin aldığı $\widehat{\mathbf{I}_z}$ ve $\widehat{\boldsymbol{\mu}_z}$ değerleri, b) Çekirdeğin klasik modeli.

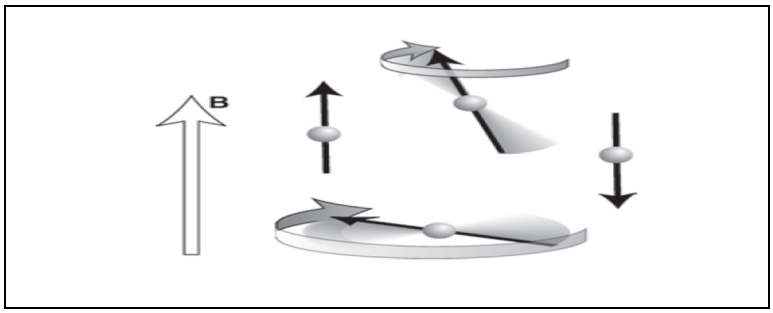
2.1.3. Çekirdeğin Presesyonu

Bir pusula iğnesi manyetik alan içerisine konulduğunda minimum enerji durumu için alanla aynı yöne doğru hizalanır. Fakat çekirdeğin spinin uygulanan alana tepkisi ise farklıdır. Çekirdeğin spini alan yönünde tam olarak yönelmez. Spin belirli açıda alan etrafında bir koni yüzeyini tarayacak şekilde hareket eder. Bu harekete presesyon denir.



Şekil 2.3: a) Pusula iğnesinin manyetik alandaki yönelimi, b) Spinin manyetik alana tepkisi.

Çekirdek spinin alanla yaptığı açı onun alanla yaptığı başlangıç durumuna bağlıdır. Şekil 2.4'de değişik başlangıç durumlarına göre spin durumları gösterilmiştir. Başlangıçta alanla aynı yönde veya alanla zıt yönde ise açı sıfırdır. Başlangıçta alana dik ise bir disk yüzeyini tarar. Çoğunlukla spinler bu iki durum arasındaki bir orta açıda presesyon yapar [2].



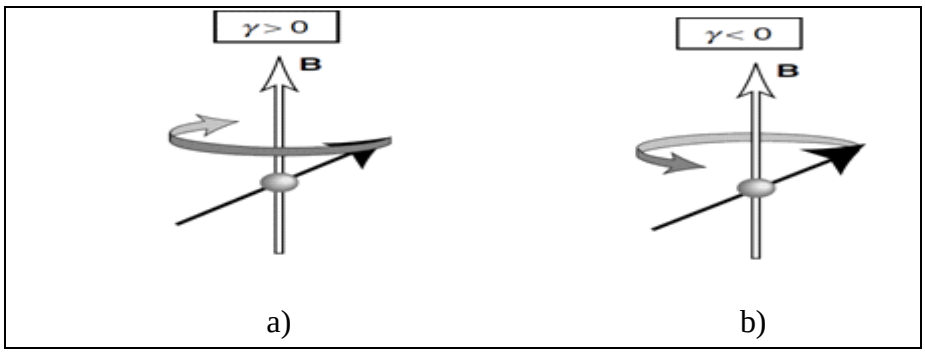
Şekil 2.4: Spinin preseyon açısı, spinin başlangıç yönelimine bağlıdır.

2.1.4. Larmor Frekansı

Manyetik alan etrafında presesyon yapan çekirdek spinin frekansı:

$$\omega_o = -\gamma B_0 \tag{2.11}$$

Eşitlikte; ω_o Larmor frekansı, γ jiromanyetik oran, B_0 uygulanan manyetik alandır. Larmor frekansının işareti jiromanyetik oranın işaretine bağlıdır. Birçok çekirdek pozitif jiromanyetik oranına sahiptir, bu durumda Larmor frekansı negatiftir. Bunun anlamı presesyon yönü saat yönündedir. Bazı çekirdeklerse negatif jiromanyetik oranına sahip olup presesyonları saat yönünün tersidir.



Şekil 2.5: a) γ>0 için spin dönüş yönü, b) γ<0 için spin dönüş yönü.

Madde içinde çok sayıda çekirdek bulunmaktadır. Bu manyetik momentlerin birim hacimdeki toplamına mıknatıslanma denir. Çekirdek spin sistemini makroskobik olarak anlamak için mıknatıslanma vektörünün hareketini incelemek ideal bir yaklaşımdır [2].

2.1.5. Makroskobik Yaklaşım

Bir B_0 manyetik alanı içinde bulunan bir spin sisteminin hareketi belirlenmeye çalışılırsa klasik elektromanyetik kurama göre manyetik momenti $\vec{\mu}$ olan bir dipolün manyetik alan içine konulduğu zaman üzerine uygulanan tork,

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B_0} \tag{2.12}$$

dır. Tork ile açısal momentum arasındaki bağıntı,

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{j}}{dt} \tag{2.13}$$

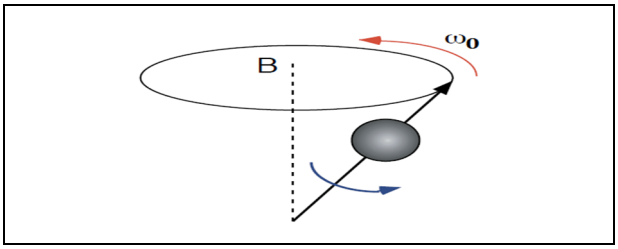
dır. Bununla birlikte $\vec{\mu} = \gamma \vec{j}$ gözönüne alınırsa,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{J}}{dt} = \gamma \vec{\tau} \tag{2.14}$$

olacaktır. Bu son bağıntı denklem 2.12'te yerine konursa,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B_o} \tag{2.15}$$

bulunur.



Şekil 2.6: Manyetik alan altında spinin presesyonu.

İncelenen yalıtkan spin sisteminde toplam mıknatıslanma vektörü,

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \tag{2.16}$$

şeklinde yazılır. Bu bağıntı, toplam mıknatıslanma vektörü $\vec{M}$ olan yalıtkan spin sisteminin hareket denklemi adını alır. Bağıntıya göre üzerine uygulanan manyetik alandan ötürü toplam mıknatıslanma vektöründe oluşan değişim, mıknatıslanma vektörü ile manyetik alan vektörünün oluşturduğu düzleme diktir. Klasik mekanik diliyle (2.17) eşitliği dönen bir vektörün presesyon hareketini belirler. O halde bu denklemin çözümü, spin sisteminde mıknatıslanma vektörünün ne tür bir hareket içerisinde olduğunu belirler [3].

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} \tag{2.17}$$

2.1.5.1. Bloch Denklemleri

Bloch denklemleri mıknatıslanmanın manyetik alan içerisindeki hareketini tanımlar. Uygulanan manyetik alan kartezyen koordinat sisteminde tanımlayıp sadece z ekseninde uygulandığı varsayılırsa: $B_x = 0$, $B_y = 0$, $B_z = B_0$ olur. Mıknatıslanmanın x, y, z bileşenleri için aşağıdaki diferansiyel denklemler elde edilir:

$$\frac{\partial}{\partial t} M_x(t) = \gamma M_y B_0 - M_x / T_2 \tag{2.18.a}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_y(t) = \gamma M_x B_0 - M_y / T_2 \tag{2.18.b}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_x(t) = -(M_z - M_0) / T_1 \tag{2.18.c}$$

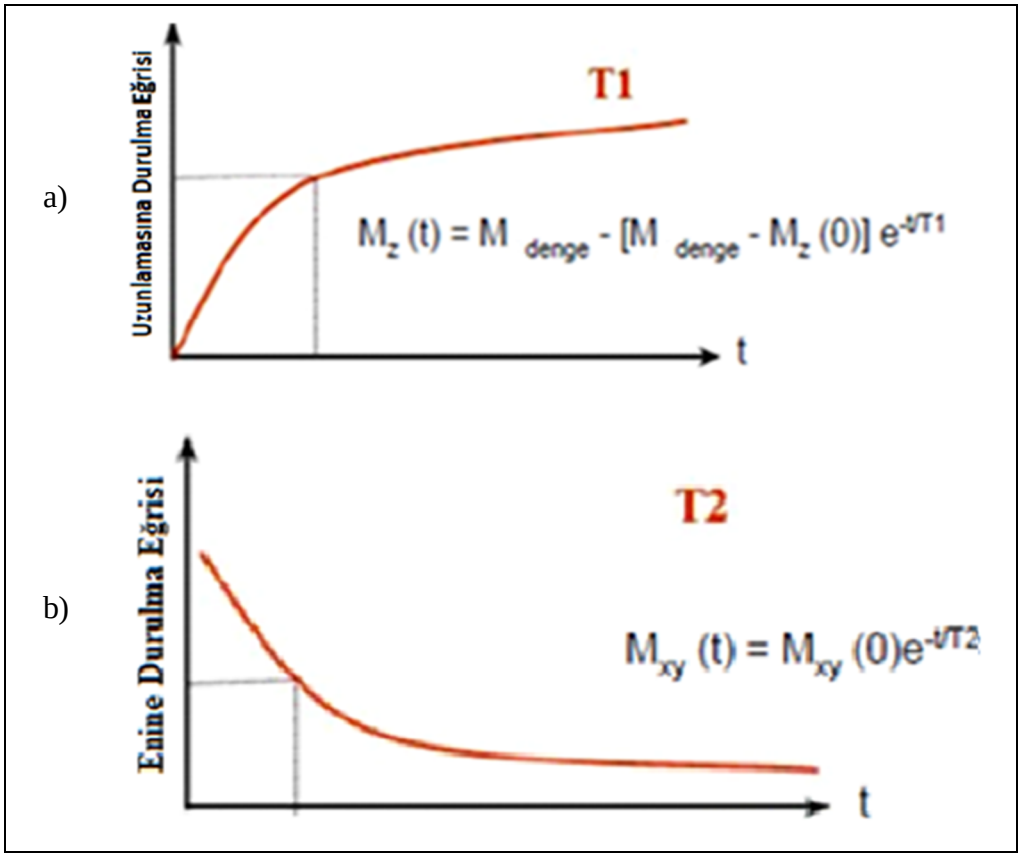
Bu denklemlerin çözümü;

$$M_x(t) = \left[M_x(0)\cos\omega t - M_y(0)\sin\omega t \right] e^{(-t/T_2)} \quad (2.19.a)$$

$$M_y(t) = \left[M_x(0)\sin\omega t + M_y(0)\cos\omega t \right] e^{(-t/T_2)} \quad (2.19.b)$$

$$M_z(t) = M_{eq} + \left[M_z(0) - M_{eq} \right] e^{(-t/T_1)} \quad (2.19.c)$$

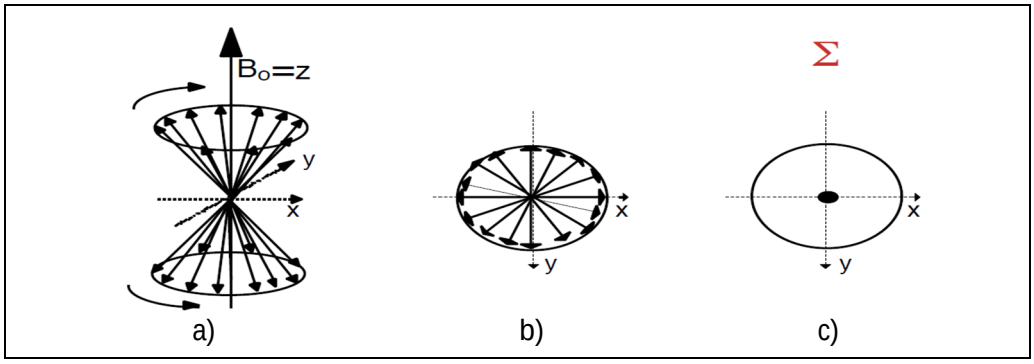
olur. Denklemlerde $M_x(0)$, $M_y(0)$ ve $M_x(0)$ mıknatıslanmanın alan içerisindeki x, y, z yönlerindeki başlangıç değerlerini göstermektedir. M_{eq}, mıknatıslanmanın denge durumundaki değeridir. Mıknatıslanmanın boyuna bileşeninin (z) ısıl denge durumuna gelmesi sürecinin zaman sabitine T1 denir. Mıknatıslanmanın enine bileşeninin (x,y) azalma sürecinin zaman sabitine de T2 denir. Buradaki mekanizma ilerleyen bölümde durulma başlığı altında detaylıca incelenmiştir [3].



Şekil 2.7: a) Boyuna mıknatıslanmanın durulma eğrisi, b) Enine mıknatıslanmanın durulma eğrisi.

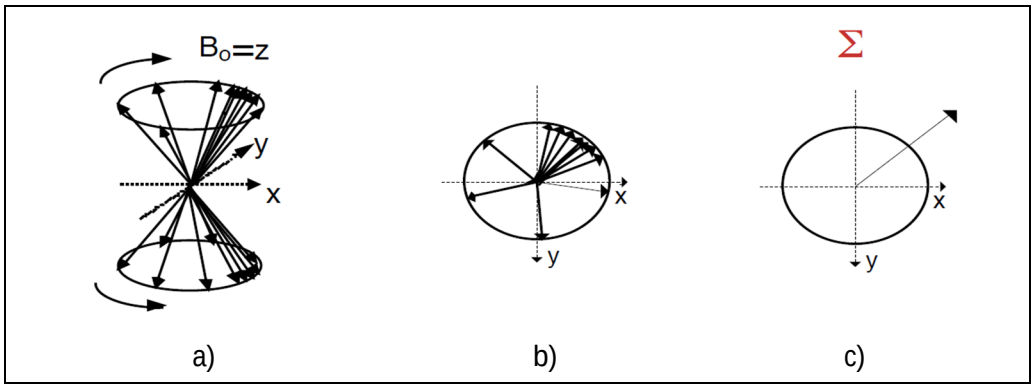
2.1.5.2. Mıknatıslanma Mekanizması

NMR deneylerinde birçok spinden oluşan sistemden gelen sinyaller ölçülür. Bu yüzden sistemin makroskobik davranışını incelemek faydalıdır. Denge durumunda spini 1/2 olan çekirdek gözönüne alınırsa, çekirdekler hem α hem β durumunda statik alanda presesyon yapmaktadır. Mıknatıslanmanın z ekseninde bir bileşeni oluşurken x ve y eksenlerindeki net mıknatıslanma sıfırdır. Çünkü bu durumda onların fazları birbirleriyle uyumlu değildir.



Şekil 2.8: a) Denge durumunda iki enerji seviyesindeki spin nüfusu birbirine benzerdir, b) Spinlerin eş faz olmama durumu, c) Enine net mıknatıslanma.

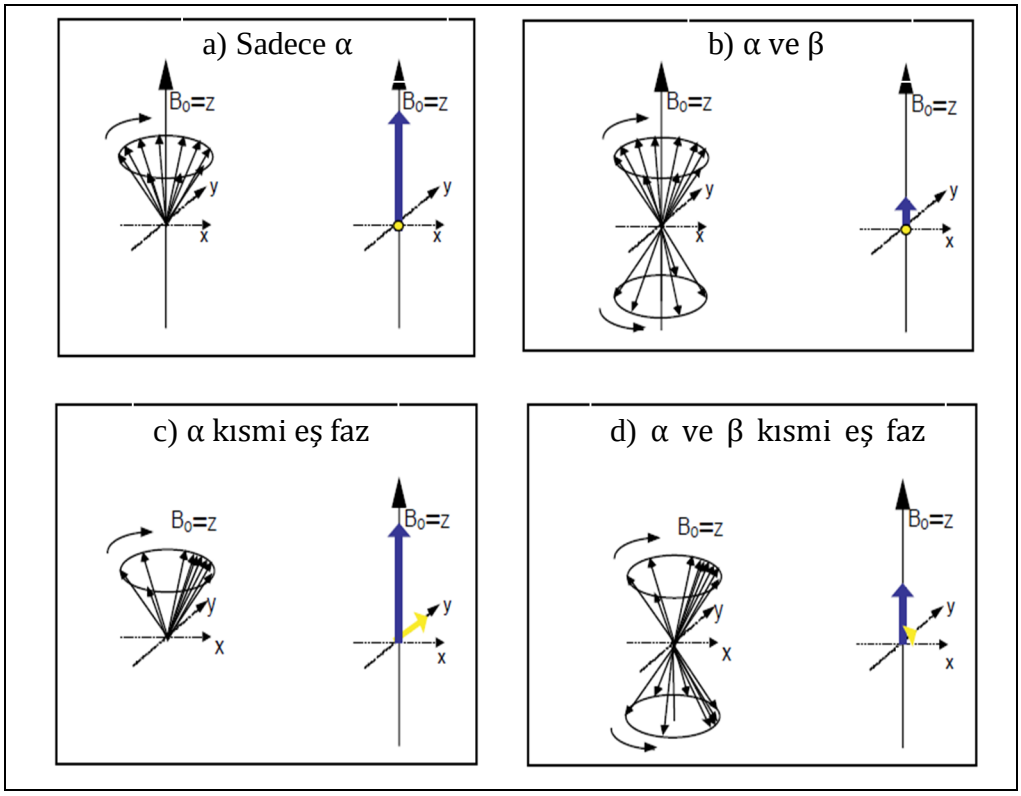
Fakat radyo frekansında (RF), statik manyetik alana dik x veya y ekseninde bir alan uygulanırsa spinler arasında kısmide olsa bir eş fazlılık yaratılır. Bu alan *B1* ile temsil edilir. Sonuç olarak oluşan net enine mıknatıslanma sayesinde NMR sinyali elde edilir.



Şekil 2.9: a) Kısmi olarak eş fazlı spin durumu, b) XY düzlemindeki mıknatıslanmanın dağılımı, c) XY düzleminde net mıknatıslanma.

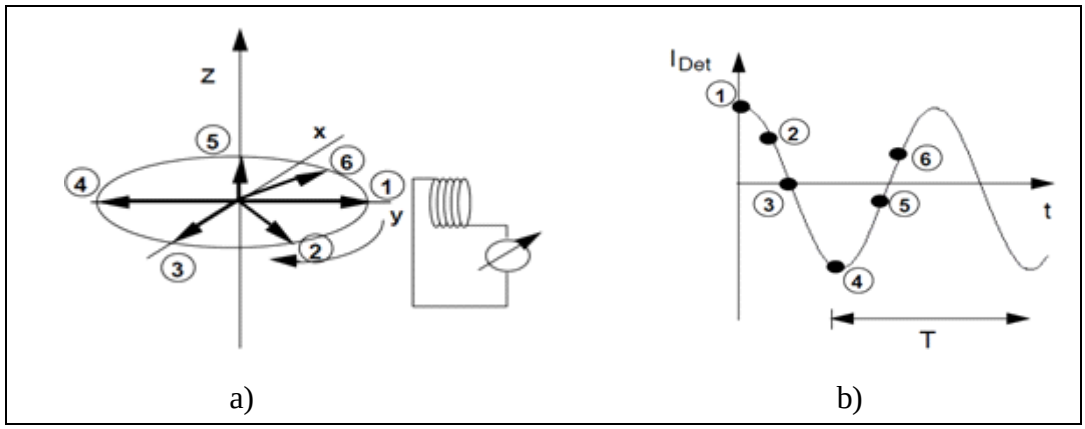
Bu durum şekil 2.10'da daha detaylıca gösterilmiştir. Sadece α durumunda bulunan eş faz olmayan spinler a) ile gösterilirken, iki enerji durumunda eş fazlı

olmayan spinler b) ile gösterilmiştir. c)'de sadece α enerji durumundaki kısmi olarak eş fazlı spinler gösterilirken, iki enerji durumunda kısmı olarak eş fazlı olan spinler d) ile gösterilmiştir. Boyuna mıknatıslanma mavi ile gösterilirken enine (xy düzleminde) mıknatıslanma sarı ile gösterilmiştir.



Şekil 2.10: Mıknattıslanmanın alan yönündeki bileşeni (mavi) ve xy düzlemindeki bileşeninin (sarı) dört farklı durum için gösterimi.

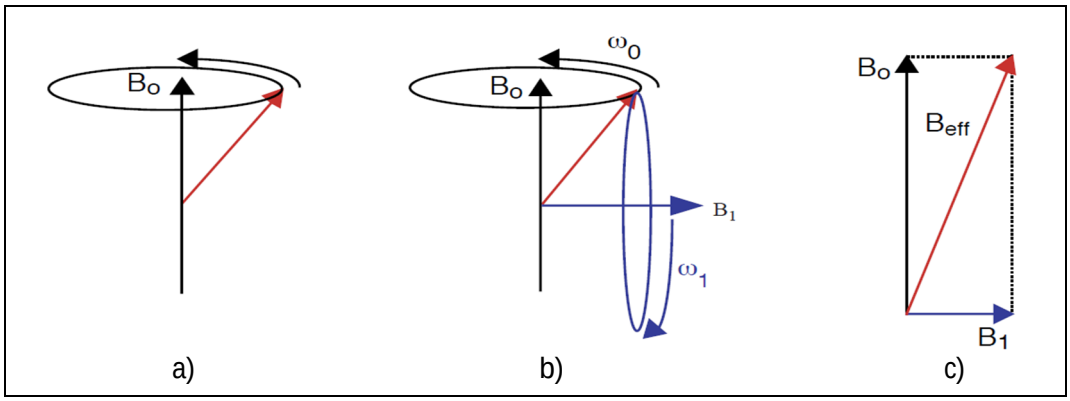
Enine mıknatıslanma xy düzleminde büyüklüğü üstel olarak azalan bir hareket yaparken alıcı bir bobinde bu hareketten dolayı oluşan sinyalleri dedekte eder (şekil 2.11). Alıcı bobinde oluşan akımın büyüklüğü mıknatıslanma vektörünün bobine göre yönelimine bağlıdır. Mıkntıslanma alıcı bobine doğru yöneldiğinde akım maksimum olur. Çünkü Bloch denklemlerinin çözümlerinde görüleceği üzere mıknatıslanmanın enine bileşenleri sinüs veya kosinüs dalgalarıdır [3].



Şekil 2.11: a) Enine mıknatıslamanın değişimi, b) RF sinyalinin elde edilmesi.

2.1.5.3. Mıknatıslanma ve RF (B1) Alanının Etkileşimi

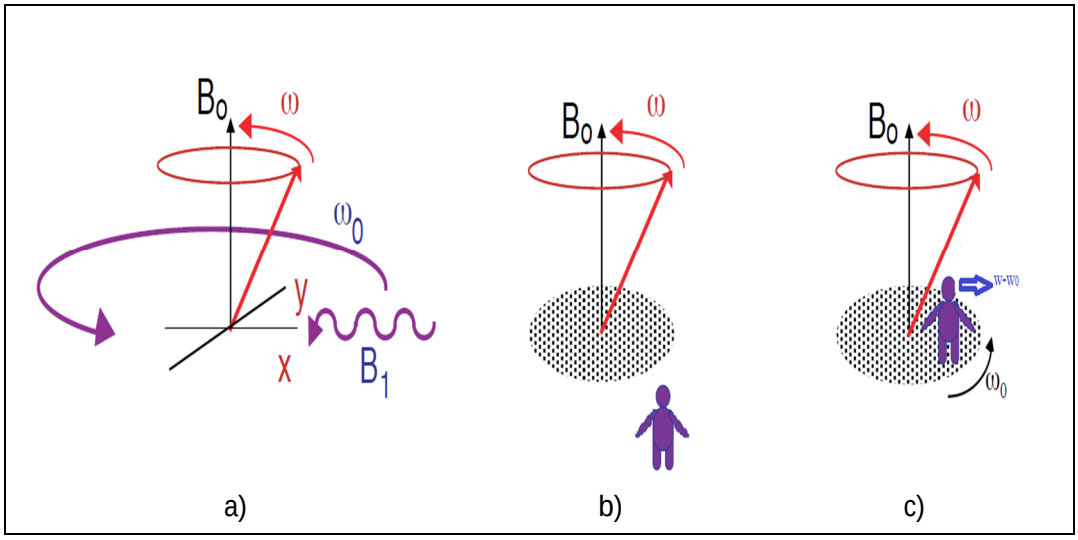
Spin sistemine sadece z-ekseninde statik bir B_0 alanı uygulandığında spinler bu eksen etrafında presesyon hareketine başlar. Bu statik alana dik eksende uygulanacak bir RF alansa (*B1*), eş fazlı olmayan spinleri kısmı olarak eş fazlı duruma getirir. Bu RF alan sisteme çok kısa bir zaman için uygulanır. Bu kısa zaman içinde mıknatıslanma vektörü bu iki alanın bileşkesi olan alan (B_{eff}) etrafında presesyon yapar.



Şekil 2.12: a) Spinin sadece B_0 alanında presesyonu, b) B_0 ve *B1* alanın etkisiyle presesyon, c) B_{eff} vektörünün gösterimi.

Spin sistemine uygulanan B_0 statik manyetik alanın büyüklüğü RF (*B1*) alanının büyüklüğünden çok daha fazladır. Örneğin; statik alana uygun presesyon frekansı yüzlerce MHz iken RF alana uygun presesyon frekansı 1-20 KHz mertebesindedir. Şayet *B1* alanı sabit bir şekilde x ekseni boyunca sürekli uygulansa

bile onun spinler üzerindeki etkisi önemsenmeyecek kadar küçük olur. Fakat *B1* alanı statik değildir. Tıpkı spinler gibi z-ekseni etrafında dönmektedir ve frekansı spinlerin presesyon frekansına oldukça benzerdir. Dönen *B1* alanının sistem üzerindeki etkisini anlamak için koordinat sistemi, döner koordinat sistemine dönüştürülür. Sistem laboratuvar sistemine göre ω_0 açısal frekansı ile dönmektedir. Şekil 2.13'de dönen koordinat sisteminde gözlemci katıldığı zaman spin sisteminin durumu gösterilmiştir.



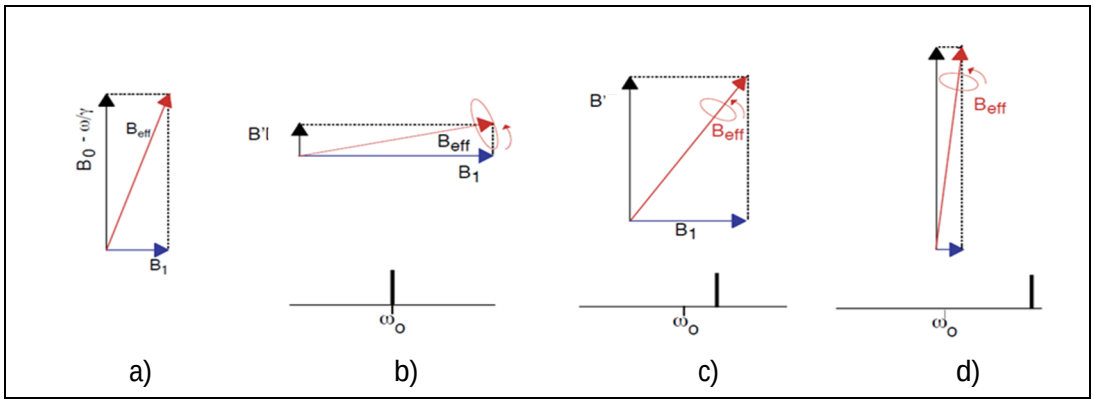
Şekil 2.13: a) Statik ve dönen manyetik alan, b) Laboratuvar çerçevesi, c) Dönen koordinat çerçevesi.

Gözlemci laboratuvar sistemine göre ω_0 frekansıyla dönen çerçevede hareket etmektedir. B' dönen koordinat sistemindeki net manyetik alan ve $\omega = \omega_0$ için sıfırdır. Bu durum rezonansa karşılık gelmektedir.

Bu döner koordinat sisteminde spinler sadece *B1* alanının etkisini görürler (çünkü bu sistemde statik alan sıfır olur) ve bu alan var olduğu sürece *B1* ekseni etrafında presesyon yaparlar. Spinlerin frekansı, statik alan altındaki frekanslarından çok az farklılaşır [3].

$$B' = B_0 - \omega / \gamma \tag{2.20}$$

Şekil 2.14'te sistemi oluşturan alanların vektörel toplamı ve bu toplam alanın (B_{eff}) rezonans ve rezonans olmama durumuna göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.14: a) *B1* ve B_0 alanının vektörel toplamı, b) Tam rezonans durumu, c) Tam rezonans olamama durumu, d) Rezonans durumundan iyice uzaklaşma durumu.

Puls süresince (t_p) spinleri döndürme açısı (α):

$$\alpha = \gamma B1 t_p \tag{2.21}$$

ile hesaplanır. Genellikle bu açı 90 veya 180 derece olacak şekilde puls uzunlukları seçilir. Bu alanın etkisini Bloch eşitliklerinde çözümlersek daha önceki tork denkleminde mıknatıslanmanın değişimi:

$$\frac{\partial \vec{M}}{dt} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right) \tag{2.22}$$

dir. Statik manyetik alana ek olarak RF alanıda eklenirse kartezyen koordinatlardaki manyetik alan bileşenleri;

$$B_x = B1 \cos \omega_0 \tag{2.23.a}$$

$$B_y = B1 \sin \omega_0 \tag{2.23.b}$$

$$B_z = B_0 \tag{2.23.c}$$

olur. Mıknatıslanmanın hareketini gösteren Bloch denklemine bu RF alan terimleri eklenirse;

$$\frac{\partial}{\partial t} M_x(t) = \gamma\left(M_y B_0 + M_z B1 \sin\omega_0 t\right) - \left(M_x / T_2\right) \tag{2.24.a}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_y(t) = -\gamma\left(M_x B_0 - M_z B1 \cos\omega_0 t\right) - \left(M_y / T_2\right) \tag{2.24.b}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_z(t) = -\gamma\left(M_x B_1 \sin\omega_0 t + M_y B1 \cos\omega_0 t\right) - (M_z - M_0)/T_1 \tag{2.24.c}$$

diferansiyel denklemler elde edilir. Bu denklemler döner koordinat sisteminde çözümlemek için aşağıdaki dönüşümler yapılırsa;

$$M_x^{'} = M_x \cos\omega_0 t - M_y \sin\omega_0 t \tag{2.25.a}$$

$$M_y^{'} = M_x \sin\omega_0 t + M_y \cos\omega_0 t \tag{2.25.b}$$

2.24 denklemleri ;

$$\frac{\partial}{\partial t} M_x^{'} = (\omega_0 - \omega) M_y^{'} - (M_x^{'} / T_2) \tag{2.26.a}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_y^{'} = -(\omega_0 - \omega) M_x^{'} + \gamma B1 M_z - M_y^{'} / T_2 \tag{2.26.b}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_z^{'} = -\gamma B_1 M_y^{'} - (M_z - M_0)/T_1 \tag{2.26.c}$$

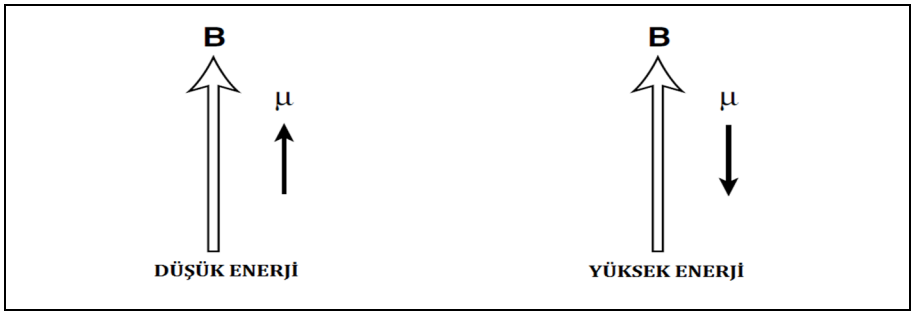
halini alır. Sonuç olarak bu çerçevede y' eksenine hizalanmış RF alanı için mıknatıslanmanın enine bileşenini $\omega_1 = \gamma B1$ frekansıyla x' eksenine döndürdüğü anlaşılmaktadır [3].

2.1.6. Manyetik Enerji

Manyetik momentleri olan çekirdekler bir dış manyetik alanın etkisine girdiklerinde belli bir manyetik enerjileri olur. Bu manyetik enerji, çekirdeğin manyetik momentine ve uygulanan manyetik alana bağlıdır.

$$E_{mag} = -\vec{\mu}\vec{B} \tag{2.27}$$

Yukarıdaki eşitlikde görüldüğü üzere enerji uygulanan alanın ve manyetik momentlerin yönüne de bağlıdır.

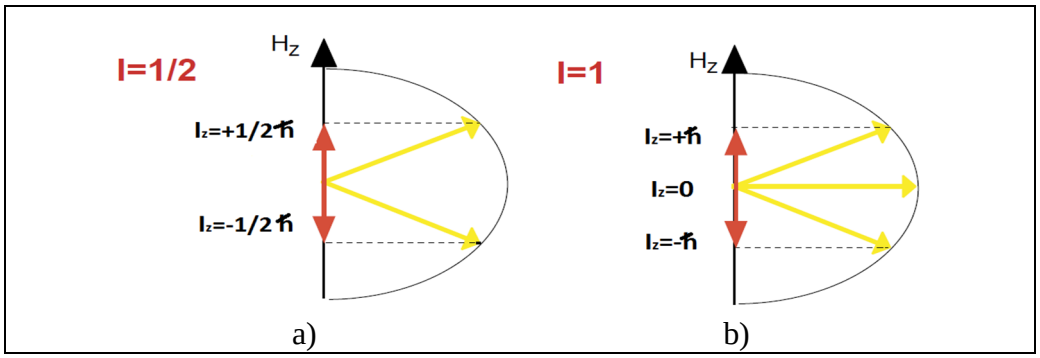


Şekil 2.15: Manyetik momentin iki farklı yönelimine göre manyetik enerji durumu.

Çekirdekler bir dış alan etkisinde olmadıklarında enerji düzeyleri arasında bir fark oluşmaz, yani enerjileri dejeneredir. Manyetik momenti olan çekirdekler dış alan içerisine yerleştirildiğinde belirli enerji düzeylerine yarılırlar. Bu enerji düzeylerini ise çekirdeğin spin kuantum numarası olan I belirler.

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{\mathrm{I}} \tag{2.28}$$

Alan yönündeki (z ekseni) spin açısal momentum büyüklüğü her değeri alamaz. I spin kuantum sayısı olmak üzere olmak üzere I, I-1,……, -I toplam (2I+1) tane alan yönünde kuantum değeri alır.



Şekil 2.16: a) Açısal momentumun z bileşeninin spin I = 1/2, b) Spin I = 1 için vektörel gösterimi.

Örneğin; $I = 1/2$ spin kuantum sayısına sahip çekirdek alan yönünde +1/2 veya -1/2 değerlerini alabilir. Bu da iki farklı enerji seviyesine neden olur. Spin kuantum sayısı $I = 1$ olan çekirdek ise 1, 0, -1 değerlerini alabilir ve enerji seviyesi üç farklı değer alır [3]. Şekil 2.16'da farklı spin kuantum sayısına sahip çekirdeklerin alan yönündeki manyetik momentum değerleri görülmektedir.

2.1.8. Rezonans Koşulu

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

$$\Delta E = h\upsilon \tag{2.29}$$

bağıntısı ile verilen koşula manyetik rezonansta rezonans koşulu denir [1].

2.1.7. Çekirdek Manyetik Rezonans

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

$$E = -\mu_z B_z \tag{2.30}$$

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

$$E = -g_n \mu_n I_z B_z \tag{2.31}$$

olacaktır. $I = \pm 1/2$ olmak üzere iki değer aldığı için :

$$E_\alpha = -g_n \mu_n B_z / 2 \tag{2.32.a}$$

$$E_\beta = +g_n \mu_n B_z / 2 \tag{2.32.b}$$

olacaktır. Yani protonun manyetik momentinin manyetik alan içindeki yönelmesi alan şiddetine bağlı olarak Şekil 2.17'deki gibidir. Manyetik alan bir B_o değerinde iken düzeyler arasındaki enerji farkı (2.34) eşitlikliğinden faydalanarak,

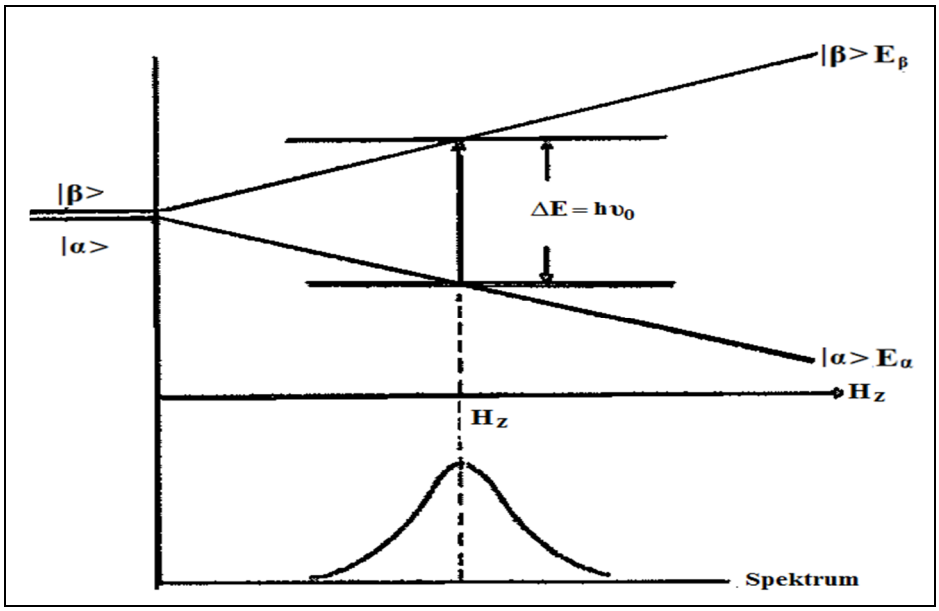
$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = g_n \mu_n B_0 \tag{2.33}$$

elde edilir. O halde (2.30) bağıntısı ile verilen rezonans koşulu NMR' da,

$$h\upsilon = g_n \mu_n B_0 \tag{2.34.a}$$

$$\omega_0 = \gamma_n B_0 \tag{2.34.b}$$

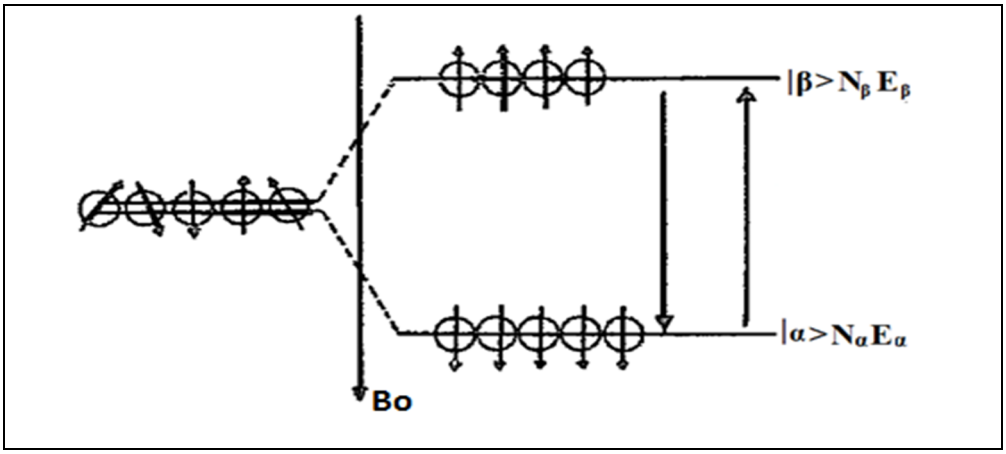
değerlerini alır. O halde rezonans koşulu sağlanacak şekilde protonun soğurduğu net enerjinin gözlenmesi bir NMR spektrumu olarak nitelenir. NMR'da rezonans frekansı ile manyetik alan birbirine doğrusal orantılıdır. Bu orantı istenilen alan ve frekans değerinde NMR deneylerinin yapılma kolaylığını sağlar [1].



Şekil 2.17: NMR geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen spektrum.

2.1.9. NMR Sinyal Şiddeti

Çekirdek spin sisteminin spin kuantum sayısı $1/2$ olsun. Böyle bir sistem, bir dış manyetik alan içine yerleştirildiğinde spinler Şekil 2.18'deki gibi yönelim kazanırlar. Şiddeti $\overrightarrow{B_0}$ ile gösterilen manyetik alanla aynı yönelme $|\alpha\rangle$ düzeyi, ters yönde yönelme ise $|\beta\rangle$ düzeyi olarak adlandırılır. Ayrıca $|\alpha\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_α spin sayısı N_α olsun. Benzer şekilde $|\beta\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_β ve spin sayısı N_β olsun.



Şekil 2.18: Dış manyetik alan içerisindeki $I=1/2$ spinli sistemin yönelimi.

Manyetik sistemde ısıl denge kurulduğu zaman spinlerin sayısı:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{E_\alpha - E_\beta}{kT}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \tag{2.35}$$

olur. NMR sinyalinin şiddeti sistemin enerji durumları arasındaki nüfus farkına bağlıdır. Bu göreceli olarak nüfus Boltzmann dağılımı ile hesaplanır. Eşitlikte k Boltzmann sabiti, T sıcaklıktır. Bu enerji farkı NMR'da çok zayıftır. Alan azaldıkça sinyali elde etmek daha da zorlaşmaktadır. Bu yüzden kullanılan örneğin nitelikleri çok önemlidir. Enerji farkı jiromanyetik oran ve uygulanan manyetik alanla doğru orantılıdır.

$$\Delta E = \gamma_n \hbar B_0 \tag{2.36}$$

Tablo 2.1: NMR'da en yaygın kullanılan çekirdekler.

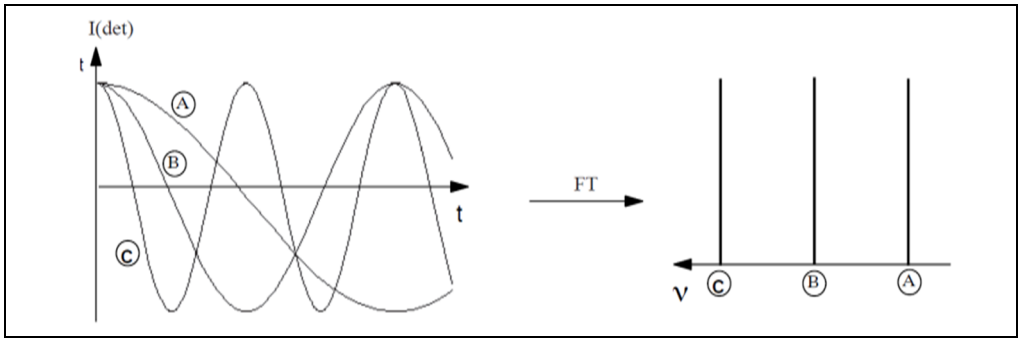
nucleus	I_N	γ	S_{rel}	Nat. Abd.
		$[10^8\ T^{-1}s^{-1}]$		[%]
^{1}H	1/2	2.675	1.00	99.98
^{13}C	1/2	0.673	$1.76\ 10^{-4}$	1.11
^{19}F	1/2	2.517	0.83	100
^{15}N	1/2	-0.2712	$3.85\ 10^{-6}$	0.37
^{31}P	1/2	1.083	0.0665	100

Tablodan okunacağı üzere hidrojenin jiromanyetik oranı azotunkinden on kez daha büyük olduğu için hidrojenin sinyali daha şiddetlidir. Buna ek olarak hidrojenin doğal bolluğu 300 kat daha fazladır. Yani azotu direk gözlemlemek için örnek yüksek yoğunlukta olmalı ve ölçüm zamanının uzun olması gerekir [3].

2.1.10. Fourier Dönüşüm NMR

Madde içerisinde spinler farklı kimyasal çevrelerde farklı frekanslarda presesyon yapmaktadırlar. Karmaşık yapıya sahip birçok bileşen içeren yapıların NMR sinyali, bu bileşenlerden gelen sinyallerin üst üste binmesi sonucu oluşur.

Fourier dönüşüm geleneksel olarak bu üst üste binmiş sinyallerin belirlenmesinde kullanılan bir araçtır. Bu dönüşümle zaman bölgesindeki sinyal frekans bölgesine dönüştürülür. $\mathrm{I}(t) \rightarrow \mathrm{I}(\nu)$



Şekil 2.19: Farklı Larmor frekansına sahip çekirdeklerin Fourier dönüşüm yoluyla belirlenmesi.

