

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**NMR/NQR İLKESİNE GÖRE ÇALIŞAN
MADDE ANALİZÖRÜ İÇİN ÇOKLU PULS
TEKNİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Nurcan DOĞAN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Bulat RAMEEV**

**GEBZE
2011**

DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nuntarih ve/..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27.07/2011. tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nurcan DOĞAN'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Bulat RAMEEV



ÜYE

: Prof. Dr. Bekir AKTAŞ



ÜYE

: Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE



ÜYE

: Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR



ÜYE

: Doç. Dr. Georgy MOZZHUKHIN

**ONAY**

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: NMR/ NQR İLKESİNE GÖRE ÇALIŞAN MADDE ANALİZÖRÜ İÇİN ÇOKLU PULS TEKNİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ

TEZ YAZARI: NURCAN DOĞAN

Birçok patlatıcı ve uyuşturucu maddenin yapısında azot'un var olduğu çok iyi bilinir. Dolayısıyla, N^{14} çekirdeği üzerine NQR bu maddenin tespitinde kullanılabilecek en umut verici yöntemdir. Fakat darbe (pulse) tekniği kullanan NQR yönteminde düşük hassasiyet (özellikle, NQR frekansları 1 MHz'in altında olan TNT gibi maddeler için) halen ciddi bir problemdir. Bu yüzden, tez çerçevesinde NQR tekniğinin hassasiyetini arttırmak amacıyla çeşitli ölçüm yöntemleri çalışılmıştır. Tez kapsamında değişik elektronik devreler ve prob üniteleri, mıknatıs sistemleri gibi gerekli teçhizat temin edilerek NQR/NMR deneyleri yapmak için deneysel düzenek kurulmuştur. Bu düzeneği kullanarak çeşitli patlayıcı (AN, RDX, TNT) ve başka azot bazlı ($NaNO_2$, urea, HMT) maddelerin NQR ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca da mesafeli patlayıcı dedeksiyonu yapmak için RFI filtreleme düzeneği geliştirilip kurulmuş ve RDX üzerinde test edilmiştir. Çift rezonans yöntemleri üzerine bir ön çalışma yapılarak düşük manyetik alan içinde RDX, urea ve HMT malzemeleri ölçülmüştür. Çeşitli (patlayıcı veya patlayıcı sentezlemek için kimyasal bileşen olarak kullanılabilecek) sıvı maddeler için düşük alan çekirdek manyetik rezonans (NMR) tespit teknikleri konusunda test amaçlı deneyler de yapılmıştır. Ayrıca, Hadamard dönüşümü gibi sinyal işleme tekniği üzerine araştırmalar yapılmıştır. Patlayıcı NQR tespit yönteminin bagaj tarama cihazları ve mayın dedektörleri gibi en önemli iki olası kullanım alanının potansiyeli analiz edilmiştir. Yaptığımız araştırmalara dayanarak güncel NQR cihazlarının doğrulayıcı sensör olarak kullanması tavsiye edilmiştir.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) olayında, incelenen maddenin çekirdek manyetik momentlerinin enerji seviyeleri, manyetik alan etkisiyle bir birinden ayrılır ve bunların arasındaki farklara göre uygun frekansta radyo dalga ışıını verilir. Manyetik enerji seviyeleri arasında radyo dalga etkisiyle uyarılan geçişin sonucunda manyetik rezonans sinyali dedekte edilir ve incelenen madde hakkında kimyasal ve fiziksel bilgi verir. Dolayısıyla, NMR sinyali incelenen maddenin hangi kimyasal bileşenlerden oluştuğunu, sıvı veya katı halde olup olmadığı, yoğunluğu/viskozitesi hakkında bilgi vermektedir. NMR ölçümlerini yapmak için çok homojen manyetik alan sağlayan bir mıknatıs konfigürasyonu tasarlanmış olup, gerekli elektronik devreler geliştirilmiştir.

2D (2 Boyutlu) durulma, difüzyon ve frekans korelasyon değişimleri 2D-NMR olarak adlandırılır. Moleküler hareket ve moleküllerin dönüşümü bu 2D haritalarındaki çapraz-pikler ile ortaya çıkar. Frekans değişimi metodolojisi moleküler analizde ve malzeme biliminde çok geniş uygulama alanı NMR ile sağlandı. Son zamanlarda, NMR’da durulma ve difüzyon parametrelerinde değiş-tokuş etkileri incelemek için 2D deneyler protein dinamiği, polimer sistemler, gözenekli ortama sahip malzemeler ve diğer maddelerin karakterizasyonunda kullanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler:

Çekirdek Kuadrupol Rezonans (NQR), Çekirdek Manyetik Rezonans (NMR), patlayıcı madde dedeksiyon, çoklu puls serileri, çift rezonans yöntemler, 2D Ters Laplace Dönüşümü

SUMMARY

THESIS TITLE: INVESTIGATION OF MULTIPULSE SEQUENCE TECHNIQUES FOR MATERIALS ANALYSIS THAT WORKING ACCORDING TO PRINCIPLE OF NMR/NQR

AUTHOR: NURCAN DOĞAN

It is well known that most of the explosive and narcotic substances contain nitrogen in their structure. Therefore, NQR on N^{14} nuclei is one of the most promising methods for their detection. However, low sensitivity of NQR (especially in the detection of substances with NQR frequencies below 1 MHz, such as TNT) even using the pulse technique is still very actual problem. That is why the primary goal of this thesis was to study various methods to increase the sensitivity of NQR technique. In the process of the thesis implementation various technical solution, like electronic circuits, probe units, magnetic systems, etc. have been developed and an experimental setup to perform NMR/NQR measurements has been established. Using this setup we performed NQR measurements of various explosive substances (AN, RDX, TNT) and other nitrogen-based compounds ($NaNO_2$, urea, HMT). Besides the special setup to implement the active RFI (radiofrequency interference) cancelling has been constructed and possibility of distant explosive detection has been demonstrated using RDX. As the ground for studies of double resonance techniques, the NQR measurements of RDX, urea and HMT at low magnetic fields have been performed. The pilot measurements have been done to test the possibility of using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) for detection of various liquids could be used as explosives or in synthesis of explosive substances. Moreover, signal processing techniques such as Hadamard transform has been studied to apply in NQR detection. Two mostly probable and important practical applications of explosive detection by NQR technique, such as baggage scanning devices and mine detectors, have been analyzed. Based on the studies performed under this thesis we

recommend using the NQR as the confirmation sensor in both above-mentioned practical applications.

To consider Nuclear Magnetic Resonance (NMR) phenomenon one recalls that there is a splitting the energy levels of nuclear magnetic moments of the studied material because of the effect of the static magnetic field. An irradiation of the sample by radio wave excitation at frequencies, which fits to these energy differences, induces the transitions between various magnetic energy levels and results in the magnetic resonance signal providing the chemical and physical information about the studied material. That is the NMR signal provides knowledge about chemical composition, phase state (liquid or solid) of the investigated sample and its viscosity and density.

For NMR measurements in this study the permanent magnet system has been designed to provide rather homogeneous magnetic field. Electronic units have been developed as well.

2D relaxation, diffusion, and frequency correlation exchange NMR/NQR are forms of 2D NMR/NQR where molecular motion by reorientation and translation of molecules is revealed by cross-peaks in 2D maps. The frequency exchange methodology is well established in NMR with a wide variety of applications in materials science and molecular analysis. As of recently, also relaxation and diffusion exchange NMR have been used to characterize protein dynamics [1,2], polymer systems [3,4], porous media [5-10], and other materials [11-23].

Keywords:

Nuclear Kuadrupole Resonance (NQR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Explosive detection, multipulse sequences, Double Resonance Techniques, 2-Dimensional Inverse Laplace Transform Techniques.

TEŞEKKÜR

Böylesine ilginç ve önü açık bir tez üzerinde çalışmam konusunda bana yol gösteren, tez sürem boyunca bana her türlü destek ve imkânı sağlayan saygı değer hocam Prof. Dr. Bekir AKTAŞ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Değerli danışmanım Doç. Dr. Bulat RAMEEV'e öncelikle bölüme yeni bir laboratuvar kurulmasında ön ayak olduğu için daha sonra şahsıma karşı gösterdiği nezaket için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan hiç çekinmeyen hocam Prof. Dr. Georgy MOZZHUKHIN'e, NMR ölçümlerinde bana laboratuvarında çalışma imkânı sağlayan Prof. Dr. Bernhard Blümich'e, şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım sırasında gün içerisinde bana kapısını hiç çekinmeden çalma cesareti veren, kendileriyle yaptığımız içten sohbet etme olanağı veren değerli hocalarım Prof. Dr. Faik Mikailzade ve Doç. Dr. Savaş Berber'e tüm sevgi ve saygılarımla birlikte teşekkür ederim.

GYTE Fizik bölümünde NMR/NQR laboratuvarının kurulmasında emeği geçen değerli Mansur Galyaltdinov, Rüstem Khusnutdinov'a teşekkür ederim. Tüm yaşamım boyunca bana hep destek olan değerli Annem ve Babama bana gösterdikleri sevgi ve anlayış için sonsuzluğun ötesinde bir teşekkür sunmak istiyorum. Tez çalışmam sırasında geç saatlere kadar çalıştığım zamanlarda gecenin bir yarısında beni almaya gelen kardeşim Hasan'a, kardeşlerim Hakan, Besime, Deniz, İmdat ve Serpil'e, sosyal ve çalışma hayatımın yorgunluğunu neşeleriyle bana unutturan sevgili yeğenlerim Güneşim Merve ile Ay Parçam Berin'e sonsuz teşekkürler.

Bu tezin ortaya çıkmasında 106T321 no'lu proje desteğinden dolayı TÜBİTAK'a ve 0062-STZ 2007-1 nolu desteğinden dolayı Sanayi Bakanlığı'na teşekkür ederim. Almanyadaki ölçümleri yapmak üzere öğrenci değişim programı kapsamında araştırma desteği veren ERASMUS değişim programı yetkililerine teşekkür ederim.

Bu tez çalışması yaşamım boyunca bende çalışma azmi oluşturan ve beni hep peşinde koşturan hayallerime atfedilmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	VIII
SUMMARY	X
TEŞEKKÜR	XII
İÇİNDEKİLER	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIX
TABLolar DİZİNİ	XXIV
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. NMR VE NQR'IN TEMEL PRENSİPLERİ	4
2.1. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR)	7
2.1.1. Çekirdek Manyetizması	7
2.1.1.1. Nükleer Spin ve Manyetik Moment	7
2.1.1.2. Spin Presesyon ve Larmor Frekansı	8
2.1.1.3. Etkileşimli Spin Sisteminde Hareket Denklemi	10
2.1.1.4. Manyetizasyon Bileşenleri (Bloch Denklemleri) ve Durulma Zamanları	10
2.1.1.5. NMR Sinyal ve Spektrumu	15
2.1.2. Açısal Momentum Operatörleri	16
2.1.3. Zeeman Özfonksiyonları ve Enerji Seviyeleri	17
2.1.4. Dış Spin Etkileşimleri	20

2.1.4.1. Zeeman Etkileşmesi	20
2.1.4.2. Radyo-Frekans ile Etkileşim	21
2.1.5. İç Spin Etkileşmeleri	22
2.1.5.1. Kimyasal Kayma Etkileşimi	23
2.1.5.2. Direk Dipolar Dipolar Çiftlenim	28
2.1.5.3. J-Çiftlenimleri	30
2.1.5.4. Kuadrupolar Etkileşimler	32
2.2. NÜKLEER KUADRUPOL REZONANS (NQR)	34
2.2.1. NQR'ın Kuramsal Temelleri	35
2.2.2. Hamiltonyen	38
2.2.3. NQR Enerjileri	39
2.2.4. NMR ve NQR Sinyalinin Parametreleri	40
2.2.5. Sinyal Gürültü Oranı (SNR), Kalite Faktörü ve SNR'i Etkileyen Faktörler	41
2.3. NMR/NQR İLE MADDE ANALİZİ VE ÇALIŞMANIN AMACI	48
BÖLÜM 3. NMR/NQR'DA KULLANILAN DENEYSEL DÜZENEK VE PULS ZİNCİRLERİ	54
3.1. NQR Spektrometresi	54
3.2. APOLLO	55
3.3. Algılama (Deteksiyon) Problemleri ve Kullanılan Elektronik Devreler	60

	XV
3.3.1. Algılama Problemleri	60
3.3.2. Duplekser	62
3.3.3. Q-Damper (Q-Switch)	63
3.4. Mıknatıs Tasarımı	65
3.4.1. Halbach Mıknatıslar Hakkında Literatür Özeti	65
3.4.2. Halbach Mıknatıslar Üzerine Deneysel Çalışmalar	69
3.4.3. Magnet Üzerine Teorik Hesaplamalar	71
3.5. Software	73
3.5.1. NTNMR	73
3.6. Puls Zincirleri	75
3.6.1. FID (Free Induction Decay)	75
3.6.2. NQR'da Çoklu Puls Serileri	78
3.6.2.1. Spin Yankı Puls Zinciri (Hahn spin yankı modeli)	78
3.6.2.2. Carr-Purcell-Meiboom-Gill Zinciri (CPMG)	80
3.6.2.3. Spin-Locking Spin Yankı (SLSE)	81
3.6.2.4. Phase-alternated (Faz Değişkenli) Puls Serisi (PAPS)	82
3.6.2.5. Strong off-resonant Comb (SORC)	82
3.6.2.6. Ardışık faz ve faz döngüsü olmayan puls serisi birleşiminden oluşan birleşik (PAPS-NPAPS) serisi	82
3.6.2.7. Waugh-Huber-Haberlen (WAHUHA) çoklu puls serisi	82

BÖLÜM 4. NQR ÖLÇÜMLERİ VE HESAPLAMALARI	83
4.1. Patlayıcılar Üzerinde NQR Araştırmaları	84
4.1.1. Amonyum Nitrat (AN) Üzerine NQR Ölçümleri	84
4.1.2. RDX Üzerine NQR Ölçümleri	86
4.1.3. TNT Üzerine NQR Ölçümleri	88
4.1.4. Çoklu Frekans Araştırmaları	93
4.1.4.1. İki Frekans Uyarımı	93
4.1.4.2. İki Frekans Uyarımı için Kuramsal Hesaplar	96
4.1.4.3. Üç Frekans Üzerine Deneysel Sonuçlar	99
4.1.4.4. Üç Frekanslı Çoklu Puls Deneyleri	101
4.1.5. Mesafeli Patlayıcı Dedeksiyon Deneyleri	103
4.2. Manyetik Alan Uygulayarak NQR Çalışmaları	106
4.2.1. N-H Çiftinin Dipol-Dipol Etkileşiminin Kuramsal Modeli	107
4.2.2. Düşük Manyetik Alanda Urea Deneyleri	108
4.2.3. Düşük Manyetik Alanda HMT Deneyleri	111
4.2.4. Düşük Manyetik Alanda RDX Dedeksiyonu	112
4.3. NaNO_2 Üzerine Yapılan NQR Ölçümleri	115
4.4. NQR Sinyal İşleme Yöntemlerinin Geliştirilmesi	118
4.4.1. Hadamard Dönüşüm Üzerine Araştırmaları	118

BÖLÜM 5. NMR ÖLÇÜMLERİ VE HESAPLAMALARI	122
5.1. NMR Relaxometry Üzerine Deneyler ve Sonuçları	122
5.2. 2D-(İki boyutlu)Laplace NMR Üzerine Deneyler ve Sonuçları	129
5.2.1. Ters Laplace ve Puls Zinciri	130
5.2.2. Ters Laplace Dönüşümüne Dayalı İki Boyutlu Durulma ve Değiş-Tokuş NMR Metodu	131
5.2.3. Örneklerin Hazırlanması, Deney Düzenegi ve Kullanılan Metot	134
5.2.4. Deney Sonuçları	135
5.2.4.1. Kum örneklerinden elde edilen 2D ILT Sonuçları	135
5.2.4.2. Cam taneciklerinden elde edilen 2D ILT Sonuçları	43
BÖLÜM 6. SONUÇLAR	146
KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŞ	163

SİMGELER VE KISALTMALAR

ν	: Fekans
$\hbar$	: Planck Sabiti
μ	: Manyetik Moment
γ	: Giromanyetik oran sabiti
B^0	: Dış manyetik
ω^0	: Larmor Frekansı
M	: Mıknatıslanma
T_1	: Spin-örgü durulma zamanı
T_2	: Spin-spin durulma zamanı
I	: Spin Açısal Momentum
$\hat{I}$	: Spin Açısal Momentum Operatörü
$ \alpha\rangle, \beta\rangle$	: Spin durumları
$\hat{H}$	: Hamiltonyen Operatörü
ω_{ref}	: Referans frekansı
ϕ_p	: Faz kayması
$B_{induklenen}^j$	: İndüklenen Manyetik Alan
eQ	: Kuadrupol moment
e	: Elektronun yükü
q	: Elektrik alan gradyent tenzörü
Q	: Kalite Faktörü
η	: Asimetri parametresi
V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}	: EFG ana tenzör bileşenleri
τ	: Sönüm süresi
k	: Boltzmann sabiti
T	: Sıcaklık
$\Phi(\omega)$	: Zamanla değişen manyetik akı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. (a) Negatif giromanyetik oranına sahip çekirdek için presesyon yönü (b) Pozitif giromanyetik oranına sahip çekirdek için presesyon yönü	9
2.2. 90^0 pulsu kesildikten sonra, a) M_z 'nin yeniden denge durumuna ulaşması b) Enine mıknatıslanma M_{xy} 'nin RF uyarısı öncesindeki sıfır değerine ulaşması	11
2.3. 90^0 pulsu kesildikten sonra M_x bileşeninin zamanla değişimi. M_x eğrisinin “zarfı” harmonik fonksiyon öncesinde $M_e(0)e^{-t/T_2}$ değerindeki genlik ile verilmektedir	14
2.4. FID sinyali ve Fourier Transformu alınmış hali	16
2.5. $I = 1/2$ bir spinin iki Zeeman öz durumu	18
2.6. Manyetik alanda $1/2$ spinli bir çekirdek için enerji seviyeleri	19
2.7. $0, \pi/2, \pi$ ve $3\pi/2$ fazlı dört 90^0 pulslarının etkisinin vektörel gösterimi NMR jargonunda bu dört faz sırasıyla “x-pulsu”, “y-pulsu”, ve “-x pulsusu” “-y-pulsusu” olarak adlandırılır	22
2.8. Halka akım kaymaları	25
2.9. Bir kimyasal değiş-tokuştan dolayı kimyasal kaymanın ortalanması	26
2.10. Kimyasal kayma bir faz geçişi altında değişir	26
2.11. Bir kristalde, kimyasal kayma katının manyetik alan yönelimine bağlıdır	27
2.12. Bir toz örneğin düzeni	28
2.13. (a) k spin bölgesinde j spini tarafından üretilen manyetik alan (b) Karşılıklı dipol-dipol etkileşimi	28
2.14. Dipol-dipol çiftlenim formülünde kullanılan e_{jk} birim vektörü	29
2.15. Birçok dipol-dipol çiftlenimlerinin büyüklüğü moleküler yapının belirlenmesinde kullanılabilir	29
2.16. Bir kimyasal bağ boyunca J -çiftlenim mekanizması. (a) nükleer spinleri yokken elektronların durumu “aşağı-yukarı” ve “yukarı aşağı”çiftlenmiş durumların bir süperpozisyonu olur. (b) Nükleer bir spin konulduğunda düşük ve yüksek enerji durumları (c) İki nükleer spin olduğunda	31
2.17. İndirek dipol-dipol çiftlenimi (J -çiftlenim)	31
2.18. ^{14}N çekirdeğinin enerji diyagramı ve izin verilen geçişleri (^{14}N çekirdeği için $I=1$ olup $m=0, +1, -1$ değerlerine sahiptir)	34
2.19. X, Y, Z ana eksen sisteminden x, y, z eksen sistemine dönüşüm	37
2.20. NQR probunun (a) paralel ve (b) seri devreleri	45
2.21-a. Patlayıcıların tespiti için NQR frekansları	49
2.21-b. Farklı patlayıcıların NQR sinyallerinin bağlı şiddetleri	50
3.1. NQR sisteminin blok-şeması	55
3.2. Apollo Tecmag NMR/NQR konsolu (önden ve arka bağlantı bölgesinden görünüm)	56
3.3. Apollo Tecmag NMR/NQR konsolunun blok-şeması	58
3.4. NMR/NQR spektrometresinin genel şeması	58
3.5. Probun rezonans devresinde uyarılan RF salınımlara Q-spoiler devresinin etkisi	60
3.6-a. Geliştirilen yeni dedektör unitesinin fotoğrafları	62
3.6-b. NMR/NQR problemleri	62

3.7. NMR/NQR araştırmalarında geleneksel basit duplekser devresi	63
3.8. Tasarlanan Q-damper devresinin şeması	64
3.9. Halbach kalıcı mıknatıs geometrisinin farklı versiyonları	66
3.10. Sabit magnetleri sabitlemek için yapılmış delikli alüminyum çerçeve ve merkez bloğu	70
3.11. Sabit mıknatıs yerleştirildikten sonraki görünüm	70
3.12. Halbach mıknatıs sistemi toplanmış ve içine örnek tüpü konmuş durumda	70
3.13. Manyetik alan çizgilerine <i>dik</i> yöndeki hesaplanan manyetik alan profili	71
3.14. Manyetik alan çizgilerine <i>paralel</i> yöndeki hesaplanan manyetik alan profili	71
3.15. NT-NMR programı ile üretilen puls seri biçimi	73
3.16. NT-NMR programında puls parametrelerin programlanması	73
3.17. (a) t_{pulse} süreli uyarıcı radyo-frekans pulsu ve dedekte edilen FID-NQR sinyali (zaman domaininde). (b) Sinyalin Fourier transformundan sonra frekans-domainde elde edilen NQR sinyali	76
3.18. Tek puls zinciri	76
3.19. Spin yankı ölçümlerinin şeması	78
3.20. Çekirdekler için Spin yankı zincirinin vektör modeli	78
3.21. Hahn spin yankı tekniğinde 90° ve 180° darbe serisinin hızlı ve yavaş presesyon yapan spinler üzerindeki etkileri	79
3.22. Carr-Purcell-Meiboom-Gill Zinciri (CPMG)	81
3.23. Spin-Lock Spin Yankı (SLSE) serisinin şeması	81
3.24. Phase-Alternated Multipulse Sequence (PAMS) serisinin şeması	82
4.1. NT-NMR programı yardımıyla algılanan deneysel <i>time-domain</i> sinyali. Bu ölçümlerde kırmızı renk ile sinyalin gerçek, yeşil ile de sanal kısmı gösterilmiştir. Sinyalin mutlak değeri ise mavi renkle gösterilmiştir	85
4.2. NT-NMR programı ile kaydedilen ve Fourier-transformu yapılan <i>frequency-domain</i> spektrumu	85
4.3. RDX'in kimyasal yapısı	86
4.4. 3.410 MHz rezonans frekansında RDX'in Fourier-dönüşümlü NQR sinyali. 1 sn'lik sinyal ortalama süresinde kaydedilen spin yankı sayısı 400'dür	87
4.5. TNT'nın kimyasal yapısı	88
4.6. TNT maddesi üzerinde NQR ölçümleri için kullanılan puls zinciri	90
4.7. Tecmag NT-NMR programında TNT maddesi üzerinde NQR ölçümleri yapmak için puls zincirinin programlanması. 2. puls uyarı (F1_Ampl satırında bakınız) ile sonraki sinyal kaydetme (Acq) komutaları ve aynı şekilde 4. puls uyarı ile sonraki sinyal kaydetme çok kez tekrarlanarak iki döngü oluşturmaktadırlar	91
4.8. Oda sıcaklığında 841 kHz frekansında sağ tarafta örneksiz yapılan ölçüm sol tarafta ise TNT örneğinin NQR sinyalinin frekans domainindeki görünümü	92
4.9. Oda sıcaklığında 841 kHz frekansında sol tarafta örneksiz yapılan ölçüm sağ tarafta ise TNT örneği ile yapılan ölçümlerin zaman domainindek NQR sinyali	92
4.10. ν_- geçişinde tespit edilen ikincil NQR sinyali için deneylerimizde uygulanan iki frekanslı seri. Seri ν_+ ve ν_- frekanslarında ilk pulslar başlayarak ν_+ daki pulslarla devam etmektedir. İlk pulsun başlangıcı zaman skalasının sıfır noktasına denk gelmektedir	97

4.11.	$\nu_- = 3359$ kHz geçişinde RDX için kaydedilmiş NQR sinyali (a) $\nu_- = 3359$ kHz'de tek frekans FID sinyali; (b) İki frekanslı ışınım ile uyarılan ikincil NQR sinyali	100
4.12.	$\nu_- = 3600$ kHz geçişinde NaNO_2 için kaydedilmiş NQR sinyali. (a) $\nu_- = 3600$ kHz de tek frekans FID sinyali, (b) İkincil yankı sinyali	100
4.13.	RDX üzerine uygulanan üç frekans NQR puls zinciri ve deney sonucu	102
4.14.	$n=20$ puls sayısı ile elde edilen Spin Locking MultiPulse(SLMP) zincir	102
4.15.	$\nu_+ = 5047$ kHz'de elde edilen çoklu puls frekans sinyali	103
4.16.	Mesafeli tespiti için iki kanallı RFIS filtreleme sistemi	104
4.17.	Mesafeli tespit deneylerinde kullanılan sistem	105
4.18.	İki kanallı sistemde hızlı Fourier dönüşümünden sonra RFIS sinyal: a) ikinci kanal kullanmadan; b) ikinci kanal tarafından tespit edilen gürültünün sinyalden çıkartılması sonucu oluşan görüntü	105
4.19.	İki kanallı mesafeli dedeksiyon sisteminde RDX tespiti: a) RDX örneği varken kaydedilen sinyal; b) RDX örneği olmaksızın kaydedilen sinyal	106
4.20.	Urea'nın yapısı	109
4.21.	(a) Oda sıcaklığında 2.825 MHz frekansında ureanın NQR sinyali. (b) 77 K sıcaklığında 20 Hz çözünürlükte 2.913 MHz frekansında ureanın NQR sinyali	110
4.22.	Oda sıcaklığında 2.826 MHz frekansta Urea'nın Fourier dönüşümlü NQR sinyali	110
4.23.	Sıfır manyetik alanda HMT'nin NQR sinyali	112
4.24.	Yaklaşık 1 mT düşük manyetik alanda HMT'nin NQR sinyali	112
4.25.	Sıfır manyetik alanda RDX'in NQR sinyali	113
4.26.	(a) 6.5 mT manyetik alanda RDX'in NQR sinyali, (b) 10 mT manyetik alanda RDX'in NQR sinyali	113
4.27.	PAMS serisinin NaNO_2 'ye uygulanması. Bu ölçümlerde kaydedilen sinyal verileri hem Real (kırmızı) hem İmajiner (yeşil) bileşeni vardır	115
4.28.	Azot-14 için $T = 77\text{K}$ 'de ardışık faz çoklu-puls zinciri (PAMS) ile elde edilen spin yankı zarfları	116
4.29.	NQR sinyaline Hadamard dönüşümünün uygulanması	119
4.30.	Referans [93]'te verilen PAMS sinyali. 10 tane çift uyarı, puls arası süre 1ms, sinyal algılamak için her ardışık pulstan sonra bekleme süresi 900 μs , her uyarıdan sonra kaydedilen sinyal için 5 μs aralık ile 20 nokta elde edilmiştir	120
4.31.	PAMS sinyaline Walsh-Hadamard transformu uygulanması sonrasında Spektrumlar	120
4.32.	PAMS sinyalinin Fourier transformu ile elde edilen spektrumu. Kırmızı PAMS sinyalinin spektrumu, Mavi gürültü spektrumu	121
5.1.	Düşük manyetik alanda (77 mT) etanolun Fourier dönüşüm FID-NMR spektrumu	123
5.2.	Etanolda durulma parametrelerinin ölçümleri için çoklu puls zinciri (ilk 50 sinyal)	123
5.3.	Etanolda durulma parametrelerinin ölçümleri için önceki şekilde gösterilen çoklu puls zincirinin daha geniş zaman dilimindeki şekli	124
5.4.	Etanol+su karışımının T_2 durulma zamanının değişimi	124
5.5.	Katı yağ bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılan metot	125
5.6.	Margarin içerisindeki katı yağ analizi deneyi	126
5.7.	Kakaolu çikolatanın katı yağ bileşeninin analizi	126

5.8. Puls NMR ile su bileşeni belirlenirken kullanılan puls zinciri ve elde edilen sinyalin şematik gösterimi	127
5.9. Ayçekirdeği tohumları için deneysel sonuçlar	127
5.10. Tek başına kauçuk örneğine CPMG serisi uygulanması sonucu elde edilen zaman domeni NMR sinyali	128
5.11. Kauçuk+yağ karışımına CPMG serisi uygulanması sonucu elde edilen zaman domeni NMR sinyali	128
5.12. Bir tek karışım zamanında T_2 - T_2 'nin değiş-tokuşu	132
5.13. T_1 ve T_2 korelasyon haritasının ölçümü için gerekli olan puls zinciri	133
5.14. T_2 - T_2 değiş-tokuşunun değerlendirmesinde kullanılan puls zinciri	134
5.15. Örneklerin T_2 dağılımının bir boyutlu ters Laplace dönüşümünü göstermektedir. Her bir pik farklı büyüklüğe sahip gözenekleri işaret etmektedir	136
5.16. FH31 örneği statik sistemdeyken ölçülmüş T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms (d) 100 ms	137
5.17. S180 örneği statik sistemdeyken ölçülmüş T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms	137
5.18. FH31 örneğinin durulma zaman dağılımının farklı akış hızlarındaki değişimi	138
5.19. FH31 örneğinin 0.160 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms	139
5.20. S180 örneğinin 0.160 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms	140
5.21. FH31 örneğinin 12.4 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms	140
5.22. S180 örneğinin 12.4 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms	141
5.23. FH31 örneğinin 39.0 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms	141
5.24. S180 örneğinin 39.0 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms	142
5.25. FH31 örneği üzerine akışın etkisinin 0 ms karışım zamanında T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0.160 mL/saat, (b) 12.4 mL/saat, (c) 39.0 mL/saat, (d) 548 mL/saat	142
5.26. S180 örneği üzerine akışın etkisinin 0 ms karışım zamanında T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 160 mL/saat, (b) 12.4 mL/saat, (c) 39.0 mL/saat, (d) 548 mL/saat	142
5.27. 90-106 μ m glass paketindeki su için T_2 'nin logaritmik skaladaki değiş-tokuş grafikleri	143
5.28. 90-106 μ m glass paketindeki su için T_2 'nin logaritmik skaladaki değiş-tokuşun akış hızına bağlı olarak değişiminin grafikleri (a) Akış hızı 20 mL/saat; (b) Akış hızı 17 mL/saat; (c) Akış hızı 15 mL/saat; (d) statik durum	145

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektromanyetik spektrumun enerji ve dalga boyuna göre sıralanışı	5
2.2. Bazı çekirdeklerin temel durumdaki spinleri ve bazı NMR parametreleri	8
4.1. Oda sıcaklığından AN NQR frekansları ve sıcaklık ile kayma hızları	84
4.2. Monokinik TNT için ^{14}N NQR frekansları (kHz olarak), asimetri paramterleri, ve farklı seviyelerin T_1 durulma zamanları	90
4.3. Urea'nın NQR frekansları	109
6.1. Tez kapsamında incelenen maddelerin geçiş frekansları ve durulma zamanları	150

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Nükleer manyetik rezonans (NMR) statik manyetik alan ile nükleer spin seviyelerinin ayrıldığı ve bu seviyeler arasındaki geçiş ile sinyalin üretildiği bir spektroskopidir. NMR 1946 yılında birbirinden tamamen bağımsız olarak Edward Purcell (Harvard) ve Felix Bloch (Standford) tarafından keşfedildi ve bu iki bilim adamı 1952 yılında Nobel Fizik ödülünü paylaştılar. Erwin Hahn tarafından NMR yankı, 1951 yılında ise dolaylı spin-spin çiftlenimi ve kimyasal kayma keşfedildi. 1966 yılına gelindiğinde ise NMR artık sadece bir fizik konusu olmaktan çıkıp özellikle kimya başta olmak üzere birçok bilim alanında kullanılmaya başlandı [1].

NMR'ın temelinde aslında manyetik bir çekirdeğin manyetik alan içerisine konulduğu zaman radyofrekans alanını soğuracağı yatmaktadır. NMR esasen manyetizma çalışan fizikçiler tarafından keşfedilmiş ve geliştirilmiş olmasına rağmen NMR sinyali, çekirdek ve çekirdek çevresinin güçlü ilişkisinden dolayı yaygın olarak kimyacılar tarafından kullanılmaktadır [2-6].

Nükleer kuadrupole rezonans (NQR) spektroskopisi herhangi bir statik manyetik alan olmaksızın elektrik alan gradyenti (EFG) yardımıyla enerji seviyelerinin yarılması mantığına dayanmaktadır. Smith [7-8], Hoult ile Richards [9], R. A. Marino, S. M. Klainer [10], V. S. Grechishkin, Sinyavski [11] ile Gorraway ve arkadaşları [12-13] NQR'ı NMR ile benzer bir teknik olarak tanımlarlar.

Bölüm 2'de hem NMR hem de NQR hakkında temel bilgiler verilmiştir. Bölüm 3'te ise tez kapsamında spektrometre olarak kullanılan cihazlar ve yapılan elektronik devreler ile tezde kullanılan çoklu puls serileri anlatılmıştır. Bölüm 4 Azot-14 (^{14}N) çekirdeği üzerine yapılan NQR araştırmaları sunmaktadır. Bilindiği üzere birçok patlayıcı ve uyuşturucu maddenin yapısında azot vardır. Bu tez çalışmasında birkaç patlayıcı AN, RDX, TNT gibi patlayıcılar ve azot tabanlı NaNO_2 , urea, HMT gibi başka maddelerin NQR ölçümleri yapılmıştır. Uzaktan patlayıcı dedeksiyonunun yapılabilirliği RDX üzerinde test edilmiştir. NQR'da sinyal-gürültü oranını arttırmak için çoklu puls zincirleri, çift rezonans, optimal filtreleme teknikleri üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Düşük alan çekirdek manyetik rezonans (NMR) araştırmalarının sonuçları Bölüm 5'te verilmektedir. Sanayi ve güvenlik uygulamalarına yönelik araştırmalarda düşük ve düzgün (homojen) olmayan manyetik alan uygulandığından dolayı time-domain (relaksasyon) NMR tekniği uygulanmıştır. NMR tekniğinde enerji seviyelerini ayırmak için dış bir manyetik alana ihtiyaç vardır. Bu amaçla özellikle portatif olmasından dolayı Halbach mıknatısın dizayn edilmesine karar verilmiş ve tasarlanmıştır. Ayrıca geliştirdiğimiz Halbach mıknatıs haricinde bu ölçümlerde GYTE Fizik bölümü bünyesindeki ESR laboratuvarındaki elektromıknatısta kullanılmıştır. Bu mıknatıs ile değişik sıvılar üzerinde geleneksel bir boyutlu (1D) time-domain NMR deneyleri gerçekleştirilmiş ve uygulamalara yönelik çeşitli testler yapılmıştır. Sonrada düşük manyetik alanda iki boyutlu (2D) time domain NMR araştırmaları yapıldı. Bu ölçümler sayesinde gözenekli malzemelerin moleküler değiş-tokuş süreçleri incelenmiştir. Bu araştırmalarda son yıllarda ortaya çıkmış 2D Laplace transform tekniği kullanılmıştır [14-16].

Bu teknikte puls zincirleri arasındaki zaman değiştirilerek iki boyutlu T_1 veya T_2 zamanlarının haritaları (şekilleri) elde edilir. Bu 2D şekillerde köşegen ve köşegendişi pikler incelenen malzemenin bileşenleri ve onlar arasındaki değiş-tokuş süreçleri konusunda çok ayrıntılı bilgi verir. Son olarak tez çalışması neticesinde vardığımız sonuçlar Bölüm 6'da verilmiştir.

Bu tez araştırmalarının neticesinde hem NMR tekniğinin hem de NQR tekniğinin birçok kullanım alanı için önemli olduğu tespit edilmiştir. Patlayıcıların NQR ile tespit edilmesinde en önemli iki olası kullanım alanı vardır. Bunlar bagaj-kargo tarama cihazları ve mayın dedektörleridir. İkisinde de NQR yöntemi tek tespit yöntemi olarak değil, daha çok doğrulayıcı sensör olarak kullanması çok iyi sonuçlar verebilir

NQR araştırmalarında pratik uygulamalar konusunda elde ettiğimiz sonuçlar şöyledir:

Sadece daha karmaşık NQR zincirleri tasarlamak NQR tespitinin hassasiyetinde ciddi bir atılım yapmak için yeterli değildir. NQR tespitinde SNR'da gerekli bir artış sağlanması için çoklu frekans tekniklerinin, HTS sensörlerin, atomik ve SQUID magnetometrelerin uygulanması gerekmektedir.

NQR sinyalin şiddetini arttırmak için diğer avantajlı olabilecek yöntem ise manyetik alan uygulayarak durulma süreçlerini manipüle etmektir. Manyetik alan uygulandığı zaman NQR sinyalinin genişliğinin arttığı yapılan deneylerde görülmüştür. Bu yüzden, statik manyetik alanının sürekli olarak değilde pulsar şeklinde uygulanması çok daha avantajlı olacaktır. Ancak puls manyetik alanın tekniksel olarak üretilmesi çok kolay bir iş değildir, çünkü çok büyük akımların kısa zaman içinde elektromıknatıs devresine verilmesi gerekmektedir. Fakat yinede bu tekniksel zorlukların çözülmesi mümkündür. Böylece gibi düşük (20 mT) manyetik alan NMR/NQR kombine tekniklerin bagaj tarama ve mayın dedeksiyonu gibi gerçek uygulamalar açısından da önemli kullanma potansiyeli bulunmaktadır.

Ayrıca, tez çerçevesinde yapılan çalışmalar neticesinde NQR tekniğinin patlayıcı tespitinde tek başına tespit tekniği olarak kullanılmasının yetersiz kaldığı görülmüştür. Uluslararası basın haberlerine göre 2006 yılının Temmuz ayında İngiltere’de gerçekleştirilmesi düşünülen terör eylemlerinde zanlılar patlayıcı olarak sıvı maddeler kullanmayı planlamışlardır. Bu olay NQR tekniğine ek olarak patlayıcıların dedeksiyonunda düşük alan NMR yönteminin de patlayıcı tespit yöntemi olarak araştırılması gerektiğini göstermiştir. Bu yüzden bu tez çerçevesinde çeşitli (patlayıcı veya patlayıcı sentezlemek için kimyasal bileşen olarak kullanılabilir) sıvı maddeler için düşük alan NMR tespit teknikleri konusunda ilk (test) amaçlı deneyler yapılmıştır. Bu konu aslında ayrı bir çalışma konusu olacak bir değeriğe sahiptir.

Diğer yandan, patlayıcı madde temin etme işlemlerinde çok zor bürokratik engellerle karşılaştığımızı söylemek yerinde olur. Ancak bir yıl gibi çok uzun süren görüşmeler neticesinde patlayıcı temin edilebilmiştir. Prosedürlerin ve temin sürecinin uzun ve zorlu sürmesi Türkiye’de güvenlik konularında araştırmacıların ne kadar zorluk çektiğini göstermektedir. Bu durumun yetkili makamlarca dikkate alınması ve bizim gibi patlayıcı tespiti gibi güvenlik konuları üzerinde araştırma yapan akademisyenlere gerekli destekleri sunacak ve genel koordinasyonu yapacak birimlerin kurulmasını önermek isteriz.

BÖLÜM 2. NMR VE NQR'IN TEMEL PRENSİPLERİ

Spektroskopinin en yaygın tanımı madde ve elektromanyetik dalganın (ışınım) etkileşmesi sonucunda soğurulan (salınan, saçılan) ışınlım enerjisinde meydana gelen değişim sayesinde, incelenen madde konusunda bilgi elde etmektir. Tarihsel olarak sadece görünür ışık kullanılırken, günümüzde yeni yöntemler de kullanılmaktadır. Spektroskopik analiz yöntemlerinde örnek üzerine bir uyarıcı gönderilir ve örneğin bu uyarıcı tanecik/dalgaya (foton, elektron, nötron, proton, atom, molekül, gibi) karşı davranışı ölçülür. Spektroskopik yöntemlerde maddenin çeşitli tanecik veya elektromanyetik radyasyonu yayması, soğurması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin tanecik, elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara dönük olarak incelenir. Spektroskopi, gökbilim ve uzaktan algılamada da ayrıca yoğun olarak uygulanan yöntemlerdendir. Spektroskopinin çeşitleri şunlardır [5]:

- ✓ Optik spektroskopi
- ✓ Kızılötesi (infrared) spektroskopi
- ✓ Morötesi (görünür, ultraviyole) Işık spektroskopi
- ✓ Raman spektroskopi
- ✓ Elektron Spin Rezonans (veya Elektron Paramanyetik Rezonans) spektroskopi
- ✓ Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopi
- ✓ Nükleer Kuadrupole Rezonans (NQR) spektroskopi
- ✓ Kütle spektroskopi
- ✓ Elektrokimyasal Empedans spektroskopi (EIS)
- ✓ X-ray Foton-Elektron spektroskopi
- ✓ Mössbauer spektroskopi

Bunlar içerisinde biz Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisini ve Nükleer Kuadrupol Rezonans spektroskopisini inceleyeceğiz. Spektroskopi esasen moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji seviyelerini belirleyen bir metottur. Enerji seviyeleri arasındaki geçişlere karşı gelen enerji farkı, incelenen

atom veya çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile doğrudan orantılıdır yani;

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (2.1)$$

olup burada $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js değerindeki Planck sabitidir, ν frekans, E_1 ve E_2 ise bahsettiğimiz iki enerji düzeyidir. (2.1) denklemine göre, iki enerji seviyesi arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine *spektral çizgi* denir. Işımanın belli frekans aralığında kullanıp soğurma enerjisinin frekansa göre çizildiğinde *spektrum* elde edilir. Madde içerisinde atomlar farklı etkilere maruz kaldığından elektron veya çekirdek seviyeleri arasındaki geçişlere tekabül eden spektrum çizgileri elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerinde yer alırlar. Bir bölgenin genişliği, incelenen sistem içerisindeki atom, çekirdek ya da iyonlar üzerinde rol oynayan etkileşmelere bağlıdır. Elektromanyetik spektrumun Enerji ve Dalga boyuna göre sıralanması Tablo 2.1’de verilmiştir. Verilen tabloda bölgeler arasında aslında kesin sınırlar yoktur.

Tablo 2. 1. Elektromanyetik spektrumun enerji ve dalga boyuna göre sıralanışı

Enerji (eV)	10^8	10^7	10^6	10^5	10^4	10^3	10^2	10^1
Dalgaboyu (cm)	10^{-12}		10^{-3}			10^{-4}	1	10^6
Spektroskopi	γ -Işınları	X-Işınları	morötesi	görünür bölge	kırmızı-ötesi	mikrodalga	Radio Frekans	
Etkileşmeler	Çekirdeklerarası	İç Elektronlar arası	Dış Elektronlar arası			Moleküller arası ve Katıhal	Çekirdek Momenti ve Dış Alan	
Deneysel Yöntem	Cyclotron ve Atomik Savaşlar	X-Işınları Tüpleri	mercek sist	optik ağırlar	foto hücreler	Mikrodalga Tekniği	Radyoelektronik Tekniği (RET)	
						Mikrodalga Tekniği		

γ -Işınları: Elektromanyetik spektrumun yüksek enerji bölgesi olup çekirdekler arası etkileşimleri inceler. Çekirdeğin enerjisi hakkında bilgi verir.

X-Işınları: γ -Işınlardan daha düşük enerjili olup çekirdeğe yakın elektronlar arasındaki etkileşimleri inceler.

Mor Ötesi: Sistemdeki dış elektronlar arasındaki etkileşme hakkında bilgi verir.

Kırmızı Ötesi: Moleküller arası etkileşimleri inceler ve molekülleri oluşturan kimyasal bağlar hakkında bilgi verir.

Mikrodalga: Katılarda kristal-örgü etkileşmelerini inceler. Elektron manyetik momentleri konusunda bilgi verir.

Radyo frekans: Elektromanyetik spektrumun en düşük enerjili bölgesini kapsamaktadır. Çekirdek spinleri ile bunlara uygulanan alan arasındaki etkileşimleri inceler.

Manyetik Rezonans bu değişik bölgeler arasında mikrodalga ve RF bölgelerini (bandlarını) kapsar. Manyetik (Zeeman) enerjisi hem çekirdek spinlerinin hem de elektron spinlerinin uygulanan manyetik alanla etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Çekirdek spinlerinin manyetik enerjisini inceleyen spektroskopiye *Nükleer Manyetik Rezonans* denilirken, elektron spinlerinin manyetik enerjilerini inceleyen spektroskopiye de *Elektron Spin Rezonans* veya *Elektron Paramanyetik Rezonans* denir. Bu iki spektroskopiye içerisine alacak şekilde ise *Manyetik Rezonans* terimi kullanılır. NMR’da yalnızca çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler ($I \neq 0$) incelenir. ESR’de ise çiftlenmemiş elektronu olan sistemler incelenir. Kuramsal olarak NMR ve ESR aynı mantığa dayanmaktadır. Elektron ve proton aynı değerde zıt yüklere sahip oldukları halde farklı kütlelere ($m_{proton}/m_{elektron} \approx 1840$) sahiptir. Bu nedenle aynı manyetik alan içinde elektronların Zeeman enerjisi çekirdeklerin manyetik enerjisinden yaklaşık 10^3 kat daha büyüktür dolayısıyla ESR ve NMR’da gözlenen spektrumlar elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerine (Mikrodalga ve RF) düşmektedir.

Bildiğimiz gibi, tüm atomların yapısında elektronlar ve çekirdek bulunmaktadır. Her bir elektron veya çekirdek dört önemli fiziksel özelliğe sahiptir: *kütle*, *elektrik yükü*, *manyetik momenti* ve *spin (açısal) moment*. Maddenin *kütlesi* çoğunlukla çekirdeğin kütlesinden kaynaklanır. Bu nedenle maddelerin termal özellikleri çoğunlukla atomik çekirdeklerin hareketlerinden kaynaklanır.

Atomik çekirdeğin *elektrik yükü* önemlidir çünkü atomlar ve moleküller *pozitif* yüklü çekirdek ile *negatif* yüklü elektronlar arasında güçlü bir elektrostatik etkileşmelerle birbirine bağlıdır. Her bir maddenin kimyasal özellikleri atomik

çekirdeklerin ve elektronların elektrik yükleri ile belirlenir. Manyetik ve spin momentler ile bağılı (alakalı) enerjiler çok daha az olduğundan malzemenin kimyasal ve temel fiziksel (Sertlik gibi) özellikleri çok daha az etkiler. Özellikle *Nükleer manyetik momentler ve spin* çok zayıftır ve moleküler ya da atomik yapının oluşması için önemli değildir. Nükleer manyetik momentin ve nükleer spinin maddenin kimyasal ve fiziksel davranışı üzerinde hemen hemen hiçbir etkisi yoktur. Bununla birlikte, bu iki özellik araştırmacılara nesnelere zarar vermeksizin onların içyapısı ve mikroskobik yapılarını incelemek için önemli bir fırsat vermektedir. Örneğin manyetik çekirdek manyetik ve elektrik alanlarla etkileşir. Bu elektrik ve manyetik alanlar moleküler çevreden, yani molekülün çevresini saran elektronlar veya aynı moleküldeki diğer nükleer spinlerden kaynaklanır. Bu madde içinde bulunan alanlara ilave olarak, dış bir manyetik alanın (elektromıknatıs gibi örnek dışındaki kaynaklardan üretilmiş) malzemeye uygulanmasıyla araştırma yapılan malzemenin mikroskopik yapısı hakkında çok zengin fiziksel bilgi edilebilir.

2.1. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR)

2.1.1. Çekirdek Manyetizması

2.1.1.1. Nükleer Spin ve Manyetik Moment

Açısal momentum ve manyetik moment ifadeleri klasik fizikte benzer kavramlardır. Temel parçacıklar yörünge hareketinden dolayı açısal momentuma sahiptir. Bununla birlikte *relativistik kuantum mekaniğinin* bu parçacıklara uygulanması sonucunda spin diye adlandırılan bir özellik ortaya çıkmaktadır [1,5, 17].

Tablo 2.2. Bazı çekirdeklerin temel durumdaki spinleri ve bazı NMR parametreleri

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

Spin; açısal momentumun bir formu olup parçacığın bir iç özelliğidir.

Kuantum mekaniğine göre elektron spin momentumunun genliği $\hbar\sqrt{S(S+1)}$ şeklinde yazılır. Burada S spin kuantum sayısı olup tam sayı (0, 1, 2...) ve kesirli sayı (1/2, 3/2...) değerlerini alabilir. Elektronların ve protonların spinleri 1/2 dir. Benzer şekilde çekirdek spini (I) tanımlanır. NMR spektroskopisi spin sayısı (I) sıfıra eşit olmayan çekirdekler ile ilgilenir. Tablo 2.2 NMR'da yaygın olarak kullanılan bazı çekirdeklerin özelliklerini içermektedir. Tez çalışmamız sadece ^{14}N ve ^1H atomları üzerinde yapılan araştırmaları kapsamaktadır. $I \neq 0$ olan çekirdek, spin açısal momentum ile orantılı olan manyetik momente sahiptir [1-6]:

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{I} \quad (2.2)$$

burada γ $\text{rad s}^{-1}\text{T}^{-1}$ biriminde giromanyetik orandır. Giromanyetik oran spin açısal momentum ve manyetik moment arasındaki paralel veya antiparalel yönelime bağlı olarak pozitif veya negatif işarete sahiptir.

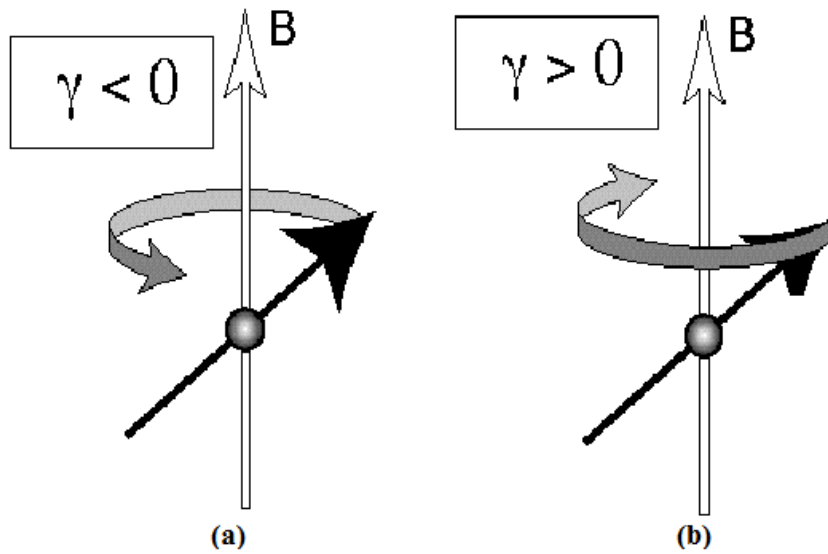
2.1.1.2. Spin Presesyonu ve Larmor Frekansı

Dönen bir nesnenin açısal momentumu vektörel bir niceliktir. Vektörün yönü dönme hareketinin eksenini işaret eder. Spini olan bir parçacığın açısal momentumu da bir vektördür. Dış manyetik alanın olmadığı bir durumda spinler rasgele yönelmiştir. Bu durumda spinlere bağlı manyetik momentlerin de dağılımı izotropiktir.

Genellikle NMR spektroskopisinde belirli bir yönde güçlü bir manyetik alan uygulanır (biz laboratuvar çerçevesinde manyetik alanın yönünü z doğrultusu olarak alacağız). Örneğe aniden manyetik alan uygulandığını düşünelim. Bu durumda spin manyetik momentleri ne olur? Bir pusula iğnesi manyetik enerjiyi minimum yapmak için manyetik alan ile aynı yönde döner fakat nükleer spinler bir pusula iğnesi değildir ve manyetik alan etrafında *presesyon* olarak adlandırılan bir harekete başlar. Eğer bir spin başlangıçta alana göre dik ise bu spin düz bir disk çizerek hareket eder. Spinlerin birçoğu bu iki durumun arasındaki orta bir açıda hareket ederler. Açısal momentumun varlığı manyetik momentin dinamik özelliklerini ciddi anlamda değiştirir. Nükleer *spin Larmor frekansı* olarak adlandırılan frekansla dış manyetik alan etrafında presesyon yapar. Larmor frekansı ise;

$$\omega_0 = -\gamma B^0 \quad (2.3)$$

ile belirlenir. Burada B^0 dış manyetik alanın büyüklüğüdür. Larmor frekansı ω_0 birimi $\text{rads}^{-1}\text{T}^{-1}$ dir. Larmor frekansı aslında bir işarete sahiptir. Birçok çekirdek pozitif γ 'ya sahiptir bu durumda Larmor frekansı negatiftir. Bunun anlamı presesyonun yönü sol vida yönündedir. ^{15}N ve ^{29}Si gibi bazı çekirdekler, elektronlar negatif γ 'ya sahiptir ve bu durumda Larmor frekansı pozitifdir olup presesyon hareketi saat sağ vida yönündedir, Şekil 2.1.



Şekil 2.1. (a) Negatif giromanyetik oranına sahip çekirdek için presesyon yönü
(b) Pozitif giromanyetik oranına sahip çekirdek için presesyon yönü [1].

2.1.1.3. Etkileşimli Spin Sisteminde Hareket Denklemi

Manyetik alanın olmadığı bir durumda spinler uzayın tüm yönlerinde yönelmiş olabilir ve toplam ortalama manyetik moment yaklaşık olarak sıfırdır. Eğer güçlü bir manyetik alan belli bir yönde (z) uygulanırsa, net makroskopik mıknatıslanma vektörünün yalnızca z bileşeni olur, bunu M_z ile gösterelim. Yani (x - y) düzleminde ortalama mıknatıslanmanın bir bileşeni yoktur. Sisteme belli bir süre x doğrultusunda bir RF alanı uygulayalım. Bu durumda manyetik momentler öyle bir davranır ki ortalama mıknatıslanma vektörü presesyon (salınım) hareketi yapmaya başlar ve (xy) düzleminde dairesel dönen bir $M_{\perp}$ bileşenine sahip olur. Şimdi de uygulanan RF alanını kaldırırırsak manyetik momentler nasıl davranır onu inceleyelim. Mikroskopik manyetik dipoller yalıtık olmadıklarından kendi aralarında enerji alış verişi yapacak ve x - y düzleminde dağılım sergileyecekler. Eğer uygulanan dış manyetik alan yeterince homojen değilse ve örnek içinde mikroskopik manyetik alanların uzaysal dağılımından dolayı her bir manyetik momentin görmüş olduğu etkin (efektif) manyetik alan birbirinden farklı olacaktır bu da her bir manyetik momentin farklı Larmor frekanslarında hareket etmesi anlamına gelir. Enerji alışverişi ve farklı alan gördükleri için uygulanan RF alanı kalkar kalkmaz salınan mıknatıslanma vektörünün $enine$ $M_{\perp}$ bileşeninde bir azalma olacak, spin-spin etkileşmesi olarakta adlandırılan bu etkileşme sonucunda $M_{\perp}$ zamanla sıfıra yaklaşır. Manyetik dipoller yalıtık olmadıklarından örgüyle de etkileşim içerisindedir yani örgüyle enerji alış verişi yapacak ve yeniden ısı dengeye ulaşmaya çalışacaktır. Bu durumda mıknatıslanma vektörünün z -bileşeni M_z yeniden ilk değeri olan M_0 değerine yaklaşmaya çalışacaktır. Belli bir süre sonunda manyetizasyonun M_z bileşeni eski değerine ulaşırken $M_{\perp}$ bileşeni de sıfıra ulaşır [6].

2.1.1.4. Manyetizasyon Bileşenleri (Bloch Denklemleri) ve Durulma Zamanları

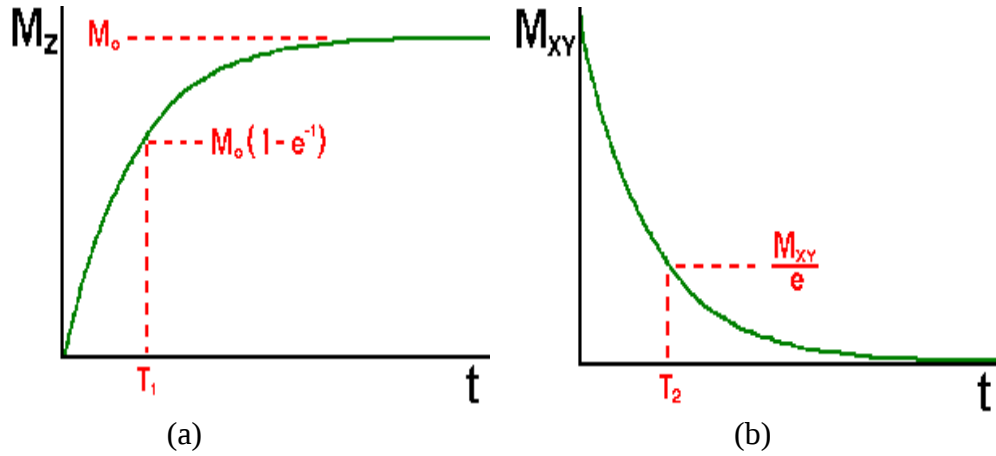
Mıknatıslanma vektörünün z doğrultusundaki bileşeninin ısı dengesi durumundaki değerine ulaşması, spin sistemi ile örgü sisteminin etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Oysa mıknatıslanma vektörünün z doğrultusundaki bileşeni, taban enerji düzeyindeki bulunma olasılığı fazlalığıyla orantılıdır. Bu nedenle mıknatıslanma vektörünün z doğrultusundaki M_z bileşeninin zamana göre değişimi,

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

yazılır. Burada T_1 zamanına *boyuna* ya da *spin-örgü durulma zamanı* adı verilir. Denklem bize herhangi bir nedenden dolayı ısıl denge durumundan ayrılan mıknatıslanmanın üstel (eksponansiyel) bir şekilde ısıl dengedeki M_0 değerine yaklaştığını gösterir. Mıknatıslanma vektörünün $\omega_0 = \gamma B^0$ frekansı ile dönen M_x ve M_y bileşenleri B^0 etkin manyetik alanındaki homojensizlikten dolayı farklı hızlarda dönüş hareketleri yaparak sifıra yaklaşırlar. Bu iki mıknatıslanma bileşeni için fonksiyon ifadesi

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki T_2 zamanına *enine* ya da *spin-spin durulma zamanı* denir, Şekil 2.2.



Şekil 2.2. 90° pulsu kesildikten sonra,
 (a) M_z 'nin yeniden denge durumuna ulaşması,
 (b) Enine mıknatıslanma M_{xy} 'nin RF uyarısı öncesindeki sıfır değerine ulaşması [23].

O halde etkileşimli bir spin sistemini niteleyen hareket denklemi, etkileşimsiz spinler için mıknatıslanma vektörü $\frac{d\vec{M}}{dt} = -\vec{M} \times \gamma\vec{H}$ ifadesi esasen T_1 ve T_2 durulma süreçlerini içeren (2.6) ve (2.7) denklemleri şeklinde olacaktır, yani xyz- *Laboratuvar* sisteminde etkileşimli bir spin sisteminin hareket denklemi:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}) - \frac{M_x \hat{i} + M_y \hat{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \hat{k} \quad (2.6)$$

dır. Bu denklem laboratuvar sistemindeki bileşenleri cinsinden;

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{M}_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{d\vec{M}_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{d\vec{M}_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned} \quad (2.7)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemlere *Bloch Denklemleri* denir. Burada $\vec{H}$ manyetik alanı, sisteminin gördüğü toplam manyetik alan olup sabit dış magnetik alan (H_0) ile radyo frekans alanının (H_1) toplamından oluşmaktadır. Bu durum Bloch denklemlerindeki manyetik alanın değişken bir alan olduğunu söyler. Bu nedenle Bloch denklemlerinin çözümü döner koordinat sisteminde daha kolay bulunur [17]. Döner koordinatlarda T_1 ve T_2 zamanları, Bloch denklemlerinden yararlanarak tanımlanabilir. Eğer bu sisteme 90° yani $\gamma H_1 \tau = \frac{\pi}{2}$ (τ pulsun zaman uzunluğu) uygularsak ve RF alanının ω frekansı, ω_0 rezonans frekansına eşit ise puls kesildikten sonra döner koordinat sisteminde Bloch denklemleri:

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{M}_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\
\frac{d\vec{M}_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \\
\frac{d\vec{M}_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}
\end{aligned} \tag{2.8}$$

biçimini alırlar. Çünkü $\omega = \omega_0$ açısal frekans ile dönen koordinat sisteminde sabit manyetik alan $H'_0 = H_0 - \frac{\omega_0}{\gamma} = 0$ olur. 90° pulsunun kesildiği anı $t=0$ olarak alalım. 90° 'lik RF pulbundan sonra, $t=0$ da $M_z=0$ olur ve dengeye (M_0) gelen mıknatıslanmanın *z-bileşeni* için 2.8 denkleminin çözüm;

$$+ \int_0^{M_z} \frac{dM'_z}{M'_z - M_0} = + \ln(M_0 - M'_z) \Big|_0^{M_z} = - \frac{t'}{T_1} \Big|_0^t \tag{2.9}$$

yani $M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1})$ olacaktır. Bu bağıntı, *spin-örgü* durulma zamanına özdeş olan *boyuna durulma* zamanı T_1 'i tanımlamaya yeter. Yani, 90° puls uygulandıktan sonra mıknatıslanma tümüyle (*xy*) düzlemi içine döndüğü için $M_z=0$ 'dır. $t=0$ 'da 90° pulsu kesildikten sonra M_z 'nin yeniden M_0 değerine eksponansiyel (üstel) şekilde değişerek $M_0(e-1)/e$ ulaşması için geçen bu süreye T_1 , *boyuna durulma, zamanı* denir. Bu şekilde 90° pulsu nedeniyle sıfıra düşen M_z 'nin, 90° pulsu kesildikten sonra yeniden M_0 denge durumundaki değerine ulaşması Şekil 2.2-a'da görülmektedir. Bu eğri, öte yandan, RF kaynağından soğurulan enerjinin örgüye aktarılmasını da belirtmektedir.

