

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZAYIF ÇİFTLENİMLİ İS ($I=1/2$, $S=5/2$) SPİN SİSTEMLERİNDE
BAZI ÇOK-PULSLU ÇMR DENEYLERİNİN BENZETİŞİMİ**

Şefik NARDALI

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ahmet TOKATLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2012**

© 2012 [Şefik NARDALI]

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Şefik NARDALI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Çekirdek Spini.....	7
2.2. Çekirdeğin Magnetik Özellikleri.....	8
2.3. Çekirdek Magnetik Rezonansının (ÇMR) Tanımı	9
2.4. ÇMR'da Temel Etkileşmeler	14
2.4.1. Kimyasal kayma.....	14
2.4.2. Spin-spin etkileşmesi.....	16
2.4.3. Radyofrekans alanının etkisi.....	19
2.5. ÇMR Deneylerinin Çözümlemesinde Kuramsal Yöntemler	20
2.5.1. Yoğunluk matrisi kuramı.....	20
2.5.2. Çarpım işlemci kuramı	22
2.5.3. Direkt matris çarpımı	23
2.5.4. Zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sisteminde R.f. alan, kimyasal kayma ve spin-spin çiftlenim Hamiltonyenlerinin çarpım işlemciler üzerindeki etkisi.....	24
2.5.4.1. Radyofrekans alanının çarpım işlemcileri üzerindeki etkisi	24
2.5.4.2. Kimyasal kayma hamiltonyeninin çarpım işlemciler üzerindeki etkisi.....	25
2.5.4.3. Zayıf çiftlenimli spin-spin çiftlenim Hamiltonyeninin çarpım işlemciler üzerine etkisi	26
3. MATERYAL VE METOT.....	30
3.1. Pulslu ÇMR.....	30
3.2. Bir Boyutlu (1B) ÇMR Spektroskopisi	31
3.3. İki Boyutlu (2B) ÇMR Spektroskopisi.....	32
3.4. 1B ÇMR Spektroskopisinde Fourier Dönüşümleri	33
3.5. Faz Düzeltmesi.....	38
3.6. 2B ÇMR Spektroskopisinde Fourier Dönüşümleri	39
3.7. Maple'da Program Yazılımı.....	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	58
4.1. 1B INEPT ÇMR Deneyinin Benzetişimi.....	58
4.2. 2B J -Çözümlü ÇMR Deneyinin Benzetişimi.....	64
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	68
KAYNAKLAR.....	69
EKLER.....	75
EK A. Zayıf Çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) Spin Sistemi için Maple Programında Yazılan Benzetişim Programı	76
ÖZGEÇMİŞ.....	96

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZAYIF ÇİFTLENİMLİ IS ($I=1/2$, $S=5/2$) SPİN SİSTEMLERİNDE BAZI ÇOK PULSLU ÇMR DENEYLERİNİN BENZETİŞİMİ

Şefik NARDALI

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet TOKATLI

Bu çalışma sırasıyla beş farklı bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, tez konusunun literatürdeki öneminin vurgulanması için literatür özeti verilmiş ve konunun amacı belirtilmiştir. İkinci bölümde, Çekirdek Magnetik Rezonans (ÇMR) tanımlanmıştır. Ayrıca ÇMR' deki temel etkileşmeler ve bu etkileşmelerin çözümlenmesi için kuramsal yöntemler açıklanmıştır. Üçüncü bölümde, 1B ve 2B çok pulslu ÇMR spektroskopisi ve Fourier dönüşümleri gösterilmiş, devamında, Maple'da program yazılımı süreci açıklanmıştır. Dördüncü bölümde, örnek olarak 1B INEPT ve 2B J çözümlü ÇMR deneylerinin benzetişimlerinin oluşturulması için maple paket programı kullanılmıştır. Beşinci bölümde ise, zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemi için çok pulslu ÇMR deneylerinin benzetişiminde kullanılan program yazılımı gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çarpım İşlemci Teorisi, Çekirdek Magnetik Rezonans, Maple Paket Programı, Kimyasal Kayma.