Deney sırasında mıknatıslanmanın enine bileşenininden dolayı elde edilen sinyal şu şekilde yazılır:

$$V_{(t)} = V_0 e^{-qt} \cos \omega_0 t \tag{2.37}$$

Denklemde $q = 1/T2$ üstel azalma oranı, $\omega_o = 2\pi f_o$ sinyalin merkezi frekansıdır. Fourier dönüşümünü yapmak için öncelikle sinyalin t ≥ 0 için var olduğu kabul edilip, kompleks dalgaya genelleştirilir;

$$V_{kompleks(t)} = V_0 e^{-qt} \exp(i\omega_0 t) \tag{2.38}$$

sonra Fourier dönüşüm,

$$V_{(\omega)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{(t)} e^{i\omega t} dt \tag{2.39}$$

yapılır. Bu denklem analatik alarak hesaplanırsa sonuç:

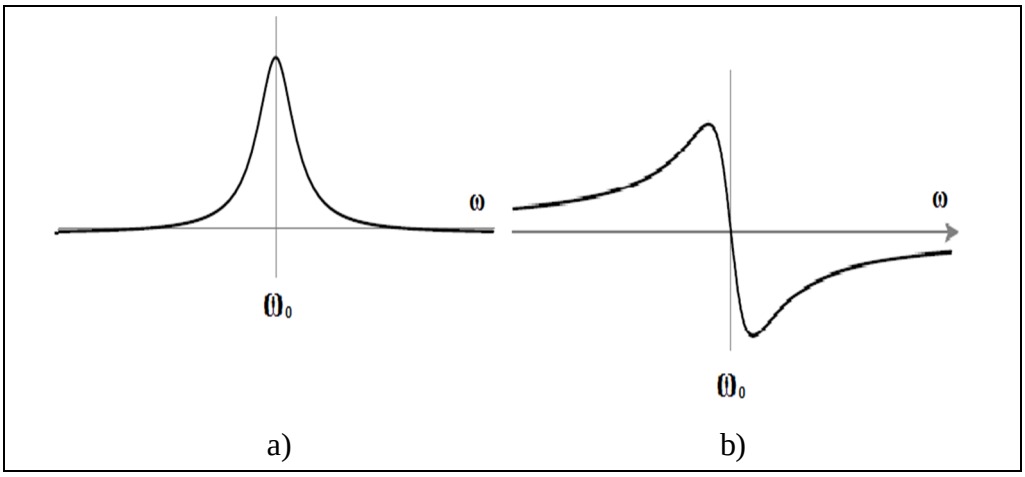
$$V_{(\omega)} = \frac{V_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{q + i(\omega_0 - \omega)}{q^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \tag{2.40}$$

bulunur. Bu kompleks fonksiyon reel ve sanal kısımlara ayrılırsa,

$$\mathrm{Re}\left[V_{(\omega)} \right] = \frac{V_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{q}{q^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \tag{2.41.a}$$

$$\mathrm{Im}\left[V_{(\omega)} \right] = \frac{V_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{(\omega_0 - \omega)}{q^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \tag{2.41.b}$$

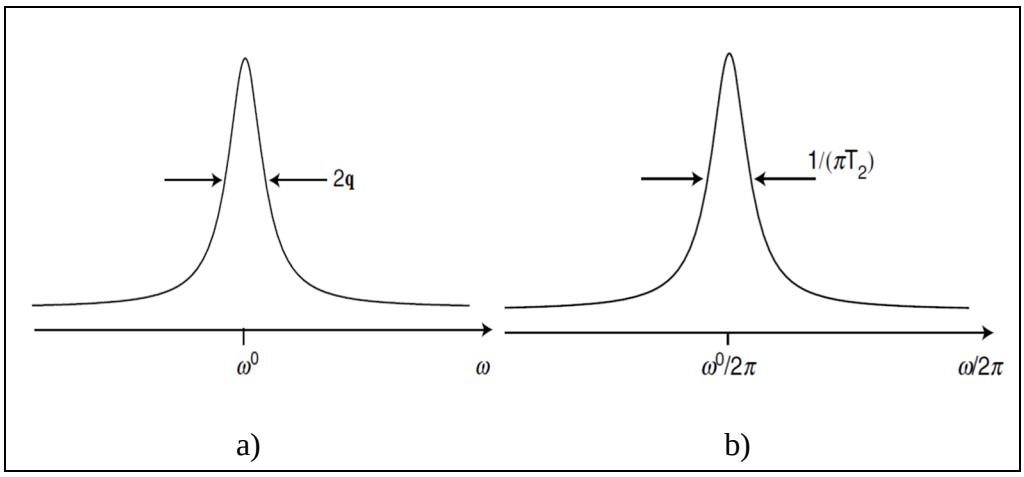
elde edilir [4]. Reel kısma absorbsiyon Lorentzian, sanal kısma ise dispersiyon Lorentzian denir. Bu fonksiyonların şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2.20: a) Absorbsiyon Lorentzian, b) Dispersiyon Lorentzian.

Absorbsiyon Lorentzian $(\omega_0 - \omega)^{-2}$ ile orantılı olduğundan, dispersiyon Lorentzian'e göre daha hızlı azalmaktadır. Bu yüzden absorbsiyon Lorentzian'nin kanatları daha geniştir. Karmaşık spektrumlarda bu farklılık önemlidir. Çünkü kanatlardan gelen bir tepe komşu tepeyi dağıtabilir, kısmi olarak tepe üst üste binebilir. Bu fonksiyonlarla sinyalin büyüklüğü, fazı belirlenebilirken, fonksiyonun karesiyle de Fourier güç spektrumu gösterilebilir;

$$\left|V(\omega)\right|^2 = \frac{{V_0}^2}{2\pi}\frac{1}{q^2+(\omega_0-\omega)^2} \tag{2.42}$$



Şekil 2.21: Lorentzian fonksiyonunun: a) Açısal frekansa göre grafiği, b) Frekansa göre grafiği.

Elde edilen bu fonksiyona Lorentzian fonksiyonu denir. Bu fonksiyonun merkezi frekansı $\omega_o = \omega$, tepe değerinin yarısı ise $\omega = \omega_o \pm q$'dır. Bu yüzden fonksiyonun yarı tepe açısal frekans genişliği $\Delta\omega = 2q$, frekans genişliğiyse ise $\Delta f = 2q/2\pi$ dir [3]. Yarı frekans genişliğinin dar olması sinyalleri ayırt etmede çok önemlidir. Bu sayede ölçümün çözünürlüğüde artar. Çözünürlüğün artmasının önemi bölüm 3'te uygulamalarla açıklanmıştır.

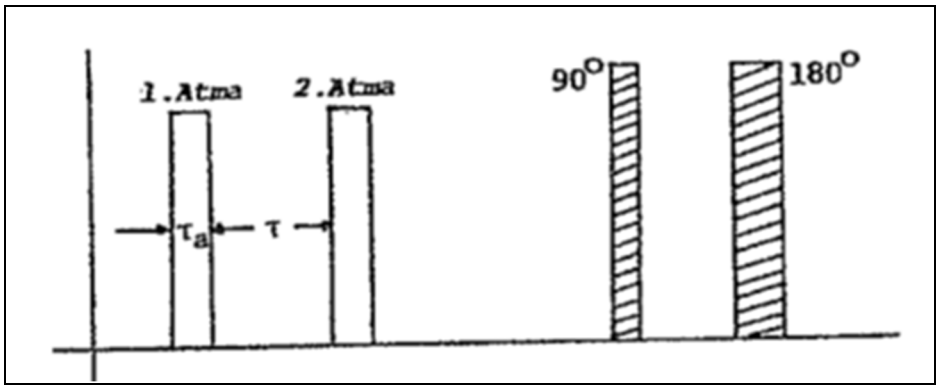
2.1.11. Puls Zincirleri

2.1.11.1. Serbest İndüksiyon Bozunması (FID)

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

$$\tau_a = 2\pi/\gamma B1 \tag{2.43}$$

bağıntısı ile RF puls genliğine (B1) bağlı olarak pulsun uygulama süresi ve iki puls arasında geçen τ ile tanımlanır. 90° puls ile 180° puls arasındaki fark Şekil 2.22'de görüldüğü gibi, τ_a zamanı ile ifade edilir. 180° puls genişliği, puls uzunluğu veya genliği 90° pulsunun iki katı olacaktır. Pulslu NMR spektrometresinde uygulanan pulslarda aranan ilk özellik, $\tau_a > T1, T2$ olmasıdır. Böyle bir varsayımla manyetik sistemde mıknatıslanma dinamiğinin (hareketinin) serbest olması sağlanır. Yani RF pulsun manyetik sisteme uygulandığı sürece durulma süreçlerinin etkisi gözardı edilir. Örneğin 90° atmasının kesilmesinden sonra XY düzlemindeki mıknatıslanma T2'ye bağlı bir üstel bozunma gösterir. Bu bozunma döner koordinat sisteminde aşağıda verilen bağıntıda görüldüğü üzere M_{xy}'nin üstel bozunması ile ölçülür.



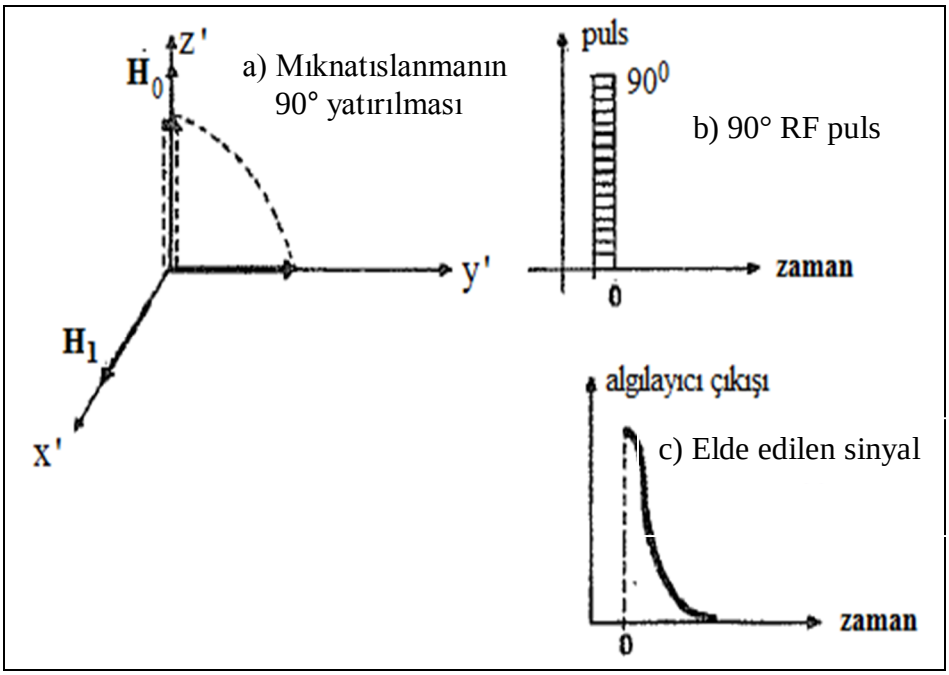
Şekil 2.22: Bir pulsun belirgin özellikleri.

$$M_{xy} = M_{xy}(0)\, e^{-t/T2} \tag{2.44}$$

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

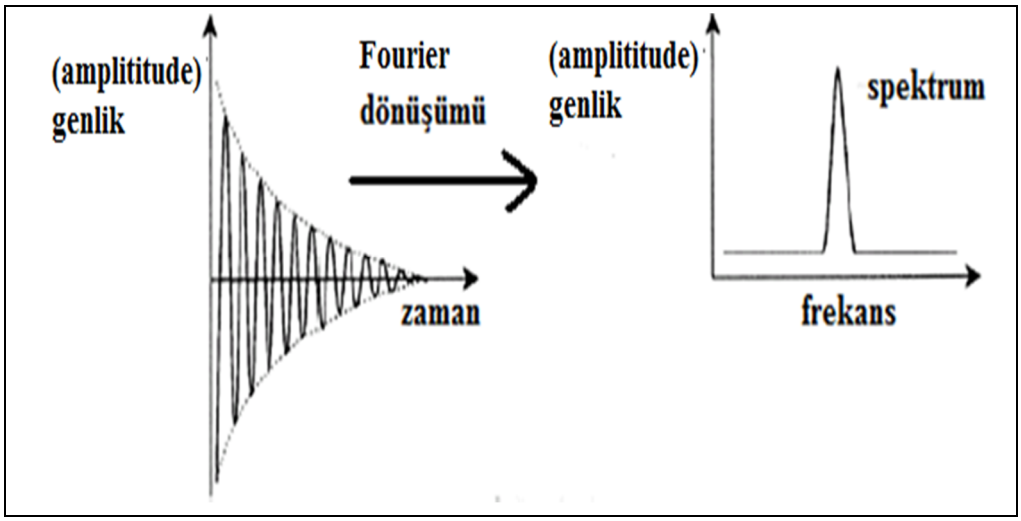
FID sinyali saf üstel olarak azalan bir fonksiyondur (Şekil 2.23c). t=0 anında spin sistemine 90° pulsu uygulanır mıknatıslanma vektörü tümü ile y′ doğrultusuna

gelince 90° pulsu kesilir (Şekil 2.8a). Puls kesildikten sonra $M_y{}'$nin serbest olarak (yani RF ışınım etkisi olmadan) bozulması bir FID sinyali olarak gözlenir. FID sinyalinin üstel olarak bozunmasından T2 durulma zamanı bulunabilir. Şekil 2.23c'de gözlenen FID sinyali RF alanını frekansı Larmor frekansına eşit olan durum için gösterilmiştir. Şekil 2.23'de ise gösterilen FID sinyali y′ doğrultusunda oluşan mıknatıslanmanın zamana göre değişimini döner koordinat sisteminde göstermektedir [1].



Şekil 2.23: Bir serbest indüksiyon bozunması (FID).

Mıknatıslanma vektörü laboratuvar koordinat sisteminde ise Larmor frekansı ile z ekseni etrafında dönerken bir taraftan da enine bileşeni zamanla kaybedecektir. O zaman M_y mıknatıslanma vektörünün hareketi sabit koordinatlarda y ekseni etrafında izlendiği zaman sönümlü ve sinüzoidal bir hareket olacaktır [5]. Aynı davranış x ekseni yönünde de faz farkı ile kosinüs olarak izlenir. FID sinyalinin sabit koordinatlarda gözlenen hareketi Şekil 2.24'da verildi.

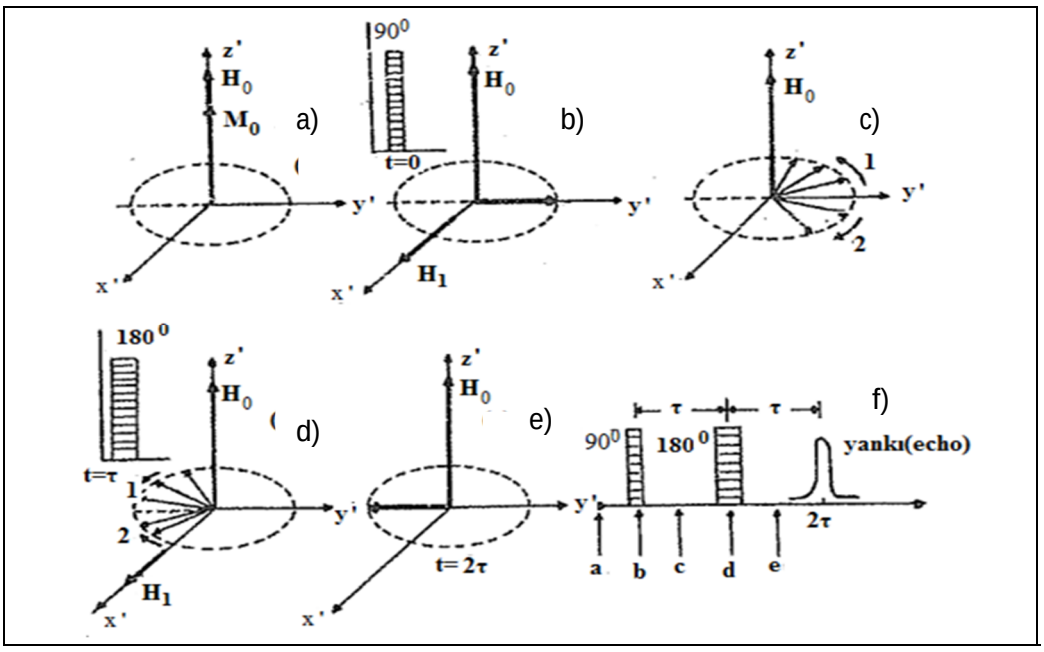


Şekil 2.24: Bir FID sinyalinin sabit koordinat sisteminde zaman ile sönümü ve Fourier dönüşümü alınmış hali.

2.1.11.2. Spin Yankı Yöntemi

Puls NMR spektroskopisinde birden fazla pulsun belirli zaman aralıkları ile ardarda uygulanması sonucu ortaya çıkan sinyal inceleme yöntemi manyetik rezonansta spin-yankı (spin-echo) tekniği olarak bilinir. İlk kez 1950'de Hahn tarafından ileri sürülen bu yöntem özellikle T2* ile T2'yi birbirinden ayırt etmesi nedeni ile durulma zamanlarının ölçülmesinde oldukça önemli bir yer tutar. Bir spin yankının nasıl oluştuğu Şekil 2.25'da gösterilmiştir. Başlangıçta mıknatıslanma vektörü z' doğrultusunda bir M_0 değerinde olsun (Şekil 2.25a). t=0'da örnek üzerine ω_0 frekansında bir 90 derece puls uygulandığı zaman mıknatıslanma vektörü y' doğrultusunda olur (Şekil 2.25b). 90 derece pulsundan hemen sonra dış veya iç manyetik alandaki homojensizlik nedeni ile, y' doğrultusundaki toplam mıknatıslanmayı oluşturan dipol momentlerinin bir kesimi döner koordinat sisteminden daha hızlı ve bir kesimi de daha yavaş olacak şekilde serbest dönü hareketine başlarlar. Böylece, spinlerin herbirinin dipol momentleri $X'Y'$ düzlemi içinde yelpaze gibi açılırlar (Şekil 2.25c). Başka bir deyişle XYZ laboratuvar sistemine göre dönü frekansı ω_0'dan küçük olan dipol moment vektörleri y' ekseninin gerisinde ve frekansları ω_0'dan büyük dipol moment vektörleri de y' ekseninin önünde olacaktır. XYZ laboratuvar sistemine göre ω_0 frekansı ile saat ibresinin tersi yönünde dönen $X'Y'Z'$ koordinat sisteminin y' ekseninden

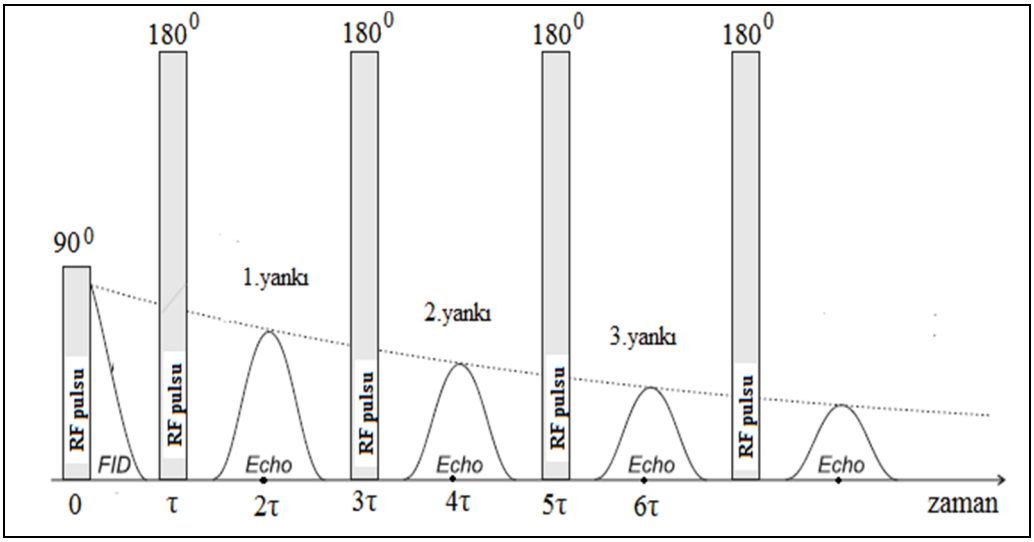
bakıldığında dönü frekansları ω_0'dan küçük olan dipol momentlerinin saat ibresi yönünde ve dönü frekansları ω_0'dan büyük dipol momentlerininde saat ibresinin tersi yönünde döndükleri görülür. Bu defa dipol momentleri üzerine x' ekseni yönünde 180 derece pulsu uygulanır ve dipol momentlerinin x' ekseni etrafında 180 derece dönmeleri sağlanır (Şekil 2.25d). $X'Y'Z'$ koordinat sistemine göre 180 derece pulsundan hemen sonra hızlı dipol moment vektörleri yine saat ibresinin ters yönünde daha yavaşlarına ulaşarak ve yavaş olanlarda saat ibresi yönünde daha hızlılara doğru dönerek $t = 2\tau$ anında yeniden $-y'$ doğrultusunda toplam bir M' mıknatıslanma vektörü oluşturacak şekilde toplanırlar (Şekil 2.25e). Böylece $t = 2\tau$ anında bir FID sinyali gözlenir (Şekil 2.25f). Bu FID sinyali, 90 derece pulsundan hemen sonra yani $t = \tau$' da elde edilen ve Şekil 2.23b'de görülen birinci FID sinyaline göre negatiftir.



Şekil 2.25: a) Denge durumunda mıknatıslanma, b) 90° RF puls uygulanması, c) Mıknatıslanmanın azalması, d) 180° RF puls uygulanması, e) Mıknatıslanmanın artması, f) Uygulanan puls sırası.

Bunun nedeni 180 derece pulsundan sonra dipol moment vektörlerinin aynı duruma $-y'$ doğrultusunda gelmiş olmalarıdır. Yani, Hahn tarafından spin-yankı adı verilen bu sinyal ile 90 derece pulsundan hemen sonra elde edilen FID sinyali arasındaki 180 dereceli faz farkı bulunmaktadır. Eğer bu gözlem süresince enine durulma süreci gözardı edilirse spin-yankının genliği, FID sinyalinin genliğine eşit

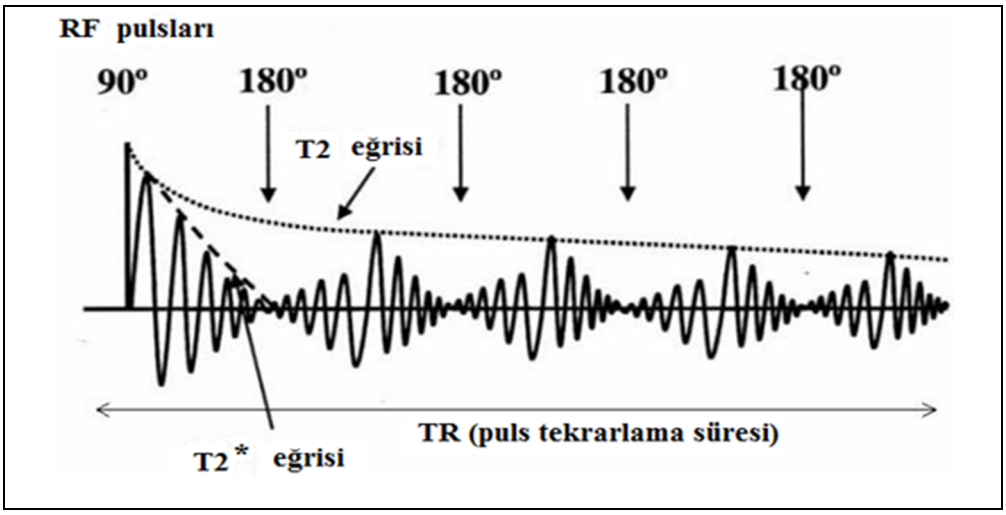
olacaktır. Durulma süreçleri dikkate aldığımızda spin-yankı FID sinyalinden biraz daha zayıf olacaktır. Spin yankı sinyalinden hemen sonra dipol momentleri yeniden $X'Y'$ düzlemi içinde serbest dönü hareketlerini sürdürmeye devam edeceklerdir ve yelpaze gibi açılacaklardır. Bu nedenle $t = 3\tau$, yani birinci 180^o pulsundan 2τ zaman sonra, dipol momentleri üzerine ikinci bir 180° pulsu uygulanırsa bu kez dipol momentleri $+y'$ yönünde toplanacaklar ve $t = 4\tau$ anında ikinci spin yankı elde edilir. Benzer şekilde sistem üzerine 5τ, 7τ, 9τ gibi zamanlarda 180° pulsu uygulanırsa 6τ, 8τ, 10τ gibi zamanlarda üçüncü dördüncü ve beşinci spin yankı zamanı elde edilir (Şekil 2.26). Bu şekilde elde edilen spin yankı sinyallerinin üstel bozunması, T2 durulma zamanına bağlıdır. Eğer başka bir yöntemle T1 durulma zamanı saptanmışsa Şekil 2.11'de ki spin yankı sinyalinin bozunma eğrisinden T2 bulunur. Ayrıca incelenen spin sisteminde T1 durulma zamanı T2'ye göre çok uzun ise, bozunma eğrisi yalnızca T2'ye bağlı olacaktır [1].



Şekil 2.26: Carr-Purcell-Meiboom-Gill spin yankı deneyinde kullanılan 90°, τ, 180°–puls sırası ve oluşan yankı sinyalleri.

Hahn spin-yankı yönteminin Şekil 2.26'daki gibi uygulanması Carr-Purcell ve Meiboom-Gill tarafından yapılmıştır. Bu yöntemde puls sırası, 180° puls, τ, 180° puls, 2τ, 180° puls, 2τ, 180° puls, 2τ şeklindedir. Burada 90°, τ, 180°, 2τ Hahn spin yankı yöntemi ile aynıdır. 90° pulsundan 3τ zaman sonra uygulanan ilk 180° pulsu 4τ anında tüm dipol momentlerini yeniden $+y'$ yönünde aynı duruma getirir ve 5τ, 7τ gibi ardışık zamanlarda uygulanan 180° pulsu 6τ, 8τ gibi zamanlarda

pozitif veya negatif sırasında yankılar oluşturur. Meiboom-Gill yönteminde uygulanan puls sırası 90°, τ, 180°, 2τ, 180°, 2τ, 180°, 2τ' daki sırası ile aynıdır. İkisi arasındaki tek fark, MG (Meiboom-Gill) yönteminde 180° pulslarının x' yönünde değil, $+y'$ yönünde uygulanmalarıdır. Yani 90° atması ile 180° atmalarının arasında döner koordinat sisteminde x' ve $+y'$ eksenleri arasındaki gibi $\pi/2$ faz (yönelim) farkı vardır.

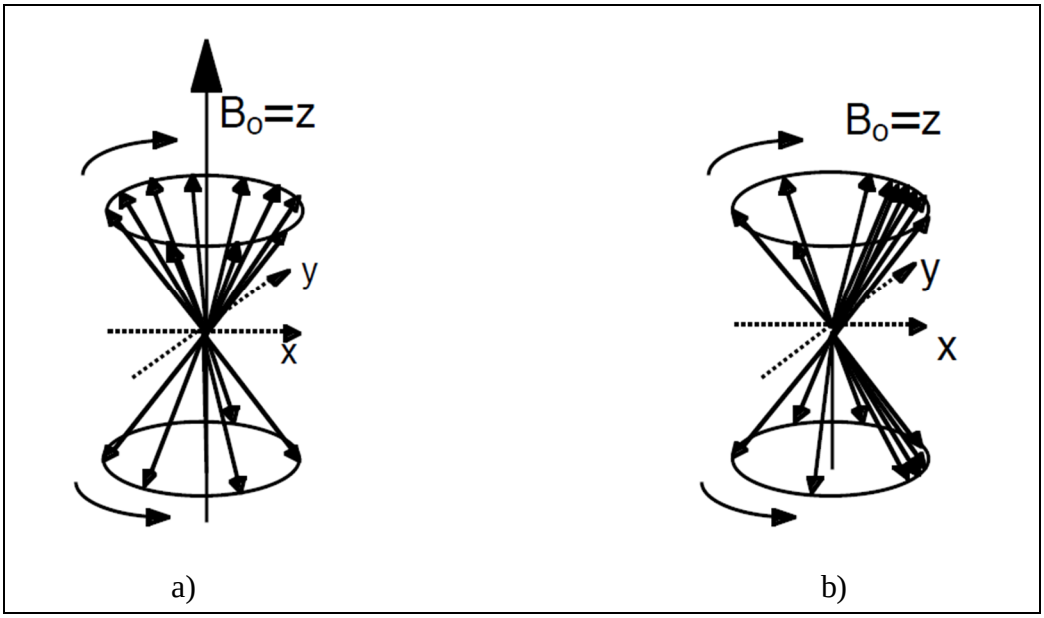


Şekil 2.27: CPMG için uygulanan puls dizisi.

Meiboom-Gill tarafında modife edilmiş Carr-Purcell yöntemi Carr-Purcell-Meiboom-Gill (baş harflerinden CPMG) zinciri olarak adlandırılır. Bu zincirin standart Carr-Purcell yöntemine göre avantajı, puls uzunluğunun 180 derece olmasa bile elde edilen spin-yankı sönüm eğrisi değişmemektedir. Çünkü $+y'$ yönünde pulsların uygulanması bu hatayı sıfırlanmaktadır. T2*, rezonans çizgi genişliğini tanımlayan bir zaman olup manyetik alanın homojen olmadığı durumlarda T2'den farklıdır. Homojen manyetik alanın varlığında T2 ile T2* ile aynı olacaktır. FID sinyalinin T2* zaman sabiti T2 durulma zamanından daha kısadır. CPMG puls dizisinde ise T2 zamanı elde edilmektedir. Yağ gibi örneklerin T2 süresi oldukça kısadır bu yüzden az sayıda odaklama pulsu uygulanır. Buna karşılık su ise çok uzun T2 durulma zamanına sahiptir, bu yüzden T2 süresini ölçebilmek için çok sayıda puls uygulanır [1].

2.2. Durulma

Bir önceki bölümde ifade edildiği üzere ısıl denge durumunda α ve β enerji seviyelerindeki spin nüfusu Boltzman dağılımına uyar. Buna ek olarak presesyon yapan spinler eş fazlı olmadıklarından enine net mıknatıslanma yoktur. Fakat RF pulsları spin sistemine uygulandığında denge durumu bozulur. Bu uyarılmadan sonra spin sisteminin tekrar eski termal denge durumuna dönmesine durulma denir.



Şekil 2.28: a) Denge durumunda spin sistemi, b) Kısmi olarak eş fazlı denge durumunda olmayan spin sistemi.

Durulma mıknatıslanmanın (spin manyetik momentlerin toplamı) davranışını belirler. Durulma mekanizmasını anlamak için kavramsal olarak şu şekilde kategorize edilebilir:

- Boyuna durulma (veya T1 durulması)

Mıknatıslanmanın boyuna bileşenin (z) denge durumuna gelmesidir. Bu sürecin zaman sabitine T1 denir. Bu durulmaya spin-örgü durulması da denir.

- Enine durulma (veya T2 durulması)

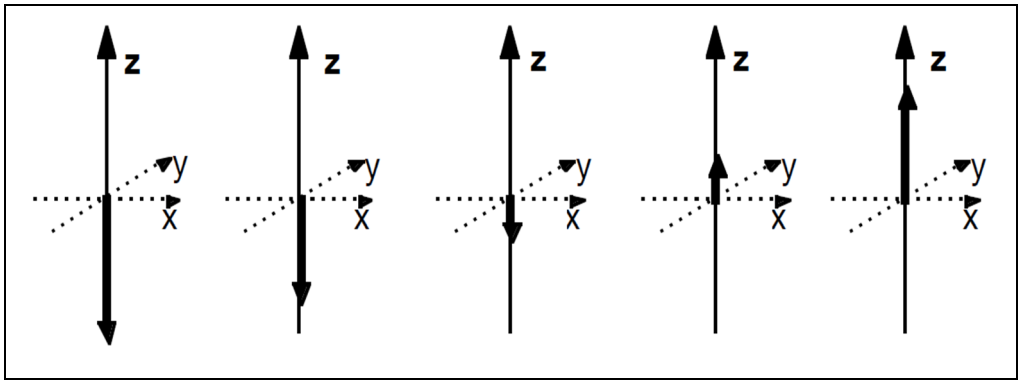
Mıknatıslanmanın enine bileşeninin (x,y) azalmasını tanımlar. Benzer şekilde bu sürecin zaman sabitine T2 denir [3]. Bu durulmaya spin-spin durulması da denir.

2.2.1. T1 Durulması

Denge durumunda α ve β enerji durumları Boltzman dağılımına göre belirlenir.

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{E_\alpha - E_\beta}{kT}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \tag{2.45}$$

Farklı enerji durumlarına karşılık gelen α ve β enerji seviyelerdeki spin nüfusu değişince sistemin enerjisi de değişir. Bu yüzden T1 durulması entalpik bir süreçtir. Enerji spinlerden transfer edilir veya alınır. Çevredeki spinlere sıklıkla örgü denir. Bu yüzden T1 durulmasının diğer bir adı spin-örgü durulmasıdır.



Şekil 2.29: Mıknatıslanmanın boyuna bileşenin başlangıçta 180 derece puls ile uyarıldıktan sonra denge durumuna dönmesi.

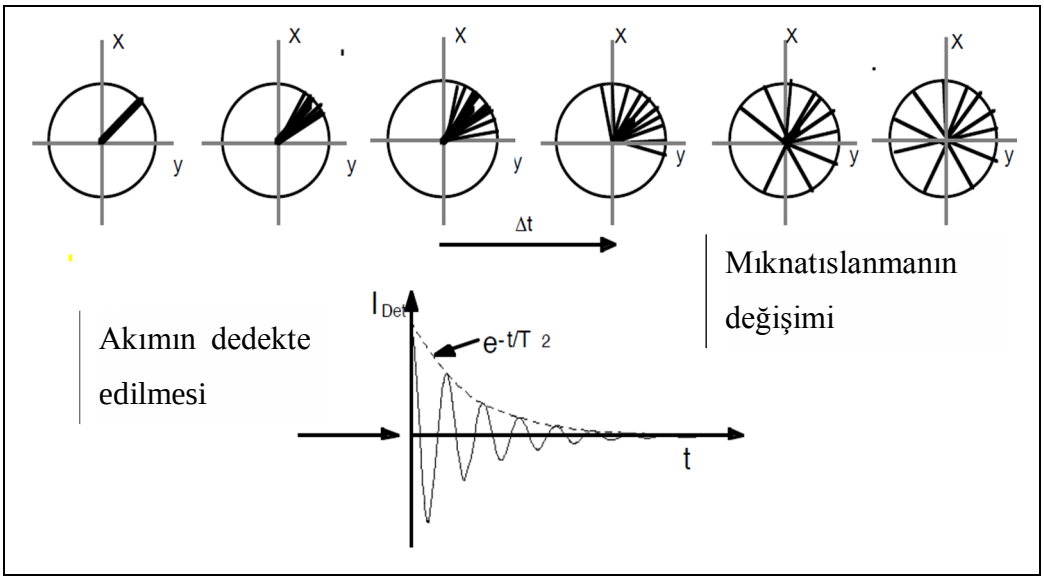
Boyuna mıknatıslanma denge durumuna gelirken üstel olarak azalır:

$$M_z = M_z(t_0)e^{-t/T1} \tag{2.46}$$

Deneyde pulsların tekrar uygulanma zamanını T1 zamanı belirler. Her tarama için bu zaman göz önüne alınmalıdır. T1 zamanı protonlar için 0,5 saniyeden birkaç saniyeye değişirken kuadropol çekirdeklerde (I>1/2) bu zaman (ms mertebesinde) oldukça kısadır. Numune içinde bulunan gazlar, örneğin paramanyetik oksijen T1 zamanını kısalttığından çıkartılmalıdır [3].

2.2.2. T2 Durulması

Enine durulma, spinler arasındaki eş fazlılığın ne kadar hızlı kaybolacağını belirler. Eş faz olmayan spinler α ve β enerji seviyelerdeki göreceli spin nüfusunu herhangi bir değişime uğratmadığından sistemin enerjisi değişmez. T2 durulması kısaca entropik bir süreçtir. Spin spin eş fazlılığına bağlı olduğundan T2 durulması spin-spin durulması olarak da isimlendirilir.



Şekil 2.30: Mıknatıslanmanın enine bileşenini oluşturan spinlerin eş fazlılığının T2 durulması sonucunda bozulması ve elde edilen akımın zamanla değişimi.

RF pulsu uygulandıktan sonra enlemesine mıknatıslanmanın 1/e kadar azalması için geçen süreye T2 süresi denir.

$$M_{x,y} = M_{x,y}(t_0)e^{-t/T2} \tag{2.47}$$

Enlemesine mıknatıslanma zamanı sinyalin çizgi genişliğini belirler. Kısa T2 zamanı sinyalin çizgi genişliğini arttırır. Sinyalin yarı çizgi genişliği aşağıdaki eşitlikle verilir [3].

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T2} \tag{2.48}$$

2.2.3. Durulma Mekanizması

Spin sistemi denge durumuna durulma aracılığıyla geri dönmektedir. Belirli frekansta, enerji seviyeleri arasında geçişe neden olabilecek ek alanlar durulma mekanizmasını oluşturur. Örneğin T1 durulması α ve β enerji durumlarındaki spinlerin değişimiyle oluşur. Bu enerji durumları arasındaki özel bir frekansla bu dalgalanan alanın frekansı eşleşirse durulma gerçekleşir.

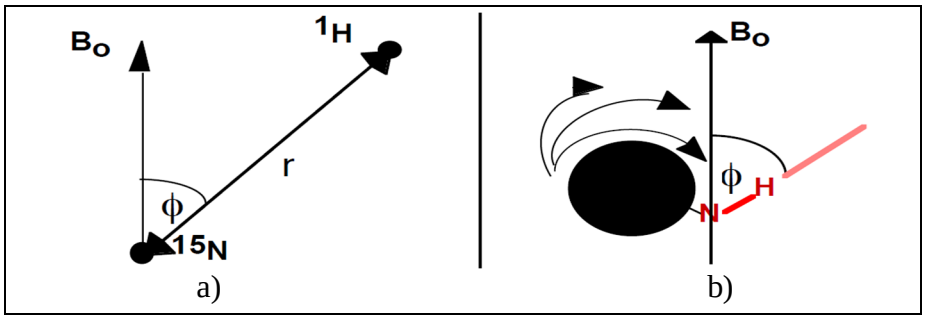
$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = h\nu \tag{2.49.a}$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \tag{2.49.b}$$

Dalgalanan alanları şekillendiren iki büyük mekanizma vardır. Bunlar: İki farklı spin arasındaki dipol dipol etkileşmesi ve kimyasal anizotropidir. Her iki durumda spinlerin boşluktaki hareketine bağlıdır. Toplu olarak dönen moleküller veya iç hareketler bu mekanizmaların nedenidir [3].

2.2.3.1. Dipol-Dipol Kaynaklı Durulma

Spini olan birbirlerine yeterince yakın çekirdekler birbirleri üzerinde manyetik alan oluşturmaktadır. Oluşan bu alanlar manyetik momentlere bir tork uygulayarak dönmelerine sebep olmaktadır.



Şekil 2.31: a) İki çekirdek spinini bağlayan vektör ve vektörün manyetik alanla yaptığı açı, b) Dönme açısının değişimi.

Bir manyetik dipolün oluşturduğu yerel manyetik alan;

$$B_{yerel} = \frac{\mu(3\cos^2 \Phi - 1)}{r^3} \qquad (2.50)$$

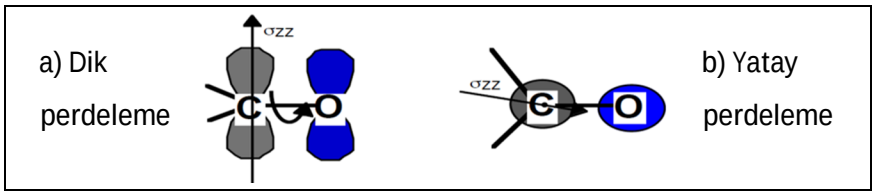
dır. Bu alanın büyüklüğü hem etkileşen iki spin arasındaki mesafeye hem de ϕ açısına bağlıdır. Moleküler dönmeden dolayı ϕ açısı sürekli değişmektedir. Bu yüzden alan sürekli değişmekte ve dalgalanmaktadır. Protonlar için durulma çoğunlukla dipol etkileşmeleriyle gerçekleşmektedir. Protonlar arası dipol etkileşim T2 durulma zamanını dolayısıyla çizgi genişliğini belirler. Buradan yola çıkarak: Boşlukta çekirdekler birbirlerine ne kadar yakın ve molekülün toplam dönme zamanı hakkında bilgi edinilebilir. Sıklıkla izole edilmiş protonlar (komşu karbonlarda proton olmayan) bir boyutlu proton spektrumu taramadan taramaya farklılık göstermektedir. Çünkü T1 durulması böyle sistemlerde etkin bir biçimde gerçekleşmemektedir. Yavaş dönme sinyal çizgi genişlemesine neden olmaktadır. Örneğin büyük proteinler çok büyük çizgi genişliğine sahiptir [3].

2.2.3.2. Diğer Durulma Mekanizmaları

Yapı içerisinde herhangi dalgalanmaya neden olabilecek bir olay NMR geçişlerine neden olup durulmaya katkı sağlayabilir.

2.2.3.2.1. Kimyasal Kayma Anizotropi (CSA)

Küresel olmayan elektron dağılımı (örneğin; sp2 hibritleşmesine sahip karbon çekirdeği) dönen çekirdekler üzerinde dalgalanan bir alana neden olacaktır. Bu mekanizma durulma için oldukça etkin bir kaynaktır. CSA'nın durulma üzerindeki etkisi uygulanan manyetik alanın karesiyle doğru orantılıdır.



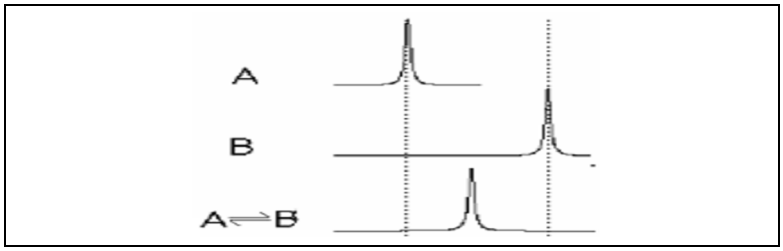
Şekil 2.32: Karbonil karbonların elektron perdelemesi pz orbitallerinin alana göre yönelimlerine bağlıdır.

Şekil 2.32'de karbonil karbonlarının elektron perdelemesinin alana bağlılığı gösterilmektedir. Bu durulma mekanizması dış manyetik alanın (B_0) uygulanmış olmasını gerektiren tek durulma mekanizmasıdır. Uygulanan dış alan, moleküldeki akımların tercihli bir yön almasına yol açar. Küresel moleküllerde bu tip akımların kurduğu alanlar z yönündedir ve durulmaya katkı yapmaz. Küresel olmayan moleküllerde bu akımlar xy düzleminde bir alan kurar ve bu alan zamana bağlı olursa, kimyasal kayma anizotropisi durulmaya katkıda bulunur [6].

NMR spektrumunda kimyasal kayma, bir dış manyetik alanda yerleşen çekirdeğin elektron perdelemesinin bir ölçüsüdür. $B_{lok} = B_0(1-\sigma)$ bağıntısı vardır. Rastgele moleküler hareketler kimyasal kayma anizotropisinden bir çekirdek dalgalı manyetik alanda spin durulmasına neden olabilir.

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

Kimyasal kayma δ, komşu grupların elektro-negativitisiyle çok ilişkilidir. O, Cl, F gibi elektronegatif atomlar elektron yoğunluğunu geri çekme eğilimindedir. Çok iyi tanımlanmış üç-boyutlu yapıya sahip rijid moleküllerde, kimyasal bağ olmasa bile, kimyasal kayma yüksek manyetik duygunluğa sahip komşu moleküllerden etkilenilir. NMR spektrumu normalde iki farklı moleküler durum ile uyumlu her bir çekirdek için iki tane pik verir. Bununla birlikte eğer molekülün bir durumdan başka bir duruma sık sık atlamasına sebep olan hızlı bir kimyasal değiş-tokuş etkileşmesi varsa, NMR spektrumu iki türün ortalama kimyasal kayması olacak şekilde, yalnızca bir pik içerir [2].



Şekil 2.33: Bir kimyasal değiş tokuştan dolayı kimyasal kaymanın ortalanması.

2.2.3.2.2. Kuadropolar Durulma

I spin değeri 1/2'den büyük olan çekirdeklerin elektrik alan gradyenti ile etkileşmesinden kuadropolar durulma ortaya çıkar. Elektrik alan gradyenti dalgalanması (zamana bağlılık) moleküler hareket yoluyla modüle edilir. Bu tip çekirdekleri ihtiva eden moleküllerin yük dağılımı küresel değildir. Dolayısıyla bunların kuadropolar manyetik momentleri vardır. Elektik alan gradyenti ile etkileşen de bu manyetik momenttir [5].

2.2.3.2.3. Spin Dönmesiyle Oluşan Durulma

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

Daha açık olarak, çekirdeğin bulunduğu yerde dalgalanan ve çekirdeğin durulmasına yol açan yerel alan, molekül içindeki elektron dağılımından ileri gelen molekül manyetik momentinin hareketi ile oluşturulur. Örneğin; molekül içindeki elektronun dönmesinden kaynaklanır [7].

2.2.3.2.4. Paramanyetik İyonun Neden Olduğu Durulma

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

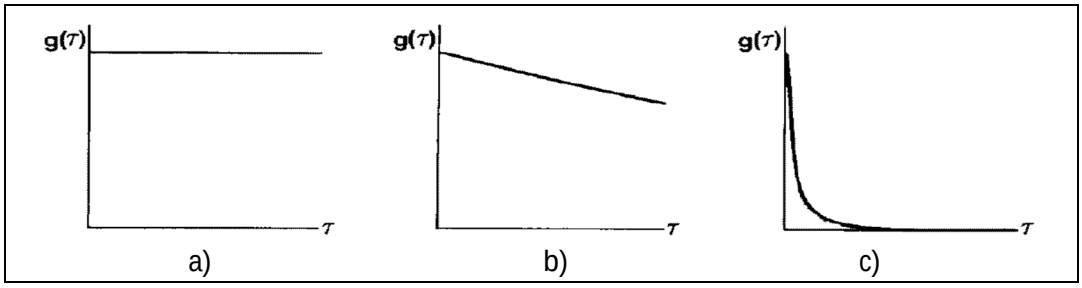
- Elektronun proton ihtiva eden kompleksten birleşip ayrılması, çekirdeğin bulunduğu yerde zamanla değişen bir alan kurabilir. Elektronun komplekste ki yaşam süresi τ_h (buna değiş-tokuş zamanı da denir) ilgi zamanını karakterize eder.
- Elektron spininin yön değiştirmesi protonun bulunduğu yerde değişen bir alan kurulmasına yol açar. Bu durumda protonun bulunduğu yerdeki yerel alan değişimini karakterize eden zaman T_{2S}'dir [8].

2.2.4. Korelasyon Fonksiyonu

İndüklenen yerel alanların frekansını belirlemede hareketin zamana göre bağımlılığı çok önemlidir. Çünkü bu dalgalanan alanların durulmaya katkı verip vermeyeceği hareketin zamanla nasıl değiştiğinin bilinmesiyle açıklanabilir. Dönme açısı ϕ'nin zamanla değişimi korelasyon fonksiyonuyla $g_{(\tau)}$ belirlenir.

$$g_{(\tau)} = \overline{f_{(t)} f_{(t+\tau)}} \tag{2.51}$$

Korelasyon fonksiyonu, bir fonksiyonun zamanla nasıl değiştiğini hızlıca belirler. Şekil 2.34'de korelasyon fonksiyonun zamana bağlı olarak değişimini gösteren örnekler verilmiştir.



Şekil 2.34: Çeşitli korelasyon fonksiyonları; a) Zamanla değişim yok, b) Zamanla yavaş azalan, c) Zamanla çok hızlı azalan.