Ayrıca, $t=0$ ' da yani, 90° pulsunun kesildiği anda mıknatıslanma vektörünün *X* ve *Y* doğrultularındaki değerleri $M_X(0)$ ve $M_Y(0)$ için çözüm;

$$\begin{aligned}
M_X &= M_X(0)e^{-t/T_2} \\
M_Y &= M_Y(0)e^{-t/T_2}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

olacaktır. Bu durumda toplam enine mıknatıslanmanın t anındaki genliği;

$$M_e = M_e(0)e^{-t/T_2} \quad (2.11)$$

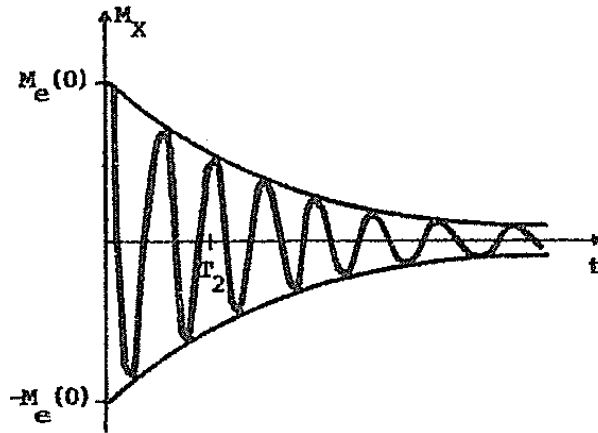
şeklindedir. Burada $M_e(0) = \{M_x^2(0) + M_y^2(0)\}^{1/2}$ dir.

Böylece dönen koordinat sisteminde spin sisteminin rezonans durumunda iken, üzerine uygulanan RF alanı kesildikten sonra mıknatıslanma vektörünün *bileşenlerinin* davranışlarını incelemiş olduk. Laboratuvar koordinat sistemine dönersek z-bileşeninin zaman bağlı ifadesi değişmezken, x ve y bileşenlerinin zamana bağlı ifadeleri;

$$\begin{aligned} M_x &= M_e(0)e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t \\ M_y &= M_e(0)e^{-t/T_2} \sin \omega_0 t \end{aligned} \quad (2.12)$$

formunda olacaktır.

Demek ki, durulma işleminin etkisinde kalan manyetik sistemin hareketi, periyodik bir dönüş hareketi yerine sönümlü bir harekettir. Örneğin M_x bileşeninin zamana göre değişimi Şekil 2. 3'te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.3. 90° pulsu kesildikten sonra M_x bileşeninin zamanla değişimi. M_x eğrisinin “zarfı” harmonik fonksiyon öncesinde $M_e(0)e^{-t/T_2}$ değerindeki genlik ile verilmektedir [5].

2.1.1.5. NMR Sinyal ve Spektrumu

Presesyon hareketinde bulunan bir manyetik moment; etrafında dönen bir manyetik alan üretir. Eğer bir radyo frekans dedektörü bobin, örneğe yakın bir yere yerleştirilirse, dönen manyetik alan salınımlı bir elektrik akımını meydana getirir. Bu salınımlı elektrik akım özel elektronik devreler sayesinde yükseltilerek kuadrature dedektöre verilir. Bu dedektör aygıtında ise örnekten gelen yüksek frekanslı sinyal referans (yani uyarı olarak kullanılan) frekans ile karşılaştırılır. Bu iki frekans farkı ile salınan düşük frekanslı sinyale dönüştürülür. Bu sinyal de *NMR sinyali* veya *serbest indüksiyon bozunumu (FID)* olarak adlandırılır. NMR spektrometreleri bu zaman boyutundaki sinyalin Fourier dönüşümünü alarak frekans boyutundaki NMR spektrumuna çevirirler [1-6, 17-22]. FID sinyalinin;

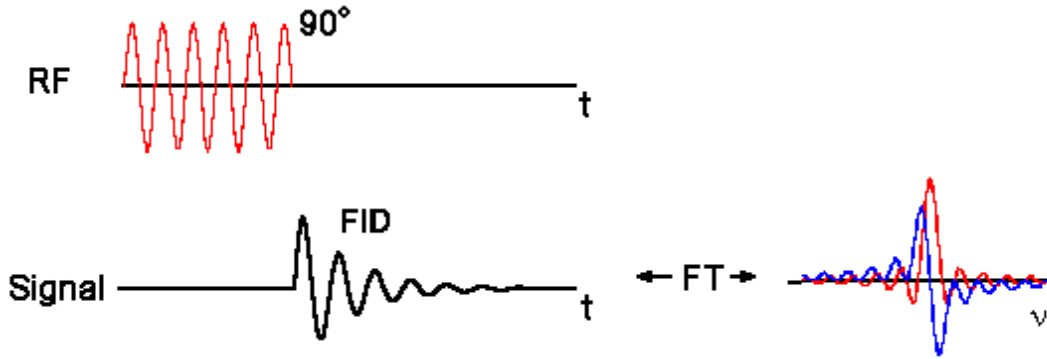
$$s(t) \cong \exp \{ (i\Omega^0 - \lambda)t \} \quad (2.13)$$

şeklinde olduğunu farz edelim. Burada λ , T_2^{-1} eşit bir sabittir. Ω^0 ise; $\Omega^0 = \omega_0 - \omega_{ref}$ eşit olup ω_0 her bir spin sistemi için rezonans (Larmor) frekansı, ω_{ref} ise spektrometrenin referans frekansıdır. Tabiki gerçek bir sinyal, farklı s_i sinyal bileşenlerinin süperpozisyonudur. Bu farklı sinyal bileşenleri hem farklı spin çevresinden (kimyasal kayma) hemde her bir spin üzerinde etkili olan manyetik alanın uzaysal ve zamansal olarak dalgalanmasından (çizgi genişliği) kaynaklanabilir. Bu durumda toplam sinyal;

$$s(t) = \sum_i s_i(t) \quad (2.14)$$

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

$$S(\Omega) = \int_0^{\infty} s(t) \exp \{ -i\Omega t \} dt \quad (2.15)$$



Şekil 2.4. FID sinyali ve Fourier dönüşümü alınmış hali [23]

Hem zaman domainindeki sinyal hemde frekans domainindeki spektrumun her ikisi de kompleks fonksiyonlar olup imajiner ve reel kısımları mevcuttur.

2.1.2. Açısal Momentum Operatörleri

Spin açısal momentum operatörünün x , y ve z eksenlerinde $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$ ve $\hat{I}_z$ ile temsil edeceğimiz üç bileşeni vardır. Spin açısal momentum operatörünün bu üç bileşeni arasında döngüsel komütasyon bağıntısı vardır [1-6, 17-22] yani;

$$\begin{aligned} [\hat{I}_x, \hat{I}_y] &= i\hat{I}_z \\ [\hat{I}_y, \hat{I}_z] &= i\hat{I}_x \\ [\hat{I}_z, \hat{I}_x] &= i\hat{I}_y \end{aligned} \quad (2.16)$$

Spin açısal momentumun karesi ise;

$$\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2 \quad (2.17)$$

$\hat{I}^2$ ve $\hat{I}_z$ komütatif ve Hermityen olduğu için $|I, m\rangle$ özfonksiyonlarının bir seti her iki operator içinde seçilebilir. $|I, m\rangle$ özfonksiyonları için $\hat{I}^2$ 'nin özdeğerleri aşağıdaki özdenklemlerle verilir:

$$\hat{I}^2 |I, m\rangle = I(I+1) |I, m\rangle \quad (2.18)$$

burada özdeğerler $I(I+1)$ ile verilmiş olup $I=0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. Aynı özfonksiyonlar için $\hat{I}_z$ özdeğerleri ise;

$$\hat{I}_z |I, m\rangle = m |I, m\rangle \quad (2.19)$$

ile verilir ve $m=-I, I+1, \dots, I-1, I$ olup m özdeğerdir.

2.1.3. Zeeman Özfonksiyonları ve Enerji Seviyeleri

$I=1/2$ spinli izole edilmiş çekirdek için $m=\pm 1/2$ şeklinde iki tane özdeğeri ve z -ekseni boyunca açısal momentumun iki tane öz durumları vardır.

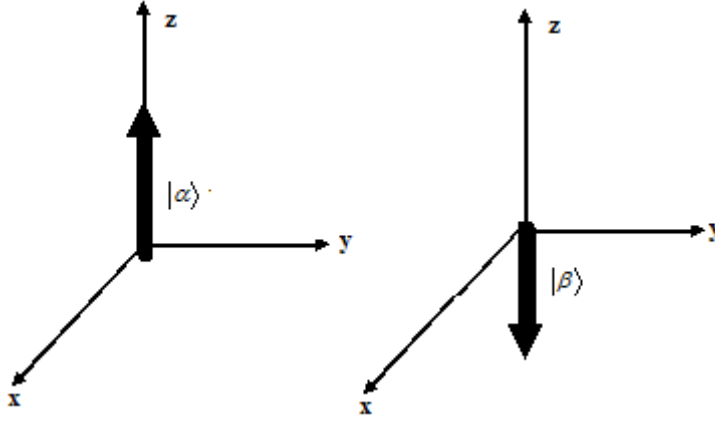
$$|\alpha\rangle = \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle ; \quad |\beta\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (2.20)$$

$|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ öz durumları $1/2$ spininin *Zeeman öz durumları* olarak adlandırılır ve şu özdenklemlere uyarlar:

$$\hat{I}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle ; \quad \hat{I}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle \quad (2.21)$$

yukarıdaki denklem $|\alpha\rangle$ durumunun z -ekseni doğrultusundaki $+1/2$ özdeğerlikli açısal momentumun öz durumudur. $|\alpha\rangle$ durumundaki bir spinin *z-ekseni boyunca polarize olduğu* söylenir. Aynı şekilde $|\beta\rangle$ durumunun z -ekseni doğrultusundaki $-1/2$ özdeğerlikli açısal momentumun öz durumu olup $|\beta\rangle$ durumundaki bir spinin *-z eksenine boyunca polarize olduğu* söylenir.

$|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ spin durumları Şekil 2.5'te z-ekseninin pozitif ve negatif doğrultusundaki oklarla temsil edilmiştir.

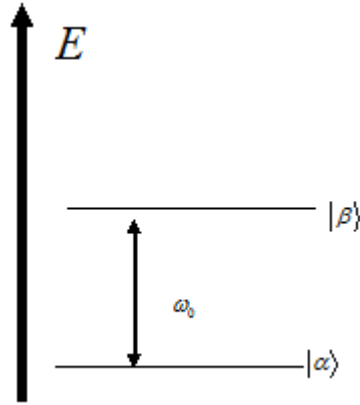


Şekil 2.5. $I=1/2$ bir spinin iki Zeeman öz durumu

$|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ durumları $\hat{H}^0 = \omega_0 \hat{I}_z$ spin Hamiltonyeninin öz durumlarıdır (buradaki Hamiltonyen frekans birimleri üzerinden yazılmıştır yani $\hbar=1$ olarak kabul edelim) ve

$$\begin{aligned}\hat{H}^0|\alpha\rangle &= +\frac{1}{2}\omega_0|\alpha\rangle \\ \hat{H}^0|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}\omega_0|\beta\rangle\end{aligned}\tag{2.22}$$

özdenklemlerine uyarlar. $\pm\frac{1}{2}\omega_0$ özdeğerleri $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ öz durumların enerjileri olup manyetik alanın bu enerji seviyeleri arasındaki yarıлма *Zeeman yarıлması* olarak adlandırılır. Şekil 2.7 pozitif giromanyetik oranına sahip bir spin için enerji diyagramını temsil etmektedir. Burada $|\alpha\rangle$ durumu $|\beta\rangle$ durumundan daha düşük enerjilidir.



Şekil 2.6. Manyetik alanda 1/2 spinli bir çekirdek için enerji seviyeleri [19]

Zeeman enerji özfonksiyonları dalga fonksiyonları uzayında bir ortagonal basis teşkil etmektedir, spin açısal momentum operatörlerinin üç bileşeni için $\langle \alpha, \beta | I_{x,y,z} | \alpha, \beta \rangle$ matriks elemanları (2x2) bir matris şeklinde yazılabilir:

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{I}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Spin açısal momentumun *kayma operatörlerini* de (*yükseltme ve alçaltma operatörleri*) tanımlamak uygun olacaktır:

$$\begin{aligned} \hat{I}^+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \\ \hat{I}^- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y \end{aligned} \quad (2.24)$$

Zeeman özfonksiyonları bazında bunların matris yazılışı ise

$$\hat{I}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{I}^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

şeklinde olacaktır.

2.1.4. Dış Spin Etkileşmeleri

Genellikle NMR deneyinde bir statik dış alan, $\mathbf{B}^0$ ve spektrometre tarafından üretilen ve kontrol edilen bir enine (yani statik alana dik) RF alanı $\mathbf{B}_{RF}$ gerekmektedir (Bu bölümde manyetik alan ile Hamiltonyen notasyonlarının karışmaması için manyetik alan için H yerine $\bar{B}$ işareti kullanılır). Böylece statik ve RF alanının her ikisini de içeren Spin Hamiltonyeni [1]:

$$\hat{H}_{spin}^{ext} = \hat{H}_j^Z + \hat{H}_{RF}(t) \quad (2.26)$$

şeklinde yazılır. Buradaki ilk terim spin sisteminin güçlü boyuna statik alan ile etkileşmesi olup *Nükleer Zeeman Etkileşmesi* olarak adlandırılır ve $\hat{H}_j^Z = -\gamma B^0 \hat{I}_z$ ile verilir. İkinci terim ise spin sisteminin bobin tarafından üretilen ve salınım yapan radyofrekans alanı ile etkileşmesidir. Bu etkileşme

$$\hat{H}_{RF}(t) = \begin{cases} -\frac{1}{2} \gamma B_{RF} \{ \cos(\omega_{ref} t + \phi_p) \hat{I}_x + \sin(\omega_{ref} t + \phi_p) \hat{I}_y & \text{RF pulsu boyunca} \\ 0 & \text{diğer durumlarda} \end{cases}$$

şeklindedir. ω_{ref} referans frekansı, ϕ_p faz kaymasıdır.

2.1.4.1. Zeeman Etkileşmesi

Dış bir manyetik alan içerisine konulmuş bir spin topluluğunu göz önüne alalım. Statik alan spin sisteminin dejenereliğini bozar yani spinlerin yönelimine başlı olarak enerji farkı oluşur. Bu durumda spin seviyeleri arasında popülasyon farkı meydana gelir. j ile ifade edilmiş bir çekirdek spini için Zeeman etkileşiminin spin Hamiltonyeni;

$$\hat{H}_j^Z = -\gamma_I^j \hat{I}_j B^0 = \omega_0 \hat{I}_{jz} \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. Burada I_z spin operatörünün *z-bileşeni*, $\mathbf{B}^0$ ise *z-yönündeki* manyetik alan ve ω_0 iki spin seviyesi arasındaki (enerji farkı)/ $\hbar$ 'a eşit olan Larmor frekansdır ($\omega_0 = -\gamma B^0$).

Zeeman etkileşmesi diğer spin etkileşmelerinden daha büyük olduğu için diğer spin etkileşmelerinin *seküler olmayan* diğer bileşenlerinin hepsi ihmal edilebilir. Bu diğer etkileşimleri ifade eden Hamiltonyenin Zeeman enerjisini (yani I_z) ile komüte eden ve komüte etmeyen terimler şeklinde ayrılabilir. Bu ise matris gösteriminde köşegen (komüte eden) ve köşegen dışı (komüte etmeyen) terimler şeklinde ortaya çıkar. *Yüksek alan yaklaşımı* veya *seküler yaklaşımda* enerji seviyelerini hesaplamak için yalnızca Zeeman enerjisi ile komüte eden (köşegen) terimler hesaba katılır. Tabiki komüte etmeyen terimler (*dinamik frekans kaymaları*) NMR spektrumunun küçük pertürbasyonlarına neden olur [1, 19]. Ancak bu etkiler çok küçüktür ve yüksek alan yaklaşımında ihmal edilebilirler.

2.1.4.2. Radyo-Frekansı ile Etkileşim

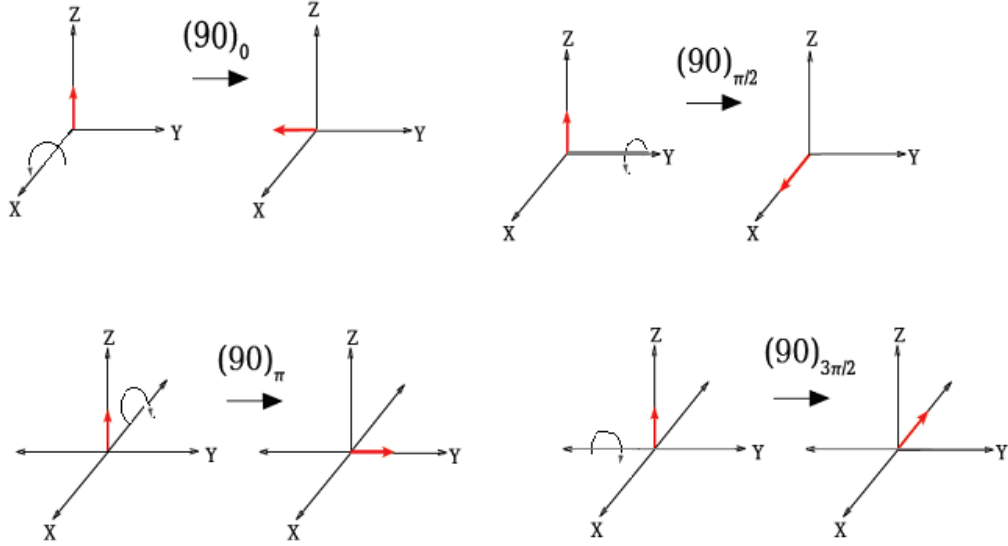
Genellikle, enine mıknatıslanma RF pulsu kullanılarak 90° derece döndürüldükten sonra dedekte edilir. NMR spektrometreleri laboratuvar çerçevesinde *x-ekseni* boyunca RF bobini kullanılarak bir B_{RF} alanı üretir. Mükemmel kare puls;

$$\bar{B}_{RF}(t) = \begin{cases} B_{RF} \cos(\omega_{ref} t + \phi_p) \bar{e}_x & \text{RF pulsu boyunca} \\ 0 & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (2.28)$$

ifade edilebilir. B_{RF} radyofrekans ışıının genliğini ve ϕ_p pulsun başlangıç fazını göstermektedir. Bu lineer (doğrusal) olarak salınan alan aynı frekanslı fakat zıt yönlü *iki dönen bileşene* ayrışabilir. Spin presasyonu ile aynı yönde dönen bileşen RF alanının *rezonant bileşeni* olarak adlandırılır. Larmor frekansına zıt yönde dönen bileşen RF alanının *rezonant olmayan* bileşenidir. Eğer $\omega_{ref} \approx \omega_0$ ise, rezonant kısım nükleer spin üzerinde önemli bir etkiye sahip olur. RF alanının rezonant bileşeni ve nükleer spin arasındaki etkileşme sonucu oluşan Hamiltonyen:

$$\hat{H}_j^{RF} = -\frac{1}{2} \gamma_I^j \bar{B}_{RF} \left\{ \cos(\omega_{ref} t + \phi_p) \hat{I}_{jx} + \sin(\omega_{ref} t + \phi_p) \hat{I}_{jy} \right\} \quad (2.29)$$

Şeklinde yazılabilir. Şekil 2. 7. güçlü bir manyetik alanda izole bir spine uygulanan bir RF pulsunu ve spin manyetizasyonu üzerinde RF pulsunun etkisini göstermektedir.



Şekil 2. 7. 0, $\pi/2$, π ve $3\pi/2$ fazlı dört 90° pulslarının etkisinin vektörel gösterimi. NMR jargonunda bu dört faz sırasıyla “x-pulsu”, “y-pulsu”, “-x-pulsu” ve “-y-pulsu” olarak adlandırılır [1].

2.1.5. İç Spin Etkileşmeleri

Çekirdek moleküler ortamında komşu çevre atomlardan gelen elektrik ve manyetik alanların etkisi altındadır. Bir spinin bu alanlarla nükleer etkileşmesi iç *Hamiltonyen* $\hat{H}_{spin}^{int}$ [6] ile ifade edilir. Diamanyetik katılarda bu iç Hamiltonyen *kimyasal kayma etkileşimi*, *direk dipol-dipol etkileşimi*, *J-çiftlenimleri* ve *kuadrupolar etkileşimi* içerir:

$$\hat{H}_{spin}^{int} = \hat{H}_j^{CS} + \hat{H}_{ij}^{DD} + \hat{H}_{ij}^J + \hat{H}_j^Q \quad (2.30)$$

Kuadrupolar etkileşme, bir elektrik alanı ile etkileşme olup sadece spini 1/2’den büyük olan çekirdeklerde görülür.

2.1.5.1. Kimyasal Kayma Etkileşimi

Güçlü statik $\mathbf{B}^0$ alanı çekirdek etrafındaki elektron bulutlarındaki akımları indükler. Örneğin yörüngesel hareketi değiştiğinden bu akımlar ise indüklenen bir $\mathbf{B}_{induced}^j$ manyetik alanı üretir ana manyetik alana eklenen yerel bir manyetik alan üreterek Larmor frekansının kaymasına sebep olur. Bu yeni Larmor frekansı *kimyasal olarak kaymış Larmor frekansı* olarak adlandırılır [1, 18-21].

$$\mathbf{B}_j^{loc} = \mathbf{B}^{loc} + \mathbf{B}_j^{induced} \quad (2.31)$$

indüklenen manyetik alan ana manyetik alan $\mathbf{B}^0$ ve çekirdek etrafındaki elektronik dağılıma bağlıdır.

$$\mathbf{B}_{induced}^j = \delta^j \mathbf{B}^0 \quad (2.32)$$

burada δ^j j-spininin *kimyasal kayma tenzörü (CS)* olup kartezyen koordinatlarda;

$$\delta^j = \begin{pmatrix} \delta_{xx}^j & \delta_{xy}^j & \delta_{xz}^j \\ \delta_{yx}^j & \delta_{yy}^j & \delta_{yz}^j \\ \delta_{zx}^j & \delta_{zy}^j & \delta_{zz}^j \end{pmatrix}$$

Olarak yazılır. Bu durumda indüklenen manyetik alanın matris formu şu şekle sahiptir:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_{j,x}^{induced} \\ \mathbf{B}_{j,y}^{induced} \\ \mathbf{B}_{j,z}^{induced} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{xx}^j & \delta_{xy}^j & \delta_{xz}^j \\ \delta_{yx}^j & \delta_{yy}^j & \delta_{yz}^j \\ \delta_{zx}^j & \delta_{zy}^j & \delta_{zz}^j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B^0 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_{j,x}^{induced} \\ \mathbf{B}_{j,y}^{induced} \\ \mathbf{B}_{j,z}^{induced} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{xz}^j B^0 \\ \delta_{yz}^j B^0 \\ \delta_{zz}^j B^0 \end{pmatrix}$$

Bu genel ifade uygulanan alan yönünden farklı bir yönde indüklenmiş alanı dikkate alır. Örneğin, $\delta_{xz}^j B^0$ dış alan z-yönünde uygulandığı zaman indüklenmiş alanın x-yönündeki bileşenini belirtir.

$$\hat{H}_j^{cs} = -\hat{\mu}_j \mathbf{B}_j^{induced} = -\gamma_j \delta_{xz}^j(\Theta) B^0 \hat{\mathbf{I}}_{jx} - \gamma_j \delta_{yz}^j(\Theta) B^0 \hat{\mathbf{I}}_{jy} - \gamma_j \delta_{zz}^j(\Theta) B^0 \hat{\mathbf{I}}_{jz} \quad (2.34)$$

Burada Θ yönelim açısıdır. Seküler yaklaşımla;

$$\hat{H}_j^{cs} \cong -\gamma_j \delta_{zz}^j(\Theta) B^0 \hat{\mathbf{I}}_{jz} \quad (2.35)$$

İzotropik kimyasal kayma

$$\hat{H}_j^{cs,iso} \cong -\gamma_j B^0 \delta_j^{iso} \hat{\mathbf{I}}_{jz} \quad (\text{izotropik sıvılarda}) \quad (2.36)$$

δ_j^{iso} tüm mümkün moleküler Θ yönelimleri üzerinden $\delta_{zz}^j(\Theta)$ 'nin ortalamasıdır.

$$\delta_j^{iso} = N^{-1} \int d\Theta \delta_{zz}^j(\Theta)$$

Kimyasal Kaymış Larmor Fekansı

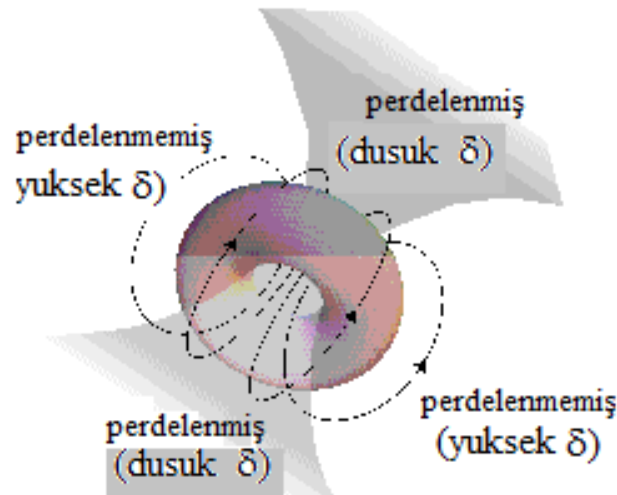
$$\hat{H}_j^0 = \hat{H}_j^{static} + \hat{H}_j^{cs,iso} = \omega_j^0 \hat{\mathbf{I}}_{jz} \quad (2.37)$$

ω_j^0 kimyasal olarak kaymış Larmor frekansıdır. İzotropik sıvılarda kimyasal kaymış Larmor frekansı, ω_j^0 , izotropik kimyasal kaymaya $\omega_j^0 = -\gamma_j B^0 (1 + \delta_j^{iso})$ şeklinde bağlıdır.

Kimyasal kaymanın etkileri

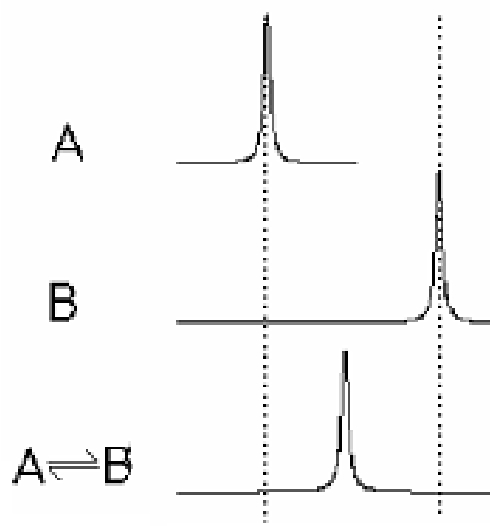
- Kimyasal kaymaya ana katkı genellikle alçak elektronik durumların etkisinden gelir. Daha ağır atomlar, hafif atomlardan daha çok alçak durumlarda bulunma eğilimindedir. Örneğin, ^{13}C için kimyasal kayma aralığı 200 ppm civarındayken ^1H için kimyasal kayma aralığı normalde yalnızca 10 ppm civarındadır. ^{209}Pb gibi daha ağır çekirdekler sık sık ppm'in birçok binlik katında kimyasal kaymalara sahiptir.

- δ Kimyasal kayma komşu grupların elektro-negativitesiyle çok ilişkilidir. O, Cl, F gibi elektronegatif atomlar elektron yoğunluğunu geri çekme eğilimindedir.
- Çok iyi tanımlanmış üç-boyutlu yapıya sahip rijid moleküllerde, kimyasal bağ (link) olmasa bile, kimyasal kayma yüksek manyetik duyunluğa sahip komşu moleküllerden etkilenilir. Örneğin bir benzen halkası indüklenen elektron akımlarını kolaylıkla destekler ve lokal simetri eksenine yakın yerleşmiş çekirdeğin lokal alanlarını azaltma (azalan δ), halkanın yüzeyine yakın çekirdeğin lokal alanını arttırma (artan δ) eğilimindedir. Bu *halka-akım kaymaları* olarak adlandırılır. Bu ikincil moleküler yapı hakkında ipucu sağlamak için bazen kullanılır.



Şekil 2.8. Halka akım kaymaları [1]

- Bir NMR spektrumunun pik konumları sıvı malzeme içindeki moleküller hareket ettiğinden ortalama kimyasal kayma değerlerine çıkabilirler. Bu da çok yanıltıcı olabilir. Unu daha iyi anlamak için her biri farklı kimyasal kaymaya sahip olan iki farklı kimyasal duruma sahip olabilecek bir molekülü göz önüne alalım. 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.

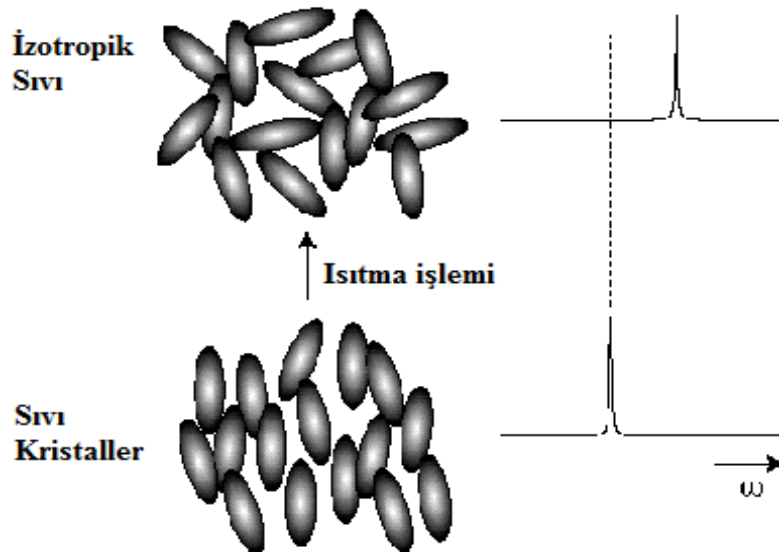


Şekil 2. 9. Bir kimyasal değiş-tokuştan dolayı kimyasal kaymanın ortallanması

Anizotropik sıvılarda kimyasal kayma etkileşimi

Bir anizotropik sıvıda (sıvı kristallerde) I_j spininin kimyasal kayma etkileşimi

$\hat{H}_j^{cs} = -\gamma_j \overline{\delta_{zz}^{iso}(\Theta)} B^0 \hat{I}_{jz}$ Sıvı kristallerde, $\overline{\delta_{zz}^j(\Theta)}$ ortalama kayma δ_{jj}^{iso} izotropik kimyasal kaymaya eşit değildir. Sonuç olarak, NMR pik frekansı eğer sistem bir sıvı kristal fazından izotropik sıvı fazına faz geçiş yaparsa kimyasal kayma meydana gelir.

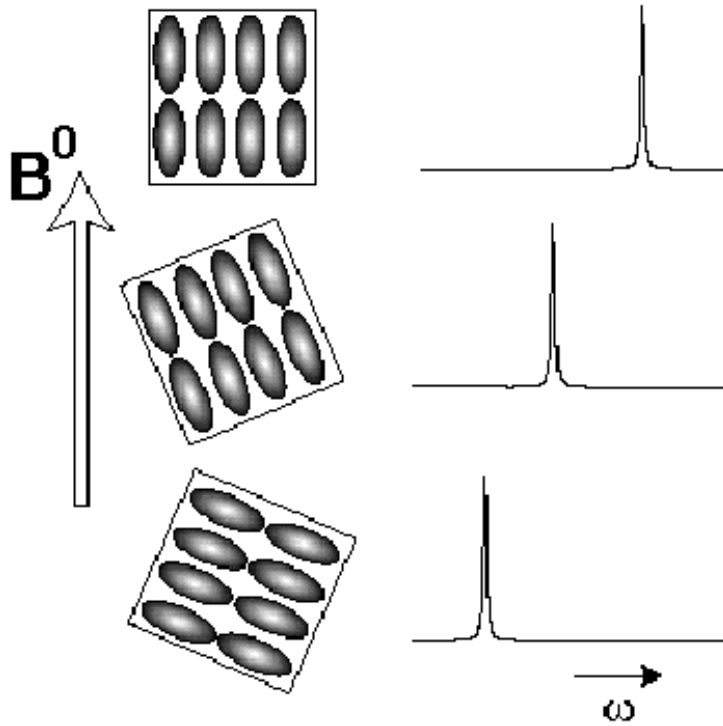


Şekil 2.10. Kimyasal kayma bir faz geçişi altında değişir [1]

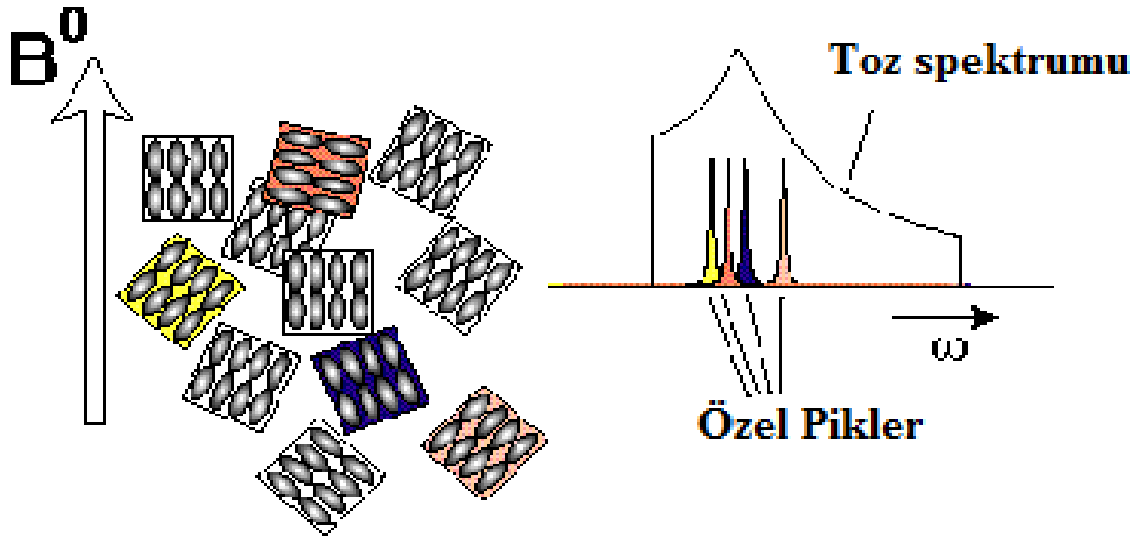
Katılarda kimyasal kayma etkileşimi

Birçok katıda atomik hareket kısıtlıdır. Kimyasal kayma Hamiltoniyeni Θ yönelim açısına bağlıdır ve katılarda $\hat{H}_j^{cs}(\Theta) = -\gamma_j B^0 \delta_{zz}^j(\Theta) \hat{I}_{jz}$ şeklindedir.

Kimyasal kaymanın yönelime-bağılı kısmı *kimyasal kayma anizotropisi* olarak bilinir. Şekil 2.11’de bir kristalde manyetik alan yönüne bağlı olarak kimyasal kaymanın nasıl değiştiği gösterilmektedir. Bir toz, farklı yönlerde birçok kristal içerir. Bir tozun NMR spektrumu çok geniş olabilir, çünkü her bir kristal manyetik alana göre farklı yöneldiği için farklı kimyasal kayma verir, Şekil 2.12.



Şekil 2.11. Bir kristalde, kimyasal kayma katının manyetik alan yönelimine bağlıdır [1]

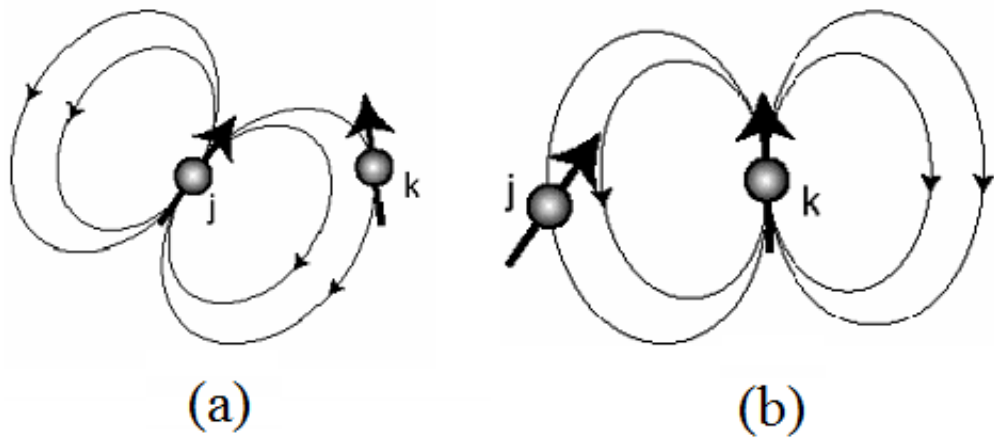


Şekil 2.12. Bir toz örneğin düzeni [1]

Böylece toz malzemenin çok geniş NMR sinyali her biri farklı yönelimdeki kristalden gelen farklı frekanslı birçok keskin pikin süper pozisyonundan oluşur.

2.1.5.2. Direk Dipolar-Dipolar Çiftlenim

Nükleer spinlerin her biri manyetik olduğu için çevresinde bir manyetik alan üretirler. Böylece nükleer spin tarafından üretilen alan çevredeki (komşu) başka çekirdek spinlerini etkiler [18].

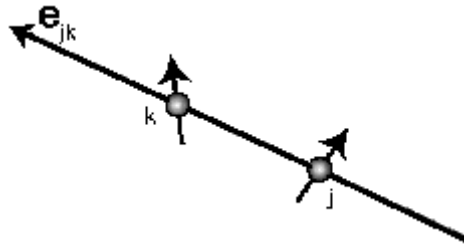


Şekil 2.13. (a) k spin bölgesinde bulunan j spini tarafından üretilen manyetik alan
(b) Karşılıklı dipol-dipol etkileşimi

Bu etkileşim *direk dipol-dipol çiftlenimi* olarak adlandırılır, çünkü nükleer spinler arasındaki elektron bulutu gerekmezsiniz araya giren uzay boyunca yayılır. I_j ve I_k spinleri arasındaki direk dipol-dipol etkileşiminin tam formu spin Hamiltonyen’de aşağıdaki terimlerle temsil edilmiştir.

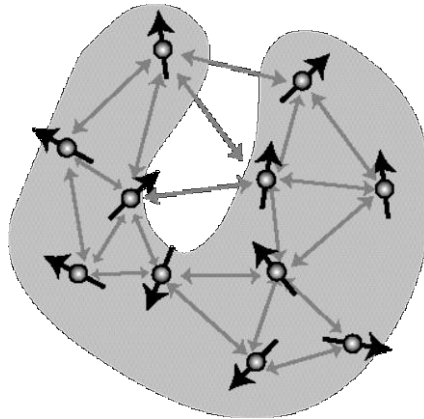
$$\hat{H}_{jk}^{DD} = b_{jk} 3(\hat{\mathbf{I}}_j \mathbf{e}_{jk})(\hat{\mathbf{I}}_k \mathbf{e}_{jk}) - \hat{\mathbf{I}}_j \hat{\mathbf{I}}_k \quad (2.38)$$

Burada $\mathbf{e}_{jk}$ iki çekirdek merkezini içine alan çizgiye paralel olan birim vektördür, b ise *dipol-dipol çiftlenim sabiti* olup $b_{jk} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar}{r_{jk}^3}$ ile verilir. Burada γ_j ile γ_k , I_j ve I_k spinlerin magnetogyrik oranları, r_{jk} ise iki spin arasındaki spin-spin uzaklığıdır.



Şekil 2.14. Dipol-dipol çiftlenim formülünde kullanılan $\mathbf{e}_{jk}$ birim vektörü

Denklem 36’daki DD spin Hamiltonyeni, yönelime de bağlıdır, çünkü molekül dönerken $\mathbf{e}_{jk}$ vektörü yön değiştirir.

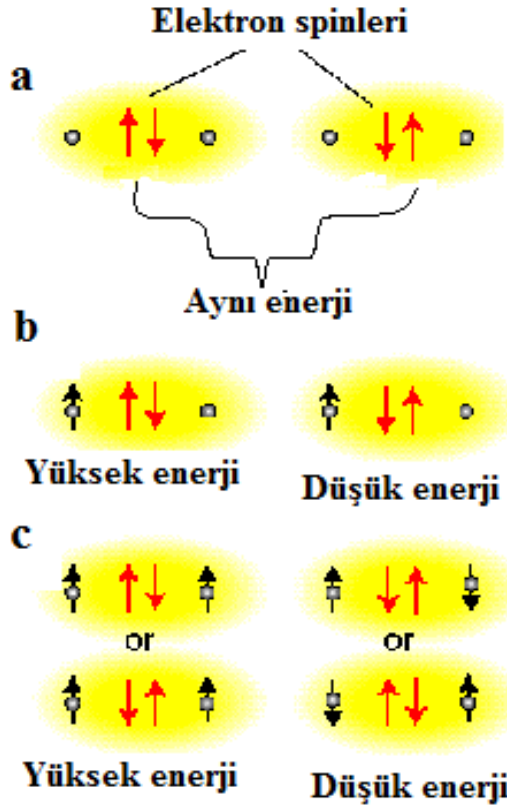


Şekil 2.15. Birçok dipol-dipol çiftlenimlerinin büyüklüğü moleküler yapının belirlenmesinde kullanılabilir

Birçok spin içeren bir molekülü göz önüne aldığımızda tüm moleküllerin dipol-dipol çiftleniminin spin Hamiltonyeni $\hat{H}^{DD, full} = \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{j \neq k}$ ile verilir.

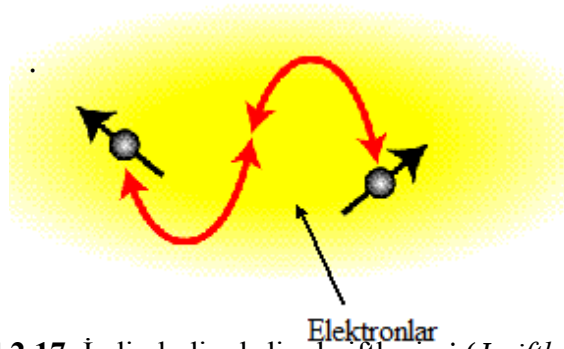
2.1.5.3. J-çiftlenimleri

J-çiftlenim mekanizmasına daha ayrıntılı bakacak olursak temel fikir iki nükleer spin ile iki paralel elektron spini içeren bağlı orbitalin basit durumunu gösteren Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Pauli prensibi ve elektrostatik etkileşmeden dolayı, elektron spinleri değiş-tokuş etkileşmesi ile genel olarak birbirlerine antiparalel şekilde çiftlenir. Çekirdeğin yokluğunda, elektron dalga fonksiyonları “yukarı-aşağı” durumuyla “aşağı-yukarı” durumu aynı oranda karışımında yer alır çünkü bu iki durum enerji olarak dejeneredir (Şekil 2.16-a). Nükleer bir spin konulduğunda, elektron durumları artık tam olarak dejenere değildir. Nükleer spinin varlığında elektron spin dağılımı hafiften değişir. Nükleer bir spin konulduğunda, elektron durumları artık tam olarak dejenere değil. Elektron-çekirdek hyperfine etkileşmesinden dolayı elektron spini nükleer spine zıt olduğu durum enerjiyi yavaşça azaltır (Şekil 2.16-b). İki nükleer spin varsa, antiparalel nükleer spinlerin durumu paralel nükleer spinlerin durumundan daha az enerjiye sahiptir çünkü antiparalel durumda her iki elektron spini komşu nükleer spinlerle hyperfine etkileşim enerjilerini minimize etmek için antiparalel olabilirler (Şekil 2.16-c).



Şekil 2.16. Bir kimyasal bağ boyunca *J-çiftlenim* mekanizması. (a) nükleer spinleri yokken elektronların durumu “aşağı-yukarı” ve “yukarı-aşağı” çiftlenmiş durumların bir süperpozisyonu olur. (b) Nükleer bir spin konulduğunda düşük ve yüksek enerji durumları (c) İki nükleer spin olduğunda

J-çiftlenim esasen elektronların katılımıyla nükleer spinlerin birbiriyle indirek (dolaylı) değiş-tokuş kaynaklı etkileşmelerini temsil eder, Şekil 2.17.



Şekil 2.17. İndirek dipol-dipol çiftlenimi (*J-çiftlenim*)

Elektronların katılımı bu tür etkileşimin yönetime bağlılığını dipol-dipol etkileşmesinden farklı kılar. *J-çiftlenim* NMR ve kimyacılar arasında ikinci büyük konuyu temsil eder. Kimyasal kayma söz konusu olduğunda hem lokal elektronik çevreyi işaret eder hem de *J-çiftlenim* kimyasal bağın varlığının işaretidir.

Kimyasal kaymadan farklı olarak *J-çiftlenim* uygulanan manyetik alandan bağımsızdır. *J-çiftlenim* bir işarete sahiptir. *J*'nin pozitif olduğu durumda spin polarizasyonları paralel olduğu zaman enerjiyi yükseltirler ve spin polarizasyonları zıt olduğunda enerjiyi azaltırlar. *J*'nin negatif olduğu durumda ise tam tersi olur.

Bazı durumlarda, *J-çiftlenimlerin* değeri bağ açısı ve burkulma açısı gibi moleküler yapı parametrelerine de bağlıdır. Anizotropik sıvılar ve katılarda, *J* anizotropik olur. Ancak bu *J-anizotropisi* genellikle çok küçüktür ve sık sık ihmal edilir.

2.1.5.4. Kuadrupol Etkileşimler

Bu konu sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak tartışılacaktır fakat burada sadece NMR için özel ayrıntıları incelenecektir. Eğer nükleer spin 1/2'den büyükse, çekirdeğin elektrik kuadrupol momenti çevredeki elektron bulutları tarafından üretilen elektrik alan gradyentiyle şiddetli olarak etkileşir. Yüksek-alan yaklaşımı altında kuadrupol Hamitonyenin en basit ifadesi [19, 24-29];

$$\hat{H}_j^Q \cong \omega_j^Q [3\hat{I}_{jz}^2 - I(I+1)] \quad (2.39)$$

şeklinde yazılabilir, yukarıdaki ifade de elektrik alanının xy asimetresi ihmal edilmiştir. Burada ω_j^Q *kuadrupol frekansı* olarak adlandırılır.

Bir *izotropik sıvıda*, kuadrupol frekans ortalaması, ω_j^Q sıfırdır. Bir anizotropik sıvıda kuadrupol frekansı; $\omega_j^Q = \frac{3eQ_j}{4I_j(2I_j-1)} \overline{V_{zz}^j}$. Burada Q_j çekirdeğin elektrik kuadrupol momentidir, e protonun yükü ve V_{zz}^j , I_j çekirdeğindeki elektrik alan gradyentinin bir bileşenidir. Bir katıda, kuadrupol frekansı $\omega_j^Q(\Theta) = \frac{3eQ_j}{4I_j(2I_j-1)} \overline{V_{zz}^j(\Theta)}$ şeklindedir. Bir katıda, kuadrupol frekans yöneline bağlıdır ve eğer örnek manyetik alan yönüne göre döndürülürse değişecektir.

$I \geq 1$ olan çekirdekler, eQ ile ifade edilen bir elektrik kuadrupol momentine sahiptir. Bu elektrik kuadrupol momenti çekirdekteki yük dağılımının küresel simetriden ne kadar ayrıldığıнын bir göstergesidir. Nükleer moment çekirdek

bölgesinde bulunan herhangi bir elektrik alan gradyenti (EFG) ile etkileşir. Çekirdeğin enerji seviyeleri EFG'nin ana eksenleri açısından yük dağılımlarının yönelimlerine bağlıdır. Kapalı kabuklardaki elektronlar EFG üretmezler ve bu durumda EFG'ye en büyük katkı bağ elektronlarından gelir. Kuadrupol etkileşme kimyasal bağlara ve lokal atomik çevreye oldukça hassastır. Kuadrupol etkileşmesi Zeeman enerjisi seviyelerindeki birinci dereceden pertürbasyon olarak kabul edilirse, bu durumda geçiş frekansları [19];

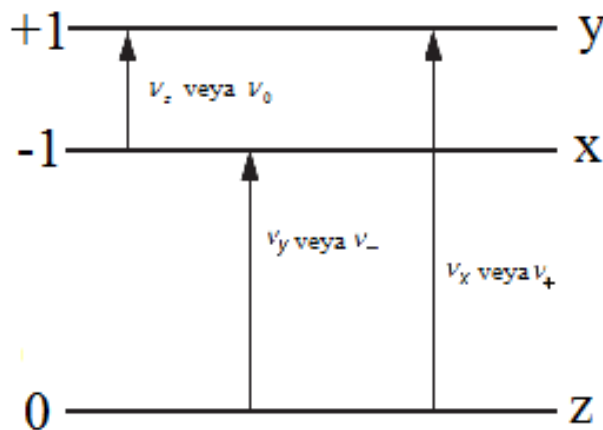
$$\nu_{m \rightarrow m-1} = \nu_0 - \nu_Q \frac{m-1/2}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (2.40)$$

olacaktır. Burada $\nu_Q = 3Q_{cc}/2I(2I-1)$ ve Q_{cc} kuadrupol çiftlenim sabiti ise $Q_{cc} = eQV_{zz}/h$ olacaktır. Asimetri parametresi η EFG'nin silindirik simetriden ne kadar saptığının bir ölçüsüdür ve $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$; ($0 \leq \eta \leq 1$) ile verilir. Burada V_{xx} , V_{yy} ve V_{zz} EFG tenzörünün köşegen elemanlarıdır. EFG tenzörünün ana eksenli sisteminde belirtildiği gibi θ ve ϕ değişkenleri manyetik alan kutup açıları vardır. NMR spektrumu üzerinde kuadrupol etkilerin dış manyetik alanın büyüklüğünden bağımsız olduğuna dikkat edilmelidir. Cam veya polikristal örnekte temel eksen sisteminin tüm yönelimleri (x, y, z) NMR spektrumunda etkili olacaktır. Kuadrupol etkileşmenin ikincil etkileri cam ve polikristal tozların NMR spektrumlarının genişliğinin artmasına sebep olur. Uygulanan manyetik alan arttıkça NMR spektrumu genişleyecektir. Kuadrupol etkileşimler genellikle üç durumda ortadan kalkar.

1. Kuadrupolar etkileşimin I değeri 0 veya 1/2 olan tüm çekirdekler için sıfırdır.
2. Kuadrupolar çekirdek kübik bir yapıda yer alınca simetriden dolayı eQ sıfır olur. Bu nedenle nükleer kuadrupol çiftlenim sabiti, e^2qQ/h , sıfır olur.
3. İzotropik sıvı ya da gaz içerisindeki bir moleküle ait çekirdeğin kuadrupol etkileşmesi molekülün hızlı dönmesinden dolayı ortalamada sıfırdır.

2.2. NÜKLEER KUADRUPOLE REZONANS (NQR)

Nükleer kuadrupol rezonans (NQR) tekniği, kuadrupol (yani küresel olmayan) bir çekirdek ile komşu yüklerin (özellikle valans elektronların) ürettiği kristal elektrik alan gradyentinin (EFG) elektrostatik etkileşmesine dayanan bir spektrometrik yöntemdir. Kristal elektrik alan etkisiyle bir çekirdeğin enerji seviyeleri yarılr. Radyofrekans bölgesinde elektromagnetik alan bu seviyeler arasında geçişlere sebep olur. Radyofrekans değeri birkaç kHz ile yüzlerce MHz aralığında değişebilir ve kuadrupol çekirdek ile maddenin türüne bağlıdır. Bu geçişlere karşılık gelen NQR spektrumu, insanın parmak izi gibi herbir kimyasal bileşiğin kendine has karakteristik bir özelliğidir. Bu yüzden kuadrupol rezonansı, kristal yapılu birçok katı maddenin analiz edilmesine olanak sağlar. Kuadrupol etki temelde çevredeki elektron bulutlarının elektrostatik potansiyeli ile çekirdeğin yük yoğunluğunun etkileşimine dayanmaktadır. Kuadrupol moment eQ ile gösterilir. Burada e elektron yüküdür. Kuadrupol moment fiziksel bir parametre olup çekirdekteki yük dağılımını tanımlar. Elektrik alan gradyenti ise molekül veya kristaldeki çekirdek çevresindeki yükler tarafından üretilir. Bir çekirdeğin kuadrupol etkileşimin büyüklüğü kristal veya moleküler çevrenin karakterize eden bir parametredir. ^{14}N çekirdek spini $I=1$ olan bir çekirdek olup enerji diyagramı ve izin verilen geçişleri Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. ^{14}N çekirdeğinin enerji diyagramı ve izin verilen geçişleri (^{14}N çekirdeği için $I=1$ olup $m=0, +1, -1$ değerlerine sahiptir)

^{14}N çekirdeği için üç tane izinli geçiş vardır. Bu geçişlere tekabül eden frekanslardan biri (ν_x veya ν_+) diğer iki frekansın (ν_y veya ν_- ; ν_z veya ν_0) toplamı şeklinde olup 0.2-6 MHz aralığında bir değere sahiptir. Bu frekanslar kuadrupol çiftlenim sabiti (e^2qQ/h) ve asimetri parametresi (η) olarak bilinen niceliklerle ilişkilidir [30-39]:

$$\begin{aligned}\nu_x &= \frac{3}{4} \frac{e^2qQ}{h} \left(1 + \frac{\eta}{3}\right) \\ \nu_y &= \frac{3}{4} \frac{e^2qQ}{h} \left(1 - \frac{\eta}{3}\right) \\ \nu_z &= \frac{1}{2} \frac{e^2qQ}{h} \frac{\eta}{3}\end{aligned}\tag{2.41}$$

burada e elektronun yükü, h Plank sabiti, eq elektrik alan gradyent tenzörü, eQ nükleer elektrik kuadrupol moment ve η asimetri parametresidir. EFG üç boyutlu bir tenzör olup q_{xx} , q_{yy} ve q_{zz} sembolleriyle gösterilir. Aralarında $|q_{xx}| \leq |q_{yy}| \leq |q_{zz}|$ şeklinde bir ilişki vardır. EFG'yi tam olarak tanımlayabilmek için büyüklüğüne (genliğine), simetrisine ve yönelimine ihtiyaç duyulur. Temel eksen sisteminde, eq EFG'nin büyüklüğünü karakterize eder, η asimetri parametresi EFG'nin eksensel simetriden ne kadar saptığını ölçer ve 0-1 aralığında bir değer alır. EFG'nin yönelimi ise Euler açıları ile tanımlanır. Bunlar bölüm içerisinde ayrıca incelenecektir.

2.2.1. NQR'ın Kuramsal Temelleri

Çekirdeğin EFG ile etkileştiğini belirttik. EFG'nin kaynağı göz önüne alınan çekirdek çevresindeki yükler tarafından üretilen elektrik alanın gradyentidir. EFG'nin üç ana tenzör bileşeni vardır, V_{xx} , V_{yy} ve V_{zz} . Burada büyük harf göstergeli X, Y, Z temel eksen sistemini belirtmektedir; küçük x, y, z ise genel eksen sistemini temsil eder. Köşegen olmayan V_{xy} , V_{xz} , ile diğerleri, temel eksen sisteminde sıfırdır. Köşegen elemanlar $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ olup Laplace denklemine uyarlar. Temel eksen sistemi öyle seçilir ki; $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ olur. Temel eksen sisteminde V_{xx} , V_{yy} ve V_{zz} yerine eq ve η parametrelerinin kullanımı tercih edilir. Çünkü bu

durumda üç tane Laplace denklemiyle birbirine bağlı parametre yerine sadece iki bağımsız (eq ve η) parametre kalmış olur. $eq = V_{zz}$ olup asimetri parametresi ise:

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (2.42)$$

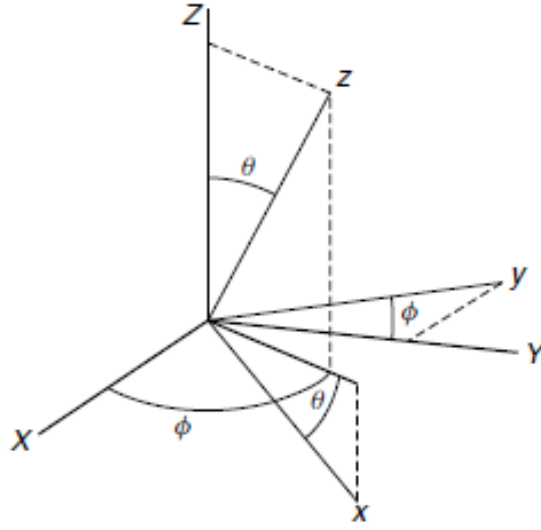
$\eta = 0$ olduğu zaman EFG tenzörü Z eksenini etrafında eksensel simetriye sahiptir ve $V_{xx} = V_{yy} = -V_{zz} / 2$ olur. η değeri sıfırdan farklı ise;

$$\begin{aligned} V_{xx} &= -\frac{1}{2}(1 + \eta)eq \\ V_{yy} &= -\frac{1}{2}(1 - \eta)eq \\ V_{zz} &= eq \end{aligned} \quad (2.43)$$

olacaktır.

İyonik kristallerde, EFG tenzörü çevredeki iyonların yükleri ve bilinen pozisyonlarından hesaplanabilir. Ancak, çekirdekdeki deneysel gerçek EFG değeri yerel elektron bulutunun çarpıklıklarının (deformity) bir sonucu olarak birçok kez hesaplanan değerlerden daha büyüktür.

Genel eksen sistem x, y, z , sistemindeki EFG tenzörü aşağıdaki gibidir. En genel durumda X, Y, Z ekseninde x, y, z yönelimlerini belirtmek için üç Euler açısı kullanılır. Ama bizim amaçlarımız için θ ve ϕ açılarını tanımlamak yeterli olacaktır. ϕ azimutal açı, θ polar açı olarak adlandırılır. Euler açısını temsil eden ϕ ve θ açıları Şekil 2.19'da gösterilmiştir. Şekil 2.19'da x, y ve z yönleri öncelikle X, Y, Z 'nin ilk olarak Z etrafında ϕ açısı ile daha sonra yeni y etrafında θ açısı üzerinden döndürülmesiyle elde edildiğine dikkat edilmelidir.



Şekil 2.19. X, Y, Z ana eksen sisteminden x, y, z eksen sistemine dönüşüm

Bu dönüşümler neticesinde EFG bileşenlerinin x, y, z sistemindeki bileşenleri [19, 39];

$$\begin{aligned}
 V_{xx} &= \frac{1}{2}eq(3\sin^2 \theta - 1 - \eta \cos^2 \theta \cos 2\phi) \\
 V_{yy} &= \frac{1}{2}eq(-1 + \eta \cos 2\phi) \\
 V_{zz} &= \frac{1}{2}eq(3\cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \\
 V_{xy} &= V_{yx} = \frac{1}{2}eq\eta \cos \theta \sin 2\phi \\
 V_{xz} &= V_{zx} = -\frac{1}{2}eq \sin \theta \cos \theta (3 + \eta \cos 2\phi) \\
 V_{yz} &= V_{zy} = \frac{1}{2}eq\eta \sin \theta \sin 2\phi
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Temel eksen sistemine göre laboratuvar çerçevesi tanımlamak için Euler açısı ise sadece moleküler ya da örnek döndürme hareketleri (dinamik durumları) karakterize etmek için kullanılır çünkü böyle durumlarda NMR deneyleri sırasında EFG değişir.