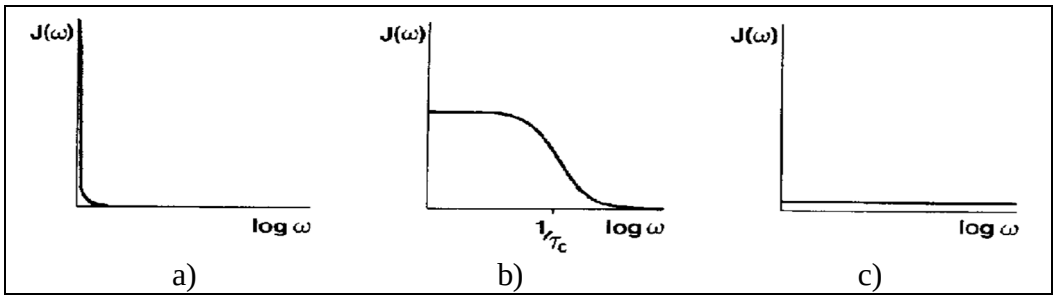
NMR sinyali üstel olarak azaldığından korelasyon fonksiyonunun üstel olduğu varsayılır.

$$g_{(\tau)} = e^{-\tau/\tau_c} \tag{2.52}$$

Bir molekülün 360 derece dönmesi için gerekli olan zamana korelasyon zamanı (τ_c) denir. Bu zaman sıcaklığa ve molekül şekline son derece bağımlıdır. Genel olarak bu zamana bağlı olarak yapının moleküler düzenlenmesinin değişiminden çok molekülün yerinin değişim frekansı önemlidir. Bu yüzden korelasyon zamanının Fourier dönüşüme uğramış hali olan spektral şiddet kullanılır. Spektral şiddet ($J_{(\omega)}$), molekülün ω frekansıyla dalgalanması sonucunda ne kadar güce ulaşacağını belirler.

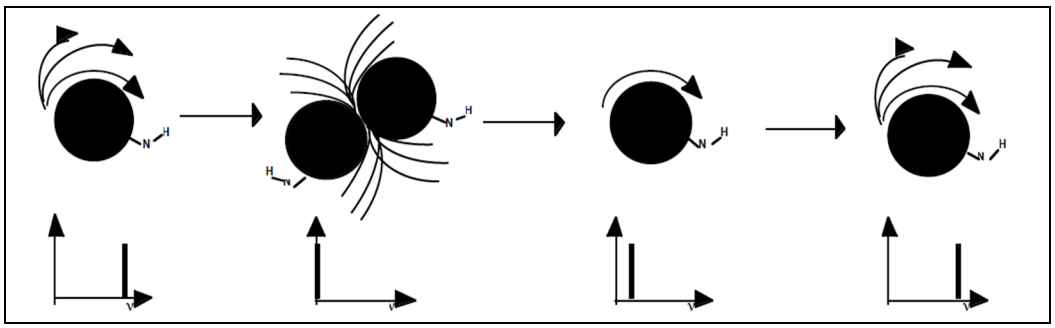
$$J_{(\omega)} = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2{\tau_c}^2} \tag{2.53}$$

Spektral şiddetin frekansa bağlı olarak değişimi şekil 2.35'te gösterilmiştir. Büyük moleküller için (solda), orta büyüklükteki moleküller için (ortada), küçük boyuttaki moleküller için (sağda) spektral şiddetlerin frekansa bağlılıkları gösterilmiştir. Düşük frekanslarda spektral şiddet, korelasyon zamanının artmasıyla (büyük moleküller için) büyümektedir. Bütün frekanslardan gelen toplam güç (spektral yoğunluğun altında kalan alanın integrali), bütün moleküller için aynı kalmaktadır. Fakat küçük moleküller büyük moleküllerden çok daha hızlı dönmektedir. Bu yüzden büyük moleküller için düşük frekans en yüksek olasılıktır.



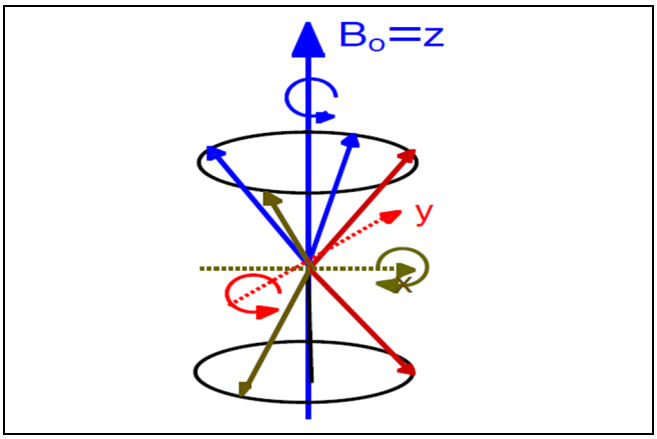
Şekil 2.35: Spektral şiddet fonksiyonunun; a) Büyük moleküller, b) Orta büyüklükteki moleküller, c) Küçük moleküller için frekansa göre değişimi.

Bir molekülün hareketinin değişimi şu şekilde tanımlanabilir: Molekül belirli bir frekansta dönmektir. Sonra etraftaki diğer molekül ile çarpışırsa ya dönme hızı yavaşlar ya da durur. Molekül çarpışmadan sonra tekrar dönmeye başlayıncaya kadar ulaşabileceği en yüksek olasılıklı frekansa ulaşır veya diğer bir molekülle çarpışır.



Şekil 2.36: Molekülün çarpışmalar sonucu dönme frekansının değişimi.

Bu yüzden küçük moleküller büyük bir dönme frekans aralığına sahipken büyük moleküllerin spektral şiddetleri daha çok düşük frekanstadır. Durulma oranlarının x, y, z yönünde dalgalanan alanlara bağımlılığı: Z-ekseni boyunca uygulanan B_0 alanıyla Larmor frekansında presesyon yapan spinler, z-ekseni yönünde salınım yapan ek alanlarla da presesyon yapmaktadırlar. Bu eksenin tersine x veya y eksenindeki ek alanlar α'dan β'ya veya tersine spinleri döndürürler.



Şekil 2.37: Ek alanlar ve ölçüm alanı etkisindeki spin sistemi.

Boyuna durulma zamanı α ve β spin durumları arasındaki geçişlere bağlı olduğundan x ve y yönündeki dalgalanan alanlara bağlıdır.

$$\frac{1}{T1}\alpha\gamma^2(\overline{B_x^2}+\overline{B_y^2})J_{(\omega)} \qquad (2.54)$$

Bu alanların etkili olması için frekansları Larmor frekansına yakın olmalıdır. Bu RF alanına benzer bir duruma karşılık gelmektedir. Enine durulma zamanı, enine mıknatıslanmanın sönümlenmesine yani spinlerin eş fazlılığının bozulmasına bağlıdır. Z-ekseninde dalgalanan ek alanlar spinlerin Larmor frekansını değiştirmektedir. Çünkü z yönündeki B_0 alanın şiddeti değişmektedir.

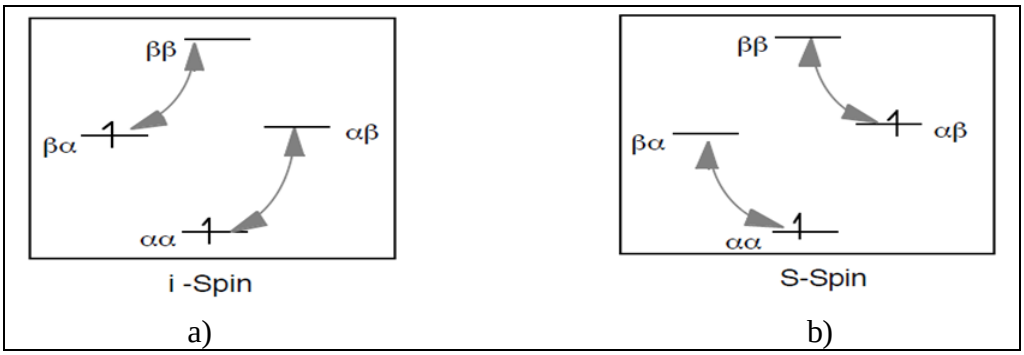
$$\frac{1}{T2_x}=\gamma^2(\overline{B_z^2}J_{(0)}+\overline{B_y^2}J_{(\omega)}) \qquad (2.55.a)$$

$$\frac{1}{T2_y} = \gamma^2(\overline{B_z^2}J_{(0)} + \overline{B_x^2}J_{(\omega)}) \qquad (2.55.b)$$

Ek alanlar +z den –z ye dalgalanıyorsa $J_{(0)}$ eş faz olmama durumu etkili olur. Bu yüzden sıfır frekans önemli olur. Ayrıca x ve y eksenindeki dalgalanmalarda α ve β geçişlerine neden olduklarından sinyalin yaşam süresini kısaltmaktadır. Heisenberg prensibine göre yaşam süresinin kısalmasıyla enerjideki belirsizlik daha da artmaktadır [3].

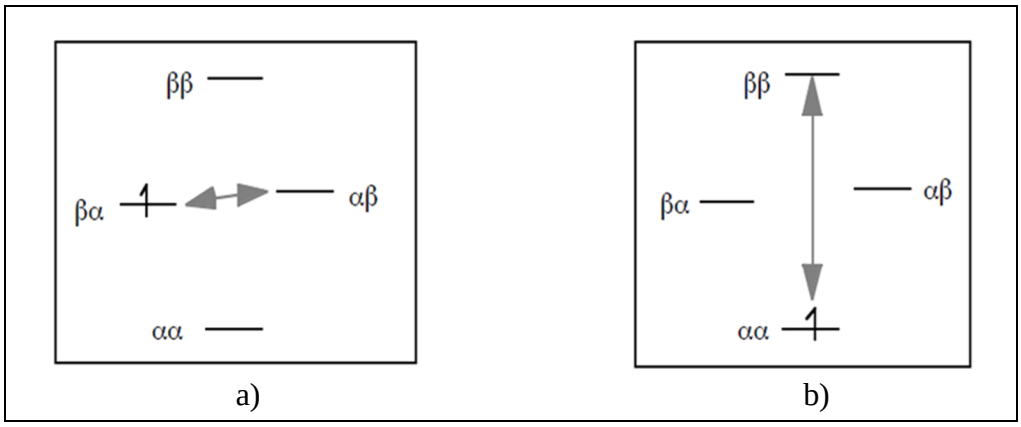
2.2.4.1. Doğal Geçişler

Şimdiye kadar sadece çevredeki spinlerle etkileşmeden dolayı tek bir spin değişiminden bahsedildi. Tek bir spinin α'dan β durumuna geçişine tek kuantum geçişi denir.



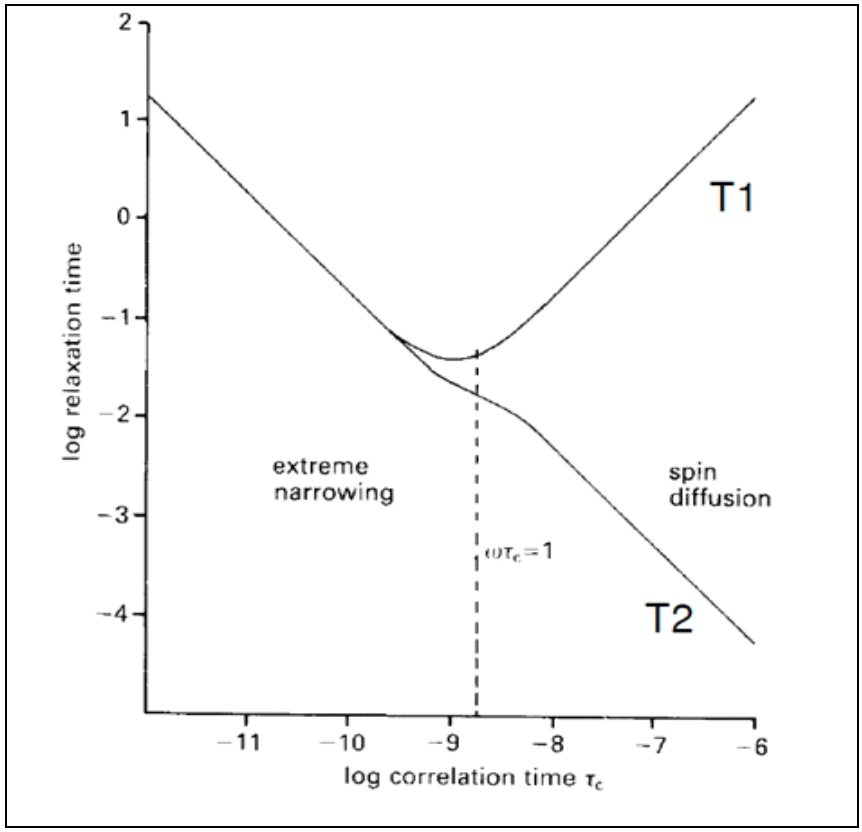
Şekil 2.38: a) I-tek spin kuantum geçişleri, b) S-tek spin kuantum geçişleri.

Alternatif olarak iki spin, benzer şekilde α'dan β durumuna geçebilir (çift kuantum geçişi). Ek olarak bir spin α'dan β'ya geçebilirken, β'dan α'ya geçebilir (sıfır kuantum geçişi). Homonükleer spin sistemlerinde sıfır kuantum geçişleri çok düşük (kHz mertebesinde) iken çift kuantum geçişleri oldukça yüksektir. T2 durulmasında spektral şiddet $J_{(0)}$, T1'in aksine önemlidir. Çünkü moleküler büyüklük arttıkça $J_{(0)}$ artmakta ve T2 zamanı kısalmaktadır. T2 kısalmasıyla birlikte protein gibi büyük moleküllerin çizgi genişlikleri çok büyümektedir.



Şekil 2.39: a) Sıfır kuantum geçişi, b) Çift kuantum geçişi.

Şekil 2.40'ta boyuna ve enine durulmanın korelasyon zamanına bağlılığı gösterilmiştir. Molekül büyüklüğü arttıkça T2 sürekli olarak azalmaktadır. Çünkü $J_{(0)}$ daha etkin hale gelmektedir. T1'de belirli bir noktaya kadar azalır ve bu noktadan sonra sıfır kuantum geçişleri azdığından tekrar artmaya başlar. T1 durulması $J_{(0)}$'dan bağımsızdır [3].



Şekil 2.40: T1 ve T2 durulma zamanlarının korelasyon zamanına bağlılığı.

2.3. Direkt Olmayan Spin-Spin Çiftlenimi (J-Çiftlenim)

1950'lerde izotropik sıvıların NMR spekturumunda açıkça spin-spin çiftlenimi görülmesi büyük bir şaşkınlığa yol açtı . Çünkü nükleer spinler arasındaki dipol dipol etkileşimi izotropik sıvılarda ortalama sıfır olması bekleniyordu. En sonunda nükleer spinler arasındaki manyetik alanların bağ elektronlarını etkilediği kabul edildi. Bu tür etkileşime direkt olmayan çekirdek-çekirdek etkileşimi denir. Elektronlar aracılığıyla çekirdekler çiftlenim göstermektedir. Bu bağ elektronlarının yönelimi etkileşime bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzden izotropik sıvılarda dipol-dipol etkileşimin ortalaması sıfıra gitmemektedir. Direkt olmayan bu çiftlenin J ile temsil edilir. Ayrıca direkt olmayan spin-spin çiftlenimi, J-çiftlenim ve direkt olmayan dipol-dipol çiftlenimi aynı anlama gelmektedir.

J-çiftlenimi; NMR ve maddeninin yapısını ortaya koyan ikinci büyük bağlantıdır. Birinci bağlantı olan kimyasal kayma çekirdeğin yerel elektronik çevresini ortaya çıkarırken, ikinci büyük bağlanma olan J-çiftlenimi ise kimyasal bağları ortaya çıkarır.

$$\hat{\mathrm{H}}_{jk}^{J,\,full} = 2\pi \hat{I}_j \cdot J_{jk} \cdot \hat{I}_j \tag{2.56}$$

Eşitlikte I_j ve I_j aynı moleküldeki spinlerdir. Çünkü J-çiflenimi molekül içi etkileşim türüdür. J_{jk} , 3 x 3'lük matris olan J-çiftlenim tensörüdür. J-çiftlenim teriminin birimi Hertzdir. Bu eşitliğin matris-vektör şekli,

$$\hat{\mathrm{H}}_{jk}^{J,\,full} = 2\pi(\hat{I}_{jx}, \hat{I}_{jy}, \hat{I}_{jx}) \cdot \begin{pmatrix} J_{xx}^{jk} & J_{xy}^{jk} & J_{xz}^{jk} \\ J_{yx}^{jk} & J_{yy}^{jk} & J_{yz}^{jk} \\ J_{zx}^{jk} & J_{zy}^{jk} & J_{zz}^{jk} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{I}_{kx} \\ \hat{I}_{ky} \\ \hat{I}_{kz} \end{pmatrix} \tag{2.57}$$

dir. Daha açık yazımı ise;

$$\hat{\mathrm{H}}_{jk}^{J,\,full} = 2\pi J_{xx}^{jk} \hat{I}_{jx} \hat{I}_{kx} + 2\pi J_{yx}^{jk} \hat{I}_{jy} \hat{I}_{kx} + \ldots \tag{2.58}$$

J-çiftlenim tensörü molekül konumuna bağlıdır. İzotropik sıvılarda J-çiflenim hızlı moleküler hareketlilikten dolayı bunun dışındadır. Hamiltonyeni:

$$\hat{H}_{jk}^{iso} = 2\pi J_{jk} \hat{I}_j \cdot \hat{I}_j \tag{2.59}$$

Daha açık yazılırsa:

$$\hat{H}_{jk}^{iso} = 2\pi J_{jk} (\hat{I}_{jx}\hat{I}_{kx} + \hat{I}_{jy}\hat{I}_{ky} + \hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz}) \tag{2.60}$$

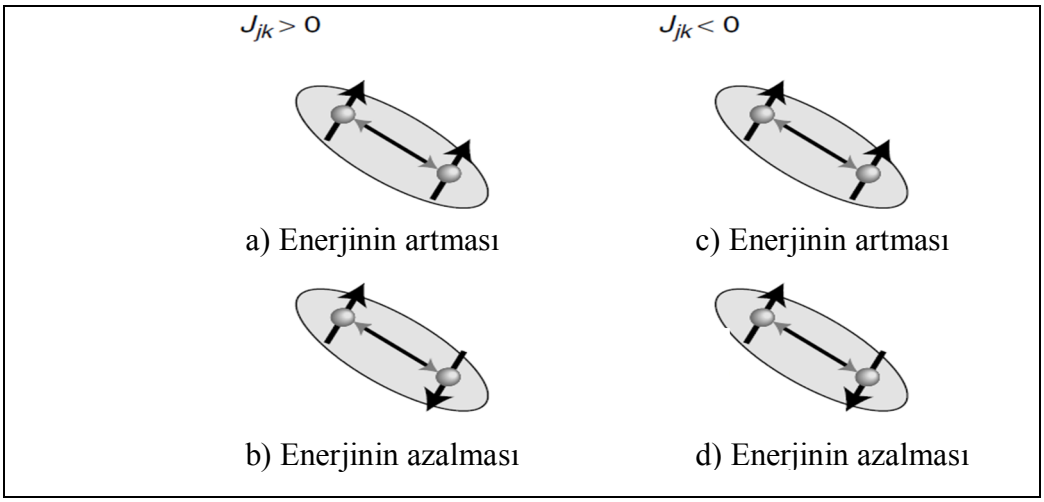
burada J_{jk} terimine izotropik J-çiftlenim veya skaler çiftlenim denir. Bu terim J-çiftlenim tensörünün köşegen elemanlarının ortalamasına eşittir.

$$J_{jk} = \frac{1}{3}(J_{xx}^{jk} + J_{yy}^{jk} + J_{zz}^{jk}) \tag{2.61}$$

Bu skaler terim $\hat{H}_{jk}^{iso}$'nin molekülün konumundan bağımsız olduğunu gösterir. J-çiftlenim terimi etkileşen spinlerin aynı olması (homonükleer) ve farklı olmasına (heteronükleer) bağlıdır. Homonükleer durumda J-çiftlenimi değişmez eşitlik 2.58 ile aynı verilir. Fakat heteronükleer durumda etkileşim farklıdır:

$$\hat{H}_{jk}^{J} = 2\pi J_{jk} \hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz} \tag{2.62}$$

Kimyasal kaymanın aksine J-çiftlenimi uygulanan alandan bağımsızdır. J-çiftlenimi bir işarete sahiptir. J_{jk} pozitif olması, spinlerin kutuplanması aynı yönde olduğunda enerjiye pozitif katkı verirken kutuplanma zıt olduğunda enerjiye negatif katkı verir anlamına gelir. J_{jk} negatif olması ise enerji pozitif olması durumunun aksi yönünde katkı vereceği anlamına gelir.



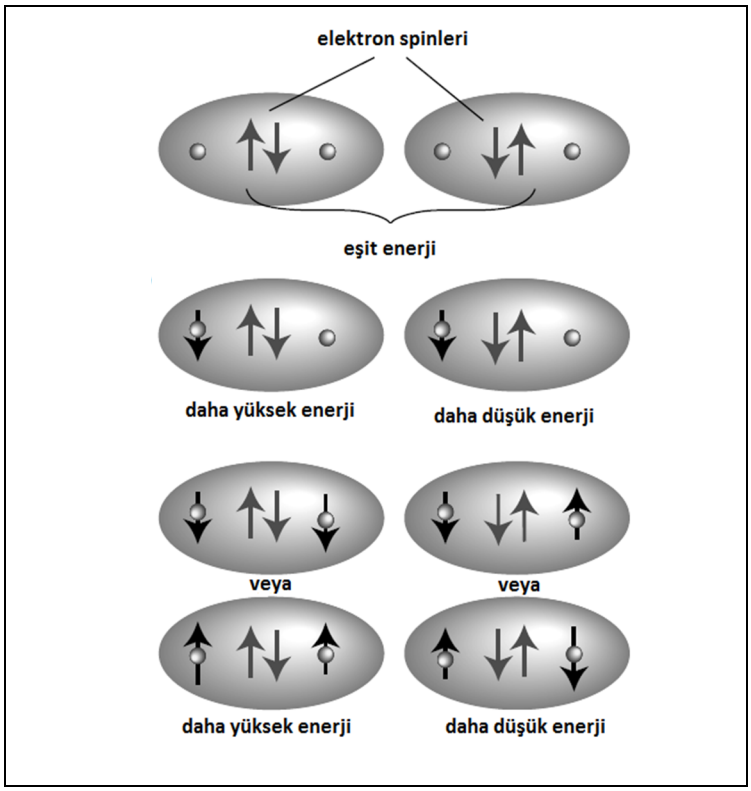
Şekil 2.41: J sabitinin işaretine göre enerji durumları.

Jiromanyetik oranın işareti aynı olan spinler için J_{jk} neredeyse bütün durumlarda pozitiftir. Jiromanyetik oranın işareti zıt olan spinler için J_{jk} negatiftir.

2.3.1. J-Çiftlenim Mekanizması

J-çiftlenim mekanizmasına daha ayrıntılı bakacak olursak temel fikir şekil de gösterildiği üzere iki nükleer spin ile eşleşmiş iki elektron spinden oluşturan bir bağ orbitalini içermektedir. Pauli prensibi ve elektrostatik etkileşmeden dolayı, elektron spinleri değiş-tokuş etkileşmesi ile genel olarak birbirlerine zıt şekilde çiftlenir. Çekirdeğin yokluğunda, elektron dalga fonksiyonları "yukarı-aşağı" durumuyla "aşağı-yukarı" durumu aynı orandadır. Diğer bir deyişle bu iki durum dejeneredir. Nükleer bir spin sisteme dahil olduğunda bu dejenerelik ortadan kalkar. Nükleer spin varlığında elektron spin dağılımı hafiften değişir. Çekirdek elektronla negatif hyperfine etkileşmesine sahiptir. Bu yüzden çekirdeğin spinin yönü elektronun spin yönüyle zıt olması daha düşük enerjiye karşılık gelmektedir. İki nükleer spin varsa, sistemin enerjisini iki çekirdeğin aynı spin yönelimine mi yoksa zıt spin yönelimine mi sahip olup olmadığı belirler. Çekirdeklerin zıt spin yönelimi daha düşük enerjiye karşılık gelir. Çünkü bu durumda hem çekirdekler elektronla uygun yönde çiftlenim gösterirken hemde elektronların Pauli prensibine göre zıt spin yönelimi sağlanmış olur. Yüksek enerji durumunda ise elektronlar Pauli prensibini sağlamakta fakat çekirdekler aynı spin yönelimine sahip olduğundan daha yüksek enerjiye sahiptir. Bu

mekanizma bir kimyasal bağ aracılığıyla jiromanyetik oranları pozitif olan iki çekirdek için kurgulanmıştır [2].



Şekil 2.42: Tek bir kimyasal bağ aracılığıyla J-çiftlenim mekanizması.

Bu çiftlenim terimi alanın şiddetinden bağımsız olduğundan, yüksek alan spektrometrede de Dünya'nın manyetik alanında da etkileşimin büyüklüğü değişmez. Alana bağlılığı çok az olmasına rağmen çoğu durumda yüksek alan ve düşük alan arasındaki direk olmayan spin-spin etkileşimi farkı önemlidir. Alan Tesla mertebesinde olduğu zaman direk olmayan spin-spin etkileşmesi Zeeman etkileşmesinden çok daha zayıftır. Bu yüzden bu duruma uygun süreklilik yaklaşımı kullanılır. Bu yaklaşımda açısal momentum bileşenlerinden alan yönündekiler (I_{z1}, I_{z2}) sadece eklenir. Mertebesi mikroTesla gibi düşük olan alanlarda direk olmayan spin-spin etkileşmesinin büyüklüğü Zeeman etkileşim terimlerine yakındır. Bu yüzden bütün skaler bileşenler dahil edilmelidir. Bu yüzden düşük alanda sonuçlar oldukça karmaşıktır. Çok boyutlu NMR deneylerinde bu durum hesaplama zamanını oldukça arttırır. Bu etkileşmenin dört veya daha fazla spin için hesabı ve yorumlanması oldukça zordur [2].

2.4. Kimyasal Kayma

Bir atom çekirdeğinin etrafı atomik veya moleküler elektron bulutlarıyla çevrelenmiştir. Bu elektron bulutlarıyla çekirdeğin spin açısal momentumu etkileşim içerisindedir. Elektron bulutlarının en önemli etkisi dışarıdan uygulanan manyetik alanın çekirdeğe farklı aktarılmasıdır. Bu farklı aktarım çekirdeğin gördüğü manyetik alanın değişimine ve Larmor frekansının değişimine yol açar. Bu etkileşime kimyasal kayma denir. Frekanstaki kaymalarla çekirdeğin çevresindeki elektronik yapı hakkında bilgi edinilir.

Kimyasal kayma atom numarasıyla doğru orantılı olduğundan H (proton) için kimyasal kayma sadece birkaç ppm (milyonda bir) ve daha ağır olan C (karbon) ve P (fosfor) içinse yüzlerce ppm'dir [2].

Moleküler orbitaller dönme anizotropisine sahip olduklarından kimyasal kayma etkisi tensör karakteristiğiyle gösterilir. S kimyasal kayma tensörü olmak üzere kimyasal kaymanın Hamiltonyen terimi aşagıdaki gibi yazılır:

$$Hcs = -ISB \tag{2.63}$$

Çoğunlukla sıvı örneklerde hızlı bir izotropik dönme altında kimyasal kaymanın Hamiltonyen terimi sadece izotropik kimyasal kayma terimi σ_i ile basitleştilir.

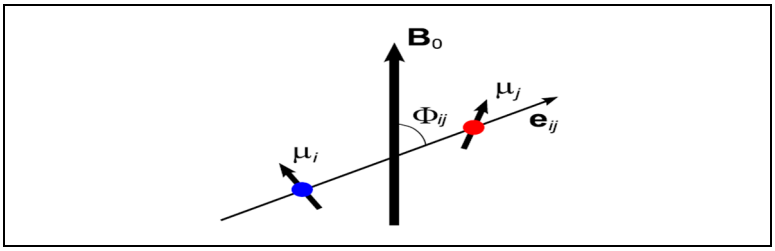
$$H_{CS} = -\sigma_i \omega_0 I_z \tag{2.64.a}$$

$$\sigma_i = \frac{1}{3}\left(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}\right) \tag{2.64.b}$$

Düşük alanlarda, çoğu çekirdeğin kimyasal kayması birkaç özel durum dışında gözlemlemek mümkün değildir [9]. Çünkü kimyasal kayma uygulanan ölçüm alanına bağlıdır.

2.5. Direkt Spin Spin Etkileşmesi

Çekirdekler arasındaki mesafeler onların fiziksel boyutlarından çok daha fazla olmasına rağmen, sıvı sistemlerinde her çekirdeğin manyetik momenti çevresindeki çekirdeklerin manyetik momentleriyle etkileşmektedir. Manyetik dipoller arasındaki etkileşim bir manyetik dipolün manyetik alanının diğer dipolleri etkilemesiyle oluşur. Bu ortak etkileşime direk spin-spin etkileşimi veya dipol-dipol etkileşim denir.



Şekil 2.43 : İki manyetik moment arasındaki dipol-dipol çiftleniminin şematik gösterimi.

Şekil 2.43'de μ_i ve μ_j, i. ve j. dipol momentleri, B_0 uygulanan manyetik alan, e_{ij} iki dipolü birbirine bağlayan birim vektörü ve Φ_{ij} de birim vektör ve manyetik alan arasındaki açıdır. İki dipol arasıdaki mesafe ise r_{ij} 'dir.

İki dipol arasındaki direk dipol dipol etkileşmesinin Hamiltonyeni, b_{ij} dipolar çiftlenim sabiti, γ_i ve γ_j jiromanyetik oran olmak üzere eşitlik 2.65 ile verilir:

$$H_{ij} = b_{ij}3(I_i e_{ij})\,(I_j e_{ij}) - I_i I_j \qquad (2.65.a)$$

$$b_{ij} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{r_{ij}^3} \qquad (2.65.b)$$

Direkt spin-spin çiftlenimi moleküler yapı çalışmalarında oldukça faydalıdır.. Bu çiftlenim sayesinde direkt olarak çekirdekler arasındaki mesafeler ve bu sayede molekülün geometrik yapısı ortaya çıkarılabilir [9].

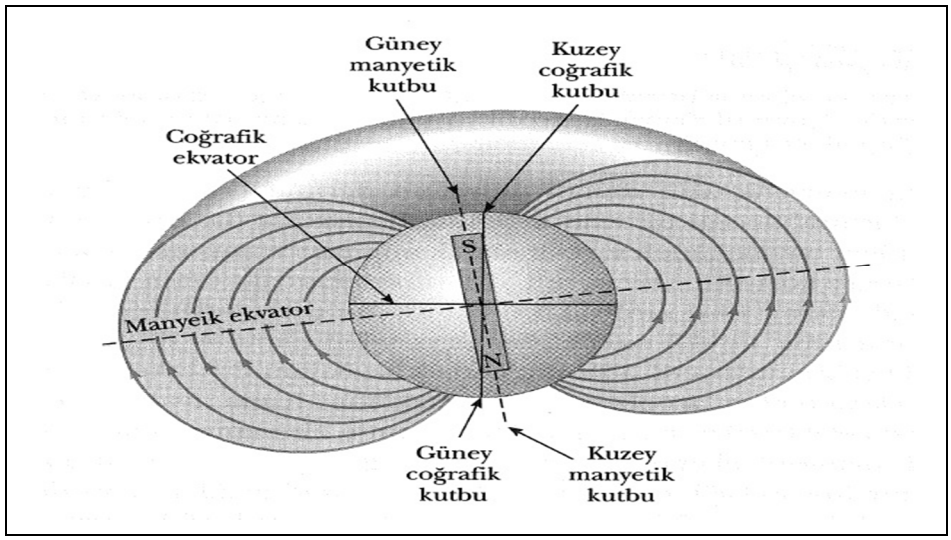
3. DÜNYA'NIN MANYETİK ALANINDA NMR

3.1. Giriş

Nükleer manyetik rezonans deneylerinde atom çekirdeğinin spin presesyonunun Dünya'nın manyetik alanında tespit edilmesine Dünya'nın alanında NMR (EFNMR) denir. Dünya'nın manyetik alanınında deneylerin yapılması oldukça ilgi çekicidir. Çünkü EFNMR'da alan oldukça homojen ve pahalı süperiletken mıknatıs kullanılmadığından maliyeti oldukça düşüktür. Bu bölümde Dünya'nın manyetik alanı, EFNMR'ın tarihsel gelişimi, hassasiyeti ve çözünürlüğü, deneysel teknikleri, duyarlılığı arttırma yöntemleri, ölçüm teknikleri ve shimming sistem incelenecektir.

3.2. Dünya'nın Manyetik Alanı

Yapılan NMR deneylerinde ölçüm alanı olarak Dünya'nın manyetik alanı kullanılmıştır. Dünya'nın manyetik alanı (Be) yaklaşık bir manyetik dipoldür. Kutubun biri coğrafi kuzey kutbu yakınlarındayken diğer kutubu coğrafi güney kutbu yakınlarındadır. Dipolün yönü gezegenin dönme eksenine göre 11.3 derece eğimli ve bu eğim zamanla değişmektedir.

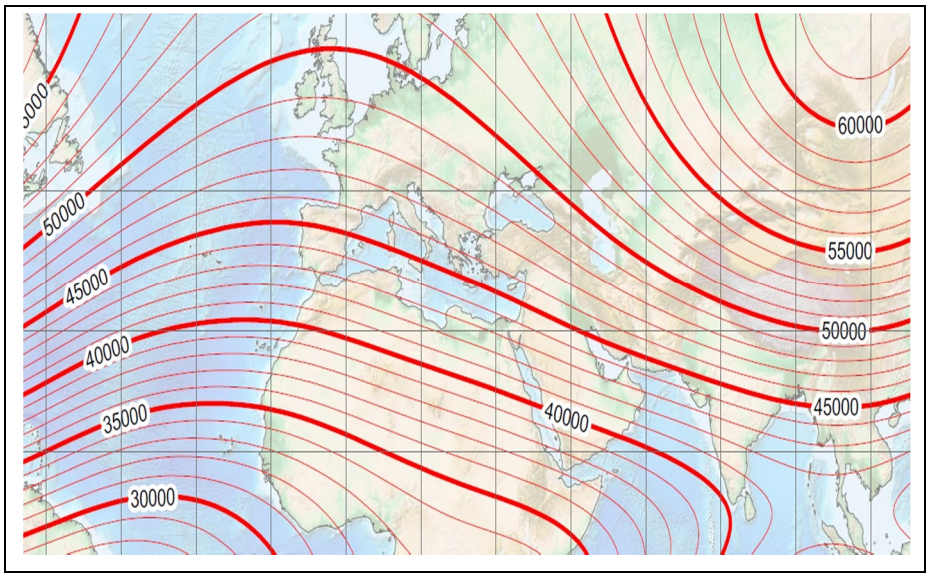


Şekil 3.1: Yerin manyetik alanının temsili gösterimi.

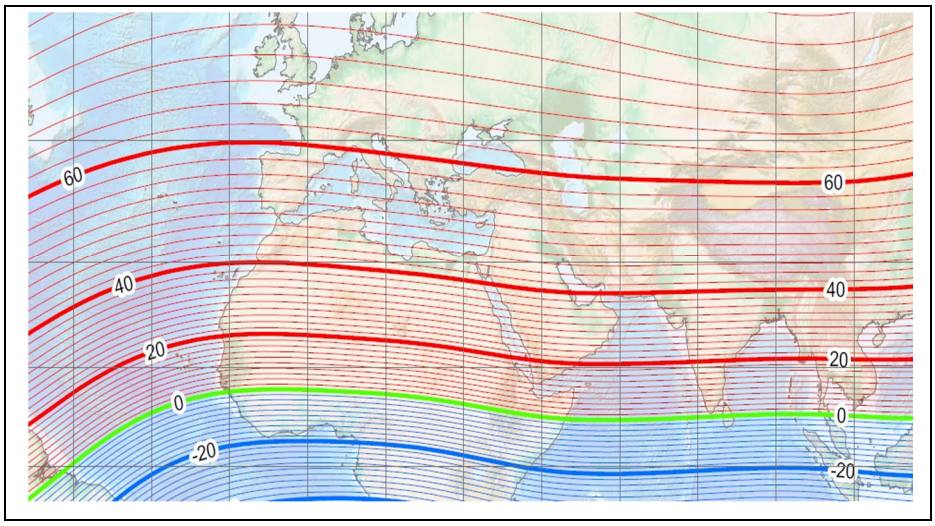
Dünya’nın manyetik alan deseni, Dünya’nın derinliklerindeki bir çubuk mıknatısın oluşturabileceği bir alan desenine benziyor olsa da Dünya'nın manyetik alan kaynağının niçin büyük kütleli sürekli olarak mıknatıslanmış maddeler olmayacağını anlamak kolaydır. Dünya yüzeyinin altındaki derin tabakalarda büyük miktarda demir filizi vardır, fakat Dünya çekirdeğindeki yüksek sıcaklık bu demirin sürekli mıknatıslanmaya sahip olmasını engeller. Bu alanın gezegenin merkezindeki yük taşıyan konveksiyon akımlarından kaynaklandığı varsayılmaktadır. İçteki sıvıda dönen yüklü iyonlar ya da elektronlar, bir tel ilmekteki akımın manyetik alan oluşturması gibi bir manyetik alan oluşturabilirler. Bir gezegenin manyetik alan şiddetinin gezegenin dönme hızına bağlılığı konusunda şiddetli deliller vardır. Örneğin; Jüpiter Dünya'dan daha hızlı dönerken manyetik alanı daha şiddetlir. Öte yandan Venüs, Dünya'dan daha yavaş döner ve manyetik alanının daha zayıf olduğu bulunmuştur.

Dünya'nın manyetik alanı son bir milyon yıl içinde birçok defa yön değiştirmiştir. Bunun için gerekli kanıtı bazalt (demir içeren bir taş) vermektedir. Bazalt okyanus tabanındaki volkanik fışkırmalarla ortaya çıkar. Lavlar soğurken o katılaşır ve Dünya'nın manyetik alan yönünün bir resmini muhafaza eder. Taşların başka yöntemlerle yaşları ölçülerek manyetik alanın bu periyodik olarak yön değiştirmesini ortaya koyan zamansal süreç elde edilmiş olur [10].

Standart NMR deneylerinde kullanılan süperiletken mıknatısların manyetik alanı Dünya’nın manyetik alanına göre çok büyüktür. Dünya’nın manyetik alanı Ekvator civarında yaklaşık 25 μT iken kutuplarda 75 μT civarındadır. Ölçümlerin yapıldığı Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ) NMR/NQR laboratuvarında bu alan 40.4 μT ölçülmüş ve bu alana uygun Larmor frekansı ise 1720 Hz bulunmuştur. Gebze'de alanın yüzeyle olan yatay eğim açısı ise yaklaşık 60°’dir. Fakat bu değerler laboratuvar içerisinde değişmektedir. Bunun sebebi alanın kendiliğinden dalgalanmalar göstermesi ve laboratuvar ortamında bulunan ferromanyetik materyallerdir.

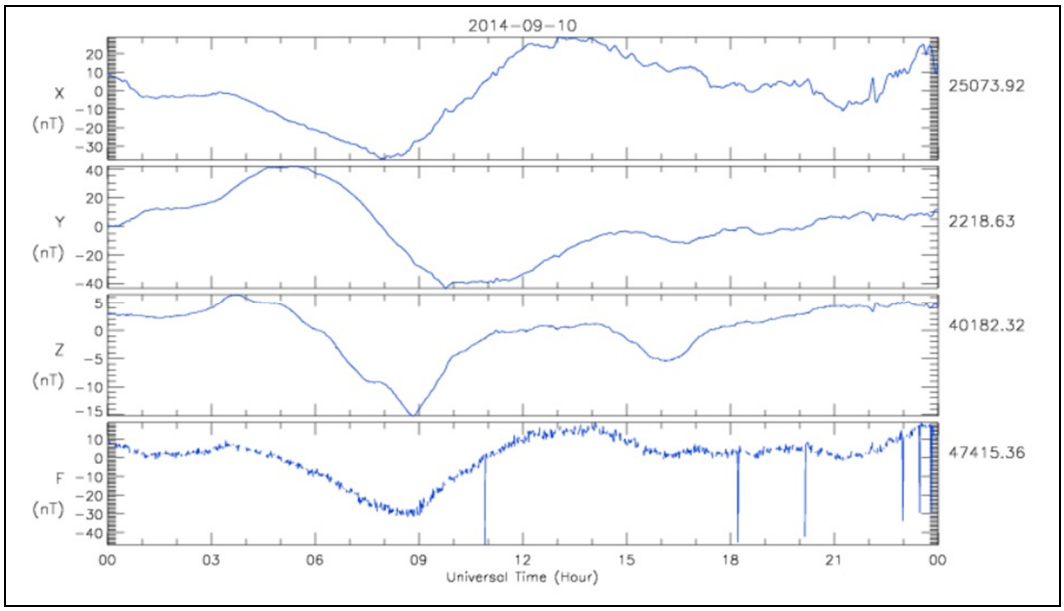


Şekil 3.2: Dünya'nın manyetik alanının şiddetinin nT mertebesinden dağılımı.

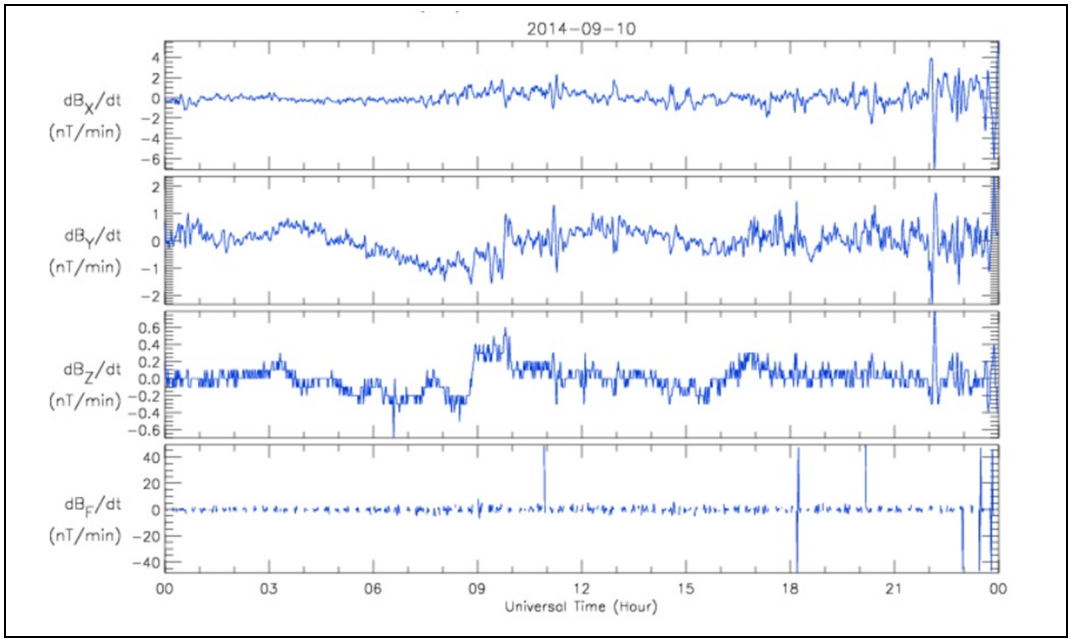


Şekil 3.3: Dünya'nın manyetik alanının yüzeyle olan yatay eğim açısının derece mertebesinden dağılımı.

Şekil 3.2 ve 3.3'te Türkiye'nin bulunduğu koordinatlarda Dünya'nın manyetik alanının değeri ve yüzeyle olan yatay eğim açısı görülmektedir [11]. Fakat Dünya'nın manyetik alanı sabit değildir. Atmosferde bulunan iyonosfer tabakasındaki akımlar, Dünya'nın iç yapısındaki günlük değişmeler, Güneş'ten gelen radyasyon gibi etkenler alanın geçici olarak değişmesindeki ana kaynaklardır. Bu değişimlerin Larmor frekansındaki etkisi ise birkaç milihertz mertebesindedir [12].



Şekil 3.4: Dünya'nın manyetik alanının kartezyen koordinat sistemine göre bileşenlerinin günlük değerleri.



Şekil 3.5: Dünya'nın manyetik alanının değişim hızının kartezyen koordinat sistemine göre bileşenlerinin dakikaya göre değişimleri.

Bu değişimler şekil 3.4 ve 3.5'te Boğaziçi Üniversitesi Kandilli Rasathanesi jeomanyetik gözlemevinden alınan alan bileşenlerinin değerleri (F: Net manyetik alan) ve değişim grafiklerinden alanın dalgalanması görülmektedir. Gözlemevi İstanbul'da bulunmakta ve laboratuvarımıza 4.5 km uzaklıktadır [13].

Dünya'nın alanın değeri ve değişimi büyük dalgalanmalar göstermese de laboratuvar ortamında bu etki birkaç milihertzden çok daha fazla olmaktadır. Laboratuvar ortamında alan 40.4 μT ölçülürken, laboratuvar dışında 46.9 μT bulunmuştur. Bu da yaklaşık 277 hertzlik değişime karşılık gelmektedir. Bunu sebebi ise insani faktörlerin yarattığı etkilerdir. Laboratuvar binasının yapımında ve içinde kullanılan ferromanyetik maddeler alanın değerini düşürmektedir. Alandaki dalgalanmalara sebep olan diğer faktörlerse; tren hattı (laboratuvardan 300 m uzaklıkta), elektrik güç hatları (laboratuvardan 65 m uzaklıkta), bina ve laboratuvardaki 50 Hz'lik güç kaynaklarıdır. Bu etkileri en aza indirmek için simetrik gradyometre bobin ve Al kutu (ekranlama) kullanıldı. Bölüm dörtte bu spektrometre bileşenleriyle ilgili kapsamlı bilgiler verilmiştir. Dünya'nın manyetik alanı yukarıdan aşağıya doğru gradiyent şeklinde azalmaktadır. Ek olarak laboratuvardaki ferromanyetik materyaller de bir homojensizlik oluşturmaktadır. Bu homojensizliklerden gelen gradiyentleri azaltmak içinse shimming bobinler kullanıldı ve alandaki değişimler telafi edilmeye çalışıldı.

3.3. Tarihsel Gelişimi

NMR 1945'te keşfedildiğinden beri artan bir eğilimle sürekli daha yüksek alanlara taşınmaktadır. Çünkü NMR tekniğinin duyarlılığı yüksek alanlarda daha fazla olmaktadır. Bu avantaj görüntülemede daha küçük ögelerin çözümlenebilmesine olanak sağlamaktadır. Protonun jiromanyetik oranı diğer atom çekirdeklerinden fazladır. Bu yüzden proton dışındaki atom çekirdeklerinin gözlenebilmesi için de yüksek alanlara çıkmak bir gerekliliktir. Ayrıca yüksek alanlar spektroskopi çok önemlidir. Kimyasal kayma, uygulanan manyetik alanla doğru orantılı olduğundan kimyasal yapı belirlemede yüksek alanlar çok güçlü hale gelmektedir.

Dünya'nın manyetik alanında NMR yapma fikri manyetik rezonansın kendisi kadar eskidir. Purcell ve Bloch 1946'da nükleer manyetik rezonansı (NMR) ilk gözlemlemelerinden sekiz yıl sonra Packard ve Varian Dünya'nın manyetik alanında su molekülündeki protonların serbest presesyon hareketini gösterdiler [14]. Packard ve Varian sistem için gerekli tüm araçları sadece tek bir paragrafta tanımladırlar.

"Serbest nükleer indüksiyon sinyalleri Dünya'nın manyetik alanında gözlemlendi. Basit deney aparatlarıyla değişken bir manyetik alan kullanılmadan yapılan deneyde bir polarizasyon (kutuplama) alanı kullanılmıştır. Bu polarizasyon alanı, nükleer manyetik momentleri Dünya'nın alanına dik duruma getirmektedir. Polarizasyon alanı yaklaşık 100 gauss ve polarizasyon alanının uygulanma süresi örneğin T1 zamanından daha fazladır. Polarizasyon alanı hızla kapatılıp adyabatik olmayan şartlar sağlanırsa nükleer manyetik momentler Dünya'nın manyetik alanına dik kalırlar. Dünya'nın manyetik alanda presesyon yapan nükleer manyetik momentlerin frekansı 2185 devirdir. Bu presesyon hem Dünya'nın hem de polarizasyon alanına dik yerleştiren alıcı bobinde bir indüksiyon oluşturmasıyla gözlemlendi. Sinyal 500 cc'lik sudan elde edildi ve bir saniyeden fazla sürdü. Bu azalma cihazın geçiş sürecini T2 zamanından ziyade suyun T2 zamanından kaynaklanmaktadır. Presesyonun frekansı ile Dünya'nın manyetik alanının değeri hassas bir şekilde ölçülebilir. "

Bu kısalıktaki bir tanım EFNMR'ın sadeliği, orjinalliği ve önemini göstermeye yetmektedir. Packard ve Varian'ın deneysel tekniklerini oldukça basitleştirmek gerekirse; iki tane eş selenoidal bobin Dünya'nın manyetik alanına dik olarak yerleştirilir. Dışarıdaki bobin polarize bir alan oluşturmakta ve içteki bobinde bulunan örnekteki spinleri Dünya'nın manyetik alanına dik olarak kutuplandırmaktadır. İçteki bobin ise örnekten gelen sinyalleri dedekte etmektedir. Polarizasyon alanına ihtiyaç duyulmasının sebebi ise indüksiyon yoluyla Dünya'nın manyetik alanında sinyal dedeksiyonunun ısıl etkilerden dolayı oldukça zor olmasındandır. Elektromanyetik polarizasyon sinyal gürültü oranı arttırmanın sadece bir yoludur, polarizasyonu sağlamanın birçok yöntemi vardır.

Geçmişteki çalışmalar incelendiğinde; EFNMR temel olarak düşük alanda farklı çekirdeklerin durulma, dispersiyon, J-çiftlenimlerinin ölçümü amacıyla kullanıldı. Daha sonra kullanılan aletlerin laboratuvar dışına çıkabilmesi için gereken teknoloji gelişince kullanım alanı daha da artmıştır. İlk olarak EFNMR yardımıyla Dünya'nın manyetik alanının ölçülmesi ön plana çıkmıştır. EFNMR ile alanın değerini kesin olarak belirlemek için çok hassas şemalar ve yöntemler geliştirilmiştir.

Tarihsel olarak EFNMR'ın önemli uygulamalarından diğeri ise yeraltı su kaynaklarının çok düşük uyarıcı pulslar ile Dünya'nın manyetik alanında tespitidir. Bu yöntemle 100 m çapında bir tel halka toprağın yüzeyine yerleştirilip 100 m toprağın altındaki yeraltı suları tespit edilmektedir. Bu halka ile hem uyarıcı sinyal gönderilip hemde gelen sinyaller toplanmaktadır. Bu yöntemde polarizasyona gerek yoktur. Çünkü Dünya'nın manyetik alanı oldukça homojen ve su miktarıda fazladır

[15]-[20]. Yeraltı sularına ek olarak petrol rezervlerinin araştırılmasında kullanımı da yine öne sürülen fikirlerdendir [21].

EFNMR ayrıca NMR için eğitim aracı olarakta düşünülmüştür. NMR birçok disiplinin ortak kullanım aracı olduğundan NMR ve MRI prensiplerinin öğrencilere öğretilmesi önem taşımaktadır [22]. EFNMR aparatlarının maliyetleri çok ucuz olduğundan bu amaca uygundur. Ticari olarak satın alınabilen NMR prensiplerini öğretme amaçlı EFNMR prensibiyle çalışan iki araç geliştirilmiştir. Bunlar Teach Spin sistem (www.teachspin.com) ve Magritek Terranova-MRI (www.magritek.com) cihazlarıdır. Fakat maliyetleri düşünüldüğünde bu sistemlerin yurtdışından satın alınması ekonomik değildir. Yerli kaynaklarla bu cihazlar çok daha ucuza üretilebilir.

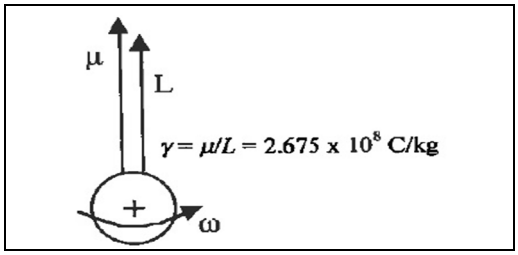
Son zamanlarda EFNMR konusu yeniden ilgi görmeye başladı. Duyarlılık sorununun üstesinden gelindiğinde çoğu standart NMR deneyi bu alanda verimli şekilde yapılabilmektedir. NMR'da rutin olarak yapılan geleneksel uygulamaların çoğu EFNMR'da yapılabilir. Örneğin; görüntüleme, spektroskopi, difüzyon ölçümleri ve durulma parametrelerinin ölçümü EFNMR'da yapılabilmektedir. EFNMR ve düşük alan spektroskopi sadece geleneksel spektroskopik ölçümleri yeni ve ucuz yolla yapmayı amaçlamamaktadır. Ayrıca maddenin doğasına ait yeni görüşler elde etmeyi de amaçlamaktadır. Yüksek alanlarda ortalama Hamiltonyen yaklaşımında direk olmayan spin spin etkileşmesi (J-çiftlenim) terimi ihmal edilmektedir. Ancak düşük alanlara gelince bu yaklaşım geçerliliğini kaybetmektedir. Düşük alanlarda J-çiftlenim terimi baskın hale gelmektedir. Bu çiftlenim rejimi ile ilgili yeni birçok teorik çalışma ve simülasyon söz konusudur.

Literatürde bu alandaki çalışmaların detaylıca derlenip anlatıldığı çalışmalar mevcuttur. Georges Bene 1980'de EFNMR kapsamında sıvı sistemlerde NMR yayınıyla o zamana kadar yapılan çalışmaları derlemiş ve bu alana büyük katkı sağlamıştır [23]. 1998'de Y. Greenburg düşük alanlarda sinyal dedeksiyonu için süperiletken kuantum girişim cihazlarını kullanarak geniş biçimde bu konuyu incelemiştir [24]. 2005'te Applet ve arkadaşları Dünya'nın manyetik alanında ksenonun kimyasal kaymasını göstermiştir [25]. Dünya'nın manyetik alanında homonükleer J-çiftleniminin heteronükleer çekirdekler yardımıyla gösterilebileceği Applet ve arkadaşları tarafından kanıtlanmıştır [26]-[28]. Janez Stepisnik 2006'da Nature'da yayınladığı Dünya'nın alanında görüntüleme makalesiyle bu alandaki görüntüleme konusunda öncülük yapmıştır [29]. Son zamanlarda diğer incelemeler

görüntüleme ve difüzyon ölçümlerine odaklanmaktadır [30]. En popüler konu ise çok düşük alanda manyetik rezonans spektroskopi çalışmalarıdır [31].

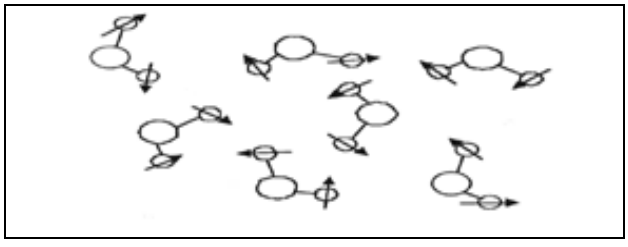
3.4. Hassasiyet ve Çözünürlük

Temel bir NMR deneyinde duyarlılık örneğin nükleer mıknatıslanmasına bağlıdır. Nükleer mıknatıslanmayı anlamak için şekil 3.6'da görüldüğü gibi protonu kendi etrafında dönen pozitif yüklü bir küre olarak varsayalım. Şekilde L protonun açısal momenti, μ manyetik moment olmak üzere aynı yöndedirler.



Şekil 3.6: Protonun klasik bir modeli.

Şekil 3.7'de şematik olarak gösterilen su örneğini göz önüne aldığımızda, her su molekülü iki hidrojen atomu içermekte ve her hidrojen atomunun çekirdeği bir protondan oluşmaktadır. Uygulanan bir manyetik alan olmayınca protonların manyetik momentleri klasik modele göre rastgele yönelir. Şayet dışardan bir manyetik alan uygulanırsa manyetik momentler uygulanan alan boyunca hizalanma eğilimindedirler. Örnekteki net nükleer mıknatıslanma veya birim hacimdeki manyetik moment $\vec{M} = N\vec{\mu}$ formülüyle hesaplanabilir. Burada $\vec{\mu}$ bir protonun manyetik momenti, N birim hacim hacimdeki manyetik momentlerin (hidrojen çekirdekleri) sayısıdır.



Şekil 3.7: Sudaki hidrojen spin manyetik momentlerinin rastgele dağılımı.

Dışardan uygulanan alanla hizalanmış manyetik momentler, mutlak sıfır sıcaklığının üzerinde ısıl hareketlerden dolayı dağılmaktadırlar. Bu etkiden dolayı manyetik momentler uygulanan alanla θ açısı yaparlar. Örnekteki mıknatıslanma $M = N\mu\overline{\cos\theta}$ olmaktadır. Burada $\overline{\cos\theta}$ bütün örnekteki nükleer manyetik momentlerin $\cos\theta$'larının ortalamasını temsil etmektedir. Klasik termodinamiği kullanarak $\overline{\cos\theta}$ hesaplandığında sonuç Curie yasasını vermektedir.

$$M_0 = \frac{N\mu^2 B}{3kT} \tag{3.1}$$

M_0 uygulanan dış alanla denge durumundaki mıknatıslanma, k Boltzman sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Bu klasik formulü, kuantum mekaniksel olarak ifade ettiğimizde:

$$M_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B}{3kT} \tag{3.2}$$

bulunur. I nükleer spin kuantum sayısı (proton için 1/2), γ jiromanyetik oran, $\hbar$ Planck sabitidir. Formülden görüleceği üzere mıknatıslanma uygulanan alanla doğru, sıcaklıkla ise ters orantılıdır. Bu formül μB << kT için geçerlidir. Nükleer manyetik momentlerin değeri küçük olduğundan Curie yasası hemen hemen bütün sıcaklıklarda doğru sonuç verir.

NMR sinyali geleneksel olarak indüksiyon bobinle algılanır. Bu yüzden sinyalin şiddeti mıknatıslanmanın frekansı ile doğru orantılıdır. Mıknatıslanmanın frekansı Larmor eşitliğiyle verilir.

$$\omega = -\gamma B_o \tag{3.3}$$

Sinyalin şiddeti yaklaşık olarak uygulanan alanın karesiyle doğru orantılıdır. Bu yüzden polarizasyon alanı uygulanarak mıknatıslanma ölçüm yapılmadan önce kutuplandırılır ve hassasiyet arttırılır [32].

3.4.1. Sinyal Gürültü Oranı (SNR)

NMR kavramı 1946'da Bloch ve Purcell tarafından keşfedildiğinden beri düşük alanlarda NMR çalışmaları oldukça sınırlı kalmıştır. NMR'da sürekli olarak yüksek manyetik alanlara çıkılma eğilimi oluşmuştur. Bunun sebebi sinyal gürültü oranının, uygulanan manyetik alanın şiddeti ile doğru orantılı olmasındandır. Düşük alanlarda NMR'ın hassasiyetinin az olması bu alandaki çalışmaların düşük seviyede kalmasının ana nedenidir. Bir önceki kısımda bahsedilen hassasiyet tartışmaları indüksiyon şemaları için formülüze edilmesi gerekirse: Sinyal gürültü oranı (SNR) aşağıdaki gibi ifade edilebilir [33]:

$$\frac{S}{N}\alpha\,\chi\,B_0\sqrt{\frac{\eta\,f_L Q V_S}{\Delta f k T}} \tag{3.4}$$

Formülde χ nükleer manyetik duygunluk, f_L Larmor frekansı, Q bobinin kalite faktörü, η doldurma faktörü, V_S örneğin hacmi, Δf sistemin band genişliği, k Boltzman sabiti, T sıcaklıktır. Formülden görüleceği üzere sinyal gürültü oranı $B_0^{3/2}$ ile orantılı olduğundan Dünya'nın manyetik alanında sinyal gürültü oranı oldukça küçüktür. Strateji olarak; gürültüyü azaltma için sistemin ekranlanması, SNR'ın alana bağımlılığını azaltma, polarizasyon alanı kullanma gibi çeşitli şemalar geliştirmek SNR'ı geliştirmenin birkaç yoludur.

3.4.2. Homojenlik ve Çözünürlük

Herhangi bir NMR deneyinde hassasiyette ek olarak diğer en önemli parametre spektral çözünürlüktür. Bir NMR deneyinde nihai frekans çözünürlüğü aracın kombinasyonlarına, örneğe ve metodolojik faktörlere bağlıdır. Larmor eşitliğine bakıldığında uygulanan alanın (B_o) homojenliğiyle NMR sinyalinin çözünürlüğü arasındaki ilişki görülebilir. Eğer alanın şiddeti örnek üzerinde değişirse spinlerin Larmor frekansıda değişmektedir. Örnek üzerindeki bu değişim enine düzlemde sinyalin hızla azalmasına neden olacaktır. Bu da frekans domaininde sinyalin genişlemesine neden olacak ve spektral çözünürlüğü azaltacaktır.

Dünya'nın manyetik alanında NMR yapmanın en önemli itici gücü ise homojenliğidir. Bu alanda ilk deneyler alanın homojenliğinin ve değerinin çok fazla değişmediği konumlarda yapıldı. Rocard (1957) herhangi kentsel etkiden uzak ormanın ortasında tahta bir kabinde yapılmasının iyi bir seçim olduğunu tanımladı [34], daha yakın bir zamanda Callaghan (1998) EFNMR deneylerini probu yüzeyin 10 metre aşağısına yerleştirerek Antartika'da gercekleştirdi [35]. Sıradışı yerlerde alanın homojeniliği $\Delta B/Be \approx 2.4x10^{-9}\, m^{-1}$'e ulaşabilir. Dünya'nın manyetik alanının homojenliği süperiletken mıknatısların tipik spektroskopi için kullanılanlarından ($\Delta B/Bo > 10^{-6}\, m^{-1}$) veya NMR görüntülemede kullanılanlarından ($\Delta B/Bo > 10^{-5}\, m^{-1}$) çok daha yüksektir.

Alanın homojenliğinin yüksek olması çözünürlüğünün yanı sıra hassasiyetide arttırmaktadır. Hassasiyet örnek hacmiyle doğru orantılı olduğundan alanın homojenliğinden faydalanıp örnek hacmi arttırılarak SNR yükseltilebilir. Laboratuvarda NMR araçları birkaç ml örnek hacminde çalışırken, EFNMR'da yüzlerce ml örnekle çalışılabilir.

3.4.3. Alan Homojensizliği

Genel durulma prensipleri uygulanan alan mükemmel bir homojenliğe sahip olduğunda geçerlidir. Homojen olmayan alandaki presesyon sinyali sadece durulmadan dolayı değil, alanın homojensizliğinden dolayı da değişmektedir. Homojen olmayan ölçüm alanı, örnek üzerindeki noktalarda farklı değerler alır. Bunun durum mıknatıslanmayı etkilemektedir. Çünkü mıknatıslanma, örnek içinde birbirleriyle ilişkili çok sayıda çekirdek manyetik momentlerin toplamından oluşmaktadır. Bu manyetik momentlerin enine bileşenleri hafifçe farklı oranlarda presesyon yapmakta ve bu yüzden herbirinin yönelimi ortalamaya mıknatıslanmaya göre değişmektedir. Eş fazda olmayan manyetik momentler toplam mıknatıslanmayı azaltırken buna ek olarak enine mıknatıslanmanın azalmasının da bir sebebidir.

Enine mıknatıslanmanın, alanın homojensizliğinden dolayı azalması, örneğe uygulanan manyetik alanın değişiminin (ΔB) en büyük olduğu iki noktadaki mıknatıslanmanın fazılarının farkı π değerine (tam zıt faz) ulaşma zamanı enine mıknatıslanmanın azalma zamanına kıyaslanabilir olduğunda önem kazanır. Örneğin; sistemin spin-spin durulmasından dolayı eş faz olmama zamanı olan T2 zamanından

önce eş faz olamama durumuna geçebilir. Bu durumda toplam mıknatıslanma, $1/e$ kadar düşme zamanı olan T2'ye gelmeden önce azalmış olur. Buna uygun zıt faz olma zamanı T2 ise şu şekilde hesaplanır:

$$\omega = \frac{\pi}{T2} \tag{3.5}$$

Bununla birlikte $\Delta f_L = \omega / 2\pi$ yazılırsa:

$$\Delta f_L = \frac{1}{2T2} \tag{3.6}$$

Bunu eşitlik 3.3'te yerine yazılırsa alanın değişimi şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta f_L = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta B_o \tag{3.7}$$

Örneğin; su molekülündeki protonların T2 zamanı yaklaşık 2 s'dir. Buna karşılık gelen Δf_L = 0.25 Hz ve ΔB_o = 6 nT'dır. Maksimum 5 cm uzunluğundaki örneğin homojensizliği 0.12 μT/m olmakta ve sinyali önemli bir biçimde azaltmaktadır [36]. Spin-spin etkileşmesinden dolayı azalmanın dışında bu etkide göz önüne alınmalıdır. Her ne kadar alanın homojenliği yüksek olsa da laboratuvar ortamında EFNMR deneylerini yapmak için bu çalışmada bir kaç kısıtlama getirildi. Alan homojenliğindeki bozulmalardan dolayı laboratuvar ortamında deneyi gerçekleştirmek için örnek hacmi kısıtlandı ve shimming sistem kullanıldı. Laboratuvar binasındaki alanın homojenliği şehirden uzak yerlerdeki alanın homojenliğinden daha düşüktür. Bu olumsuz etkiden kurtulmak için alanın homojenliği shimming sistemiyle düzeltildi. Shimming sistem ilerleyen bölümlerde anlatılmıştır.

3.5. Deneysel Teknikler

EFNMR ve düşük alanların düşük sinyal gürültü oranlarına sahip olmalarına karşın avantajları ise bu alanların oluşturulabilirliği ve taşınabilirliğidir. Düşük manyetik alan yapısı basit ve düşük maliyetli bobin veya sabit mıknatıs sistemler sayesinde kolayca elde edilebilir. EFNMR probları taşınabilir, ucuz, dayanıklı parçalardan oluşmaktadır. EFNMR'da alınan sinyallar 2 kHz civarında olduğundan metallere nüfuz edebilmektedir. Demir oda ve teneke kutu deneylerinde yapılan ölçümlerde bu gösterilmiştir (bölüm 5).

EFNMR spektroskopide düşük sinyal gürültü oranı oldukça büyük bir problemdir. Fakat Dünya'nın alanının homojenliği benzersizdir. Düşük manyetik alan rejim bölgesinde J-çiftlenim içeren spektrumun yorumlanması benzersiz olduğundan bu alandaki çalışmalar artmaktadır. EFNMR konusunda yapılan çalışmaların bir ilginç tarafı ise sinyaller ses dalgaları frekansında olduğundan serbest indüksiyon azalması (FID) veya yankı sinyalleri duyulabilir [37].

3.5.1. Duyarlılığı Arttırma

Duyarlılığı geliştirmede; ön polarizasyon alanı kullanma, gürültüyü bastırma, daha hassas sinyal dedeksiyon şemaları geliştirme, sinyali yükseltme veya örneği büyültme gibi yöntemler sayılabilir. Bazı durumlarda bu stratejilerden iki veya daha fazlasını kullanılabilir.

3.5.1.1. Ön Polarizasyon

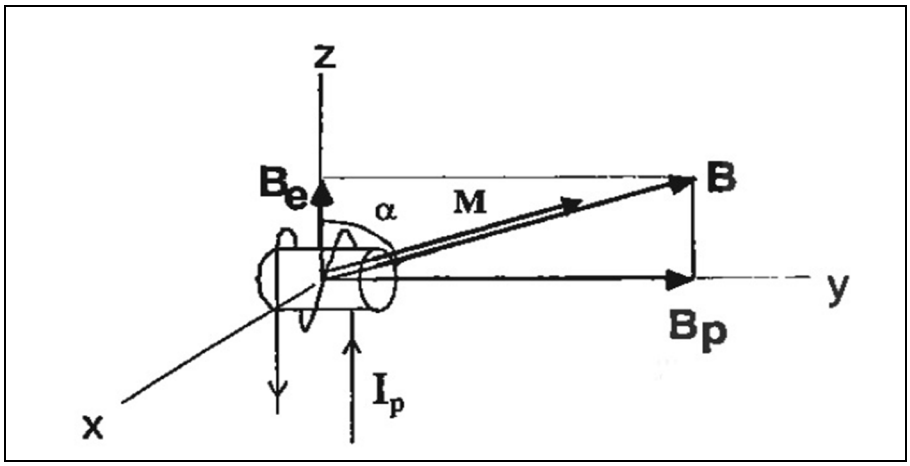
Duyarlılığı arttırmak için en yaygın ve etkili olarak uygulanan yaklaşım sinyal elde etmeden önce örneğin üzerine ölçüm alanından çok daha güçlü ama ölçüm alanı kadar homojen olmasına gerek olmayan bir ön polarizasyon (kutuplama) alanı uygulamaktır.

Öncelikle bir elektromıknatıs ile örnek üzerine Dünya'nın alanıyla kıyaslandığında oldukça büyük ve Dünya'nın alanına dik bir manyetik alan belirli bir süre (τ_p) uygulanır. Bu alanın uygulanma süresi örneğinin mıknatıslanmasının tamamen ön polarizasyon manyetik alanıyla termal dengeye geldiği varsayılan

süredir. Bunu belirlemek için maddenin uzunlamasına mıknatıslanmasının 1/e kadar azalması için geçen süre olan T1 durulma parametresinden faydalanılır. Genel olarak bu süre τ_p=5xT1 seçilir.

Polarizasyon alanı kaldırıldığında Dünya'nın manyetik alanıyla NMR deneyi yapılabilir. Polarizasyon alanının homojenliği görüntülemede örnek kesitindeki mıknatıslanmanın dağılımı önemli olduğunda karşımıza çıkar. Fakat spektroskopi ve durulma ölçümlerinde bu çok az önemlidir. Çoğu durumda polarizasyon bobin basit bir selenoidal bobindir. Polarizasyon bobinin homojenliği düzgün olmayan kısımlarıda kolayca telafi edilebilir.

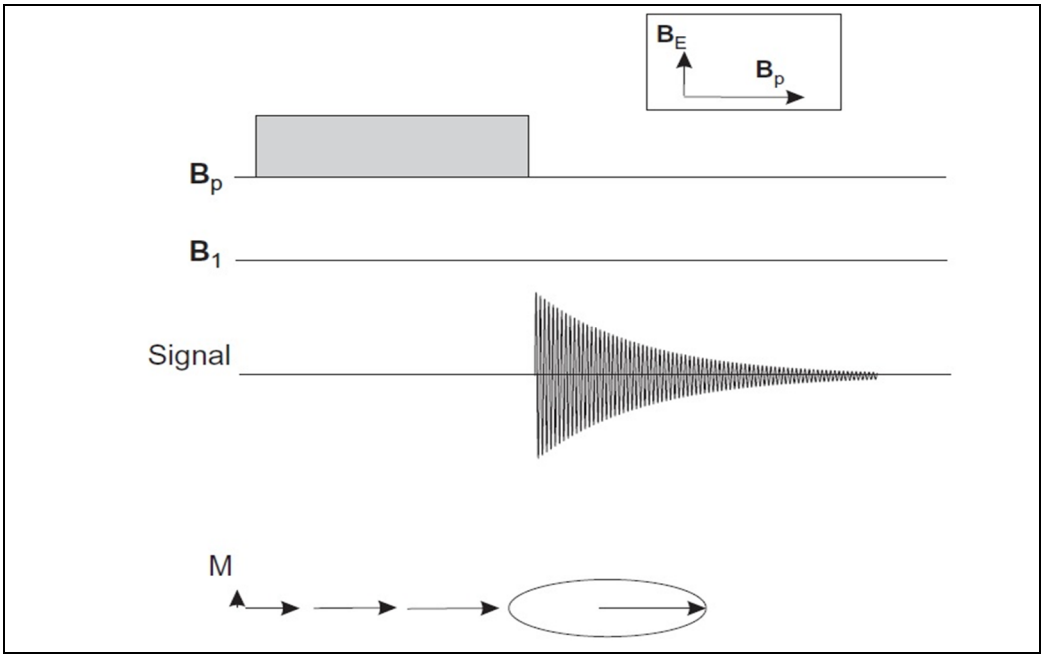
Elektromanyetik ön polarizasyon yöntemi iki farklı şekilde uygulanabilir. Bunlar sırasıyla adyabatik olmayan yöntem ve adyabatik yöntemdir.



Şekil 3.8: Polarizasyon sisteminin blok diyagramı.

Şekil 3.8'de gösterilen polarizasyon yöntemine göre sisteme etki eden iki manyetik alan vardır. Bunlar z-eksenindeki Be ve ona dik eksen olan y-eksenindeki Bp'dir. Mıknatıslanma ise bu iki manyetik alanın bileşeninin (B) yönündedir. Bu sistemde şayet B yönü değişirse, mıknatıslanmanın (M) değişimi kullanılan iki yöntem için temel bir ayrım noktası olur. Mıknatıslanma, B etrafında sonsuz küçük yarıçaplı bir çembersel yörüngede ω frekansıyla presesyon yapmaktadır. Şayet B, α açısı kadar yavaş bir şekilde değişirse mıknatıslanmada B ile birlikte döner. Bu şarta uyan duruma adyabatik faz (dBp/dt << γBo^2) denir. Fakat B çok hızlı değişirse mıknatıslanma B'nin arkasında olduğu yerde kalır. Böylece mıknatıslanma B ile presesyon yapmaya farklı açıda devam eder. Bu şarta uyan duruma da adyabatik olmayan faz (dBp/dt >> γBo^2) denir [38], [39].

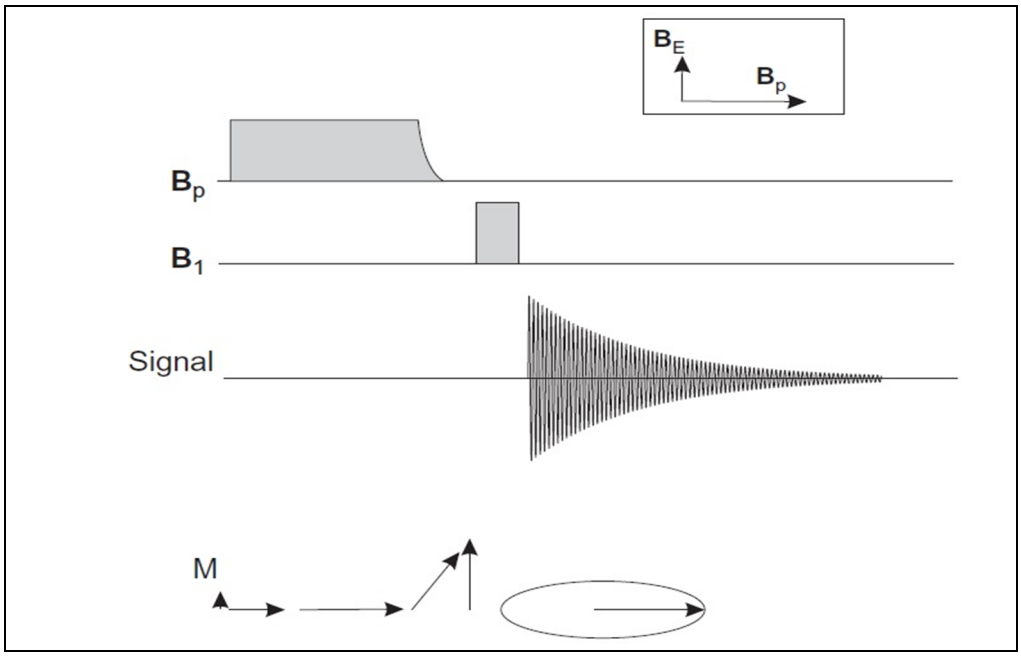
Ip akımı, Dünya'nın manyetik alanından yüzlerce kez fazla Bp manyetik alanını oluşturacak şekilde polarizasyon bobinine sürülür. Mıknatıslanmada bu iki alan yönüne doğru artar ve Dünya'nın alanıyla α açısı yapar. Polarizasyon alanı Dünya'nın alanından çok büyük olduğundan $\alpha \cong 90°$'ye eşittir. Polarizasyon alanı kapatıldığında B'nin büyüklüğü azalır ve sonuç olarak Be değerini alır. Şayet polarizasyon alanı hızla (~1-2 ms) kapatılırsa (adyabatik olmayan faz) mıknatıslanma arkada kalır ve geriye sadece kalan Be etrafında presesyona başlar. Bu presesyon Larmor frekansında ($\omega = -\gamma B_e$) salınım yapar ve mıknatıslanmayla Be arasındaki açı yaklaşık 90° olarak kalır [37].



Şekil 3.9: Adiyabatik olmayan süreç sonucunda sinyalin elde edilmesi.

Mıknatıslanmanın presesyon hareketi değişen bir manyetik alan üretir. Bu alan bobinde bir NMR sinyali indükler ve böylece sinyal algılanır. Sinyalin genliği, mıknatıslanmanın Dünya'nın manyetik alanıyla yaptığı α açısına bağlıdır. Maksimum genlikte sinyal için polarizasyon alanı çok hızlı kapatılmalıdır. Bu çok hızlı kapatılmayla beraber α açısı yaklaşık 90°'de kalır ve maksimum sinyal elde edilir. Şekil 3.9'de görüldüğü gibi polarizasyon alanı çok hızlı kapatıldıktan sonra Dünya'nın alanında presesyon yapan mıknatıslanmanın sinyali hemen elde edilebilir. Bu yöntem Dünya'nın alanında ilk deney sonuçlarının alındığı Packard ve Varian yöntemidir [14].

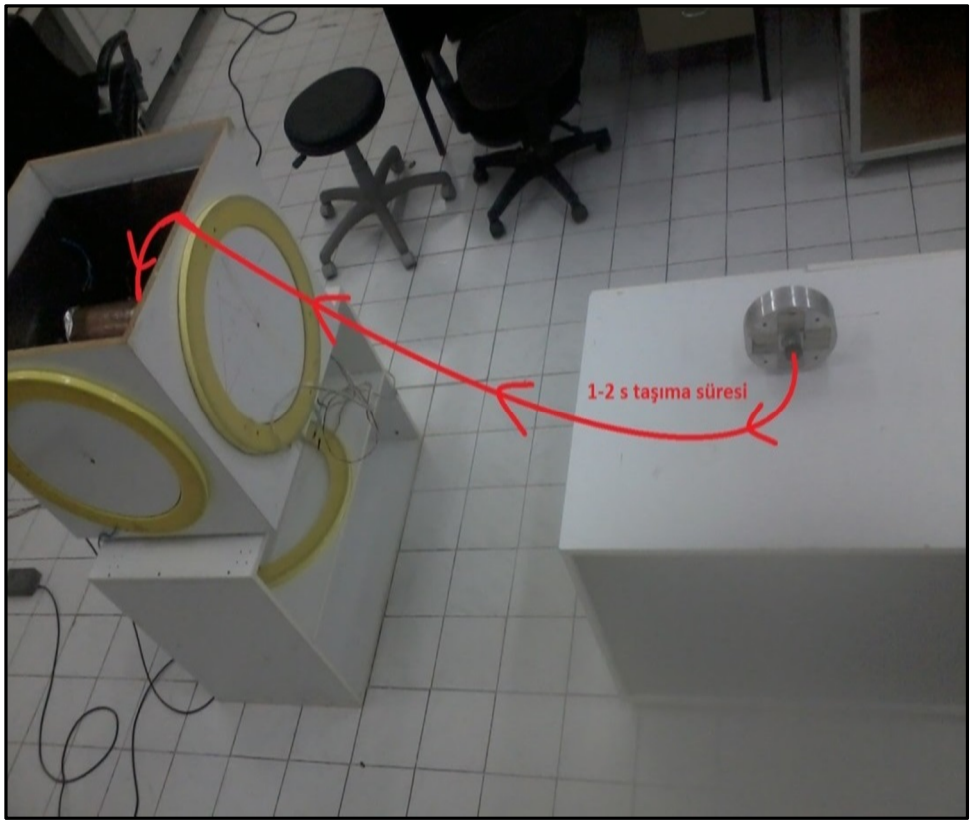
İkinci yöntemde şekil 3.10'da gösterildiği gibi polarizasyon alanı Bp birinci yönteme göre daha yavaş (~25-40 ms) bir şekilde kaldırılır. Mıknatıslanma, B yavaşça değiştiğinde bu değişimi takip eder. En sonunda B'nin değeri Dünya'nın alanının değerine ulaşınca mıknatıslanma da Dünya'nın manyetik alanı yönüne hizalanır. Fakat bu süre T1 süresinden daha kısa olmalıdır. Çünkü bu geçiş süreci sırasında mıknatıslanma ısıl etkilerden dolayı azalmakta ve sinyal elde edilmesi güçleşmektedir. Bu geçişe yukarıda belirtildiği gibi adyabatik faz ($dBp/dt << \gamma Bo^2$) denir. Daha sonra z-ekseninde hizalanan mıknatıslanma 90° RF sinyali uygulanarak sinyalin elde edildiği düzleme getirilerek (xy) dedekte edilir [22].



Şekil 3.10: Adiyabatik süreç sonucunda sinyalin elde edilmesi.

Duyarlılığı geliştirmede elektromıknatıs yönteminin belirli sınırlamaları bulunmaktadır. Polarizasyon alanı arttıkça sinyal gürültü oranı artmaktadır ancak bu alanın oluşturduğu gücü dağıtmak zorlaşmaktadır. Polarizasyon alanı genellikle 10 mT civarındadır. Toplamda polarizasyon alanının uygulanma süresi çok önemlidir. Çünkü sinyal tarama zamanını ve sayısını etkilemektedir. Sinyal gürültü oranı tarama sayısıyla artmaktadır. Polarizasyon alanının uygulanma süresi ve tarama sayısındaki artış sistemin polarizasyonla sicaklığının artmasına neden olur. Sıcaklığın artışı sinyal gürültü oranını azaltmakta ve bu yüzden deneyin tekrarlanma zamanının uzamasına sebep olmaktadır.

Duyarlılığı arttırmada diğer bir yöntemi ise ön polarizasyonu sürekli mıknatıslanmaya sahip mıknatıslarla yapmaktır. Bu yöntemin avantajı bu tip mıknatısların manyetik alanı oldukça güçlü ve elekromıknatıslardaki gibi polarizasyon kapatıldığında gücün dağıtılması ve ısınma problemi yoktur. Bu yöntemle mükemmel sinyal gürültü oranına (~80) 1-30 ml aralığında ulaşılabilir. Bu mıknatıslar dedeksiyon probundan belli mesafede tutulmalı ve iyi bir şekilde ekranlanmalıdır. Çünkü bu mıknatıslar laboratuvardaki Dünya'nın manyetik alanın değerini ve homojenliğini bozmaktadır. Bu tür mıknatıs tasarımında en ideal olanı Halbach mıknatıslardır [40]. İyi dizayn edilmiş Halbach mıknatıs düzenlemesiyle, probtan birkaç metre uzaklıkta mıknatısın konumlandırılması yeterli olmaktadır. Aşağıdaki şekil 3.11'de EFNMR prob ve Halbach mıknatısın konumları gösterilmektedir.



Şekil 3.11 : EFNMR probu ve Halbach mıknatısın konumlarını gösteren bir fotoğraf.

Örneğin yaklaşık 5xT1 süresi kadar Halbach mıknatısın içinde bıraktıktan sonra ya otomatik programla yada elle taşıyarak prob içerisine bırakılır. Bu mekaniksel çıkarmayla adyabatik geçiş şartı da sağlanmış olur. Daha sonra

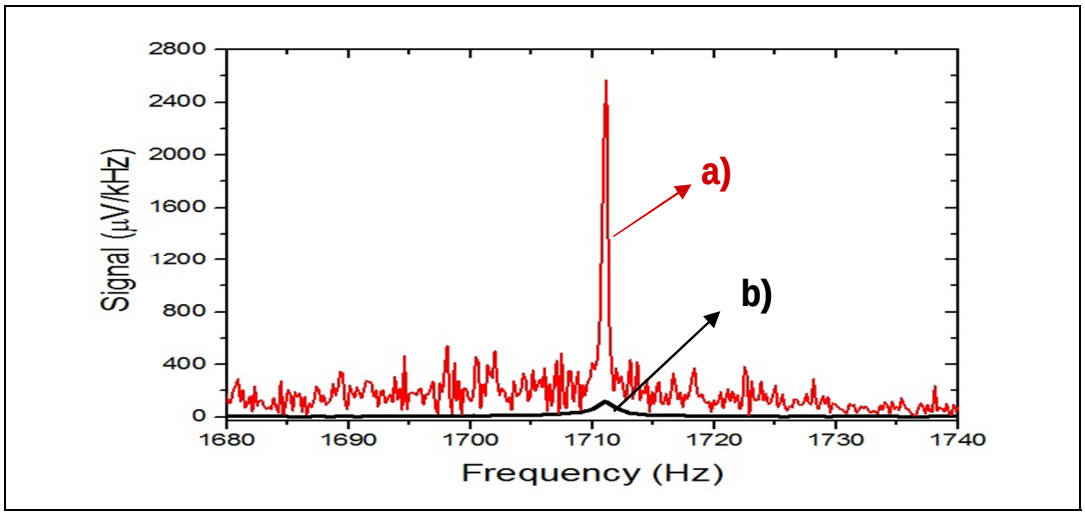
Dünya'nın manyetik alanına uygun Larmor frekansında 90° RF puls EFNMR proba uygulanarak FID sinyali elde edilmiş olur. Burada EFNMR prob hem uyarı hemde dedeksiyon bobini olarak kullanılmıştır.

Bu yöntemin dezavantajı ise örnek hacminin istenilen ölçüde seçilememesidir. Sahip olunan Halbach mıknatıs en fazla 30 ml'lik örneklerin polarizasyonu için kullanılabilir. Ek olarak sistemin ekranlama kapağı açık olduğundan gürültü 20 kat artmaktadır. Bu yöntemde tek tarama yapılabilmektedir. Örneği taşıma süresi yaklaşık 1 saniye olmakla beraber Halbach mıknatıs probtan 1-2 metre uzağa yerleştirilmelidir.

Sinyalin polarizasyon alanıyla geliştirilmesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. Formülde GF: Geliştirme faktörü, Bp: Polarizasyon manyetik alanı, Be: Dünya'nın manyetik alanı, t_d: Polarizasyon puls kesilmesiyle 90° RF puls arasındaki bekleme zamanı, T1: Spin-örgü durulma zamanıdır [9].

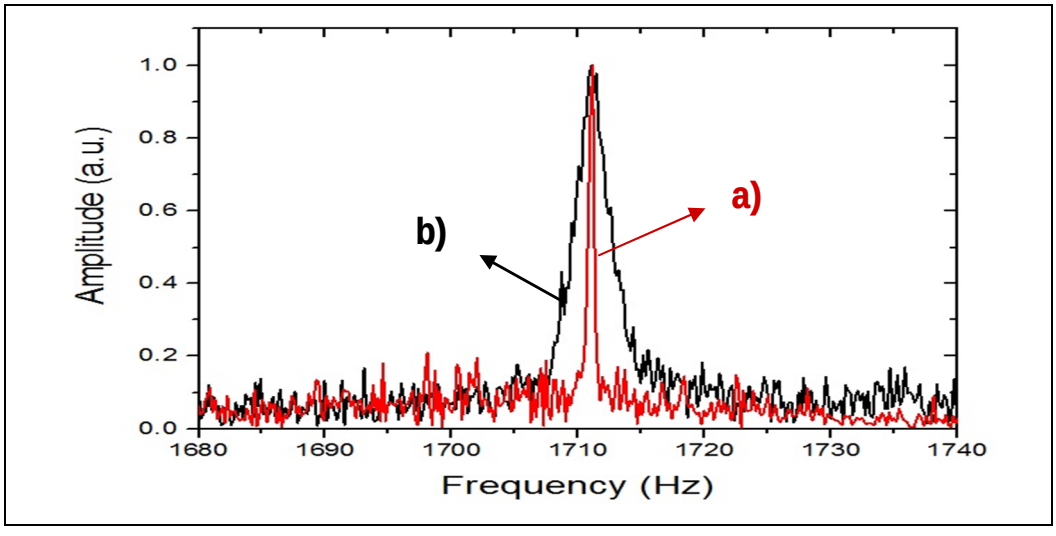
$$GF = \frac{B_p}{B_e} e^{\frac{-t_d}{T1}} \tag{3.8}$$

Polarize bobin ile yapılan ön polarizasyonda Bp: 16 mT, Be: 40.2 μT, t_d: 40 ms ve yaklaşık olarak T1: 2.4 s alınırsa buna uygun geliştirme faktörü 391 bulunmuştur. Halbach mıknatıs kullanılarak yapılan ön polarizasyonda ise Bp: 0.5 T, Be: 40.2 μT, ortalama taşıma süresi t_d: 1 s ve yaklaşık olarak T1: 2.4 s alınırsa buna uygun geliştirme faktörü 8199 bulunmuştur. Geliştirme faktörlerinin oranlarıysa 21'dir. Deneysel olarak bulunan sonuç ise yaklaşık 20'dir. Şekil 3.12'de polarize bobin ve Halbach mıknatıs ile yapılan ölçümler kıyaslanmıştır. Polarize bobin kullanılarak deneyde 24 tarama yapılırken Halbach mıknatıs ile tek tarama yapılmıştır.



Şekil 3.12: a) Halbach mıknatıs polarizasyonuyla ile elde edilen sinyal,
b) Polarize bobin kutuplaştırmasıyla elde edilen sinyal.

Sinyal gürültü oranlarını karşılaştırmak için iki durumda veriler (0,1) aralığında normalize edildi. Şekil 3.13'ten görüleceği üzere sinyal gürültü oranları birbirlerine çok yakındır. Böyle olmasının nedeni bu hesabın eşit şartlar altındayken geçerli olmasındandır, oysaki deney polarize bobinle yapıldığı sırada ekranlama (Al) kapağı kapalıyken, Halbach mıknatıs ile yapılan deneylerde ise ekranlama kapağı açık kalmak zorundadır. Bu farktan dolayı ölçümlerde sinyal gürültü oranı (SNR) yaklaşık olarak birbirlerine eşit çıkmaktadır.



Şekil 3.13: a) Halbach mıknatıs polarizasyonuyla elde edilen, b) Polarize bobin kutuplaştırmasıyla elde edilen sinyallerin SNR oranları.

Kutunun açık olması halinde gürültü seviyesi 1 tarama için ortalama 0.9 μV iken ekranlama kapağı kapatıldığında bu seviye ortalama 0.044 μV'ta düşmüştür. İki durum arasındaki gürültü oranları kıyasladığında fark 20.45 bulunmuştur.

Eğer deneyler eşit şartlarda yapılmış olsaydı sinyal gürültü oranı (SNR) yaklaşık 20.45 kat artacaktı. Bu da teorik hesaba oldukça yakın bir değerdir. Polarize bobin ile ekranlama kapağı açıkken yapılan deneylerde gürültüden dolayı sinyal gözlenmezken, Halbach mıknatıs kullandığımızda sinyal net bir şekilde gözlenmektedir. Böylece ekranlama kapağı açık olduğunda 20 kat artan gürültü seviyesine rağmen sinyalin şiddeti 20 kat arttığından iki deney düzeneği için yaklaşık aynı SNR elde edildi.

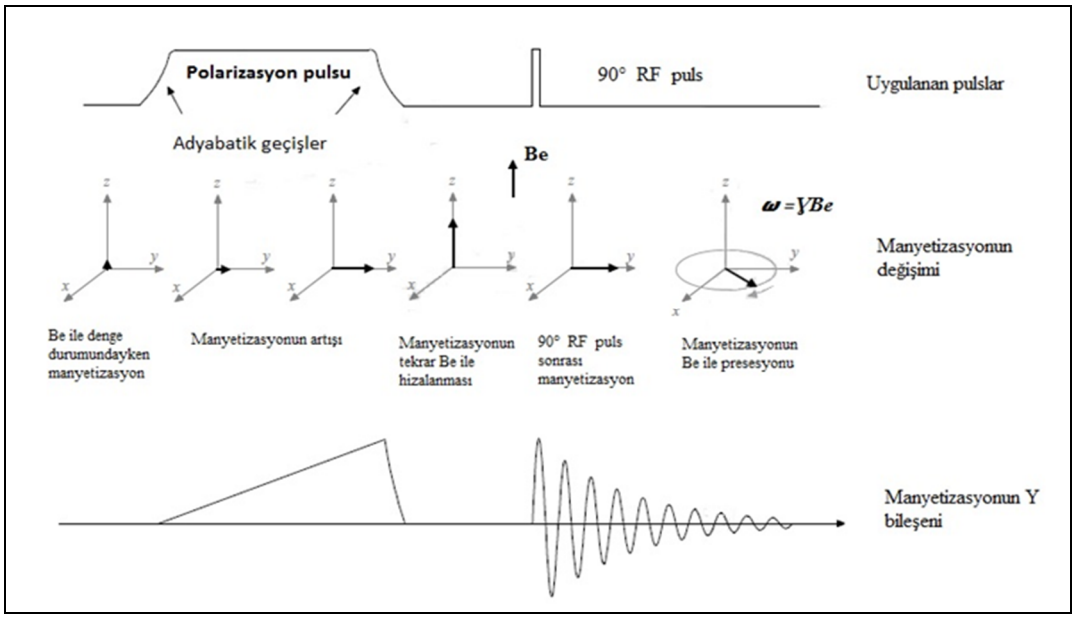
Son olarak demir çerçeveye sahip büyük bir elektromıknatıs ile Halbach mıknatısla yapılan deney tekrarlandı. Bu elektromıknatısın manyetik alanı daha şiddetli olmasına rağmen SNR oranı Halbach mıknatıs ile yapılan ölçümden daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebi elektromıknatısın ferromanyetik çerçevesinin Dünya'nın manyetik alanının homojenliğini bozması ve bu da artan kutuplaşmaya rağmen EFNMR sinyalinin genişlemesine neden olarak SNR'nı azaltmıştır.