2.2.2. Hamiltonyen

En genel durumda (laboratuvar çerçevesinde) Hamiltonyen aşağıdaki gibi olur.

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)\hbar} \{ & V_{zz} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] + (V_{xx} - V_{yy})(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) + 2V_{xy}(\hat{I}_x\hat{I}_y + \hat{I}_y\hat{I}_x) \\ & + 2V_{xz}(\hat{I}_x\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_x) + 2V_{yz}(\hat{I}_y\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_y) \} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Bu denklem V 'nin tenzör elemanlarını içermektedir. Bu Hamiltonyen ifadesini Elektron Spin Rezonans tekniğindeki Spin Hamiltonyen gibi indirgenemez tenzör operatörleri cinsinden de [40];

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{2\hbar} \sum_{k=-2}^2 (-1)^k \hat{Q}_k V_{-k} \quad (2.46)$$

yazabiliriz. Burada

$$\begin{aligned} \hat{Q}_0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{1}{6} [\hat{I}_z^2 - I(I+1)] \\ \hat{Q}_{\pm 1} &= \mp \frac{eQ}{2I(2I-1)} [\hat{I}_z \hat{I}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{I}_z] \\ \hat{Q}_{\pm 2} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \hat{I}_{\pm}^2 \\ \hat{I}_{\pm} &= \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y \end{aligned} \quad (2.47)$$

ve

$$\begin{aligned} V_0 &= \sqrt{\frac{3}{2}} V \\ V_{\pm 1} &= \mp V_{xz} - iV_{yz} \\ V_{\pm 2} &= \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy} \end{aligned} \quad (2.48)$$

İndirgenemez tenzörlerin dönüşüm özelliklerinden dolayı Hamiltonyenin bu formu koordinat sisteminin dönüşümleri açısından daha kullanışlıdır. Ayrıca indirgenmiş

Hamiltonyen gösterimi Hamiltonyeni matris formatında yazmak içinde yardımcı olur.

Kuadrupol çekirdeklerin spin dinamiğinin incelenmesi açısından Hamiltonyenin matris yazılışı daha faydalıdır. Matrisler $\hat{I}_z$ operatörlerinin özfonksiyonları bazında verilmiştir. Yani, matris elemanları $\langle m' | \hat{H}_Q | m \rangle$ olup burada $|m\rangle$ $\hat{I}_z$ 'nin $|I\rangle, |I-1\rangle, \dots, |-I+1\rangle, |-I\rangle$ şeklindeki $2I+1$ tane olan öz durumlarıdır. Örneğin indirgenemez tenzör operatörleri cinsinde yazılan Hamiltonyen ifadesini $I=1$ durumu için matris şeklinde şöyle verilir:

$$\hat{H}_Q = \frac{3eQ}{2I(2I-1)\hbar} \begin{pmatrix} \frac{1}{6}V_{zz} & \sqrt{\frac{1}{2}}V_{-1} & V_{-2} \\ -\sqrt{\frac{1}{2}}V_{+1} & -\frac{1}{3}V_{zz} & -\sqrt{\frac{1}{2}}V_{-1} \\ V_{+2} & \sqrt{\frac{1}{2}}V_{+1} & \frac{1}{6}V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

Benzer şekilde $I=3/2$ için Hamiltonyen ifadesini matris formunda şu şekilde yazabiliriz:

$$\hat{H}_Q = \frac{3eQ}{2I(2I-1)\hbar} \begin{pmatrix} \frac{1}{2}V_{zz} & \sqrt{\frac{1}{3}}V_{-1} & \sqrt{\frac{1}{3}}V_{-2} & 0 \\ -\sqrt{\frac{1}{3}}V_{+1} & -\frac{1}{2}V_{zz} & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}V_{-2} \\ \sqrt{\frac{1}{3}}V_{+2} & 0 & -\frac{1}{2}V_{zz} & -\sqrt{\frac{1}{3}}V_{-1} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{3}}V_{+2} & \sqrt{\frac{1}{3}}V_{+1} & \frac{1}{2}V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

2.2.3. NQR Enerjileri

En genel durumda (düşük simetrlili, örneğin, rombik EFG için) spini $I=1$ olan ^{14}N çekirdeğinin, Şekil 2.18'de gösterildiği gibi, üç enerji seviyesi vardır. Dolayısıyla seviyeler arasında üç NQR geçiş frekansı mümkündür.

Bu enerji seviyelerini veren NQR Hamiltonyeninin ve bu seviyeler arasındaki geçiş frekanslarının ifadeleri şöyledir:

$$H_Q = \frac{e^2 Qq}{4} [3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2)]$$

$$\omega_0 = \frac{eQq}{2\hbar} \eta, \quad \omega_+ = \frac{eQq}{4\hbar} (3 + \eta), \quad \omega_- = \frac{eQq}{4\hbar} (3 - \eta) \quad (2.51)$$

Burada $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, ve I_x, I_y, I_z temel koordinat sistemindeki çekirdek spin operatörleri, $eQq_{(zz)}$, NQR etkileşme sabiti, η , CEF (Crystal Electric Field) gradyentinin asimetri parametresi ve $\hbar$ ise Plank sabitidir.

2.2.4. NMR ve NQR Sinyalinin Parametreleri

Herhangi bir NMR ve NQR sinyali rezonans frekansı ve durulma parametreleri ile karakterize edilir. NMR rezonans frekansı çekirdeğin giromanyetik oranı γ ile belirlenir ve değişik çekirdeklerin giromanyetik oranları daha önce Tablo 2.2’de verilmiştir. Çeşitli patlayıcıların kuadrupol rezonans frekans ve durulma parametrelerini oldukça zengin olan NQR spektroskopisi literatüründe bulmak mümkündür ve bu parametreler patlayıcılar konusunu içeren sonraki bölümde yer almaktadır. Bu aşamada NMR ve NQR araştırmalarında temel durulma parametrelerini tartışalım.

NMR/NQR sinyali aşağıdaki durulma parametreleri karakterize edilir [1-90]:

- 1) Spin-örgü durulma zamanı T_1 . Bu durulma zamanı mıknatıslanmanın, yani Boltzman dağılımı ile verilen iki seviye arasındaki popülasyon farkının, termal dengeye gelmesi için gerekli olan süredir. En iyi SNR’i elde etmek için puls serileri arasında zaman periyodu $3-5 T_1$ aralığında olması gerekmektedir.
- 2) Dönen çerçevede spin-örgü durulma zamanı $T_{1\rho}$ ’dir. Bu parametre çoklu puls serisi sırasında mıknatıslanmanın dengeye gelmesini karakterize eden etkin bir durulma zamanıdır.

- 3) Spin-spin durulma zamanı T_2 . Bu parametre enine manyetizasyonun denge durumundaki değerine ulaşması için geçen zaman olup RF pulsları ile uyarılmış çekirdek manyetik momentlerinin koherent presesyonunun yaşam süresi ve deneysel olarak çoklu puls deneylerinde “yankı” sinyallerinin zayıflama sürecinden bulunur.
- 4) T_2^* , rezonans çizgi genişliğini tanımlayan bir zaman olup manyetik alanın homojen olmadığı durumlarda T_2 'den farklıdır. Homojen olmayan manyetik alanın varlığında; $1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_{2\text{in homo}}$ şeklinde olup eğer manyetik alan oldukça homojen ise T_2^* değeri T_2 ile aynı olacaktır. Homojen manyetik alanın olmadığı durumlarda T_2^* Lorentzian şekline sahip bir rezonans eğrisi için yarı yükseklikteki çizgi genişliğinden elde edilir.

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (2.52)$$

NQR tespitindeki sinyal gürültü oranı (SNR) hem maddenin rezonans frekanslarına hem de durulma zamanlarına bağlıdır. SNR'i etkileyen faktörlerden daha sonra bahsedilecektir.

2.2.5. Sinyal Gürültü Oranı (SNR), Kalite Faktörü ve SNR'i

Etkileyen Faktörler

NQR sinyalinin sinyal-gürültü oranı (SNR) yalnızca kuadrupol çekirdeğin rezonans frekansına ve durulma parametrelerine bağlı değildir ayrıca algılayıcı (dedektör) tasarımı ile alakalı faktörlerede bağlıdır. Tüm bunların ışığında SNR ifadesi;

$$SNR \propto \xi \gamma I (I + 1) \sqrt{\nu^3 Q V T_2 / \beta T_1} \quad (2.53)$$

şeklinde ifade edilebilir. Buradaki ξ , bobin hacminin dolum faktörü, γ , çekirdeğin jiromanyetik oranı, I çekirdek spini, ν rezonans frekansı, Q , bobin ve kapasitanstan oluşan rezonans devresinin kalite faktörü olup bu önemli parametre bölüm içerisinde ayrıntılı olarak incelenecektir, V , dedeksiyon bobinin iç hacmi, T_1 ve T_2 , durulma parametreleri, β , alıcının bant genişliğidir. Ön yükselteç gibi elektronik devrelerin parametreleri ve çevredeki elektromanyetik gürültü seviyesi gibi başka teknik unsurlar da SNR'a katkıda bulunur ama bu aşamada bunları göz ardı etmek daha uygun olacaktır.

Denklem 2.53'ten anlaşılabacağı üzere rezonans frekansının azalmasıyla sinyal gürültü oranı küçülür (frekansın 3/2 derecesiyle orantılı olarak). Bu yüzden düşük frekanslarda SNR duyarlılığını arttırmak için Q faktörünün yüksek olması gerekir. Ancak Q faktörünün yükseltilmesi başka problemleri de beraberinde getirir. Birincisi, patlayıcıların tipik NQR çizgi genişliği 10^2 - 10^3 Hz mertebesinde olup, madde türüne, yani NQR çizgilerinin rezonans frekanslarına göre pek değişmediği bilinmektedir. Diğer yandan, probun bant genişliği yaklaşık rezonans frekans/ Q olarak verilir. Dolayısıyla, düşük rezonans frekanslarına sahip bir malzemenin NQR tespitinde kullanılan algılayıcının Q -faktörü çok yüksek olduğunda NQR çizgi genişliği algılayıcı bant genişliği kadar olabilir. Tespit edilmeye çalışılan bileşiğin rezonans frekansları sıcaklık ile değiştiğinden bu durum pratik uygulamalar açısından bir problem yaratacaktır. Yani sıcaklığı tam olarak bilinmeyen malzeme için algılayıcının yanlış ayarlarından dolayı NQR/NMR sinyali çok dar frekans bandının dışında kalabilir. İkincisi, yüksek Q faktörü uyarıcı pulsun iletiminden sonra dedektörün algılamaya uygun hale gelmesi için gereken süreyi yani dedektörün ölü zamanını arttırır. Çünkü iletimden sonra dedektör devresinde depolanan enerjinin salınımlar şeklinde sönümlenmesi gerekir. Sönüm işlemini karakterize eden özel algılayıcı sönüm süresi, τ olarak adlandırılır. Sönüm süresi rezonans devresinde depolanan enerjinin e kadar azalması için gerekli süre olarak tanımlanır ve τ , dedektörün Q faktörüne bağlıdır [95-97]:

$$\tau = \frac{2Q}{\omega_0} \quad (2.54)$$

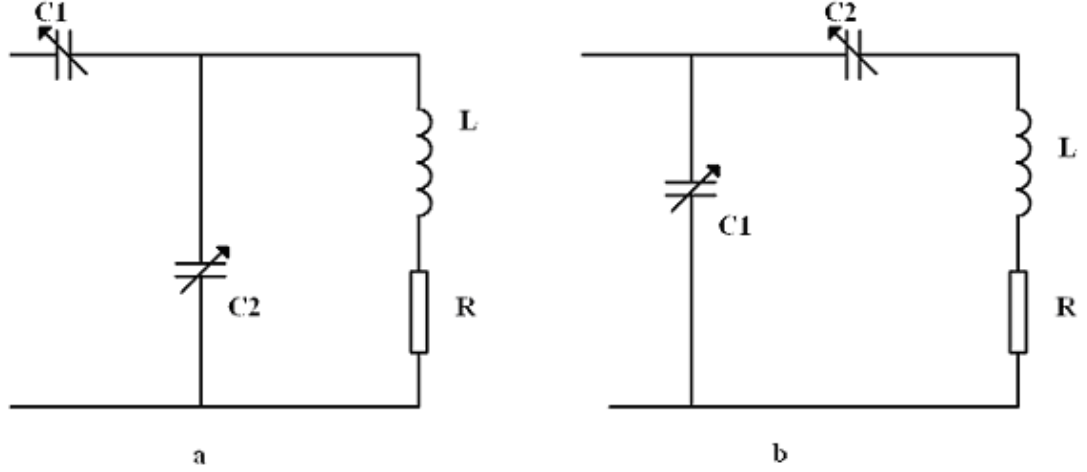
Yani, sinyal tespitinde Q 'nun artırılması bir başka deyişle bobindeki iç kayıpların düşürülmesi, sönümlenme süresinin daha uzun olması sonucunu doğurur. Yukarıda tanımlanan devre Q faktörüne ek olarak yüklenmiş Q -faktörü kullanılmaktadır, buda dedektör devresinin parametrelerine ve devrenin çıkış empedansına bağlıdır. Denklem 2.54, teknik özelliklere, yani dedektörün parametrelerine ve sonraki devreler ile empendans arasındaki uyum veya yükleme şartları göz önüne alınmaksızın geçerlidir. Genellikle dedektör devresinin kalite faktörü 100-500 aralığındadır (tipik Q yaklaşık 200'dür). Bobin ile algılanan NQR sinyalinin gerilimi 20 nV mertebesinde ve buna tekabül eden güç seviyesi $P = [20 \text{ nV}]^2 / 50 \text{ Ohm} = 8 \times 10^{-15} \text{ mW}$ 'tır, yani $P = -140 \text{ dB}$. Vericiden gönderilen RF uyarım gücü ise yaklaşık 1 kW (60 dB)'dır. Dolayısıyla, ön yükselticinin devreye girmesi için yaklaşık 200 dB'lık güç sönümü gereklidir. Bunun için de basit bir hesaplama neticesinde 23τ kadar bir süre gerektiği bulunabilir. İşte bu süre (bazen yaklaşık 20τ olarak bahsedilir) genellikle sistemin "ringing time", yani salınım zamanı olarak kabul edilmektedir [Garraway]. Örneğin, TNT patlayıcısının 842 kHz'deki kuadropol rezonans sinyalini algılamak için, $Q = 200$ olan bir dedektör kullanılırsa $\tau = 75 \mu\text{s}$ olur ve salınım zamanı da yaklaşık 2 ms olarak bulunur. Bu durumda, $T_2^* = 0.4 \text{ ms}$ olan TNT malzemesi için NQR sinyali, alıcının toparlanma süresi içinde geleceğinden sinyal algılanamayacaktır. Bu yüzden, düşük frekanslı azot tabanlı bileşiklerin NQR sinyalini algılamak için Q -damper (switch, spoiler) gibi devreler kullanılır.

Dedeksiyon bobininin kalite faktörünü ve puls uyarım güç seviyesini sınırlayan birkaç parametre vardır. İyi SNR'li sinyal tespiti için, Denklem 2.53 bize, dedektör devresinin Q faktörünün mümkün olduğunca yüksek ve örnek hacminin ise mümkün olduğu kadar büyük olması gerektiğini ifade etmektedir. Düşük frekanslarda zayıf sinyallerin tespiti için özellikle dedektör devresinde bir dizi çelişkili gereksinimler vardır. Yüksek duyarlılık için dedektör bobininin kalite faktörü mümkün olduğunca yüksek Q değerine sahip olmalı, ama yeterli kadar geniş frekans aralığında ışınlam yapmak ve dedektörün sönüm süresi (τ) kısa olması için de Q makul bir değerde olmalıdır [41-47, 70]. Bu zıt durumları örtüştürmek için değişik yöntemler uygulanabilir. NQR tespiti için, bu metotlar arasında en basiti, serbest indüksiyon zayıflaması (FID) yerine spin "echo" (yankı) sinyalinin kullanılmasıdır. Çünkü uyarıcı FID sinyali hemen RF darbesinden sonra gözlenirken, yankı sinyali ve

uyarıcı arasında bir zaman aralığı vardır. Ama bu aslında çok dar kullanım alanına sahip çözümdür, çünkü bazı maddelerde spin yankı sinyali yerine FID sinyali daha şiddetli olduğundan FID tercih edilebilir. Bazı maddeler için NQR sinyalinin şiddetini arttırmak için çoklu puls serileri kullanarak sürekli mıknatıslanma presesyonu sağlamak gerekir. Bu durumda daha güçlü NQR sinyalleri elde etmek için arka arkaya uygulanan pulslar arasındaki zamanın iyice kısa olması gerekmektedir. Algılayıcı bobininin sönüm zamanını azaltmak için başka bir çare ise probtaki istenmeyen salınımları bastıran, verici pulsunu takip eden kısa ve ters fazlı bir darbe kullanmaktır. Ancak bu çözüm de teknik olarak çok kolay olmadığından pek kullanılmamaktadır.

Bu yüzden Q değerini manipüle eden teknikler daha popülerdir. Özellikle “aktif” manipulasyon yöntemi yaygın olarak kullanılır. Bu teknikte çok yüksek Q -değerine sahip dedektörün rezonans devresi kullanılır. Ancak ek elektronik devre yardımıyla RF ışınlamı sırasında probun Q değeri düşürülür ve uyarıcı puls süresi bittiğinde belli bir zaman gecikmesiyle prob sistemi yeniden yüksek Q -değerine ulaşır. Bu işlem sayesinde iletim (“transmission”) sürecindeki probun düşük Q değeri istenmeyen salınımlarının süresini kısaltırken, algılama aşamasındaki yüksek Q ise NQR sinyalinin SNR’ni arttırmış olur. Q ayarlaması için pasif metotlar da uygulanabilir. Örneğin, “over-coupling” olarak adlandırılan teknikte algılayıcı devresinin empedansı ile ön yükselteç devresinin empedansı eşleşmediği takdirde etkin Q düşürülebilir [44].

Yukarıda bahsedildiği gibi, yüksek Q , algılayıcı hassasiyetini arttırması açısından oldukça önemlidir. Denklem 2.53’e göre SNR, Q değerinin karekökü ile orantılıdır. Diğer yandan, algılayıcı bant genişliği ω_0/Q ile de orantılıdır (buradaki ω_0 tune edilmiş devrenin rezonans frekansıdır). Daha önce bahsedildiği gibi, algılayıcının bant genişliğinin tespit edilen sinyalin çizgi genişliği ($\Delta\nu$) kadar olduğu ve hatta daha küçük olduğu durumlar da söz konusu olabilir. $\omega_0/Q < \Delta\nu$ olduğu durum *süper-Q tespiti* olarak adlandırılır. *Süper-Q* durumunda, gerçek cihazın erişebilecek en yüksek SNR değeri sistemde kullanılan yükseltecin gürültü seviyesi ile sınırlanır. Teknik olarak çok yüksek Q ’lu algılayıcı, süperiletken bobinler ile gerçekleştirilebilir. Örneğin, NMR ölçümlerinde kullanılan süperiletken bobinlerin Q değeri yüzbinin üzerindedir.



Şekil 2.20. NQR probunun (a) paralel ve (b) seri devreleri

NQR tespitinde kullanılan algılayıcı devrelerini inceleyelim. Algılayıcı devreler indüktör ve kapasitörün bağlanma şekline bağlı olarak paralel ve seri devreler olmak üzere iki çeşittir (Şekil 2.20). Her iki devredeki C_1 kapasitans vericinin 50 ohm'luk çıkış kablosu ile empedans eşleşmesi için kullanılır. C_2 ise devrenin rezonansını NQR çizgisinin frekansına ayarlamak (tune etmek) için kullanılır. NMR/NQR ölçümlerinde paralel ve seri devrelerin kullanımı hakkında çok ayrıntılı bilgiler NMR/NQR kitaplarında bulunabilir. Algılayıcının en önemli parametrelerini tanımlamak için bazı formüller aşağıda verilmiştir. Paralel devre için yüklenmemiş (yani algılayıcı çıkışına yük veya ön yükselteç bağlanmamış) Q_0 'sı aşağıdaki denklem ile verilir:

$$Q_0 = \frac{(1 - \sqrt{R/R_0})(1 + C_2/C_1)^2}{\omega C_2 R_0} = \frac{(1 + C_2/C_1)}{\omega R_0 C_1}. \quad (2.55)$$

burada $R_0 = 50$ Ohm devrenin eşdeğer direncidir [38].

Yükselteçten gelen katkıyı ihmal ederek ayarlanmış dedektör devresinin rezonans frekansındaki (ω_0) gürültünün güç yoğunluğu ifadesi;

$$P_N(\omega_0) = 4kTR_0 \frac{R_a^2}{R_a^2 + R_0^2} \quad (2.56)$$

ile verilir. Buradaki R_a ; NQR spektrometresinde kullanılan ön yükselticinin direnci, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Denklem 2.56'dan gürültü yoğunluğunun gerilimi de $u_N(\omega) = \sqrt{P_N(\omega)}$ yardımı ile bulunabilir ve sonuç olarak belli sıcaklık için u_N sadece devre ve ön yükselticinin dirençlerine bağlıdır. Diğer yandan, $Q_0 \gg 1$ ve $\omega \cong \omega_0$ durumunda paralel ve seri devreler için ayarlanmış algılayıcı devreleri çıkış voltajı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$u_s(\omega) = j\omega\Phi(\omega)\sqrt{\frac{Q_0 R}{\omega_0 L}} \quad (2.57)$$

Burada $\Phi(\omega)$ zamanla değişen manyetik akı $\Phi(t)$ 'nin Fourier dönüşümüdür, Q_0 ise yukarıda tanımlanan yüklenmemiş devrenin kalite faktörüdür. Yukarıda verilen Denklem 2.57 ye baktığımızda SNR'in Q 'nın kare kökü olarak değiştiği görüyoruz. Başka önemli sonuç ise: *aynı empedans eşleştirme şartlarında düşük Q 'lu rezonans devresinin SNR'sinin azalması, gürültü seviyesinin artmasına değil – NQR sinyalin genliğinin düşmesine bağlıdır.*

NQR tespitinde daha iyi SNR oranına sahip olan darbe (puls) NQR yöntemi tercih edilir. Bu durum hem kuramsal nedenlerden hem de mevcut teknik imkânlardan kaynaklanmaktadır. Sürekli dalga tekniğini geniş frekans aralığında tarama imkânı sağlar. Bu nedenle sürekli dalga NQR spektroskopisinin temellerinden de çok kısa bir biçimde söz etmekte yarar vardır [39]. Bu teknikte, sürekli RF dalgası ile ısıtılan numune bazı frekanslarda RF gücünü soğurur. Soğurulan gücün, yani birim zamanda enerji soğurulmasının hesaplanması için: P_{ik} ; i ve k enerji seviyeleri arasındaki NQR geçişi için geçiş olasılığı, ΔN aynı seviyeler arasındaki nüfus farkları, N kuadrupol çekirdeklerin sayısı ve $L(\omega)$ NQR çizgisinin eğri şekli gibi parametrelerin bilinmesi gerekir. Yüksek sıcaklık yaklaşımı ($\Delta E/kT \ll 1$) ile i ve k enerji seviyeleri arasındaki nüfus farkları denklem 2.62'teki gibi olur:

$$\Delta N \approx \frac{1}{(2I+1)} \cdot \frac{\hbar\omega_Q}{kT} \quad (2.58)$$

Burada $\omega_Q = 2\pi\nu_Q$ NQR frekansı, T sıcaklık ve k Boltzmann sabitidir. i ve k enerji seviyeleri arasındaki geçiş olasılığı ise;

$$P_{ik} = 2\pi(\gamma B_1)^2 \cos^2 \alpha_{ik} \cdot L(\omega) \quad (2.59)$$

şeklindedir. Bu ifadede B_1 radyofrekans alanının büyüklüğü, α_{ik} radyofrekans alanının doğrultusu ile i - k NQR geçişinin eksenleri arasındaki bir açıdır ($I=1$ olan ^{14}N çekirdeğinin 3 farklı geçişinin eksenleri kristal elektrik alan gradyent tenzörünün (x,y,z) temel eksenleri doğrultusunda olur). NQR çizgisinin Lorentzian eğri şekli aşağıdaki gibi verilir:

$$L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{T_2^*}{1 + [T_2^*(\omega - \omega_Q)]^2} \quad (2.60)$$

ve burada $\frac{1}{\pi T_2^*}$ çizgi genişliğidir. NQR geçişi esnasında soğurulan enerji aşağıdaki şekildedir:

$$P = \hbar \omega P_{ik} \Delta N = \frac{2\pi(\hbar \gamma B_1 \cos \alpha_{ik})^2}{(2I+1)kT} \cdot \omega_Q \omega \cdot L(\omega) \quad (2.61)$$

Bu ifade elde edilirken;

$$\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1 \quad (2.62)$$

şeklinde verilen koşulun sağlandığını kabul ettik. Denklem 2.61 şu anlama gelmektedir. NQR geçişini uyarmak için uygulanan RF ışınımının gücü, NQR spin sistemini doyuma götürmeyecek kadar küçüktür. Yani, RF ışınımı esnasında i ve k seviyeleri arasındaki nüfus farkı $\Delta N \neq 0$ olup RF ışınımının olmadığı durumlarda ise nüfus farkı çok azdır. Bu durumda dinamik miknatislanma, uyarıcı RF alanının yaklaşık lineer fonksiyonudur.

Manyetik rezonans yöntemlerinin kuramsal tartışmalarında soğurulan güç yerine çoğu zaman dinamik duygunluk parametresi tercih edilir. NMR ve NQR deneylerinde dinamik duygunluk χ'' , algılayıcı bobin indüktansının değişiminden ölçülür. Dinamik duygunluğun sanal kısmının soğurulan güç ile ilişkisi:

$$P = 2\omega\chi''B_1^2 \quad (2.63)$$

şeklindedir. Böylece NQR deneylerinde ölçülen dinamik duygunluğun frekans (ω_0), çekirdek sayısı (N), çizgi eğrisinin şekli ($L(\omega)$) ve sıcaklık (T) ile olan ilişkisi ise:

$$\chi'' \propto \frac{\omega_Q NL(\omega)}{T} \quad (2.64)$$

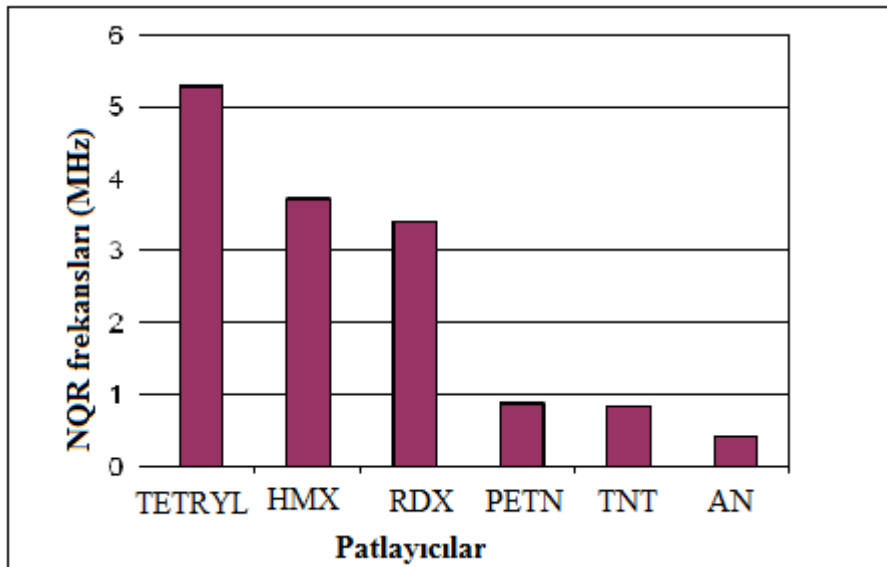
şeklinde verilir. Puls ve sürekli dalga teknikleri arasında önemli farklılıklara dikkat edilmelidir. Sürekli dalga tekniğinde daha düşük güç seviyelerinde RF ışınlamı kullanılması gerekir. Bu sebeple daha basit ve ucuz elektronik cihazların kullanılması mümkündür. Ayrıca, sürekli dalga tekniğinde daha geniş frekanslarda tarama yapmak oldukça kolaydır. Ancak, sürekli dalga tekniğinin daha düşük sinyal gürültü oranına sahip olması gerçek uygulamalarda bu metodun kullanımını engellemektedir ve geleneksel yöntemler çerçevesinde bu sınırlamanın üstesinden gelmek pek mümkün değildir. Yüksek- T_c 'li süperiletkenlere dayalı dar bant ve çok yüksek Q değerine sahip dedektör devrelerinin kullanılması sürekli dalga tekniğinde SNR'ı yükseltmek için bir imkân verebilir. Bu açıdan sürekli dalga tekniğinin uzak mesafeli dedeksiyon uygulanmaları açısından bir potansiyeli mevcuttur.

2.3. NMR/NQR İLE MADDE ANALİZİ VE ÇALIŞMANIN AMACI

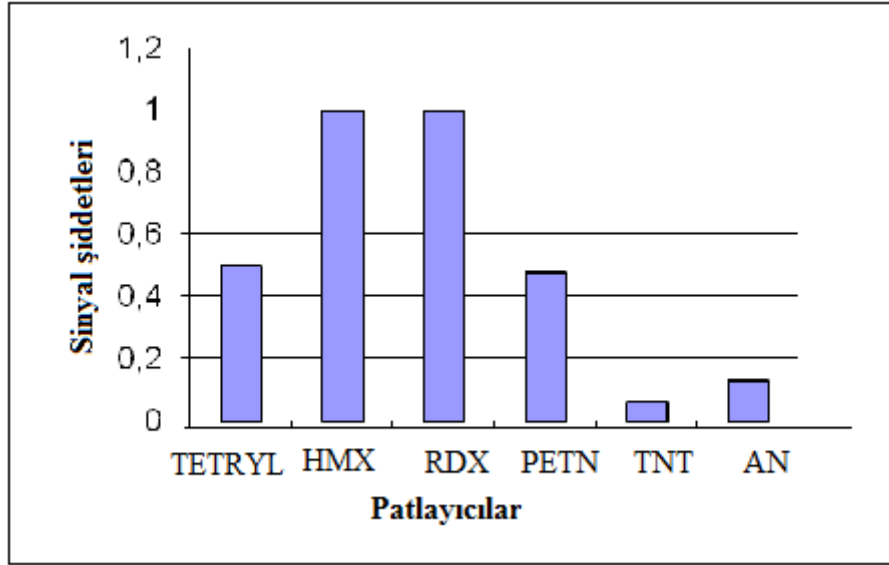
Patlayıcıların NQR ile tespit edilebileceğine yönelik ilk çalışmalar ABD'de XX. yüzyılın 60. yıllarında başladı [41]. Son yıllarda patlayıcıların ve uyuşturucuların tespiti için NQR tekniğinin kullanımı yaygın bir şekilde artmaktadır [11, 48, 51, 72, 91-101]. Hemen hemen bütün katı patlayıcı ve uyuşturucu maddeler

NQR metodu ile tespit edilebilir. Örneğin RDX, PETN, tetryl, TNT ve diğer azot içeren patlayıcılar NQR ile tespit edilebilir. En yaygın olarak kullanılan patlayıcılarının tipik NQR frekansları Şekil 2.21-a’da ve bağlı rezonans şiddetleri de Şekil 2.21-b’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, her bir madde, diğer hiçbir maddeyle karışmaz ve benzersiz “parmak izi” gibi kendine has bir rezonans frekansına (daha doğrusu bir dizi rezonans frekansına) sahiptir. Dolayısıyla NQR teknolojisinin diğer tekniklerden farklı olarak kendine özgü bu özelliği sayesinde patlayıcılar, çevredeki diğer maddelerden kolaylıkla ayırtedilebilir.

Diğer hacimsel dedeksiyon metotlarının aksine, NQR yöntemi madde kompozisyonuna özgü olup taranan cisim içindeki patlayıcı/ilaç konumuna, paketlenmesine ve geometrisine bağlı olmaksızın rahatlıkla uygulanabilir [48]. Açık arazilerde yapılan mayın tespitinde ise, metal parçaların, bitkilerin, kayaların, boşlukların varlığına veya arazinin yapısına bağlı değildir. Üstelik NQR kuru ve nemli toprakların her ikisinde de kullanılabilmesi gibi üstün bir özelliği de vardır. Özellikle de *çok az metal veya hiç metal içermeyen patlayıcıların, plastic, tespiti için uygundur*. Tüm bunlara ilaveten, NQR, iyonizasyon ışıması veya radyaaktivite riski olmaksızın, kullanıcı veya çevre için bir risk oluşturmayan, güvenle kullanılabilecek bir tekniktir [37, 40, 45]. Sinyal genliği maddenin kütlesiyle orantılı olmasından dolayı NQR taranan hacim içindeki patlayıcı miktarı hakkında da bilgi verir.



Şekil 2.21-a. Patlayıcıların tespiti için NQR frekansları



Şekil 2.21-b. Farklı patlayıcıların NQR sinyallerinin bağıl şiddetleri

NQR metodunun NMR metoduna göre avantajı, dış bir manyetik alan uygulanmasına ihtiyaç duyulmamasıdır. Ancak, ^{14}N NQR ile patlayıcıların tespitinde asıl zorluk, özellikle NQR enerjileri (dolayısıyla frekansları) küçük olan maddeler için düşük sinyal-gürültü oranıdır (SNR). Diğer zorluk, özellikle alan şartlarındaki tespitler için, dedekte edilmeye çalışılan NQR sinyallerinin çevresel elektromanyetik gürültü ve akustik rezonans parazitik etkilerden ayırt edilmesidir. Patlayıcılar arasında NQR yöntemi ile en zor tespit edilen malzeme TNT'dir. Bu bileşiğin NQR ile tespitini zorlaştıran, yani düşük sinyal-gürültü oranına neden olan, üç önemli neden vardır:

- 1) ^{14}N NQR frekanslarının çok düşük olması. TNT için ^{14}N rezonans frekansı 840 kHz olup bu değer 3.4 MHz rezonans frekansına sahip RDX ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Dolayısıyla, TNT'nin tespit duyarlılığı oldukça düşük olur, çünkü sinyal-gürültü oranı frekans ile $\nu^{3/2}$ şeklinde değişmektedir.
- 2) TNT maddesinin iki farklı (ortorombik ve monoklinik) ve düşük simetrik yapılarında kristalize olmasıdır. Sadece monoklinik yapı için 6 eşdeğer olmayan (non-ekivalent) kuadrupol rezonans merkezi ve 12 farklı ν_- ile ν_+ rezonans frekansı vardır. TNT'nin genel olarak ortorombik ile monoklinik yapılarının bir karışımı olduğunu hesaba kattığımızda tüm rezonans

frekanslarının (ν_- , ν_+ , ν_0) sayısı 36'ya çıkmaktadır. Bu yüzden herhangi bir NQR çizgisinin şiddeti TNT malzemesinde mevcut kuadrupol merkezlerinin sadece 1/36'lık oranından geldiği için çok düşüktür.

- 3) TNT maddesinin T_1 durulma zamanı aşırı uzundur, dolayısıyla daha net NQR sinyali elde etmek için bir kaç defa tekrar yapıp toplamak istediğimizde puls serileri arası en az T_1 zamanı kadar beklememiz gerekecektir. Dolayısıyla RDX gibi kısa T_1 zamanına sahip olan maddelerde başarılı olan teknikler TNT tespiti için kullanışlı olamamaktadır.

Daha iyi SNR elde etmek için çoklu puls serileri ile NQR sinyalinin toplanması gerekmektedir. Klasik bir tek darbeli NQR deneyini ele alalım. İlk uyarı pulsundan sonra NQR sinyali kaydedilir. Ancak, bu döngü işleminin tekrarlanması 3-5 T_1 durulma zamanından sonra mümkündür, çünkü spin sistemi bir sonraki uyarı atışı uygulanmadan önce termal olarak denge durumuna dönmesi gerekir. Böylece, tek pulslu deneylerde NQR sinyalinin etkin tespit zamanı, yaklaşık T_2^* olan sinyal süresi ve T_1 ile belirlenen tekraralama zamanlarının oranı ile belirlenir. RDX için $T_2^*/T_1 = 0.8 \text{ ms} / 11 \text{ ms} = 0.07$ tolere edilebilir oran olduğundan RDX tespitinde problem yaşanmamaktadır. Yani, klasik, tek pulslu sinyallerin toplanmasına dayalı, en basit yöntem kullanıldığında bile RDX tespiti yapılabilir. Ancak, TNT için bu değer aşırı küçüktür: $T_2^*/T_1 = 0.4 \text{ ms} / 4 \text{ s} = 10^{-4}$. Böylece, sadece tek uyarıcı darbe / sinyal kaydetme döngülerinden (herbiri 4s aşmakta) oluşan klasik çoklu sinyal biriktirme tekniğinin TNT tespitinde uygulanmasının imkansız olduğu açıkça görülmektedir.

NQR yöntemi ile daha iyi SNR ve dolayısıyla daha hızlı patlayıcı dedeksiyonu yapmak için çoklu puls zincirlerinin kullanılması gerekmektedir. TNT'nin dedeksiyonunda bunların kullanılması kesin bir zorunluluk olmakla birlikte RDX gibi patlayıcıların dedeksiyonunda da ciddi bir SNR artışı vermektedir. İleriki bölümlerde çeşitli çoklu puls serileri anlatılacaktır. Bu seri türleri arasında en uygun olanın seçimi, T_1 , T_2 , T_2^* ve T_{2e} durulma parametrelerine göre yapılır. Örneğin, RDX için her ikiside oldukça kısa olan T_1 ve T_2 zamanları bu bileşiğin tespiti için PAPS/NPAPS'ın uygulanmalarını oldukça etkin kılar [98]. TNT gibi çok uzun bir T_1 ve çok kısa T_2 durulma zamanlarına sahip malzemeler için SLSE serisinin

kullanılması oldukça avantajlıdır. Örneğin, yaklaşık 1 ms'lık (uyarı + sinyal kaydetme) döngüsünün 100 kere tekrarlanmasıyla tek darbeli sinyal elde edeceğimiz SNR kazancı kabaca $\sqrt{(100ms/1)} = 10$ kat olması gerekirken seri sırasında T_1 durulma sürecinden dolayı sinyalin şiddeti gittikçe azaldığından gerçekte SNR'deki kazanç daha azdır. Bu da toplam zincirin uzunluğuna bir sınırlama getirmektedir. Çoklu yankı sinyallerinin zayıflaması etkin durulma zamanı diye adlandırılan özel bir durulma parametresi T_{2e} ile belirlenir. T_{2e} zamanı, T_2 (ve T_2^*) parametrelerine göre çok daha uzun olup uygulanan seri türüne bağlıdır. Daha hassas hesap, SLSE serisindeki NQR sinyalinin SNR'si $\sqrt{n} \exp(-nt_c / T_{2e})$ olarak artacağını vermektedir. Yani, SLSE serisinde maksimum SNR elde etmemiz için sinyal toplama süresi yaklaşık $nt_c = T_{2e}/2$ olacaktır. TNT'nin $T=25^\circ\text{C}$ sıcaklıkta SLSE zinciri uygulandığında T_{2e} değeri 150 ms'dir. Böylece, TNT tespiti için SLSE'nin optimum uzunluğu 75 ms olması gerektiği açıktır. Diğer yandan, TNT'nin çok uzun T_1 (~ 4 s) değerine sahip olması, TNT tespitinde yalnızca **tek** SLSE serisinin kullanılmasının pratik olacağı anlamına gelmektedir.

Böylece durulma parametrelerinin patlayıcıların tespitinde nasıl kritik bir öneme sahip oldukları ayrıca RDX'in tespitinin TNT'nin tespitine kıyasla daha kolay olduğu anlaşılmış oldu.

Tüm bu bilgiler ışığında tez çalışmasına başlanırken dünyada bu kadar popüler olan bir konunun Türkiye'de NQR ve NMR üzerine fizikçiler tarafından çok fazla çalışmanın yapılmamış olması etkili olmuştur. Bu tez çalışmasına başlanırken amaçlardan biri Türkiye'de böyle bir laboratuvar kurulmasını ve bu konu üzerinde çalışmalar yapılmasına olanak sağlamak olmuştur. Tez kapsamında yapılan ilk çalışmalar dünyada yapılan çalışmaların tekrarı niteliğinde olup tarafımızdan kurulan sistemin kontrolünü yapmaya yönelik olmuştur. Kurulan sistemin performansından emin olunduktan sonra tezin asıl can alıcı çalışmaları olan çoklu frekans ölçümleri, 2D ILT ölçümlerine geçilmiştir. Bu tez çalışması ile patlayıcıların NQR ile tespit edilmesine getirilen orjinal katkı çoklu frekanslar üzerine yapılan çalışmalar olmuştur.

Bu tez çalışmasının asıl amaçlarından tam olarak çoklu frekans içeren multipuls tekniğinin geliştirilmesi ve patlayıcıların tespit edilmesine uygulanması şeklindedir. İki/üç frekanslı uyarılma esasında düşük frekanslı NQR spektrumunun SNR'sinin daha iyi olması sağlayarak NQR ile malzeme tespitinin güvenilirliğinde artış sağlayacak olmasıdır. Çoklu frekans pulsları kullanılarak dedeksiyon yapıldığı zaman NQR spektrometresindeki piezoelektrik ve akustik modların oluşturduğu sinyallerden de böylece kurtulmuş olunur.

Tezin ikinci kısmını oluşturan 2D Ters Laplace dönüşümü (Inverse Laplace Transformation-ILT) algoritmasının geliştirilmesi son zamanlarda oldukça popülerdir. ILT metodu kullanılarak üç veya daha fazla boyutta hareketler incelenebilmektedir. Gözenekli ortamların NMR difüzyon ve durulma ölçümleri, karmaşık işlem görmüş yiyeceklerin, bozulmamış hücresel bitki dokularının, tuz kayaları gibi gözenekli kayaların yapısının ayrıntılı olarak incelenmesine olanak vermektedir. 2D ILT çalışmalarının amacı ise bu gözenekli yapılarda görülen durulma zamanları yardımıyla biyolojik sistemlerin (böbrek, bitki gözenekleri vs) kaliteli çalışıp çalışmadığına yönelik ileri araştırmalar için alt yapının oluşturulmasıdır.

BÖLÜM 3. NMR/NQR'DA KULLANILAN DENEYSEL DÜZENEK VE PULS ZİNCİRLERİ

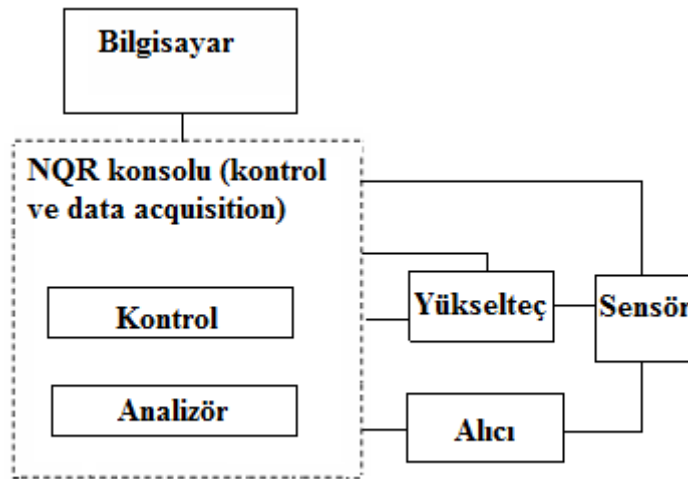
3.1. NQR Spektrometresi

NQR spektrometrelerinde kullanılan iki ölçüm metodu vardır. Biri sürekli dalga (statik) ve diğeri de puls (darbe) metodudur. Her iki metot da patlayıcıların tespitinde kullanılabilir. Ancak uygulama açısından en uygun metodun tercih edilmesi, elde edilen sinyalin, sinyal-gürültü oranının (SNR) büyüklüğüne bağlıdır. Çünkü bu parametre dedeksiyon zamanını belirler. Bunun yanında dedektör cihazının yapım maliyeti, karmaşıklığı ve enerji sarfıyatı gibi unsurlar da hesaba katılması gerekir. Tüm bunlardan dolayı, NQR'da puls metodu statik olana göre daha çok tercih edilir. Bu yöntemde 100–2000 W'lık güç aralığında radyofrekans uyarı darbesi uygulanır ve sonra NQR sinyal tepkisi kaydedilir.

Pulslu NQR spektrometresinin şeması radyo istasyonlarının yapısındaki verici-alıcı mekanizması ile birçok yönden benzerlik göstermektedir. Örneğin, bir radyo sisteminin antenine benzeyen verici/alıcı bobin prob, numunenin ısıtılmasında ve NQR sinyalinin tespit edilmesinde kullanılır. (NQR spektrometresinin elbetteki bazı farklılıkları vardır. Örneğin, RF prob sistemi perdelenmiş bir hacim içerisine yerleştirilir. NQR konsolu, değişik biçimde RF uyarıları ile belirlenen sinyallerin işlenmesini gerçekleştiren, içerisinde çeşitli elektronik devrelerin yer aldığı ünitedir. NQR konsolunun çıkışında RF pulslarının 500–2000 W (50 Ohm'lık yük için) güç seviyelerine kadar yükseltilmesinde güç yükselteci kullanılır.

Çok zayıf olan kuadrupol rezonans sinyali, işlenmesi için NQR konsoluna iletilmeden önce, düşük gürültü seviyesine sahip ön yükselteçten (preamplifier) geçirilir. RF sensörü (probu) olarak gösterilen sistem ise verici/alıcı bobin sistemi ile

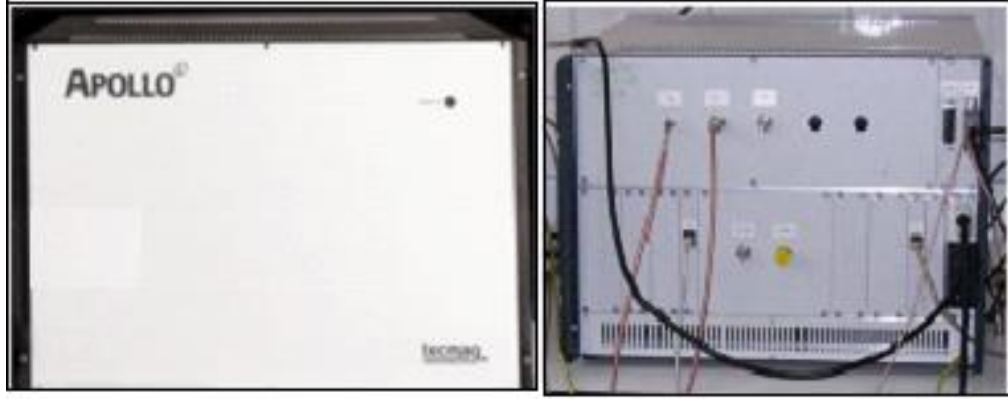
birlikte ilave devreler içermektedir. Bunlar iletilen uyarı/algılanan sinyal arasında anahtarlama ve sistemin iletim/algılama sürecine göre Q-faktörü ayarlamasını yaparlar. Dışarıdan gelen gürültü sinyallerinin olumsuz etkilerinden kurtulmak için bu ünitenin araştırma amaçlı NQR spektrometrelerinde iyi şekilde ekranlanmış olması gerekir. Mayın tespiti gibi mesafeli dedeksiyon uygulamalarında böyle perdeleme mümkün olmazken, bagaj tarayıcısı gibi cihazlarda bu yöntem uygulanabilir. Mayın dedeksiyonunda çevredeki RF gürültülerinin zararlı etkilerini azaltmak için NQR sinyallerinin filtrelemesinde parazit sinyallerinin otomatik çıkarımı, dijital işleme gibi aktif ve pasif yöntemler kullanılır. Şekil 3.1'in en üstteki birimi ise ölçüm sonuçlarını göstermek, sinyallerin ekstra işlenmesini gerçekleştirmek, donanım kontrolleri yapmak için özel yazılımlı bilgisayarı temsil etmektedir.



Şekil 3.1. NQR sisteminin blok-şeması

3.2. APOLLO

Tez boyunca NQR ölçümlerinde kullanılan en önemli araştırma cihazı olarak *Apollo Tecmag* NMR/NQR spektrometresi (konsolu) kullanılmıştır. Apollo Tecmag konsolunun fotoğrafı Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Apollo Tecmag NMR/NQR konsolu (önden ve arka bağlantı bölgesinden görünüm)

Apollo Tecmag NMR/NQR konsolu iki frekanslı ışınlam ve tek frekanslı algılamaya yapabilmektedir.

Apollo NMR/NQR elektronığının blok-şeması Şekil 3.3'te gösterilmiştir ve başlıca: verici (transmitter), RF [analog] alıcı (RF receiver), dijital alıcı (digital receiver), puls programlayıcı ve veri elde etme sistemi (pulse programmer and data acquisition system), sinyal ortalama devresi (signal averager) ve bilgisayar (computer) kısımlarından oluşmaktadır. Bunların işlevleri aşağıda anlatılmıştır:

Verici: RF verici kanalı, DSP yi yürüten DDS (doğrudan dijital sentezleyici) tabanlı frekans sentezleyici ve verici modulator devresinden oluşur. Sentezleyici devre küçük açılarda faz kaydırmayı ve verici devre de genlik modülasyonu sağlar. Verici çıkışı 50 ohm da 1V p-p nominal maksimum çıkışa sahiptir.

RF (Analog) alıcı: RF/IF alıcı, prob ve ön yükselteçten gelen RF NMR/NQR sinyalini dijital alıcının çalıştığı 11.25 MHz'taki ara frekansa (IF) demodüle ediyor. Parametreleri şöyledir: Gain 10-70 dB, Bandwidth 4 MHz, Noise Figure (no preamp) 6 dB, Maximum Input Power -37 dBm (10 mV p-p, 50 ohm), Dynamic Range 70 dB. Son kullanıcı esnekliği açısından Apollonun alıcı kısmına düşük gürültülü ön yükselteç ilave edilmemiştir.

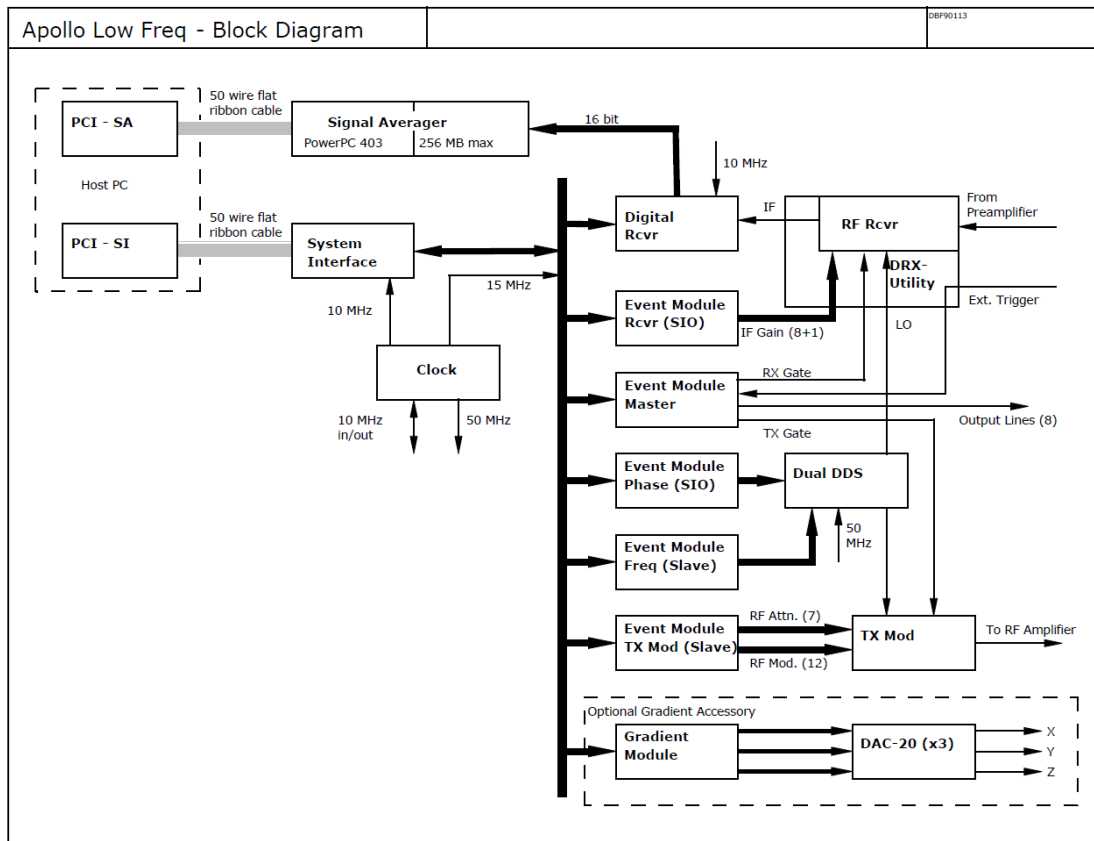
Dijital alıcı: Dijital alıcı iki bölümden oluşur. İlk RF bölümü 11.25 MHz ara frekansında sinyalin demodülasyonunu yapar. Bu bölüm çok kısa yenilenme süresine (recovery time) rağmen yüksek dinamik aralığını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır.

İkinci bölümde, doğrudan sayısallaştırma ile ara frekansı 12 bit çözünürlükle örneklenmesi (sampling), ve 2 Hz'den 300 kHz kadar olan bant genişliğiyle dijital filtreleme yapılır. Böylece kuadratur dedeksiyon hataları ve baseline dalgalanmaları engellenir.

Puls programlayıcı ve veri elde etme sistemi: DSP sürücü puls programlayıcı 100 ns çözümleme zamanına, 300 ns minimum puls genişliğine, limitsiz sayıda döngü yapma ve 1024 tane komut (events) programlama özelliklerine sahiptir. Her bir RF kanalı için diğer ekipmanları kontrol edebilecek sekiz ayrı TTL puls hattı mevcuttur. Apollo haricinde kullanılan cihazlar ile puls sıralarını senkronize etmek için harici bir tetikleme girişi de vardır.

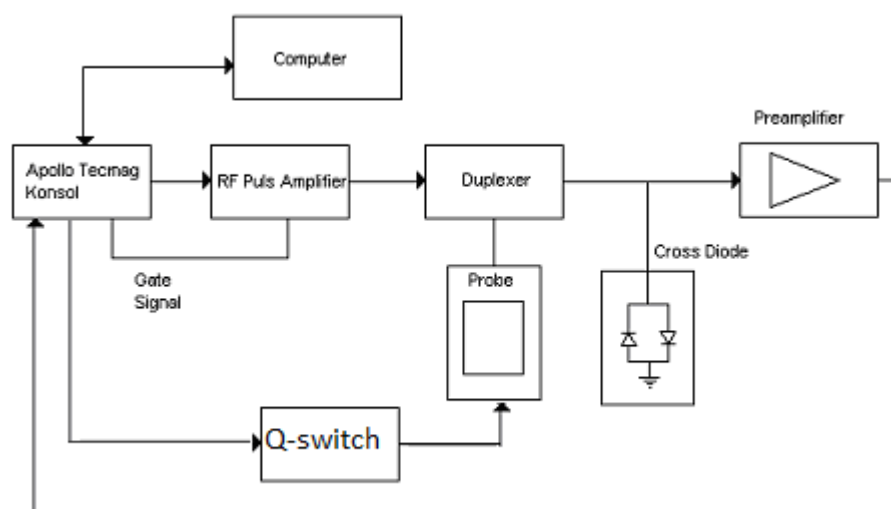
Sinyal ortalama devresi (averager): Sinyal ortalayıcı bir PowerPc işlemci tarafından kontrol edilir ve 4 Mword (2048 x 2048) kompleks hafıza (yani kompleks sayılar saklayabilen hafıza) ile donatılmıştır. Ayrıca gelişmiş gerçek zamanlı ekran belleğine ve oldukça hızlı yükleme kapasitesine sahiptir. Sinyal ortalayıcı hafızası, ticari SIMM'ler ile 32 Mword (512 x 256 x 256) kompleks hafızaya kadar genişletilebilirler.

Bilgisayar: Apollo konsolu geniş kapasiteli bir hard disk, bir CD-ROM sürücü, hızlandırılmış video, 10/100 Base T ethernet, bir klavye ve bir fareden oluşan harici bir Pentium bilgisayar kullanır. Windows NT-tabanlı işletim sistemleriyle uyumlu *NTNMR* spektrometre kontrol yazılımı kullanılır ve özel yapılandırmalar için özelleştirilebilmektedir. NTNMR güçlü otomasyon kabiliyeti ve grafik ara yüzü kolay kullanım sunar. Cihaz kontrolü, puls sıralarını düzenleme, veri işleme ve çıktı alma *NTNMR* program vasıtasıyla yapılır.



Şekil 3.3. *Apollo Tecmag* NMR/NQR konsolunun blok-şeması

Komple NMR/NQR spektrometre sistemi içinde *Apollo Tecmag* konsolu dışında bir veya iki tane güç yükselteç (power amplifier), prob (bir kaç versyonu vardır), kros-diod üniteleri ve ön yükselteç (preamplifier) vardır. Genel NMR/NQR spektrometresinin şeması Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. NMR/NQR spektrometresinin genel şeması

Şemada gösterilen güç yükselteçleri (RF Puls Amplifier) olarak aşağıda verilen cihazlar kullanılmıştır:

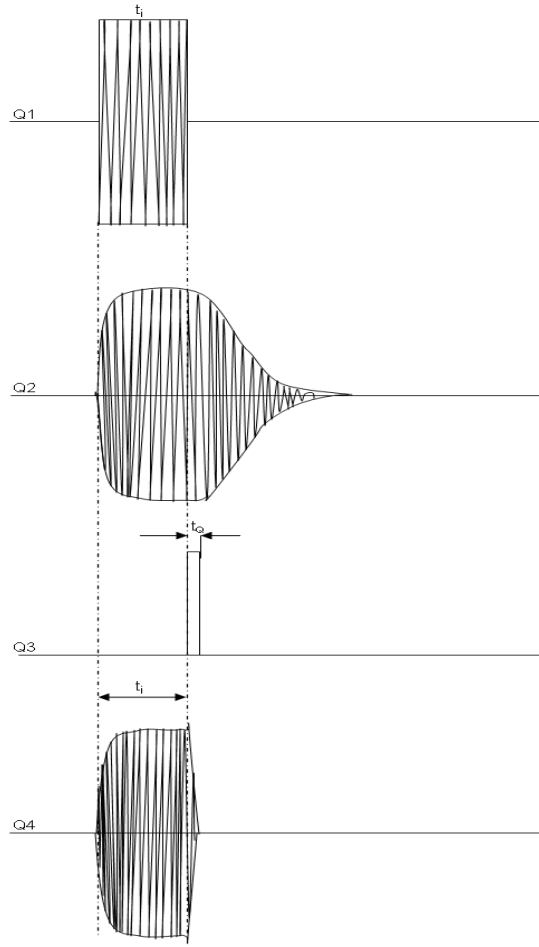
- *Tomco BT01000-Gamma*, 5-200 MHz aralığında çalışan RF Pulse/CW Amplifier
- *Tomco BT04000-AlphaC* 0.25-12MHz aralığında çalışan RF Pulse/CW Amplifier
- *Tomco BT00500-AlphaA* 0.5-18MHz aralığında çalışan RF Pulse Ampl.

Puls NMR/NQR araştırmalarında kullanılan *Tomco* yükselteçleri çok kısa zaman içerisinde devreye girebilmesi ve hızlı değişen sinyallere tepki verebilmesi açısından oldukça avantajlıdır. Bu iki durum blanking time, silme zamanı, (<1 us) ve rise/fall time , artma/düşme zamanı, (<100 ns) parametreleri ile belirlenmektedir.

Ön yükseteç olarak tek kanallı *Miteq AU-1579-9555* veya kendimizin geliştirdiği tek ve iki kanallı devreler kullanıldı. Kendimizin geliştirdiği devrelerin NMR/NQR deneylerinde kullanımı açısından düşük gürültü seviyesine (<1.5 dB) ve çok kısa yenilenme (recovery) zamanına (<10 us) sahip olması gerekmektedir.

Bölüm 2’de tartışıldığı gibi bazı maddelerin (özellikle T_2 zamanı kısa ve rezonans frekansları düşük olanların, TNT gibi) NQR sinyallerinin dedekte edilebilmesi için algılama yapan devrenin Q faktörünün ısıtım esnasında (ve kısa süre sonra da) düşük, algılama süresi boyunca ise çok yüksek olması gerekmektedir. Bu yüzden TNT gibi malzemeler için rezonans devresine paralel bağlanan Q -damper devresi kullanıldı. Bu devrenin çalışma prensibi şu şekildedir.