3.6. Ölçüm Yöntemleri

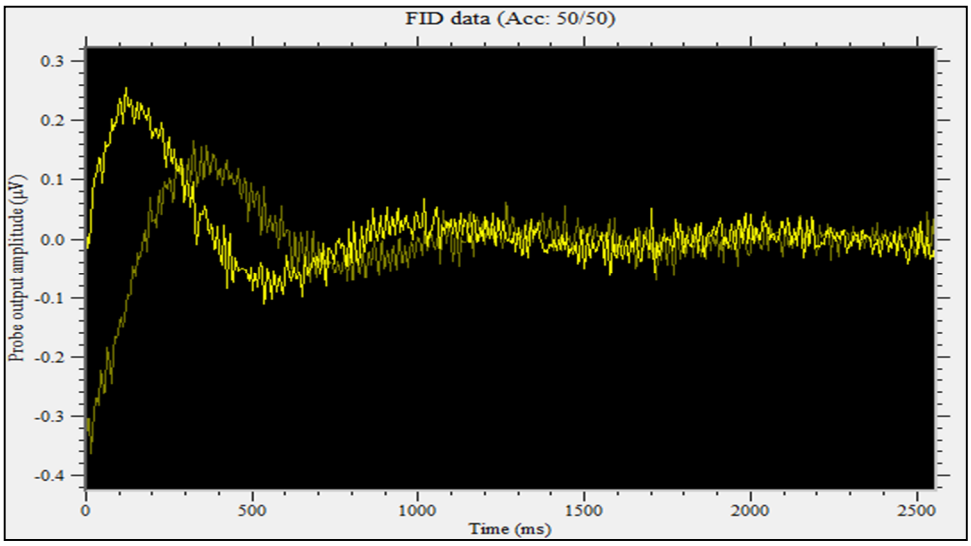
Örnek üzerine manyetik alan uygulandığında örneğin mıknatıslanması Curie yasası ile verilen denge değerine anında gelmez. Bu termal denge durumuna bölüm ikide gösterildiği gibi üstel bir fonksiyon olarak ulaşır. Manyetik alan büyüklüğü veya yönü değiştirildiğinde yine denge durumuna üstel olarak ulaşır. Diğer yandan RF puls uyarıdan sonra presesyona giren mıknatıslanmanın enine bileşeninin sönmeside üstel şekilde olacaktır. Her iki fiziksel süreçte ortaya çıkan üstel artma veya azalma hızının büyüklüğü her madde için ayırt edici bir özellik olarak kullanımı mümkündür. Bu ayırt edici özellik olarak spin-örgü durulma parametresi (T1) ve spin-spin durulma parametresi (T2), EFNMR deneylerinin sonucu olarak bulunur. Deneylerde örneği kutuplaştırmak için adyabatik geçiş yöntemi kullanılmıştır. Aşağıda sırasıyla serbest indüksiyon azalması (FID), spin yankı, spin-örgü durulma parametresi (T1) ve spin-spin durulma parametresi (T2)'nin ölçüm yöntemleri anlatılmıştır.

3.6.1. Serbest İndüksiyon Bozunma (FID) Sinyali

İlk olarak örnek üzerine bir polarizasyon pulsu uygulanır. Polarizasyon pulsunun süresi, örneğin uygulanan polarizasyon alanıyla maksimum mıknatıslanma değerine ulaşması için geçen süre kadardır (yaklaşık 5xT1). Puls bitmesiyle adiyabatik geçiş süreci tamamlandıktan sonra 90° RF puls uygulanarak mıknatıslanma xy düzlemine getirilir ve NMR sinyali elde edilir [41].



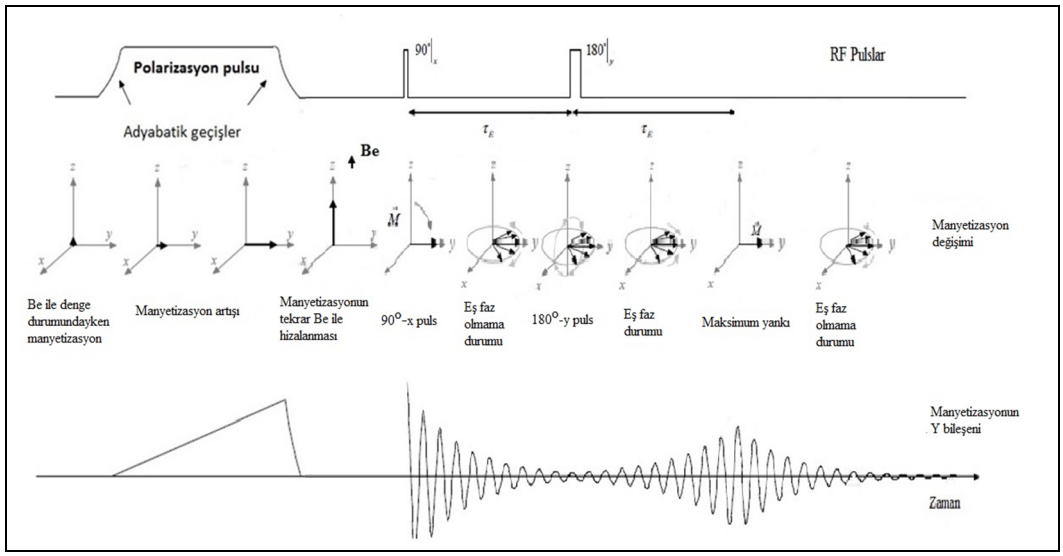
Şekil 3.14: Serbest indüksiyon bozunma (FID) sinyalinin elde edilme süreci.



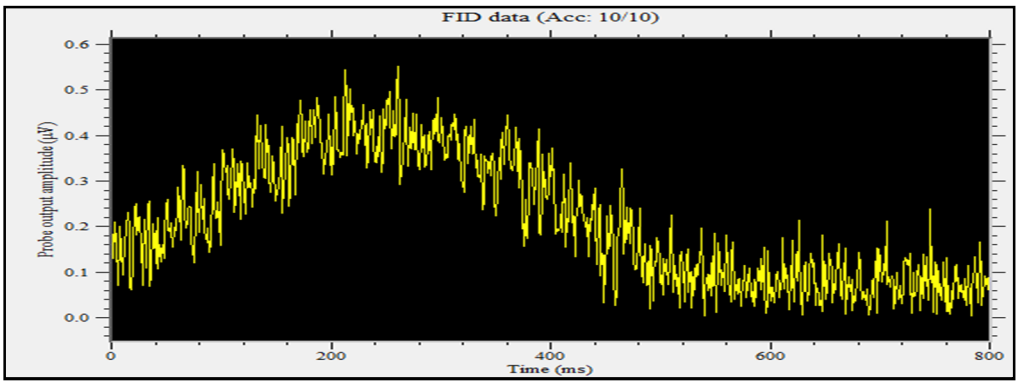
Şekil 3.15: Deneyde 50 ml sudan 4 tarama ile elde edilen FID sinyali.

3.6.2. Spin Yankı Sinyali

FID sinyalinin elde edilmesindeki süreçten farklı olarak 90° RF pulstan sonra belirli bir süre bekledikten sonra 180 ° RF pulsu uygulanır. Şekil 3.16'da görüldüğü üzere spin yankı sinyali elde edilir [41].



Şekil 3.16: Spin-yankı (SY) sinyalinin elde edilme süreci.



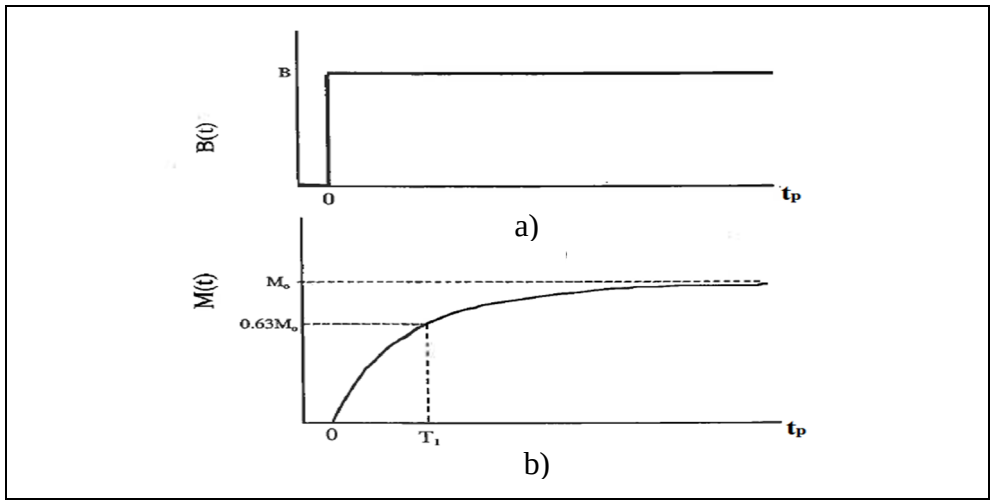
Şekil 3.17: Deneyde 30 ml sudan 8 tarama ile elde edilen spin-yankı sinyali.

3.6.3. T1 ve T2 Durulma Parametrelerinin Ölçümü

Spin-örgü durulma parametresi (T1), uygulanan polarizasyon alanı ve Dünya'nın manyetik alanı yardımıyla iki şekilde ölçülmüştür. Spin-spin durulma parametresi (T2), polarizasyon pulsundan sonra sisteme uygulanacak RF puls dizileri sonucunda yine iki şekilde ölçülmüştür.

3.6.3.1. T1-Bp Yöntemiyle Ölçüm

Polarizasyon alanı örnek üzerine uygulandığında mıknatıslanma ısıl dengeye üstel artarak ulaşır. Bu üstel zaman sabiti bize T1 vermektedir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere polarizasyon zamanının artışıyla mıknatıslanma artar. Mıknatıslanmanın artışı FID sinyalinin genliğini arttırır. Polarizasyon zamana göre sinyal genliği denklem 3.9'a göre fit edilerek T1 bulunur.



Şekil 3.18 : a) Polarizasyon alanın kapatılmasıyla oluşan sabit manyetik alan, b) Mıknatıslanmanın termal denge durumuna (M_0) zaman sabiti T1 ile üstel olarak artması.

Bu değişim aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$M_{(t)} = M_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau_p}{T1}} \right) \tag{3.9}$$

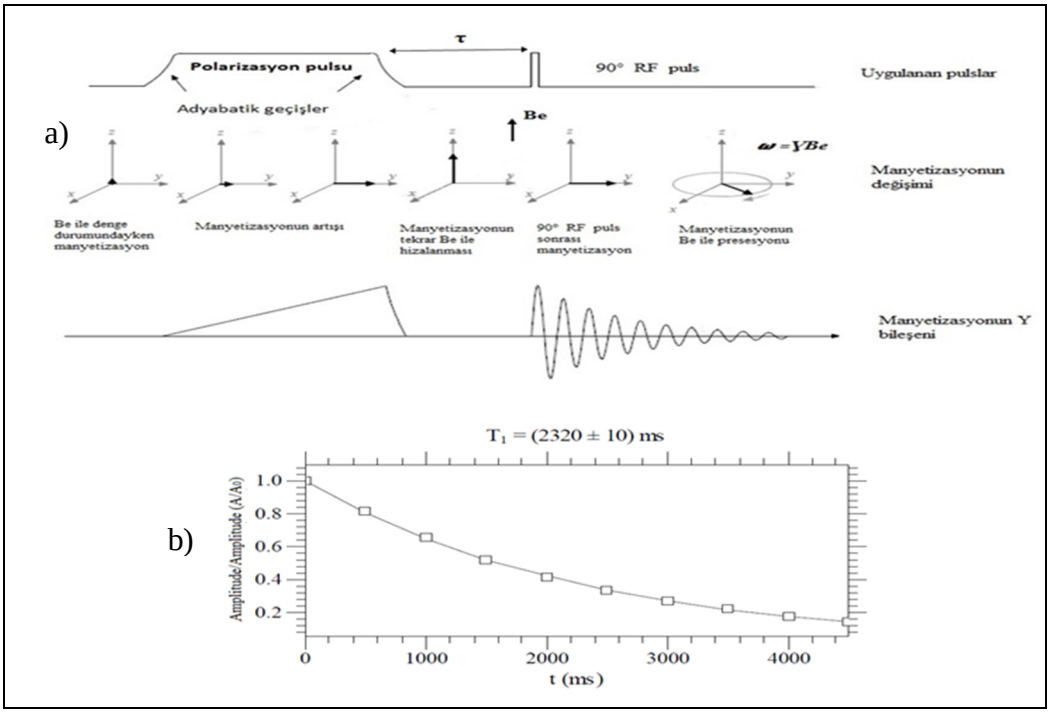
Polarizasyon zamanı (τ_p), örneğin spin-örgü durulma zamanı T1'e eşit olunca mıknatıslanmanın değeri $M_o\left(1-e^{-1}\right)$ olur. Polarizasyon zamanı 5xT1 olunca ise mıknatıslanma M(5xT1) = 0.99 M_o olur. Maksimum sinyal için polarizasyon zamanı τ_p ~ 5xT1 seçilir [41].

3.6.3.2. T1-Be Yöntemiyle Ölçüm

Bu ölçüm yöntemi polarizasyon pulsu (uzunluğu sabit) ile 90° RF puls ile arasındaki sürenin değiştirilerek sinyal genliğinin değişmesi prensibine dayanır. Bu süre (τ) arttırılırsa polarizasyon alanıyla arttırılmış olan mıknatıslanma, Dünya'nın manyetik alanıyla kaldığında tekrar dengeye ulaşmak için azalacaktır. Çünkü Dünya'nın manyetik alanı polarizasyon alanından çok daha küçüktür. Bu dengeye gelme için mıknatıslamanın değişimi eşitlik 3.10 ile ifade edilir:

$$M_{(t)} = M_0 e^{\frac{-\tau}{T1}} \tag{3.10}$$

Mıknatıslanma, τ = T1 olduğunda yaklaşık olarak $0.36M_0$ değerine ulaşır. Mıknatıslanmanın değişimi, sinyal genliğinin değişimini gösterdiğinden τ zamanına göre FID sinyalinin genliği grafiği çizilir. Eşitlik 3.10 yardımıyla fit edilerek T1 parametresi bulunur [41].

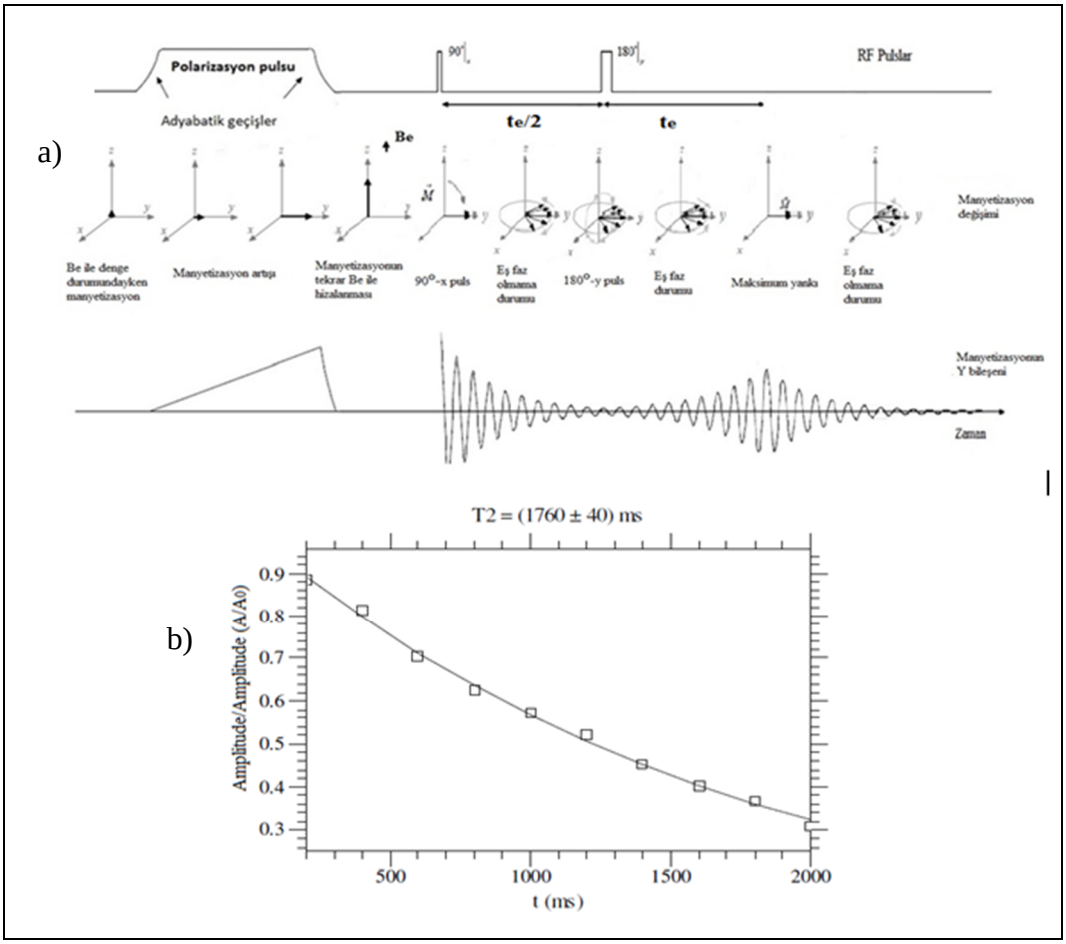


Şekil 3.19 : a) T1-Be ölçümlerinde sisteme uygulanan puls dizisinin şematik gösterimi, b) FID sinyal genliğinin τ'ya göre değişimi.

3.6.3.3. Spin Yankı Yöntemiyle T2 Ölçümü

Önceki bölümlerde bir tane spin yankı sinyalinin nasıl elde edileceği gösterildi. Bu yaklaşımla enlemesine mıknatıslanmanın üstel azalma sabiti olan T2 parametresi bulunabilir. Aşağıda görüldüğü puls dizisinde her taramada t_e: yankı zamanı arttırılırsa oluşan yankı sinyalinin genliği de azalacaktır. Böylece enlemesine mıknatıslanmanın azalmasıyla T2 parametresi bulunabilir. Her t_e zamanına karşılık gelen sinyal genliğine göre grafik çizilerek eşitlik 3.11'e göre fit edilir ve T2 durulma parametresi bulunur [41].

$$M_{(t)} = M_0 \, e^{\frac{-t_e}{T2}} \tag{3.11}$$

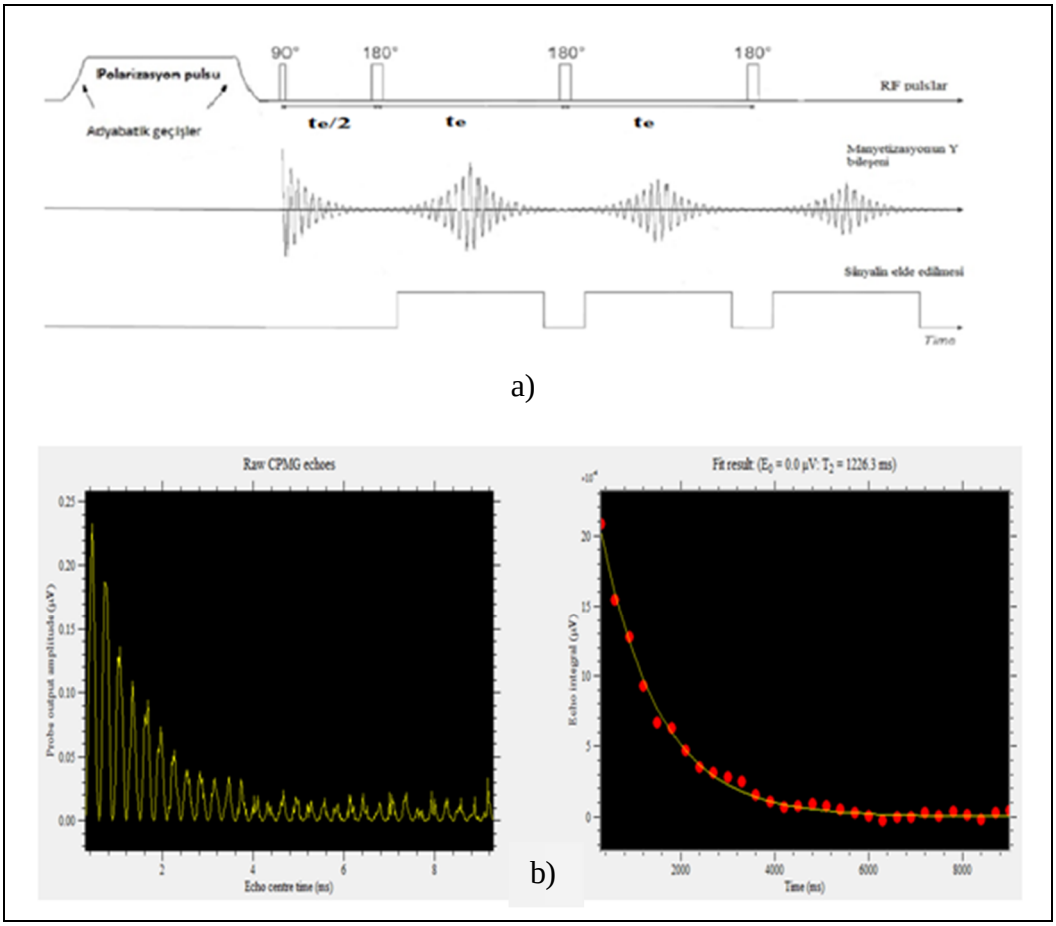


Şekil 3.20: a) Spin-yankı ölçümlerinde sisteme uygulanan puls dizisini şematik gösterimi, b) Spin-yankı sinyali genliğinin t_e 'ya göre değişimi.

3.6.3.4. Carr-Purcell-Meiboom-Gill Yöntemiyle T2 Ölçümü

Sistem üzerine 90° RF pulsu yolladıktan sonra belirli sayıda 180° RF puls dizisi gönderilir. Daha sonra bu sırada oluşan yankı sinyalleri toplanır. Bu yankı sinyallerinin genliği aşağıda görüldüğü gibi azalmaktadır. Bu genlik değişiminin toplam deney süresine (t) göre grafiği çizilir ve eşitlik 3.12 ile fit edilerek T2 durulma parametresi bulunur. Bu yöntemin avantajı tek bir tarama ile sonucun bulunmasıdır [41].

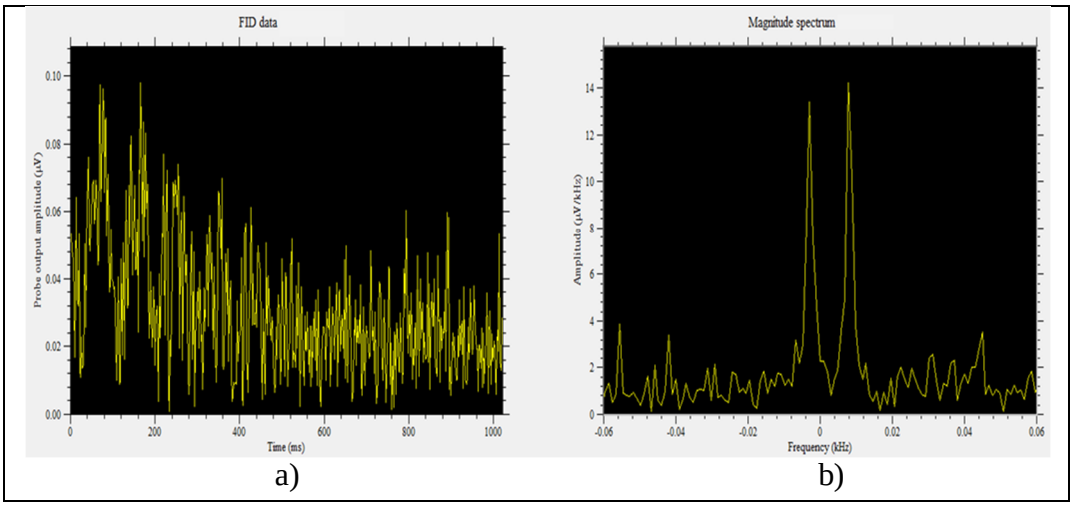
$$M_{(t)} = M_0 e^{\frac{-t}{T2}} \tag{3.12}$$



Şekil 3.21: a) CPMG ölçümlerinde sisteme uygulanan puls dizisinin şematik gösterimi, b) Tek taramada oluşan spin-yankı sinyalleri ve T2 parametresinin bulunması.

3.6.3.5. J-Çiftlenim Ölçüm Yöntemi

Deneylerde serbest indüksiyon azalma (FID) sinyali ölçülür. Zaman domaininde sinyal kaydedildikten sonra, Fourier dönüşüm aracılığıyla sinyalin frekans spektrumu elde edilir. Frekans boyutunda gözlemlenen pikler arasındaki mesafelerden faydalanılarak J-çiftlenim sabiti hesaplanır.



Şekil 3.22: a) TMP (trimetilfosfat-25 ml-24 tarama) FID sinyali, b) Sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.

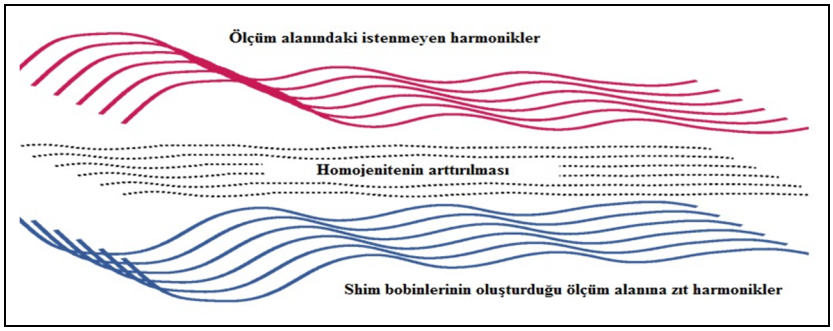
3.7. Shimming Sistem

Bu kesimde sadece shimming'in temelleri ve EFNMR deneylerinde uygulama prensipleri anlatılacaktır. Deneysel düzenek ile ilgili ayrıntılar ise bölüm 4'te verilmiştir.

3.7.1. Shimming Matematiksel Analiz ve Sinyal Etkileşmesi

Shimming kavramı statik bir manyetik alandaki düzensizlikleri telafi etmeyi temsil eder. EFNMR açısından shimming çok önemli bir faktördür. Sinyalleri ayırt etmede ve çözünürlüğü arttırmada ölçüm alanın homojenliğinin yüksek olması önemli bir faktördür. Çeşitli nedenlerden dolayı Dünya'nın manyetik alanında harmonik dalgalanmalar meydana gelmektedir. Shimming işleminde bu

dalgalanmaları telafi edecek ters dalgalanmalar oluşturarak toplam manyetik alanın daha homojen hale gelmesi sağlanır (şekil 3.23) .



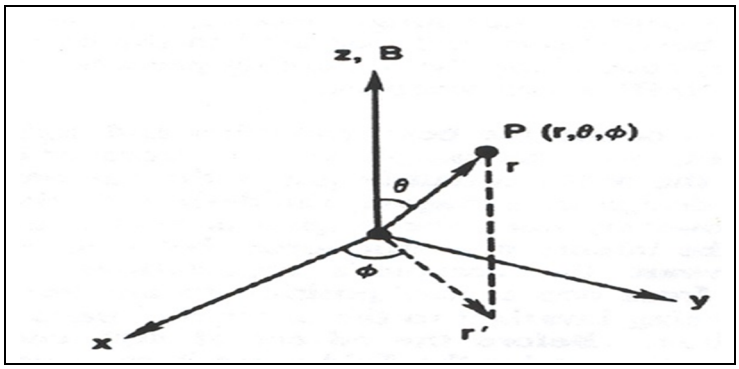
Şekil 3.23: Shimming işleminin prensibi.

Yükün ve akımın olmadığı bir hacimde manyetik alan Laplace eşitliğine uymaktadır.

$$\nabla^2 B = 0 \tag{3.13}$$

Laplace eşitliğinin çözümleri küresel harmonik fonksiyonlardır. Manyetik alan böylece küresel harmoniklerin lineer kombinasyonları olarak tanımlanabilir [42].

$$B = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{n} C_{nm} \left(\frac{r}{a} \right)^n P_{nm}(\cos\theta) \cos\left[m(\varnothing - \varphi_{nm}) \right] \tag{3.14}$$



Şekil 3.24: Küresel koordinat sistemi.

Bu formülde m'nin sıfır olmadığı harmoniklere tesseral harmonikler denir. Alan bu harmoniklerin frekansıyla titreşir. $P_{nm}(\cos\theta)$ fonksiyonlara Associated

Legendre polinomları denir. Genelde bu fonksiyonlar küreselden kartezyen sistemine dönüştürülüp isimlendirilirler.

Tablo 3.1: Associated Legendre polinomlarının kartezyen sisteminde gösterimi.

Order n	Degree m	Function	Common Name
1	0	z	z
2	0	$2z^2 - (x^2 + y^2)$	z^2
3	0	$z[2z^2 - 3(x^2 + y^2)]$	z^3
4	0	$8z^2[z^2 - 3(x^2 + y^2)] + 3(x^2 + y^2)^2$	z^4
5	0	$48z^3[z^2 - 5(x^2 + y^2)] + 90z(x^2 + y^2)^2$	z^5
1	1	x	x
1	1′	y	y
2	1	zx	zx
2	1′	zy	zy
3	1	$x[4z^2 - (x^2 + y^2)]$	z^2x
3	1′	$y[4z^2 - (x^2 + y^2)]$	z^2y
2	2	$x^2 - y^2$	$x^2 - y^2$
2	2′	xy	xy
3	2	$z(x^2 - y^2)$	$z(x^2 - y^2)$
3	2′	xyz	zxy
3	3	$x(x^2 - 3y^2)$	x^3
3	3′	$y(3x^2 - y^2)$	y^3

$P_{nm}(\cos\theta)$'nin m = 0 için olan fonksiyonlara $P_{no}(\cos\theta)$ Legendre polinomlarıdır. Bu tip fonksiyonlara bölgesel harmonikler denir.

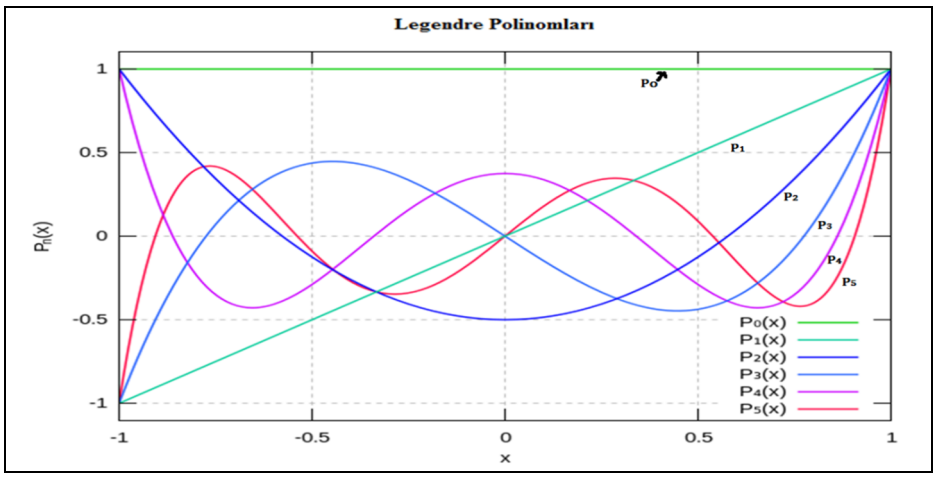
$$B = \sum_{n=0}^{\infty} C_{no} \left(\frac{r}{a}\right)^n P_n(\cos\theta) \tag{3.15}$$

Burada x = $\cos\theta$ olmak üzere bazı n sayısına göre bu polinomlar ve bu polinomlara karşılık gelen denklemler aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.2: İlk altı Legendre polinomu.

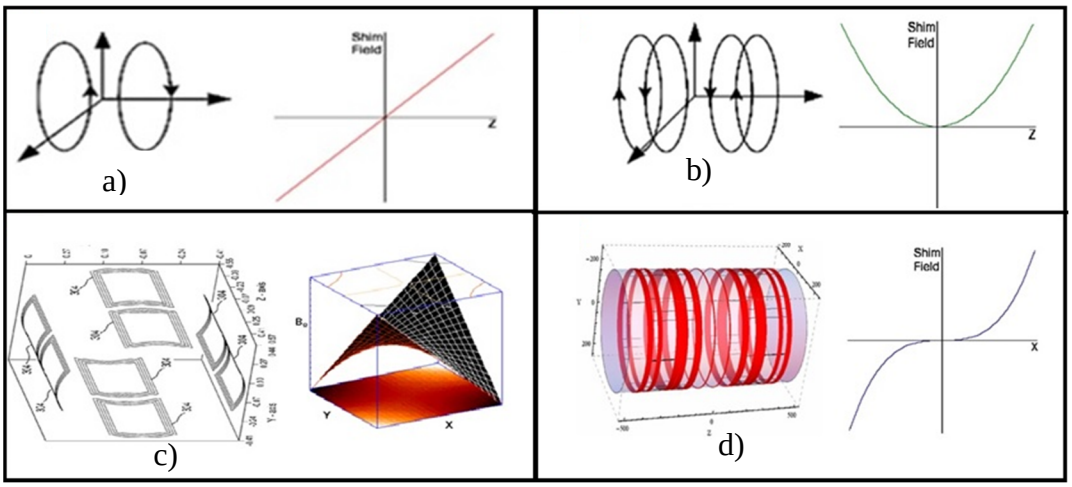
P_0	1
P_1	x
P_2	$1/2(3x^2-1)$
P_3	$1/2(5x^3-3x)$
P_4	$1/8(35x^4-30x^2+3)$
P_5	$1/8(63x^5-70x^3+15x)$

Dünya'nın manyetik alanında bölgesel ($P_{no}(\cos\theta)$ Legendre polinomları) shimming yapmak yeterlidir. Dünya'nın manyetik alanın en şiddetli düzensizliği lineer değişim olarak ortaya çıkar. Bu da birinci derece harmoniklerin diğer yüksek derecedeki harmoniklere göre çok daha baskın olduğu anlamına gelir. Bundan dolayı durulma parametreleri (T1, T2), J-çiftlenim ölçümü için üç eksende birinci dereceden (x, y, z) shimming yaparak iyi sonuçlar elde edilmiştir.



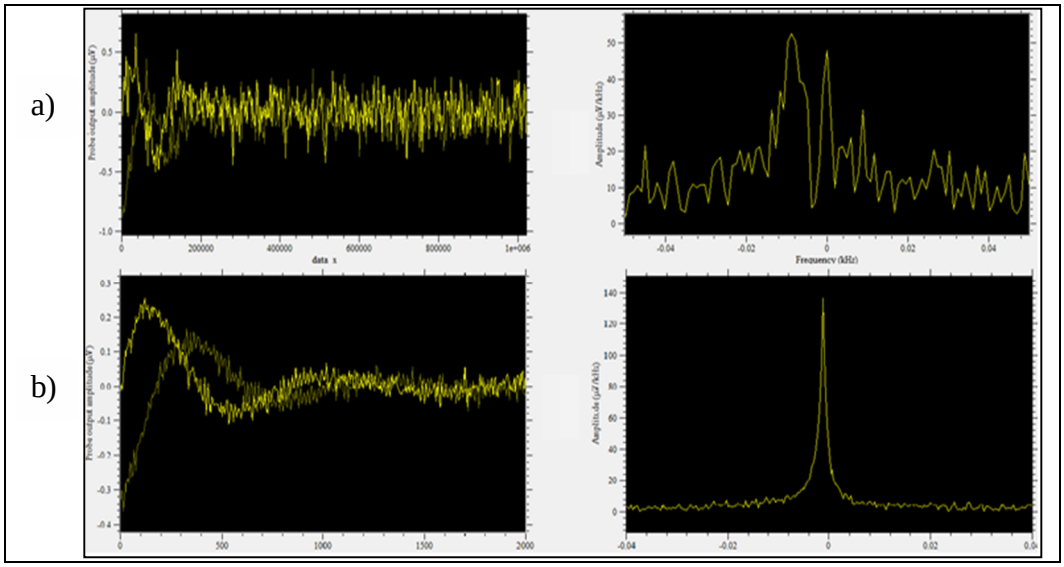
Şekil 3.25 : İlk altı Legendre polinomunun grafikleri.

Aşağıdaki şekillerde shimming alanları ve o alanları oluşturabilecek bobin tipleri gösterilmektedir. Deneyde şekil 3.26'da a) kısımında gösterilen bobin tipi x-y-z eksenlerindeki homojensizliği düzeltmek için her eksen için ayrı ayrı hazırlanıp kullanılmıştır [42].



Şekil 3.26: a) Z shimming, b) Z^2 shimming, c) XY shimming, d) Y^3 shimming.

Shimming iyi yapılmamış sistemden elde edilen sinyallerin frekans bölgesinde gösteriminde sorunlar ortaya çıkmaktadır. En büyük problem sinyal süresinin alana homojensizlikten dolayı kısalmasıdır. Sinyal süresinin kısalması pikin yarı frekans genişliğini ve bunun sonucundada çözünürlüğü düşürmektedir. Şekil 3.27'de bunun bir örneği görülmektedir. Shimming yapılmadan veya bazı günlerdeki Dünya'nın manyetik alanındaki aşırı homojensizlik sinyalde aşırı bozulmalara yol açmaktadır. Aşağıdaki örnekte su sinyalinde tek bir pik gözlenmesi beklenirken ikiye yarıldığı gözlenmiş daha sonra shimming yapılarak sinyal süresi arttırılmıştır.

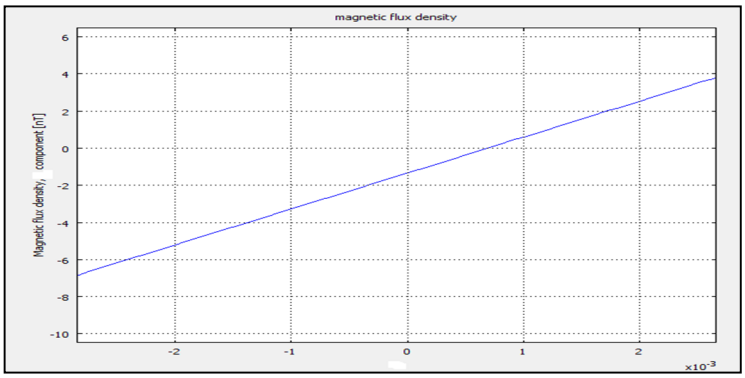


Şekil 3.27: a) Homojen olmayan Dünya'nın manyetik alanı için elde edilen suyun FID sinyali ve sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu, b) Homojenliğin bir miktar düzeltimesiyle elde edilen suyun FID sinyali ve sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.

3.7.2. Shimming Uygulama ve Sonuçlar

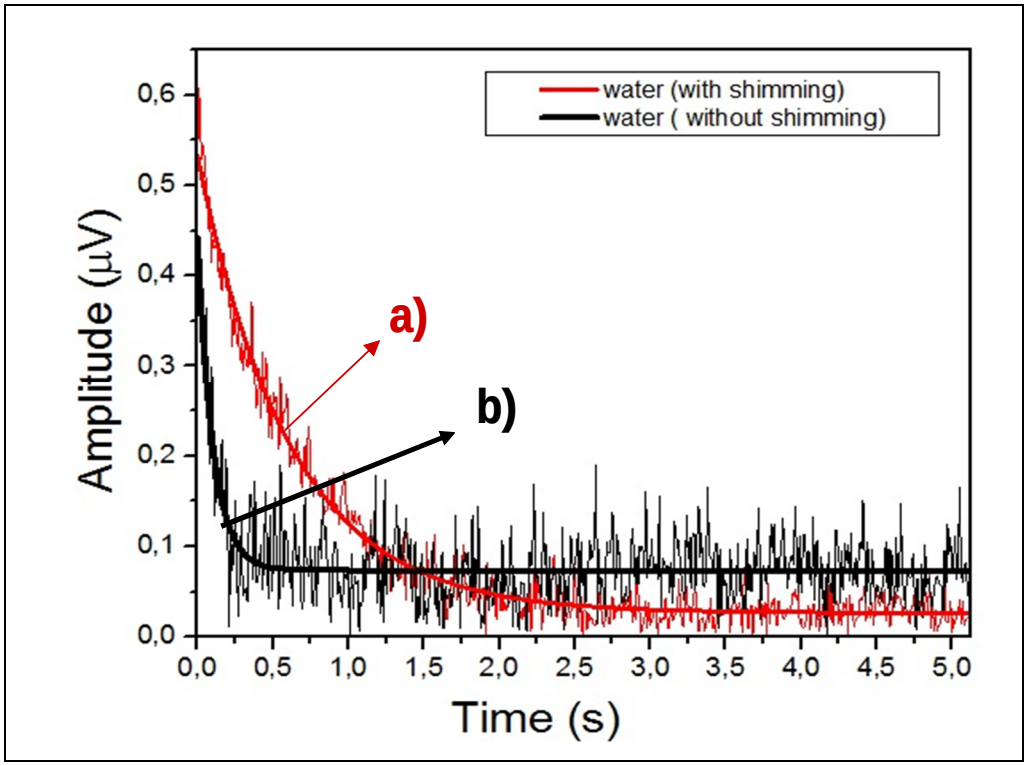
Üç farklı eksende (x,y,z) shimming bobinleri için Comsol 35a programında hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar neticesinde Dünya'nın manyetik alanının homojenliğinin bozukluğunu düzeltmek amacıyla bobinlere uygulanacak akım yoğunluğu, bobin sarım sayısı, bobin boyutları bulunmuştur. Aşağıdaki şekil 3.28'de z-ekseni için yapılmış bobinlerin konumunu gösteren resim ve alanın değişimi gösterilmektedir. Her eksendeki hesap ayrı ayrı yapılmıştır. Bobinlerin birinci dereceden shimming oluşturabilmesi ilgili eksenlerdeki bobinlerin akım yönleri birbirine zıt yönde olmalıdır. Shimming deneyleri neticesinde en büyük

homojensizlik z-ekseninde bulunmuştur. Bu yön Dünya'nın alanının maksimum değere sahip olduğu bileşendir.

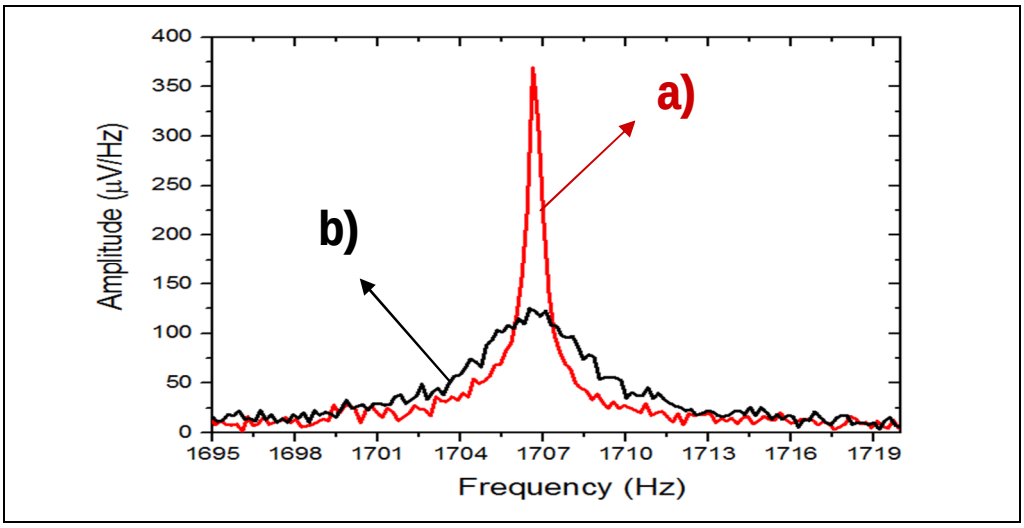


Şekil 3.28: Z-ekseninin homojenliğinin düzeltilmesi için oluştulması gereken alanın değişimi.

Sistemde birinci dereceden x-y-z shimming sonucuda homojenliğin arttırılması sonucunda sinyalin uzatılması şekil 3.29'de gösterilmektedir. Sinyalin uzatılması sonucunda artan çözünürlükte şekil 3.30'da gösterilmektedir.



Şekil 3.29: 80 ml 24 tarama suyun FID sinyali: a) Shimming yapılmadan, b) Shimming yapıldıktan sonra.



Şekil 3.30: 80 ml 24 tarama su sinyalinin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu: a) Shimming yapılmadan, b) Shimming yapıldıktan sonra.

80 ml su için bulunan T2* değeri shimming olmadığı durumda 0.164 s bulunurken, shimming ile 0.612 s elde edilmiştir. Su için T2 değeri spin yankı deneylerinde yaklaşık 2.4 s bulunmuştur. Dünya'nın manyetik alanındaki net homojensizlik aşağıdaki formüle göre bulunur:

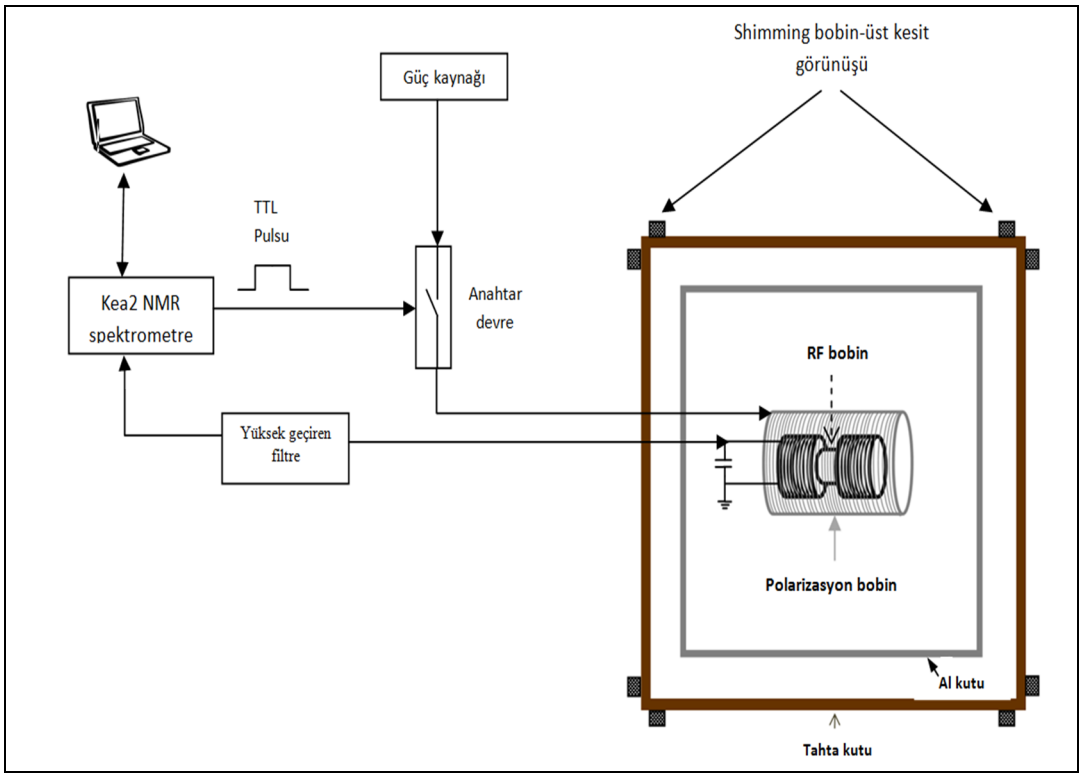
$$\frac{1}{T2^{*}} = \frac{1}{T2} + \frac{\gamma}{2\pi}\Delta B \tag{3.16}$$

Shimming olmadan yapılan deneyde ΔB = 133.4 nT, shimming yapıldıktan sonra bulunan ΔB = 28.6 nT'dır. Böylece shimming sonucu olarak homojenlik yaklaşık 4.66 kat arttırılmıştır. Yarı frekans genişliği 5 Hz'den 0.58 Hz'e düşürülmüştür.