Yüksek güçte gönderilen RF darbесinin iletimi sırasında görülen sinyal Şekil 3.6’daki Q1’dir. Eğer sistemde Q -switch kullanmazsak, rezonans devresinde oluşan salınım sinyali Şekil 3.6’daki Q2 gibi olacaktır. Klasik yöntemde Q -damper devresine, RF uyarı darbesi (Q1) olarak bitiş takiben çok kısa zaman dilimi için (t_p) Q3 olarak gösterilen dikdörtgen tetikleme sinyali gönderilir ve Q -spoilerin devreye girmesiyle dedektörün Q -faktörü hızla azalarak istenmeyen salınımlar bastırılır. Sonuçta sistemde Q -switch kullanılınca RF darbeyi uyguladığımız rezonans devredeki AC gerilim, Şekil 3.5’teki Q4 sinyali gibi olacaktır.



Şekil 3.5. Proben rezonans devresinde uyarılan RF salınımlara Q-spoiler devresinin etkisi

3.3. Algılama (Dedeksiyon) Problemleri ve Kullanılan Elektronik Devreler

3.3.1. Algılama Problemleri

Şekil 3.4’te verilen NMR/NQR spektrometresinin şemasından görüldüğü gibi NQR ölçümleri yapmak için prob (algılayıcı) ünitesi gerekmektedir. Tezde NQR üzerine yapılan araştırmaların konusu çok özel olduğundan böyle problemlerin hazır olarak temin edilmesi mümkün olmamış ve değişik prob setleri geliştirilmiştir.

Örneğin, iki frekanslı deneyler için iki frekanslı dedektör ünitesi yapılmıştır. Bu üniteye ekran içine alınmış iki frekanslı bobin, iki kanallı ön yükselteç, azot gazı akışı ile düşük sıcaklık ölçümleri yapmak için elektronik kontrol devresi ve besleme devresi bulunmaktadır. Bu üniteye geliştirme sürecinde bir kaç bobin konfigürasyonu denenmiş olup en iyi sonuç veren “saddle” bobin konfigürasyonu seçilmiştir. Çift frekanslı deneylerde kullanılan iki frekanslı dedektör ünitesi akışkan azot gazı ile çalışan soğutma sistemini içerecek şekilde tasarlanmıştır. Ayrıca sıvı azot ile (77 K’de) düşük sıcaklık ölçümleri yapmak için de yeni bir ünite modife edilmiş. Bu modifikasyonda dedeksiyon bobini ünite dışına alınıp silindir ekranı ile korunan bir termos içine konulmuş ve böylece bu termos içine sıvı azot doldurarak düşük sıcaklık deneyleri yapılmıştır.

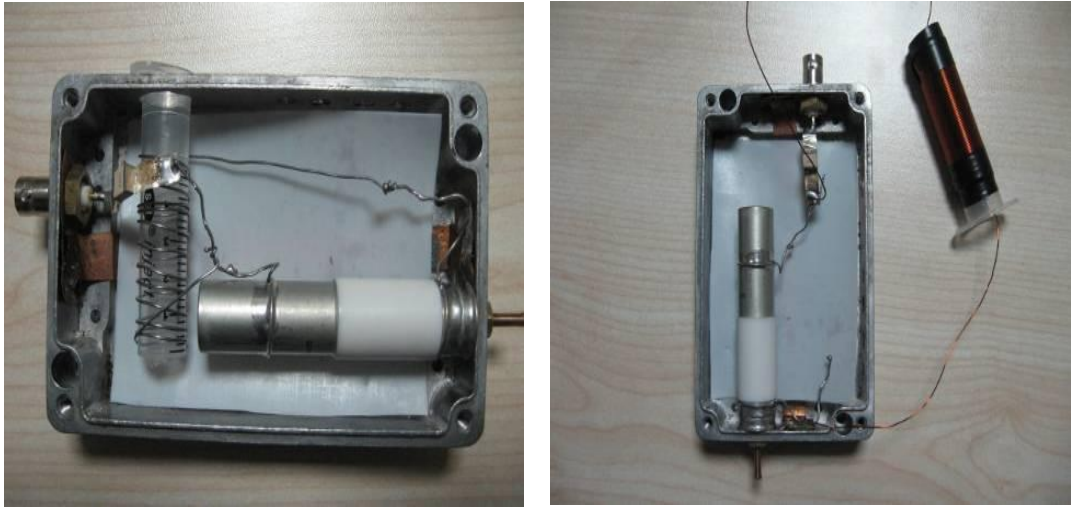
Sonraki araştırma aşamalarında bazı malzemeler üzerinde (özellikle patlayıcılar üzerinde) NQR ölçümleri yapmak için yeni dedektör ünitesinin yapılması gerektiği anlaşılmıştır. Bu yeni dedektör ünitesi çeşitli bobinleri ve devreleri içine uygun biçimde yerleştirmek için geniş yerleşim imkânı sağlamıştır. Yeni dedektörün fotoğrafı Şekil 3.6’da verilmiştir. Bilindiği gibi problar esasen kondansatör ve induktans (bobin) rezonans devresinden oluşmaktadır ve dolayısıyla bunların yüksek gerilim ve akımlara dayanması önemlidir. Özellikle, NMR’ın bazı uygulamalarında incelenen maddeden gelen NMR tepki sinyalinin iyi SNR dedekte edilmesi için 300-500W gibi yüksek güç kullanılması gerekmektedir. Bu yüzden prob devrelerinde yükselteçten gelen güçlü ışıma dayanabilen ve hacimleri büyük olan vakum kapasitörleri kullanılmıştır. Diğer yandan böyle dedektör yapımında daha yüksek Q (kalite) faktörüne sahip kapasitörler (*Jennings*, ve *ATC* şirketleri) kullanılmıştır. Böylece hem hacmi büyük olan vakum yüksek-voltajlı *Jennings* kapasitörleri ve yeterli yer gerektiren Q-switch, duplekser gibi elektronik devreleri Şekil 3.6-a’da gösterilen 42×42×42 cm ebatlarına sahip alüminyum kutu içerisine monte edilmesi kolay olmuştur. Böylece bobinlerin kutu içindeki başka bileşenlerden etkilenmemesi için gerekli uzaklık mesafesinde yerleştirilmesi mümkün olmuştur.

Ayrıca manyetik alan uygulayarak NQR ölçümleri yapmak için portatif problar geliştirilmiştir. Bu problar Şekil 3.6-b’de gösterilmiştir. Böyle değişik frekanslardaki portatif probların yapımında manyetik malzeme içermeyen Voltronics kondensatörler kullanılmıştır ve çok iyi Sinyal/Gürültü Oranları (SNR) elde

edilmiştir. Değişen kapasitansa sahip bu kondansatörler teflon malzemesinden yapılmaktadır ve yeteri kadar yüksek gerilimlere ve akımlara dayanabilmektedirler.



Şekil 3.6-a. Geliştirilen yeni dedektör ünitesinin fotoğrafları

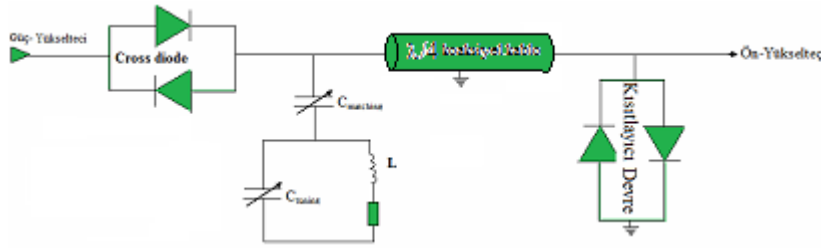


Şekil 3.6-b. NMR/NQR probaları

3.3.2. Duplekser

Şekil 3.7’de gösterilen duplekser devresine değinmekte yarar var. Bu ünite güç yükseltecinden gelen RF darbesini prob devresine iletir ve ışınlama pulsu sonrası ölçüm yapılan örnekten algılanan cevabı da alıcıya ileterek, alıcı ve verici arasında bir anahtarlama işlevi görür. Bu sayede alıcıya yüksek güçteki RF

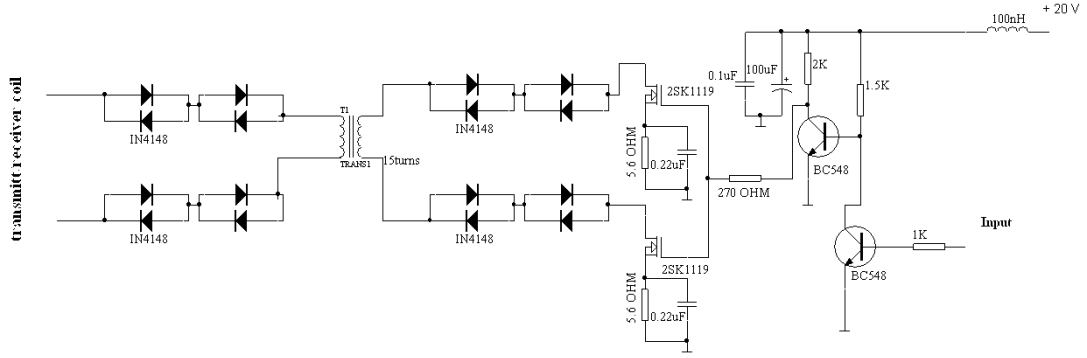
darbesinin gelmesi önlenerek bu devre korunmuş olur. Sonraki aşamada ise algılanan zayıf NQR sinyalinin yükseltece gitmesi önlenerek alıcıya gönderilir.



Şekil 3.7. NMR/NQR araştırmalarında geleneksel duplekser devresi

3.3.3. Q-Damper (Q-Switch)

Sinyal algılamada en önemli konulardan biri de, RF darbesinin gönderilmesinin ardından, rezonans devresinde oluşan salınımların sönüm süresi ile alıcı devresinin toparlanma süresidir. Sinyalin sönüm süresi, dedektör devresinde iletim sonrası enerjinin salınımlar ile harcanarak sıfırlanması için geçen süredir. Yani bu süre içinde gelen başka bir sinyalin algılanması imkansızdır. Sönüm süresi yaklaşık olarak $23\tau = 46Q/\omega_0$, dedektör devresinin Q -faktörüne bağlıdır. Örneğin, $Q = 200$ olan bir dedektör için salınım zamanı TNT frekansında (842 kHz) 2 ms olup Amonyum nitrat (AN) frekansında (423 kHz) ise yaklaşık 4 ms olarak bulunur. TNT malzemesi için NQR sinyalinin durulma zamanı $T_2^* = 0.4$ ms [19] ve amonyum nitrat için $T_2^* = 2$ ms olduğunu hatırlarsak Q -damper devresi kullanılmayan dedektör ile NQR sinyali tümüyle rezonans devresindeki salınımların sönüm ve alıcının toparlanma süreleri içinde kalacak ve algılanamayacaktır. Dolayısıyla, düşük rezonans frekansı ve kısa durulma zamanı parametrelerine sahip olan malzemelerin NQR sinyalinin dedekte edilmesi için Q -damperin kullanılması gerekmektedir. TNT ve AN ölçümleri yapmak amacıyla trafonun devrenin yakınında ve devrenin uzağında olacağı biçimde iki tane Q -damper devresi geliştirilmiş ve test edilmiştir.



Şekil 3.8 Tasarlanan Q-damper devresinin şeması

Bu devrenin çalışmasına kısaca değinelim: Sağ tarafta “input” olarak gösterilen girişten Q-damper devresine anahtarlama sinyali verilmediği zaman trafonun ikinci sargısı açık durumda olur ve böylece trafonun sol taraftaki birincil sargısı yüksek empedansta olur. Soldaki birincil sargı probtaki indüktansa paralel bağlandığı için bu durumda rezonans devresindeki salınım akımları sadece probun bobininden geçer ve Q faktörünün değeri yüksek olur. Tersine, anahtarlama sinyali verildiği zaman ikincil sargı kısa devre rejimine girer ve böylece soldaki birincil sargının empedansı düşerek rezonans devre salınımları trafodan geçmeye başlar. Sonuç olarak trafodaki kayıplardan dolayı Q değeri düşer. Şemada görülen diyot grupları ise çeşitli devreleri birbirinden izole etmek için eklenmiştir.

İkinci Q damper devresi ise gerkon (röle) elemanları kullanılarak yapılmıştır. Bu devrenin işleyişi yukarıda tartışılan devreyle benzer olup ayrıntıları tez kapsamı dışında olup sonraki çalışmalarımızda yayınlanacaktır.

Q -switch devrelerinin *Apollo Tecmag* yazılımı tarafından nasıl kontrol edildiği konusunda bilgi vermekte yarar vardır. Konsolun kontrolü bilgisayardan yapılmaktadır ve uyarı/algılama parametrelerini ayarlamak için *NTNMR* programı kullanılmaktadır. Bu program ile ilgili bilgi software başlığı altında verilmiştir.

3.4. Mıknatıs Tasarımı

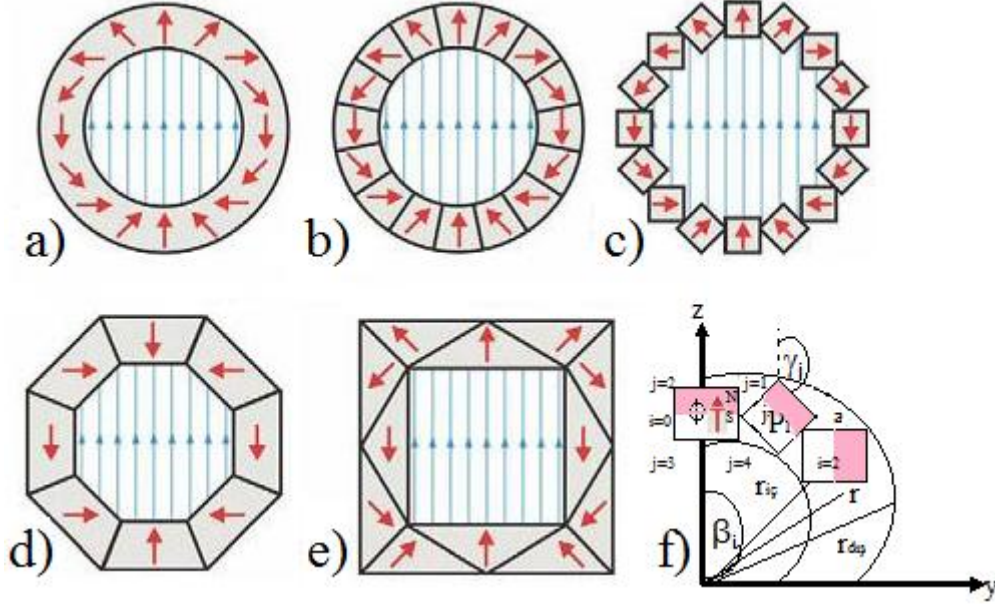
NMR deneylerini yapmak amacıyla magnet tasarlanmalı bu magnet sistemi tarafından elde edilen manyetik alanın da çok homojen olması gerekir. Geliştirilen bu mıknatıs yardımıyla NMR deneylerinin yapılması gerekir. Ayrıca mıknatıs sistemini geliştirdikten sonra yapılan deneylerde durulma parametrelerini ölçmek için özel NMR probu geliştirilmelidir [103-110].

3.4.1. Halbach Mıknatıslar Hakkında Literatür Özeti

Derlenen literatür analizi ve proje ekibince yapılan bilimsel tartışmalar neticesinde elektromagnet ve süperiletken mıknatıs tasarımlarının yapım ve bakım maliyeti açısından pahalı, tasarımları zor ve son kullanıcı açısından da uygun olmadığı fikrine varılmıştır. Diğer yandan Halbach (Mandhalas) mıknatıs dizaynı daha avantajlı olduğu bilinmektedir (örnek olarak [107-110] Ref. Nolu çalışmalara bakılabilir). Sabit mıknatıslar için Halbach dizaynı özellikle portatif NMR cihazlarında kullanımı ilgi çekici bir tasarımdır. İdeal bir Halbach magnet dizaynının, analitik denklemlerle yönelmiş ve konumlanmış eşit mıknatıslanmaya sahip çubuk mıknatıslarla kurulur. Örneğin 4, 16, 24 vs mıknatıs parçalarından oluşan bir Halbach dizaynı magnetler arasında iyi bir uyumla homojen bir magnetik alan oluşturabilir. Özellikle NMR uygulamaları açısından bu dizayn aşağıdaki avantajlara sahiptir.

- ✓ Yüksek manyetik alan homojenliği
- ✓ Optimum mıknatıslanma kullanımı
- ✓ Transverse (enine) manyetik alan yönü (NMR’da tercih edilen solenoid bobinlerin kullanma imkanı)
- ✓ Farklı uygulamalar açısından örnek boşluğunun büyük yapılabilmesi
- ✓ Çok küçük alan sapması
- ✓ Aynı ve basit kalıcı mıknatıslardan yapılabilmesi
- ✓ Mekanik sağlamlık

Halbach magnet tasarımının çalışma esaslarını anlatmak amacıyla bir silindirik yapı içinde sürekli dönen mıknatıslanma vektörünü gösteren Şekil 3.9-a'daki durumu ele alalım. Kuramsal hesaplar böyle ideal yapı içinde çok homojen manyetik alan oluştuğunu göstermektedir. Fakat ayrı ayrı kutuplanmış manyetik parçaları bir araya getirmek kolayken, pratikte böyle devamlı bir ortam boyunca dönme elde etmek pek mümkün değildir. Böylece, pratik bir Halbach magnet dizaynı, analitik hesaplar doğrultusunda dizilmiş ve mıknatıslanmaları yönelimli eşit mıknatıslanmaya sahip düzgün geometrik şekillere sahip mıknatıslarla elde edilebilir (Şekil 3. 9).



Şekil 3.9. Halbach kalıcı mıknatıs geometrisinin farklı versiyonları

Şekildeki resimler;

a. İdeal Halbach kalıcı mıknatıs.

b. İdeal Halbach kalıcı mıknatısın farklı versiyonu.

c. 16 parçalı Mandhalas.

d. Trapezoidal parçalardan oluşmuş ortogonal kalıcı mıknatıs.

e. Kama tasarım [111].

f. Halbach mıknatıs teorisinde koordinatların tanımı. Magnet koordinatlarının ve sistemin yarıçaplarının tanımı. İlk üç magnetin ($n=16$ için $i=0, 1, 2$) konumlarını tanımlayan köşe indeksleri tanımlamaktadır.

Halbach mıknatıs teorisinde kullanılan tanımlar Şekil 3.9-c ve 3.9-f’de gösterilmiştir. Magnet düzeninin geometrik hesaplamaları için ana halkanın yarıçapı r ve magnetlerin sayısı n önceden belirlenen parametrelerdir. Her bir magnetin cP_i vektörü ile gösterilen merkezinin tüm yapının merkezinden uzaklığı eşit olmalıdır.

Herbir magnetin merkezinin koordinatları:

$${}^cP_i = \begin{pmatrix} {}^cy_i \\ {}^cz_i \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} \sin \beta_i \\ \cos \beta_i \end{pmatrix} \quad \beta_i = i\alpha \quad \text{for } i=0,1,\dots,n-1 \quad (3.1)$$

şeklinde matris gösterimi ile belirlenir. Burada β_i , i . mıknatısın merkezi ile esas $\mathbf{B}_0$ manyetik alanın yönü arasındaki açıdır. Herbir mıknatısın z eksenine göre yönelimi $\gamma_i = 2\beta_i$ açısı ile belirlenir.

n tane magnet kullanılırsa ($n/8$ magnet veya bir sekizlik için hesaplamalar simetriden dolayı yeterlidir) magnetlerin kenar uzunluğu a en yoğun magnetik alan elde etmek için uygun seçilmelidir. i . çubuk mıknatısın her bir köşesinin koordinatı aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\begin{aligned}
{}^1P_i &= \begin{pmatrix} {}^1y_i \\ {}^1z_i \end{pmatrix} = {}^cP_i + \frac{a}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \xi_i \\ \sin \xi_i \end{pmatrix} ; \quad {}^2P_i = \begin{pmatrix} {}^2y_i \\ {}^2z_i \end{pmatrix} = {}^cP_i + \frac{a}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sin \xi_i \\ \cos \xi_i \end{pmatrix} \\
{}^3P_i &= \begin{pmatrix} {}^3y_i \\ {}^3z_i \end{pmatrix} = {}^cP_i + \frac{a}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\cos \xi_i \\ -\sin \xi_i \end{pmatrix} ; \quad {}^4P_i = \begin{pmatrix} {}^4y_i \\ {}^4z_i \end{pmatrix} = {}^cP_i + \frac{a}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sin \xi_i \\ -\cos \xi_i \end{pmatrix};
\end{aligned} \tag{3.2}$$

$$\text{burada } \xi_i = \frac{\pi}{4} - 2\beta_i$$

tanımlanmıştır. Burada her köşe bir jP_i vektörü ile fade edilir. jP_i vektöründeki i indeksi mıknatısı temsil ederken, j indeksi köşeyi gösterir. Bu köşeler Şekil 3.9-f’de gösterildiği gibi çeyrek daireleri ayırt etmek için numaralanmıştır. Bir mıknatıs kenarının uzunluğu a şu ifadenin çözülmesi ile bulunur;

$${}^4P_{(n/8)-1} + \lambda ({}^1P_{(n/8)-1} - {}^4P_{(n/8)-1}) = {}^3P_{n/8} , \tag{3.3}$$

ve çözüm $a=2r\Xi(\alpha)$ olarak verilir, burada $\Xi(\alpha)$ açığa bağlı bir sabit olup

$$\Xi(\alpha) = \frac{\cos \alpha - \sin \alpha - \sqrt{2} \sin(\frac{\pi}{4} - 2\alpha)}{2 \cos(\frac{\pi}{4} - 2\alpha) + \sqrt{2}} \tag{3.4}$$

denklemleri yardımıyla hesaplanır. Böylece n tane mıknatıs tarafından kaplanan A alanı;

$$A = na^2 = 4nr^2\Xi(\alpha)^2 \tag{3.5}$$

ile ifade edilir. Burada iç yarıçap $r_{iç} = r(1 - \sqrt{2} \Xi(\alpha))$ ve dış yarıçap $r_{dış} = r(1 + \sqrt{2} \Xi(\alpha))$ şeklindeki ifadeler ile verilir.

NMR cihazları için homojen manyetik alanın üretilmesi için herbir magnetin aynı manyetizasyon ve büyüklükte olması gerekir. Homojenlik ve alan şiddeti arasındaki uyumluluk çok sayıda magnet kullanıldığında elde edilir. Bununla birlikte, $n=4$ maksimum alan için değil ama teorik olarak yüksek homojenlik vermesi beklenir. Halbach sistemi yapılırken magnetleri sabit konumda ve doğru yönde tutmak ve bu magnetlerin doğal manyetik kuvvetlerine karşı koymak için destek bir yapıya ihtiyaç vardır.

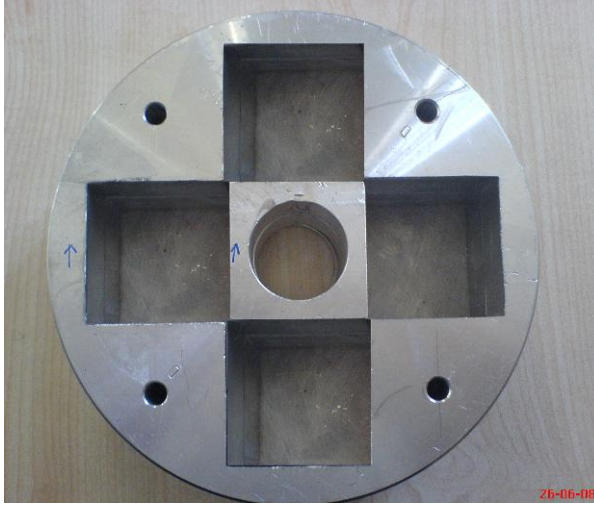
3.4.2. Halbach Mıknatıslar Üzerine Deneysel Çalışmalar

En basit Halbach mıknatıs dizaynı çapraz kare parçalar halinde 4 tane kalıcı mıknatısa sahip yapıdır (Şekil 3.11) [108]. Bu mıknatıs, en az sayıda kalıcı mıknatıs kullanırken aynı zamanda da iç deliği içerisinde tatminkâr düzeyde yüksek homojenlikte manyetik alan elde etmek için kullanılır. Manyetik alan mıknatıslar ile örnek arasındaki mesafeye ve aynı zamanda mıknatısların manyetizasyonuna da bağlıdır.

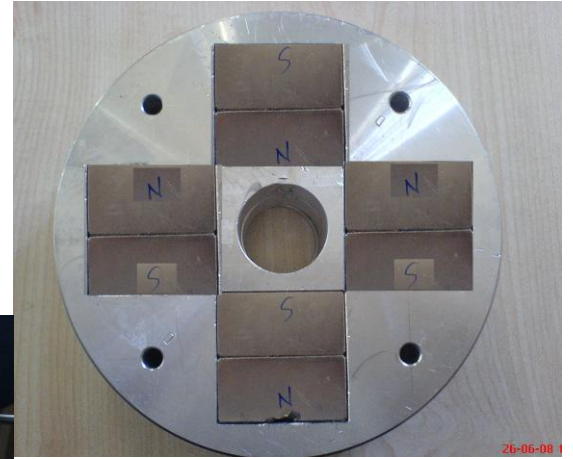
Oda sıcaklığında NdFeB tipi kalıcı mıknatıs diğer kalıcı mıknatıslarla kıyaslandığında çok daha uygun manyetik özelliklere sahiptir. Biz burada, boyutları $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ olan NdFeB grubunun N45 tipi kalıcı mıknatıslarını kullandık. Mıknatısların manyetik özellikleri: Kalıcı manyetik alan $B_r = 1320\text{-}1380 \text{ mT}$, koersiv alanı $H_c = 923 \text{ kA/m}$ ve maksimum enerji çarpımı $(BH)_{\max} = 43\text{-}46 \text{ MGOe}$ dir.

Yapının merkezinde iyi bir homojenlik elde etmek için magnetlerin konumu çok önemlidir. Tasarladığımız sistem için dört magnet bloğu 18 cm çapında ve 5cm kalınlığında (Şekil 3.10) bir alüminyum çerçeve içerisine yerleştirilmiştir. Magnetleri sabit tutmak için, 3.4 cm çapında bir deliğe sahip 5x5 cm boyutlarında alüminyum blok magnetlerin ortasına yerleştirildi. Tavan ve tabandan yapıyı örtmek için 5 mm kalınlığındaki alüminyum diskler kullanıldı. İskeleti oluşturan tüm yapı elemanlarını, permanent magnet blokları, tavan ve tabandaki diskleri, merkezi blokları, sabitlemek için dört pirinç vida kullanıldı (Şekil 3.12). Tüm yapının ağırlığı yaklaşık olarak 6 kg'dır. Hall- gaussmetre ile yapılan ölçümler yapının merkezindeki manyetik alanın şiddetini oldukça yüksek (yaklaşık olarak 0.560 T) olduğunu göstermiştir. Mıknatısın merkezinden kenara doğru radyal yönde ve manyetik alan çizgilerine dik bir düzlem içinde alınan ölçümler manyetik alanın oldukça homojen olduğunu göstermişlerdir: Örneğin yerleştirileceği boşluk içinde manyetik alan değişimi yaklaşık % 0.5 civarında olup gaussmetrenin ölçüm hatasına yakındır. Bununla birlikte manyetik çizgilere paralel ve radyal yönde manyetik alan sapması daha fazladır ($>1\%$). Bu yönde gözlemlenen homojensizlik yapıda kullanılan sabit mıknatısların manyetik parametrelerin sapmasından ve çerçevenin yapım hatalarından kaynaklanmaktadır.

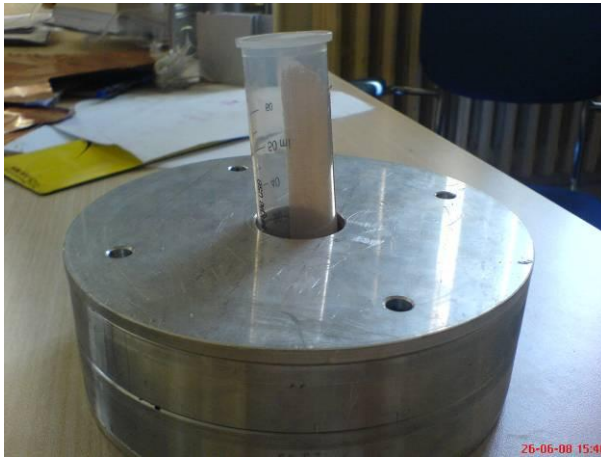
Özetle, yaptığımız çalışmada manyetik alan üretmek amacıyla Halbach tipi mıknatısların NMR cihazlarında kullanılması avantajlı olduğu ispatlanmıştır.



Şekil 3.10. Sabit magnetleri sabitlemek için yapılmış delikli alüminyum çerçeve ve merkez bloğu



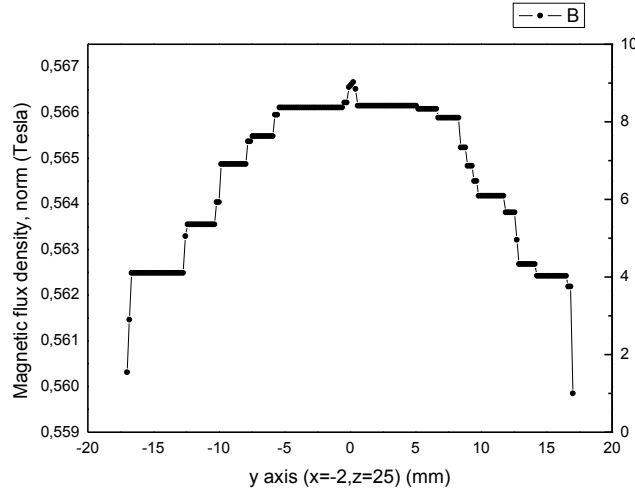
Şekil 3.11. Sabit mıknatıs yerleştirildikten sonraki görünüm



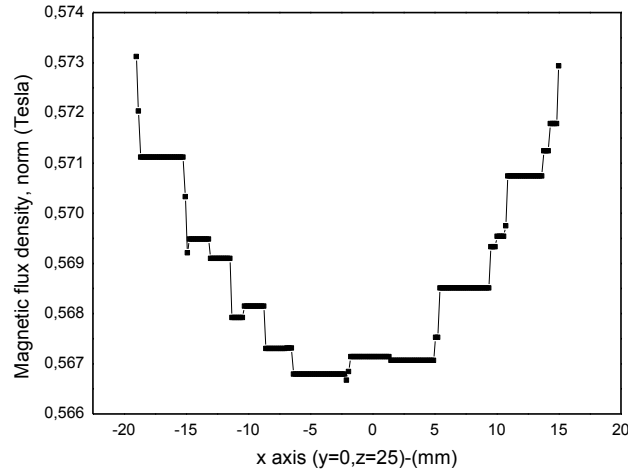
Şekil 3.12. Halbach mıknatıs sistemi toplanmış ve içine örnek tüpü konmuş durumda

3.4.3. Magnet Üzerine Teorik Hesaplamalar

Deneysel olarak ölçülen manyetik alanın teorik hesaplamasıyla kıyaslamak için FEMLAB yazılım programı kullanıldı. Manyetik alan çizgilerine paralel (y-ekseni) ve dik (x-ekseni) yönde hesaplanan manyetik profili sırasıyla Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Teorik hesaplamalar açıkça göstermektedir ki; x-ekseni boyunca manyetik alan deneysel büyüklükle neredeyse aynı şekilde bir değişim sergilerken y-ekseni yönündeki manyetik alandaki homojensizlik Hall-probe ölçümleriyle elde ettiğimiz değerinden daha küçüktür. Bu farklılığın nedeni kullanılan permanent magnetlerin manyetik özellikleri ve alüminyum çerçeveden kaynaklandığı düşünülebilir. Buna rağmen teorik modelleme daha iyi bir magnet çerçevesi geliştirilmesinin mümkün olduğunu bize gösterdi.



Şekil 3.13. Manyetik alan çizgilerine **dik** yöndeki hesaplanan manyetik alan profili



Şekil 3.14. Manyetik alan çizgilerine **paralel** yöndeki hesaplanan manyetik alan profili

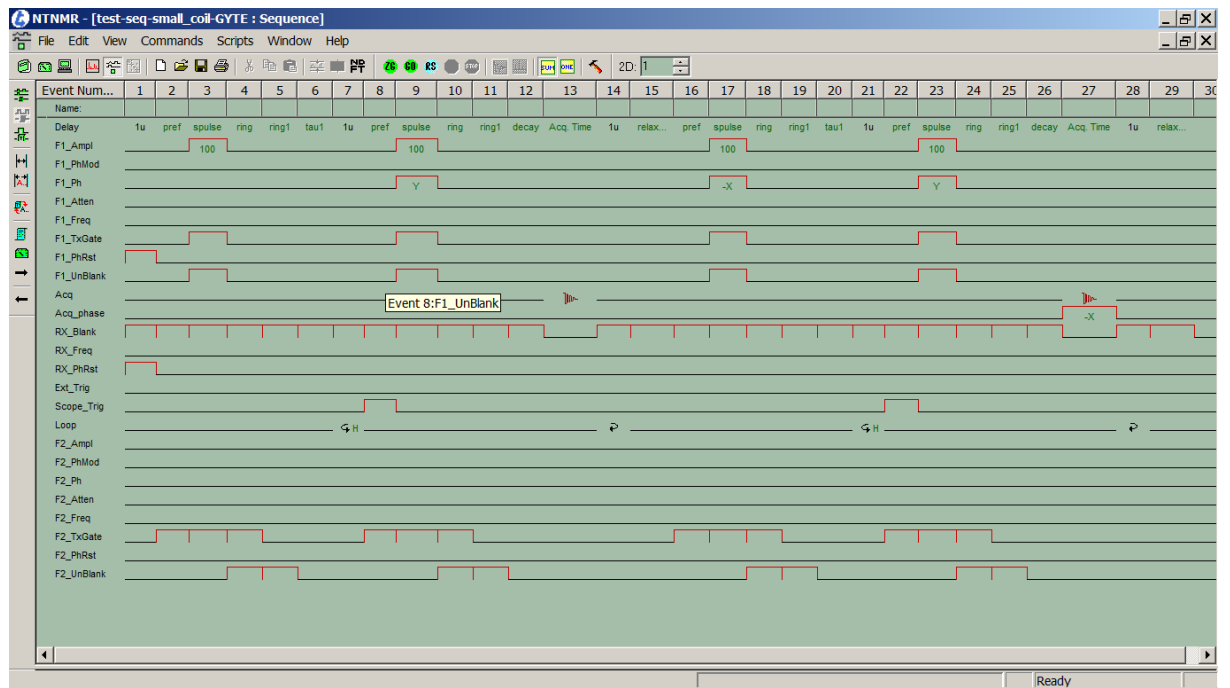
Oyuk bölgesindeki homojenliği arttırmak için şim magnet kullanımı gerekmektedir. Şim magnetlerin yönelimi, büyüklüğü, dikey konumu alan homojenliğini kontrol etmek veya ihtiyaç halinde alan gradyenti oluşturmak için ayarlanabilir. Şim olmaksızın manyetik akı çizgileri mesafe ile çok ciddi anlamda değişince manyetik alanı daha homojen hale getirebilmek için farklı şekilli şimlerin manyetik akı çizgilerini nasıl değiştirdiği hesaplandı. Konik şekilli, düz ve küresel şim şekilleri denenmiştir. Tüm hepsinde şim bobinlerinin eklenmesi manyetik akı çizgilerinin değişiminde pozitif bir katkı sağlamıştır. En iyi sonuç küresel şim şekli için elde edilmiştir.

Sonuç olarak Portatif bir NMR analizöründe homojen manyetik alan üretmek için Halbach magnet dizaynı kullanmanın birçok faydası vardır. Halbach geometrisinde mıknatısların manyetik momentlerinin yönü ardışık olarak değişir. Halbach kalıcı mıknatıslarının farklı versiyonları (Şekil 3. 9) kuramsal olarak incelenmiştir. Halbach kalıcı mıknatıs geometrisinin avantajı, manyetik alanın kullanılan kalıcı mıknatısların her birinde yaratılan manyetik alanın üst üste gelmesiyle daha güçlü bir manyetik alan elde edilmesini sağlaması ve bu manyetik alanın homojen olmasıdır. Deneysel çalışmalarımızda bu dizaynın en basit hali olan 4 magnet dizaynı tasarlanarak yapılmış ve optimize edilmemiş hali ile bile sağlamış olduğu manyetik parametreler bazı uygulamalarda kullanılmaya uygundur. Oyuk bölgesindeki homojenliği arttırmak için şim magnet kullanımı gerektiği tespit edilmiştir. Şim magnetlerin yönelimi, büyüklüğü, dikey konumu manyetik alan homojenliğini kontrol etmek veya ihtiyaç halinde alan gradyenti oluşturmak için ayarlanabilir. Böyle şim magnetlerin etkisini incelemek için kuramsal modelleme yapıp küresel şimlerin kullanılmasının en iyi verdiği tespit edilmiştir. Ancak yapılan çalışma bu tip manyetik sistemlerin yapımında 4'ten daha çok magnet kullanılması ve parça konumlarının ayarlanabildiği çerçevenin gerektiği görülmüştür.

3.5. Software

3.5.1. NTNMR

Ölçüm serileri ve APOLLO konsolunun kontrolü NTNMR programı ile gerçekleştirilmektedir. APOLLO cihazının nasıl kontrol edildiği ve puls serilerinin nasıl programlandığını anlatmak amacıyla amonyumnitrat ölçümleri yapılırken kullanılan zincir Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da verilmiştir. Deney verilerinin kaydedilmesi ve frekans analizleri de bu program tarafından yapılmaktadır.



Şekil 3.15. NT-NMR programı ile üretilen puls seri biçimi

Acquisition	Frequency	Processing	Misc.	Display	Sequence
Nucleus	n14	Scans 1D	1	Points 2D	1
Observe Freq.	0.423 MHz	Actual Scans 1D	1200	Actual Points 2D	1
Acq. Points	800	Scan Start 1D	1	Points Start 2D	1
Points 1D	800	Repet Times	10	Points 3D	1
SW +/-	2000000.0	S.A. Dimension	0	Actual Points 3D	1
Filter	500000.0	Dummy Scans	0	Points Start 3D	1
Dwell Time	2.5u	Receiver Gain	500	Points 4D	1
Acq. Time	2.0000m			Actual Points 4D	1
Last Delay	1s			Points Start 4D	1

Acquisition	Frequency	Processing	Misc.	Display	Sequence
pref		200u		H	600
spulse		300u			
ring		400u			
ring1		100u			
tau1		800u			
decay		300u			
Acq. Time		2.0000m			
relaxation		30s			

Şekil 3.16. NT-NMR programında puls parametrelerin programlanması

Puls serisinin programlanmasında kullanılan komutların fonksiyonları aşağıda gibidir:

F1_Ampl: Radyofrekans ana pulsunun gücünü kontrol eder.

F1_Ph: Radyofrekans pulsunun fazı.

F1_TxGate: Radyofrekans pulsunun Apollo konsolunun verici (transceiver) tarafından gönderilmesi.

F1_UnBlank: Apollo konsolu sonrası kullanılan Tomco güç yükselteci açma (çalışma) komutu.

Rx_Blank: Apollo alıcınının (receiver) uyarı pulsu esnasında kapalı olması.

F2_TxGate: Rezonans devresinin Q-faktörünün uyarı pulsu esnasında daha düşük kalmasını sağlayan 1. Q switch açma komutu.

F2_UnBlank: Rezonans devresinde uyarı pulsu sonrasında oluşan salınım hareketlerinin bastırılması için Q-faktörünü azaltmak için 2. Q switch-a verilen komut.

Şekil 2.16'da görülen bazı komutlar ve işlevleri ise şu şekildedir.

Observed Frequency: Hangi frekansta ölçüm yapılıyorsa ona göre ayarlanır.

SW +/- : Ölçüm penceresinin aralığı

Filter: Ölçüm sırasında ölçüm penceresinde incelenecek olan aralık

Last Delay: Zincir bitiminde yer alan ve her bir pulstan sonra geçen zaman.

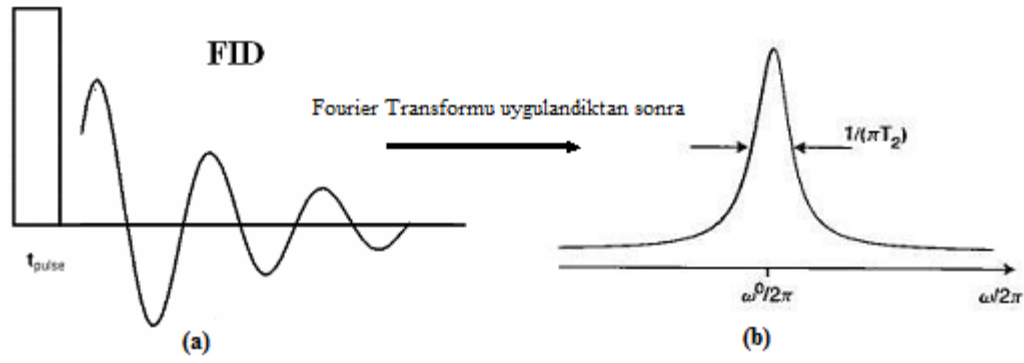
Not: F2_TxGate ve F2_UnBlank zamanlanması deneysel olarak ölçülen maddenin türüne göre ayarlanmaktadır..

3.6. Puls Zincirleri

NQR sinyallerinin düşük SNR değerini yükseltmek için koherent (faz-uyumlu) puls zinciri uygulanır [112-129]. Tespit edilen sinyal koherent olmayan gürültü sinyali ile koherent NQR sinyalinin bir karışımı olur. Öyleyse, ardı ardına gelen gözlem pencereleri (yani NQR yankı sinyallerinin dedeksiyon süreleri) boyunca sinyallerin toplanması gürültüyü azaltarak ortalama yankı sinyalini arttırır. Bu tür toplama işlemi sırasında SNR, $\sqrt{n}$ ile orantılı artar. Burada n toplama sayısıdır. NQR sinyalleri etkin olarak toplamak ve gürültüyü filtrelemek için daha da karmaşık seriler kullanılabilir.

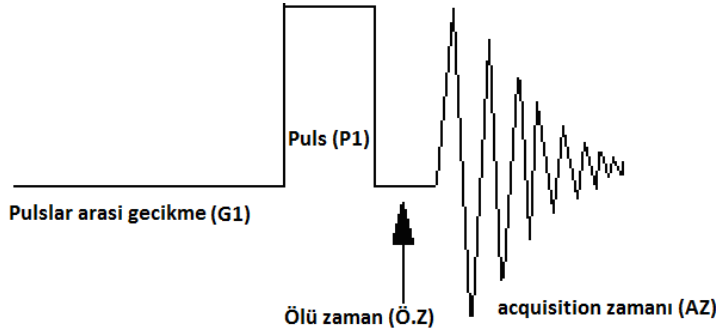
3.6.1. FID (Free Induction Decay)

Tek uyarıcı FID (free induction decay) darbe içeren en basit NQR/NMR deneyi ele alalım (Şekil 3.17). Numune, Denklem (2.3) ile tanımlanan ^{14}N NQR frekansına (ω_0) çok yakın bir “referans” radyo frekansında (ω) uyarıcı RF puls ile ışınlanır. Radyofrekans pulsundan sonra FID (free induction decay) olarak adlandırılan NQR sinyali kısa bir zaman gecikmesiyle elde edilir. Benzer şekilde NQR rezonans sinyali referans frekansına kıyasla bir frekans farkına (offset) sahiptir (Şekil 3.17-a). NMR ve NQR sinyallerini kaydetmek için genellikle “quadrature” dedeksiyon metodu kullanılır. Elde edilen NQR sinyali referans sinyali ile kıyaslanarak sinyaller arasındaki fark tespit edilir ve kaydedilir. Arkasından sinyal işleme için Fourier transformu uygulanır ve frekans domainde NQR spektrumu elde edilmiş olur (Şekil 3.17-b).



Şekil 3.17. (a) t_{pulse} süreli uyarıcı radyo-frekans pulsu ve dedekte edilen FID-NQR sinyali (zaman domaininde). (b) Sinyalin Fourier transformundan sonra frekans-domaininde elde edilen NQR sinyali

Bu tek FID pulsunun arda arkaya çoklu olarak uygulandığı ve spin yankı durumunda ne olacağı çoklu pulsları anlamak açısından önemlidir. Bir boyutlu NQR deneyleri oldukça basit olan bir zincir ile yapılır.



Şekil 3.18. Tek puls zinciri

Pulslar arasındaki gecikme zamanı (G1) spin sisteminin tekrar dengeye gelmesine izin verir. Bu maksimum sinyal-gürültü oranı elde etmek için çok önemlidir. Eğer spin sistemi yeterince durulma yapmazsa elde edilen NQR ve NMR piklerinin şiddeti azalacaktır. Bunu arka arkaya FID yaparak gözlemleyebiliriz. Eğer G1 çok kısa ise yani yeterince durulma henüz meydana gelmediği zaman ikinci FID sinyalinin şiddeti ilkinden daha düşük olacaktır. Daha uzun G1 spin sisteminin dengeye gelmesine izin verir. Ancak aşırı uzun G1 deneylerin daha uzun olmasına sebep olur ve uygulamada çokta istenen bir durum değildir. Pratikte G1 genellikle T_1 zamanının 3-5 katı olur. Spin sisteminden gelen sinyalin gözlenmesi acquisition

zamanında yapılır. P1 puls süresi ise numunenin RF ışınlama (uyarıya) maruz kaldığı zaman olup genellikle 5-15 μ s aralığındadır. Ölü zamanı (Ö.Z.) puls sonu ve acquisition başlangıcı arasında kısa bir gecikme olup nedeni daha önce Q faktör ile alakalı kısımda tartışılmıştır. Bu gecikme probun ve sistemin elektroniğinin güçlü RF darbesi sonrasında algılamaya hazır duruma gelmesi için gereken (literatürde buna “ringing time“ denir).

En güçlü FID sinyalini elde etmek için RF uyarıcı pulsun süresi uygun (90° lik) olmalıdır ve bu aşağıdaki denklemle verilir.

$$\alpha \gamma B_{RF} t_p = \frac{\pi}{2}, \quad (3.6)$$

Burada B_{RF} , radyofrekans manyetik alanın genliği, t_p , puls süresi, ve α , ışınlanan örnek türüne (tek kristal veya toz) ve çekirdek spinine bağlı bir parametredir. $I=1$ olan ^{14}N çekirdeği için tek kristalde $\alpha=1$ ve $\gamma B_{RF} t_p \approx 90^\circ$, toz örnekte ise α yaklaşık 1.32 iken $\gamma B_{RF} t_p \approx 119^\circ$ 'dir. Diğer yandan, uyarıcı RF pulsunun band genişliği $\Delta = \omega_i - \omega$, puls süresi ile orantılıdır: $t_p = \frac{\pi}{2\Delta}$. Bu da şu anlama gelmektedir: Puls süresi rezonans sinyalinin gözlenebildiği frekans aralığını kapsayacak kadar kısa olmalıdır. Bundan dolayı radyofrekans alanı da yeterli kadar güçlü olmalıdır.

Radyofrekans alanının örnek üzerindeki genliği aşağıdaki gibi verilir:

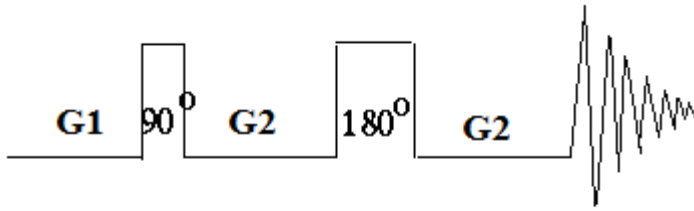
$$B_{RF} \sim 3\sqrt{PQ/\omega_0 V} \quad (3.7)$$

Burada P , güç yükseltecinden dedektör probuna verilen radyofrekans alanının gücü, V , tespit bobininin hacmi ve ω_0 ise uyarı frekansıdır [18].

3.6.2. NQR’da Çoklu Puls Serileri

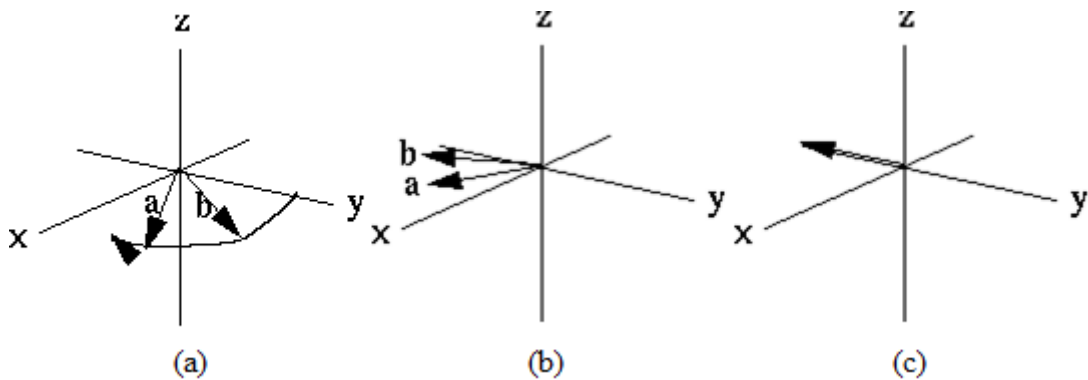
3.6.2.1. Spin Yankı Pulse Zinciri (Hahn spin yankı modeli)

Puls zincirleri için en güzel şey bir zinciri yaparken “blok inşa” edebilenizdir. En yaygın olarak kullanılan spin yankı puls zinciridir. Bu puls zincirinde şekilde de görülebileceği üzere 180° pulsu ilk gecikme süresi kadar bir gecikme takip eder. Bu puls zinciri de-faz olmuş manyetizasyonu tekrar odaklama ve kimyasal kayma etkilerini bertaraf etme özelliğine sahiptir. Bir boyutlu puls zincirinde durum ne olur ona bakalım: İlk 90° puls manyetizasyonu transverse (enine) düzlemde dönderir. G2 gecikmesi sırasında, kimyasal kayma ve çiftlenim değişimi yer almaktadır.



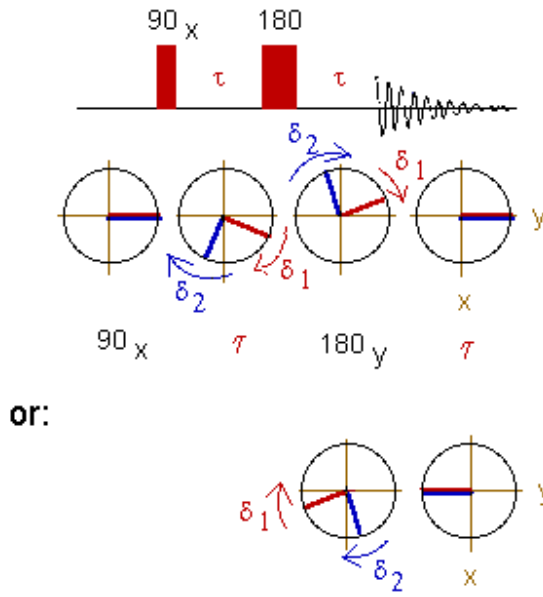
Şekil 3.19. Spin yankı ölçümlerinin şeması

Çekirdekler için vektör modeli açıklamasını şu şekilde yapabiliriz. Şekil 3.20 burada **a** vektörü **b** vektöründen daha hızlı bir açısal frekansla döner. Şekil 3.20-a bir 180°_x pulse **a** ve **b** vektörlerini x-ekseni etrafında 180 derece ile döndürür.



Şekil 3.20. Çekirdekler için Spin yankı zincirinin vektör modeli

180°_x pulse sonrası daha yavaş dönen **b** vektörünün **a** vektörünün önüne geçtiğine dikkat ediniz (Şekil 3.20-b), fakat hala her ikisinde orjinal frekanslarında dönmektedir. Böylece **a** vektörü **b** vektörünü ikinci gecikme peryodu $G2$ süresince yakalayacaktır (Şekil 3.20-c) bu da **a** ve **b** vektörlerinin yeniden odaklandığı (refocussed) şeklinde söylenir. Yani, puls zinciri sonunda **a** ve **b** spin vektörlerinin, presesyon frekansları farklı olsa bile belli zaman aralığında aynı eksen boyunca sıralamasıdır.



Şekil 3.21. Hahn spin yankı tekniğinde 90° ve 180° darbe serisinin hızlı ve yavaş presesyon yapan spinler üzerindeki etkileri

Hahn spin yankı tekniğinin aşamaları:

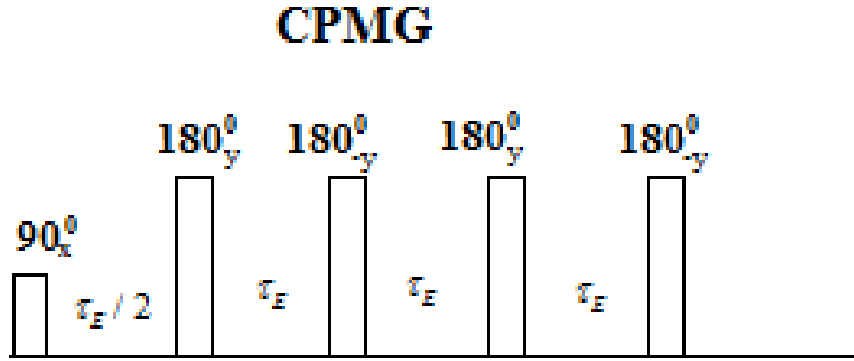
1. İlk olarak 90° puls ile mıknatıslanma yönü XY düzlemine (X yönüne paralel) yatırılır ve bu zamandan sonra mıknatıslanmanın presesyon hareketi başlar.
2. τ gecikme zamanı süresinde mıknatıslanma kimyasal kayma parametresi ile belirlenen dönme hızına ve alan homojensizliğinin büyüklüğüne göre gelişir.
3. Sonra bir 180° puls uygulanır ve bu puls spin yönlerini tersine çevirir (bu puls X veya Y eksenı boyunca uygulanabilir).
4. Sonra diğer τ gecikme süresi verilir ve bu gecikme süresi içinde farklı spinlerin yönleri (yani mıknatıslanma) yeniden odaklanır, (Şekil 3.21).

- Örneğin, eğer 1. çekirdek birinci τ gecikme süresinde saat yönünde 15 derecelik presesyon yaptıysa, ters yöne döndürme puls ile aynı hızda presesyonuna devam edecek (çünkü puls çekirdek kimyasal kayma parametresini değiştirmiyor)
 - Benzer şekilde, eğer alan homojensizliği birinci τ gecikme süresinde var ise, aynı homojensizlik 180° pulstan sonra var olmaya devam edecek ve presesyona aynı etkiyi yaparak mıknatıslanmanın yeniden odaklanmasına izin verecektir.
5. İkinci τ gecikme süresi sonunda (spin-yankı sinyali olarak kaydedilen) odaklanmış mıknatıslanmanın yönü:
- Y ekseninde uygulanan 180° puls için Y eksenine doğrultusunda olur,
 - X ekseninde uygulanan 180° puls için $-Y$ eksenine doğrultusunda olur.

Yukarıda verilen örnek incelenen malzemenin temel parametrelerinden biri olan T_2 durulma zamanını belirlemek için NMR cihazlarında kullanılan spin yankı tekniklerinin temel özelliklerini vermektedir.

3.6.2.2. Carr-Purcell-Meiboom-Gill Zinciri (CPMG)

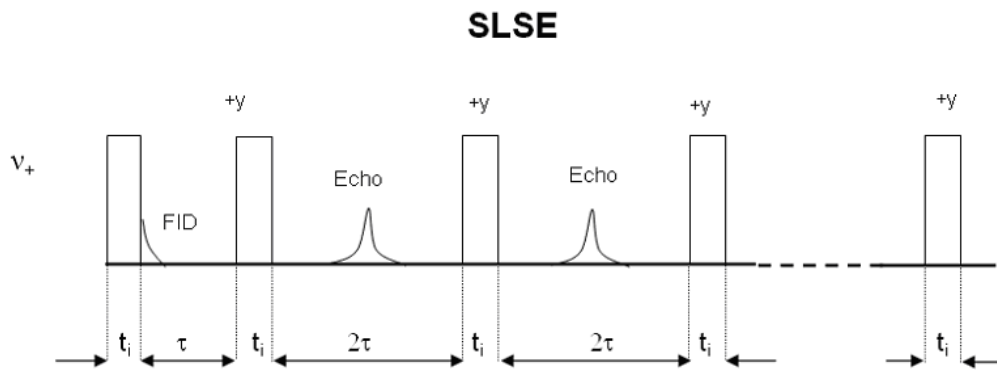
Pratik deneylerde Hahn tekniği yerine daha gelişmiş Carr-Purcell-Meiboom-Gill serisi uygulanır. Bu tekniğin temel özelliği olarak 180° radyofrekans pulsun zaman uzunluğundan kaynaklanan mıknatıslanma döndürme hataları (örneğin 180° yerine 175°) içinde bir telafi mekanizmasını içermesidir [130].



Şekil 3.22. Carr-Purcell-Meiboom-Gill Zinciri (CPMG)

3.6.2.3. Spin-Locking Spin-Yankı (SLSE)

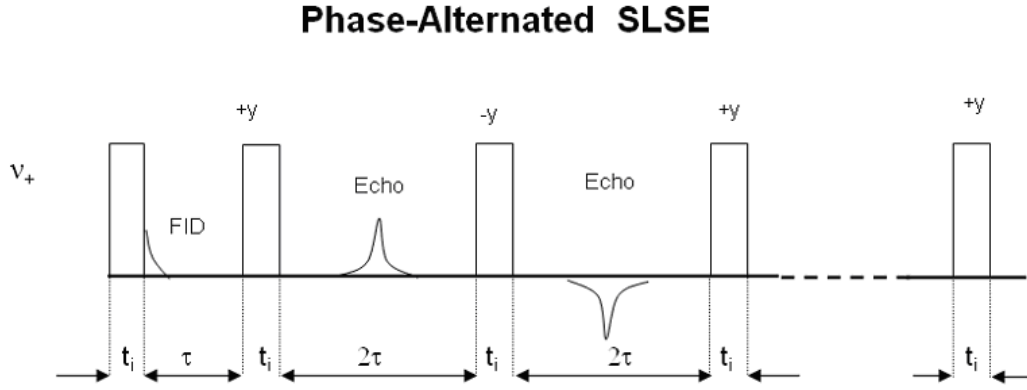
Spin-locking spin-yankı” (SLSE) serisi (NQR’da uygulanması için ref [38] bakınız). Bu seri $t_i - (\tau - t_i^y - \tau)^n$ olarak tanımlanır. Burada kullanılan notasyon şöyledir: τ döngüdeki iki puls zaman aralığının yarısı, n ise tekrarlama (toplama) sayısı, y ise ilk RF uyarıcı pulsunun fazına göre sonraki döngü pulsların faz kaymasıdır (0° , 90° , 180° , 270° fazına sahip RF ışınımın manyetik alanı ω açısal frekans ile dönen koordinat sistemine geçtiğimizde x , y , $-x$, $-y$ yönünde uygulanmış sabit bir vektör olur).



Şekil 3.23. Spin-Lock Spin Yankı (SLSE) serisinin şeması

3.6.2.4. Phase-alternated (Faz Değişkenli) SLSE

Phase-alternated (faz değişkenli) SLSE serisi. Bazen literatürde “phase-alternated multiple pulse” (PAMS) serisi olarak tanımlanır [52-53, 56]. Bu serinin döngüsü $t_i - \tau - (t_i^y - 2\tau - t_i^{-y})^n$ olarak yazılır.



Şekil 3.24. Phase-Alternated Multipulse Sequence (PAMS) serisinin şeması

3.6.2.5. Strong off-resonant Comb (SORC)

Bu serinin önceki seriden farkı ilk ön hazırlık pulsunun olmamasıdır. Ardışık faz $(t_i - \tau - t_i^{-x} - \tau)^n$ ve faz döngüsü olmayan strong off-resonant comb (SORC) $(t_i - \tau)^n$.

3.6.2.6. Ardışık faz ve faz döngüsü olmayan puls serisi birleşiminden oluşan birleşik SORC serisi (PAPS-NPAPS).

Bu seri $(t_i - \tau - t_i^{-x} - \tau)^{n/2} + (t_i - \tau)^n$ olarak ifade edilir.

3.6.2.7. Waugh-Huber-Haberlen (WAHUHA) çoklu puls serisi.

Bu serinin döngü ifadesi $(\tau - t_i - \tau - t_i^{-y} - 2\tau - t_i^y - \tau - t_i^{-x} - \tau)^n$ olarak yazılabilir. WAHUHA serisinin NQR'daki uygulamaları için Ref. [81] 'ye bakınız.

BÖLÜM 4. NQR ÖLÇÜMLERİ VE HESAPLAMALARI

NMR/NQR kullanılan deneysel düzenek ve puls zincirleri bölümünde vurgulandığı gibi iyi SNR elde etmek için çoklu puls serileri sayesinde NQR sinyalinin toplanması yapılır. NQR yöntemine dayalı patlayıcı tespit cihazlarının geliştirilmesine de evreuyumlu (koherent) kararlı durumların keşfedilmesi [22-28] önemli katkı yapmıştır. Çoklu puls serileri etkisiyle uyarılan bu durumların enine miknatıslanması çok uzun, dolayısıyla bu süre içerisinde yeterli SNR oranı elde edecek kadar NQR sinyali toplamak mümkündür.

Böylece klasik bir tek darbeli NQR deneyine göre çoklu puls serisi en az 10 kat gibi kazanç sağlamaktadır. TNT'nin dedeksiyonunda bunların kullanılması olmazsa olmaz şartı olup RDX gibi patlayıcılar için de uygulanması SNR değerinde ciddi bir artış vermektedir. Ancak, güvenlik nedenleri açısından patlayıcı malzemeler üzerinde araştırmaların yapılması her zaman sakıncalı ve çok dikkat isteyen bir iştir. Ayrıca, NQR deneyleri esnasında en iyi şartlarda NQR sinyalini kaydetmek amacıyla birçok parametrenin ayarlanması gerekmektedir. Bu da çok uzun ölçüm sürelerini ve patlayıcıların laboratuvar ortamında bulunmasını ve çok sıkı şekilde kontrol edilmesini gerektirmektedir. Diğer yandan, RDX parametrelerine çok yakın rezonans frekanslarına ve benzeri T_2 , T_2^* zamanlarına sahip sodyum nitrit (NaNO_2) malzemesi vardır. Bu yüzden tez çalışmaları sırasında NQR yönteminin geliştirmesini amaçlayan deneylerde sodyum nitrit (NaNO_2) saf formda patlama riski taşımayan amonyum nitrat veya başka (HMT, urea, urotropin gibi) malzemeler kullanılmıştır. NQR yönteminin patlayıcı malzemelerde başarıyla uygulanabilirliğini göstermek veya patlayıcı malzemenin farklı parametrelerinden kaynaklanan farklı özelliklerini araştırmak için ise ayrıca RDX ve TNT üzerinde deneyler yapılmıştır.

4.1. Patlayıcılar Üzerinde NQR Araştırmaları

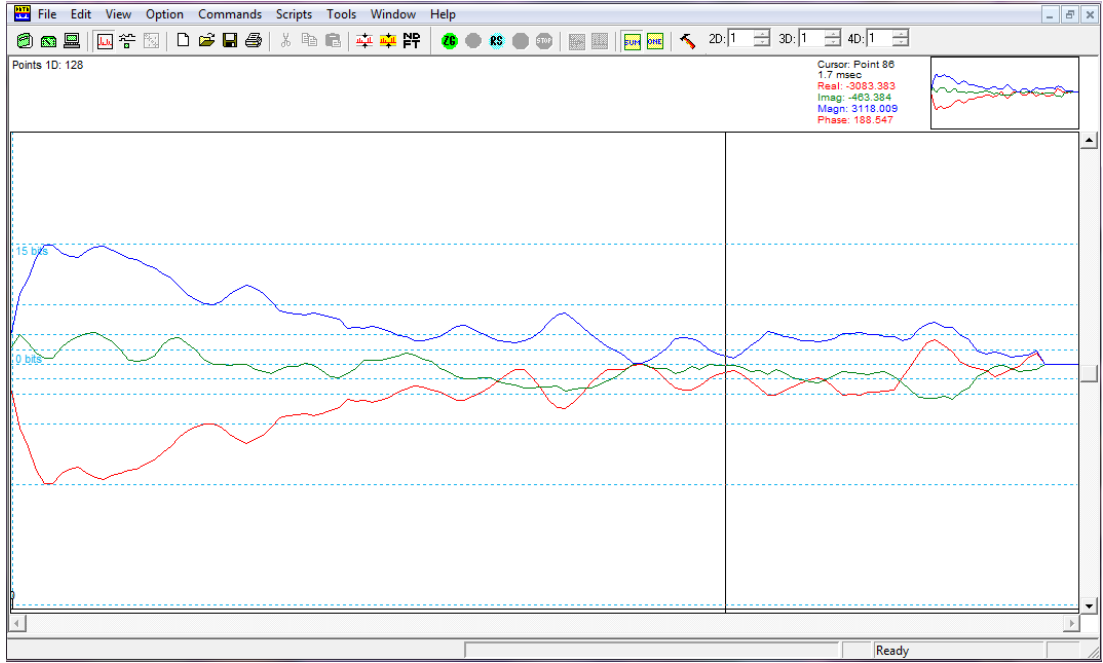
4.1.1. Amonyum Nitrat (AN) Üzerine NQR Ölçümleri

Amonyum nitrat (NH_4NO_3) malzemesi bilindiği gibi tarımda gübre olarak kullanılmaktadır. Bu malzeme saf toz şeklinde patlama riski taşımamasına rağmen mazot veya alüminyum tozu ile karışım yapıldığında dinamitin yüzde 60'ı kadar etkiye sahip bir patlayıcı olarak da kullanılabilir. **Örneğin 2003 Kasım tarihlerinde Türkiye'yi sarsan sinagog, HSBC Bank ve İngiltere Konsoloslugu bombalama terör eylemlerinde amonyum nitrat ve mazot karışımı kullanılmıştır.** Bu malzeme NQR tekniği ile dedekte edilebilir. Literatürde bu malzemenin araba içinde test edilebildiğini ispatlayan makale vardır [33]. Ancak rezonans frekanslarının çok düşük (Tablo 4.1'e bakınız) ve T_2^* parametresinin çok kısa olmasından dolayı amonyum nitratın NQR sinyalinin dedekte edilmesi için hassas dedektör ile birlikte geliştirdiğimiz Q-switch devrelerinin kullanılmasının zorunlu olduğunu deneylerden anladık.

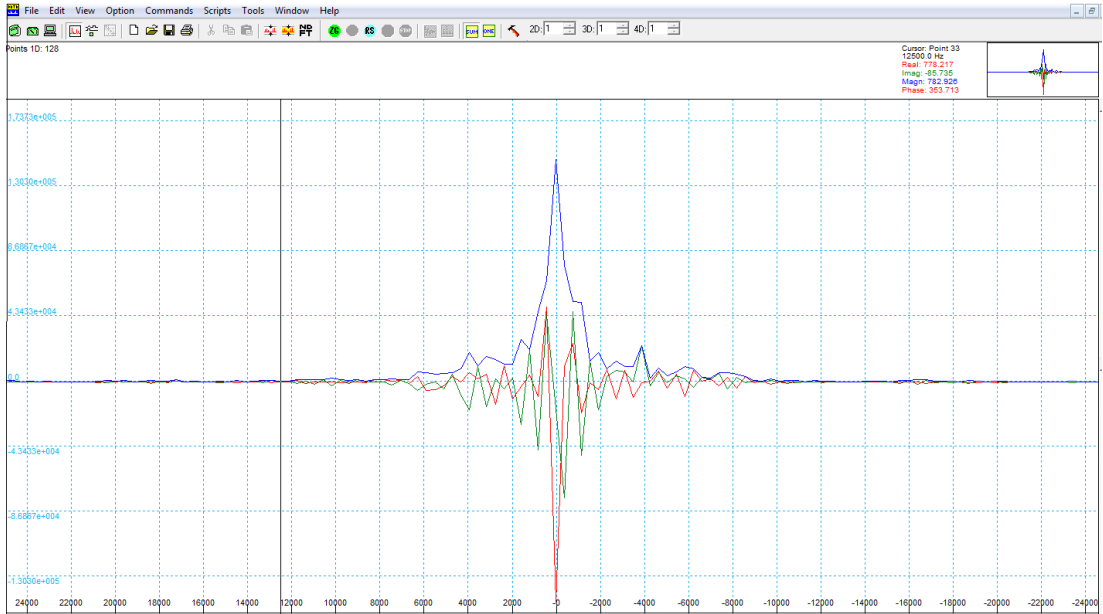
Tablo 4.1. Oda sıcaklığından AN NQR frekansları ve sıcaklık ile kayma hızları.

	Frekans, MHz	Frekansının sıcaklık kayma hızları, (Hz/K)
ν_+	0.4964	-300
ν_-	0.4234	+90

Apollo Tecmag spektrometresinde amonyum nitrat üzerinde yaptığımız NQR ölçümlerinde çoklu puls spin locking spin yankı (SLSE) serisi kullanılmıştır ve en iyi SNR oranı elde etmek için çok detaylı çalışma yapılmıştır. Bu araştırmamızın neticesinde elde edilen time-domain NQR sinyali aşağıda Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. NT-NMR programı yardımıyla algılanan deneysel *time-domain* sinyali. Bu ölçümlerde kırmızı renk ile sinyalin gerçek, yeşil ile de sanal kısmı gösterilmiştir. Sinyalin mutlak değeri ise mavi renkle gösterilmiştir



Şekil 4.2. NT-NMR programı ile kaydedilen ve Fourier-transformatı yapılan *frequency-domain* spektrumu

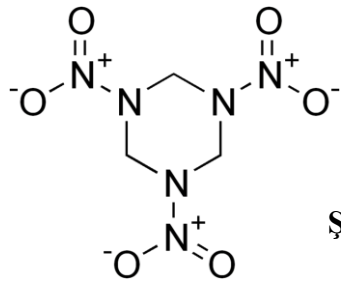
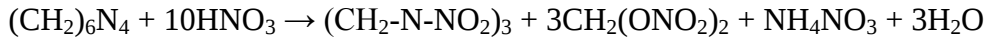
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi dedekte edilen patlayıcı sinyali çok iyi sinyal/gürültü oranına sahiptir. Bu deneylerde kullanılan AN patlayıcı miktarı 50 g civarındadır. Sinyal/gürültü oranının bu kadar yüksek olması dedekte edilebilecek miktarın çok daha aşağılara çekilebileceğini işaret etmektedir. Dolayısıyla yaptığımız

çalışmalar cihazlarının AN tespit duyarlılığını gerçek uygulamalar için yeterli düzeye çıkartılabileceğini göstermektedir.

Özetleyecek olursak, çoklu puls spin locking spin yankı (SLSE) serisi ile AN dedeksiyonu üzerine ayrıntılı çalışma yapılmıştır. AN dedeksiyonu yapmak için daha önceki Bölüm 3.3.3'te verilen iki farklı Q-damper devresi geliştirilmiş ve istenmeyen salınımları kısaltılması başarıyla sağlanmıştır. Ayrıca SLSE serisi ile AN dedeksiyonu gerçekleştirmek için gerekli olan en iyi koşullar da saptanmıştır.

4.1.2. RDX Üzerine NQR Ölçümleri

Gerçek adı **cyclotrimethylene-trinitramine** olup saf RDX'in fiziksel parametrelerini vermekte fayda var. RDX 1.816 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. 170 °C ayrışmaya başlayıp erime sıcaklığı ise 205.5 °C'dir. Yapı formülü hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine veya (CH₂-N-NO₂)₃ olup hexamin ile nitrik asidin reaksiyonundan elde edilir.



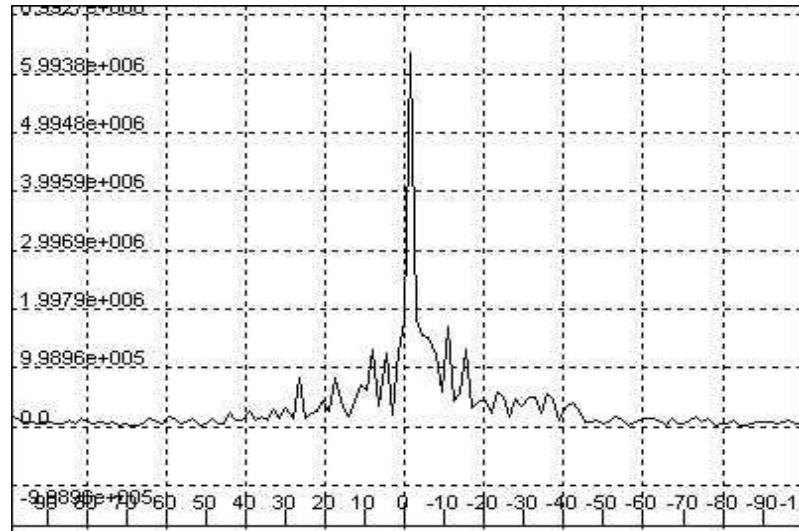
Şekil 4.3. RDX'in kimyasal yapısı [131].

Daha önce bahsettiğimiz gibi, RDX'in tespiti için genellikle PAPS/NPAPS serisi uygulanmaktadır, çünkü bu seriler RDX tesbitinde oldukça iyi sonuçlar vermektedir. TNT gibi çok uzun bir T_1 ve çok kısa T_2 durulma zamanlarına sahip malzemeler için ise farklı olarak SLSE serisi tercih edilmelidir.

RDX örneği olarak (hegzahidro-1,3,5-trinitro-s-triazin C₃H₆N₆O₆) yaklaşık 20-30 g ağırlığında bir numune kullanılmıştır. Oda sıcaklığında RDX numunesinin

NQR parametreleri şöyledir: asimetri parametresi $\eta = 60.24 \%$, rezonans frekansları $\omega_+ = 5048 \text{ kHz}$ ($0 \rightarrow +1$ NQR enerji seviyeleri arasındaki geçiş) ve $\omega_- = 3359 \text{ kHz}$ ($0 \rightarrow -1$) 'dir. ω_+ frekansındaki durulma parametreleri: boyuna durulma zamanı $T_1 = 10 \text{ ms}$, enine durulma zamanları $T_2 = 8 \text{ s}$, ve $T_2^* = 0.5 \text{ ms}$ 'dir (T_2^* çizgi genişliğini tanımlayan durulma zamanı olduğunu hatırlatalım: $T_2^* = 1/\pi\Delta\nu_{1/2}$, burada $\Delta\nu_{1/2}$ yarı yükseklikteki genişliktir). ω_- frekansındaki durulma parametreleri ise: boyuna durulma zamanı $T_1 = 10 \text{ ms}$, enine durulma zamanları $T_2 = 4 \text{ s}$ ve $T_2^* = 0.4 \text{ ms}$ 'dir.

Yaptığımız RDX deneylerinin sonuçları aşağıda Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilde 1 s süre boyunca 400 toplam alındıktan sonra RDX'in frekans-domainindeki sinyalinin bir örneği gösterilmiştir.



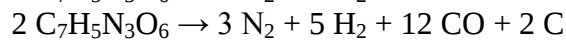
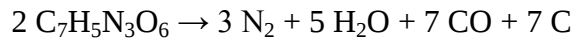
Şekil 4.4. 3.410 MHz rezonans frekansında RDX'in Fourier-dönüşümlü NQR sinyali. 1 sn'lik sinyal ortalama süresinde kaydedilen spin yankı sayısı 400'dür

Şekil 4.4'te gösterilen RDX sinyali bize bu maddenin tespitinin başka patlayıcılara kıyasla daha kolay yapılabilirliğini göstermektedir. Bunun asıl nedeni RDX malzemesinin yüksek NQR frekanslara ve özellikle NQR sinyalinin uygun durulma zamanlarına (kısa T_1 ve FID/spin yankı sinyalleri gözlemlemek için yeterli kadar uzun T_2) sahip olmasıdır.

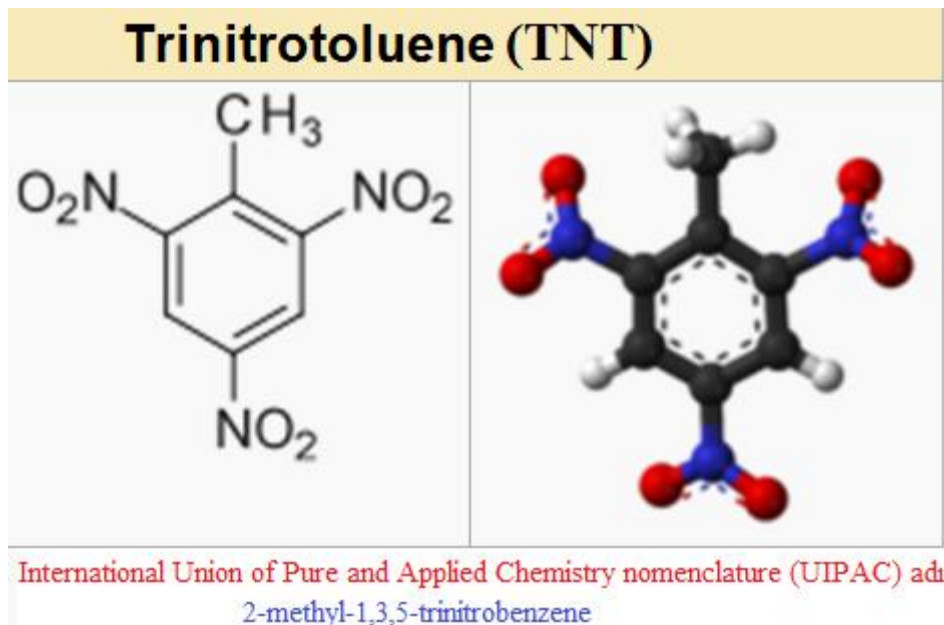
RDX malzemesi kullanılarak az da olsa uzak sayılabilecek mesafeden patlayıcı tespit deneyleri yapılmıştır ve bunların sonuçları **Mesafeli patlayıcı dedeksiyonu deneyleri** kısmında verilecektir.

4.1.3. TNT Üzerine NQR Ölçümleri

Trinitrotoluene (TNT) patlayıcı olarak kullanılan bir kimyevi madde olup formülü $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ ($=C_7H_5N_3O_6$)'dır (Şekil 4.5). TNT; sülfürik asidin katalitik etkisinde, toluen (C_7H_8) ile nitrik asidin reaksiyonundan elde edilir. TNT'nin patlama tepkimeleri şöyledir;



Benzen halkasındaki 6 köşeden birisine CH_3 bağlanarak oluşmuş toluen yapısına 3 adet NO_2 yapısının eklenmesiyle oluşan TNT yüksek patlama etkisi gösteren organik bir kimyasal bileşik olup molar kütlesi 227.131 g/mol, erime noktası $80.35^\circ C$ iken kaynama noktası $295^\circ C$ 'dir. **Trinitrotoluene** soluk yeşil renkli katı olup kimyada ayırıcı olarak bilinir, ayrıca patlama hızı 2900 m/s olup tüm bu özelliklerinden dolayı çok yaygın olarak kullanılan bir patlayıcı maddedir. TNT'nin patlama gücü bombaların ve diğer patlayıcıların patlama gücünün standart ölçüm birimi olarak kabul edilir.



Şekil 4.5. TNT'nin kimyasal yapısı [132].

TNT endüstriyel uygulamalar ve askeri patlayıcılarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni TNT maddesinin çok etkili patlayıcı olması ile birlikte sürtünmeye ve darbeye hiç duyarlı olmasıdır. Bu maddenin kendiliğinden patlama sıcaklığının ve diğer başka patlayıcılar ile mukayese edildiğinde çok düşük erime sıcaklığına (80°C) sahip olması askeri açıdan çok kullanışlı olmalarını sağlar. Çünkü bu özellik döküm yaparak her türlü şekli verme ve diğer patlayıcılar ile karışım yapma fırsatı vermektedir. Ayrıca diğer patlayıcılarla kıyaslandığı zaman oldukça kararlı bir maddedir. TNT'nin başka avantajlı özelliği ise su çekmemesi ve suda çözülmemesidir. Bu özellik onun ıslak ortamlarda bile etkin olarak kullanılmasına izin vermektedir.

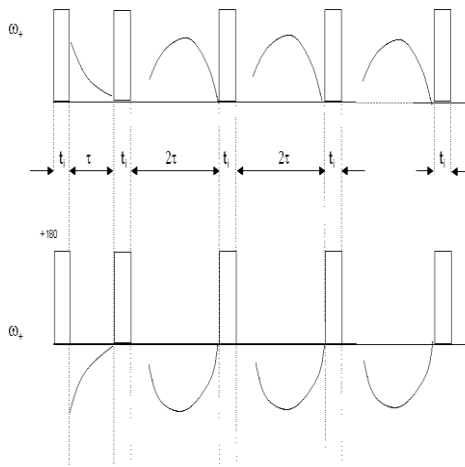
Kuramsal olarak trinitrotoluene maddesinin NQR yöntemi ile tespit edilmesi için hiç bir engel olmamakla birlikte ***pratikte TNT'nin NQR tespitini yapmak çok zordur***. Bilindiği gibi, bir maddenin kuadrupol frekansları kristal yapıya özgü olduğundan yanlış alarmların oranı çok düşüktür. Bununla birlikte TNT'nin NQR dedeksiyonunu zorlaştıran (yani düşük sinyal-gürültü oranına neden olan) önemli üç özelliği vardır:

- 1- ^{14}N NQR frekansların çok düşük olması (Tablo 4.2), bilindiği gibi sinyal gürültü oranı (SNR) frekans ile $\nu^{3/2}$ gibi değişmektedir.
- 2- TNT maddesinin iki farklı (ortorombik ve monoklinik) ve düşük simetrik yapılarında kristalize -olması, böylece sadece monoklinik yapı için 6 non-ekivalent kuadrupol rezonans merkezi ve 12 ν_- ile ν_+ rezonans frekansı vardır (Tablo 4.2 bakınız). TNT'nin genel olarak ortorombik ile monoklinik yapıların bir karışımı olduğunu hesaba kattığımızda ν_- ile ν_+ rezonans frekansların sayısı 24'te çıkmaktadır. Bu yüzden seçilen herhangi bir NQR çizgisinin şiddeti çok düşüktür.
- 3- TNT maddesinin T_1 durulma zamanı aşırı uzundur (Tablo 4.2), dolayısıyla daha net NQR sinyali elde etmek için bir kaç defa tekrar yaparak toplamak istediğimizde puls serileri arası en az T_1 zamanı kadar beklememiz gerekecektir. Dolayısıyla RDX gibi kısa T_1 zamanına sahip olan maddelerde başarılı olan teknikler TNT tespiti için kullanışlı değildir.

Dolayısıyla, TNT maddesini dedekte etmek için sinyal/gürültü oranını iyice arttırmak gerekmektedir. Bunun için ilk aşamada TNT maddesi üzerinde yapılan NQR ölçümlerinde çoklu puls yöntemlerini kullanmayı denedik. Bilindiği gibi, uzun T_1 zamanına sahip maddelerde çoklu puls serileri daha iyi sonuç vermektedir. Çünkü bir 90° puls sonrası oluşan tek sinyal yerine bir kaç darbeden oluşan seri içinde her bir uyarıcı pulstan sonra sinyal kaydedilmektedir. Böylece çekirdek mıknatıslanması doyuma ulaşmadan (bu sürecin hızı T_1 zamanı ile belirlenmektedir) daha çok rezonans sinyal verisi alma fırsatı vardır. TNT üzerinde NQR ölçümleri Şekil 3.24'te gösterilen puls zinciri ile yapılmıştır. Bu çoklu puls serisi *spin-locked spin-yankı (SLSE)* veya *strong-off resonant comb (SORC)* zincirleri olarak adlandırılır.

Tablo 4.2. Monoklinik TNT için ν_+ NQR frekansları (kHz olarak), asimetri paramterleri ve T_1 durulma zamanları.

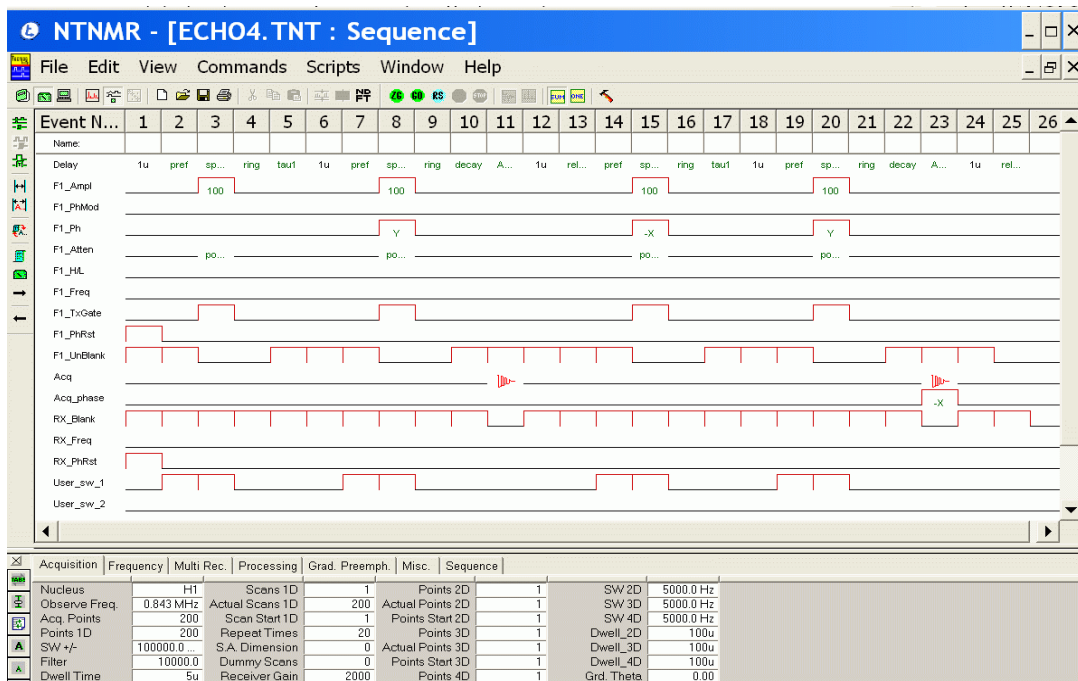
Rezonans Frekansları, kHz	Asimetri parametreleri, η , %	T_1 , s
870	0.295	4.0
714	0.295	4.3
714	0.250	4.3
844	0.250	4.7
848	0.204	9.6
740	0.204	5.5
837	0.178	2.1
743	0.178	3.0
768	0.168	9.8
859	0.168	3.0
842	0.171	3.5
751	0.171	2.2



Şekil 4.6. TNT maddesi üzerinde NQR ölçümleri için kullanılan puls zinciri

Şekil 4.6’da ilk adımda üstteki 90° ’lik darbelerden oluşan bir seri uygulanıp, sonra aşağıda gösterildiği gibi ilk puls 180° fark ile verilip aynı seri tekrar uygulanmaktadır. Bu seri neticesinde sinyaller doğru işaret ile toplanıp böylece gürültü etkileri azaltılmış olmaktadır. Bu “phase-circling” olarak adlandırılan teknik daha iyi sinyal/gürültü oranı elde etmek için kullanılmaktadır.

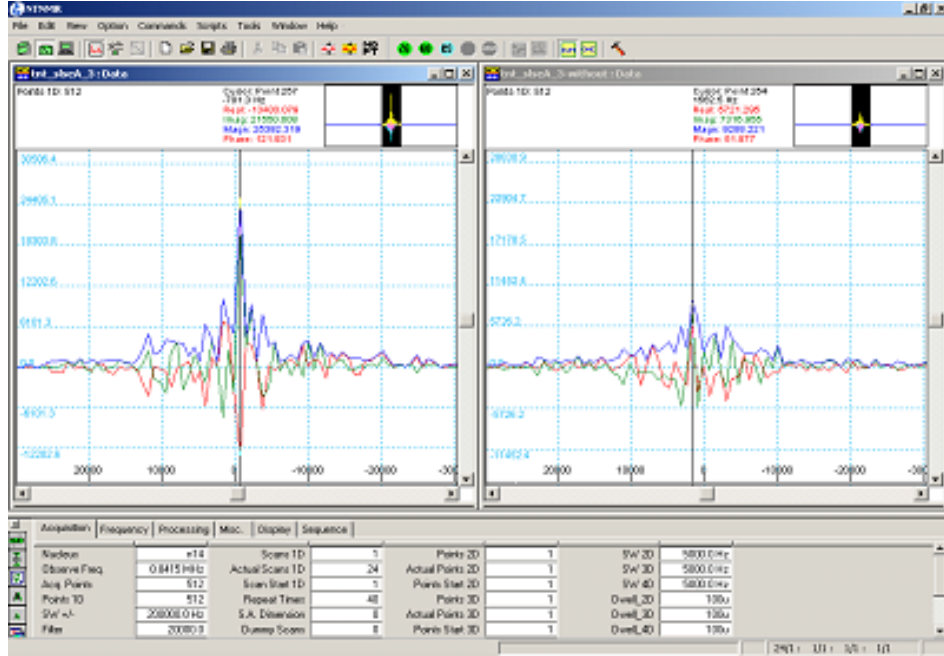
Şekil 4.6’da şeması verilen SLSE puls serisinin Apollo konsolunda ölçüm yapmak için NT-NMR yazılımında programlanması yapılmıştır (Şekil 4.7).



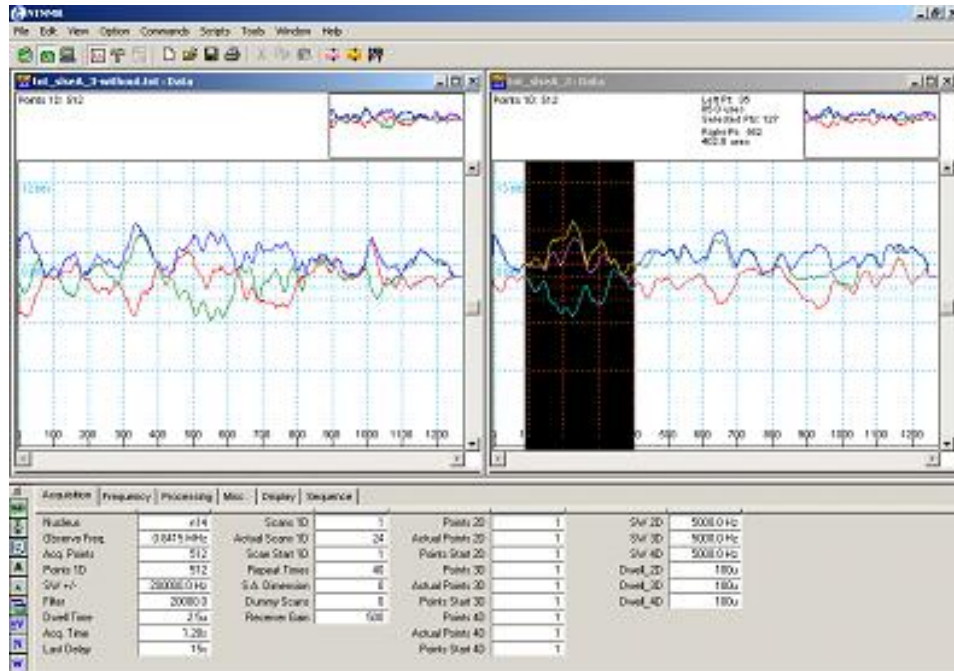
Şekil 4.7. Tecmag NT-NMR programında TNT maddesi üzerinde NQR ölçümleri yapmak için puls zincirinin programlanması. 2. puls uyarı (F1_Ampl satırında bakınız) ile sonraki sinyal kaydetme (Acq) komutaları ve aynı şekilde 4. puls uyarı ile sonraki sinyal kaydetme çok kez tekrarlanarak iki döngü oluşturmaktadırlar

TNT sinyali çok zayıf olduğundan ve deneyleri yapmak için elimizde mevcut olan TNT maddesinin miktarının çok az olmasından dolayı kaydedilen sinyal/gürültü oranının çok düşük olduğunu gözlemledik. Diğer yandan, TNT rezonans çizgilerinin geniş olması bant genişliğinin dar tutulmasını engellemektedir. Bu durum, sinyal/gürültü oranını güçlü bir şekilde etkiler ayrıca filtreleme fırsatı olmadığından bu durumda çevreden gelen gürültü etkisi çok daha fazla olacaktır. Bu yüzden TNT sinyalini dedekte etmek için çok dikkatli ve titiz deney yapılması gerekmektedir. Öncelikle sistemde TNT örneği olmaksızın ölçümler alınıp daha sonra sisteme TNT

örneği konularak ölçümler yapılmıştır. Yaptığımız NQR deneylerinin sonucunda TNT sinyali başarıyla dedekte edildi (Şekil 4.8 ve 4.9). Özellikle SLSE zinciri oda sıcaklığında sinyalin dedekte edilmesini sağlamıştır.



Şekil 4.8. Oda sıcaklığında 841 kHz frekansında sağ tarafta örneksiz yapılan ölçüm sol tarafta ise TNT örneğinin NQR sinyalinin frekans domainindeki görünümü



Şekil 4.9. Oda sıcaklığında 841 kHz frekansında sol tarafta örneksiz yapılan ölçüm sağ tarafta ise TNT örneği ile yapılan ölçümlerin zaman domainindeki NQR sinyali

NQR rezonans frekansları sıcaklığa çok hassas olduğundan çalışmalar yapılırken birçok denemeler yapılmıştır. Yaptığımız çalışmalar neticesinde TNT konusunda şu sonuca varmıştır. NQR ile patlayıcı dedeksiyonunun uygulamaları açısından asıl çözülmesi gereken problem TNT'nin yeterli hassasiyet ile dedekte edilmesidir. TNT dedeksiyonunda hassasiyet problemini çözmek kesinlikle, çift rezonans yöntemi gibi, yeni tekniklerin uygulanmasını gerektirmektedir.

Sonuç olarak, bu bölümde sunduğumuz çalışmalarda değişik patlayıcıların (AN, RDX ve TNT) NQR dedeksiyonu yapılmıştır. Bu patlayıcıların dedeksiyonu üzerine detaylı araştırmalar yapılmış olup en iyi SNR'i veren puls serileri araştırılmıştır. Yaptığımız araştırmalarda durulma parametrelerinin patlayıcıların tespitinde kritik bir öneme sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca RDX'in tespitinin AN malzemesi ve özellikle TNT'nin tespitine kıyasla çok daha kolay olduğu anlaşılmıştır.

4.1.4. Çoklu Frekans Araştırmaları

Sıfırdan farklı asimetri parametresine ($\eta \neq 0$) sahip CEF gradyenti için, çekirdek spini $I=1$ olan ^{14}N çekirdeği üç enerji seviyesine sahip olduğunu ve bunun neticesinde de ω_1 , ω_2 , ω_3 üç tane NQR geçiş frekansı bulunduğu daha önceki bölümlerde belirtildi. Böylece aynı anda iki hatta üç NQR frekansının uyarılmasıyla, iki/üç frekanslı NQR metodları uygulanabilir hale gelir. İki/üç frekanslı uyarılmanın pratiksel açıdan avantajı düşük frekanslı NQR spektrumunun SNR'sinin daha iyi olmasıyla birlikte NQR ile malzeme tespitinin güvenilirliğindeki olası artıştır [37, 88]. Ayrıca, çoklu frekans NQR metodlarının quantum hesaplamalarının uygulamaya geçirilmesiyle ilgili bazı beklentiler bulunmaktadır [90]. Çoklu frekans pulsarı kullanılarak dedeksiyon yapıldığı zaman NQR spektrometresindeki piezoelektrik ve akustik modların oluşturduğu sinyallerden kurtulmuş olunur.

4.1.4.1. İki Frekans Uyarımı

İki frekanslı ışınının NQR sistemi içindeki farklı geçişlere uygulanması, bilindik tek frekans NQR'dan farklı sinyallere neden olur. Bu sinyalleri Ref. [19] da

açıklanan “İkincil Yankı” terimi ile adlandırmak mümkündür. Ancak, çoklu frekans uyarılmasından bir de FID sinyalinin meydana gelebileceğini dikkate aldığımızda, çoklu frekans uyarılmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmış bütün sinyaller için daha genel bir terim olarak “ikincil NQR sinyali” terimi daha uygun olacaktır.

İkincil ^{14}N NQR sinyallerinin NaNO_2 üzerindeki ilk deneysel çalışmaları farklı maddelerden meydana gelen NQR geçişlerini bir birinden kolay ayırtedilebildiğini göstermek amacıyla yapılmıştır [Hata! Yer işareti tanımlanmamış.19, 55]. Daha sonra araştırmacıların ilgisi iki frekanslı çoklu puls dizisinin kullanılabilirliği ile birlikte [92], iki frekanslı ışıının altındaki üçüncü NQR frekansında ikincil yankının gözlemlenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Aslında ^{14}N NQR’da ikincil yankıların öngördüğü birçok çalışma olmasına rağmen bazı nedenlerden dolayı deneysel olarak bunu gözlemlenmesi zaman almıştır. Bunun bir kaç nedeni vardır. Örneğin model hesaplamalarında kullanılan durulma parametreleri ile gerçek maddeninkinin birbirinden farklı olması, ayrıca, genellikle tek parçacık yaklaşımındaki yoğunluk matrisi formülasyonuna dayanan ve durulma işlemlerini hesaba katmayan hesaplamalar bazı durumlarda yetersizdir. Her ne kadar hegzahidro-1,3,5-trinitro-s-triazin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ (RDX) için geçerli olmasa da, durulma zamanları genellikle deney süresinden daha uzun olarak kabul edelebilir. Teorik hesaplamalar RDX malzemesinde en basit farklı geçişler arasındaki evreuyumluluğun (coherence) transferinden dolayı meydana gelen ikincil sinyalleri modellemek için bile pek uygun olmadığını göstermişlerdir [92-93]. Ama büyük ihtimalle asıl zorluk çoklu frekans NQR deneylerinde ortaya çıkan deneysel problemlerden kaynaklanmıştır. Dedektör ünitesi içerisinde çalışma frekansı 0.4 ile 6 MHz arasında olan iki veya üç rezonans devresi bulunmak zorundadır. Bunun yanında özellikle 1 MHz’in altındaki frekanslarda önemli hale gelen devreler arasındaki çapraz etkileşmelerin de tekniksel olarak çözülmesi gerekmektedir.

Patlayıcı tespit uygulamaları açısından ise iki/üç frekanslı NQR yönteminde kullanılan probtaki istenmeyen salınımların etkisinin ortadan kaldırılmasına yönelik çalışmalar araştırmacıların ilgisini çekmiştir [92-94]. Çünkü RF ışıının iki NQR geçişine uygulanırken dedeksiyon üçüncü ışıımasız geçişte yapılmaktadır. Ancak böyle üç frekanslı prob birbirine dik üç tane bobin kullanıldığından çok karmaşık gelmektedir. Ayrıca, prob dışında, ω_1 ve ω_2 frekanslarında iki kanallı verici ve ω_3

frekansında çalışan bir alıcı gerekir [94]. Yukarıda anlattığımız problemlerden dolayı patlayıcıların uzaktan tespiti için bu gibi tekniklerin uygulanması çok ilgi çekici bir iş olmasına rağmen, pratik uygulamalar için pek olası gibi gözükmemektedir. Özellikle numune sıcaklığı ile NQR frekansındaki kayma da hesaba katıldığı zaman böyle üç serbestlik derecesi bulunan bir sistemin kontrol edilmesi oldukça karmaşık bir işe dönüşmektedir. Bundan dolayı çok frekanslı tekniğin avantajlarını koruyarak bu tekniğin uygulanabilecek hale dönüştürülmesi için tekniğin mümkün olduğu kadar basitleştirilmesi gerekir.

Yapılan çalışmalarda fazlasıyla karmaşık üç frekanslı teknik yerine esasen aynı mantık ile çalışan iki frekanslı dedeksiyon yöntemini geliştirdik. Bu yöntemde iki frekanslı RF ışıınım kullanarak uyarılan geçişlerin birinde ikincil NQR sinyalini dedekte etmeye çalıştık. İlk olarak (ω_-) geçişi uyarıldıktan sonra NQR sisteminin başka geçişinde (ω_+) ışıınım yaparak uzun bir süre geçtikten sonra ω_- frekansında ortaya çıkan ikincil sinyal gözlemlenmiştir. Bu seri farklı bileşikler üzerinde test edilmiştir: Bunlar sodyum nitrit (NaNO_2) ve patlayıcı bileşik hegzahidro-1,3,5-trinitro-s-triazin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ (RDX) dir.

Bu ölçümlerde iki frekanslı dedektör ünitesi kullanılmıştır. Bu ünite özel yapım çift kanallı ön yükselteç, iki tane dikey (x ve y eksenli RF alanı için) “saddle” bobin ve bunlara bağlı ω_+ ve ω_- frekanslarına ayarlanmış seri rezonans devreleri içermektedir. RDX için kullanılan dedektörün yüklenmiş Q faktörü yaklaşık 100 iken, NaNO_2 ’nin NQR ölçümlerinde kullanılan dedektör ünitesinin rezonans devrelerinin yüklenmiş Q faktörleri ω_- frekansı için 74 ve ω_+ frekansı için 60’tır.

Sodyum nitrit numunesi (NaNO_2) ise 20g ağırlığında toz halde olup Teflon ampul içine yerleştirilmiştir. Bu maddenin oda sıcaklığında NQR parametreleri şöyledir: $\omega_+=4640$ kHz rezonans frekansında spin-örgü durulma zamanı $T_1= 90$ ms ve enine durulma zamanları $T_2= 5.3$ ms ile $T_2^*= 2.0$ ms; $\omega_-=3601$ kHz rezonans frekansında boyuna durulma zamanı $T_1=280$ ms ve enine durulma zamanları $T_2= 3.3$ ms ile $T_2^*=2.6$ ms ‘dir.

4.2.4.2. İki Frekans Uyarımı için Kuramsal Hesaplar

Bu çalışmada Şekil 4.10'da gösterilen seri çalışılmıştır. Puls süresinin kuadropol sisteminin durulma zamanından çok daha kısa olması dikkate alınmıştır. Bu durumda durulma süreçleri ihmal edilerek yoğunluk matrisi çözümleri kullanılabilir. Ayrıca, serideki uygulanan puls süreleri pulslar arasındaki zaman ile kıyaslandığında ihmal edilebilecek kadar küçük olarak kabul edilmiştir. Sinyallerin zaman değişimi rezonans yaklaşımındaki yoğunluk matrisi yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır [91-94].

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}, \rho] = \hat{H}\rho - \rho\hat{H} \quad (4.1)$$

burada ρ yoğunluk matrisi, $i = \sqrt{-1}$, ve $\hat{H}$ NQR sisteminin Hamiltonyeni:

$$H = H_{1x} + H_{1y} + H_Q$$

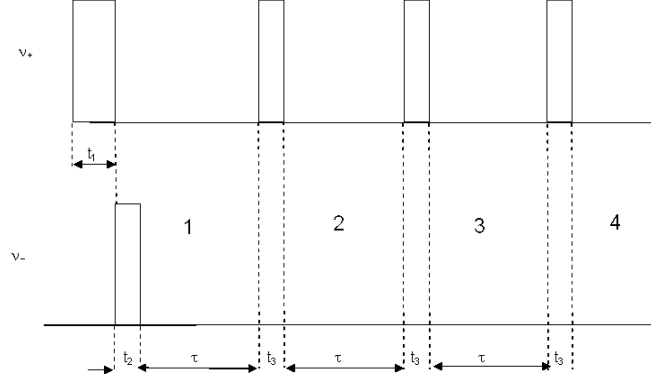
$$\begin{aligned} \hat{H}_{1x} &= \hbar \bar{I}_{1x} \bar{H}_x \cos \omega_+ t \\ \hat{H}_{1y} &= \hbar \bar{I}_{1y} \bar{H}_y \cos \omega_- t \end{aligned} \quad (4.2)$$

burada γ jiromanyetik oran. H_x ve H_y ise x ve y iki frekanslı bobinlerinin ürettiği radyofrekans manyetik alanının dik bileşenleridir. Aşağıdaki I_{1x} ve I_{1y} işlemcileri kullanılarak toz parçacıklarının rasgele yönelimleri hesaba katılmıştır.

$$\begin{aligned} \bar{I}_{1x} &= \bar{I}_x \cos \alpha_x + \bar{I}_y \cos \beta_x + \bar{I}_z \cos \delta_x \\ \bar{I}_{1y} &= \bar{I}_x \cos \alpha_y + \bar{I}_y \cos \beta_y + \bar{I}_z \cos \delta_y \end{aligned} \quad (4.3)$$

Burada α_x , β_x , δ_x ve α_y , β_y , δ_y sırasıyla x ve y bobinlerinin eksenleriyle ilişkili parçacığın CEF gradiyentinin açılarıdır.

Daha önce de açıklandığı gibi, birlikte çalışan iki dikey bobinden biri x eksen doğrultusunda ω_+ (I_x spin işlemcisi) frekansında etkinken, diğeri ω_- (I_y spin işlemcisi) frekansında çalışmaktadır.



Şekil 4.10. ν_- geçişinde tespit edilen ikincil NQR sinyali için deneylerimizde uygulanan iki frekanslı seri. Seri ν_+ ve ν_- frekanslarında ilk pulslar başlayarak ν_+ daki pulslarla devam etmektedir. İlk pulsun başlangıcı zaman skalasının sıfır noktasına denk gelmektedir

Ardışık gözlem pencereleri için (Şekil 4.10) ν_- üzerindeki ikincil sinyal çözümleri aşağıdaki gibidir.

1. ν_+ frekanslı (süresi t_1) ve ν_- frekanslı (süresi t_2) pulslar ile ışınlamadan sonraki *ilk* gözlem penceresindeki ν_- frekansında algılanan sinyal (dinamik miknatıslanma):

$$\langle I_y \rangle_1 \propto \frac{\hbar \omega_-}{kT} \sin(2\gamma H_y t_2 \cos \beta_y) \times \left[1 - \frac{\omega_+}{\omega_-} \sin^2(\gamma H_x t_1 \cos \alpha_x) \right] \sin \omega_- (t - t_1 - t_2) \quad (4.4)$$

burada k Boltzmann sabiti, T sıcaklıktır. Denklem 4.4 klasik bir FID sinyali ile (yani sadece ν_- frekansında tek bir puls uygulanırsa) karşılaştırdığımızda ilk penceredeki sinyal büyüklüğünü azaltan ek faktörleri buluyoruz:

$$\langle I_y \rangle \propto \left[1 - m \sin^2(\gamma H_x t_1 \cos \alpha_x) \right] \langle I_{y0} \rangle \text{ olup burada } m = \frac{\omega_+}{\omega_-} \quad (4.5)$$

2. ν_+ frekanslı ve süresi t_3 olan puls ile ışınlımdan sonraki *ikinci* gözlem penceresi, ν_- frekansında beklenen çekirdek miknatıslanması:

$$\langle I_y \rangle_2 \propto -\frac{\hbar\omega_+}{kT} \sin(2\gamma H_x t_1 \cos \alpha_x) \sin(\gamma H_y t_2 \cos \beta_y) \sin(\gamma H_x t_3 \cos \alpha_x) \sin \omega_-(t - m\tau - t_1 - t_2 - t_3) \quad (4.6)$$

3. *Üçüncü* gözlem penceresi, aynı parametrelerle (ν_+ ve t_3) tekrarlanan puls sonrası, ν_- frekansında dinamik miknatıslanma:

$$\langle I_y \rangle_3 \propto -\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_+}{kT} \sin(2\gamma H_x t_1 \cos \alpha_x) \sin(\gamma H_y t_2 \cos \beta_y) \sin(2\gamma H_x t_3 \cos \alpha_x) \sin \omega_-(t - 2m\tau - t_1 - t_2 - 2t_3) \quad (4.7)$$

4. *Dördüncü* gözlem penceresinde dinamik miknatıslanma sinyali aşağıdaki gibidir:

$$\langle I_y \rangle_4 \propto -\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_+}{kT} \sin(2\gamma H_x t_1 \cos \alpha_x) \sin(\gamma H_y t_2 \cos \beta_y) \sin(2\gamma H_x t_3 \cos \alpha_x) \cos(\gamma H_x t_3 \cos \alpha_x) \sin \omega_-(t - 3m\tau - t_1 - t_2 - 3t_3) \quad (4.8)$$

5. *Beşinci* gözlem penceresinde yine ν_+ frekanslı ve süresi t_3 olan pulstan sonra, ν_- frekansında dinamik miknatıslanma:

$$\langle I_y \rangle_5 \propto -\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_+}{kT} \sin(2\gamma H_x t_1 \cos \alpha_x) \sin(\gamma H_y t_2 \cos \beta_y) \sin(2\gamma H_x t_3 \cos \alpha_x) \cos^2(\gamma H_x t_3 \cos \alpha_x) \sin \omega_-(t - 4m\tau - t_1 - t_2 - 4t_3) \quad (4.9)$$

Böylece ν_+ frekanslı ve τ zamanı aralığı ile ışınlama pulslarından sonra $n(\omega_+ / \omega_-)\tau$ anlarında ikincil yankı sinyalinin ortaya çıkması beklenmektedir. Burada n yukarıda kullandığımız pencere numarasının bir eksiğine eşittir. Tabii ki durulma süreçlerinin etkisi n 'ye bağlı olarak ikincil sinyallerin genliğini bir miktar azaltacaktır. Bu etki yalnızca yüksek n değerlerinde önemli hale gelmekte olup yapılan hesaplamalarda hesaba katılmamıştır.

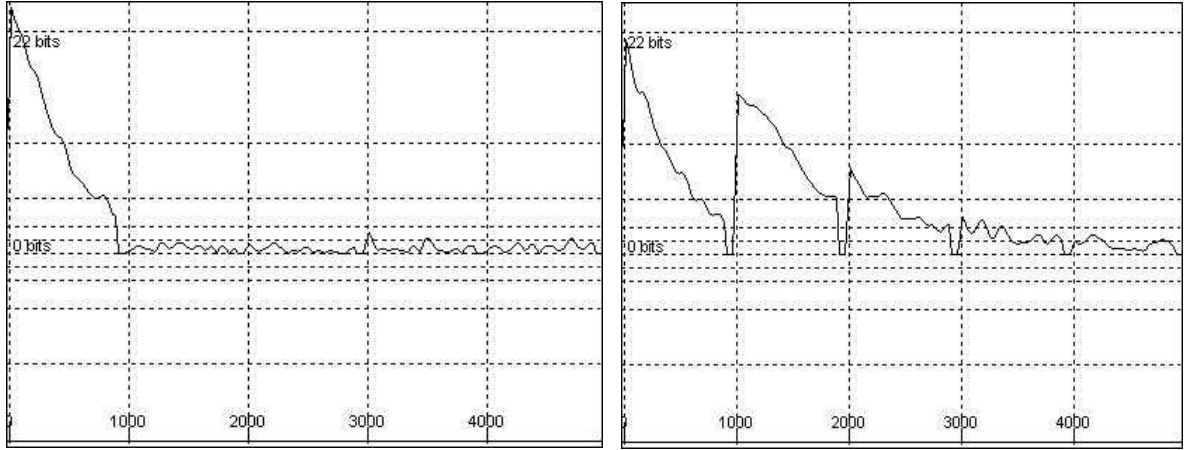
Çekirdek miknatıslanma presasyonu ile indüklenen sinyaller aşağıdaki gibi verilebilir:

$$S_y \propto \cos \beta_y \frac{d\langle I_y \rangle_n}{dt} \quad (4.10)$$

Denklem 4.10 ikincil sinyallerin büyüklüğünün ω_+/ω_- ile orantılı olacağını göstermektedir. Burada ν_- faktörü aslında bobindeki akımın NQR sinyalinin dinamik miknatıslanmasıyla oluşan değişken manyetik akıdan kaynaklandığı için ortaya çıkmaktadır. NQR frekansları RDX için $m \approx 1.5$ ve NaNO_2 için $m \approx 1.29$ olarak elde edilebilir ($m = \omega_+/\omega_-$). Denklem 4.6-4.9 ikincil yankı sinyalinin hemen birinci pulstan değil bir sonraki pencerede ortaya çıktığını gösterir. Örneğin Denklem 4.6 RDX için ikincil sinyalin gözlem penceresinin merkezinde, Denklem 4.7 ise gözlem penceresi bitişinde çıkacağını göstermektedir. Dördüncü pencerede bir önceki pencerede ortaya çıkan sinyalin kuyruğu hala gözlemlenebilirken son uyarı ile oluşan yankı bir sonraki beşinci pencereye sarkar [133-140].

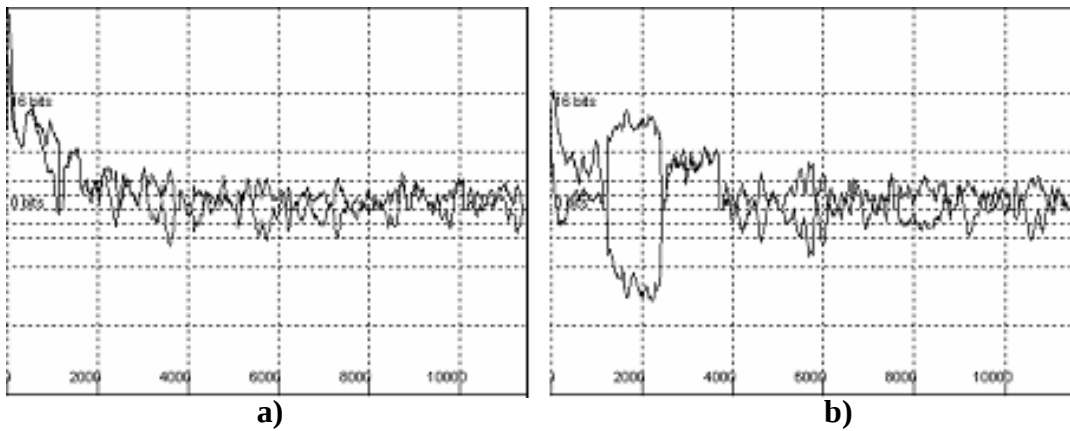
4.1.4.3. Çoklu Frekans Üzerine Deneysel Sonuçlar

RDX için deneysel sonuçlar Şekil 4.11’de verilmiştir. İlk puls süresi $t_1 = 300 \mu\text{s}$, diğer bütün pulsların uzunluğu $t_2 = t_3 = 250 \mu\text{s}$, pulslar arasında geçen süre $1100 \mu\text{s}$ ve gözlem penceresi süresi $1000 \mu\text{s}$ ’dir. 5 tane gözlem penceresi bulunmaktadır; ortalama tekrarının sayısı 1000’dir. Resimdeki zaman eksenini μs ’dir. Şekil 4.11’de açıkça görülüyor ki ilk gözlem penceresinde ortaya çıkan FID sinyali sonraki pencerelerde gözlemlenmemiştir. İki frekanslı uyarılma kullandığımızda ise ikincil NQR sinyalleri sonraki gözlem pencerelerinde çıkmaya devam etmişler ve sadece beşinci pulstan sonraki pencerede NQR sinyali kaybolmuştur. Bu sinyallerin gözlemlenen damping süresi T_2 enine durulma zamanına çok yakındır. Yalnız gözlemlenen sinyal verilen kuramsal hesaplamalarından farklı olarak FID şeklinde çıkmıştır. Bunun nedeni RDX’in durulma parametresi T_1 ve m değerlerine bağlanabilir. Çünkü RDX için toplam dedeksiyon pencerelerinin süresi spin-örgü zamanının T_1 ’e oranı yaklaşık %30-40 olup bu durumda T_1 ’in etkisinin ihmal edilebilmesi pek doğru değildir. Bununla birlikte RDX için T_2 ’nin değeri T_1 ’e çok yakındır ve bu da RDX’te yankı sinyali oluşturmak için başka bir zorluk oluşturmaktadır.



Şekil 4.11. $\nu_-=3359$ kHz geçişinde RDX için kaydedilmiş NQR sinyali. (a) $\nu_-=3359$ kHz’te tek frekans FID sinyali; (b) İki frekanslı ışınım ile uyarılan ikincil NQR sinyali

Bu sonuçları NaNO_2 ’nin NQR ölçümleriyle kıyaslamak oldukça ilginçtir. Şekil 4.12’de verilen bütün pulsların süreleri $t_1 = t_2 = t_3 = 200$ μs , pulslar arasında geçen süre 1680 μs , gözlem penceresi süresi 1280 μs . 9 tane gözlem penceresi bulunmaktadır; tarama tekrarının sayısı 100 dir. Resimde sinyalin genliği ve ayrıca da sanal kısmı verilmiştir, zaman eksenı μs ’dır. Yukarıda da yazıldığı gibi bu numune $m = 1.29$ gibi bir orana sahiptir. Denklem 4.8’de görüldüğü gibi ν_+ frekansındaki dördüncü puls hareketinden sonraki ikincil sinyal $t \approx 3.9\tau + t_1 + t_2 + 3t_3$ anında ortaya çıkmaktadır. Bunun yanı sıra bu an bir sonraki beşinci pulsun başlangıç zamanıyla kesiştiği andır ($t \approx 4\tau + t_1 + t_2 + 3t_3$). Bu da Şekil 4.12’deki deneysel veriler ile uyumludur. Ayrıca dördüncü gözlem penceresinde hesaplardan beklendiği gibi sinyal gözlemlenmemiştir.



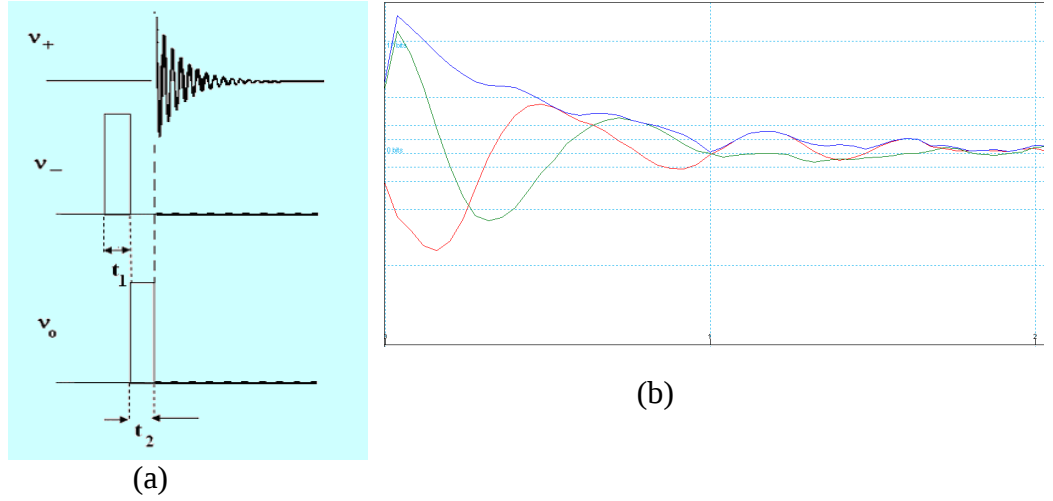
Şekil 4.12. $\nu_-=3600$ kHz geçişinde NaNO_2 için kaydedilmiş NQR sinyali. (a) $\nu_-=3600$ kHz de tek frekans FID sinyali, (b) İkincil yankı sinyali

Daha sonraki pencerelerde gözlemlenen sinyallerin kuramsal analizi için modelimizde ihmal edilen durulma etkilerinin hesaba katılması gerekmektedir. Yukarıda açıklandığı gibi Denklem 4.4-4.10, durulma zamanlarının gözlemlene zamanına göre çok daha uzun olduğunu kabul ederek elde edilmiştir. Ancak ν_+ ve ν_- frekansları için T_2 zamanı sırasıyla 5.3 ms ve 3.3 ms'dir. Bundan dolayı durulma etkileri sonraki gözlem pencereleri için önemli hale gelmektedir. Örneğin ν_+ frekansındaki beşinci pulstan sonra Denklem 4.6'da verilen ikincil sinyalin sadece *altıncı* pencerede ($t \approx 5.2\tau + t_1 + t_2 + 4t_3$ anında) ortaya çıkması gerekirken, *beşinci* pencerede bazı zayıf sinyaller görülmüştür. Buna rağmen, NaNO_2 de dördüncü gözlem penceresinin dahil olduğu kısma kadar yapılan teorik hesaplamalarla deneysel sonuçlar oldukça iyi eşleşmektedir.

Özetle, ^{14}N ($I=1$) çekirdeğinin NQR enerji seviyelerine iki frekanslı ışınlam kullanarak ikincil sinyaller üzerine deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. Üç seviyeli ^{14}N çekirdek spin sisteminin geçişlerinden birine sürekli puls serisi uygulayarak diğer geçişlerin dinamik mıknatıslanma presesyonunu belli süre devam ettirmek mümkündür. Yapılan çalışmada birinci ν_- geçiş frekansında tek uyarıcı puls vererek ve ikinci ν_+ frekansında ışınlama yaparak, ν_- geçişinde bir takım yankı sinyalleri gözlemlenmiştir. Bu yankı sinyalleri yaklaşık enine durulma zamanı T_2 'ye yakın bir zaman aralığında gözlemlenmiştir. NaNO_2 'in NQR ölçümlerinde gözlemlenen ikincil sinyaller teorik hesaplamalarla oldukça iyi bir uyum içerisindedir. Sonuç olarak yapılan bu çalışma kullanılan serilerin benzerlerinin patlayıcılar, uyuşturucular, ve yasadışı maddeler gibi azot içeren çeşitli bileşiklerin NQR tespitinde kullanılabileceğini ortaya koymuştur [88-94, 133-140].