4. EFNMR DENEY DÜZENEĞİ

Deney düzeneği genel olarak Kea2 NMR spektrometresi, anahtar devre, güç kaynağı, yüksek geçiren filtre, shimming bobinler, polarize bobin, verici-alıcı bobin, RF ekranlama kutusu (Al kutu), bilgisayar, shimming bobinleri simetrik olarak sabitleyebilmek için tahta bir kutudan oluşmaktadır.

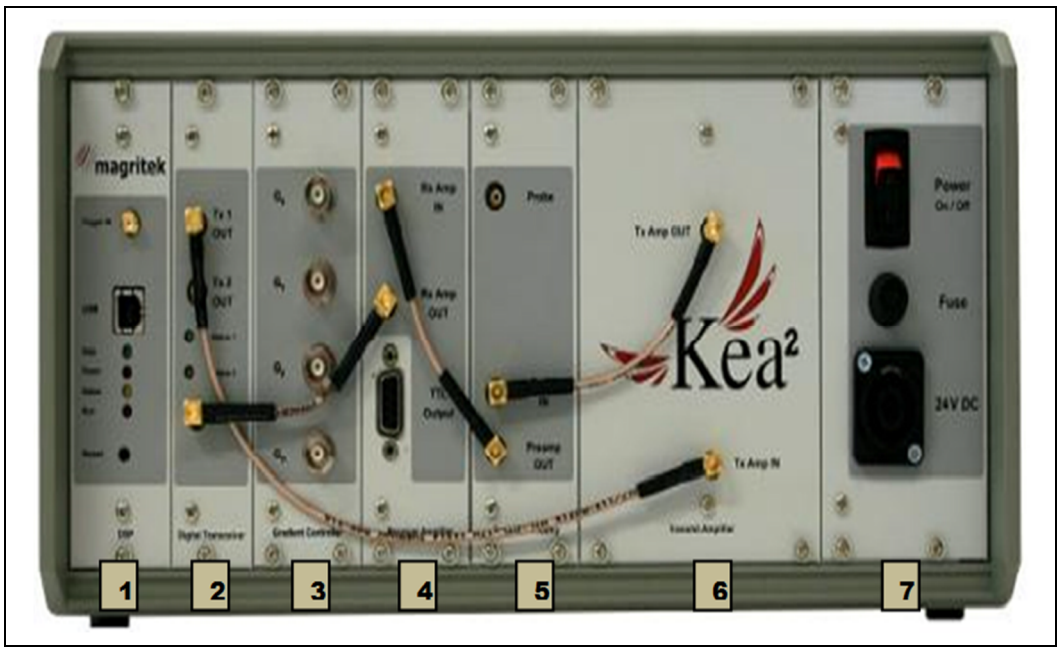
Bilgisayardan girilen komutla ilk olarak Kea2 NMR spektrometresinden TTL (Transistör-Transistör Logic) puls anahtar devreyi kapatır. Anahtar devrenin kapatılmasıyla polarizasyon bobinden akım geçer ve B_p alanını oluşturur. TTL puls bittikten sonra anahtar devre açılır ve akım kesilir. Bobinden geçen akımın sıfırlanması için bir süre beklenir. Daha sonra Kea2 NMR spektrometresinden 90°'lik RF puls verici-alıcı bobinine gönderilir. Uyarıcı pulstan sonra RF probtaki salınımların sönmesi içi bir süre daha beklenerek bu sefer verici-alıcı bobinle örnekten gelen sinyal algılanır. Shimming bobinlerin her biri farklı güç kaynaklarına ve değişken dirençlere bağlanarak Dünya'nın manyetik alanının homojenliği ayarlanır.



Şekil 4.1: Dünya'nın manyetik alanında NMR spektrometresinin blok diyagramı.

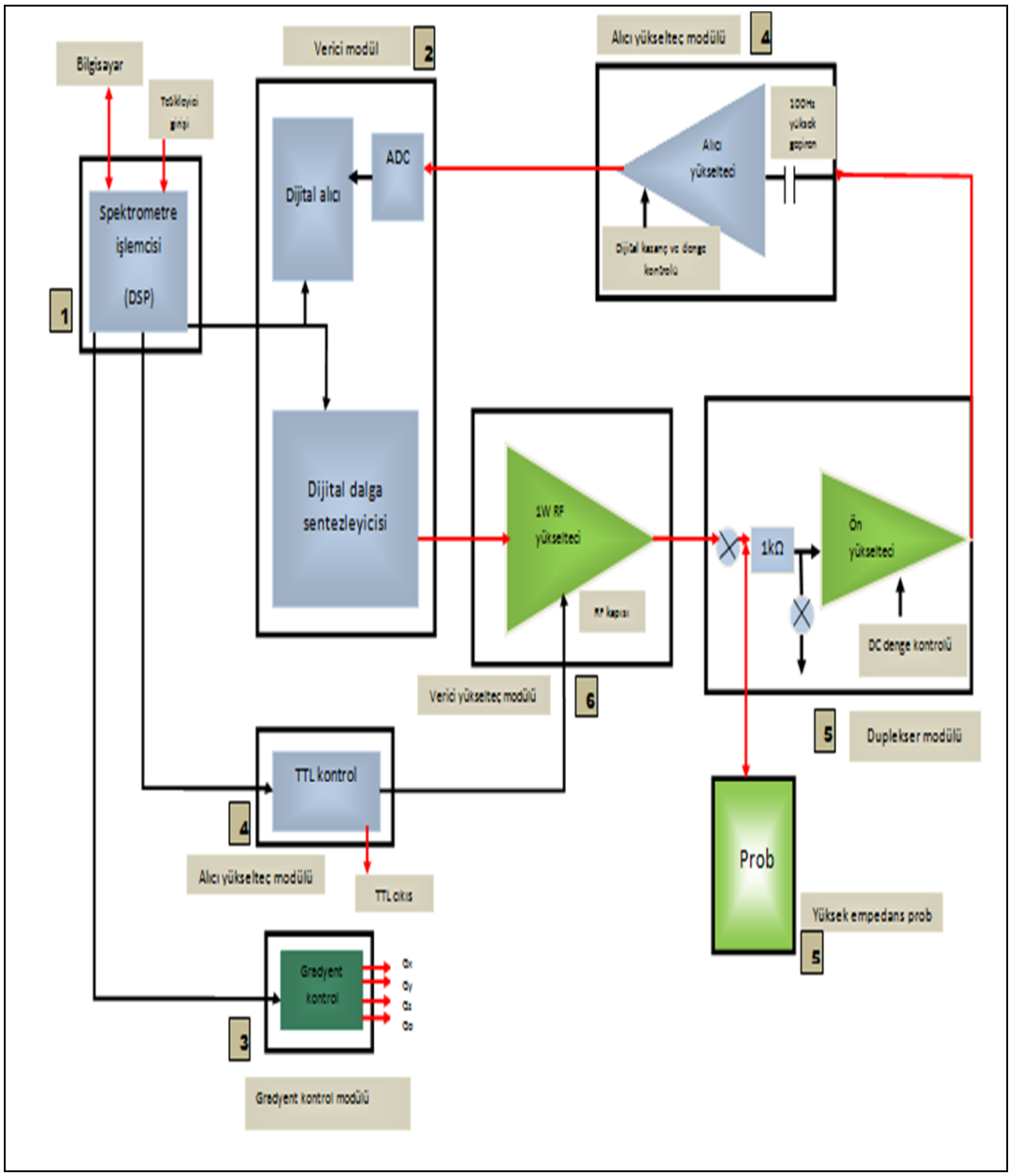
4.1. Kea2 NMR Konsolu (0-1MHz)

Bu cihaz hem RF sinyali gönderme ve hem de NMR yankı sinyalini algılayıp çözümlemede kullanılmıştır. Aynı zamanda NMR ölçüm dizinlerinin programlanması verileri bilgisayara aktarılması görevini de yapmaktadır. Bu cihaz sayesinde EFNMR sisteminde bulunan başka ünitelere de zaman komutları (örneğin polarizasyon alanı üretmek için anahtar devreye TTL pulsu) gönderilmektedir. Bu ünite NMR sinyallerini algılayarak bilgisayara aktarılma ve işleme için Prospa yazılımı ile donatılmıştır. Cihazın bölümleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Kea2 NMR spektrometre.

Kea2 NMR spektrometre bir kaç birimden oluşmaktadır. Sistem bütün gücü 24V DC girişinden sağlamaktadır. Sistemin blok diyagramı aşağıda görülmektedir.



Şekil 4.3: Kea2 NMR spektrometre blok diyagramı.

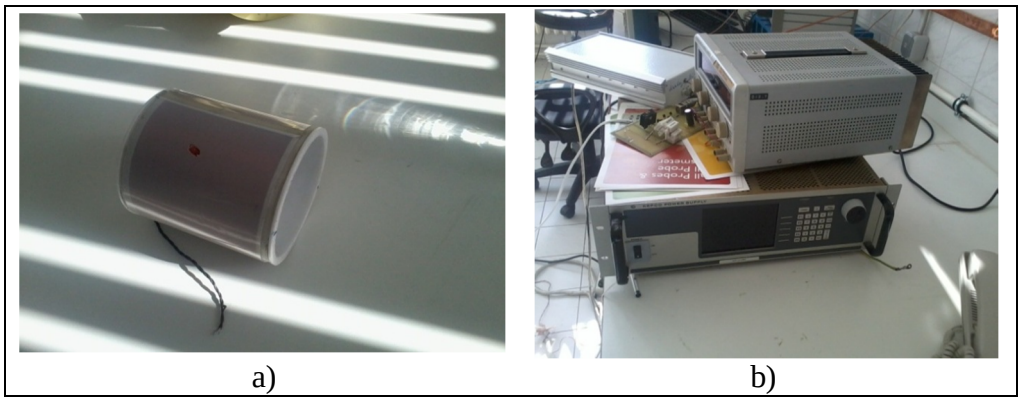
- 1. DSP (Dijital Sinyal İşlemci): Cihaz iletişimi sağlama, komut gönderme, gelen verileri depolama gibi sistemin ana çekirdeğini oluşturan en önemli parçasıdır. Bilgisayara USB-2 ara yüzü ile bağlantı sağlanır. Prospa programı ile bilgisayardan kontrol sağlanır. Tetikleyici girişi ile TTL birimi kontrol edilip dışarıdan ek bir yükselteçle kontrol edilebilir.
- 2. Dijital verici birimi: Bu birim DSP'de belirlenmiş dalgaların süresi, fazı ve genliğine göre sinüzoidal dalgalar üretir. Frekans 0-1 MHz aralığında ve 1 mW çıkış gücüne sahiptir. Ek olarak bu birim ADC (Analog dijital dönüştürücü) içerir.

ADC gelen verileri dijitalleştirip, DSP ile verilen komutlara göre sinyaller çeşitli bant aralıklarındaki filtrelerle düzenlenebilir.

- 3. Gradiyent kontrol birimi : Gradiyent sinyalleri oluşturan genliği +- 10V aralığında değiştirilebilen, sıraları kontrol edilebilen pulslardır.
- 4. TTL çıkışı ve alıcı yükselteç birimi: 8 TTL çıkışı DSP birimi tarafından kontrol edilir. TTL sinyali sistemde anahtar devrenin açılıp kapanma süresinin kontrolü için kullanıldı. Böylece eş uyumlu RF sinyalinin gönderilme zamanının ayarlanması başarıldı. Alıcı yükselteç birimi, geniş bir aralıkta zayıf RF sinyallerini dijital olarak kontrol edilen kazanç kontrol sayesinde yükseltir.
- 5. Dublekser (Alıcı-Verici) / Ön yükselteç ve prob: Prob devresine vericiden gelen RF sinyalini aktarır ve daha sonra probtan algılanan NMR sinyali ön yükseltme yaparak sistemin alıcı kısmına gönderir.
- 6. Verici yükselteç birimi : Prob ve dublekser için uygun RF sinyallerini sağlar.
- 7. Güç birimi: 24V DC girişe sahiptir. Bu özelliğiyle laboratuvar dışında akülerle deney yapılmıştır. Açma kapama düğmesi de bu kısımda bulunur.

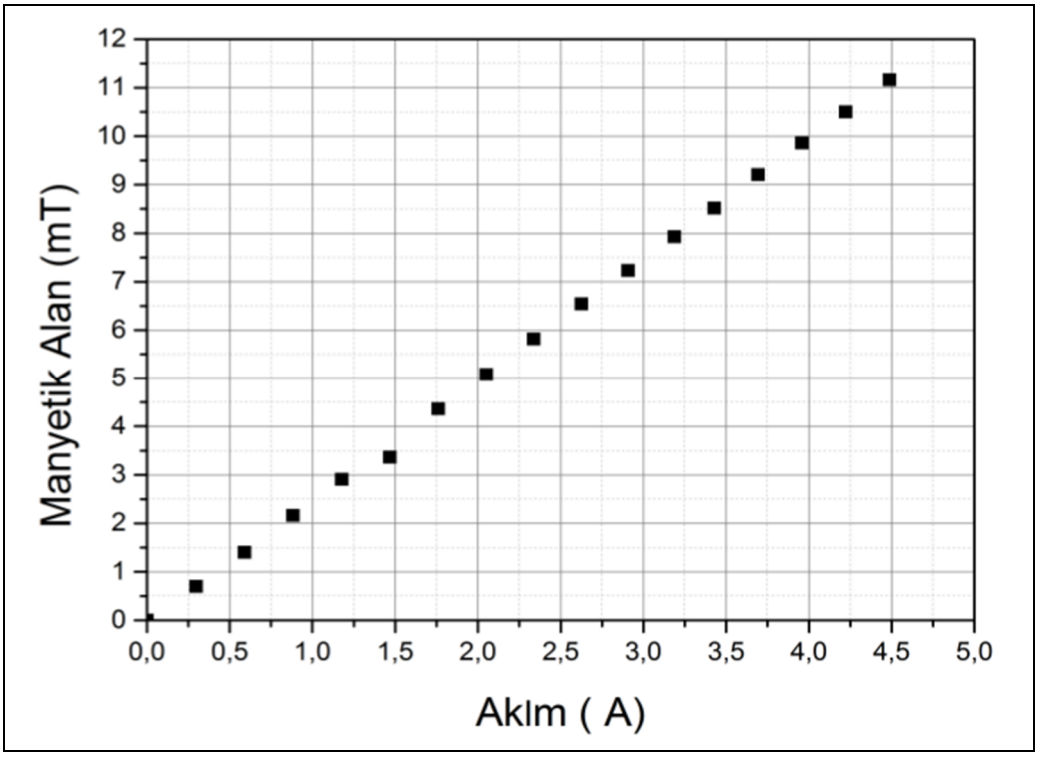
4.2. Polarize Bobin

Polarize (kutuplama) bobini 133x120 mm boyutlarında teflon çerçeve üzerine 1 mm çapında bakır tel kullanılarak sarılmıştır. Bobin üç katmandan oluşmaktadır ve her katmanda 125 sarım bulunmaktadır. 4.75 A'lik akım verildiğinde bu bobin 10 militesla (100 Oe)'lik manyetik alan üretmektedir. Güç kaynağı olarak KEPCO 20V-50A'lik model kullanıldı. Bu güç kaynağı EFNMR deneylerinde 10 saniye boyunca 10 mT ön polarizasyonu manyetik alan oluşturması için polarize bobine gerekli akımı sağlar. Daha yüksek manyetik alanlara bu sistemle çıkılabilir ancak bobinin aşırı ısınmasından dolayı 10 mT'dan daha yüksek alanlar deneylerde kullanılmadı.



a) b)

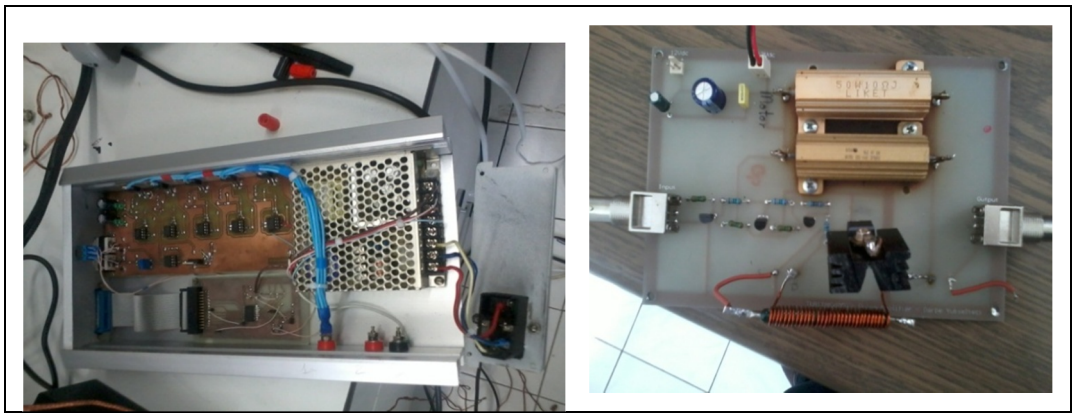
Şekil 4.4: a) Polarize bobin, b) Güç kaynakları.



Şekil 4.5: Polarize bobinin ortasındaki manyetik alanın akıma göre grafiği.

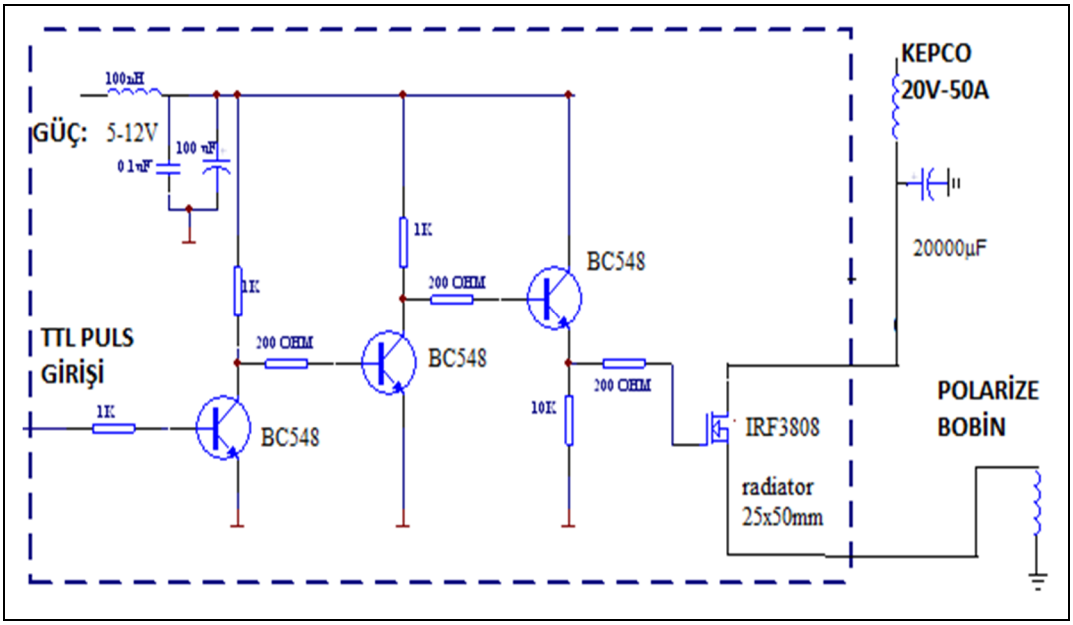
4.3. Anahtar Devre

EFNMR deneylerinde polarize bobinine akım sürmesi ve yeteri kadar kısa süre içinde akımı kapatarak alıcı-verici bobin üzerindeki geçiş sürecinin en aza indirilmesi çok önemlidir. Ayrıca bu aç-kapa süresine göre deney tekniği farklılık gösterir. Bunun için özel olarak tasarlanıp yapılan iki ayrı anahtar devre şekil 4.6 ve 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.6: Anahtar devre fotoğrafları.

TTL (Transistör-Transistör Logic) sinyalleri bir dikdörtgen dalga şekline sahiptir. En düşük seviyesi 0V en yüksek seviyesi 5V'tur. Kea2 NMR spektrometresinin prospa yazılımıyla TTL sinyalinin süresi kontrol edilir. TTL sinyali verildiği sürece anahtar devre çalışır yani polarizasyon bobinine akım verilir.

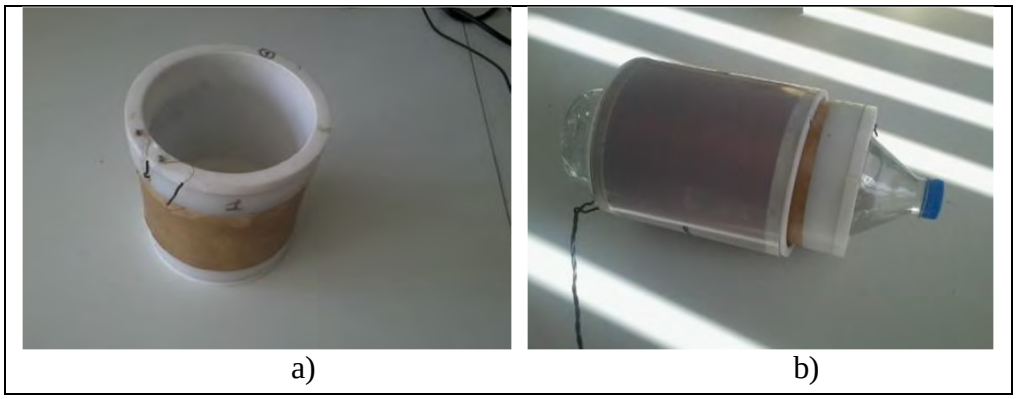


Şekil 4.7: Şekil 4.6'da sağda verilen devrenin şeması.

4.4. Verici-Alıcı Bobin ve Alüminyum Kutu

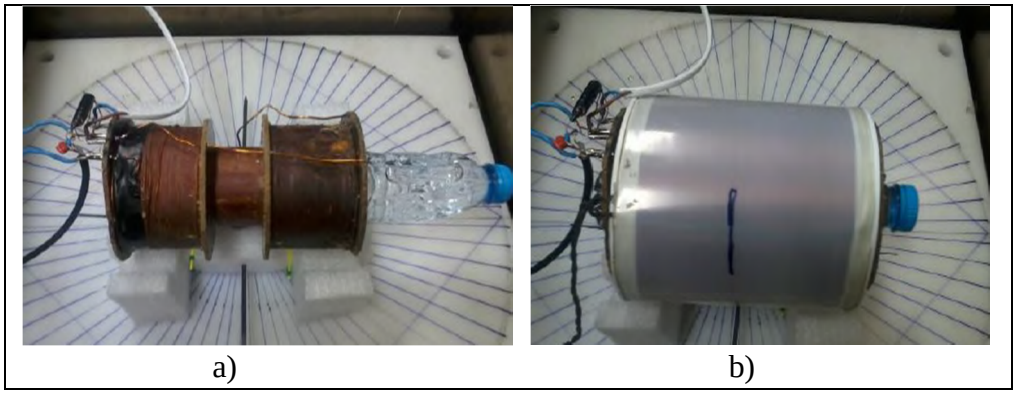
İlk EFNMR deneyleri RF ekranlama kullanılmadan basit bir selenoidal polarize bobin ve bunun içine eş eksenli olarak yerleştirilebilen selenoidal RF bobin kullanılarak gerçekleştirilmeye çalışıldı (Şekil 4.8). Bu RF bobinin indüktansı 820

mH ve direnci 330 ohm'dur. Ancak çevredeki gürültü seviyesi çok yüksek olduğundan bu şartlarda NMR sinyalinin gözlemlenmesi mümkün olmamıştır. Bu yüzden deneylerde gradyometre şeklinde geliştirilen yeni RF probu kullanıldı (Şekil 4.9). Bu prob aynı parametrelere sahip iki bobinden oluşmaktadır. Tek farkları bu iki bobinlerin sarım yönleri birbirine zıttır. Böylece gradiyometrede uzaktan gelen (yani düzlem dalga olarak) elektromanyetik gürültü etkilerinin sağ ve sol yöne sarılan bobinlerden indüksiyon yoluyla gelen algılama gerilimlerinin cebirsel toplamı sıfırlanarak arka plan gürültü sinyali bastırılmaya çalışılmıştır. Kullanılan gradyometrenin indüktansı yaklaşık 150 mH ve direnci 20 ohm'dur. Gradyometre olarak yapılan algılama probu ile yaptığımız ölçümlerde gürültü önemli ölçüde (yaklaşık 20 dB) azaltılmıştır.



a) b)

Şekil 4.8: a) Selenoidal RF prob, b) Polarize bobin içine konulmuş hali.

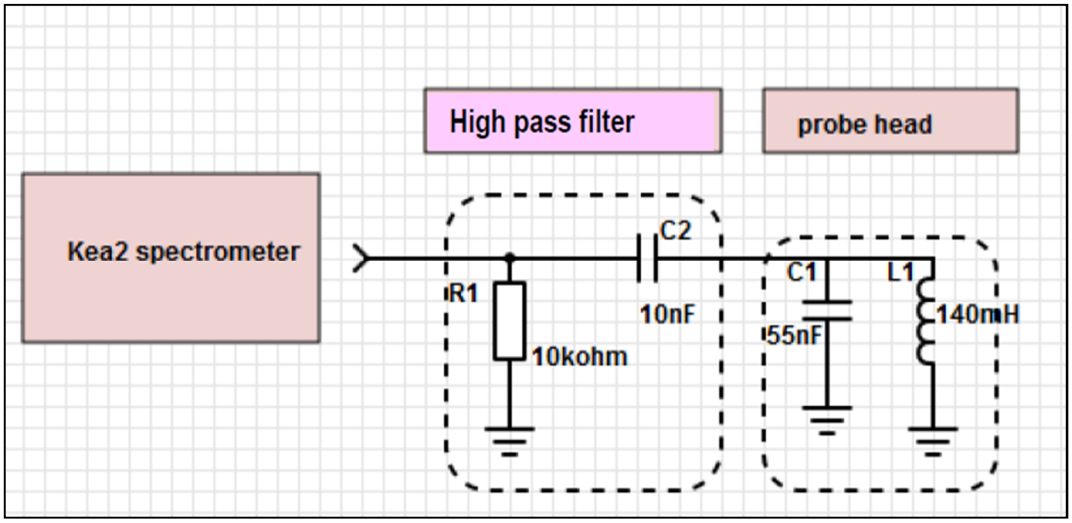


a) b)

Şekil 4.9 : a) Gradyometre RF prob, b) Polarize bobin içine konulmuş hali.

NMR'da kullanılan RF problar paralel LC devresi şeklinde bağlanır (Şekil 4.10). Laboratuvarda EFNMR probu ile seçilen konumdaki fluxgate magnetometre ile Dünya'nın manyetik alanının değeri 40.4 mikro Tesla olarak ölçüldü. Bu değere

karşılık gelen EFNMR rezonans frekansı ν = γBe /2π = 1.720 kHz'dir. Yukarıda bahsedilen gradyometre probunun rezonans frekansını EFNMR frekansına ayarlamak için kullanılan kapasitans 55 nF'dır. Bu hesaplamayı yaparken bobinin kapasitansı da dikkate alınmıştır. Ek olarak gürültüyü azaltmak için 750 Hz kesim frekansına sahip yüksek geçiren filtre kullanılmıştır.



Şekil 4.10: RF prob ve yüksek geçiren filtre devreleri.

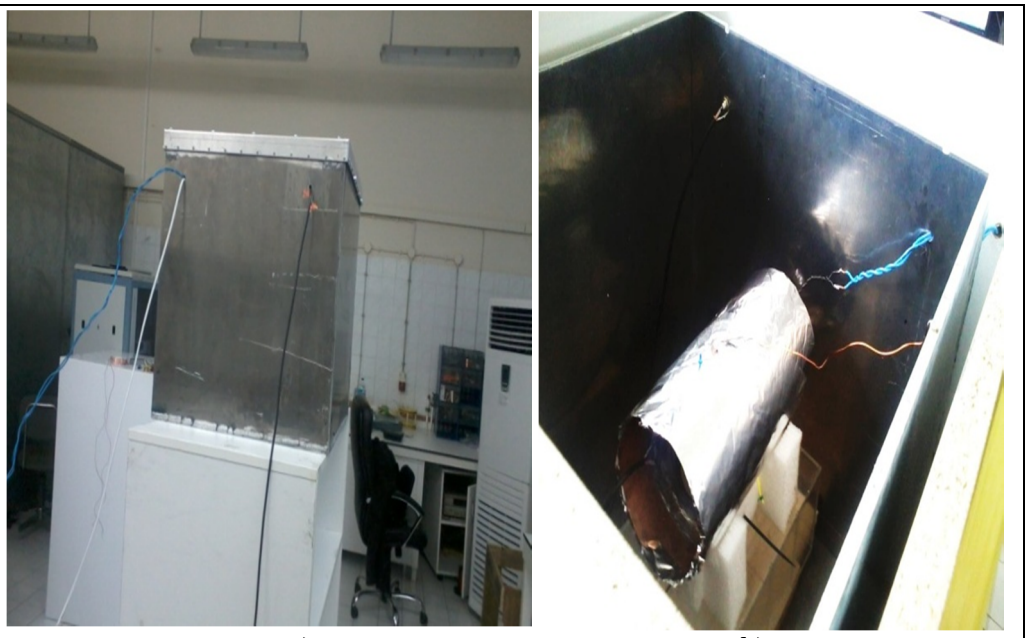
Yapılan ilk deneylerde laboratuvar ortamında çok şiddetli dış gürültü olduğu görüldü. Gradyometre kullanılarak dış gürültü etkisini iyice azaltmasına rağmen EFNMR sinyalini görmek için yeterli olmamıştır. Bu yüzden ek çözüm olarak RF ekranlama (shielding) yapma gerekliliği anlaşıldı. Alüminyum malzeme için 1720 kHz gibi çok düşük frekansta elektromanyetik dalga nüfuz derinliği (skin depth) yaklaşık 2 mm olarak hesaplandı. RF ekranlama için kalınlık hesabı denklem 4.1'e göre yapılır:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega \mu_r \mu_o}} \qquad (4.1)$$

Denklemde; δ skin depth, ρ öz direnç, ω açısal frekans, μ_r iletkenin göreceli manyetik geçirgenliği, μ_o boş uzayın manyetik geçirgenliğidir.

Alüminyum kutu 7 mm kalınlığında plakalardan kaynak yapılarak 53x53x53 cm'lik küp şeklinde tasarlanarak yapıldı. Ek olarak düşük miktardaki sıvılardan EFNMR sinyali alabilmek için gürültünün iyice bastırılması gerekmektedir. Al

kutuya ek olarak polarizasyon bobininin üzerine birkaç kat bakır ve alüminyum tabaka sarılarak EFNMR sinyalinin küçük miktardaki (10-20 ml su) örnekler için de elde edilmesi sağlanmıştır.

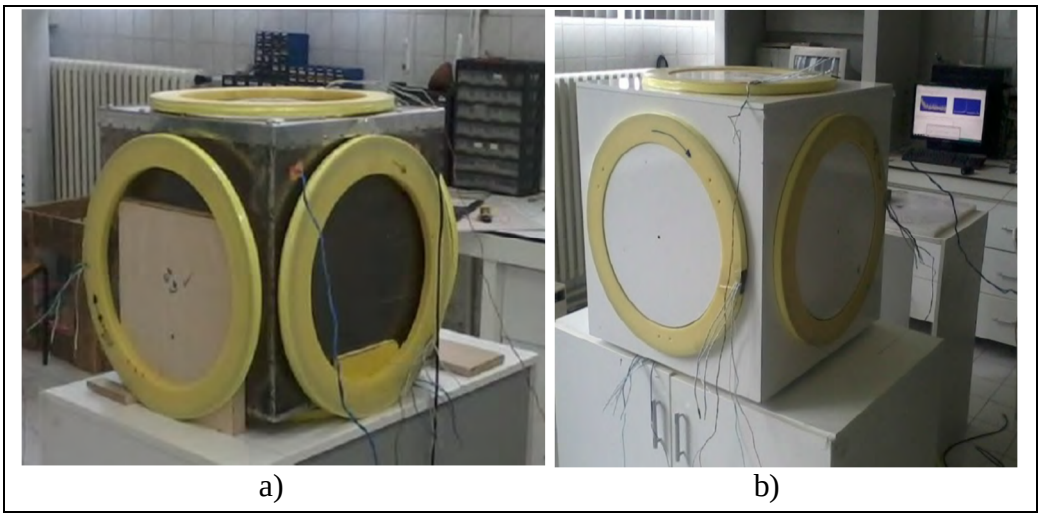


a) b)

Şekil 4.11: a) Al kutu, b) Polarizasyon bobinine sarılmış ek plakalar.

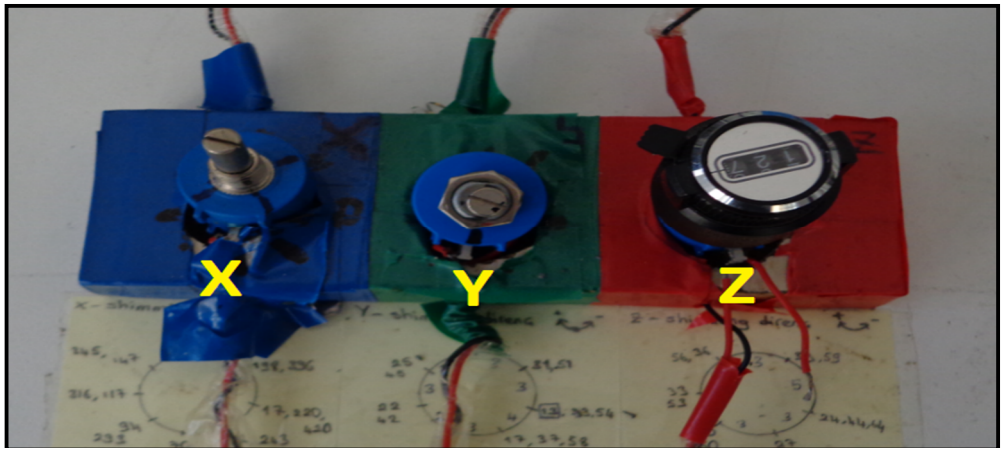
4.6. Shimming Bobin

Daha önce denklem 3.17'de gösterildiği gibi frekans boyutunda spektral çözünürlüğün iyi olması EFNMR sinyalinin zaman boyutunda yeteri kadar uzun kadar sürmesi anlamına gelir. Bunun içinde manyetik alanın yeterince homojen olması gerekmektedir. Bu nedenle manyetik alanın homojenliğinin arttırılması için shimming sistemi geliştirilmiştir. Bu sistem 6 eş sarımlı bobinden oluşmaktadır. Bunlar küp şeklindeki tahta kutunun yüzeylerine simetrik olarak yerleştirilmiş ve alüminyum kutu tahta kutu içine yerleştirilmiştir. Bobinlerin oluşturduğu x, y, z yönündeki manyetik alanlar birbirine diktir. Bu shimming sistemi sayesinde amaç çevredeki ferromanyetik malzemeler nedeniyle veya kendiliğinden homojenliği değişen Dünya'nın manyetik alanın örnek üzerindeki değişimini telafi ederek sinyalin çözünürlüğünü ve sinyal gürültü oranını arttırmaktır. Geliştirilen shimming sistemi Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: a) Al kutu ve shimming sistem, b) Tahta kutu içinde Al kutu ve shimming sistem.

Aynı eksende olan shimming bobinler aralarında seri bağlanmıştır. Her üç eksendeki bobinler ayrı ayrı güç kaynaklarına ve akımların kontrolü için değişken dirençlere bağlanmıştır. Ayrı ayrı akım kontrolü yapılmasının sebebi her eksendeki Dünya'nın alanının değişimi farklı olduğundan bunu telafi etmek için kullanılan shimming bobinlerinin manyetik alan gradiyenti farklı olmaktadır. Aşağıdaki Şekil 4.13'te her eksendeki akım kontrolü için değişken dirençler gösterilmektedir. Z eksenindeki değişim fazla olduğundan hassas bir akım kontrolü gerekmektedir. Bunun için döndürme açısını yansıtan bir gösterge eklenmiştir.



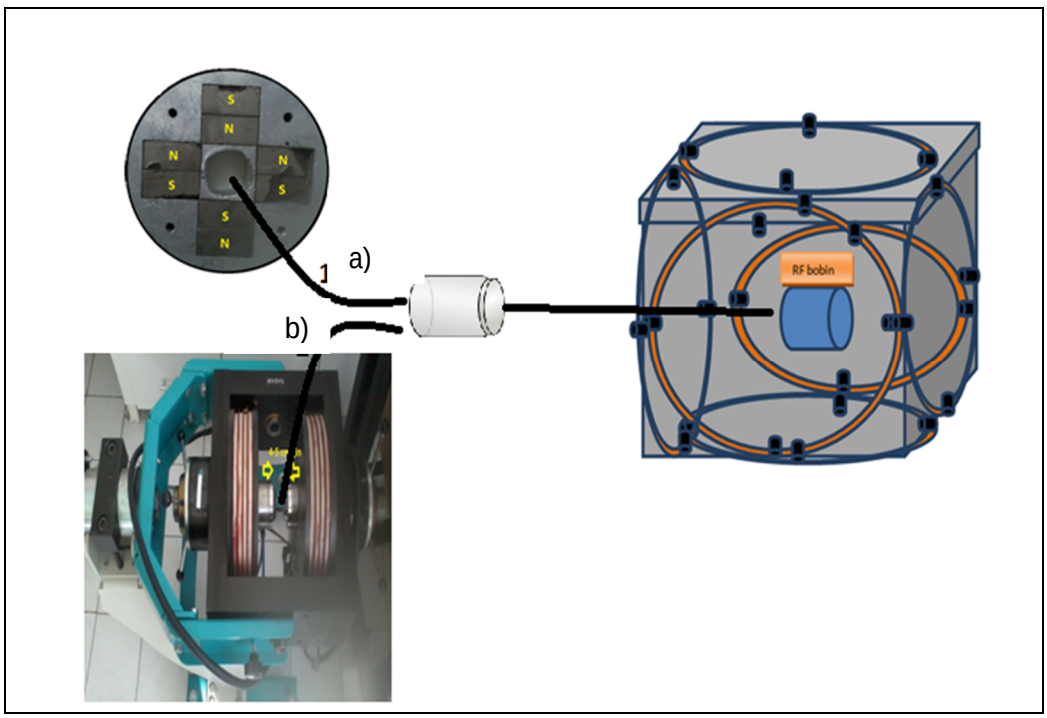
Şekil 4.13: Eksenlerdeki (x, y, z) shimming bobin çiftlerinden geçen akımları kontrol etmeye yarayan değişken dirençler.

4.7. Halbach Mıknatıs ve Elektromıknatıs

Deneylerde polarizasyonu sağlamak için ikinci bir yöntem daha kullanılarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntemde örneği polarize etmek için sabit mıknatıs veya elektromıknatıs sistemi kullanılmaktadır. Belirli bir süre (en az 5xT1) bekledikten sonra örnek el yardımıyla RF bobinin içine taşınmaktadır. Burada önemli olan örneğin hızlı şekilde RF bobinin içerisine (~1s) yerleştirilmesidir. Dünya'nın manyetik alanının homojenliğinin mıknatıs sisteminin alanından dolayı değişmemesi için mıknatıs sistemi EFNMR probundan en az 1 m uzakta olmalıdır.

Halbach mıknatıs; birkaç sabit mıknatısın belirli bir örgü şeklinde bir araya getirilmesiyle yapılan mıknatıs sistemidir. Bu tip mıknatıs düzeneği homojenliği ve alan şiddeti gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. Bu çalışmada laboratuvarda daha önceki çalışmalarda [44] geliştirilen ortasındaki alan şiddeti 0.5 Tesla olan bir Halbach düzeneği kullanılmıştır.

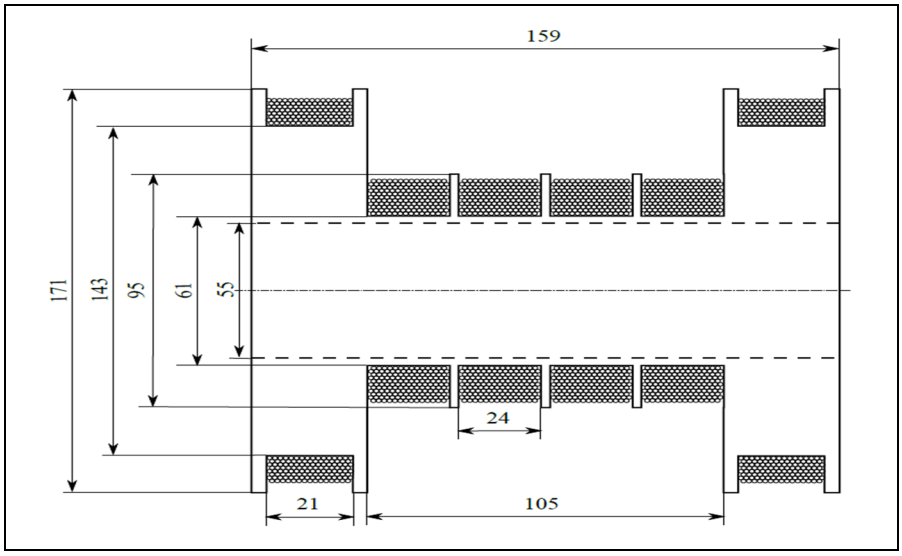
Elektromıknatıs olarak ise demir çekirdeğe sahip ve kutupları arasında 4-5 cm'lik mesafede 50 amper besleyici akım ile ~0.7-08 Tesla'ya ulaşan bir elektromıknatıs kullanılmıştır.



Şekil 4.14 : a) Polarizasyonun Halbach mıknatıs ile sağlanması,
b) Polarizasyonun elektromıknatıs ile sağlanması.

4.8. Asimetrik Gradyometre Bobin

Halbach mıknatısla yapılan ölçümlerde sinyal gürültü oranını arttırmak için asimetrik gradyometre bobin kullanıldı. Bu bobinin orta kısımdaki sarımlar aynı yönde sarılıyken kenardaki bobinler orta kısımla zıt yönde sarılmıştır. Çalışmada kullanılan simetrik gradyometre bobinle gürültü seviyesi aynıdır. Ancak hacmi geniş olduğundan daha büyük örnekler incelenebilir. Ayrıca bu tip gradyometrede örnekten gelen sinyal sadece ortadaki iç kısımdaki bobinden gelir. Şekil 4.16'da şeması verilen bobinin boyutları mm cinsindendir. Ortadaki bobinin toplam sarım sayısı dört bölümün her birinde 490 sarım olmak üzere toplam 1960'tır. Kenarlardaki iki bobinlerin sarım sayısı her biri 232 sarım olmak üzere toplam 464 sarımdır.



Şekil 4.15: Asimetrik gradyometre bobinin şematik gösterimi.

4.9. Açık Arazi ve Demir Oda

Laboratuvar ortamında çok sayıda ferromanyetik (demir) malzeme bulunduğundan dolayı Dünya'nın manyetik alanı bozulmaktadır. Bu yüzden daha homojen manyetik alana sahip ortamlarda deneyler gerçekleştirmek amacıyla açık arazi deneyleri yapıldı. Açık arazide güç kaynağı olarak aküler kullanılmıştır. Kea2 NMR konsolu (DC 24V), polarizasyon bobini, anahtar devre için 12 Voltluk iki akü kullanılmıştır. Anahtar devre AC voltaj ile çalıştığından dolayı DC-AC (24V DC-220V AC) dönüştürücü kullanılmıştır.



Şekil 4.16 : Açık arazide yapılan ölçümlerden bir fotoğraf.

EFNMR deneyleri laboratuvarda bulunan demirden yapılmış bir odada tekrarlanmıştır. Bu odada yapılan EFNMR deneylerinde gürültü seviyesinin düşük olduğu görüldü. Fakat odanın yumuşak demirden yapılan duvarlarının ekranlama etkisinden dolayı Dünya'nın manyetik alanının değeri düşük ve homojenliği azdır.



Şekil 4.17 : Laboratuvar içindeki demir oda.

4.10. Yazılım

Kea2 NMR spektrometresinin bilgisayar üzerinden kontrolü Prospa yazılımı ile gerçekleştirilmektedir. Microsoft Windows yazılım uygulaması olan program C dilinde yazılmıştır. Programın kullanımı, deney verilerinin ölçümü, analizi, dönüştürülmesi bu yazılım sayesinde gerçekleştirilmiştir. Veriler bilgisayara farklı formatlarda kaydedilebilir ve daha sonra Prospa dışında farklı analiz programları ile incelenebilir. Ayrıca programa veriler eklenip özel data analizleri yapılabilmektedir.