4.1.4.4. Üç Frekanslı Çoklu Puls Deneyleri

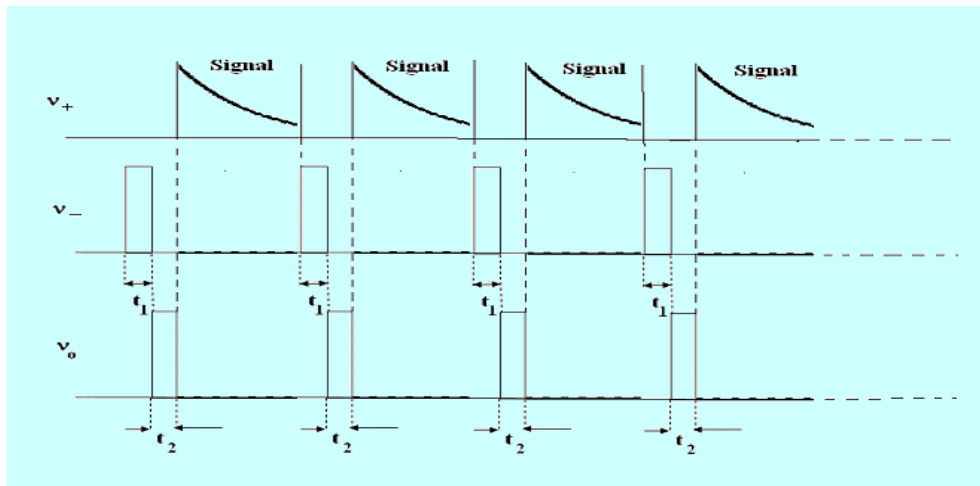
Çoklu frekans NQR ölçümleri ^{14}N çekirdeğinin dedeksiyonunda SNR arttırarak tespit olasılığının geliştirilmesine izin verir. RDX örneği üzerinde bu deneyler yapılmış olup ν_- ve ν_0 frekanslarına puls uygulayarak ν_+ frekansında sinyal tespit edilmiştir (Şekil 4.13).



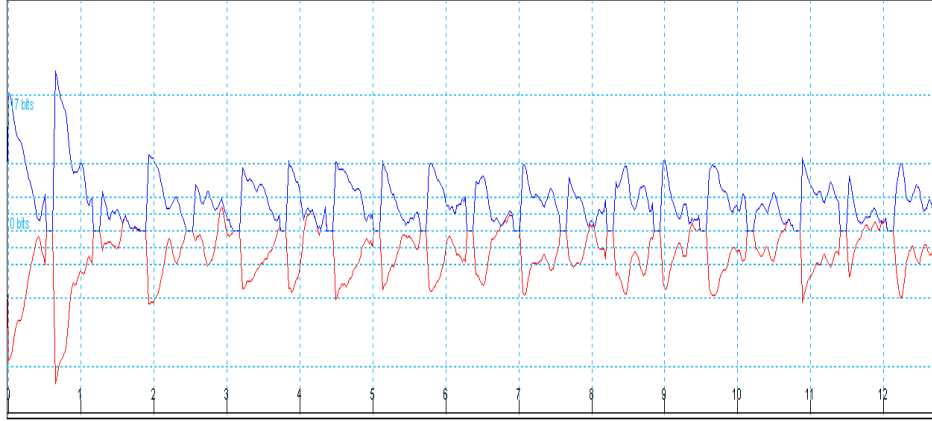
Şekil 4.13. RDX üzerine uygulanan üç frekans NQR puls zinciri ve deney sonucu

Bu başarılı deney sonucunda çoklu puls deneyleri yapılmıştır. Bu bölümde SLMP zinciri kullanılmıştır. Bu zincirin akış formu Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

Çoklu puls serisi deneyi $v_- = 3359\text{kHz}$, $v_0 = 1688\text{ kHz}$ geçişleri üzerine puls uygulanmış ve $v_+ = 5047\text{kHz}$ frekansında sinyal dedekte edilmiştir. Bu deneyde puls arası zaman aralığı $785\text{ }\mu\text{s}$ olup puls sayısı $n=20$ dir. Bu puls serisinin deneysel sonucu Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. $n=20$ puls sayısı ile elde edilen Spin Locking MultiPulse(SLMP) zinciri



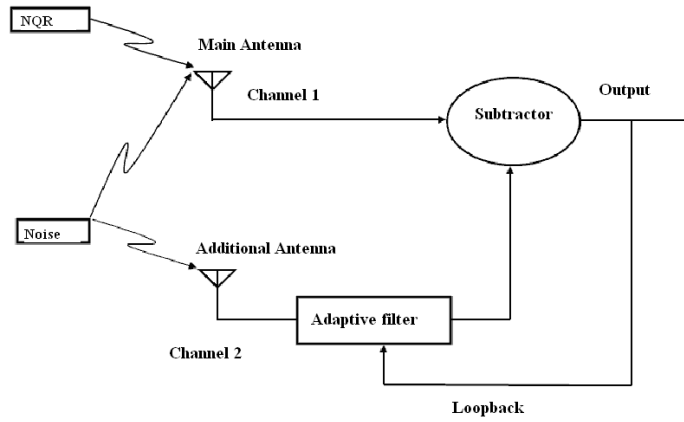
Şekil 4.15. $\nu_+ = 5047 \text{ kHz}$ 'de elde edilen çoklu puls frekans sinyali

Dolayısıyla yapılan araştırmalarda 2 frekanslı ışının çoklu puls serisi şeklinde uygulayarak 3. frekansta sürekli NQR sinyali elde edilmiştir. Böylece çoklu puls 3 frekanslı (2 frekansta ışınım ve 3. frekansta tepki sinyali) NQR yönteminin RDX gibi kısa T_1 sahip malzemeler için kullanılabilirliği gösterilmiştir.

4.1.5. Mesafeli Patlayıcı Dedeksiyon Deneyleri

Mayın dedeksiyonunda kullanılan algılayıcı NQR bobini perdelenmemiş (ekranlanmamış) olması fiziksel bir zorunluluktur. Bundan dolayı, NQR ile mayın tespitindeki dış radyo frekanslarının algılanan sinyale karışması (radiofrequency interference signals, RFIS,) ana problem olarak karşımıza çıkıyor. Çünkü patlayıcıların NQR frekansları radyo/televizyon yayın, navigasyon, amatör ve iletişim radyo istasyonları ve diğer parazit sinyallerinin frekans aralığı ile çakışabilmektedir [95].

Mesafeli dedeksiyon deneylerinde RFIS bastırma işlemler yapılmıştır ve bu deneyler neticesinde **mesafeli RDX patlayıcı dedeksiyonunun yapılabilirliği gösterilmiştir**. Kullanılan RFIS bastırma sisteminin çalışma prensibi Şekil 4.16'da verilmiştir. Aktif teknikte ana problem ikinci kanal sayesinde yapılacak çıkartma işleminin doğru ve hassas olarak yapılmasıdır. İkinci kanal ile algılanan RFIS'nin genliğinin ve fazının kanal 1'dekiler ile aynı olması gerekir. Bu amaçla verilen örnekte adaptif filtre ve geri tepkime ("loopback") elemanları kullanılmıştır.



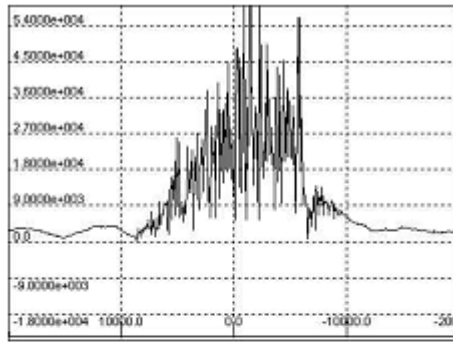
Şekil 4.16. Mesafeli tespiti için iki kanallı RFIS filtreleme sistemi

Bu bastırma sisteminin testlerinde gözlediğimiz RFIS zayıflaması 10-15 dB arasında olmuştur ve bu da çok iyi bir sonuçtur. Bu sistem sayesinde aşağıda verilen RDX malzemesinin uzaktan tespit deneyleri de başarılı olmuştur. Böyle mesafeli dedeksiyon deneyleri Şekil 4.17’de gösterilen özel düzlemsel bobinlerle yapıldı ve Şekil 3.17’de gösterilen prob kutusunun üst kapağı yerine konuldu. Bu düzlemsel bobin üstüne bir kaç cm’lik mesafe ile RDX malzemesi koyuldu ve böylece mesafeli tespit deneyleri yapıldı. Ayrıca ikinci kanal yapmak için üst kapağı açık küçük kutu yapıldı (Şekil 4.17’un sağ-alt köşesi) ve NQR sinyali algılayan kanal 1’e kullanılan rezonans devresinin benzeri yapıldı. Dedeksiyon probundaki gibi 2. kanalın rezonans devresinin frekansını ayarlamak için değişken vakum (*Jennings*) ve sabit seramik (*ATC*) kondansatörleri kullanıldı. Bobin bir plastik boru üzerine sarılı kutu dışına çıkacak bir anten şeklinde yapıldı. Ayrıca RFIS sinyalini çıkartma işlemi öncesi yükseltmek için 2. kanalda 2 tane *Minicircuit* ön yükselteç kullanıldı.

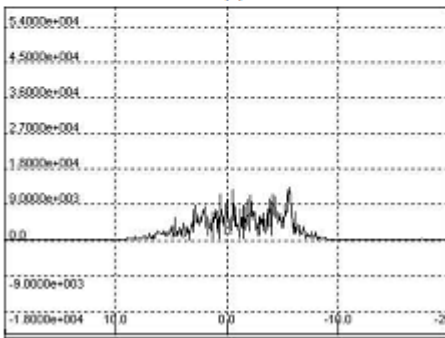


Şekil 4.17. Mesafeli tespit deneylerinde kullanılan sistem

Şekil 4.18 RDX malzemesinde ^{14}N NQR'in 5190 kHz'lik frekansında iki kanallı sisteminin bastırma testlerini göstermektedir. Tek seferlik NQR tarama zamanı (0.5 saniye) içinde gürültü seviyesi yaklaşık 10 dB azaldığı görülmektedir.



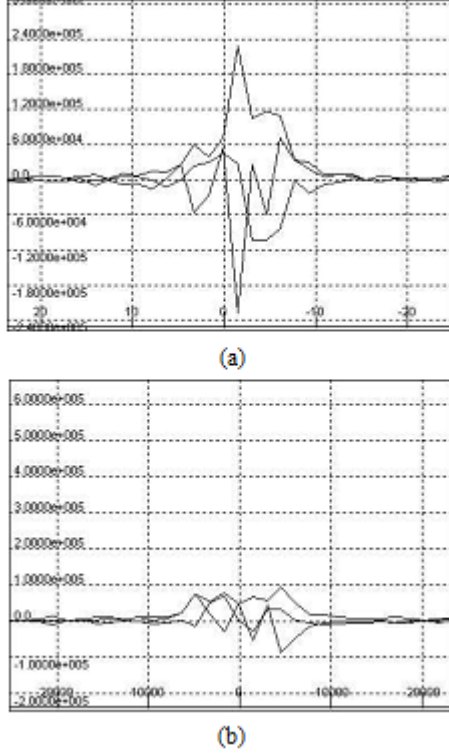
(a)



(b)

Şekil 4.18. İki kanallı sistemde hızlı Fourier dönüşümünden sonra RFIS sinyal: a) ikinci kanal kullanmadan; b) ikinci kanal tarafından tespit edilen gürültünün sinyalden çıkartılması sonucu oluşan görüntü

Toplama zamanını arttırdığımızda (yaklaşık 1 dakikaya kadar) RDX sinyali net olarak görülmektedir (Şekil 4.19). Bu sistem kullanılmadığı takdirde ise çok uzun ortalama zamanlarına bakılmaksızın sinyalin tespit edilebilmesi mümkün olmamıştır.



Şekil 4.19. İki kanallı mesafeli dedeksiyon sisteminde RDX tespiti: a) RDX örneği varken kaydedilen sinyal; b) RDX örneği olmaksızın kaydedilen sinyal

Yukarıda Şekil 4.19-a ve 4.19-b’de verilen karşılaştırma, kullandığımız bastırma sisteminin ne kadar etkin çalıştığını göstermektedir.

4.2. Manyetik Alan Uygulayarak NQR Çalışmaları

Nükleer Kuadrupole Rezonansın patlayıcı dedektör cihazlarında uygulanması düşük sinyal-gürültü oranından (SNR) dolayı sınırlı kalmıştır. Madde dedeksiyonu için NQR cihazlarının SNR’ini arttırmak için çeşitli yollar vardır. Bunlar arasında çift magnetik rezonans metodu da sayılabilir. Ancak bu tekniğin çoğu patlayıcı dedektörlerinde uygulanması zor olup çift rezonanslı yöntemler arasında en pratik olarak düşünülen yöntem D.J. Pusiol [41] tarafından teklif edilmiştir. Bilindiği gibi, komşu protonlar tarafından üretilen lokal manyetik alanlardaki dalgalanmalar kuadrupol çekirdeğin durulma zamanlarını etkilemektedir [41]. D. J. Pusiol grubu tarafından teklif edilen teknikte zayıf bir manyetik alanda ikincil NMR frekans ışınlaması ile protonlardan kaynaklanan lokal manyetik alanın ortalamasını

sıfırlamak veya iyice azaltmak mümkündür. Böylece kuadropol çekirdeklerin sinyallerinin durulma zamanı uzatılabilir ve sinyal kaydetmek için uygulanan bant genişliği de daraltılabilir. Bunun sonucu olarak da NQR sinyalinin SNR'i artırılır. Çift NMR/NQR rezonans yöntemleri bu tez kapsamının dışında kalmasına rağmen, bu tür araştırmalara sağlam bir alt yapı oluşturmak amacıyla değişik malzemeler üzerinde düşük manyetik alan uygulayarak NQR deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde düşük manyetik alan kaynağı olarak Fizik bölümündeki ESR magneti kullanılmıştır.

4.2.1. N-H Çiftinin Dipol-Dipol Etkileşimin Kuramsal Modeli

Yukarıda tartışılan yöntemin en önemli özelliği kullanılan manyetik alanın düşük olmasıdır. Bu metot NMR/NQR deneylerinde bir tür çift rezonans tekniğidir. Çift NQR/NMR tekniği ilk olarak B.Herzog ve E.L.Hahn [100] tarafından önerilmiştir ve bu teknikte komşu çekirdekler arasındaki dipol-dipol etkileşmesi bastırılmaya çalışılır.

NQR'da manyetik alan uygulanmasında bazı kısıtlamalar vardır, bunlardan en önemlisi NQR çizgi genişliğinin manyetik alan ile artmasıdır. Dolayısıyla bu tekniğin geliştirilmesi açısından farklı durulma ve EFG asimetri parametrelerine sahip kimyasal bileşiklerin NQR sinyallerinin manyetik alan içinde ölçülmesi gerekiyor ve bu da aşağıda verilen araştırmaların amacı olmuştur.

Deneysel sonuçlara göz atmadan önce kısa bir teorik bilgi vermek faydalı olacaktır. Kuadropol sisteminin Hamiltonyeni şu şekildedir:

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hat{H}_1 + \hat{H}_{dd}, \quad (4.11)$$

Burada

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q_{zz} Q}{4I(2I-1)} \{3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\}, \quad (4.12)$$

$$\hat{H}_1 = -\gamma \hbar B_1 I_{x'} \cos \omega t' \quad (4.13)$$

$$\hat{H}_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\frac{\mu_j \mu_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mu_j r_{jk})(\mu_k r_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad \text{ve } \mu_j = \gamma_j \hbar I_j, \mu_k = \gamma_k \hbar I_k \quad (4.14)$$

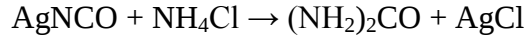
Hahn ve Herzog geliştirdikleri stokastik modelde geçici sinyallerin (transient signal) davranışını incelemişler. Bu model A tipi çekirdekler üzerindeki yerel dipol alan dalgalanmalarının komşu B tipi çekirdeklerden kaynaklandığını farzeder. Bu durumda, komşu B çekirdeği tarafından üretilen dipol alanın z bileşeni A çekirdeğinde bir çizgi genişlemesine sebep olur:

$$(\Delta H_B)_z = \delta_i(t) / \gamma_A \quad (4.15)$$

Burada δ_i dipol-dipol etkileşiminden dolayı A çekirdeğinin rezonans frekansındaki sapmayı gösterir. Herzog ve Hahn bu sapmanın ortalama değerinin $\bar{\delta} = \delta_0 e^{-Rt}$ şeklinde olduğunu farzettiler. Bu dalgalanmalar kristaldeki A çekirdeklerinin gözlemlenen evre-uyumluluğunu (koherensini) etkilemektedirler. Şunu da not edelim ki bu metot A spinleri arasındaki etkileşimleri ihmal ediyor ve böyle bir basitleştirme ^{14}N çekirdekleri için çoğu zaman geçerlidir. Sonuçta süresi t olan spin yankı sinyalinin time-domain çizgi genişliği dipol alan dalgalanmalarının genliği ve hızı (R) ile belirlenir. $0 < Rt < 1$ değerleri için yankı genliği azalır ve $Rt \sim 1$ olduğunda minimum olur, $Rt > 1$ koşulu sağlandığı zaman spin yankı sinyalinin genliği artar. Dolayısıyla, R parametresi A tipi spinlerin statik çizgi genişliğinden (statik teriminin anlamı B komşularının etkisinin $R=0$ olmasıdır) daha büyük olduğu zaman, çizgi daralması etkin hale gelir ve bu da yankı sinyalinin büyüklüğünü ve gözleme süresini (lifetime) artırır.

4.2.2. Düşük Manyetik Alanda Urea Deneyleri

Üre (Latince Urea Pura), organik bir bileşik. Formülü $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ 'dir. Karbonik asidin diamidi olan üre aynı zamanda karbamik asidin de amidi olduğundan karbamid adı ile de bilinir. Urea elde edilirken kullanılan tepkime aşağıdaki şekildedir.



Molekülde iki tane amine (NH_2) ve bir karbonyl ($\text{C}=\text{O}$) vardır. Bileşiğin molar kütlesi 60.06 g/mol, yoğunluğu 1.32 g/cm³, erime noktası 133-135 °C aralığındadır.

Büyük dipol-dipol etkileşimine sahip olduğu bilinen urea malzemesini [148] yukarıda anlatılan bir model çerçevesinde test etmek için uygun olacağı düşünüldü. NQR yöntemi ile urea maddesini araştırmak ve literatürde verilen NQR parametreleriyle kıyaslamak yapılan deneylerin amacını oluşturmuştur. Kaynaklarda verilen urea malzemesinin NQR parametreleri aşağıda listelenmiştir:

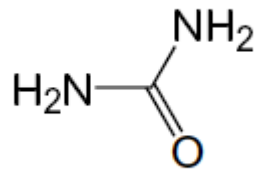
$$1) e^2qQ/h = 3.46 \text{ MHz}, : 296 \text{ K'de } \eta = 0.29.$$

2) Urea'nın NQR frekansları aşağıdaki Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Urea'nın NQR frekansları

	77 K	273K	296K
ν_+	2.9137 MHz	2.84 MHz	2.826 MHz
ν_-	2.347 MHz	2.3 MHz	2.29 MHz

3) Urea'nın $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ yapısı aşağıda Şekil 4.20'de verilmiştir.

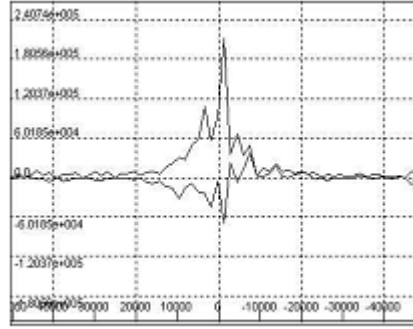


Şekil 4.20. Urea'nın yapısı [141]

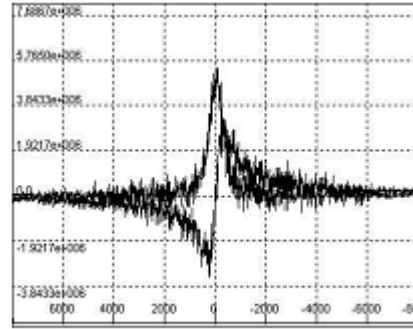
Yaptığımız NQR deneyleri sonucunda urea malzemesinin NQR deneysel sonuçları şu şekildedir.

Şekil 4.21'te yatay eksen referans frekansına göre ölçülen frekansı göstermektedir. 77 K ve 300 K'de urea malzemesinin NQR sinyal ölçümleri esnasında elde edilen parametreler incelendi ve literatürde verilenler ile karşılaştırıldı. Gözlemlediğimiz serbest indüksiyon bozunması (FID) için durulma parametresi çok

küçüktür, yaklaşık 300 μ s'dir. Bu deneyde kullanılan probun ölü süresi yaklaşık olarak 250 μ s olmuştur. Bu nedenle, bu sinyalin dedekte edilmesi için çoklu puls zinciri kullanılmalıdır. Bu deney sonucunda elde edilen çoklu puls NQR sinyalinin Fourier dönüşümlü spektrumu Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

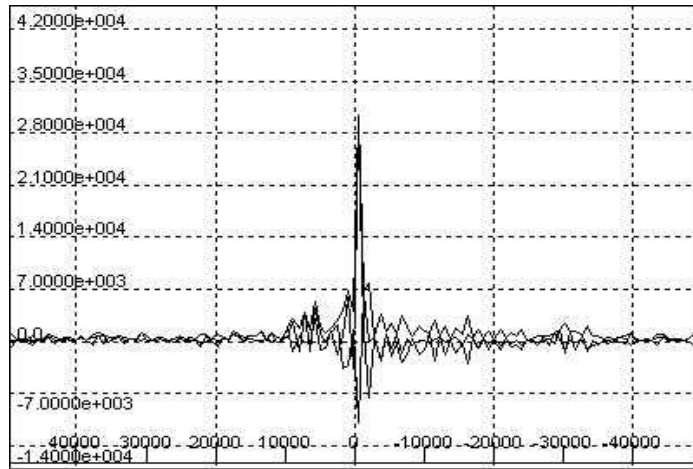


(a)



(b)

Şekil 4.21. (a) Oda sıcaklığında 2.825 MHz frekansında ureanın NQR sinyali. (b) 77 K sıcaklığında 20 Hz çözünürlükte 2.913 MHz frekansında ureanın NQR sinyali

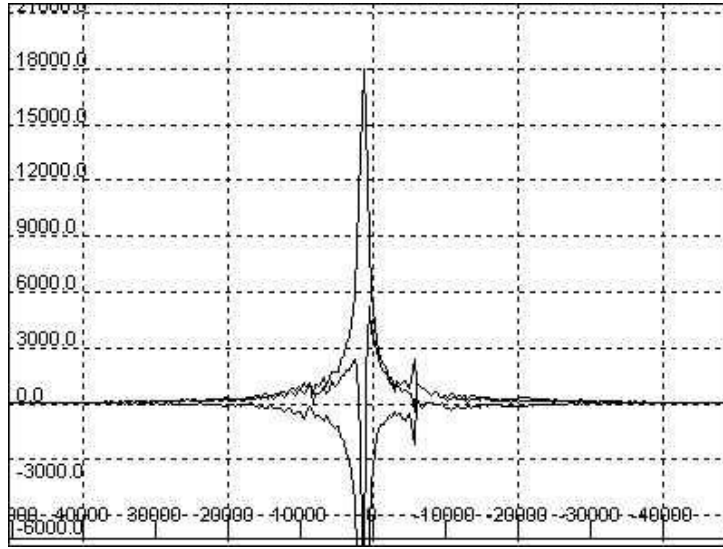


Şekil 4.22. Oda sıcaklığında 2.826 MHz frekansta Urea'nın Fourier dönüşümlü NQR sinyali

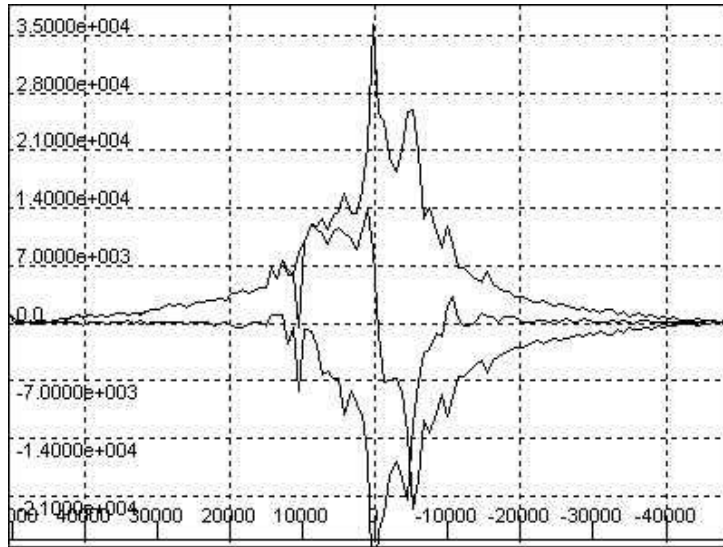
Sonraki bu malzemenin çift rezonans NMR/NQR yönteminde denenmesi istenildi ancak bunu yapmak için önemli bir engeller ile karşılaşıldı. Bu tür deneyler için çoklu puls serisinden elde edilen NQR sinyali dışında FID sinyalinin de takip edilmesine ihtiyaç vardır. Diğer yandan, manyetik alan içinde NQR sinyali manyetik alanın yönelimine bağlı olarak frekans kayması gösterir. Bu kayma da toz örneklerde parçacıkların rastgele yönelimlerinden dolayı Fourier transform spektrumunun çizgi genişliğinin artmasına neden olur. Çizgi genişliğinin artması da zaman biriminde NQR sinyalinin bozulma zamanının daha kısalması demektir. Çizgi genişliği, δ ile FID sinyalinin bozulma zamanı T_2^* arasındaki ilişki bildiğimiz gibi $T_2^* = \frac{1}{2} \pi \delta$ ile verilir. Bunun anlamı ise manyetik alan ile çabuk genişleyen NQR çizgilerini takip etmek için probun oldukça kısa ölü zamanına sahip olması gerekmektedir. Şekil 4.21-b’de görüldüğü gibi urea maddesi zaten çok geniş çizgi genişliğine sahiptir ve bu problem bu maddede çift rezonans deneyleri yapmak için önemli engel teşkil etmektedir. Buna rağmen manyetik alan içinde de urea malzemesi üzerinde Q-damper devresini kullanarak deneyler yapılmıştır. Ancak elde edilen verilerde gürültü seviyesi yüksek olduğundan ve Urea’nın NQR sinyalinin takibinin çok zor olmasından dolayı manyetik alan deneylerini başka malzemeler (HMT, RDX) üzerinde sürdürülmesi daha uygun bulunmuştur.

4.2.3. Düşük Manyetik Alanda HMT Deneyleri

Hexamethylenetetramine (HMT, kimyasal formülü $C_6H_{12}N_4$) T_2^* değeri yaklaşık 1.5 ms. Bunun anlamı bu malzemenin düşük manyetik alanlarda NQR dedeksiyonu için iyi bir örnek olabilmesidebilir. Bu malzeme 297 K sıcaklıkta 3.307 MHz’lik rezonans frekansa sahip olup, asimetri parametresi $\eta = 0$ dır. Bu malzemenin manyetik alan olmadan ölçülen NQR spektrumu aşağıda verilmiştir. Düşük manyetik alan uygulaması ise NQR çizgisinin genişlemesi ve yarılmaya meydana gelir (Şekil 4.23-4.24). Bu deneylerden görüldüğü gibi HMT malzemesi çift rezonans yöntemlerini araştırmak için çok uygun bir model malzeme olabilir. HMT örneğinde iyi sonuç elde etmemiz grubumuzu RDX malzemesinde de manyetik alan deneyleri yapmaya teşvik etti.



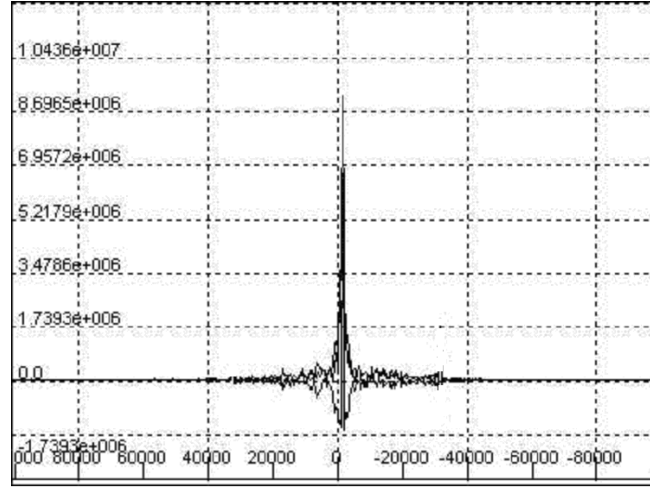
Şekil 4.23. Sıfır manyetik alanda HMT'nin NQR sinyali



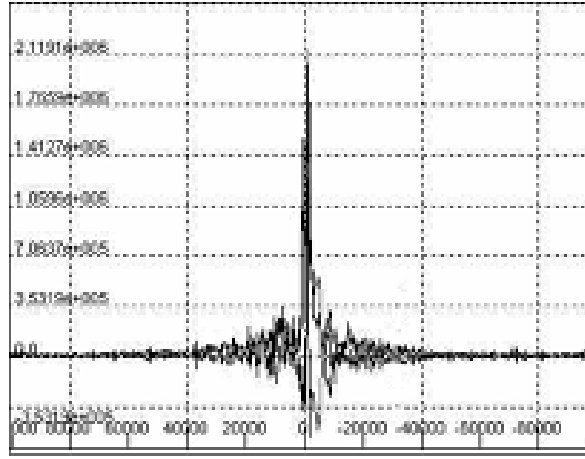
Şekil 4.24. Yaklaşık 1 mT düşük manyetik alanda HMT'nin NQR sinyali

4.2.4. Düşük Manyetik Alanda RDX Dedeksiyonu

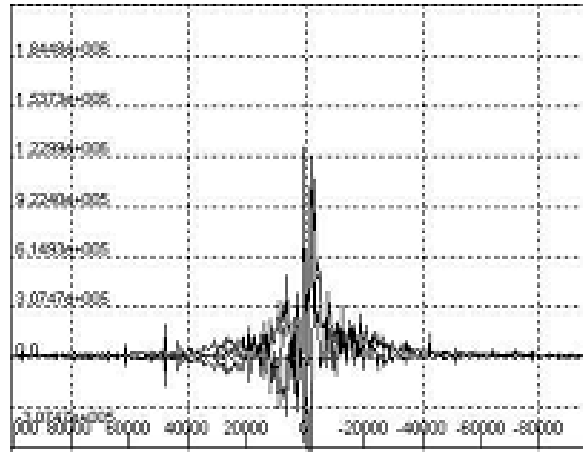
Daha önce RDX'in parametrelerini vermiştik. Bu malzeme HMT'dan farklı olarak yüksek asimetri parametresine ($\eta=0.6$) sahiptir. Bu yüzden manyetik alan içinde de RDX'in daha az çizgi genişlemesine maruz kalması beklenmektedir. Şekil 4.25'te manyetik alan olmadan RDX'in NQR spektrumu gösterilmektedir.



Şekil 4.25. Sıfır manyetik alanda RDX'in NQR sinyali



(a)



(b)

Şekil 4.26. (a) 6.5 mT manyetik alanda RDX'in NQR sinyali,
(b) 10 mT manyetik alanda RDX'in NQR sinyali

Şimdi manyetik alan içinde RDX patlayıcı malzeme üzerinde yaptığımız NQR ölçümlerine bakalım (Şekil 4.26). Şekil 4.25 ve 4.26’de verilen NQR spektrumları karşılaştırdığımızda şu sonuca varıyoruz. Yüksek asimetri parametresine ($\eta=0.6$) sahip RDX manyetik alan içinde HMT malzemesine göre çok daha az çizgi genişlemesi gösteriyor. Böylece çift rezonans yöntemleri geliştirmek için ilk etapta yüksek asimetri parametresine sahip RDX gibi malzemeler üzerinde araştırmaları başlatmak daha makul olacaktır.

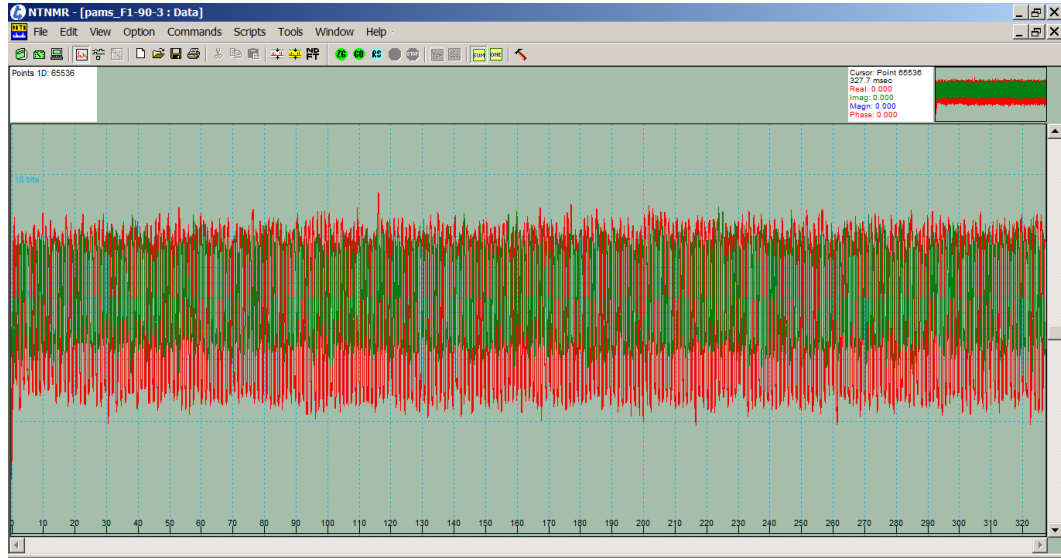
Manyetik alan ile NQR çalışmalarında elde ettiğimiz sonuçlar özetle:

Düşük manyetik alan ile yapılan deneyler urea gibi geniş NQR çizgilerine sahip TNT malzemesinde nasıl zorluklar ile karşılaşabileceğimizi göstermiş oldu. Tüm bu kısıtlamalara ilaveten diğer bir problemimiz ise manyetik alan deneylerinde kullandığımız ESR magnetinin kutupları arasındaki boşluğun çok kısıtlı olmasıdır. Sınırlı alandan ve kullanılan *Jennings* kapasitörlerinin manyetik olmasından dolayı bu kapasitörlerin prob içinde kullanılması mümkün değildir. Bu yüzden daha düşük kalite faktörüne sahip ve manyetik olmayan başka tür değişken kondensatörler kullanarak Q faktörünün değeri yaklaşık 80 olan yeni bir prob tasarladık. Şunu belirtmek yerinde olur. TNT’nin dedeksiyonu için Q faktörünün değerinin **en azından** 150 olması gerekir. Böylece kullandığımız magnetler ile çift rezonanslı TNT dedeksiyonu için tekniksel olarak bir takım problemlerin çözülmesi gerekir. Diğer yandan, sinyal genişlemesinden kaçınmak için, birçok bileşiğin dedeksiyonunda, statik manyetik alanın pulslar şeklinde uygulanması mümkündür. Ancak puls manyetik alanını da teknik olarak üretmek çok kolay bir iş değildir, çünkü çok büyük akımların kısa zaman içinde elektromıknatıs devresine verilmesi gerekir.

Genel sonuç olarak yaptığımız 2-3 mT gibi düşük manyetik alanların kullanılması birçok malzemenin NQR sinyalinin tespit edilmesine imkan verir. Böyle manyetik alanların büyük bir hacimlerde (~100 litre) bagaj taraması ve hatta mayın dedeksiyonu gibi gerçek uygulamalar açısından da önemli kullanma potansiyeli bulunmaktadır.

4.3. NaNO₂ Üzerine Yapılan NQR Ölçümleri

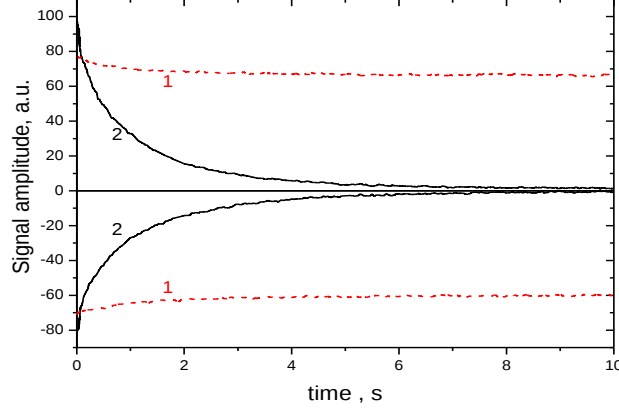
NaNO₂ model malzeme olarak çoklu puls (tek ve iki frekanslı) NQR ölçümlerinde kullanılmıştır. Bu malzeme üzerindeki araştırmaların amacı SNR açısından daha avantajlı olabilecek puls yöntemlerinin geliştirilmesini sağlamaktır. PAMS serisinin NaNO₂'ye uygulanmasının neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.27'de verilmiştir. 256 tane çift uyarı, puls arası süre 985 µs, sinyal almak için puls sonrası bekleme süresi 300 µs, her uyarıdan sonra kaydedilen sinyal için 5 µs aralık ile 128 nokta, elde edilen sinyal 400 defa tekrar ortalamasıdır. Görüldüğü gibi 400 pulstan oluşan PAMS serisinde dinamik miknatıslanma presesyonu hiç sönmeden çok uzun süre devam etmektedir.



Şekil 4.27. PAMS serisinin NaNO₂'ye uygulanması. Bu ölçümlerde kaydedilen sinyal verileri hem Real (kırmızı) hem İmajiner (yeşil) bileşeni vardır

NMR'da bazen çok karmaşık zincirler kullanılmasına rağmen NQR'da esas olarak PAMS ve SLSE zincirleri kullanılır. NQR alanında çoklu puls serilerinde kararlı durumlar üzerine yapılmış kuramsal çalışmalarda genellikle etkin Hamiltonyen ve ortalama Hamiltonyen yaklaşımları kullanılır [88]. Etkin Hamiltonyen daha hassas ve kapsamlı olmakla birlikte daha karmaşıktır ve bu yüzden daha sade olan ortalama Hamiltonyen yaklaşımı genel olarak tercih edilmektedir. Şimdi çoklu puls serileriyle patlayıcı dedeksiyonunda daha iyi koşullar elde edilmesi açısından PAMS serisini inceleyelim. PAMS deneysel durulma eğrileri

Şekil 4.28’de verilmiştir. Bu ölçümde kullanılan deneysel parametreler şöyledir: $\tau = 0.5$ s, eğri 1’de (kırmızı kesik çizgi) serideki pulsların uzunluğu (Denklem 5) $\varphi = 90^\circ$ ve eğri 2’de (düz siyah çizgi) ise $\varphi = 180^\circ$ olmuştur. Her eğri 1000 deneysel noktadan ve 1024 kez ortalama yapılarak elde edilmiştir. Serideki ardışık pulslar arasındaki zaman (tanımlama için Şekil 5’e bakınız) $2\tau = 1$ ms’dir.



Şekil 4.28. Azot-14 için $T = 77\text{K}$ ‘de ardışık faz çoklu-puls zinciri (PAMS) ile elde edilen spin yankı zarfları

Bu eğriler, NQR spin sisteminin başlangıçtaki durumuna bakılmaksızın ve sadece PAMS döngü pulsu parametresi (puls uzunluğu) ile belirlenen kararlı bir duruma yaklaşıldığını göstermektedir. Şekil 4.30’dan görüldüğü gibi enine mıknatıslanma $\varphi = 180^\circ$ sahip PAMS için sıfıra giderken, 90° pulsa sahip zincirlerde neredeyse maksimum sinyalinin yarısında sürekli kalmaktadır. Maksimum tepki klasik spin yankı deneyi ile tanımlanır, yani ardışık 90° ön hazırlayıcı puls ile 180° puls uygulandıktan sonra gerçekleşen NQR sinyalidir. Şekil 4.28’deki deneysel sonuçların daha önce bahsettiğimiz teorik çalışmalar ile uyum içerisinde olduğunu söylemek yerinde olur.

Şekil 4.28’de 90° puls serisindeki kararlı durum presasyonu ile CPMG serisine eşdeğer hazırlık pulsu içeren 180° derecelik PAMS serisini karşılaştıralım. Böyle 90° hazırlık pulsu ile başlayan 180° çoklu puls zincirinde enine mıknatıslanmanın başlangıç değeri Şekil 4.28’deki eğri gösterilen 90° ’lık zincirin

kararlı durum mıknatıslanmasına göre iki kat daha büyüktür. Ancak, böylesi bir seride sinyal üstel olarak azalır, böylece n-katlı toplamdan sonra sinyal büyüklüğü $M = \sqrt{n} \exp(-nt_c/T_{2e})$ ifadesi ile verilir. Burada t_c döngü zamanı olup yaklaşık olarak 2τ 'ya eşittir ve T_{2e} etkin enine (dönen koordinat sistemindeki) durulma zamanıdır. Sonuç olarak toplama sayısı $n_{\max} = T_{2e}/2t_c$ olduğunda toplama ile elde edilen NQR sinyali maksimum genliğine ulaşır. Diğer bir deyişle böyle 90° hazırlık pulsu $+180^\circ$ derecelik PAMS serisinin toplanmasından elde edilen sinyal kazancı yalnızca yaklaşık $T_{2e}/2$ zaman diliminde devam eder ve sonraki toplama NQR sinyalinin SNR'sini arttırmaz, tersine düşürür. Diğer yandan, 90° puls PAMS serisinde kararlı durumda presesyon yapan mıknatıslanma genliğinin sabit olmasından dolayı NQR sinyalinin toplanması çok uzun (ideal durumda sonsuz) süre yapılabilir. Dolayısıyla, SNR'i arttırmak için en iyi çözüm aslında bu iki farklı seriyi birleştirmektir. Yani ilk olarak ön hazırlık pulsu uygulanmış daha sonrasında ise 180° çoklu puls serisi uygulanmıştır. En sonunda ise daha sonra kararlı enine mıknatıslanma durumunu destekleyen 90° çoklu puls serisine geçilmesidir. Mıknatıslanmadaki exponansiyel (üstel) azalmayı dikkate alırsak, dinamik mıknatıslanma değeri yaklaşık $0.7T_{2e}$ kadar bir zamanda başlangıçtaki değerinin yarısına düşer. İşte bu an bir tip seriden başkasına geçmek için en uygun zamandır. Bu teknik elbette her bir bileşik için deneysel olarak test edilmelidir. NaNO_2 için böyle PAMS serilerinin kombinasyonun yapılabildiğini test edilmiştir.

Böylece, bu kısımda azot tabanlı maddelerin NQR dedeksiyonunda sinyal/gürültü oranını arttırmak için çoklu puls zincirlerinin uygulamasını araştırıldı. 90° ve 180° pulslara sahip ardışık çoklu puls zinciri (PAMS)'ın iki farklı modifikasyonu karşılaştırıldı. Sonuç olarak, gereken dedeksiyon zamanı ve etkin durulma parametrisine, T_{2e} , bağlı olarak NQR dedeksiyonunda en iyi SNR'i elde edilebilmesinde üç farklı durum söz konusu olabilir:

- 1) ön hazırlıklı pulsa sahip 180° PAMS zinciri,
- 2) 90° PAMS serisi ile kararlı enine mıknatıslanma presesyon durumu,
- 3) Bu iki serinin kombinasyonu.

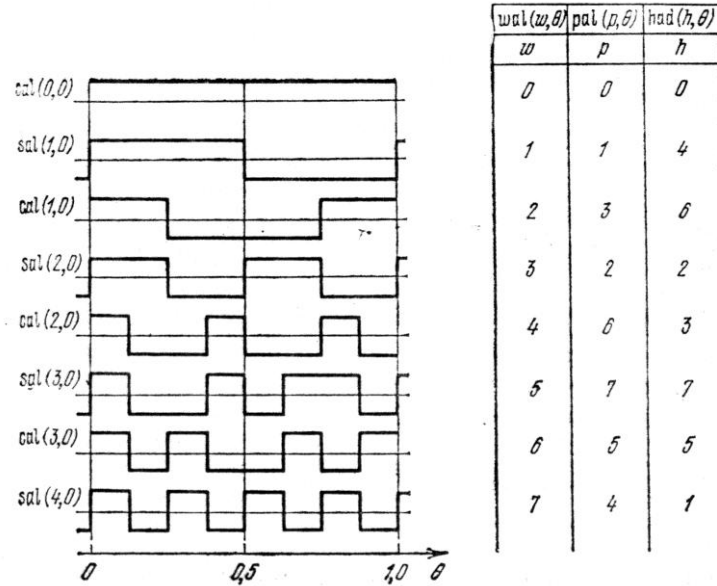
4.4. NQR Sinyal İşleme Yöntemlerinin Geliştirilmesi

^{14}N çekirdeğini içeren malzemelerden gelen NQR sinyallerinin en etkin şekilde dedekte edilmesi için gelişmiş analiz yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Çünkü kaydedilen spektrumlarda NQR ana sinyalinin çevre gürültülerinden doğru bir şekilde ayırt edilmesi ve tanınması gerekir. Yaptığımız çalışmalarda çoklu puls NQR tekniğinde elde edilen “steady state precession” (yani uyarı serisi etkisi ile indüklenmiş sürekli salınım hareketi) sinyallerinin analizi için Hadamard transform tekniği ve buna bağlı optimal filtreleme yöntemi kullanılmıştır ve elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmaktadır [22, 75].

4.4.1. Hadamard Dönüşümü Üzerine Araştırmalar

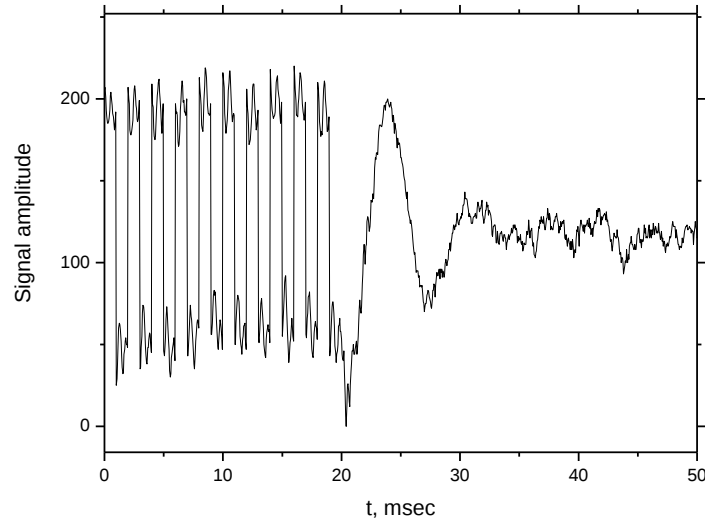
Hadamard transformu *Fourier* dönüşümü gibi zaman ile değişen bir sinyali belli bir periyodik fonksiyonlar bazında seri açılıma çevirmektedir. *Fourier* dönüşümü harmonik (sin ve cos) fonksiyonlar üzerinde yapılmaktadır. *Hadamard* dönüşümünde ise baz seti olarak dikkörtgen (sayısal işlemlerde kullanılan 0 ve 1 gibi) fonksiyonlar kullanılmaktadır. *Hadamard* dönüşümünün üç türü vardır; *natural* (doğal) *Hadamard*, *dyadic* (başka adı ile *Paley*) *Hadamard* ve *Walsh- Hadamard*. Bu çeşitli *Hadamard* tipleri, benzer fonksiyonlar üzerinde kurulmuş olup arasındaki önemli fark kullanılan fonksiyonların sıralamasında ortaya çıkmaktadır. Prosedürün nasıl çalıştığını göstermek amacıyla sadece *Walsh* tipi *Hadamard* dönüşümüne bakalım. Bu dönüşümde kullanılan *Walsh* fonksiyonları Şekil 4.29’da verilmiştir. Görüldüğü gibi bu fonksiyonların mod numarası aslında harmonik fonksiyonların frekans anlamını taşımaktadır. *Fourier* dönüşümü ile başka benzerlik hem tek ve hem de çift fonksiyonlarının (sin ve cos gibi) bu baz içinde olmasıdır. *Hadamard* transformunun özellikle sayısal sinyallerin işlenmesinde uygulanması daha avantajlıdır. Çünkü bilindiği gibi bir dikkörtgen sinyalin *Fourier* dönüşümünde sonsuza kadar devam eden bir frekans seri açılımı vardır. Halbuki aynı sinyal için zaman skalası doğru seçilip *Hadamard* transformu uygulandığında seri açılımında tek bir fonksiyon ortaya çıkmaktadır.

Dolayısıyla, NQR deneylerinde faz değişimli çoklu puls seri (phase alternated multipulse sequence – PAMS) neticesinde Şekil 4.29’da verildiği gibi sinyallerin işlenmesinde Hadamard transformunun uygulanması neticesinde daha iyi sonuç vermesi beklenebilir.



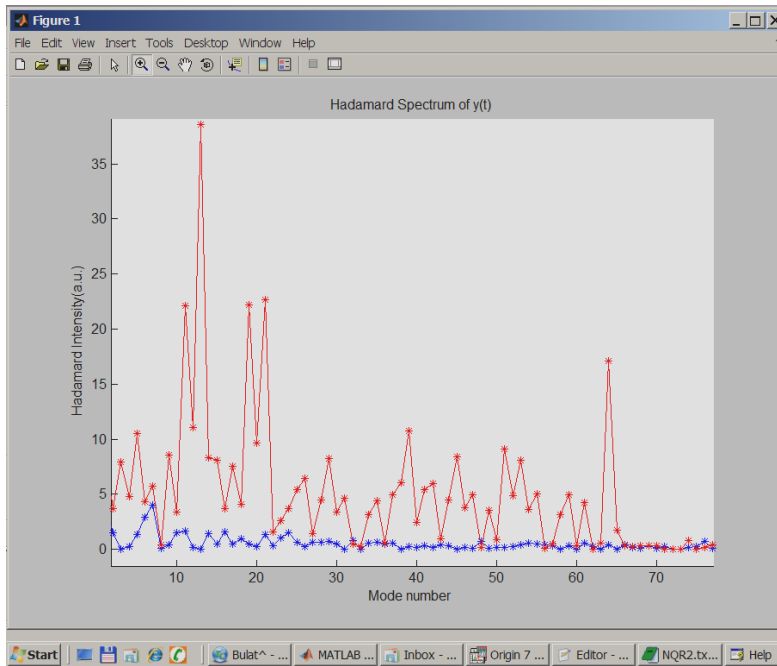
Şekil 4.29. NQR sinyaline Hadamard dönüşümünün uygulanması

Bu araştırmaların ilk aşamasında Hadamard dönüşümünün çoklu puls serisi üzerine direk uygulanması geleneksel olarak kullanılan Fourier transformuna göre avantaj vereceği düşünülmüştür. Bunu test etmek üzere Referans [75] çalışmasında elde edilen ve Şekil 4.30’de verilen Hadamard dönüşümünde ilk 8 baz seti fonksyonları ve Walsh, Paley ve Hadamard düzenlenmesine göre mod numaraları verilmiştir. Şekil 4.30’da gösterilen sinyalinin 20 ms kadar kaydedilen kısmı PAMS serisinde oluşan tepki sinyalidir (*PAMS sinyali*), sonradan görülen salınım sinyali ise PAMS seri uyarıları kesildikten sonra oluşan serbest salınım sinyalinin (*FID-free induction decay*) sönümüdür.



Şekil 4.30. Referans [75]'te verilen PAMS sinyali. 10 tane çift uyarı, puls arası süre 1ms, sinyal algılamak için her ardışık pulstan sonra bekleme süresi 900 μ s, her uyarıdan sonra kaydedilen sinyal için 5 μ s aralık ile 20 nokta elde edilmiştir

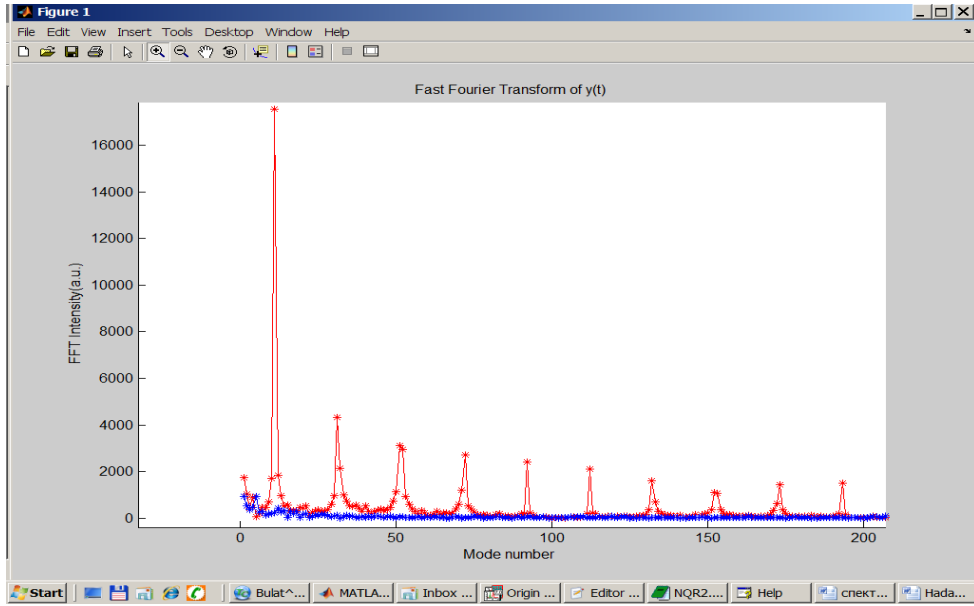
PAMS sinyaline Hadamard transformunun uygulanmasıyla elde edilen sonuç Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Kırmızı veriler PAMS sinyalinin spektrumu (Şekil 4.30'de verilen tüm sinyalin 0-20.15 ms kısmı), Mavi veriler ise gürültü spektrumunu (35-51.15 ms kısmı) göstermektedir.



Şekil 4.31. PAMS sinyaline Walsh-Hadamard transformu uygulanması sonrasında spektrumlar

Yapılan hesap Matlab programındaki hızlı (kesikli) Walsh-Hadamard versiyonu olduğu için dönüşüm uygulanan sinyalin 2^n noktadan oluşması gerekmektedir. Bu yüzden sinyalin uzunluğu 256 deney noktasına indirilmiştir, yani PAMS sinyalinin sadece 12.75 ms kısmı kullanılmıştır. Bu ilk denemede NQR sinyalinin mutlaka 2^n nokta olarak kaydedilmesi Hadamard transformun verimliliğinin daha da yükselteceği anlaşılmıştır. Beklendiği gibi en şiddetli 13 mod olmuştur, çünkü nokta sayısı ve noktalar arası geçen zamanın çarpımı; $256(\text{nokta sayısı}) \cdot 0.05 \text{ ms} (\text{noktalar arasında zaman aralığı}) = 12.8 \text{ ms}$ deneysel pencere, ve bu zaman penceresinin yarım peryodu 2 ms olan 13 tane diktörtgen salınıma denk gelmektedir.

Ancak aynı sinyale *Fourier* dönüşümü kullandığımızda elde edilen sonuç daha iyidir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. PAMS sinyalinin Fourier transformu ile elde edilen spektrumu. Kırmızı PAMS sinyalinin spektrumu, Mavi gürültü spektrumu

Hadamard transformunun Şekil 4.32’de verilen NQR sinyaline uygulanmasıyla tatmin edici sonuç elde edilememesi aslında daha sonra anlaşılmıştır. Karşılaştığımız problem aslında Hadamard transformunu, Fourier dönüşümüne benzer şekilde, frekans domenine geçmek için uygulamamızdan dolayı çıkmıştır. Halbuki Hadamard transformunun potansiyel avantajlarını ortaya koymak için optimal filtreleme tekniği gibi daha ileri yöntemlerin kullanılması gerekmektedir.

BÖLÜM 5. NMR ÖLÇÜMLERİ VE HESAPLAMALARI

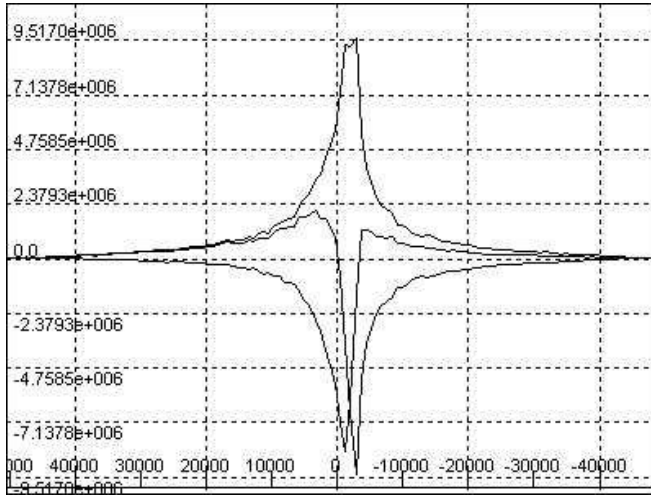
5.1. NMR Relaxometry Üzerine Deneyler ve Sonuçları

NMR spektrometresi ile sıvı maddelerin, hatta bir kılıf (şişe, kutu v.s.) içindeki sıvı maddelerin çekirdek manyetik rezonans (NMR) yöntemiyle test edilmesi mümkündür. Literatürdeki örneklere baktığımızda, *Quantum Magnetics* şirketinin şişe içerisindeki sıvı bileşenlerini tespit eden NMR analizör cihazından bahsetmekte yarar vardır. Bu tür cihazlarda (şişe tarayıcısı olarakta adlandırılır) NMR durulma zamanları (T_2 ve T_1) yalnızca şişe içerisindeki sıvının ayrımı için kullanılır ve taranan maddenin spektroskopik bilgisi (yani rezonans frekansları) ihmal edilir. Literatüre bakıldığında endüstriyel ve tarım uygulamalarına (yiyecek, eczacılık, tıp, kimyasal endüstri ve yağ rafinerisi gibi) yönelik kontrol ve test cihazları hakkındaki raporlarda da belirgin bir artış vardır. Diğer yandan permanet magnet teknolojisindeki son gelişmeler cryogenic sıvılar, yani sıvı He, kullanılmaksızın yeterince yüksek manyetik alanlara ulaşılmasına olanak sağlamaktadır. Düşük alan NMR cihazlarındaki ilerlemeler NMR'ın endüstriyel işlemler için kontrol ve test uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmasına olanak süreçlerde kontrol ve test uygulamalarında kullanmak için sağlamaktadır [142-150].

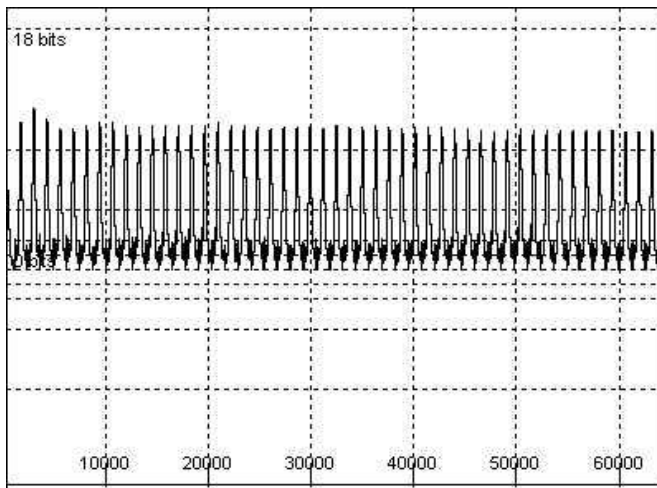
Son zamanlarda, güvenlik amacıyla NMR analizör üzerine çalışmalar *Bruker* ve *T₂Biosystem* gibi birçok şirketlerin hız (önem) verdiği bilinmektedir. Uluslararası basın haberlerine göre 2006 yılının Temmuz ayında İngiltere'de güvenlik tarafından önlenmiş terör eylemlerini gerçekleştirmeyi planlayan zanlılar patlayıcı olarak sıvı madde kullanmayı düşünmüşlerdir. Anlaşılan, sıvı patlayıcıların NQR tekniği ile tespit edilmesi mümkün olmadığından başka yöntemlere ihtiyaç duymuşlardır. Düşük alan NMR yöntemi de böyle alternatif teknik olabilir.