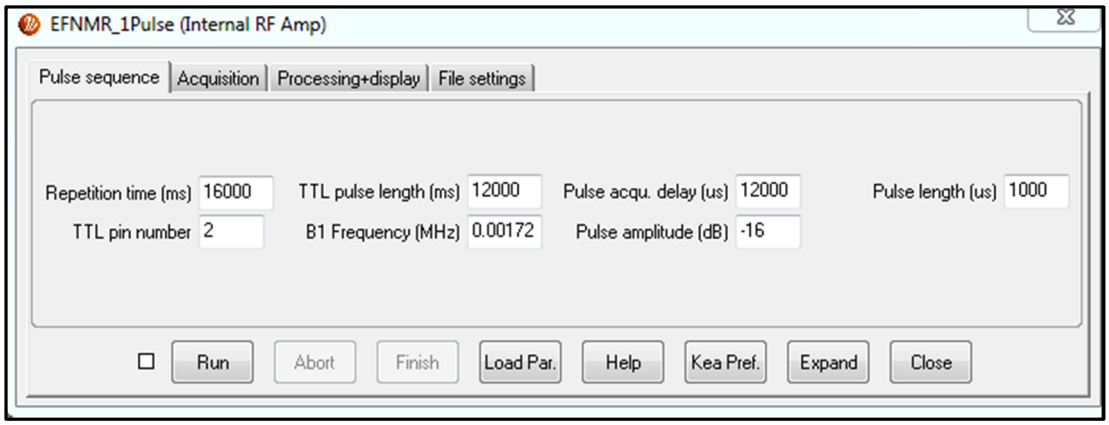
Kea2 NMR konsolu (0-1 MHz) frekans aralığında çalışan genel amaçlı bir araştırma cihazı olup Dünya'nın manyetik alanında NMR deneyleri için özel olarak dizayn edilmemiştir. Bu yüzden program içindeki makrolar direkt EFNMR deneylerine yönelik değildir. Fakat yazılımının yapısı oldukça açıktır. Bu özelliğinden faydalanarak programdaki makrolar değiştirilerek veya yeni makrolar geliştirilerek Dünya'nın alanında ölçüm yapacak hale getirilmiştir. Yedi yeni makro oluşturuldu. Tezde ölçümleri yapmak amacıyla sunulan bu makrolar sırası ile;

- EFNMR_1 Puls (1 Pulse)
- EFNMR_1 Puls Genlik Tarama
- EFNMR_1 Puls Süre Tarama
- EFNMR_T1-Bp (T1-Polarizasyon Alanıyla Ölçüm)
- EFNMR_T1-Be (T1-Dünya'nın Alanıyla Ölçüm)
- EFNMR_T2-SY (T2-Spin Yankıyla Ölçüm)
- EFNMR_T2-CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill)

şeklindedir. Aşağıda bu makrolardan ilk üçü detaylıca incelenmiştir. Son dördündense kısaca bahsedilmiştir. Son dört makroyla ilgili daha ayrıntılı bilgi için bölüm 3.6'ya bakınız.

4.10.1. EFNMR_1 Puls

İlk olarak TTL pulsu polarizasyon alanını açmak için anahtar devreye sinyal iletilir. Bir süre beklendikten (40 ms) sonra RF puls gönderilir ve NMR sinyali elde edilir. EFNMR_1 puls makrosu çalıştırılarak örneğin rezonansa uğradığı frekans tespit edilmeye çalışılır. Ek olarak sinyal homojenliği, sinyalin yarı frekans genişliğinden veya sinyalin süresinden tespit edilir. Kullanıcı arayüzü ise Şekil 4.18'da verildi. Kullanıcı arayüzünde yer alan sekmeler ise sırası ile;



Şekil 4.18: EFNMR_1 puls makrosu için kullanıcı arayüzü.

Puls dizisindeki sekmeler:

- B1 frekansı (B1 frequency): RF pulsunun frekansı veya alıcının referans frekansıdır.
- Tekrarlama süresi (Repetition time): Ardarda gelen taramalar (scans) arasındaki süre miktarıdır. Eğer bu süre çok kısa olursa (puls dizisinin süresinden ve pulsun işlenme+görüntülenme süresinden daha kısa olursa) makronun başlık çubuğunda bir uyarı oluşacaktır.
- Puls Genliği (Pulse amplitude): Genlik zayıflaması (dB cinsinden), 0 dB (1 mW) maksimum verici çıkışı ile bağlantılıdır. Puls genliğinin alabileceği tüm değerler negatif veya sıfır olmalıdır. 6 dB' lik fark, genliğin yaklaşık 2 katına karşılık gelir (örneğin 90 derece puls -20 dB ise 180 derece puls -14 dB olacaktır).
- Puls uzunluğu (Pulse length): RF pulsunun mikrosaniye cinsinden uzunluğu
- RF Puls sonrası gecikme (Pulse-acqu. delay): RF pulsunun bitimi ile örnekten gelen tepki sinyalinin kaydedilmeye başlanması arasındaki gecikme süresidir.

- TTL çıkış puls uzunluğu (TTL pulse length): Polarizasyon manyetik alanının ne kadar süre uygulanacağı bu sekme ile belirlenir.
- TTL çıkış numarası (TTL pin number): TTL 8 çıkışı vardır. Bunların herbiri kontrol edilebilir. Deneyde sadece bir tanesi kullanılmıştır.

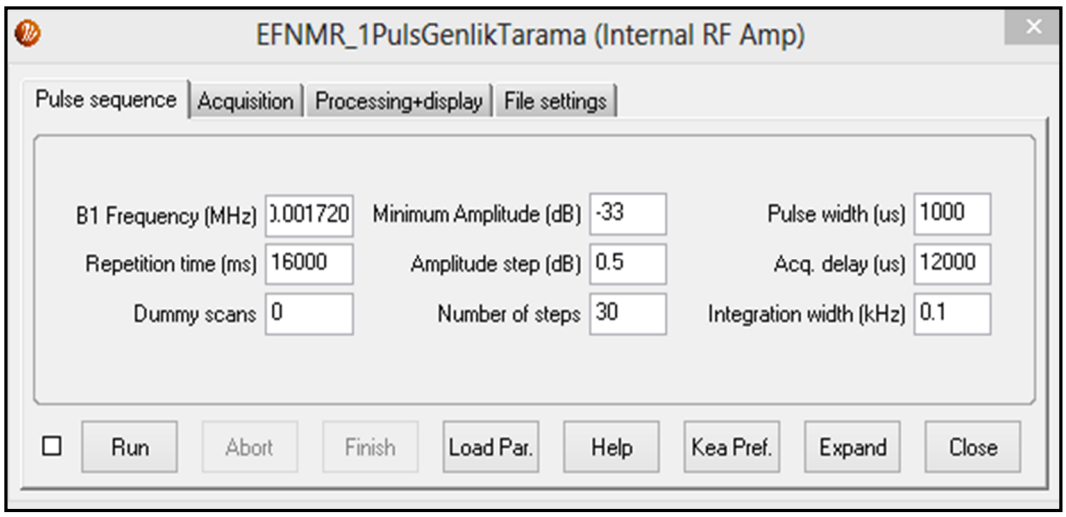
B1 frekansının doğru seçilmesi çok önemlidir. Yoksa proba yanlış frekans uygulanır buna bağlı olarak ölçümler hatalı çıkar. EFNMR_1 puls makrosu ile doğru frekansın tespit edilmesi, diğer adımlarda doğru sonuç ve analizlerin elde edilmesini sağlar.

4.10.2. EFNMR_1 Puls Genlik Tarama

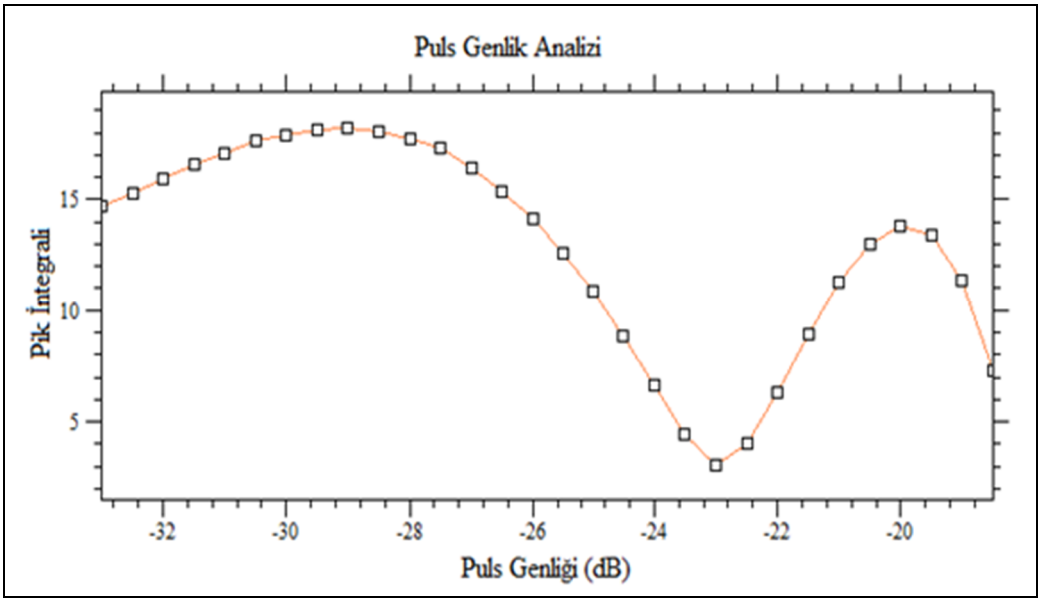
Bu makro 90 ve 180 dereceli pulsların genliğini tespit etmek için geliştirilmiştir. Toplanan sinyalin Fourier dönüşümü yapılır ve daha sonra elde edilen pikin integrali alınır. RF ışınımın farklı güç (genlik) seviyelerinde deneyler tekrarlanarak NMR genlik pikinin integrali genlik fonksiyonu olarak çizilir. Elde edilen eğrinin ilk maksimum noktası 90 dereceli pulsun, ilk minimum noktası da 180 dereceli pulsun genliğini verir. Eğer RF yükselteci lineer ise, 180 dereceli pulsun genliği 90 dereceli pulsun genliğinden 6 dB daha büyük olmalıdır. Şekil 4.19'de EFNMR_1 puls genlik tarama makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü verilmiştir. Kullanıcı ara yüzünde yer alan sekmeler;

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

Şekil 4.19'de ki veriler ile elde edilen puls genlik analiz sonucu Şekil 4.20'da verildi.



Şekil 4.19: EFNMR_1 puls genlik tarama makrosu için kullanıcı arayüzü.



Şekil 4.20: EFNMR_1 puls genlik analiz sonucu.

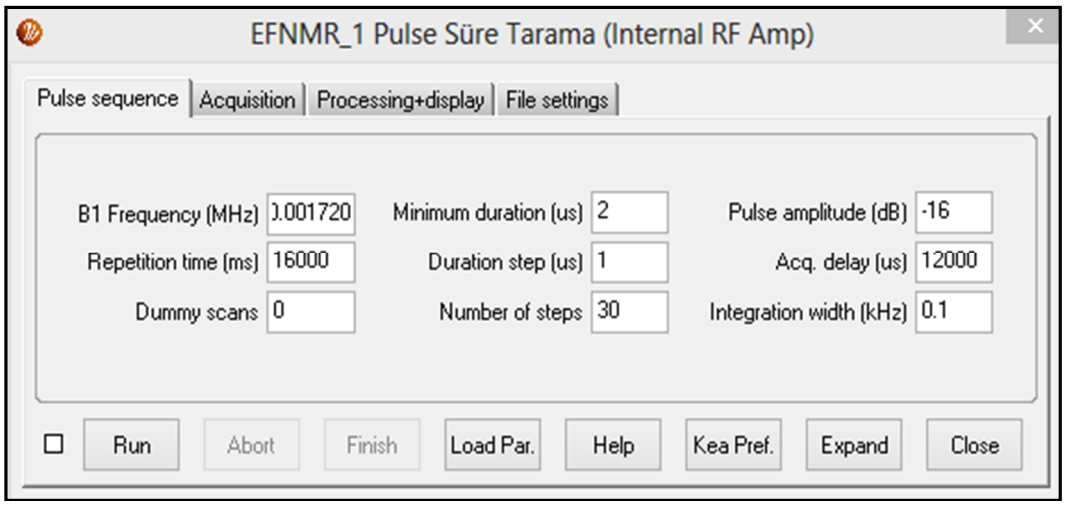
Görüldüğü üzere elde edilen grafikte puls genliği -33 dB ile -18 dB aralığındadır. Kullanıcı arayüzünde minimum genlik -33 dB, genlik adımı 0,5 dB ve adım sayısı 30 tanımlandı (Şekil 4.19). Burada yapılan hesap: $30 \times 0,5\,\text{dB} = 15\,\text{dB}$ ve $(15\,\text{dB}) + (-33\text{dB}) = -18\,\text{dB}$ 'dir.

Böylelikle elde edilen sinyal görüntüsünün puls genliği -33 dB ile -18 dB arasında olacaktır. Ayrıca grafikten faydalanarak 90 dereceli pulsun genliği (ilk maksimum pik) -29 dB'ye, 180 dereceli pulsun genliğinin ise (ilk minimum pik) -23 dB'ye karşılık geldiği bulundu.

4.10.3. EFNMR_1 Puls Süre Tarama

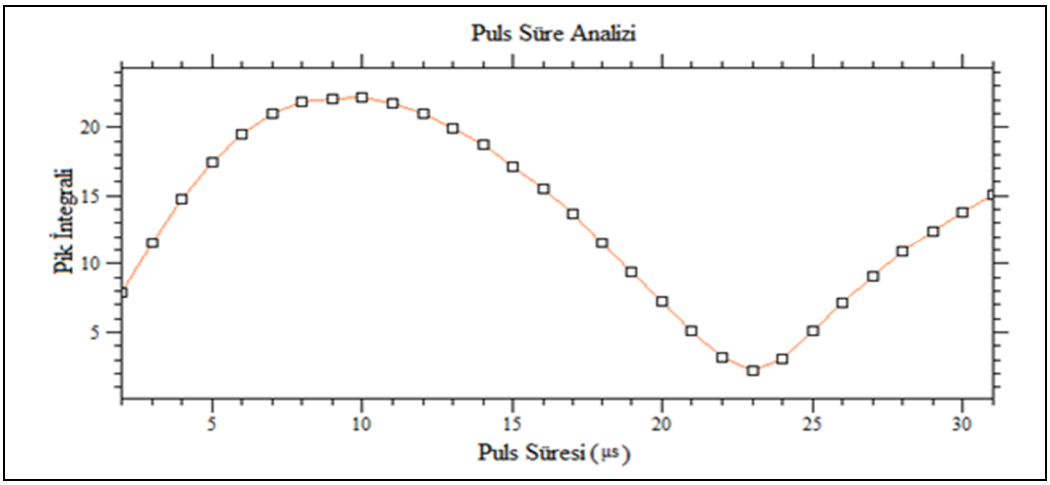
Bu makro 90 ve 180 dereceli pulsların optimal sürelerinin bulunmasını sağlar. EFNMR_1 puls genlik tarama makrosunda elde edilen grafikten bulunan 90 dereceli pulsun genliği bu makronun kullanıcı ara yüzünde EFNMR_1 puls süre (EFNMR_1 puls duration) sekmesine yazılır. Daha sonra toplanan sinyalin Fourier dönüşümü yapılır ve elde edilen pikin integrali alınmış hali çizilir. Grafik elde edildikten sonra ilk maksimum pik 90 dereceli pulsun süresini, ilk minimum pik ise 180 dereceli pulsun süresini verir. Şekil 4.21'de EFNMR_1 puls süre tarama makrosu için kullanılan kullanıcı arayüzü verilmiştir. Kullanıcı ara yüzünde yer alan sekmeler;

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



Şekil 4.21: EFNMR_1 puls süre tarama makrosu kullanıcı arayüzü.

Şekil 4.21'de verilen veriler ile elde edilen puls süre analiz sonucu Şekil 4.22' de verildi.



Şekil 4.22: EFNMR_1 puls süre analiz sonucu.

Görüldüğü üzere elde edilen grafikte puls süresi 2 µs ile 32 µs aralığındadır. Kullanıcı arayüzünde minimum süre 2 µs , süre adımı 1 µs ve adım sayısı 30 olarak tanımlandı (Şekil 4.21). Burada yapılan hesap: $30 \times 1\,\mu s = 30\mu s$ ve $(2\mu s) + (30\mu s) = 32\,\mu s$ dir.

Böylelikle elde edilen sinyal görüntüsünün puls süresi 2 µs ile 32 µs arasında olacaktır. Ayrıca grafikten faydalanarak 90 dereceli pulsun süresi (ilk maksimum pik) 10 µs 'ye, 180 dereceli pulsun süresi ise (ilk minimum pik) 23 µs 'ye karşılık geldiği bulundu.

4.10.4. EFNMR_T1-Bp

Bu makroda sadece polarizasyon (kutuplama) puls uzunluğu değiştirilir ve Fourier dönüşüm sonrası frekans boyutundaki sinyalin integrasyonu yapılır. Sinyal integre şiddetinin değerleri (0,1) aralığında normalize edilir. Polarize puls uzunluğuna göre sinyal şiddetinin deneysel eğrisi eşitlik 3.9 ile verilen teorik formülle fit yapılarak T1 zamanı bulunur.

4.10.5. EFNMR_T1-Be

Bu makroda polarize puls ile 90° RF puls arasındaki süre değiştirilir ve Fourier dönüşümü yapılmış sinyalin yine integre şiddeti bulunur. Sinyal şiddet verileri (0,1) aralığında normalize edilir. Polarize puls ile 90° RF puls arasındaki süre göre sinyal

şiddetinin deneysel eğrisi eşitlik 3.10 ile verilen teorik formülle fit yapılarak T1 zamanı bulunur.

4.10.6. EFNMR _T2-SY

Makroda 90° RF ve 180° RF puls arasındaki zaman aralığı değiştirilir ve Fourier dönüşümü yapılmış sinyalin yine integre şiddeti bulunur. Sinyal şiddet verileri (0,1) aralığında normalize edilir. 90° RF ile 180° RF puls arasındaki süre göre sinyal şiddetinin deneysel eğrisi eşitlik 3.11 ile verilen teorik formülle fit yapılarak T1 zamanı bulunur.

4.10.7. EFNMR _T2-CPMG

Makroda ilk 90° RF pulstan sonra ardaşık 180° RF pulslar uygulanır ve bu uyarı pulslar arasında meydana gelen spin yankı sinyallerinin integre şiddetleri bulunur. Zamanla spin yankı sinyallerinin şiddetleri üstel olarak azalacaktır. Bu üstel azalma eşitlik 3.12 ile verilen teorik formülle fit edilerek T2 enine durulma zaman parametresi elde edilir. Makronun işleyişinde sinyaller integre edilerek şiddetlerinin bulunması, yöntemin doğrulunu arttırıp sinyalin gürültüden daha az etkilenmesini sağlamaya yöneliktir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. T1 ve T2 Ölçümleri

EFNMR sisteminde ayran, benzin, dizel, kola, maden suyu, perhidrol, sıvı sabun, su, tiner, üzüm sirkesi, yoğurt, mevye suyu ve fosforik asit olmak üzere 13 farklı sıvı örnek incelenmiştir. Örneklerin herbiri yaklaşık 150 ml olmak üzere pet şişe içerisinde ölçülmüştür. Alışveriş mağazalarında bir çok sıvı ürün pet veya başka plastik (polimer) şişelerde muhafaza edilmektedir. Bu ürünlerin içeriğinin şişe kapağı açılmadan EFNMR ölçümleriyle tespit edilebilir. Çünkü örnek şekli önemli değildir. Önemli olan şişelerin ferromanyetik malzeme içermemesi ve çok kalın malzemeden yapılmamış olmasıdır. Fakat genelde bu şişeler ferromanyetik olmayan ince Al kaplama, plastik, kağıt gibi malzemelerden yapıldığından ölçülebilecek örnek sayısı oldukça fazladır.



Şekil 5.1: Ölçülen bazı örneklerin fotoğrafı.

Örneklerin öncelikle EFNMR_1 Puls deneyiyle rezonans frekansları bulundu. EFNMR_1 Puls Genlik Tarama ile 90° ve 180° RF pulslarının genlikleri daha sonra da EFNMR_1 Puls Süre Tarama ile de 90° ve 180° RF pulslarının süreleri elde edildi. Değişik ölçüm protokolleri arasından EFNMR_T1-Bp ve EFNMR_T2-CPMG yöntemleri, maddelerin T1 ve T2 parametrelerinin belirlenmesi için tercih edilmiştir. Çünkü bu yöntemlerle elde edilen ölçüm sonuçları literatürle çok daha uyumludur. Diğer yandan EFNMR_T1-Be ve EFNMR_T2-SY yöntemleriyle bulunan sonuçlar, EFNMR_T1-Bp ve EFNMR_T2-CPMG yöntemleriyle bulunan sonuçlara yakın bulunmuştur. Fakat her örnekte bu yöntemler uygun sonuç vermemiştir. Perhidrol,

yoğurt ve fosforik asit örneklerinin T2 parametresi çok kısa ve sinyal gürültü oranı çok düşük olduğundan ölçülememiştir.

Tablo 5.1: Deneyde alınan EFNMR ölçüm sonuçları.

Örnek	T1 (s)	T2 (s)
Ayran	1.1±0.1	0.420±0.03
Benzin	3.41±0.2	3.39±0.09
Dizel	0.95±0.06	0.93±0.02
Kola	2.8±0.2	2.72±0.05
Maden suyu	2.8±0.1	2.2±0.06
Perhidrol	0.88±0.09	-
Sıvı sabun	2.1±0.1	1.79±0.05
Su	2.5±0.1	2.44±0.01
Tiner	1.16±0.06	1.12±0.04
Üzüm sirkesi	2.3±0.2	1.44±0.02
Yoğurt	0.65±0.01	-
Meyve suyu	0.77±0.1	0.69±0.06
Fosforik asit	0.48±0.06	-

Literatürdeki çalışmalardan alınan çeşitli sıvı kimyasalların T1 ve T2 parametreleri:

Tablo 5.2: Literatürden alınan bazı EFNMR ölçüm sonuçları [43].

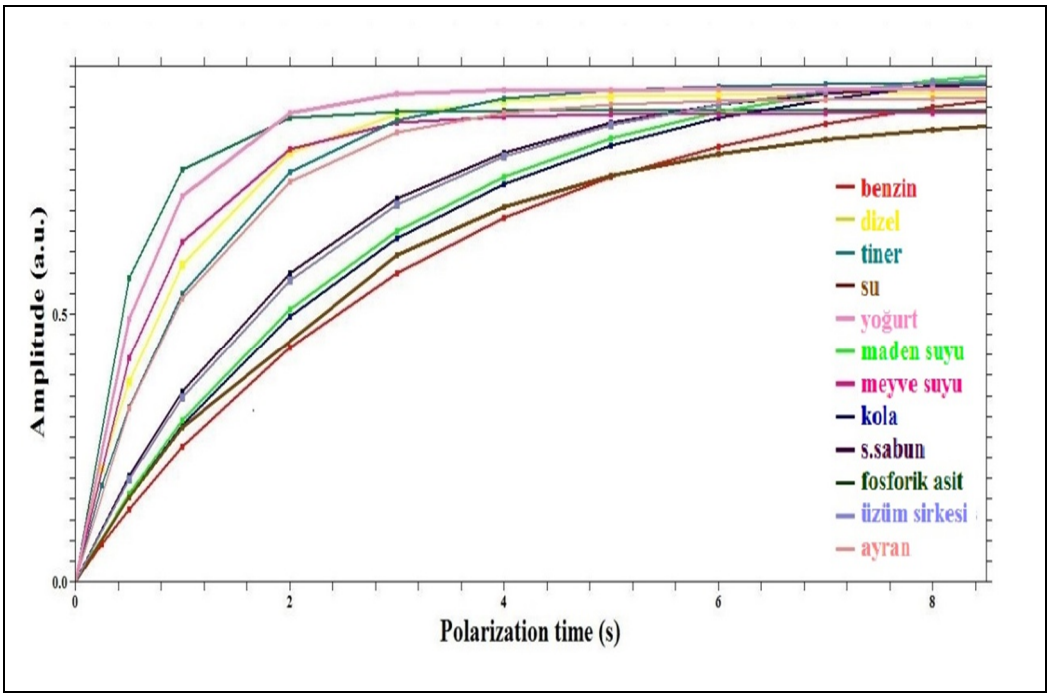
Sınıf	İsim	T1,s	T2,s
Su	Water (18 M cm)	2.4± 0.1	1.8 ± 0.1
	dilute NH4OH (Wegmans	2.3 ± 0.03	1.53 ± 0.05
Alkoller	Methanol (Mallinckrodt)	2.43 ± 0.08	1.74 ± 0.12
	Ethanol, Absolute (Aaper Alcohol & Chemical)	1.70 ± 0.1	1.37 ± 0.09
	1-Propanol (J.T. Baker)	1.12 ± 0.02	0.96 ± 0.01
	1-Butanol (Mallinckrodt)	0.94 ± 0.02	0.78 ± 0.05
	2-Propanol (Mallinckrodt	1.18 ± 0.03	0.88 ± 0.02
	t-Butanola (Mallinckrodt)	0.72 ± 0.01	0.50 ± 0.05
	Ethylene Glycol (Fisher Scientific)	0.31 ± 0.01	0.25 ± 0.02
Hidrokarbonlar	n-Pentane (J.T. Baker)	3.67 ± 0.12	2.24 ± 0.23
	n-Hexane (J.T. Baker)	2.38 ± 0.04	1.43 ± 0.16
	n-Heptane (Alpha Aesar)	1.89 ± 0.03	1.43 ± 0.16
	n-Decane (J.T. Baker)	1.22 ± 0.04	1.16 ± 0.03
	n-Dodecane (Sigma Aldrich)	1.10 ± 0.03	0.92 ± 0.05
	n-Tridecane (Acros)	0.94 ± 0.02	0.67 ± 0.01
	n-Pentadecane (Acros)	0.92 ± 0.04	0.87 ± 0.16
Halkalı hidrokarbonlar	Cyclohexane (Fisher Scientific)	1.79 ± 0.03	1.27 ± 0.11
	Benzene (EMD)	2.85 ± 0.05	2.60 ± 0.20
	Toluene (Mallinckrodt)	2.55 ± 0.03	1.94 ± 0.09
	Xylene (Fisher Scientific)	4.28 ± 0.14	1.95 ± 0.20
	THF (Mallinckrodt)	2.45 ± 0.03	1.77 ± 0.06
ketonlar	Acetone (Mallinckrodt)	2.94 ± 0.06	1.13 ± 0.11
	di-Isopropyl ketone (Alfa Aesar)	2.77 ± 0.05	1.50 ± 0.05
Sülfinonlar	DMSO (Mallinckrodt)	2.11 ± 0.03	1.34 ± 0.18
Karboksil acidler	Acetic acid, glacial (Mallinckrodt)	1.70 ± 0.03	1.08 ± 0.04
	Ethyl Acetate (Mallinckrodt)	2.21 ± 0.02	1.38 ± 0.05

Tablo 5.2: Literatürden alınan bazı EFNMR ölçüm sonuçları [43] (devam).

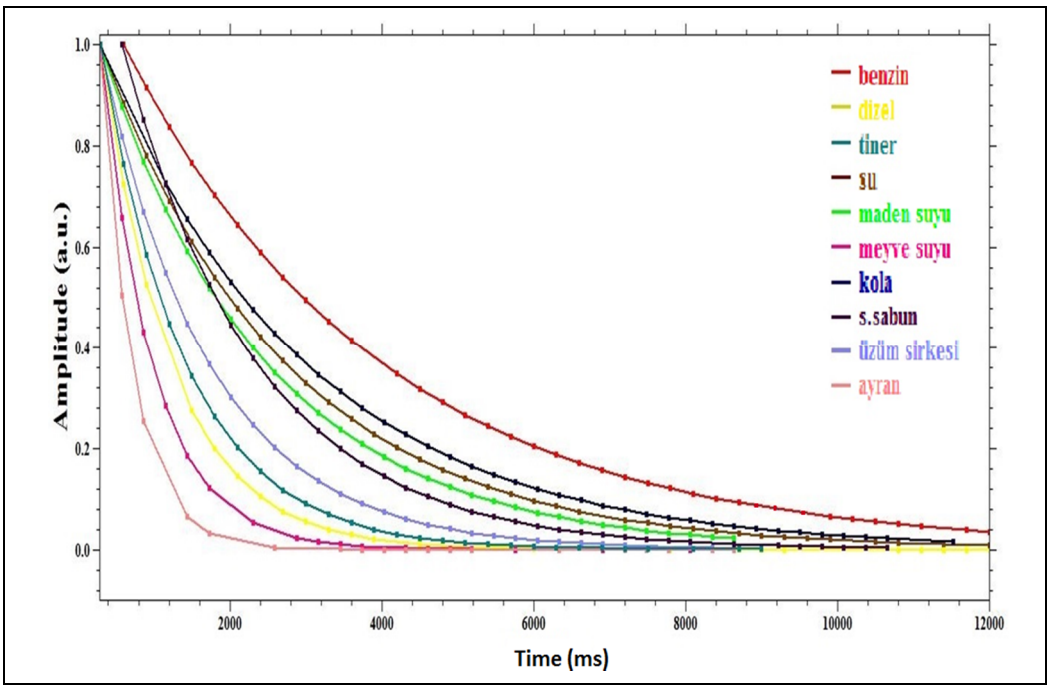
N içerenler	Acetonitrile (Mallinckrodt)	3.59 ± 0.05	1.59 ± 0.08
Chlorinated	Chloroform (J.T. Baker)	2.29 ± 0.05	1.46 ± 0.04
	dichloromethane (EMD)	3.83 ± 0.07	2.10 ± 0.11
Tüketici	Gas (97 octane RT)	2.5 ± 0.2	1.75 ± 0.09
hidrokarbonlar	Gas (97 octane _10C)	1.96 ± 0.09	1.29 ± 0.07
	5W30 oil (clean)–	0.094 ± 0.006	-
	5W30 Oil (used) – –	-	-
	Diesel (#2, C10–15, 12 avg)–	0.515 ± 0.02	-
	Brake Fluid, DOT3 glycol	0.40 ± 0.02	0.38 ± 0.02
	based (Prestone)	0.39 ± 0.01	0.31 ± 0.02
	Brake Fluid, DOT4 glycol	0.44 ± 0.02	0.31 ± 0.02
	based (Prestone)		
	Brake fluid, DOT5 silicone	1.7 ± 0.1	1.26 ± 0.09
	based (Radiator Specialty)	.6 ± 0.2	1.05 ± 0.09
	Methanol/water windshield	1.21 ± 0.01	0.90 ± 0.02
	washer fluid (Walmart)	1.90 ± 0.03	1.25 ± 0.04
	Whyte board cleaner (Expo) 1		
	Paint thinner (Clean Strip)		
	MIBK (TCI America)		

Tablo 5.1'de ölçülen tüm örneklerin T1 ve T2 parametreleri verilmiştir. Tablo 5.2'de literatürden alınan çeşitli maddelerin T1 ve T2 parametreleri derlenmiştir. Ölçülen örneklerin daha iyi ayırt edilebilmesi için ilk olarak aynı grafiğe aktarımları yapılmıştır. Şekil 5.2'de örneklerin göreceli sinyal şiddetlerinin polarizasyon zamanına göre ne kadar hızlı değiştiği görülebilir. Örneğin yoğurt, fosforik asit ve meyve suyu diğer örneklere göre hızlıca maksimum sinyal şiddetine ulaşmaktadır. Bu da bu örneklerin T1 zamanlarının diğerlerine göre kısa olduğu anlamına gelir. Kola ve benzin, maden suyu ise en uzun T1 zamanlarına sahiptir. Aynı biçimde örneklerin T2 zamanları şekil 5.3'te kıyaslanmıştır. Benzinden elde edilen sinyalin süresi diğer örneklere göre daha fazladır. Benzinin sinyal şiddetinin azalması daha yavaş olduğundan T2 zamanı diğer örneklere göre uzundur. Ayrandan alınan sinyal ise hızlı biçimde azaldığından ölçülebilen örnekler arasında T2 zamanı en kısa olan

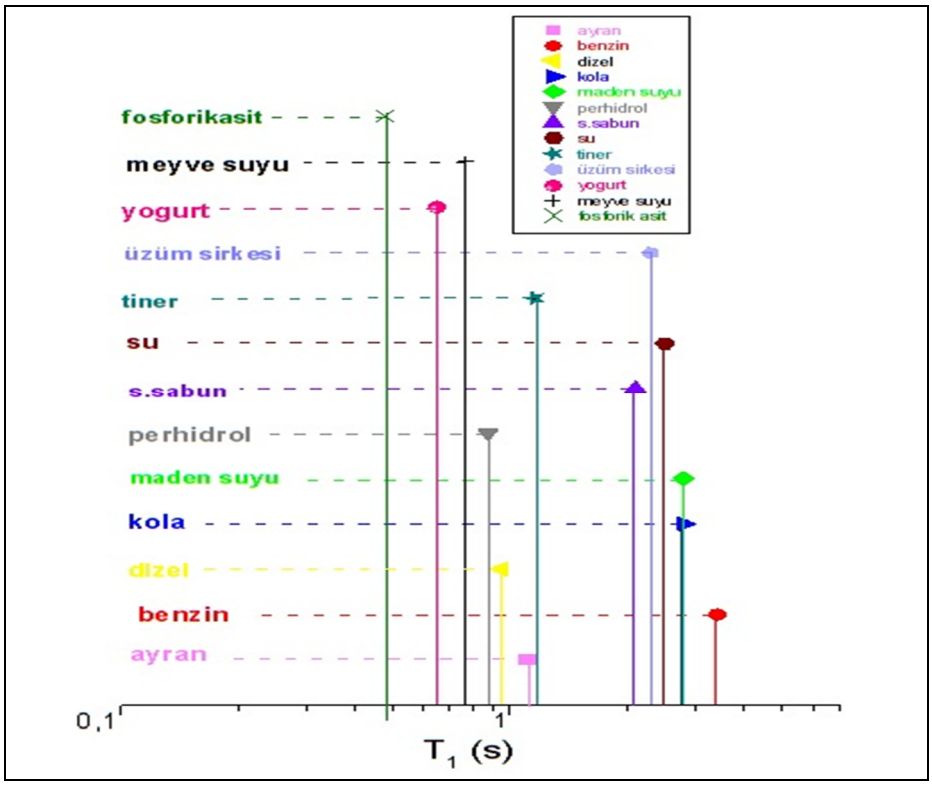
sıvıdır. İkinci olarak örneklerin T1 ve T2 zamanları logaritmik skalada şekil 5.4, şekil 5.5 ve şekil 5.6'da gösterilmiştir.



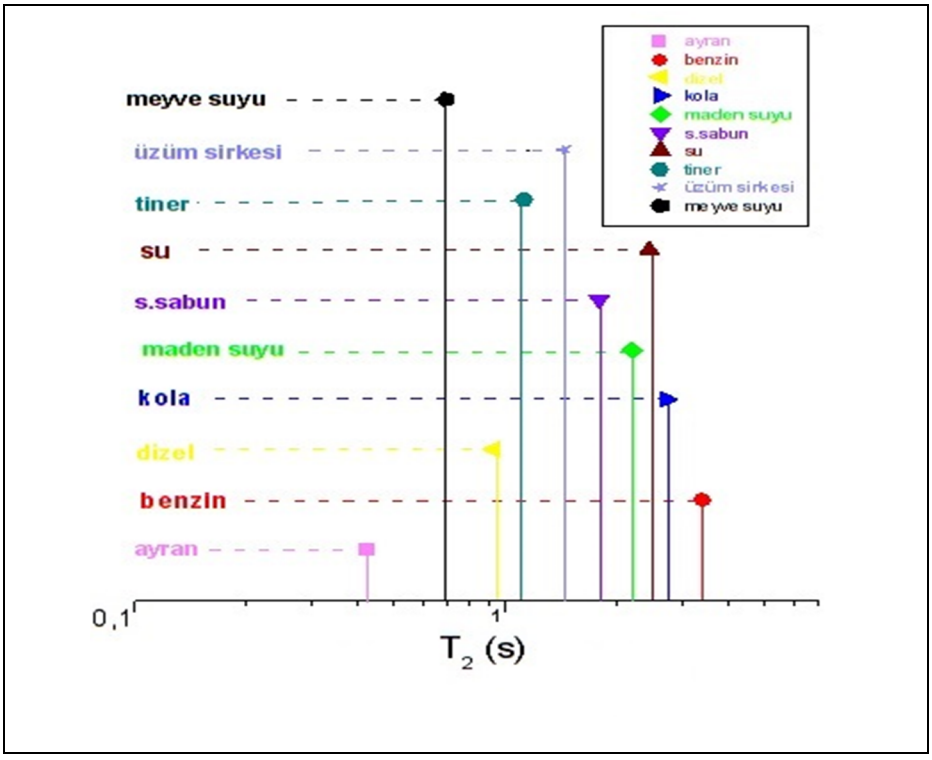
Şekil 5.2 : Ölçülen örneklerin EFNMR_T1-Bp yöntemiyle, polarizasyon zamanına bağlı olarak göreceli sinyal şiddetleri ve teorik modelleme sonuçları.



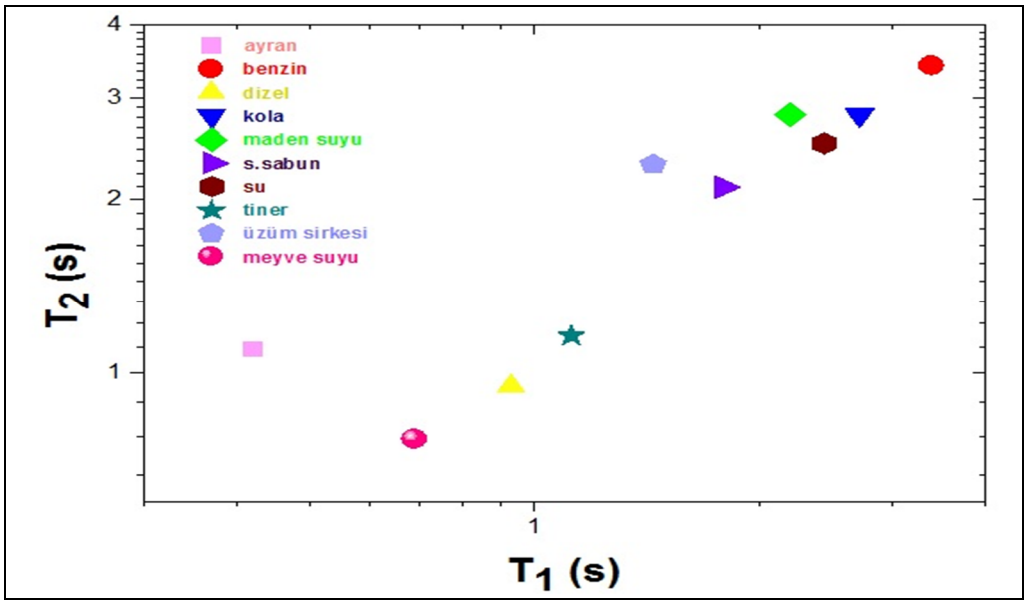
Şekil 5.3 : Ölçülen örneklerin EFNMR_T2-CPMG yöntemiyle, ölçüm zamanına bağlı olarak göreceli sinyal şiddetleri ve teorik modelleme sonuçları.



Şekil 5.4 : Ölçülen örneklerin T1 durulma zamanlarının logaritmik skalada karşılaştırılması.



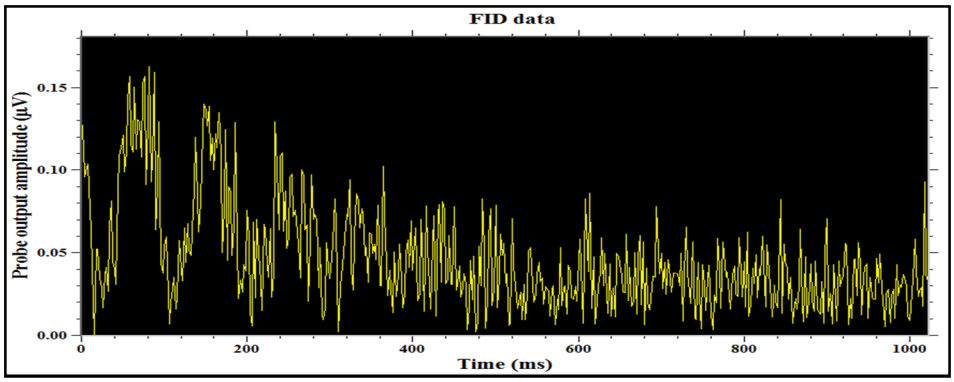
Şekil 5.5: Ölçülen örneklerin T2 durulma zamanlarının logaritmik skalada karşılaştırılması.



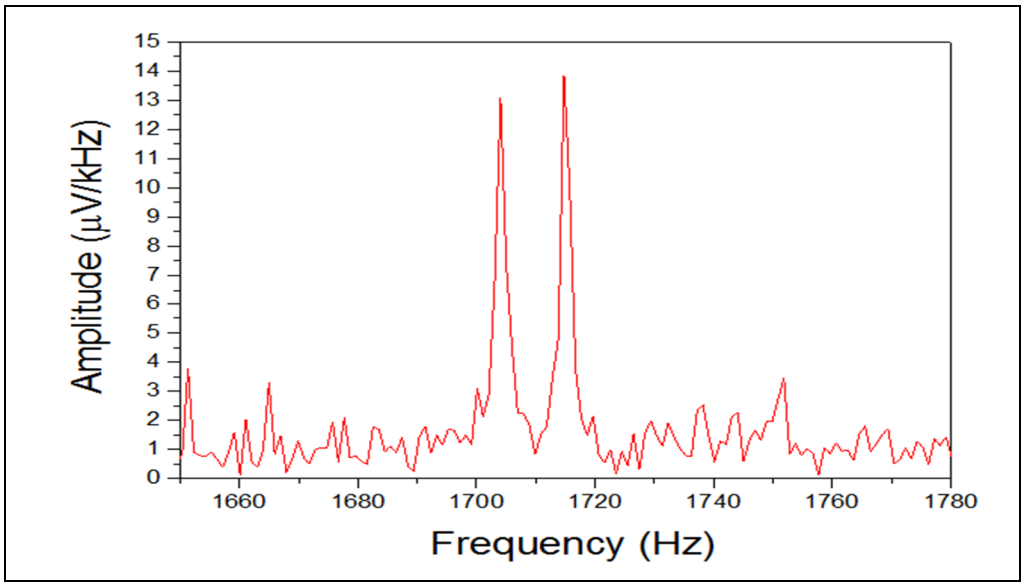
Şekil 5.6: Ölçülen örneklerin durulma zamanlarının karşılaştırılması.

5.2. J-Çiftlenim Ölçümleri

Trimetil fosfat (TMP), kimyasal formülü $(CH_3)_3PO_4$ olan kimyasal renksiz bir sıvıdır. Kimyasalda hidrojen sinyali direkt olmayan spin-spin etkileşmesinden dolayı ikiye (11 ± 0.5 hertz) yarılır. 30 ml ve 48 tarama için Şekil 5.7'de TMP'den alınan sinyalin FID sonucu, şekil 5.8'de ise Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu gösterilmektedir.

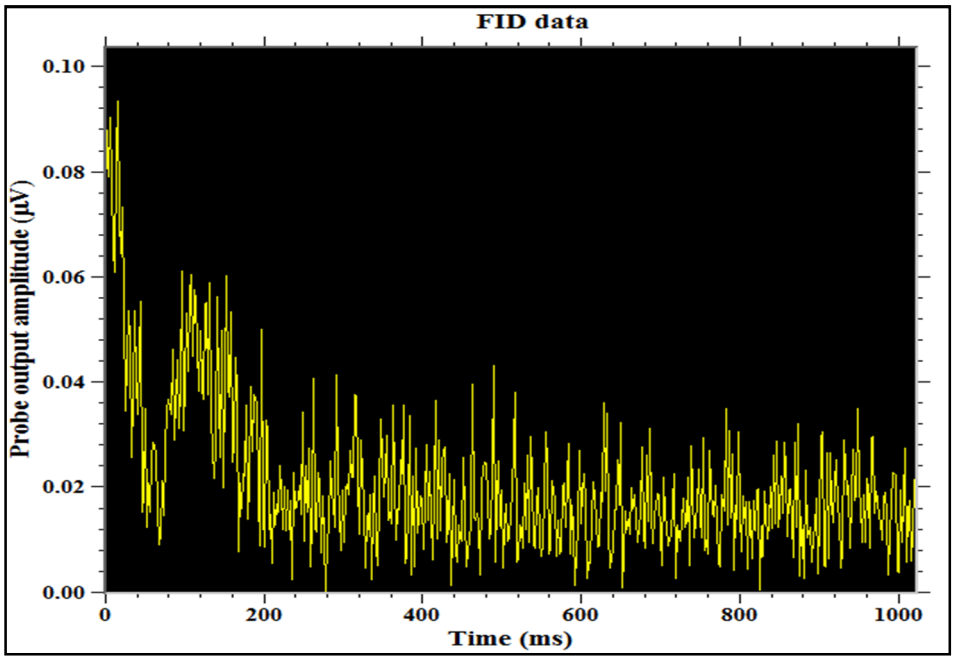


Şekil 5.7: TMP malzemesi için serbest indüksiyon sinyali (FID).

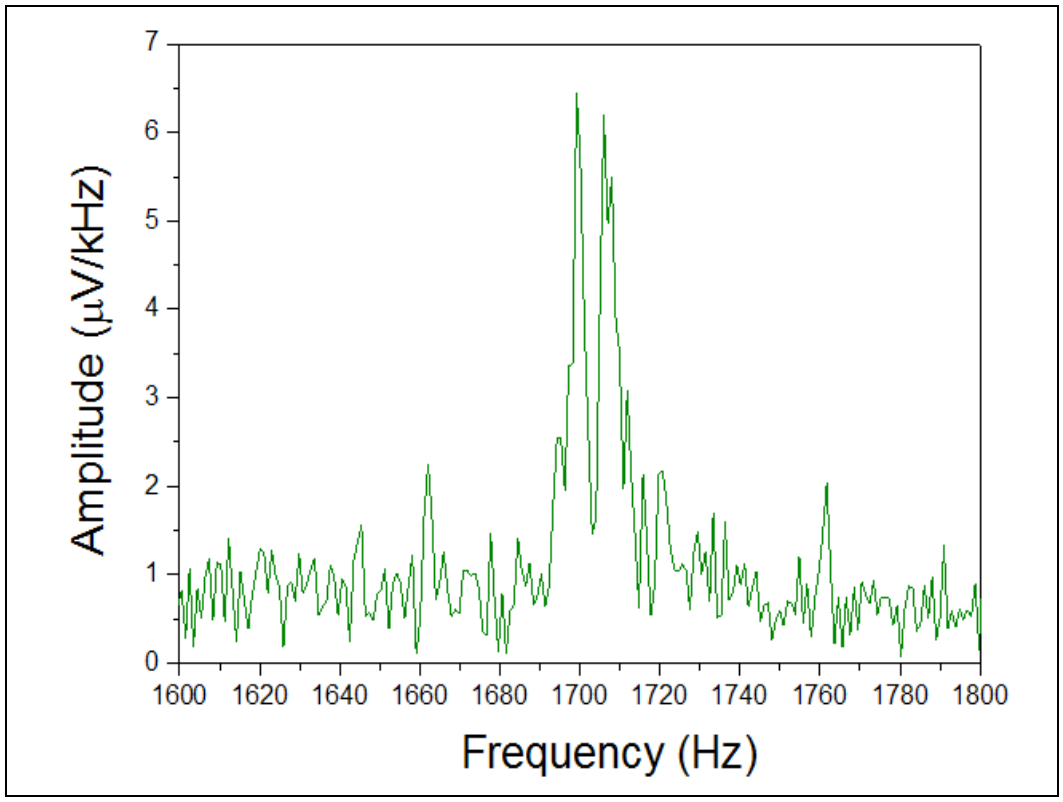


Şekil 5.8: TMP sinyalinin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.