Bu bölümün ilk kısmı NMR uygulamaları için yaptığımız test amaçlı güvenlik ve sanayi araştırmalarını içermektedir. Manyetik alan üretmek için ilk aşamada basit bir Halbach sistemi geliştirilmiştir. Sonra da ise test amaçlı sıvı madde

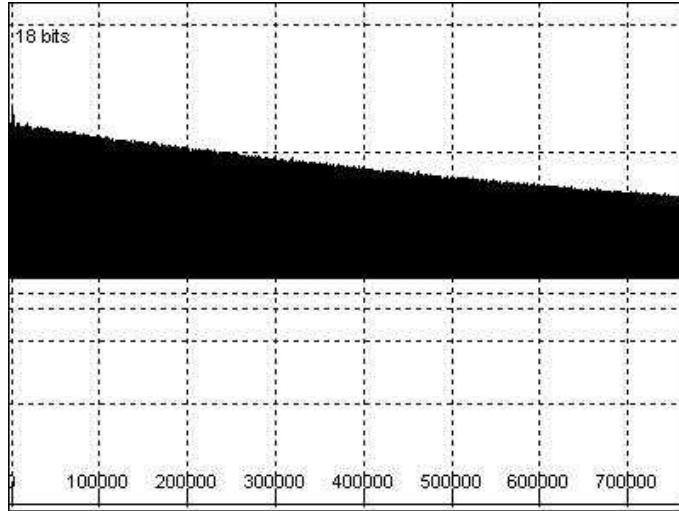
örneği üzerinde durulma parametrelerini ölçmek için özel NMR probu geliştirilmiş ve bu prob sayesinde etanol üzerinde NMR ölçümleri yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları aşağıda verilmiştir. 77 mT büyüklüğünde düşük manyetik alan uygulayarak Hidrojen çekirdeğinin rezonans frekansında (3.3 MHz) etanolun (C_2H_5OH) NMR relaksometri ölçümleri yapılmıştır. Kullandığımız mıknatısın manyetik alanı homojen olmadığından yüksek çözünürlükte NMR deneyler amaçlanamamıştır. Bu yüzden gerçekleştirilen deneylerin amacı NMR analizör veya şişe tarayıcısı gibi relaksometri, manyetik alanın homojenliğine bağlı olan kimyasal kayma bilgisini ölçmeden sadece T_2 ve T_1 durulma zamanlarını ölçmeye yönelik olmuştur. Ölçülen NMR sinyallerinin örnekleri Şekil 5.1 – 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.1. Düşük manyetik alanda (77 mT) etanolun Fourier dönüşüm FID-NMR spektrumu



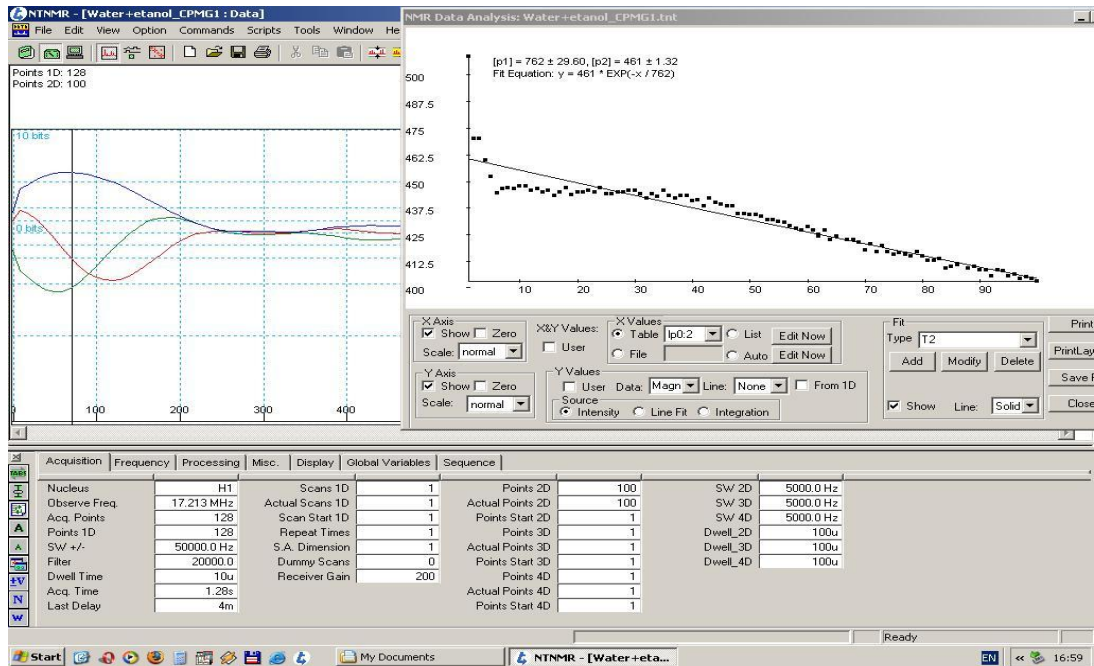
Şekil 5.2. Etanolda durulma parametrelerinin ölçümleri için çoklu puls zinciri (ilk 50 sinyal)



Şekil 5.3. Etanolda durulma parametrelerinin ölçümleri için önceki şekilde gösterilen çoklu puls zincirinin daha geniş zaman dilimindeki şekli

Yukarıdaki etanolün relaksometri ölçümleri esnasında spin-örgü ve spin-spin durulma parametrelerini bulduk: $T_2 \cong T_1 \cong 1.5$ s.

NMR tekniği ile süspansiyon veya emülsiyon çözeltileri analiz edilebilir. Etanol+su karışımını incelemek bu amaca uygun olacaktır. Bunun için etanol+su karışımının T_2 durulma parametresinin değişimine bakılmıştır.



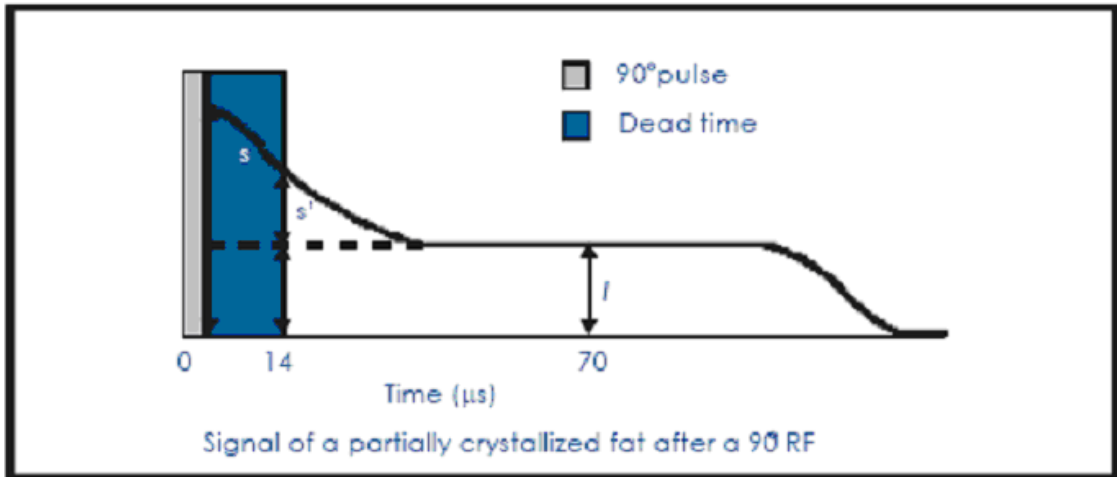
Şekil 5.4. Etanol+su karışımının T_2 durulma zamanının değişimi

Şekil 5.4 dikkatlice incelendiği zaman biri hızlı bir şekilde azalan diğeri bir öncekine nazaran daha yavaş azalma gösteren iki farklı durulma hızına sahip maddenin olduğu görülür. Bunun nedeni etanolun ve suyun farklı T_2 durulma zamanlarının olmasıdır.

Puls NMR yağ ve margarin sanayisinde sıklıkla kullanılan bir metottur. Katı yağ ölçümlerinde sıvı ve katı yağ sinyallerinin her ikisinde işleme katılır. Sinyal katı yağ protonlarının FID sinyalinden doğrudan elde edilebilir ve 90° pulstan hemen sonra elde edilen sinyale denktir (Şekil 5.5'teki $s+l$). Bununla birlikte alıcının ölü zamanının 10-20 ms gibi çok uzun olmasından dolayı ilk sinyal yüksekliği olan ($s+l$) ölçümü mümkün olmayıp yalnızca ölü zamanın bitimindeki sinyal yüksekliği ($s' + l$) ölçülebilir. Katı yağ oranının belirlenmesi için esasen s' 'nin bilinmesi gerekir. s , s' 'nün katı yağ protonlarının T_2 zamanına bağlı olan f düzeltme faktörü ile çarpılmasıyla elde edilebilir. T sıcaklığında katı yağ yüzdesi $S(t)$;

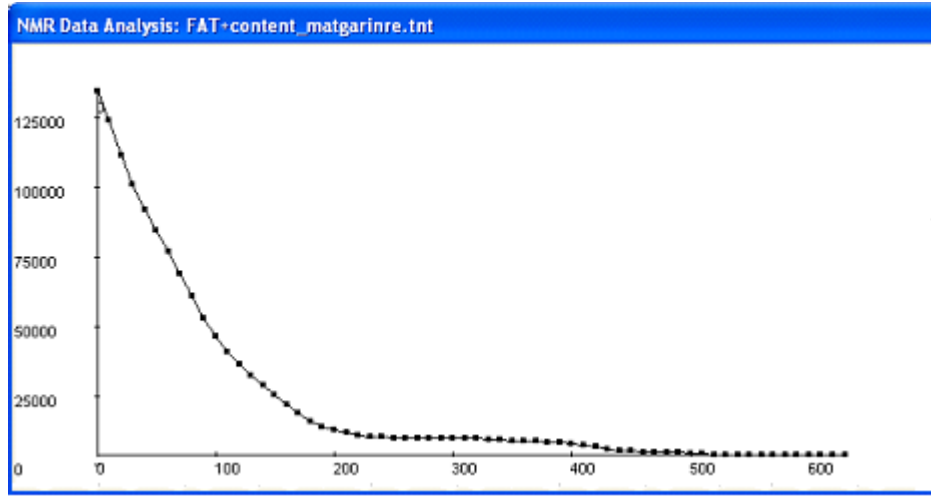
$$S(t) = \frac{fs'}{1 + fs'} 100\% \quad (5.1)$$

ile belirlenir.

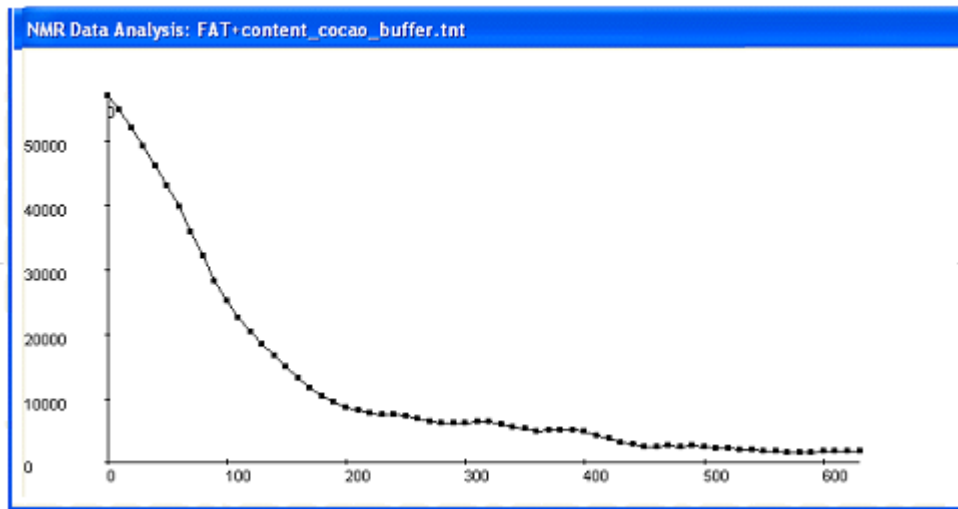


Şekil 5.5. Katı yağ bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılan metot

Bu amaçla margarin, kakaolu çikolata ile deneyler yaptık. Elde edilen grafikler Şekil 5.6 ve 5.7 verilmiştir.

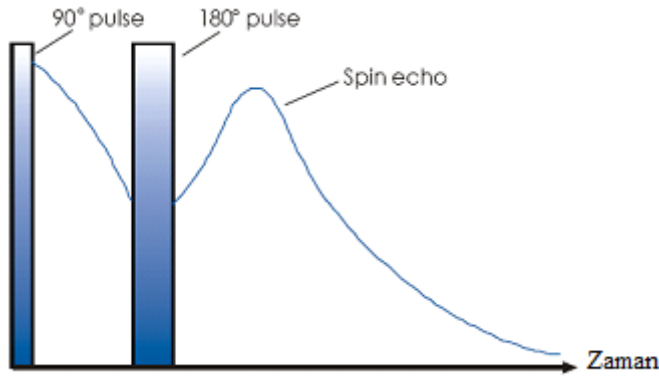


Şekil 5.6. Margarin içerisindeki katı yağ analizi deneyi



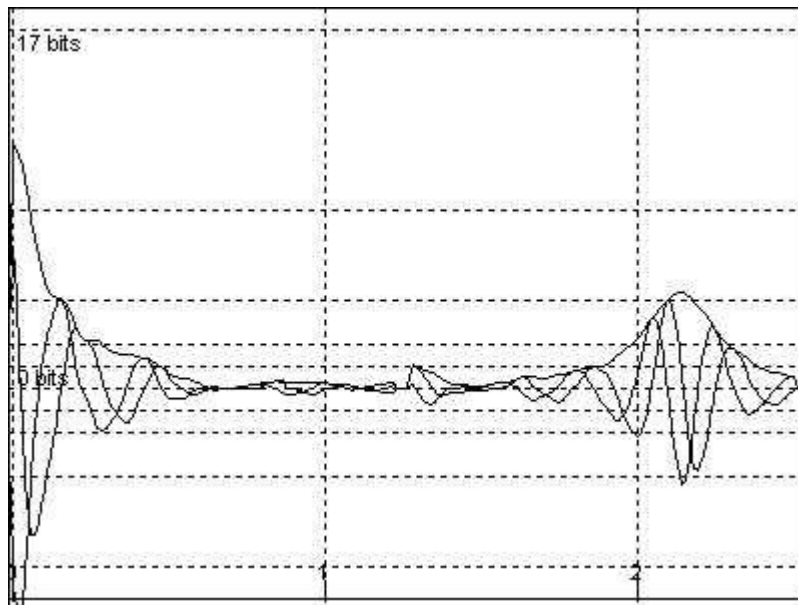
Şekil 5.7. Kakaolu çikolatanın katı yağ bileşeninin analizi

Puls NMR ile bir ürünlerdeki su miktarının belirlenmesi mümkündür. Ürün içerisindeki su miktarı ürünün raf ömrünü, kullanım özelliklerini etkilediğinden sanayide önemli bir parametredir. Üründe suyun belirlenmesinde kullanılan geleneksel metotta kurutma fırını veya Karl Fischer titrasyon metodu kullanılmaktadır. Her iki metotta çok zaman aldığından uygulamada çokta tercih edilen metotlar değildir. Bunun yerine çok daha kısa zamanda su miktarı hakkında bilgi veren Puls NMR daha kullanışlıdır. Puls NMR ile malzemedeki su bileşeni belirlenirken kullanılan puls zinciri Şekil 5.8’de verilmiştir.



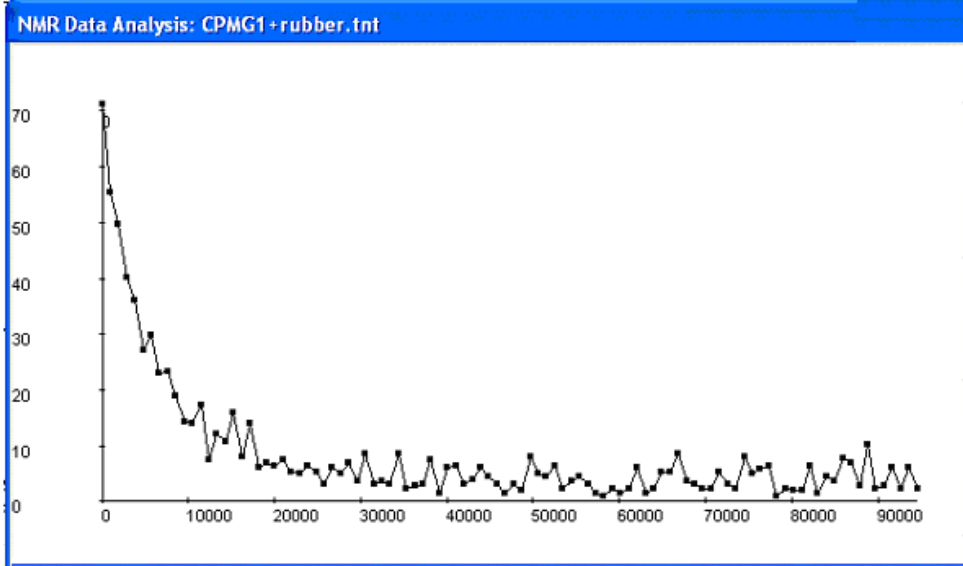
Şekil 5.8. Puls NMR ile su bileşeni belirlenirken kullanılan puls zinciri ve elde edilen sinyalin şematik gösterimi

Bu metodu ayçekirdeğine uyguladık. Şekil 5.9 örnekte birden fazla faz olduğundan zaman skalasında bazı bileşenlerin olmasını bekledik. Bu bileşenlerden her birinin kendine özgü zaman sabitleri vardır. Örneğin, katı fazdan gelen sinyaller sıvı fazdan gelenden daha hızlı bozulacaktır. 90^0 pulstan sonra, sinyal hem sıvı fazdan hemde katı fazdan gelen sinyalleri içermektedir. Daha sonra 180^0 puls'lık ikinci radyo frekansı uygulanırsa, spin-echo diye adlandırılan sinyalin şiddeti örnekteki sıvı maddeyle doğrudan orantılı olacaktır. Bu da yaptığımız deneylerde (Şekil 5.9) açıkça ortaya çıkmıştır.

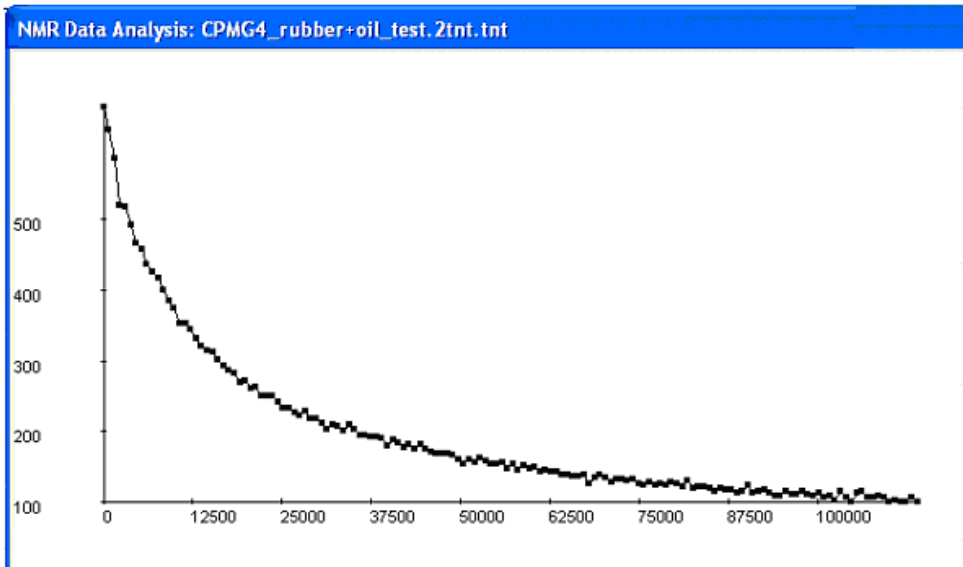


Şekil 5.9. Ayçekirdeği tohumları için deneysel sonuçlar

Daha sonra bir katı ve bir sıvı örneği karıştırarak bunların durulma eğrisi (T_2) incelendi. Örnek olarak kauçuğun sıvı bir ortamdaki durulma değişiminin incelenmesi bu mekanizmayı anlamak açısından yararlı olacaktır. Çünkü kauçuk ve yağ farklı spin-spin durulma zamanına sahiptir. Ölçümlerimizde CPMG puls zinciri kullanarak sinyalleri elde ettik.



Şekil 5.10. Tek başına kauçuk örneğine CPMG serisi uygulanması sonucu elde edilen zaman domeni NMR sinyali



Şekil 5.11. Kauçuk+yağ karışımına CPMG serisi uygulanması sonucu elde edilen zaman domeni NMR sinyali

Tek başına kauçuk deneyinde katı maddenin kısa durulma zamanına sahip NMR sinyalinin çabuk söndüğü görülür. Kauçuk+yağ süspansiyon karışımının sinyalinin ise iki bileşenli olduğu açıktır. Önce çabuk durulan kauçuk sinyali sonrada daha uzun zaman diliminde devam eden yağ sinyali Şekil 5.11’de gözlenmektedir.

Sonuç olarak, yaptığımız t₂me-domain NMR ölçümleri sanayi ve güvenlik amaçlı uygulamalar açısından çok ümit verici sonuçlar vermiştir. Ancak bunların ticari cihazlara dönüşmesi için çok ayrıntılı niceliksel araştırmalara gerek duyulacaktır.

5.2. 2D-(İki boyutlu) Laplace NMR Üzerine Deneyler ve Sonuçları

2D (İki boyutlu) NMR’da moleküllerin durulma, difüzyon, frekans gibi parametreleri arasındaki korelasyonları incelemek için bu parametrelerden herbirinin bir boyutu temsil ettiği 2 boyutlu grafikler kullanılmaktadır. Bu 2D grafiklerinde çapraz pikler moleküllerin dönüşümü, yeniden düzenlenmesi gibi moleküler hareketi açıklamaktadır. Bu parametreler içerisinde en yaygın şekilde kullanılan frekans değişimi metodu moleküler analiz ve malzeme mühendisliğinde çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Son zamanlarda protein dinamiğini, polimer sistemlerin, gözenekli ortamların ve diğer maddelerin incelenmesinde 2D yöntemlerin kullanılmasında belirgin bir artış vardır [151-171]. Ayrıca son yıllarda durulma NMR ve MRI teknikleri örneğin gıdaların işlenmesi ve kalite kontrolü için yaygınlaşmaktadır. Bunun gibi 2D değiş-tokuş NMR tekniği katı-yağ içeriğinin analizini geliştirmek için de kullanılabilir. Her ikisini de içeren bir karışım durulma sinyalinde iki bileşen gözlenecektir. Katı-yağ sinyali homojen manyetik alanda hızlıca bozunurken sıvıya ait sinyal çok daha yavaş bozunur. Suyun durulma zamanı protein konsantrasyonu gibi bölgesel su çevresine bağlı iken yağınki ise yağın doğasına bağlıdır. Bazı durumlar her iki durulma zamanı kayabilir de örtüşebilirler de. 2D Laplace NMR yöntemi durulma ve difüzyon parametreleri örtüşen malzeme bileşenlerinden gelen durulma sinyallerinin korelasyon analizini yapmak için yardımcı olacaktır. 2D Laplace tekniği esasında tek bir durulma zamanına sahip exponansiyel fonksiyon yerine bu tip fonksiyonlar üzerinden Fourier dönüşümüne benzer bir dönüşüm yapmaktadır. Günümüzde 2D Laplace yöntemine dayalı NMR

analizinde kayda değer bir gelişme sağlanmıştır. Bu teknik sayesinde T_1 - T_2 , D - T_2 , D - T_1 , T_2 - T_2 parametreleri arasında korelasyon ve değiş-tokuş etkileri incelenir. Bu konuda Venkataraman ve arkadaşları tarafından 2D ters Laplace üzerine 2000 yılında yapmış olduğu çalışma bir ilk olma niteliği taşımaktadır [151-171].

Bu metodlar kısmen homojen olmayan manyetik alanlarda da uygulanabilmektedir. Portatif manyetik rezonans cihazlarının, kalite ve süreç kontrolü için oldukça cazip bir kullanıma sahiptir. Bu da 2D Laplace yönteminin önemini arttırmaktadır. Su ve organik maddelere uygulanabilen bu tip NMR metotları aslında NQR ile incelenebilen inorganik maddeler üzerinde uygulanabilir.

5.2.1. Ters Laplace ve Puls Zinciri

2D Laplace tekniği esasen tek bir durulma zamanına sahip exponansiyel sönüm fonksiyonları yerine bu tip fonksiyonlar üzerinden Fourier dönüşümüne benzer bir dönüşüm yapmaktadır. 2D deneyleri için NMR puls zincirleri evolution (devinim) ve dedeksiyon zamanı olmak üzere en azından iki zaman periyodu içerir. RF pulsları, serbest presesyon, ve manyetik gradyent alanları her biri x_1 ve x_2 gibi değişkenlerle tanımlanabilen spin sisteminin deviniminde periyodik artış sağlar. Bu tür bir ölçümde sonuç 2D matrix M formatında yazılabilir:

$$M(x_1, x_2) = \iint k(x_1, x_2, R_1, R_2) f(R_1, R_2) dR_1 dR_2 \quad (5.2)$$

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

$$k(\tau, T_2) = \exp(-\tau / T_2) \quad (5.3)$$

Bu çoklu-yankı CPMG zincirinde bozulan enine manyetizasyonu tanımlar. Burada τ her bir yankının geçen toplam zamanıdır ve T_2 spin durulma zamanıdır.

2D ters Laplace Denklem 5.2'deki 1D formunda yazılabilir. Fakat kernel matrisi çok büyük olacaktır. 2D Laplace NMR deneylerinin çoğu için deneysel tasarım 1D Kernel fonksiyonunu bozar ve bu durumda tüm Kernel fonksiyonları birbirinden bağımsız iki Kernel fonksiyonu şeklinde yazılabilir.

$$k(x_1, x_2, R_1, R_2) = k(x_1, R_1)k(x_2, R_2) \quad (5.4)$$

Örneğin; T_1 - T_2 deneyleri için kerneller $k_1 = [1 - 2\exp(-\tau_1/T_1)]$ ve $k_2 = \exp(-\tau_2/T_2)$ olup bu durumda Denklem 5.2;

$$\mathbf{M} = \mathbf{K}_1 \mathbf{F} \mathbf{K}_2 + \mathbf{N} \quad (5.5)$$

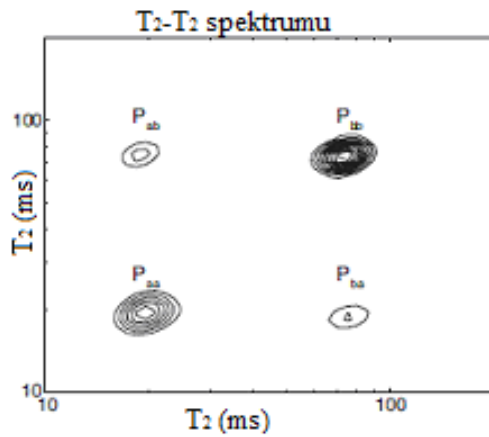
Burdaki $\mathbf{M}$ ve $\mathbf{N}$ 2D matris formuna sahip data ve gürültüyü temsil etmektedir. Matris elemanları $(K_1)_{ij} = k_1(x_{1i}, R_{1i})$ ve $(K_2)_{ij} = k_2(x_{2j}, R_{2j})$ şeklinde tanımlanabilir [158-159-171].

5.2.2. Ters Laplace Dönüşümüne Dayalı İki Boyutlu Durulma ve Değiş-Tokuş NMR Metodu

Çok- boyutlu Ters Laplace dönüşümü (Inverse Laplace Transformation-ILT) algoritmasının geliştirilmesi son zamanlarda oldukça popülerdir. Bu metot ile gözenekli ortam araştırmalarında moleküler yer değiştirme deneyleri, difüzyon deneyleri ve çok-boyutlu durulma deneylerinde çok geniş bir uygulama alanı sağlamaktadır. ILT metodunda üç veya daha fazla boyutta hareketler incelenebilmektedir. 1993 yılında Harbison 2D ILT NMR deneyleri için puls zinciri geliştirmiştir. Gözenekli ortamların NMR difüzyon ve durulma ölçümleri, karmaşık işlem görmüş yiyeceklerin, bozulmamış hücrel bitki dokularının, tuz kayaları gibi gözenekli kayalar ve doğal veya insan eliyle yapılmış diğer heterojen maddelerin yapısının çalışılmasında önemlidir. NMR durulma zamanlarının ve difüzyon sabitlerinin dağılımı moleküler türlerin parmak izi gibi kullanılır. Bu metotla klasik spin durulma ve difüzyon etkilerinden dolayı NMR sinyalindeki bozulmalar incelenir. Data analizi durulma zamanları veya difüzyon katsayılarında bir spektrum elde etmek için ters Laplace gerekmektedir. Bu yöntem sayesinde Hürlimann ve

Venkataaraman difüzyon ve durulma etkilerini içeren spin dinamiğini analiz ettiler [161-162].

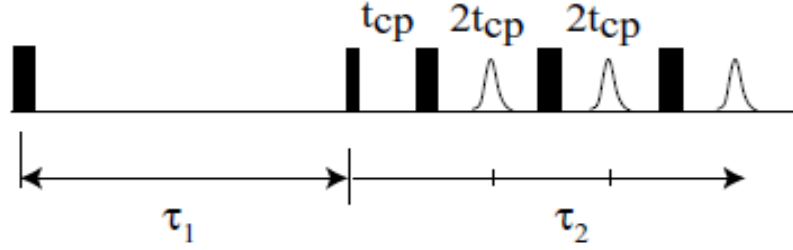
2D çapraz – korelasyon spektrumu 1D durulma zamanı dağılımından daha fazla bilgi içermektedir. Son zamanlarda Callaghan ve ekibi relaxametre ve difüzmeteri için 2D Laplace metodlarını tartışmaktadır. Bu ekip tarafından ölçülen durulma-durulma T_2 - T_2 değişimli 2D spektrumunu üzerine bir deneysel sonuç örneği şekil 5.12’de gösterilmiştir. Farklı karışım (karışım) zamanları için ölçülen bu tür spektrumların analizinden, değiş-tokuş oranları tespit edilebilir ve bu analizler yardımıyla maddenin özellikleri yorumlanabilir. 2D ILT metodu Callaghan, Furo ve Song tarafından değiş-tokuş ölçümlerinde kullanılmıştır.



Şekil 5.12. Bir tek karışım zamanında T_2 - T_2 'nin değiş-tokuşu [161].

Durulma tüm deney boyunca spin magnetizasyonu etkilediğinde, 2D değiş-tokuş metodunda moleküllerin başlangıç ve son durumlarını ayıran ‘karışım (mixing) zamanı’ gibi bir değişken üzerinden özel molekülün manyetizasyonunu incelenir. Sonuç olarak, karışım zamanı değişkeni üzerinden belirlenen (gözlenen) T_2 değişimi moleküler değiş-tokuş hızını tanımlar, çünkü molekül belli bir süre sonra bir ortamdan başka bir ortama difüze eder. Metodun kalbi 2D ILT olup spin durulma zamanlarının dağılımına bağlı olarak çoklu-expononsiyel sönümlü ve zamana bağlı sinyali iki boyutlu durulma zamanlarının dağılım haritasına çevirmesidir. Köşegen dışı pikler farklı büyüklükteki porlar veya farklı bileşenler arasında hareket eden molekülleri tanımlar.

Washburn ve arkadaşları karışım zamanının 2D T_2 değiş-tokuş dağılımlarının köşegen dışı pik şiddetleri üzerindeki etkisini incelediler. 2D T_2 durulma değişim metodu kaya veya toprak türü gözenekli ortamlarda nüfuz hızları hakkında 1D T_2 ölçümlerine kıyasla çok daha sağlam ve doğru bilgi verir.



Şekil 5.13. T_1 ve T_2 korelasyon haritasının ölçümü için gerekli olan puls zinciri

T_1 ve T_2 durulma parametrelerinin 2D Laplace tekniği ile ölçülmesi farklı molekül türlerin ve onların dinamiğinin tespit edilmesinde kullanılabilir. Deneysel olarak, magnetik rezonans sinyali birbirinden bağımsız zaman değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ölçülebilir. Örneğin T_2 - T_2 değiş-tokuş haritaları ve T_1 - T_2 korelasyon haritaları CPMG puls zinciri ve basit bir magnet kullanılarak ölçülebilir. Deneysel 2D datalarının analizi için 2D ILT uygulanır. Şekil 5.13'teki puls zinciri diyagramında τ_1 , T_1 boyuna manyetizasyonun ters toparlanma zamanı ve τ_2 yankı zamanı olup T_2 ile durulur. Burada iki tane bağımsız değişken vardır ve doğru data iki boyutlu $M(\tau_1, \tau_2)$ şeklinde yazılabilir (düzgün yaz). İdeal durumda bu sinyal T_1 ve T_2 'nin olasılık yoğunluğu ile olan ilişkisi:

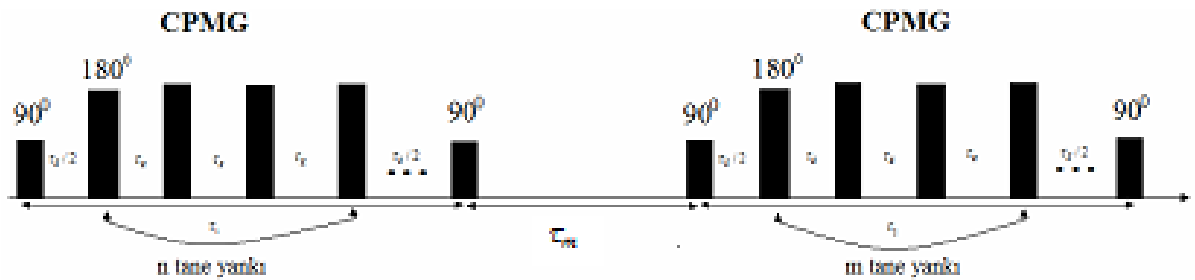
$$M(\tau_1, \tau_2) = \int (1 - 2e^{-\tau_1/T_1}) e^{-\tau_2/T_2} F(T_1, T_2) dT_1 dT_2 + E(\tau_1, \tau_2) \quad (5.6)$$

şeklindedir. Burada $E(\tau_1, \tau_2)$ deneysel gürültüdür. $F(T_1, T_2)$ iki zaman aralığındaki T_1 ve T_2 durulma zamanlı moleküllerin olasılık yoğunluğuyla ilişkilidir. Tüm T_1 ve T_2 için $F(T_1, T_2) \geq 0$ olur. İntegralin $(1 - 2e^{-\tau_1/T_1}) e^{-\tau_2/T_2}$ kısmı $T_{1,2}$ ve $\tau_{1,2}$ ile bağlantılı olup kernel olarak adlandırılır.

5.2.3. Örneklerin Hazırlanması, Deney Düzenegi ve Kullanılan Metot

T_2 - T_2 korelasyon ölçümleri Kea (Magritek Ltd.) NMR spektrometresiyle kontrol edilen (^1H rezonans frekans 9.5 MHz) el yapımı koillerden ve Halbach mıknatıstan oluşan bir sistem kullanılarak kumların iki türü ve farklı büyüklükteki cam tanecikleri üzerinden alınmıştır. Veriler Prospa V22.13 yazılımı (Magritek, Ltd) ve Prof. P. T. Callaghan- Nelling (Victoria Üniversitesi) tarafından geliştirilen 2D Laplace Inversion programı ile işlendi. Ölçümler porlar arasındaki değiş- tokuş gibi bir örnekteki dağılmış porların tanımlanmasını yapar. Bir molekül büyük bir gözenekten küçük bir gözeneğe doğru hareket ettikçe nükleer spin durulmaları değişir.

Burada iki tane CPMG zinciri kullanılarak, Şekil 5.14, iki boyutlu durulma değişimleri ölçüldü. Birinci CPMG zinciri n tane pulstan oluşmakta ve n sayısı bir deneyden diğer deneye logaritmik olarak artmaktadır. İkinci CPMG zinciri bir τ_m diye adlandırılan karışım zamanı ile ayrılır ki bu karışım süresinde moleküller arasında değiş- tokuş meydana gelir [167]. τ_2 zamanının uzunluğu ikinci zincirdeki 180 puls sayısına (m) bağlıdır. Birinci zincirdeki yankı sayısı logaritmik olarak değiştirilir ve böylece son deneyde τ_1 değeri τ_2 değerine eşit olacaktır.



Şekil 5.14. T_2 - T_2 değiş-tokuşunun değerlendirilmesinde kullanılan puls zinciri

Puls zincirinden dedekte edilen sinyaller multi-exponential olup 2D durulma zaman dağılımına dönüştürmek için ters Laplace dönüşümünün [ILT] kullanılması gerekmektedir. 2D grafiğindeki köşegen pikler porlar arasında değiş- tokuş yapmayan molekülleri temsil ederler ve bu moleküller aynı spin-spin durulma zamanına sahiptir. Köşegen dışı pikler ise durulma zamanının karışımını temsil eder

bu durumda porlar arasında moleküller değiş- tokuş vardır. Çoklu-bölge değiş-tokuş durumunda sonuçlardaki karmaşıklık daha fazla artar ve sonuçlar ancak bilgisayar simülasyonu ile yorumlanabilir [154].

5.2.4. Deney Sonuçları

Düşük akış durumunda yüzeye bağlı su molekülleri ile porlarda tuzaklanmış su moleküllerinin değiş-tokuşu söz konusudur. Su moleküllerinin değiş tokuşunun söz konusu olduğu bu durumda pikler grafikte köşegen üzerinde çok az bir asimetrik olacak şekilde yerleşmişlerdir. Birçok bölgede değiş- tokuşun olması ve akışında tek yönlü olması bu asimetrikliğin sebebi olabilir. Hızlı akışlar köşegen üzerine yerleşmiş bu piklerde farkedilebilir bir değişim oluşturur. Akış hızı arttıkça köşegen piklerinde kayma meydana gelir. Akış durdurulduğunda, hızlı akışlarda ortaya çıkan köşegen dışı pikler artık gözlenmemiştir. Grafiklerde görülen çok küçük sapmalar ise aşırı suyun yavaş süzölmesinden kaynaklanabilir.

Genel olarak transport (akış) etkisiyle gözenekli ortamlarının incelenmesi çok faydalı bir yöntemdir. Durulma zamanı değiş- tokuş deneyleri ortamın moleküler yer değiştirme süreçleri hakkında bilgi verir. Bu tür deneyler manyetik alan homojenliğinin çok iyi olmadığı cihazlarda bile iyi sonuçlar verirler fakat elde edilen dataların analizi oldukça zordur, çünkü karıştırma ve dedeksiyon zamanları gözenekli ortamdaki sıvılar için aynı mertebededir. Değiş-tokuş süreçlerinin nicelik parametreleri nümerik yöntemler kullanılarak elde edilebilir. Bu deneyler yardımıyla gözeneklerin büyüklük dağılımı, gözenek/madde oranı, ortalama gözenek geometrisi gibi gözenekli ortamların tanımlanmasında kullanılan parametreleri elde etmek mümkündür.

Sonraki bölümde verilen araştırmaların deneysel kısmı yurtdışında (Prof. Dr. Bernhard Blümich'in labaraturında) yapılmıştır.

5.2.4.1. Kum örneklerinden elde edilen 2D ILT Sonuçları

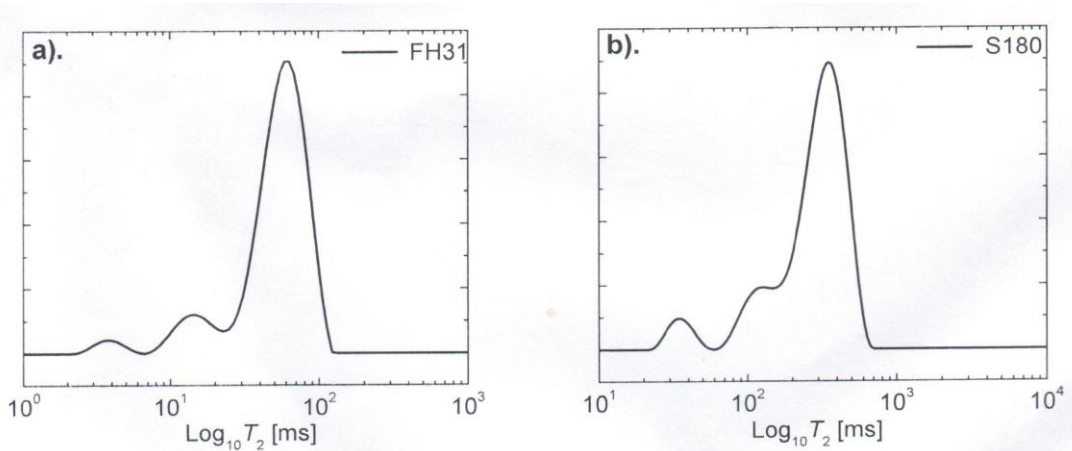
1D ve 2D deneyleri 9.5 MHz proton frekansına eşdeğer manyetik alana sahip bir Halbach mıknatıs yardımıyla alındı. Puls serisi olarak 3600 ve 6000 darbe zinciri

ve puls arası yankı sinyalini ölçme zamanı (S180) Nolu örnek için 300 μ s ve (FH31) Nolu örnek için ise 700 μ s olup puls uzunluğu 10 μ s idi. NMR sinyallerini tekrarlayarak toplamak için 7-10 s arasında bir gecikme zamanı kullanıldı. 1D deneylerinde kullanılan tekrar sayısı 128 olup 2D deneylerinde her biri 16 tekrardan oluşan 32 değişken yankı serisi kullanıldı.

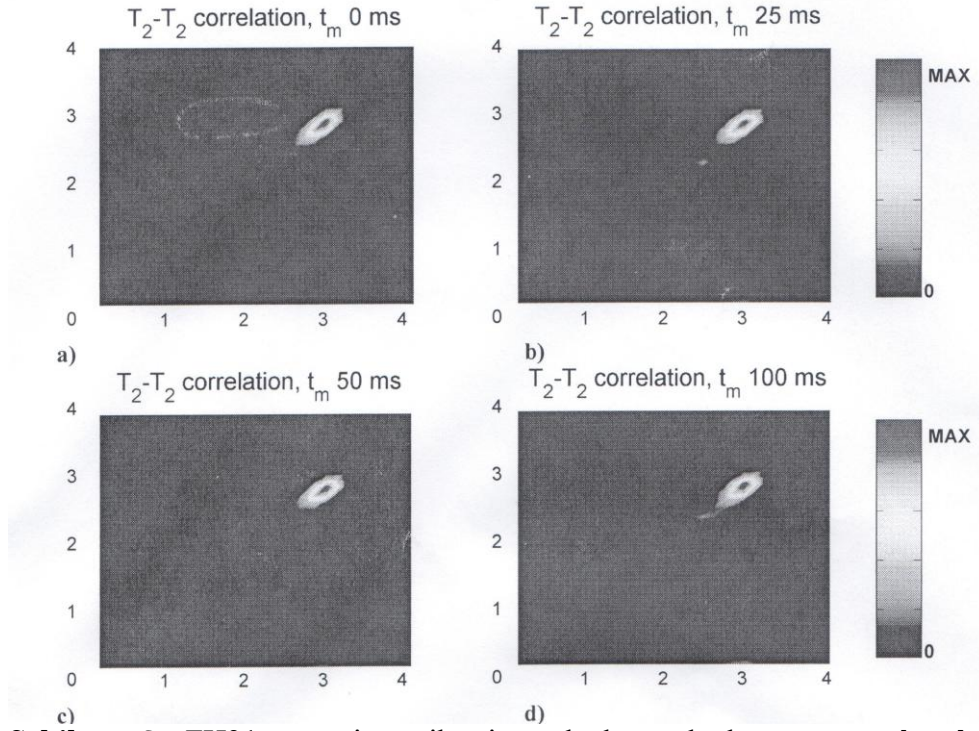
Farklı tanecik boyutuna sahip kumlar iki tip deney koşulunda incelenmiştir. Birinci tip deneylerde; NMR ölçümleri statik koşullarda alınmış olup, ikinci tip deneylerde ise bir pompa yardımıyla sisteme distile su pompalandı ve sistemin bir filtre gibi nasıl davrandığı incelendi.

Statik Sistemlerde 1D ve 2D T_2 dağılımları

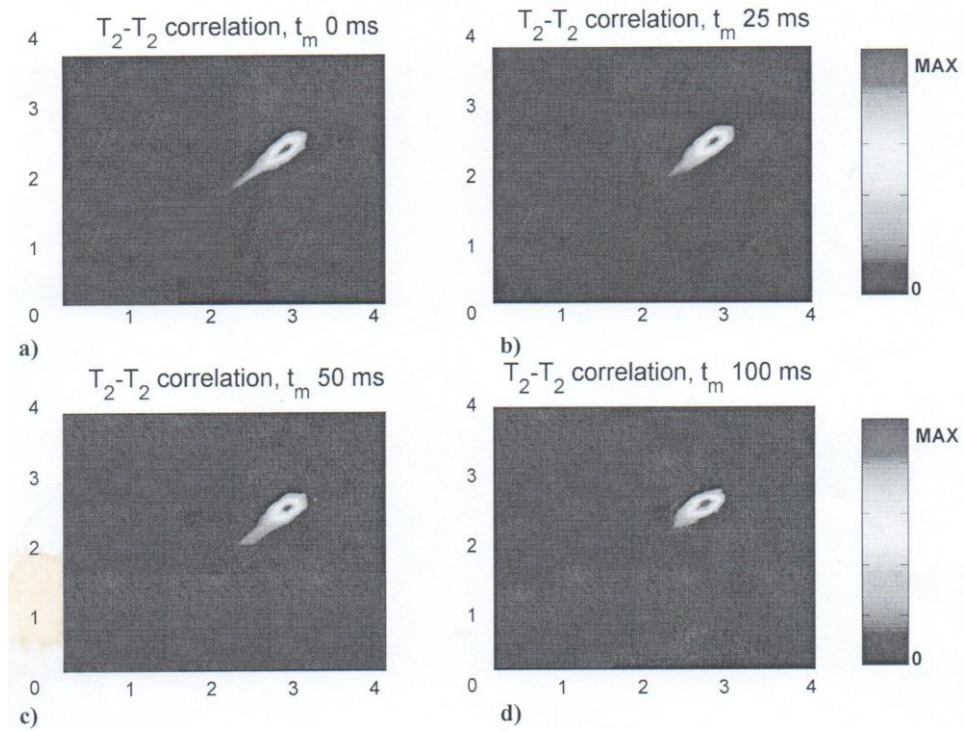
T_2 - T_2 grafiğindeki köşegen üzerindeki pikler herhangi bir değişimin (değiş-tokuşun) olmadığı gözenekleri temsil etmektedir ve bunların bir boyuttaki (1D) T_2 değişimi Şekil 5.15'te ve 2D T_2 - T_2 haritaları ise Şekil 5.16'da verilmiştir. Köşegen dışı pikler iki gözenek arasında meydana gelen sıvı moleküllerinin değiş-tokuşu temsil eder. Değişimleri gözlemlediğimiz karışım zamanı gözenekten gözeneğe değiş-tokuş yapabilen moleküllerin zamanını yansıtır. FH31 örneği için değiş-tokuş olayı en iyi şekilde 100 ms' de meydana geldiği görülmektedir (Şekil 5.16). S180 örneğinde karışım zamanı 0 ms ve 25 ms saniye olduğu dağılımlarda pik boyunca herhangi bir değişim gözlenmezken konumunda 50 ms ve özellikle 100 ms olduğu zaman değişim kendini ortaya koymaktadır.



Şekil 5.15. Örneklerin T_2 dağılımının bir boyutlu ters Laplace dönüşümünü göstermektedir. Her bir pik farklı büyüklüğe sahip gözenekleri işaret etmektedir



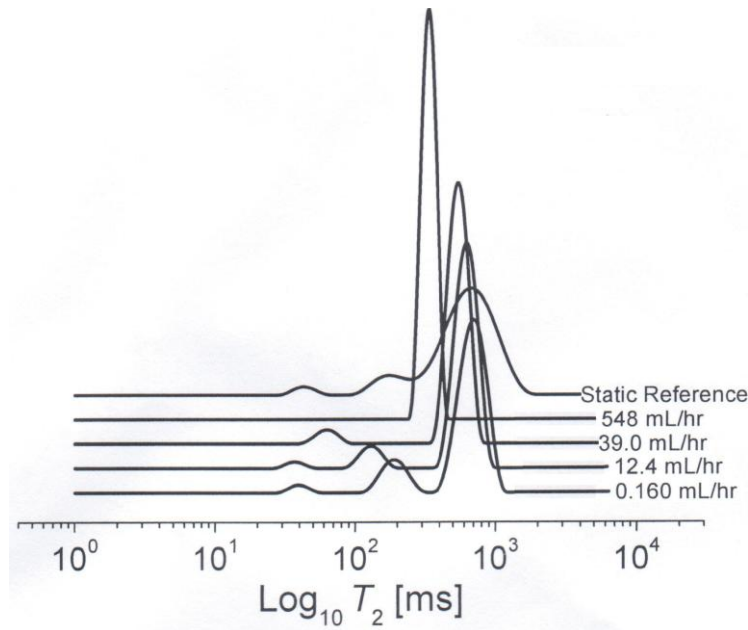
Şekil 5.16. FH31 örneği statik sistemdeyken ölçülmüş T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms



Şekil 5.17. S180 örneği statik sistemdeyken ölçülmüş T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms

Akışın olduğu sistemlerde durulma zamanının dağılımları

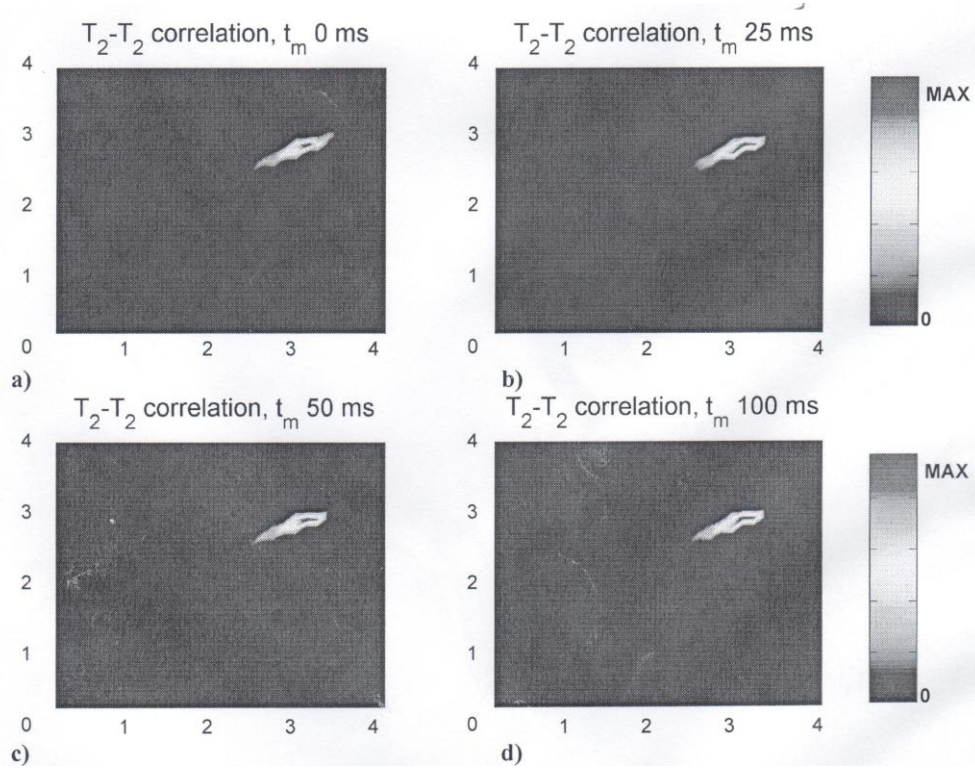
Bir boyutta direk akışın uygulandığında ana etki kum moleküllerinin yeniden paketlenmesi ve bu durumda daha sıkı bir yapı meydana geldiğinden durulma zamanlarının ortalaması düşer. Akış hızı arttırıldığında, dağılım daralır ve piklerin ortalama değeri aşağı doğru azalır (Şekil 5.18). Yüksek akış hızlarında, 548 ml/h, yalnızca bir bileşen elde edilmektedir.



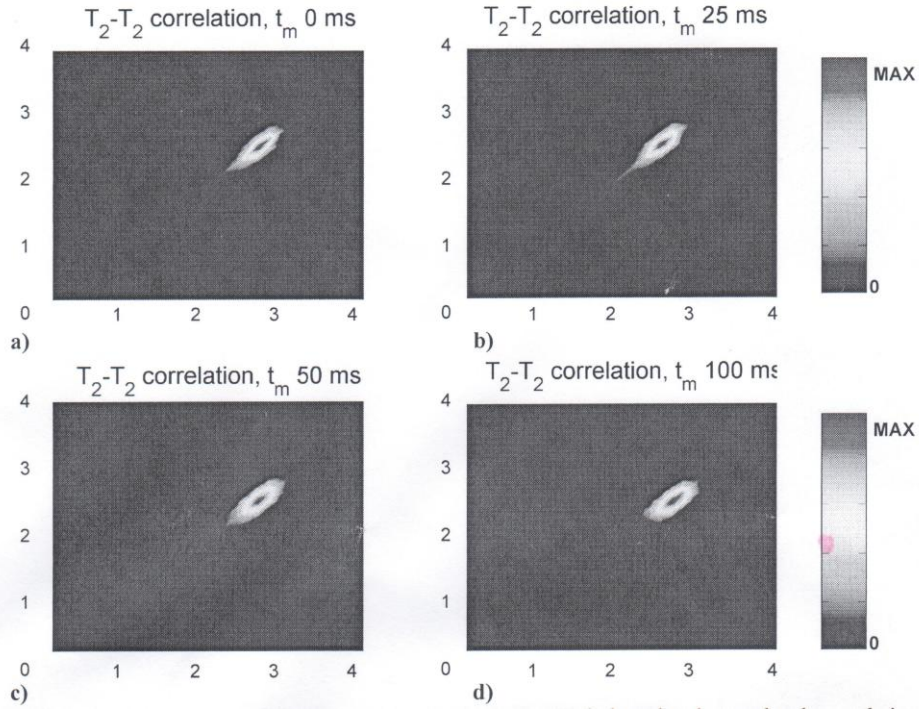
Şekil 5.18. FH31 örneğinin durulma zaman dağılımının farklı akış hızlarındaki değişimi

Durulma değiş-tokuşunun ilk deneyleri şimlenmemiş (yani manyetik alanı çok homojen olmayan) 0.51 T Halbach mıknatıs ile yapılmıştır. Farklı kum örnekleri incelenmiştir. [36]. 1D ILT yardımıyla ölçülen T₂ dağılımı 3 pik içermektedir (Şekil 5.18). Düşük hızlı akışlarda, tanecik yüzeylerine bağlı su ve porlarda tuzaklanmış akışkan suyun yavaşça değiş-tokuş yaptığı görülür ve bu da 2D haritalarında (Şekil 5.19-5.26) köşegen sinyallerindeki artıştan belli olur. Pikler grafikte köşegen üzerinde çok az bir asimetrik olacak şekilde yerleşmiştir. Birçok bölgede meydana gelen değiş-tokuş ve tek yönlü akış bu asimetrinin sebebi olabilir. Hızlı akışlarda bölgeler arasında değiş-tokuş zamanı parçalara ayrılıp incelenmiş ve yalnızca bir

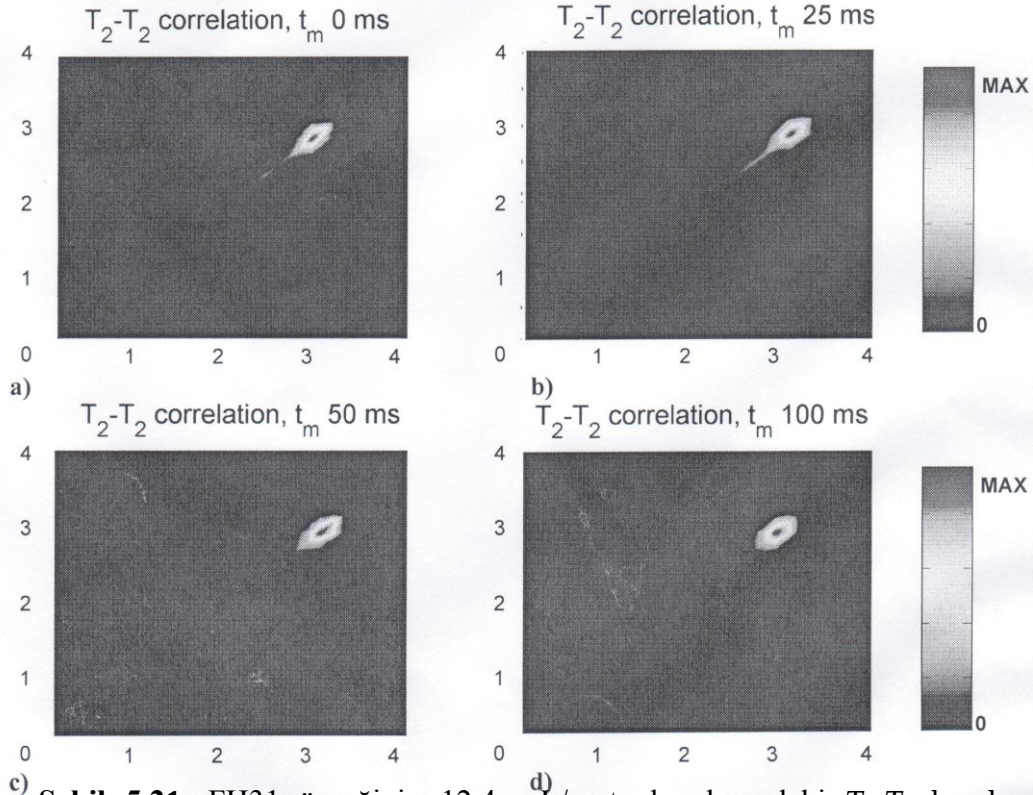
durulma piki elde edilir (Şekil 5.25-5.28). Hızlı akışlar piklerde hemen farkedilir bir değişim oluşturur ve akış hızının artmasıyla piklerde kayma meydana gelir. Sıvı akışı tamamen durdurulduğunda köşegen dışı pikler artık gözlenmemiştir. FH31 örneği için sonuçlar Şekil 5.21, 5.23, 5.25.'te, S180 örneği için sonuçlar Şekil 5.22, 5.24, 5.26.'da verilmiştir. Dağılımdaki köşegen piklerinde görülen sapmalar aşırı suyun yavaş yavaş süzülmesinden kaynaklanabilir. Yukarıda yapılan analiz niteliksel olup değiş-tokuş haritalarının niceliksel (quantitative-sayısal) incelenmesi için bilgisayar simülasyonlarına ihtiyaç vardır. Bu ise çok karışık ve zaman gerektiren bir işlem olup, aynı zamanda tek başına bir tez konusu olacak kadar geniş bir çalışma gerektirdiğinden bu tezin kapsamı dışında kalmıştır.



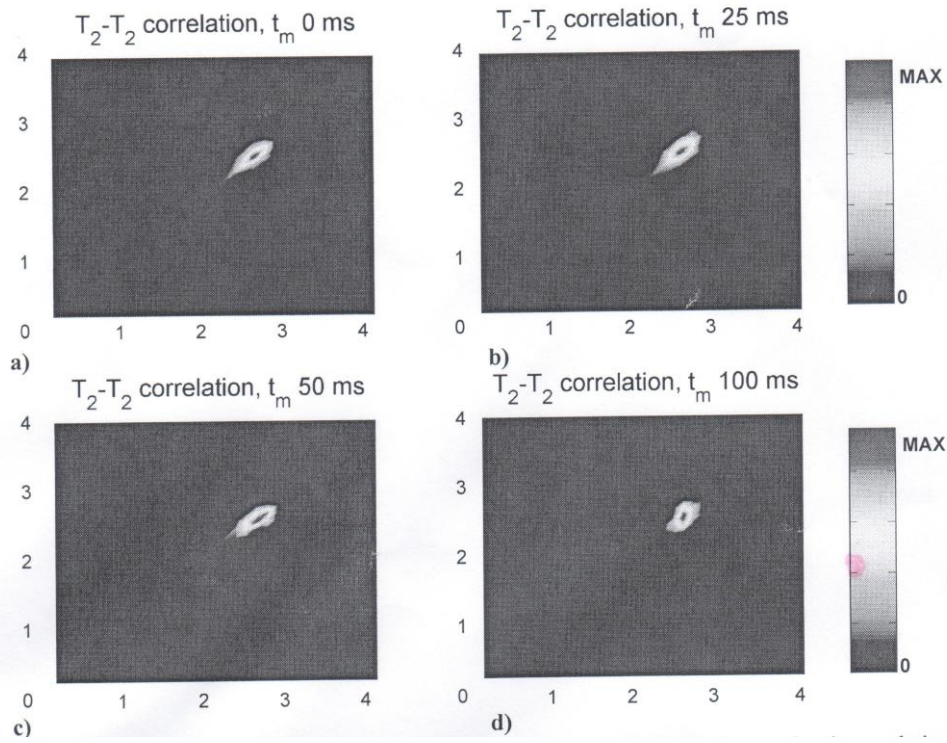
Şekil 5.19. FH31 örneğinin 0.160 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms



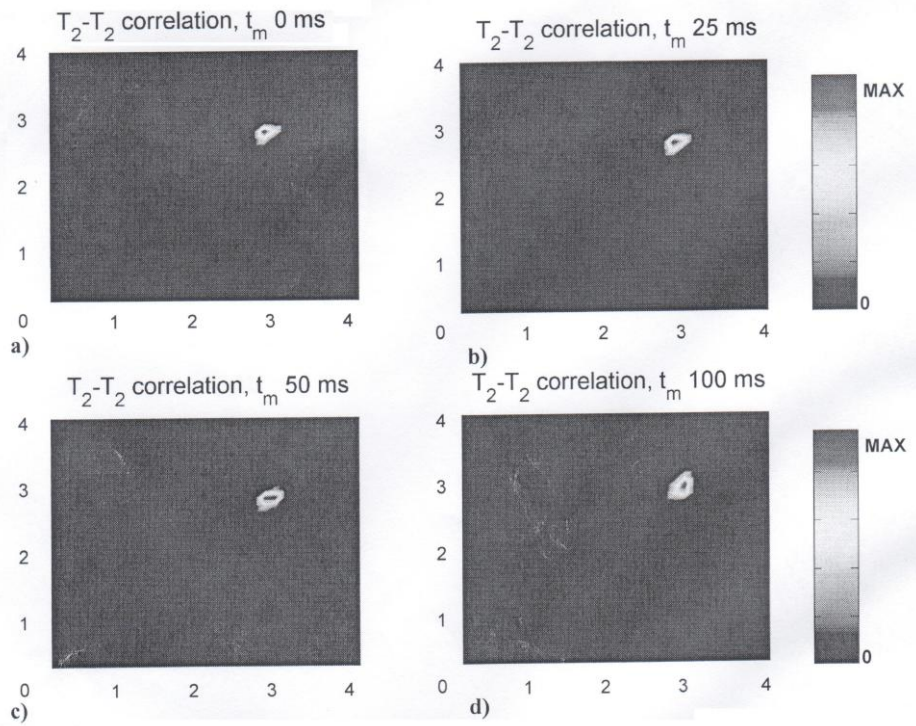
Şekil 5.20. S180 örneğinin 0.160 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms



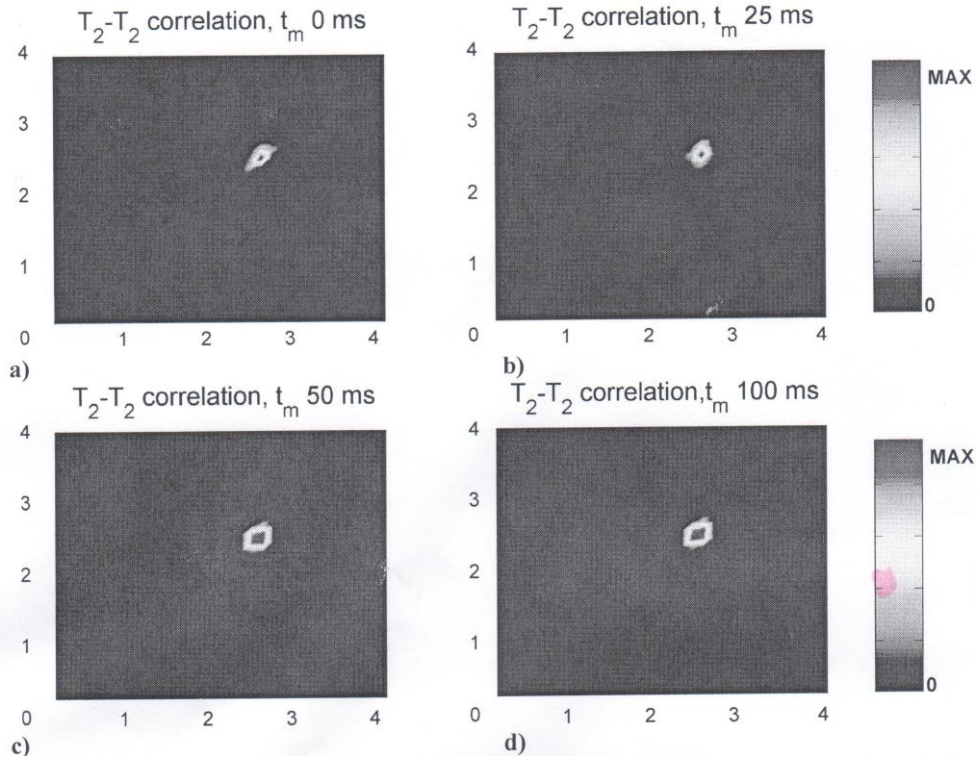
Şekil 5.21. FH31 örneğinin 12.4 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms



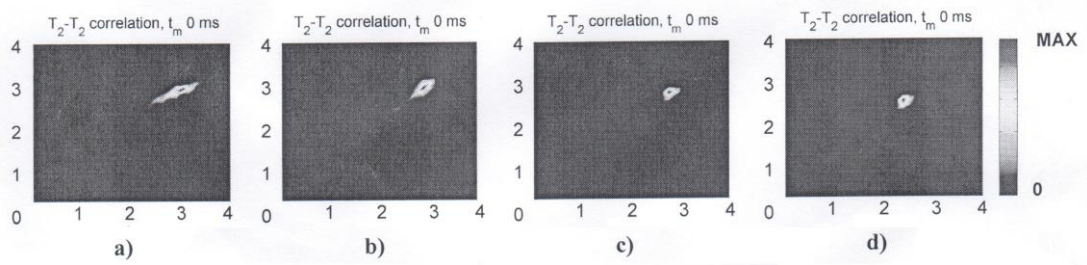
Şekil 5.22. S180 örneğinin 12.4 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms



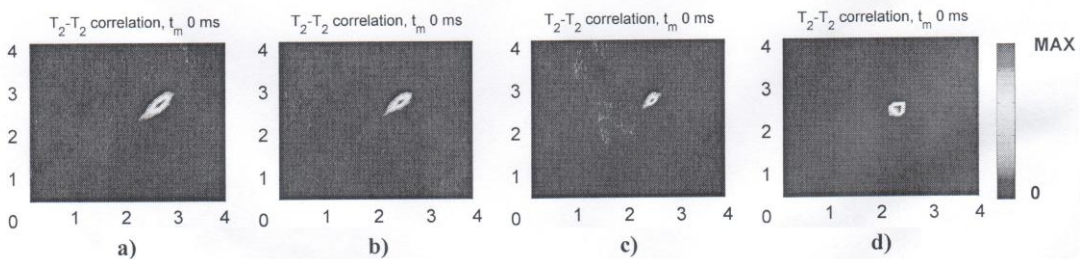
Şekil 5.23. FH31 örneğinin 39.0 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms



Şekil 5.24. S180 örneğinin 39.0 mL/saat akış hızındaki T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0 ms, (b) 25 ms, (c) 50 ms, (d) 100 ms



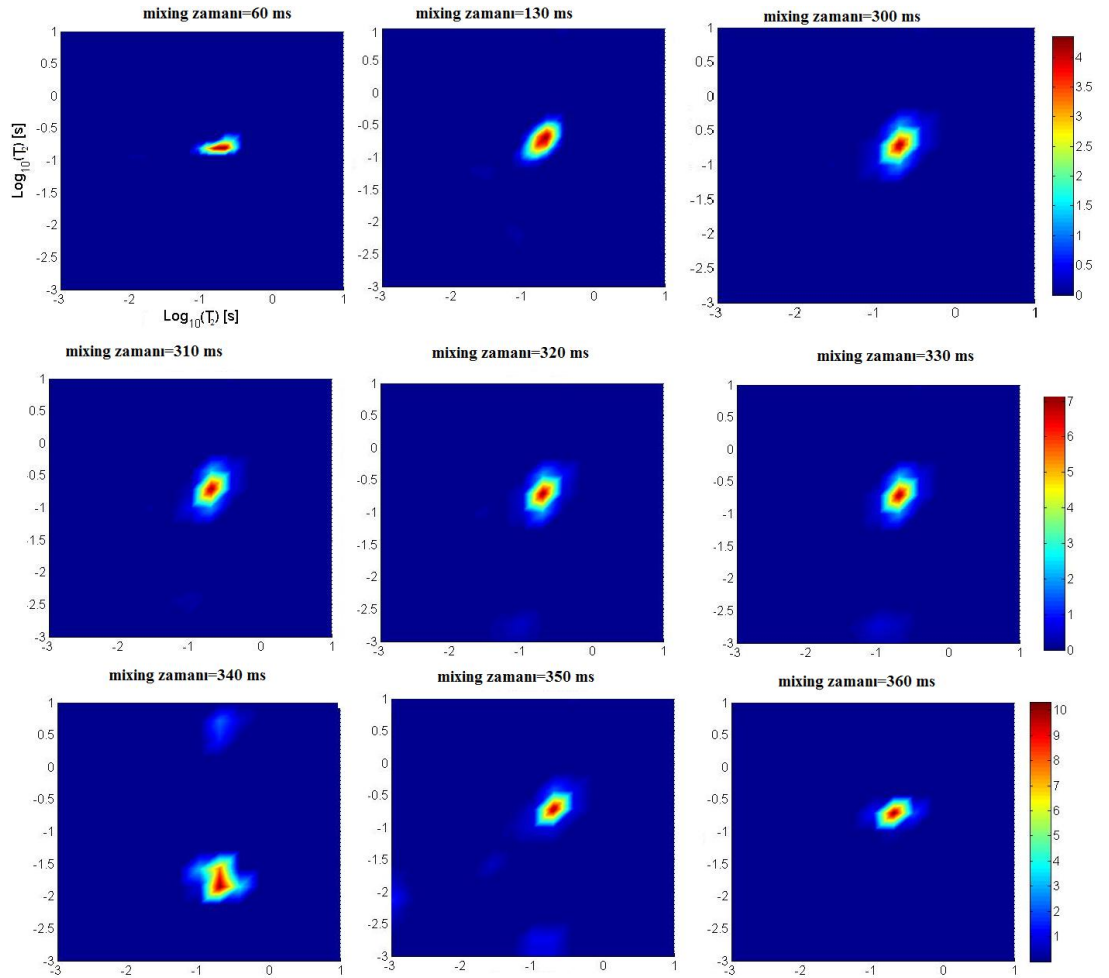
Şekil 5.25. FH31 örneği üzerine akışın etkisinin 0 ms karışım zamanında T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0.160 mL/saat, (b) 12.4 mL/saat, (c) 39.0 mL/saat, (d) 548 mL/saat



Şekil 5.26. S180 örneği üzerine akışın etkisinin 0 ms karışım zamanında T_2 - T_2 korelasyonunun logaritmik skaladaki iki boyutlu grafiği (a) 0.160 mL/saat, (b) 12.4 mL/saat, (c) 39.0 mL/saat, (d) 548 mL/saat

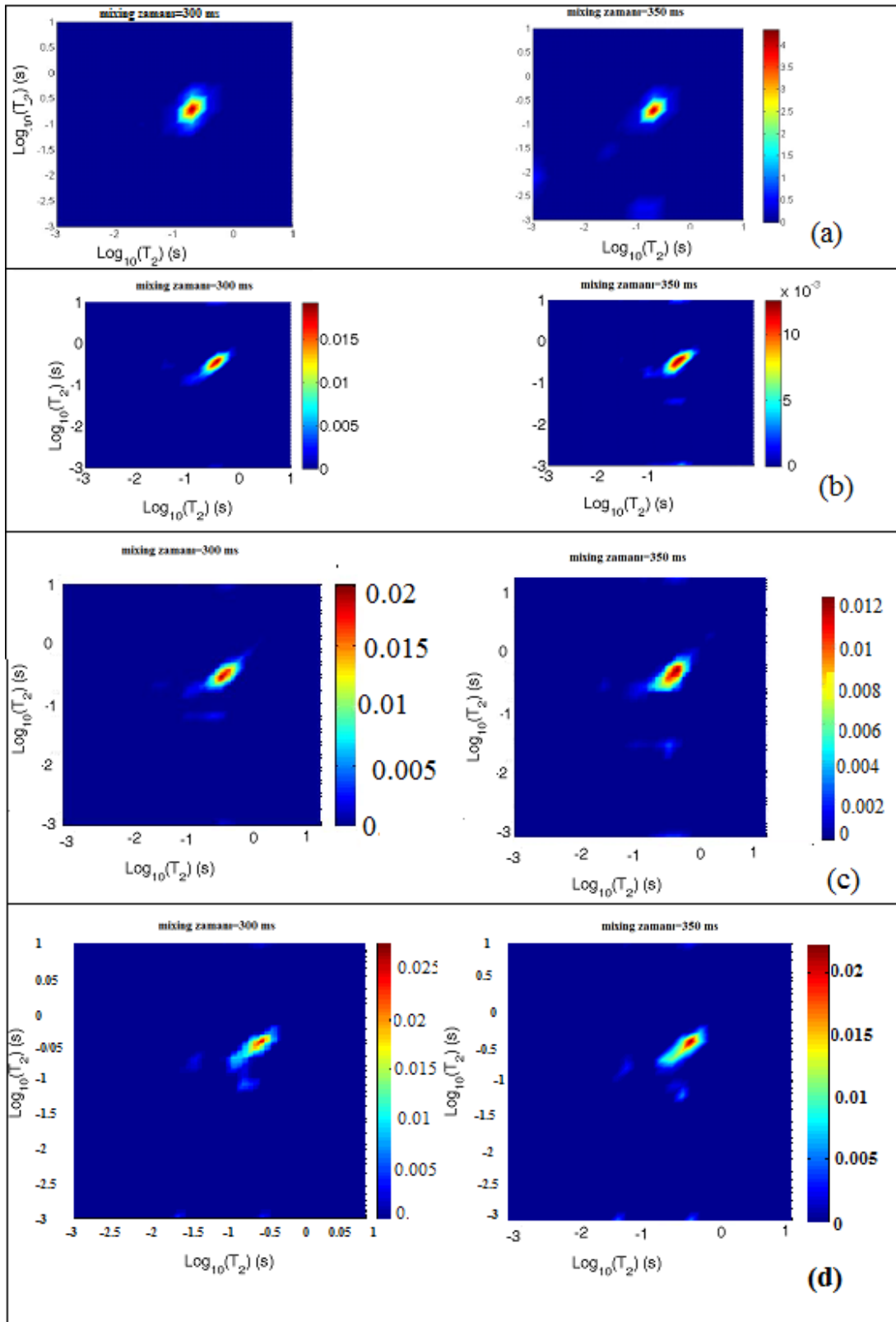
5.2.4.2. Cam taneciklerinden elde edilen 2D ILT Sonuçları

Ölçümler portatif NMR cihazı ile bir Halbach mıknatısından oluşan sistem kullanılarak yapılmıştır. Cam tanecik örnekleri tabanı su akışına müsait olan bir tüp içerisine doldurulmuştur. 2D Laplace değiş-tokuş NMR çalışması 5.9 MHz ^1H NMR frekansında, 90-106 μm , 212 μm çaplarına sahip cam tanecikleri üzerinde su akış hızını değiştirilerek incelenmiştir. 90-106 μm glass paketindeki su için T_2 'nin logaritmik skaladaki değiş-tokuş grafikleri Şekil 5.27'de verilmiştir. Bu grafikte 130 ms ve 350 ms karışım zamanlarında köşegen dışında pikler yokken 300-340 ms aralığında köşegen dışı pikler gözlemlenmektedir. Bu da değiş-tokuş olayının bu zaman aralıklarında gerçekleştiğini göstermektedir, çünkü değiş tokuş olayı karışım zamanına göre ya çok yavaş yada çok hızlı olduğu durumlarda gözlenmez



Şekil 5.27. 90-106 μm glass paketindeki su için T_2 'nin logaritmik skaladaki değiş-tokuş grafikleri

Akış hızının değiş-tokuş süreleri üzerindeki etkisi ise. 90-106 μm boyutundaki cam tanecikleri için Şekil 5.28’de verilmiştir. Düşük akışlarda, yüzeye bağlı su molekülleri ve cam tanecikleri arasındaki boşluklara yerleşmiş su moleküllerinin yavaşça değiş-tokuş yaptığı görülür. Kum örnekler için yaptığımız yorum burda da geçerlidir. Şekil 5.28’de görüldüğü gibi düşük hızlarda köşegen üzerindeki piklerde belirgin bir asimetriklik görülmektedir. Bu da bir çok bölgede değiş-tokuşun olduğunu göstermektedir. Su akışı örnek tüpünün boyuna eksenini doğrultusunda olmasından dolayı cam tanecikleri daha sıkı bir paket oluşturmuş ve bunun neticesinde hızlı akışlarda simetriklikten sapmalar meydana gelmiştir.



Şekil 5.28. 90-106 μm glass paketindeki su için T_2 'nin logaritmik skaladaki değiş-tokuşun akış hızına bağlı olarak değişiminin grafikleri. (a) Akış hızı 20 mL/saat; (b) Akış hızı 17 mL/saat; (c) Akış hızı 15 mL/saat; (d) statik durum

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Neredeyse tüm patlayıcı maddelerin kimyasal yapısında azot bulunmaktadır. ^{14}N azot çekirdeği patlayıcı türüne göre belli frekanslarda Nükleer Kuadrupol Rezonans (NQR) sinyali vermektedir ve bu olay patlayıcı dedeksiyon yapmak için kullanılabilir. Fakat NQR yönteminde düşük hassasiyet (özellikle, TNT gibi maddeler için) halen ciddi bir problemdir.

Tez çalışmaları yapılırken NQR tekniğinin hassasiyetini arttırmak amacıyla çeşitli elektronik devreler ve prob üniteleri tasarlanmış ve yapılmıştır. İlk olarak tek kanallı daha sonrasında ise iki frekanslı deneyler için iki frekanslı dedektör ünitesi yapılmıştır. Bu ünite için tek ve iki frekanslı bobin, iki kanallı ön yükselteç, düşük sıcaklık ölçümleri için de elektronik kontrol devresi ve besleme devresi geliştirilmiştir. Daha sonra bu dedektör sıvı azot ile düşük sıcaklık (77 K'de) ölçümleri yapılabilecek şekilde modife edilmiştir. Sonra bazı patlayıcı maddelerin NQR ölçümleri yapmak için daha büyük hacime sahip ikinci dedektör ünitesi geliştirilmiştir. Bu dedektör çeşitli bobinleri ve devreler yerleştirmek için geniş yerleşim imkânı sağlamıştır ve bu prob sayesinde daha değişik maddeler üzerinde NQR ölçümleri yapma imkanı elde edilmiştir

NQR tekniğinin hassasiyetini arttırmak amacıyla çeşitli elektronik devreler ve prob üniteleri tasarlanmış ve yapılmıştır. Yüksek RF çıkış gücü gerektiren NQR deneylerinde ve mesafeli dedeksiyon cihazlarında daha iyi koruma ve güvenli anahtarlama işlevi yapacak özel duplekser devresi geliştirilmiştir. Ayrıca, düşük rezonans frekansı ve kısa durulma zamanı parametrelerine sahip olan malzemelerin (TNT ve AN gibi) NQR araştırmaları yapmak için iki farklı Q-damper devreleri geliştirilmiş ve test edilmiştir. Geniş frekans aralığında (0.1-100 MHz) NQR/NMR deneyleri yapmak için gerekli teçhizat (ön ve güç yükselteçleri, yüksek Q-faktörlü kondansatörler vs.) belirlenip temin edilmiştir. Deneysel düzenek kurulduktan sonra çeşitli patlayıcı (AN, RDX, TNT) ve başka azot tabanlı (NaNO_2 , urea, HMT) maddelerin NQR ölçümleri yapılmıştır.

Azot tabanlı patlayıcı ve uyuşturucu maddelerin NQR dedeksiyonunda sinyal-gürültü oranını arttırmak için çoklu puls (SLSE, PAMS, PAPS gibi) zincirleri üzerine ayrıntılı araştırmalar yapılmıştır. 90^0 ve 180^0 pulslara sahip ardışık çoklu puls zinciri (PAMS)'nin iki farklı modifikasyonu karşılaştırılmıştır. Araştırmalarımız neticesinde, istenilen tespit zamanı ve dedekte edilen malzemenin durulma parametrelerine göre NQR dedeksiyonunda en iyi SNR'i elde etmek üç farklı çoklu puls serisinin kullanılması önerilmiştir. Bunlar:

- 1) ön hazırlıklı pulsa sahip 180^0 PAMS zinciri,
- 2) 90^0 PAMS serisi ile kararlı enine mıknatıslanma presesyon durumu ve
- 3) bu iki serilerinin kombinasyonu

olarak özetlenebilir.

Çoklu puls spin locking spin yankı (SLSE) serisi ile amonyum nitrat patlayıcı malzemenin dedeksiyonu üzerine ayrıntılı çalışma yapılmıştır. AN dedeksiyon işleminde algılama probunun istenmeyen salınımlarını kısaltmak için proje ekibi tarafından geliştirilmiş iki farklı Q-damper devresi başarıyla uygulanmıştır. SLSE serisi ile AN dedeksiyonu gerçekleştirmek en iyi koşullar da saptanmıştır. RDX ve TNT patlayıcıların da NQR dedeksiyonu yapılmıştır. Bu patlayıcıların dedeksiyonu için detaylı araştırmalar yapılmış ve en iyi SNR veren puls serisi araştırılmıştır. Yaptığımız araştırmalarda durulma parametrelerinin patlayıcıların tespitinde nasıl kritik bir öneme sahip oldukları gösterildi. RDX'in tespitinin AN malzemesi ve özellikle TNT'nin tespitine kıyasla daha kolay olduğu anlaşılmıştır. Çoklu puls sonuçlarını şu şekilde özetlemek mümkündür.

- ✓ ^{14}N kuadropolar çekirdeğini ($I=1$) uyarmak için iki-frekans ışınlaması kullanılırsa, geçiş frekansı üzerinde (ν_0 , ν_+ , ν_-) dedekte edilen geçişlerin sinyal tepkilerini kontrol etmek mümkündür..
- ✓ Sinyal gürültü oranını geliştirmek için ν_0 , ν_+ üzerinde etkili iki frekans komposit pulsları kullanıldı.

- ✓ SLMP serisi için iki frekans ön pulslarının kullanımı özellikle serinin başlangıcında kazanç sağlar.

Dış radyo frekans karışma sinyalleri (RFIS) bastırmak için aktif filtreleme sistemi ve düzlemsel bobin geliştirmiştir. Bu çalışmalar neticesinde ***mesafeli RDX patlayıcı dedeksiyonun yapılabilirliği gösterilmiştir.***

Üç seviyeli ^{14}N ($I=1$) çekirdeğinin NQR enerji seviyelerine iki frekanslı ışınım kullanarak ikincil sinyaller üzerine deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. ^{14}N çekirdek spin sisteminin geçişlerinden birine sürekli puls serisi uygulayarak diğer geçişlerinin dinamik mıknatıslanma presesyonunu belli süre devam ettirmenin mümkün olduğunu gösterilmiştir. Böylece ν_+ frekansında ışınlama yaparak, ν_- geçişinde bir takım yankı sinyalleri gözlemlenmiştir. Bu çalışma da araştırılan serinin benzerlerinin patlayıcılar, uyuşturucular ve yasadışı maddeler gibi çeşitli azot bileşiklerinin NQR tespitinde avantajlı olabileceğini ortaya konmuştur.

Çift rezonanslı NQR/NMR yöntemleri konusunda bir ön çalışma yapılmıştır. Manyetik alan deneylerinde kullandığımız ESR magnetinin kutupları arasındaki boşluk çok kısıtlayıcı olmuştur. Ayrıca bu tip deneylerde kullanılan prob içindeki malzemelerin manyetik olmaması gerekmektedir. Bu yüzden manyetik alan deneyleri için daha küçük ve manyetik olmayan başka tür değişken kondensatörleri kullanarak bir takım algılama problemleri tasarlandı. Bu problemleri kullanarak düşük manyetik alan içinde urea, HMT ve RDX malzemeleri araştırılmıştır. Yapılan deneyler çift rezonanslı NQR/NMR yöntemlerinin urea gibi geniş NQR çizgilere sahip TNT malzemesinde nasıl zorluklar karşılaşılabileceğini göstermiş oldu.

Manyetik alanın NQR ölçümleri üzerine etkisini incelemek amacıyla düşük manyetik alan içinde RDX, urea ve HMT malzemelerinin NQR ölçümleri yapılmıştır. Yasadışı ve patlayıcı sıvı maddelerin NMR yöntemi ile tespiti üzerine araştırmalar da başlatılmıştır. Bu tür NMR cihazlarında hafif ve homojen bir manyetik alan üretmek amacıyla Halbach tipi mıknatıs sistemi detaylı olarak araştırılmıştır. Ayrıca NQR düzeneği sayesinde sıvı maddelerin relaksometri ölçümlerinin kolayca yapılabilirliği gösterilmiştir. Dolayısıyla, hem katıhal maddelerin NQR dedeksiyonunun ve hem de sıvı maddelerin NMR tespitinin aynı cihaz sayesinde yapılabileceği gösterilmiştir.

Son olarak yaptığımız teorik ve deneysel çalışmalarımız, evreuyumlu (koherent) kararlı presesyon durumunda Hadamard transformuna benzer optimal filtreleme işleminin NQR tespitindeki avantajlarını göstermiştir. Böyle sinyal işleme tekniğinin yüksek frekanslı ve düşük frekanslı gürültülerin bastırılmasında çok etkili olduğu ve dolayısıyla patlayıcı/uyuşturucu maddelerin tespit güvenilirliğini arttırdığını gösterdik. Bunun ile birlikte, araştırmalarımız NQR sinyalinin en iyi filtreleme işlemi için, PAMS zincirinin SLSE serisinden uygulanmasının çok daha etkin olduğunu göstermiştir.

Tez kapsamında incelenen maddelerin frekansları ve durulma zamanları Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tez kapsamında yapılan NMR araştırmaları için öncelikle dış bir manyetik alan gerektiğinden bu amaçla portatif olan Halbach tipi mıknatıs tasarlanmış ve 4 mıknatıstan oluşan basit bir magnet yapılmış ve etanol üzerinde NMR relaksometri ölçümleri yapılmıştır. ESR magneti kullanılarak katı-sıvı karışımlarının durulma zamanları ölçülmüştür.

Halbach mıknatıs ve stray-alan sensörlerinden oluşan portatif NMR cihazı gözenekli ortamların analizinde kullanılmıştır. Tamamen akışa doymuş gözenekli ortamın gözenek boyutunun dağılımının incelenmesi 2D Laplace NMR ile yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı düşük- alan NMR yardımıyla gözenekli ortamdaki sıvıların dinamiğini tahmin etmektir. 2D ILT deneyleri neticesinde elde ettiğimiz bu sonuçlar biomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan filtreleme olayının daha iyi anlaşılmasına olanak sağlayacaktır. Gözenekli ortamlarda, gözenek boşluğundaki tuzak safsızlıkları mevcuttur. Zaman içerisinde, bu safsızlıklar yeniden yapılır ve safsızlıklar büyüyerek gözenekleri tıkayacak ve sonunda “filtre” belki tıkanacaktır. 2D-ILT NMR tekniği pore büyüklüğünün dağılımı, gözeneklerin nasıl tıkanıp bloke olduğu ve böylece sistemin ne zaman kullanılamaz hale geleceği hakkında bilgi verir. Filtreleme sistemleri için, filtrasyonun gerekli miktarı değiştirilerek gözenek büyüklüğü hakkında ayrıntılı bilgi edinilmesine olanak sağlar.

Tablo 6.1. Tez kapsamında incelenen maddelerin geçiş frekansları ve elde edilen durulma zamanları

Bileşik	Geçiş frekansları (MHz)			Asimetri parametresi (%)	Durulma zamanları (s) (oda sıcaklığında)		
	ν_+	ν_-	ν_0		T_1	T_2	T_2^*
RDX	5.193	3.41	1.783	61.5	$\nu_+=0.01$ $\nu_-=0.01$	$\nu_+=0.008$ $\nu_-=4$	$\nu_+=0.0005$ $\nu_-=0.0004$
TNT		0.847		24	4		0.0001
NaNO ₂	4.64	3.601	1.039	37.9	$\nu_+=0.090$ $\nu_-=0.28$	$\nu_+=0.005$ $\nu_-=0.0033$	$\nu_+=0.002$ $\nu_-=0.0026$
HMT	3.307			0			0.0015

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. M. H. Levitt, *Spin Dynamics*, Wiley, Chichester, (2001)
2. D. M. Grant, R. K. Eds., *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley-Liss, New York, (1996)
3. C. P. Slichter, *Principle of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, (1990)
4. E. Fukushima, S. B. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, Addison Wesley, New York, (1986)
5. F. Apaydın, *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1985
6. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, (1961)
7. Rowe M. D., Smith J. A. S., Mine detection by nuclear quadrupole resonance, in: *The Detection of Abandoned Landmines (IEE) Eurl*, 43, 62-66, (1996)
8. Barras J., Gaskell M. J., Hunt N., Jenkinson R. I., Mann K. R., Pedder D. A., Shilstone G. N., and Smith J. A. S., Detection of Ammonium Nitrate by Nuclear Quadrupole Resonance, *Appl. Magn. Reson.*, 25, 411-437 (2004)
9. Hoult D. I., Fast Recovery, High Sensitivity NMR Probe and Preamplifier for low Frequencies *Rev. Sci. Instrum.* 50, 193-200, (1979)
10. Marino R. A., Klainer S. M., *J. Chem. Phys.*, 67, 3388-3389, (1977)
11. V.S. Grechishkin, N. Ya. Sinyavskii, "Remote nuclear quadrupole resonance in solids", *Phys. Usp.*, 36 (10) 980-1003, (1993)
12. A. N. Garoway, M. L. Buess, J. P. Yesinowski, J. B. Miller, Narcotics and explosives detection by ^{14}N pure NQR, *SPIE Proc. Ser.*, 2092, 318-327, (1993)
13. Garoway A.N., Buess M.L., Yesinowski J.P., Miller J.B., Suits B.H., Hibbs A.D., Barrall G.A., Matthews R., and Burnett L.J., Remote Sensing by Nuclear Quadrupole Resonance. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 39 (6), 1108-1118, (2001).
14. P. T. Callaghan et al., *J. Magn. Reson.*, 162, 320, (2003)
15. K. E. Washburn and P. T. Callaghan, *J. Magn. Reson.*, 186, 337, (2007)

16. Y. Q. Song, L. Venkataraman et al., *J. Magn. Reson.*, 154, 261, (2002)
17. F. A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, (1987)
18. T.C. Farrar, *An Introduction To Pulse NMR Spectroscopy*, Farragut Press, Chicago, (1987)
19. Mozjoukhine G.V., Application of the Spherical Tensor Method for Two Frequency Pure NQR of Spin $I=1$ Nuclei, *Appl. Magn. Reson.*, 22, 31, (2002)
20. Haberlen U., High Resolution NMR in Solids. *Selective Averaging*, (New York: Academic Press), (1976)
21. Mehring M., *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, Berlin, Springer, (1976)
22. Klainer S. M., Hirschfeld T B., Marino R. A., Fourier Transform Nuclear Quadrupole Resonance. In: *Fourier, Hadamard and Hilbert Transform in Chemistry*, ed: A G Marshall, New York: Plenum, 147-182, (1982)
23. <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>
24. Osokin D. Ya., *Sov. Phys. JETP* 57 69-71, (1983) [transl. from 1983 Zh. Eksp. Teor. Fiz., 84, 118–123, (1983)]
25. Osokin D. Ya., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 109, 7-10, (1982)
26. Osokin D. Ya., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 102, 681-686, (1980)
27. Osokin D. Ya., The method of Search and Detection of Nuclear Quadrupole Resonance Spectra, USSR patent, [in Russian], (27 January 1981)
28. Osokin D. Ya., *Journ. Molec. Struct.*, 83, 243-252, (1982)
29. Ermakov V. L., and Osokin D. Ya., *Molec. Phys.*, 53, 1335-1353, (1984)
30. Safin I.A. and Osokin D.Ya., *Nuclear Quadrupole Resonance in Nitrogen Containing Compounds* (in Russian), Moscow, Mir, (1977)
31. Robert M. Deas; Constantino Cervantes; Stephen F. Schaedel. *Landmine Detection by Nuclear Quadrupole Resonance (NQR)*, Pentagon Report No. A456134, (2004)
32. Garroway, A. N., Appendix K – Nuclear Quadrupole Resonance (PAPER II), *Alternatives for Landmine Detection*, Eds: J. MacDonald, J. R. Lockwood, J. McFee, T. Altshuler, T. Broach, L. Carin, R. Harmon, C.

- Rappaport, W. Scott, and R. Weaver, RAND Science and Technology Policy Institute, Report MR-1608, (2003)
33. Barras J., Gaskell M. J., Hunt N., Jenkinson R. I., Mann K. R., Pedder D. A., Shilstone G. N., and Smith J. A. S., Detection of Ammonium Nitrate by Nuclear Quadrupole Resonance, *Appl. Magn. Reson.*, 25, 411-437 (2004)
 34. Blinc R., Apih T., and Seliger J., Nuclear Quadrupole Double Resonance Techniques for the Detection of Explosives and Drugs, *Appl. Magn. Reson.*, 25, 523-534, (2004)
 35. Blinc R., Seliger J., Apih T., Lahajnar G., Patent SI 20995, G01R 33/44, F42D 6/02, (2001)
 36. Seliger J., Blinc R., Lahajnar G., Patent SI 20551A, (2001)
 37. Kent R. Thurber, Karen L. Sauer, Michael L. Buess, Christopher A. Klug. Increasing ^{14}N NQR signal by ^1H - ^{14}N level crossing with small magnetic fields. *J. Magn. Reson.*, 177, 118–128, (2005)
 38. Rudakov T. N, Hayes P. A., *J. Magn. Reson.*, 183, 96–101, (2006)
 39. Mikhaltsevitch V. T., Beliakov A.V., Solid state communication, 138, 409-411, (2006)
 40. Shaw J., Brief History of Explosives Detection Using Pure Quadrupole Resonance, *The NQI Newsletter*, 1, 3, 26-29, (1994)
 41. Miller J. B., Barrall G. A., Explosives Detection with Nuclear Quadrupole Resonance. *American Scientist*, 93, 50-57, (2005)
 42. Garroway A. N., Buess M. L., Yesinowski J. P., Miller J. B., *SPIE Proc. Ser.*, 2092, 318, (1994)
 43. Sauer K. L., Suits B. H., Garroway A.N., Miller J. B., Three-frequency quadrupole resonance of spin-1 nuclei. *Chem. Phys. Letters*, 342, 362-368, (2001)
 44. Mozhukhin G. V., Bodnya A. V., Fedotov V.V., Chen Chun, Zhang Guojin, Guo Huamin, The Detection of the Trinitrotoluene by Pure Nuclear Quadrupole Resonance, *Appl. Magn. Reson.*, 29, 293-298, (2005).
 45. Robert H, Prado P. J., Threat Localization of QR Explosives Detection Systems, *Appl. Magn. Reson.*, 25, 523-534, (2004)
 46. Neil Peirson. State of the Art in NQR Mine Detection, *The Demining Technology Information Forum Journal (DTIFJ)*, 1, (2001)

47. Buess M. L., Garroway A. N., and Yesinowski J. P., Removing the effects of acoustic ringing and reducing temperature effects in the detection of explosives by NQR, U.S. Patent 5 365 171, (1994)
48. Barrall G. A. et al., Advances in the Engineering of Quadrupole Resonance Landmine Detection Systems, Proceedings of SPIE Conference on Detection and Remediation Technologies for Mines and Mine-like Targets X, 5794,774-785, Orlando, US., (2005)
49. Marino R. A., Klainer S. M., J. Chem. Phys., 67, 3388-3389, (1977)
50. Osokin D.Ya., Phys. Stat. Sol. (b), 109, 1, K7-K10, (1982)
51. Osokin D. Ya. The Method of Search and Detection of Nuclear Quadrupole Resonance Spectra, USSR patent, (1981)
52. Sauer K .L., Suits B. H., Garroway A. N., Miller J. B., Three-frequency nuclear quadrupole resonance of spin-1 nuclei. J. Chem. Phys., 118, 5071-5081, (2003)
53. Mozjoukhine G.V., Application of the Spherical Tensor Method for Two Frequency Pure NQR of Spin $I=1$ Nuclei, Appl. Magn. Reson., 22, 31, (2002)
54. Osokin D.Ya., Husnutdinov R. R., and Shagalov V A. Two-Frequency Multiple-Pulse Sequences in Nitrogen-14 NQR, Appl. Magn. Reson., 25, 513-521, (2004)
55. Lee S. K., Sauer K. L., Seltzer S. J., Alem O., Romalis M. V., Subfemtotesla radio-frequency atomic magnetometer for detection of nuclear quadrupole resonance, Appl. Phys. Lett., 89, 214108, (2006)
56. Augustine M. P., TonThat D. M., . Clarke J., SQUID detected NMR and NQR. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 11, 139–156, (1998)
57. The SQUID Handbook. Vol. II: Applications of SQUIDs and SQUID Systems. John Clarke and Alex I. Braginski (Eds.) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006)
58. Yesinowski J. P., Buess M. L. et al. Detection of ^{14}N and ^{35}Cl in cocaine base and hydrochloride using NQR, NMR and SQUID techniques. Analytical Chem., 67, 13, 2256-2263, (1995)
59. Hürlimann M. D., Pennington C. H., Fan N.Q., Clarke J., Pines A., Hahn, E. L., Pulsed Fourier–transform NQR of ^{14}N with a dc SQUID, Phys. Rev. Lett. 69, 684–687, (1992)

60. He D. F., Tachiki M. and Itozaki H., ^{14}N nuclear quadrupole resonance of p-nitrotoluene using a high-Tc rf SQUID, *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 232–234, (2007)
61. Withers R. S. et. al., Thin-Film HTS Probe Coils for Magnetic Resonance Imaging, *IEEE Transactions on Superconductivity*, 3, 1, 2450-2453, (1993)
62. Schiano J. L., Wilker C. Patent WO2006060706, G01R33/44.(2006); J.D.McCambridge, US Patent 2006/0082368 A1, (2006)
63. Prescott D. W., Olmedo O., Soon S., and Sauer K. L.. Low-field approach to double resonance in nuclear quadrupole resonance of spin-1 nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 126, 204504, (2007)
64. Pusiol D. J., Method, sensor elements and arrangement for the detection and/or analyses of compounds simultaneously exhibiting nuclear quadrupole resonance and nuclear magnetic resonance, or double nuclear quadrupole resonance, US Patent No. 0202570, (2005)
65. Laubacher D.B., McCambridge J.D. Wilker C., Patent EP1711840, 10-18, (2006)
66. Suits B. H., Garroway A. N., Miller J. B., Noise Immune Coil for Unshielded Magnetic Resonance Measurements, *J. Magn. Reson.*, 131, 154–158, (1998)
67. Hibbs, A. D., Appendix K – Nuclear Quadrupole Resonance (PAPER I), Alternatives for Landmine Detection, Eds: J. MacDonald, J. R. Lockwood, J. McFee, T. Altshuler, T. Broach, L. Carin, R. Harmon, C. Rappaport, W. Scott, and R. Weaver, RAND Science and Technology Policy Institute, Report MR-1608, (2003)
68. Garroway, A. N., Appendix K – Nuclear Quadrupole Resonance (PAPER II), Alternatives for Landmine Detection, Eds: J. MacDonald, J. R. Lockwood, J. McFee, T. Altshuler, T. Broach, L. Carin, R. Harmon, C. Rappaport, W. Scott, and R. Weaver, RAND Science and Technology Policy Institute, Report MR-1608, (2003)
69. Blinc R., Apih T., and Seliger J., Nuclear Quadrupole Double Resonance Techniques for the Detection of Explosives and Drugs, *Appl. Magn. Reson.*, 25, 523-534, (2004)

70. Prado P., Compact, All-in-one MR Diagnostic Instrument. NATO ARW “Magnetic Resonance in spotting explosives” (satellite meeting of EUROMAR-2008 Conference), St. Petersburg, Russia, 7-9 July, (2008).
71. Barrall G.A., Private communications and demonstrations, (2005)
72. Anferov V. P., Mozjoukhine G. V., Fisher R., Pulsed spectrometer for nuclear quadrupole resonance for remote detection of nitrogen in explosives. *Rev.of Sci. Instr.*, 71, .4, 1656-1659,(2000)
73. Peshkovsky A.S., Forguez J., Cerioni L., Pusiol D.J., RF probe recovery time reduction with a novel active
74. ringing suppression circuit, *J. Magn. Reson.*, 177, 67-73 (2005)
75. Klainer S M, Hirschfeld T B, Marino R A Fourier Transform Nuclear Quadrupole Resonance in Fourier, Hadamard and Hilbert Transform in Chemistry, ed A G Marshall (New York: Plenum) pp 147-182, (1982)
76. Osokin D Ya, *Phys. Stat. Sol. (b)* 109, 7-10, (1982)
77. Osokin D Ya, *Phys. Stat. Sol. (b)* 102, 681-686, (1980)
78. Osokin D Ya, The method of Search and Detection of Nuclear Quadrupole Resonance Spectra, USSR patent, 27 January 1981 (in Russian)
79. Osokin D Ya, *Journ. Molec. Struct.* 83, 243-252 (1982)
80. Osokin D Ya, *Sov. Phys. JETP*, 57, 69-71, (1983) [transl. from *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 84 118–123 (1983)]
81. Ermakov V L and Osokin D Ya, *Molec. Phys.* 53, 1335-1353, (1984)
82. Haberlen U, *High Resolution NMR in Solids. Selective Averaging*, Academic Press, New York, (1976)
83. Mehring M, *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, Springer, Berlin, (1976)
84. Osokin D Ya, *Molec. Phys.* 48, 283-291, (1983)
85. Osokin D Ya, Ermakov V L, Kurbanov R Kh and Shagalov V A, *Z. Naturforsch.* 47, 439-445, (1992)
86. Ivanov Yu N, Provotorov B N, Fel'dman EV, *Sov. Phys. JETP*, 48, 930-944 (1979) [transl. from *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 75, 1847-1861, (1978)]
87. G.V.Mozjoukhine (Mozzhukhin), The two-frequency Nuclear Quadrupole Resonance for explosives detection, *Appl. Magn. Reson.*, 18(4) 527-535, (2000)

88. K. L. Sauer, B. H. Suits, A. N. Garroway and J. B. Miller. Three frequency nuclear quadrupole resonance of spin-1 nuclei. *Chem. Phys. Lett.*, 342 (3-4), 362-368, (2001)
89. A.R.Kessel, V.L.Ermakov. Virtual qubits - many levels instead of many particles. *JETP*, 117 (3), 517-525 (2000)
90. K. L. Sauer, B. H. Suits, A. N. Garroway and J. B. Miller, Secondary echoes in three-frequency nuclear quadrupole resonance of spin-1 nuclei, *J Chem Phys*, 118 (11), 5071-5081, (2003)
91. G.V.Mozjoukhine (Mozzhukhin). Application of the spherical tensor method for two frequency pure NQR of spin $I=1$ nuclei, *Appl. Magn. Reson.*, 22, 31-46, (2002)
92. V.S.Grechishkin, G.V.Mozzhukhin, N.Ya.Sinyavskii, E.V.Yurepina, Two-frequency saturation in pulsed NQR of ^{14}N . *Russ. Phys. J.*, 31 (8), 647-649 (1988). (Transl. from *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*, 8, 48–51, (1988)]
93. D. Ya. Osokin, R. R. Khusnutdinov, and V. A. Shagalov. Two-frequency multiple-pulse sequences in nitrogen-14 NQR. *Appl. Magn. Reson.* 25 (3-4), 513-521, (2004)
94. D. Ya. Osokin and R. R. Khusnutdinov. Theory of two-frequency excitation in ^{14}N NQR. *Appl. Magn. Reson.* 24 (2) 145-156, (2003)
95. V.S. Grechishkin, N Ya Sinyavskii, "Remote nuclear quadrupole resonance in solids", *Phys. Usp.*, 36 (10) 980-1003, (1993)
96. V.S.Grechishkin, V.P.Anferov, N.Ja.Sinjavsky. Adiabatic demagnetization and two-frequency methods in ^{14}N NQR spectroscopy, in: *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*, vol.5, ed: J.A.S.Smith, Wiley, London, (1983), pp. 1-51
97. G.V. Mozzhukhin, A. V. Bodhya, and V. V. Fedotov, Effect of ^{14}N nucleus capture in nuclear quadrupole resonance at small relaxation parameters. *Russian Physics Journal*, 48(4), 383-386, (2005)
98. A.N. Garroway, M.L. Buess, J.P. Yesinowski, J.B. Miller, Narcotics and explosives detection by ^{14}N pure NQR, *SPIE Proc. Ser.*, 2092, 318–327, (1993)
99. D.J.Pusiol. Method, sensor elements and arrangement for the detection and/or analyses of compounds simultaneously exhibiting nuclear

- quadrupole resonance and nuclear magnetic resonance, or double nuclear quadrupole resonance. Patent Application Publication. G01N 24/00, US 2005/0202570 A1, Sep.15, 2005
100. B.Herzog, E.L.Hahn, Transient Nuclear Induction and Double Nuclear Resonance in Solids. *Phys.Rev.*, 103, (1), 148-170, (1956)
 101. S.V. Anferova, V.S. Grechishkin, G.V. Mozzhukhin, Solid effect in double quadrupole resonance of nitrogen nuclei in amino groups, *J. Struct. Chem.*, 27, 50–53 (1986)
 102. Farrar T. C. and Becker E. D., *Pulse and Fourier Transform NMR Introduction to Theory and Methods*. Academic press, New York and London, 67, (1971)
 103. M. G. Abele, H. Rusinek, Open C-shaped Permanent Magnets for NMR Imaging, *IEEE Trans Mag*, 31(6), 3740–374, (1995)
 104. H. Raich, Blümmler P, Design and Construction of A Dipolar Halbach Array with a Homogeneous Field from Identical Bar Magnets: NMR Mandhalas, *Concepts Magn Reson B*, 23B(1), 16–25, (2004)
 105. H. Stork, N. Nestle, A Low Cost Large Volume Easy Access Design for A Portable NMR Magnet, *Mag. Res. Imaging*, 25 (4), 577–577, (2007)
 106. G. Moresi, R. Magin , Miniature Permanent Magnet for Table-top NMR, *Concepts Magnetic Resonance B*, 19B(1), 35-43, (2003)
 107. K Halbach, Design of Permanent Multipole Magnets with Oriented Rare Earth Cobalt Material, *Nucl. Instr. Meth.* 69(3), 439–447, (1980)
 108. Coey JMD., Permanent Magnet Applications, *J Magn Mater* 248:441–456, (2002)
 109. David L. Trumper, Mark E. Williams, Tiep H. Nguyen, Arrays for Synchronous Machines, *Electrical Engineering Department University of North Carolina at Charlotte* , Charlotte, IEEE 7803-1452, (1993)
 110. J. R. Creel, Concerning the Physics of Halbach Arrays, *Published Spring of Department of Physics, University of Texas at Arlington*, Arlington, TX 75019, (2005)
 111. S. Oltuoğlu, Y. Lisans Tezi, Muğla Ün., (2010)
 112. Kim SS, Jayakody J R P, and Marino R A, *Z. Naturforsch.* 47 a, 415-420, (1991)

113. Lezin Yu S, *Optimal Filters and Pulse Signal Accumulators* [in Russian, Optimalinye filitry nakopiteli impulsnykh signalov] Sovetskoe radio, Moscow, 447s (1969)
114. I. S. Gonorovskii, *Radiotechnical Circuits and Signals* [in Russian, Radiotekhnicheskie tsepi i signaly] Sovetskoe radio, Moscow, 608 s, (1969)
115. Miller J. B., Suits B. H., Garroway A. N., Hepp M. A., *Interplay among Recover Time, Signal, and Noise: Series- and Parallel-Tuned Circuits are not always the Same. Concepts in Magnetic Resonance* 12(3), 125-136, (2000)
116. Hoult D. I., Fast Recovery, *Rev. Sci. Instrum*, High Sensitivity NMR Probe and Preamplifier for low Frequencies. 50, 193-200, (1979)
117. Kisman K. E., Armstrong RL. *Rev Sci Instrum*, Coupling scheme and probe damper for pulsed nuclear magnetic resonance single coil probe., 45, 1159-1163, (1974)
118. R.C. Jennison, *Fourier Transforms and Convolutions*, Pergamon Press, NY (1961)
119. E.O.Brigham, *The Fast Fourier Transform*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1974).
120. A. Carrington and A.D. McLachlan, *Introduction To Magnetic Resonance*, Chapman and Hall, London (1967)
121. B. Noble and J.W. Daniel, *Applied Linear Algebra*, Prentice-Hall Englewood Cliffs,
122. G.B. Thomas, *Calculus*, Addison-Wesley, Reading, MA (1969)
123. H. Gunther *Angew. Chem.. Int. Ed*, "Modern pulse methods in high-resolution NMR spectroscopy." Engl.22:350-380 (1983)
124. R.K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pitman, London (1983)
125. T.C. Farrar, *An Introduction to Pulse NMR Spectroscopy*, Farragut Press, Chicago (1987)
126. T.C. Farrar and E.D. Becker, *Pulse And Fourier Transform NMR*, Academic Press, (1971)
127. D. Shaw, *Fourier Transform NMR Spectroscopy*, Elsevier, NY (1976)

128. J.W.Akitt, NMR and Chemistry, *An Introduction to the Fourier Transform* - Multinuclear Era. Chapman and Hall, London, (1983)
129. R. Freeman, *A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance*, Longman Scientific & Technical, Essex, England, (1988)
130. Peter Stilbs, "Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion." *Progress in NMR Spectroscopy* **19**:1-45 (1987)
131. <http://en.wikipedia.org/wiki/RDX>
132. <http://en.wikipedia.org/wiki/Trinitrotoluene>
133. G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, N. Doğan, B. Aktaş. *The two-frequency multipulse sequence in nuclear kuadropole resonance of N-14 nuclei*. In Book: Explosives detection using magnetic and nuclear resonance techniques. (Editors:. Jacques Fraissard and Olga Lapina), Nato Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. pp. 205-230, July 06, (2009)
134. G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, N. Doğan, B. Aktaş, "The Application of the Two Frequency Composite Pulses for NQR Detection of Nitrogen-Based Compounds" J. Supercond. Nov. Magn. DOI 10.1007/s10948-010-0928-0
135. D. Ya. Osokin, R. R. Khusnutdinov, N. Doğan, B.Z. Rameev, *Determination of local inhomogeneity of crystal lattice by two frequency nuclear kuadropole resonance*, Technical Physics (translated from Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, Vol. 80, No. 2, 66-70, (2010), in Russian), Vol. 80, (2010)
136. N. Doğan, G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, R.R. Khusnutdinov, D.Ya. Osokin, R. Topkaya, H. Subaşı, B. Aktaş. *Two Frequency NQR studies on ¹⁴N nuclei*. International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2008), August 25-29, 2008, Side-Antalya, Turkey, Abstract Book, p. 102 (M-P-042)
137. N. Doğan, G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, **B. Aktaş**, **Two Frequency NQR Studies on ¹⁴N Nuclei**, International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2008), August 25-29, 2008, Side-Antalya, Turkey
138. G.V.Mozzhukhin, B.Z.Rameev, N. Doğan, B. Aktas, "Multifrequency effects for explosives detection" The 3rd international workshop on NQR

- detection of explosives and illicit materials, 7-9 2010 June, Lund-Sweden
139. G.V. Mozzhukhine, N.Dogan, B. Z. Rameev, V. I. Ermakos and O. L. Matukhin, “*Multifrequency nuclear kuadropole resonance*” International Conference on Superconductivity and Magnetism 25-30 April 2010, M-P-152
 140. 22. G.V. Mozzhukhin, B.Rameev, R. Knusnutdinov, N.Dogan, “*The applications of two and three frequency composite pulses for NQR detection*”. In: International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 7th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems", St. Petersburg, Petrodvorets, Russia, June 28-July 2, 2010, Book of Abstracts, p. 98
 141. <http://en.wikipedia.org/wiki/Urea>
 142. J.R. Dyer, *Applications of Absorption Spectroscopy by Organic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1(965)
 143. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Saunders College Publishing, New York, (1992)
 144. D.E. Leyden, R.H. Cox, *Analytical Applications of NMR*, Wiley, NY (1977)
 145. A.E. Derome, *NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, NY (1987)
 146. Atta-ur-Rahman, *Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles*, Springer-Verlag, NY (1986)
 147. F. Noack, "NMR field-cycling spectroscopy: principles and applications." *Progress in NMR Spectroscopy*, **18**171-276 (1986)
 148. *Field Cycling NMR Relaxometry: Review of Technical Issues and Applications*, STELAR s.r.l., via E. Fermi 4, 27035 Mede (PV), Italy. © 2001, (<http://www.stelar.it/>)
 149. E. Anoardo, G. Galli, G. Ferrante, "Fast Field Cycling NMR: Applications and Instrumentation." *Appl. Magn. Reson.* **20**:365-404, (2001)
 150. F.A. Bovey, L. Jelinski, P.A. Mirau, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, NY, (1988)
 151. P. T. Callaghan, C. H. Arns, *Mag. Res. Im.*, 25, 441, (2007)

152. C. H. Arns et al., *SPWLA 47th Annual Symposium*, (2006)
153. D. G. Cory and A. N. Garroway, *Magn. Reson. Med.* 14, 435, (1990)
154. P. T. Callaghan et al., *Nature* 351, 467, (1991)
155. P. P. Mitra et al., *Phys. Rev. Lett.* 68, 3555, (1992)
156. K. R. Brownstein and C. E. Tarr, *Phys. Rev. A* 19, 2446, (1979)
157. W. E. Kenyon and et al., *Soc. Petrol. Eng. Form. Eval.* 3, 622, (1988)
158. Erratum, *Soc. Petrol. Eng. Form. Eval.* 4, 8 (1989), (1989)
159. Y.Q. Song et al., *J. Chem. Phys.*, 122, 104104, (2005)
160. Y. Q. Song, *Mag. Reson. Imag.*, 25, 445, (2007)
161. M. D. Hürlimann and L. Venkataraman, *J. Magn. Reson.*, 157, 31, (2002)
162. M. D. Hürlimann and L. Venkataraman, *J. Magn. Reson.*, 148, 367, (2001)
163. R.D. Dortch, *J. Chem. Phys.*, 131, 164502, (2009)
164. K. E. Washburn and P. T. Callaghan, *J. Magn. Reson.*, 186, 337, (2007)
165. P. T. Callaghan and I Furo, *J. Chem. Phys.* 120, 4032, (2004)
166. Y. Q. Song et al., *P. R. L.*, 100, 248002, (2008)
167. Y. Qiao et al., *J. Chem. Phys.*, 122, 214912, (2005)
168. P.J. Macdonalds and J. P. Korb, *Phys., Rev. Lett. E*, 72, 011409, (2005)
169. L. Monheilhet et al., *Rev. Lett. E*, 74, 061404, (2006)
170. G. C. Borgia, et al., *J. Magn. Reson.*, 147, 273, (2000)
171. M.V. Landeghem et al., *Concepts in Mag. Reson. Part A*, 36, 153, (2010)

ÖZGEÇMİŞ

Malatya’da doğdu. 1999 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Lisans eğitime başladı ve 2003 yılında mezun oldu. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Yüksek Lisansa başladı ve 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılından beri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde Doktora çalışmasını sürdürmektedir.

Tez konusunda uluslar arası dergilerde yayınlanan makaleler;

1. G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, **N. Doğan**, B. Aktaş, *Secondary signals in two frequency nuclear kuadrupole resonance on ^{14}N nuclei with $I=1$* , J. Magn. Reson. 193 (1), pp. 49-53 (2008).
2. **N. Doğan**, R. Topkaya, H. Subaşı, Y. Yerli, B. Rameev. *Development of Halbach magnet for portable NMR device*, J. Physics: Conference Series, 153 (2009) 012047.
3. G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, **N. Doğan**, B. Aktaş. *The two-frequency multipulse sequence in nuclear kuadrupole resonance of N-14 nuclei*. In Book: Explosives detection using magnetic and nuclear resonance techniques. (Editors: Jacques Fraissard and Olga Lapina), Nato Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. pp. 205-230, July 06, 2009.
4. G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, **N. Doğan**, B. Aktaş, “*The Application of the Two Frequency Composite Pulses for NQR Detection of Nitrogen-Based Compounds*” J. Supercond. Nov. Magn. DOI 10.1007/s10948-010-0928-0
5. D. Ya. Osokin, R. R. Khusnutdinov, N. Doğan, B.Z. Rameev, *Determination of local inhomogeneity of crystal lattice by two frequency nuclear kuadrupole resonance*, Technical Physics (translated from Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, Vol. **80**, No. 2, 66-70, (2010), in Russian), Vol. **80**, (2010).

Tez konusunda uluslararası konferanslarda sunulan bildiriler;

1. G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, **N. Doğan**, R.R. Husnutdinov, D.Ya.Osokin. *The two-frequency multipulse sequence in nuclear kuadropole resonance of N-14 nuclei*. NATO ARW “Magnetic Resonance in spotting explosives” – satellite meeting of EUROMAR-2008 Conference, 7-9 July, St. Petersburg, Russia, Abstract Book, p. 52.
2. **N. Doğan**, A.H. Özcan, B.Rameev, B. Aktaş. *NMR analyzer device for practical applications.*, NATO ARW “Magnetic Resonance in spotting explosives” – satellite meeting of EUROMAR-2008 Conference, 7-9 July, St. Petersburg, Russia, Abstract Book, p. 58.
3. **N. Doğan**, G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, R.R. Khusnutdinov, D.Ya. Osokin, R. Topkaya, H. Subaşı, B. Aktaş. *Two Frequency NQR studies on ^{14}N nuclei*. International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2008), August 25-29, 2008, Side-Antalya, Turkey, Abstract Book, p. 102 (M-P-042).
4. **N. Doğan**, R. Topkaya, H. Subaşı, Y.Yerli, B.Rameev. *Development of NMR analyzer device*. International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2008), August 25-29, 2008, Side-Antalya, Turkey, Abstract Book, p. 113 (M-P-053).
5. **N. Doğan**, G.V. Mozzhukhin, B.Z. Rameev, B. Aktaş, *Two Frequency NQR Studies on ^{14}N Nuclei*, International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2008), August 25-29, 2008, Side-Antalya, Turkey.
6. G.V.Mozzhukhin, B.Rameev, **N. Doğan**, Ö. Öneren, B.Aktaş, G.Kupriyanova, *Nuclear Kuadropole resonance of ^{14}N nuclei in low magnetic field*. International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 6th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems", St. Petersburg, Petrodvorets, Russia, June 29 - July 3, 2009.
7. G.V.Mozzhukhin, **N. Doğan**, Ö. Öneren, B.Rameev, R.Khusnutdinov, G.Kupriyanova, S.V.Moltchanov, *Nuclear kuadropole resonance experiment of ^{14}N nuclei for remote detection with use of the planar bobin without shielding*. . International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 6th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems", St. Petersburg, Petrodvorets, Russia, June 29 - July 3, 2009.

8. G.Kupriyanova, G.V.Mozzhukhin, **N. Doğan**, B.Rameev, B. Aktaş. *The NMR detection in low magnetic field*. International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 6th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems", St. Petersburg, Petrodvorets, Russia, June 29 - July 3, 2009.
9. **N. Doğan**, B. Rameev, D.Ya. Osokin, B. Aktaş, “*Multipulse sequences and Hadamard- in NQR detection of the nitrogen-based compounds*”, ISW on Condensed Matter and Material Physics **27-31 December 2009**
10. G.V.Mozzhukhin, B.Z.Rameev, **N. Doğan**, B. Aktas, “Multifrequency effects for explosives detection” The 3rd international workshop on NQR detection of explosives and illicit materials, **7-9 2010 June**, Lund-Sweden.
11. R. Knusnutdinov, D.Ya. Osokin, **N. Doğan**, O. Oneren, B. Rameev and B. Aktas, “*Application of optimal filtering in multipulse NQR detection of the nitrogen based compounds*” International Conference on Superconductivity and Magnetism **20-25 April 2010**, ELA-P-015
12. G.V. Mozhukhine, **N.Dogan**, B. Z. Rameev, V. I. Ermakos and O. L. Matukhin, “*Multifrequency nuclear kuadropole resonance*” International Conference on Superconductivity and Magnetism **25-30 April 2010**, M-P-152
13. **N.Dogan**, G.V. Mozhukhin, B.Rameev, B.Aktaş. “*Magnetic field Dependence of NQR parameters of HMT and RDX substances*”. International Conference on Superconductivity and Magnetism, **April 25-30, 2010**. Antalya, Turkey, Book of Abstracts, p.445.
14. O.Oneren, **N.Dogan**, M.Maksutoglu, Y.Yerli, G.V. Mozhukhin, and B.Rameev. International Conference on Superconductivity and Magnetism. **April 25-30, 2010**. Antalya, “*Portative time domain NMR device for testing various substances*”. Turkey, Book of Abstracts, p.704.
22. G.V. Mozhukhin, B.Rameev, R. Knusnutdinov, **N.Dogan**, “*The applications of two and three frequency composite pulses for NQR detection*”. In: International Symposium and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter", 7th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems", St. Petersburg, Petrodvorets, Russia, **June 28-July 2, 2010**, Book of Abstracts, p. 98