Floro benzen (FB), kimyasal formülü C_6H_5F olan kimyasal renksiz bir sıvıdır. Kimyasalda hidrojen sinyali direkt olmayan spin-spin etkileşmesinden dolayı ikiye (6.5±0.4 hertz) yarılır. 90 ml ve 100 tarama için Şekil 5.9'de FB'den alınan sinyalin FID sonucu, şekil 5.10'da ise Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 5.9: FB malzemesi için serbest indüksiyon sinyali (FID).



Şekil 5.10: FB sinyalinin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.

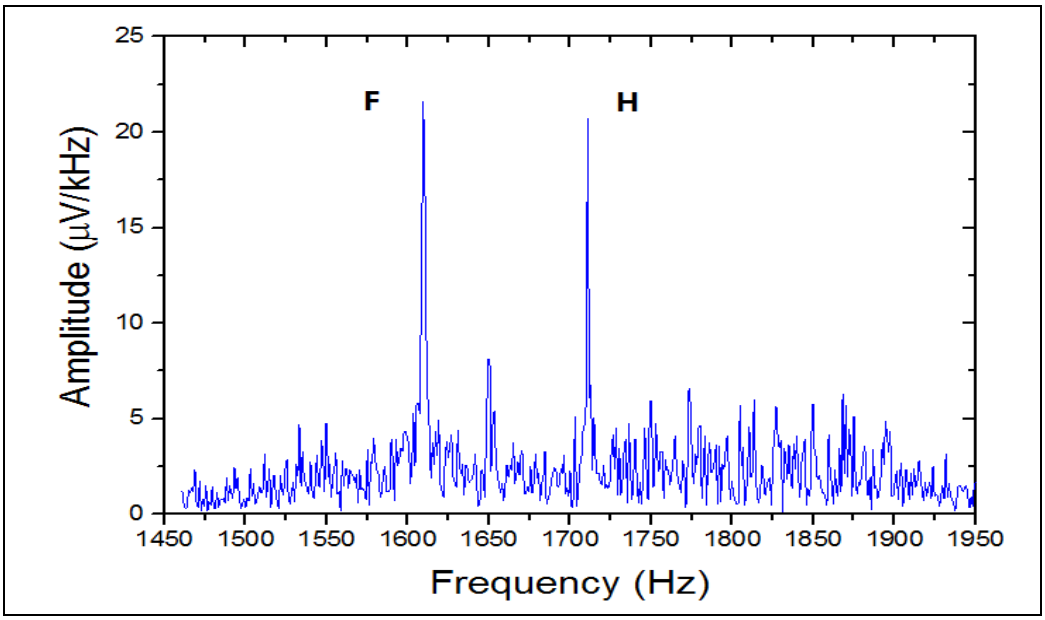
5.2. Trifloroasetik Asit (TFA) Ölçümleri

Yapılan EFNMR cihazı durulma parametreleri T1 ve T2 , J-çiflenimin yanı sıra farklı çekirdeklere sahip maddelerin tespiti içinde kullanılmıştır.

Trifloroasetik asit (TFA), kimyasal formülü $C_2HF_3O_4$ olan kimyasal renksiz bir sıvıdır. Kimyasalda hidrojen sinyali ve flor sinyali arasındaki frekans farkı yaklaşık 100 hertzdir. Çünkü hidrojen ve flor çekirdeklerinin jiromanyetik oranları birbirinden farklıdır. Sinyaller arasındaki fark eşitlik 5.1 ile bulunur.

$$\Delta f_{Larmor} = (\gamma_H - \gamma_F) B_e \tag{5.1}$$

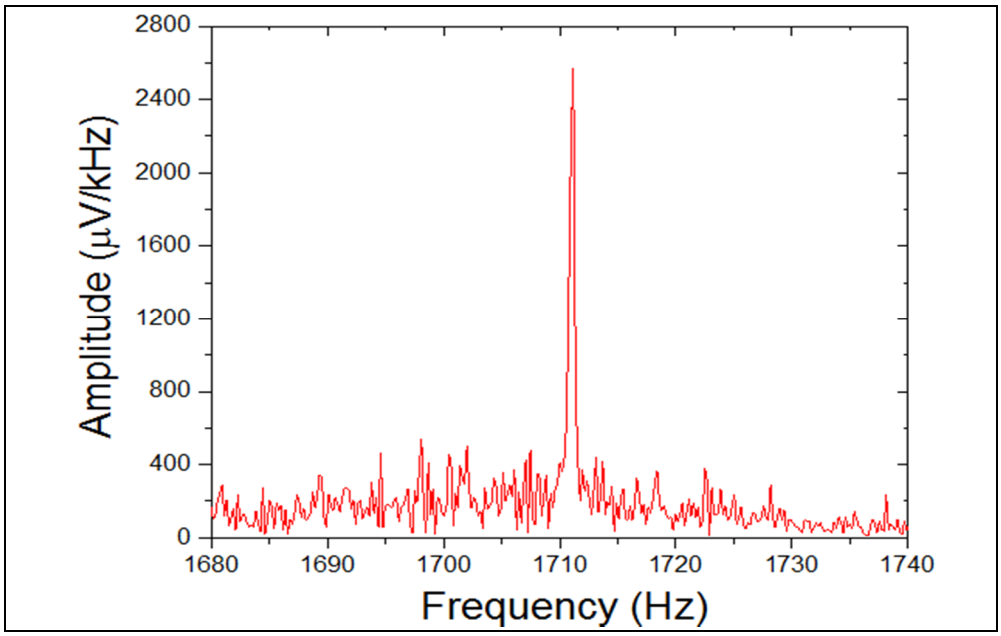
Eşitlikte $\gamma_H = 42.576\ MHz\ T^{-1}$, $\gamma_F = 40.052 MHz\ T^{-1}$ ve $B_e = 40.4 \mu T$ 'dır. Şekil 5.11'de 100 ml ve 24 tarama için TFA'dan alınan sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu gösterilmektedir.



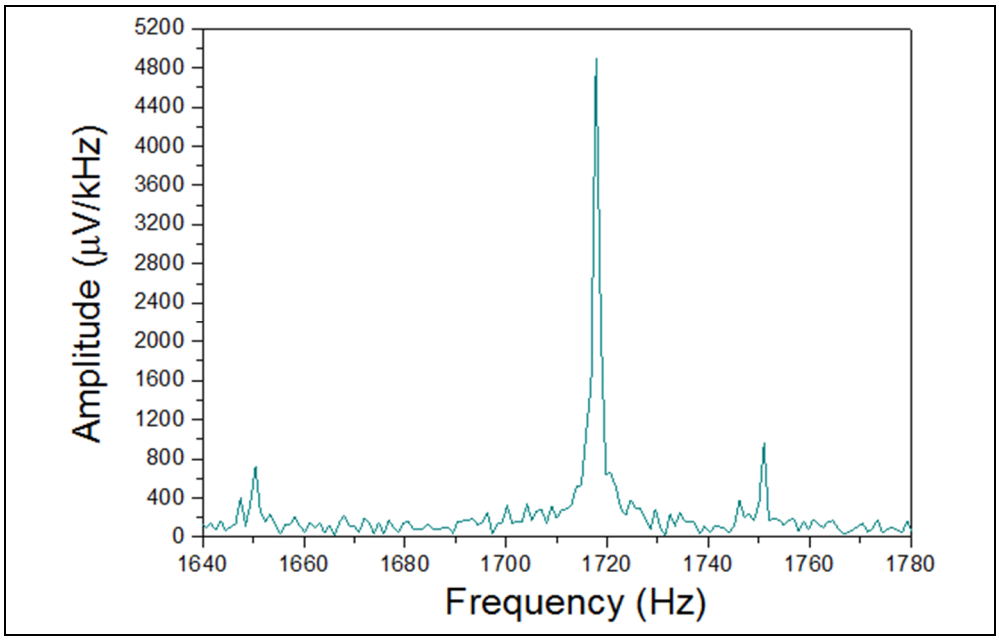
Şekil 5.11: TFA sinyalinin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.

5.4. Halbach Mıknatıs Ölçümleri

Daha önceki bölümlerde EFNMR sinyalinin şiddeti kutuplama manyetik alanının şiddetiyle direkt orantılı olduğu tartışılmıştır. Polarizasyon bobiniyle elde ettiğimiz manyetik alan şiddeti 10 mT'dır. Bu seviyenin üstüne çıkılması puls sistemlerinde tekniksel olarak zordur. Çünkü özel ve güçlü elektronik devrelerin tasarlanması ve bobinlerin soğutulması gerekmektedir. Ancak çok daha basit çözüm olarak mekanik bir yolla transfer (polarizasyonu değiştirme) yöntemini kullanabiliriz. Laboratuvarımızda 0.5 T kadar yüksek manyetik alana sahip bir Halbach sistemi mevcut olup EFNMR deneylerinde kullanıldı. Örneği önce mıknatıs sistemi içinde 5xT1 süresi kadar beklettikten sonra el yardımıyla 1 saniye gibi kısa zamanda EFNMR probunun merkezine yerleştirilir. Ölçüm sırasında sistemdeki alüminyum kutunun kapağı açık tutulur. Bu da gürültü seviyesinin artmasına neden olur. Su sinyallerinin simetrik ve asimetrik gradyometre bobinleriyle ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.12'de simetrik gradyometre bobin, şekil 5.13'te ise asimetrik gradyometre bobin kullanılarak sudan (30 ml) elde edilen EFNMR sinyalleri gösterilmektedir.

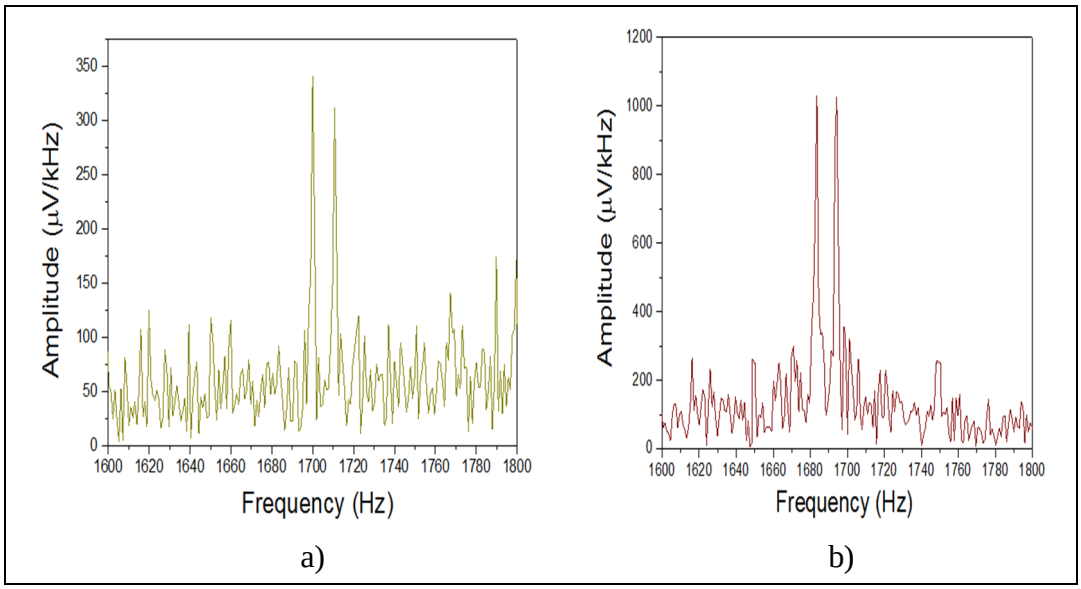


Şekil 5.12: Simetrik gradyometre bobin kullanılarak sudan elde edilen sinyal.



Şekil 5.13: Asimetrik gradyometre bobin kullanılarak sudan elde edilen sinyal.

Simetrik ve asimetrik gradyometre bobin kullanılarak, polarizasyonun Halbach mıknatısla yapılmasıyla elde edilen 30 ml TMP malzemesinden elde edilen EFNMR sinyalleri şekil 5.14'te verilmiştir.

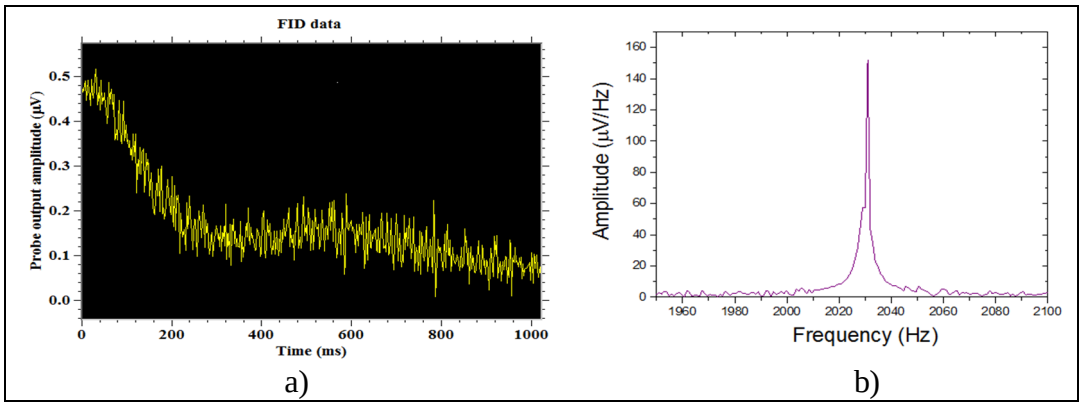


Şekil 5.14: a) Simetrik bobin ve b) Asimetrik gradyometre bobin kullanılarak 30 ml tek tarama için TMP malzemesinden elde edilen sinyaller.

Şekil 5.12-5.14'ten anlaşıldığı gibi simetrik ve asimetrik gradyometre bobinlerinde gürültü seviyeleri çok farklı değildir. Ancak asimetrik gradyometre bobinden elde edilen sinyalin genliği çok daha fazladır. Sinyal toplama ve geometri avantajları asimetrik gradyometre bobinin sinyal gürültü oranının daha fazla olmasını sağlar. Ayrıca gürültü çok şiddetli olmasına rağmen Halbach mıknatıs sayesinde sadece tek taramada ölçüm yapılabilmesi EFNMR deneylerinin çok daha hızlı yapılmasına imkan verir. Sinyallerin bir miktar farklı frekanslarda çıkması ise Halbach mıknatısının konumuna bağlıdır. Çünkü Halbach mıknatıs EFNMR sistemine yaklaşık 1-2 metre mesafede bulunmaktadır. Bu yüzden Halbach mıknatısın kalıcı alanı Dünya'nın manyetik alanını etkilemektedir.

5.4. Açık Arazi ve Demir Oda FID Ölçümleri

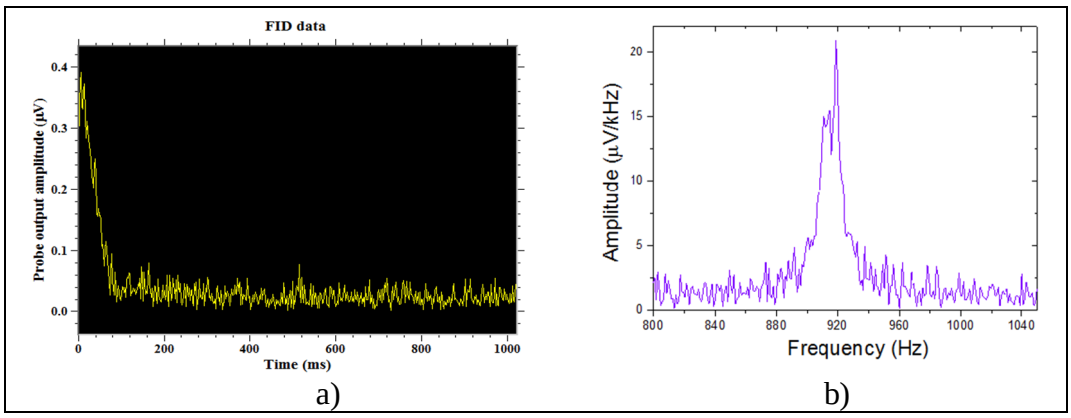
EFNMR deneylerinin bir kısmı açık arazide yapılmıştır. Dünya'nın manyetik alanın laboratuvardan uzak bir konumdaki homojenliği ve büyüklüğünü belirlemek için laboratuvar dışında yapılan ölçümde rezonans frekansı 2031 Hz bulunmuştur. Yarı frekans genişliğiyse 1.5 Hz bulunmuştur. Buna karşılık gelen T_2^* zamanı 0.212 s'dir. Alandaki homojenitesizlik ise yaklaşık 100 nT'dır. Şekil 5.15'te sonuçlar gösterilmektedir.



Şekil 5.15: a) Laboratuvar dışında suyla yapılan ölçümde elde edilen FID sinyali, b) Sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.

Laboratuvarda shimming yapıldığında alandaki homojensizlik 28.4 nT bulundu. Sinyalin yarı frekans genişliği ise yaklaşık 0.58 Hz bulunmuştur. Bu da laboratuvar ortamındaki homojenliğin yükseltilmesi için shimming işleminin ne kadar önemli olduğunu gösterir. Diğer yandan sistemin gürültü seviyesi laboratuvar dışında oldukça düşüktür. Ayrıca sinyalin şiddeti de artmıştır. Bu durum saha şartlarında gürültü kaynaklarının daha uzakta olmasından kaynaklanır. Böylece sinyal gürültü oranının saha şartlarında çok daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

Laboratuvar içerisinde bulunan demir oda geniş bir hacme sahiptir. Burada deney yapılmak istenmesinin sebebi odanın Faraday kafesi olmasından dolayı gürültü seviyesinin çok az olmasıdır. Fakat bu odanın ekranlama etkisi Dünya'nın manyetik alanının bu oda içerisindeki değerini 21.6 μT'ya kadar düşürmektedir. Bu alan değerine karşılık gelen proton rezonans frekansı ise 920 Hz'dir. Laboratuvarda Dünya'nın manyetik alanı 40.4 μT ve proton rezonans frekansıda 1720 Hz'dir.

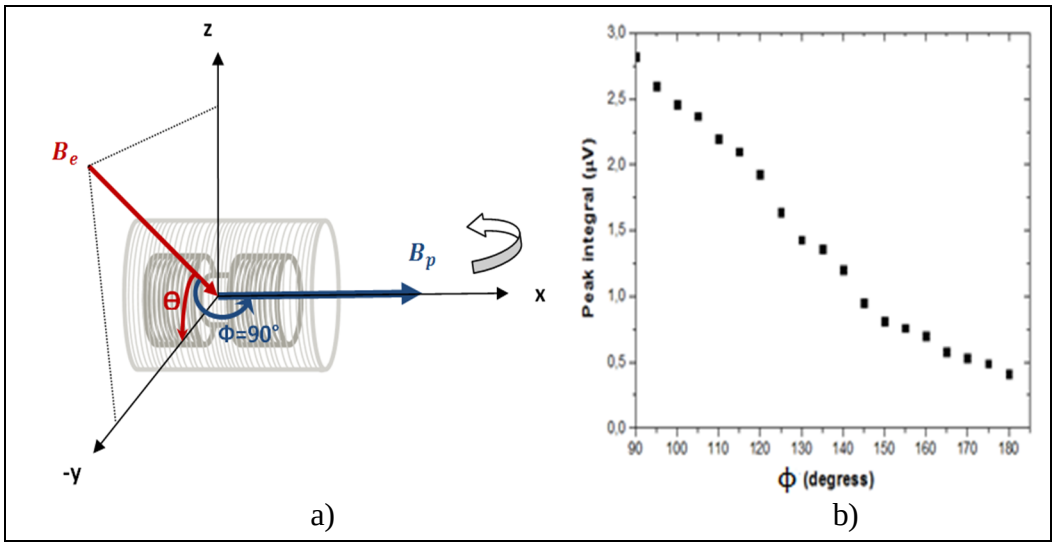


Şekil 5.16: a) Demir odada suyla yapılan ölçümde elde edilen FID sinyali, b) Sinyalin Fourier dönüşüm sonrası frekans spektrumu.

Sinyal laboratuvarda shimming yapılmadan yaklaşık 400 ms sürmekteyken, demir oda içerisinde ise sadece 80 ms civarında sürmektedir. Bu oda içindeki manyetik alan homojenliğinin ferromanyetik duvarlardan dolayı düşük olduğunu göstermektedir.

5.7. Açıya Bağlı Sinyal Ölçümleri

EFNMR deneylerinde sinyalin en iyi şartlarda gözlenmesi için Dünya'nın manyetik alanıyla verici-alıcı bobinin ekseni birbirlerine dik olması gerekmektedir. Bunun etkisini göstermek için bobin ve Dünya'nın manyetik alan yönü arasındaki açı Φ, 90°'den beşer derecelik adımlarla 180°'ye kadar değiştirilerek EFNMR sinyalinin integre şiddeti kaydedildi (şekil 5.17). En yüksek sinyal NMR teorisinin öngördüğü gibi açı 90 derece ve en düşük 180° derecedeyken ölçüldü. Çünkü RF alanın yönü statik alana (EFNMR'da Dünya'nın manyetik alanına) dik olmalıdır.



Şekil 5.17: a) Sinyalin şiddetinin Be ölçüm alanıyla verici-alıcı bobinin arasındaki açıya bağlılığı, b) Ölçüm sonuçları.

5.8. Teneke Kutu T1 ve T2 Ölçümleri

Sistemde su, benzin, dizel ve tiner olmak üzere 4 farklı sıvı örnek incelenmiştir. Örneklerin herbiri yaklaşık 150 ml olmak üzere teneke kutu içerisinde ölçülmüştür. Bu ürünlerin içeriğinin EFNMR ile tespit edilmesi mümkündür . Çünkü

örneklerin kalınlığı, 1720 Hz civarındaki sinyalin nüfuz derinliğinden (skin depth) fazla değildir. Bu teneke kutular paslanmaz çelik üzerine 0.76 mikron kalınlığındaki alüminyum kaplanarak yapılmış materyallerdir. Mağazalarda kola, soda ve gazoz gibi sıvılar bu tip teneke kutularda muhafaza edilmektedir.

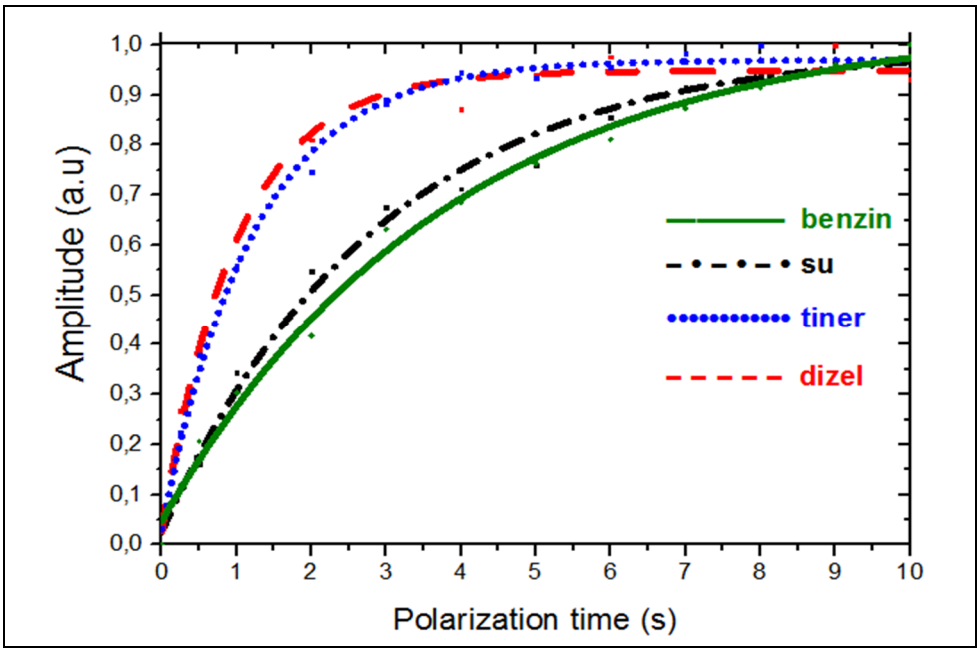


Şekil 5.18: Teneke kutu içinde ölçülen
bazı örneklerin fotoğrafı.

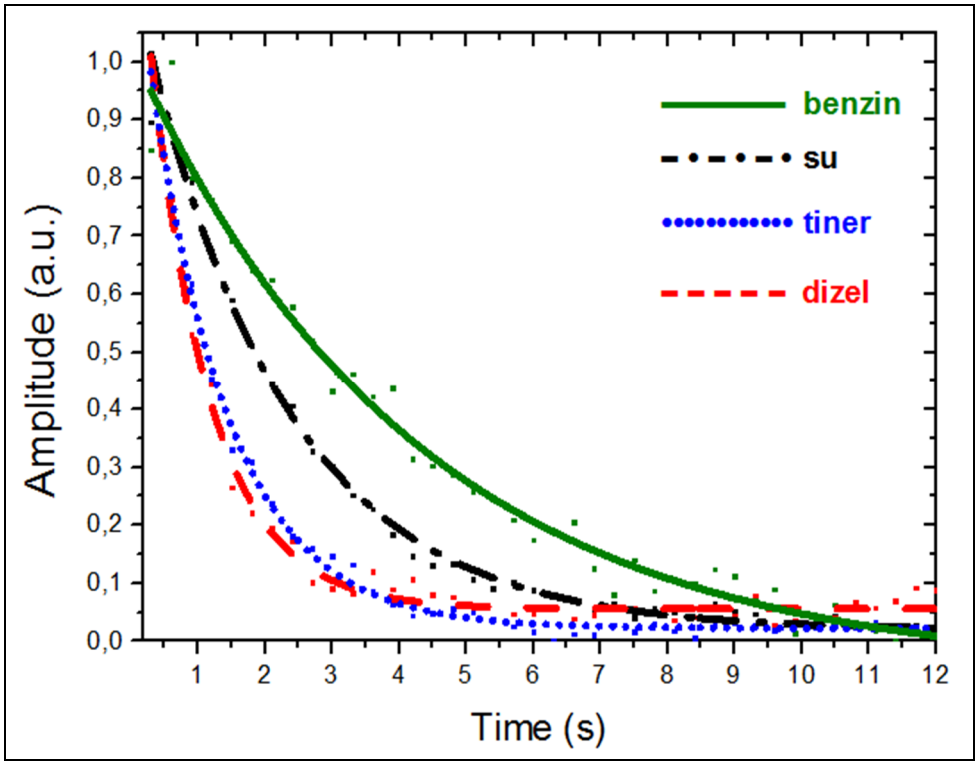
Her sıvı teneke kutusu için aynı ölçüm prosedürü uygulandı. Öncelikle EFNMR_1 Puls makrosu kullanılarak rezonans frekansı kontrol edildi. Çünkü Dünya'nın manyetik alanı her gün değişmektedir. Sonra da EFNMR_1 Puls Genlik Tarama makrosu ile 90° ve 180° RF pulslarının genlikleri ve EFNMR_1 Puls Süre Tarama makrosu ile de 90° ve 180° RF pulslarının süreleri tespit edildi.

Bu hazırlık aşamalarından sonra EFNMR_T1-Bp ve EFNMR_T2-CPMG makroları teneke kutu içindeki sıvıların T1 ve T2 parametrelerinin ölçümünde tercih edilmiştir. Çünkü bu makroların ölçüm sonuçları literatürle çok daha uyumludur. EFNMR_T1-Be ve EFNMR_T2-SY ölçüm sonuçları EFNMR_T1-Bp ve EFNMR_T2-CPMG ölçüm sonuçlarına yakın bulunmuştur. Fakat her malzemede için bu makrolar uygun sonuç vermemiştir. Şekil 5.18'deki içeceklerin içerisindeki sıvılar boşaltılarak su, benzin, dizel, tiner konuldu ve ağızları kapatıldı.

Şekil 5.19'da EFNMR_T1-Bp yöntemiyle elde edilen sonuçlar sıvıların T1 zamanlarını kıyaslamak için tek bir grafikte gösterilmekteyken, şekil 5.20'de EFNMR_T2-CPMG yöntemiyle de sıvıların T2 zamanlarını kıyaslamak için sonuçlar tek bir grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5.19: Teneke kutu içerisinde EFNMR_T1-Bp yöntemiyle ölçülen su, dizel, benzin ve tinerin polarizasyon zamanına bağlı olarak göreceli sinyal şiddetleri ve teorik modelleme sonuçları.



Şekil 5.20 : Teneke kutu içerisinde ölçülen su, dizel, benzin ve tinerin EFNMR _T2-CPMG yöntemiyle ölçülen zamana bağlı göreceli sinyal şiddetleri ve teorik modelleme sonuçları.

Tablo 5.3: Teneke kutu içerisinde bulunan sıvıların EFNMR ölçüm sonuçları.

Örnek	T1 (s)	T2 (s)
Su	2.82±0.2	2.1±0.2
Benzin	3.86±0.3	3.69±0.1
Dizel	0.99±0.08	0.953±0.03
Tiner	1.26±0.2	1.23±0.01

Tablo 5.3'te teneke kutuda ölçülen örneklerin T1 ve T2 parametreleri verilmiştir. Ölçülen örneklerin daha iyi ayırt edilebilmesi için ilk olarak aynı grafiğe aktarımları yapılmıştır. Şekil 5.19'da örneklerin göreceli sinyal şiddetlerinin polarizasyon zamanına göre ne kadar hızlı değiştiği görülebilir. Aynı şekilde örneklerin T2 zamanları şekil 5.20'de kıyaslanmıştır. Pet şişeyle yapılan ölçümlerle kıyaslanırsa değerler birbirlerine oldukça yakındır. Ancak verilerin belirsizliği (hata payı) teneke kutularda daha fazladır. Çünkü teneke kutular paslamaz çelikten yapılmıştır. Paslanmaz çelik içerisinde demir elementini barındırmaktadır. Demir ferromanyetik olduğundan sinyalin çözünürlüğünüde etkilemektedir. Sinyalin şiddeti metalin kalınlığından dolayı (skin depth) da azalmaya uğramaktadır.

Örnekler su hariç özellikle alevlenebilir sıvılardan seçildi. Çünkü güvenlik noktalarında kapalı kutuların açılmasına gerek kalmadan alevlenebilir sıvıların tespiti yapılması gerekmektedir. Böyle bir tespitin mümkün olup olmadığını araştırmak için bu tip sıvılarda ölçüm setine dahil edilmiştir.

5.9. Yorumlar ve Öneriler

Tez çalışmasında Dünya'nın manyetik alanı laboratuvarda birçok noktada ölçülerek homojenliği en yüksek konum tespit edildi. Polarize bobin, verici-alıcı, gradyometre bobin, shimming bobinler, anahtar devre, filtreleme devreleri geliştirildi

ve bunlar birleştirilerek EFNMR spektrometresi kuruldu. EFNMR probu ölçüm yapılacak noktaya getirildi ve test edildi.

İlk olarak 13 farklı sıvının T1 ve T2 zamanı ölçüldü. Ölçüm sonuçları literatürdeki veriler ile kıyaslandı. Ölçülen her malzemenin durulma zamanlarının farklı olduğu gözlendi. Bu parametreler her maddeye özgün olduğundan sıvıların kimyasal yapısı açısından önemlidir. Durulma parameterelerinden malzemelerin yapısı, kompozisyonu ve vizkositesi hakkında bilgi edinilebilir. Örneğin, düşük viskositeye sahip sıvıların T1 ve T2 zamanları birbirine yakın değerler alır. Yüksek viskositeye sahip sıvıların T1 durulma zamanı değeri T2 durulma zamanı değerinden daha büyük olmaktadır. Viskosite arttıkça durulma zamanları azalır. Değişik sıvılarının EFNMR ölçümlerinde yoğurdun durulma zamanlarının kısa olduğu gözlenmiştir.

Bu spektrometre çok esnek ve ölçülen örneklerin hacimleri bakımından geniş bir kapsamı olduğundan pratik bir analiz cihazıdır. Alışveriş mağazalarında raflarda görülebilecek (şekil 5.21) çoğu kutu veya şişe benzeri sıvı içeren yapıların durulma parametreleri bu cihaz ile ölçülebilir.



Şekil 5.21 : Market reyonunda ölçülebilecek sıvıların bir kısmı.

Bu cihaz ile T1 ve T2 parametrelerinin yanı sıra spektroskopide çok önemli olan direkt olmayan spin-spin çiftlenimi de ölçülebilmektedir. J-çiftlenimi genellikle çok yüksek manyetik alan spektroskopide ölçülmektedir. Düşük alanda ise alanların homojensizliğinden dolayı bu bilgi kaybolmaktadır. Aslında düşük alanlarda Zeeman etkileşim terimi zayıf olduğundan J-çiftlenim terimi baskın hale gelir bu yüzden düşük alanlarda J-çiftlenimin ölçülmesi daha uygundur. Dünya'nın manyetik alanı oldukça homojen fakat laboratuvar şartlarında değişik ferromanyetik cisimlerden

dolayı homojenliği bozulmaktadır. Bu yüzden homojenliği geliştirmek için önce teorik hesaplamalar yapıldı ve sonra da 3 eksenli shimming sistemi kuruldu. Shimming yapılmadan ölçülen yarı frekans genişliği laboratuvarda yaklaşık 5 Hz iken shimming yapılarak çizgi genişliği yaklaşık 0.58 Hz'e düşürülmüş ve çözünürlük oldukça arttırılmıştır. Daha sonra TMP ve FB kimyasallarının J-çiftlenim sabiti ölçülmüştür. Bazı kimyasallar için bu cihaz ile homonükleer J-çiftlenim sabiti de ölçülebilir. J-çiftlenim yarılması gösteren düşük alan NMR spektroskopi ölçümleri molaküler bağlar konusunda zengin bilgi verdiğinden oldukça çekicidir.

Proton çekirdekleri dışında NMR açısından aktif başka çekirdekler de EFNMR spektroskopi ile ölçülebilir. Çalışmada TFA kimyasalındaki iki farklı çekirdekten (H ve F) gelen NMR sinyalleri aynı anda gözlemlendi. Bu iki çekirdeğin rezonans frekansları arasındaki fark 100 Hz olduğundan shimming yapılmaya ihtiyaç duyulmamıştır. Farklı çekirdek ölçümleri gibi geniş band EFNMR deneylerinde verici-alıcı bobinin kalite faktörü (Q) önemlidir. Kalite faktörü verici-alıcı bobinin band genişliğini belirler. Böylece, band genişliği arttırılarak farklı çekirdekler gelen EFNMR sinyalleri sistemde aynı anda görülebilir.

Halbach mıknatıs çalışmada sinyal gürültü oranını arttırma amaçlı kullanılmıştır. Çalışmalarda TMP kimyasalında J-çiftlenim etkisiyle ikiye yarılmış EFNMR sinyali ilk olarak bu mıknatıs sayesinde gözlenmiştir. Sadece bir tarama yapılabilmesine rağmen sinyal gürültü oranı çok yüksektir. Ayrıca alüminyum kutunun kapağının açık olmasına ve dolayısıyla artan gürültü seviyesine rağmen bu ön polarizasyon yöntemi sayesinde çok zayif EFNMR sinyallerinin gözlemlenmesi mümkün olmuştur. Daha sonra asimetrik gradyometre bobinle sinyal gürültü oranı oldukça arttırılmıştır. Halbach mıknatıs yöntemiyle birlikte shimming sistemde çalıştırılabilirse düşük alanda spektroskopi için cihazın değeri oldukça artar. Ayrıca pratik uygulamalar açısından Halbach mıknatıs içerisinden tüp yardımıyla EFNMR probuna kadar akışkan dolaştırılabilirse hem yüksek sinyal gürültü oranı sahip hem akışkanın hızını ölçebilen "on-line" test/kontrol sisteminin geliştirilmesi teklif edilebilir.

EFNMR düzeneği laboratuvar dışına taşınarak alanın homojenliği ve değişik ortamların gürültü etkileri araştırılmıştır. Açık saha şartlarındaki EFNMR sinyalinin yarı frekans genişliği laboratuvardakinden oldukça düşüktür. Fakat shimming yapılarak laboratuvardaki sinyalinin yarı frekans genişliği açık sahadaki EFNMR sinyalinin yarı frekans genişliğinden daha dar yapılabilir. NMR birçok bilim dalında

başarıyla kullanılan bir araştırma yöntemidir. Ancak süperiletken mıknatısa sahip olduğundan oldukça hassas ve pahalıdır. Diğer yandan EFNMR cihazları geleneksel NMR cihazlarına göre çok daha (neredeyse 100 kat) az maliyetlidir ve aynı zamanda değişik uygulamalar açısından esnek bir yapıya sahiptir. Bu yüzden EFNMR spektroskopi cihazı hem öğrencilerin temel NMR prensiplerini öğrenmesi açısından hem de araştırma amaçlı çeşitli eğitim kademelerinde ve bilim merkezlerinde kullanılabilir. Değişik uygulamalara göre adapte edilerek ve hatta laboratuvar dışında doğada ölçüm yapılabilecek test/kontrol EFNMR sistemleri yapılabilir.

Demir oda ölçümleri radyo frekans gürültünün düşük olduğu ferromanyetik bir oda içerisinde yapılmıştır. Bu oda ferromanyetik olduğundan Dünya'nın alanı yarı yarıya azalmış ve homojenliğide oldukça düşüktür. Fakat bu şartlar altında dahi sinyal 920 Hz'de bulunmuştur. Ek olarak bu oda laboratuvar ortamının homojenliğinide önemli boyutlarda etkilediği gösterilmiştir.

Sinyal şiddetinin, Dünya'nın manyetik alanı ve verici-alıcı bobininin yönelimine göre nasıl değiştiği araştırıldı. Teorik beklentiler ile uyumlu olarak maksimum sinyal şiddeti manyetik alan yönü ve verici-alıcı bobinin ekseninin birbirlerine dik olduğu konumda bulundu.

Son olarak teneke kutu içerisinde su, dizel, benzin, tiner sıvılarının T1 ve T2 durulma parametreleri ölçüldü. Sonuçlar tablo 5.2'de verilmiştir. Güvenlik uygulamaları için teneke kutuyu açmadan içerideki malzemenin tespiti oldukça önemlidir. Bu tür kutuların kalınlığı EFNMR ile ölçüm yapılmasına imkan tanır. Çünkü EFNMR sinyali 1720 Hz olduğundan birkaç mm kalınlığında olan metallere nüfus edebilmektedir. Deneylerde kullanılan örnekler arasında su dışında ölçülen diğer sıvılar alevlenebilir türdendir. Böylece kolay tutuşan veya patlayıcı yapımında kullanılması muhtemel olan sıvıların EFNMR spektroskopi tekniğiyle tespit edilmesinin mümkün olduğu gösterildi.

KAYNAKLAR

[1] Apaydın F., (1985), "Magnetik Rezonans", 2. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

[2] Levitt M. H., (2001), "Spin Dynamics", 2nd Edition, Wiley Press.

[3] Williamson P. T. F., Ernst M., Meier B. H., (2005), "Lecture Course: NMR Spectroscopy", 9th Edition, University of Zurich Press.

[4] Jonathan F. R., (2008), "EFNMR Gradiyent Field Coil System Teach Spin Manual", 3rd Edition, University of North Carolina Press.

[5] Balcı M., (1999), "Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi", 1. Baskı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları.

[6] Dong R. Y., (1997), "Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals", 2nd Edition, Springer Press.

[7] Kor H., (2012), "Farklı İyonlarla Katkılandırılmış Çeşitli Taç Eter Türevlerinin Yüksek Alan NMR Spektrometresi ile İncelenmesi", Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

[8] Köylü M. Z., (2004), "Crown Eterlerin Moleküler Dinamiğinin İyon Varlığında ve Yokluğunda NMR T1 Durulma Zamanı ile İncelenmesi", Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi.

[9] Halse, M. E., (2009), "Multi-Acquisition and Multi-Dimensional Earth's Field Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Doctoral Thesis, Victoria University of Wellington.

[10] Serway R. A., Robert J. B., John W. J., (2000), "Physics for scientists and engineers with modern physics", 5th Edition, Sounders College Publishing.

[11] Web 1, (2014), http://www.ngdc.noaa.gov/geomag/WMM/data/WMM2010, (Erişim tarihi: 08/09/2014)

[12] Berckhemer, H., (2005), "Grundlagen der Geophysik. Institut f¨ur Meteorologie und Geophysik", 2nd Edition, Wiley Press.

[13] Web 2, (2014), http://www.koeri.boun.edu.tr/jeomanyetizma, (Erişim tarihi: 10/09/2014).

[14] Packard M., Varian R., (1954), "Free Nuclear Induction in the Earth's Magnetic Field", Physical Review, 93, 941.

[15] Semenov A. G., Schirov M. D., Legchenko A. V., Burshtein A. I., Pusep Y., (1989), “A device for measuring the parameters of an underground mineral deposit”, 3rd Edition, Wiley Press.

[16] Shushakov O. A., (1996), “Groundwater NMR in conductive water”, Geophysics, 61, 998-1006.

[17] Shushakov O. A., Fomenko V. M., (2004), “Surface-NMR relaxation and echo of aquifers in geomagnetic field”, Applied Magnetic Resonance, 25, 599-610.

[18] Trushkin D. V., Shushakov O. A., Legchenko A. V., (1994), “The potential of a noise-reducing antenna for surface NMR groundwater surveys in the Earth's magnetic field”, Geophysical Prospecting, 42, 855-862.

[19] Trushkin D. V., Shushakov O. A., Legchenko A. V., (1993), “Modulation effects in non-drilling NMR in the Earth's field”, Applied Magnetic Resonance, 5, 399-406.

[20] Trushkin D. V., Shushakov O. A., Legchenko A. V., (1995), “Surface NMR appliedto an electroconductive medium”, Geophysical Prospecting, 43, 623-633.

[21] Brown R. J. S., Gamson B. W., (1960), “Nuclear magnetism logging”, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical and Petroleum Engineers, 219, 201-209.

[22] Callaghan P. T., Legros M., (1982), “Nuclear spins the Earth's magnetic field”, American Journal of Physics, 50, 709-713.

[23] Bene G., (1980), “Nuclear magnetism of liquid-systems in the earth field range”, Physical Report, 58(4), 213–267.

[24] Greenberg Y., (1998), “Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance”, Reviews of Modern Physics, 70, 175–222.

[25] Appelt S., Häsing F. W., Kühn H., Perlo J. P., Blümich B., (2005), “Mobile high resolution xenon nuclear magnetic resonance spectroscopy in the Earth's magnetic field”, Physical Review Letters, 94, 197-200.

[26] Appelt S., Kühn H., Häsing F. W., Blümich B., (2006), “Chemical analysis by ultrahigh-resolution nuclear magnetic resonance in the Earth's magnetic field”, Nature Physics, 2(2), 105-109.

[27] Appelt S., Häsing F. W., Kühn H., Sieling U., Blümich B., (2007), “Analysis of molecular structures by homo- and hetero-nuclear J-coupled NMR in ultra-low field”, Chemical Physics Letters, 440, 308-312.

[28] Appelt S., Häsing F. W., Kühn H., Blümich B., (2007), "Phenomena in J-coupled nuclear magnetic resonance spectroscopy in low magnetic fields", Physical Review A, 76, 234-240.

[29] Stepisnik J., (2006), "Spectroscopy—NMR down to earth", Nature, 439, 799.

[30] Trahms L., Burghoff M., (2010), "NMR at very low fields", Magnetic Resonance Imaging, 28, 1244–1250.

[31] Mohoric A., Stepisnik J., (2009), "NMR in the Earth magnetic field", Progress Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 54, 166–182.

[32] Jonathan F. R., (2008), "EFNMR Teach Spin Manual", 3rd Editon, University of North Carolina Press.

[33] Abragam A., (1973), "The principles of nuclear magnetism", 5th Edition, Clarendon Press.

[34] Rocard J., (1957), "Contribution a l'´etude de la r´esonance paramagn´etique nucl´eaire", Physique et d'Histoire naturellede Gen`eve, 10(3), 377–428.

[35] Callaghan P., Eccles C., Haskell T., Langhorne S. J., (1998), "Earth's field NMR in Antarctica: a pulsed gradient spin echo NMR study of restricted diffusion in sea ice", Journal of Magnetic Resonance, 133, 148–154.

[36] Veevaete M., (2008), "Applications of Earth's Field NMR to porous systems and polymer gels", Doctoral Thesis, University of Bremen.

[37] Hunter M., (2012), "Earth's field spectroscopy" Annual Reports on NMR Spectroscopy, 76, 139-158.

[38] Melton B. F., Pollak V. L., (2002), "Condition for adiabatic passage in the earth's-field NMR technique", Journal of Magnetic Resonance, 158(1), 15-22.

[39] Melton B. F., (1995), "Condition for Sudden Passage in the Earth's-Field NMR Technique", Journal of Magnetic Resonance Series A, 117(2), 164-170.

[40] Halbach K., (1980), "Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt material", Nuclear instruments and methods, 169(1), 1-10.

[41] Halse M., (2006), "Terranova-MRI EFNMR Student Guide", 2nd Edition, Magritek Limited Press.

[42] Peterson R., (2010), "Shimming: Theory and Practice", 1st Edition, Acornmr Press.

[43] Hornak J. P., (2011), "Organic Geochemistry", 10th Edition, Wiley Press.

[44] Doğan N., (2011), "NMR/NQR ilkesiyle çalışan madde analizörü için çoklu puls tekniklerin geliştirilmesi", Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

ERDEM BALCI, 1989 yılında İstanbul'da doğdu. 2007 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünü 2012 yılında ilk sırada başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladı.

EKLER

Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Çalışmalar

Balcı E., Mozzhukhin G., Rameev B., (2013), "Earth-Magnetic Field NMR spectrometer for practical applications", International Conferance on Nanscale Magnetism (ICNM), 50-51, Istanbul, Turkey 02-06 September.

Balcı E., Acar H., Mozzhukhin G., Rameev B., (2014), "Development of Earth's Field Nuclear Magnetic Resonance (EFNMR) Setup for Applications in Security Scanning Devices", 11th International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 39-40, St.Petersburg, Russia, 7-11 July.

Gündüz İ., Mershiev I., Balcı E., Kupriyanov G., Mozzhukhin G., Rameev B., (2014), "Signal Denoising in Earth's Field Magnetic Resonance", 11th International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 48-49, St.Petersburg, Russia, 7-11 July.