2012, 96 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SIMULATION OF SOME MULTIPLE-PULSE NMR EXPERIMENTS IN WEAKLY COUPLED IS ($I=1/2$, $S=5/2$) SPIN SYSTEMS

Şefik NARDALI

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Asst. Prof. Ahmet TOKATLI

This study consist of five different chapters. In the first chapter, the summary of literature is given in order to emphasize the significance in the literature of the thesis subject, and the purpose of subject are explained. In the second chapter, the NMR (Nuclear Magnetic Resonance) is briefly defined. Besides, to analyze multi-pulse NMR experiments the fundamental interactions and theoretical methods in the NMR are described. In the third chapter, fourier transforms for multi-pulse one- (1D) and two- (2D) dimension NMR spectroscopy are shown and the following section, process writing programme in Maple is presented. In the fourth chapter, the maple package programme is used for simulations of the 1D INEPT and 2D J resolved NMR experiments as example. In the fifth chapter, it is shown that writing programme in Maple can be easily used for simulations of multiple-pulse NMR experiments for weakly coupled IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin systems.

Keywords: Product Operator Theory, Nuclear Magnetic Resonance, Maple Package Programme, Chemical Shift.

2012, 96 pages

TEŞEKKÜR

Bu alıőmayı yapmak için beni ynlendiren, karőılaőtıđım zorlukları bilgi ve tecrübesinden faydalanarak aőmamda yardımcı olan çalıőmanın düzenlenmesi konusunda yardımlarını benden esirgemeyen değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet TOKATLI'ya teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca beni bu günlere getirerek őimdiye kadar maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen aileme de sonsuz őükranlarımı sunarım.

Şefik NARDALI
Isparta, 2012

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Elektromagnetik dalga.....	1
Şekil 1.2. Elektromagnetik spektrum.....	2
Şekil 2.1. Çekirdek spini	7
Şekil 2.2. Dünyanın çekirdek spininden kaynaklanan doğal magnetik alanı.....	8
Şekil 2.3. Presesyon hareketi.....	11
Şekil 2.4. Çekirdek spin açısai momentumu ve dış magnetik alan boyunca bileşenleri	12
Şekil 2.5. Magnetik alanda enerji düzeylerinin yarılması ve çekirdek magnetik rezonans geçişi.....	13
Şekil 2.6. Spini 1/2, 1, 3/2 ve 5/2 olan çekirdekler için Zeeman yarılmaları.....	13
Şekil 2.7. Etil alkolün 1H ÇMR spektrumu	15
Şekil 2.8. Proton içerisinde indüklenen magnetik alan dış magnetik alana karşıdır. .	16
Şekil 2.9. Bağ elektronlarının etkileşimi sonucu spin yönelmeleri	17
Şekil 2.10. AX spin sisteminde çiftlenimli ve çiftlenimsiz durumların enerji seviyeleri	19
Şekil 3.1. R.f. pulsunun uygulanma süresine göre mıknatıslanma vektörünün hareketi.....	31
Şekil 3.2. Tek boyutta ÇMR deneyi ve evreleri.....	31
Şekil 3.3. İki boyutta ÇMR deneyi evreleri	33
Şekil 3.4. ÇMR'de soğurma ve dağılım eğrileri.....	35
Şekil 3.5. 2B FD sinyal yüzeyi.....	42
Şekil 3.6. $Ab(WB, \nu) + Di(WA, \nu)$ fonksiyonunun iki boyutta spektrumu	56
Şekil 3.7. $Ab(1, \nu_1) + Di(1, \nu_2)$ fonksiyonunun 2B spektrumu	57
Şekil 4.1. 1B INEPT ÇMR puls dizisi ve kullanılan Maple komutları	58
Şekil 4.2. TMP-AlCl ₃ bileşiği için 1B INEPT ÇMR spektrumu	63
Şekil 4.3. 2B J çözümlü puls dizisi ve kullanılan Maple komutları	64
Şekil 4.4. TMP-AlCl ₃ bileşiği için 2B J çözümlü ÇMR spektrumu.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri	3
Çizelge 2.1. N sayıda etkileşen çekirdek ile protonların oluşturduğu çizgilerin sayısı ve çizgi şiddetleri	18

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

g_N	Çekirdeğin g-çarpanı
\otimes	Direkt çarpım
Q	İşlemci
\vec{B}_0	Magnetik alan vektörü
$\vec{\mu}$	Magnetik moment vektörü
Q_{nm}	Matris gösterimi
\vec{M}	Mıknatıslanma vektörü
\hbar	Planck sabiti
$\langle Q \rangle$	Q'nın beklenen değeri
$\overline{\langle Q \rangle}$	Q'nın beklenen değerinin ortalaması
\vec{I}, \vec{S}	Spin açısal momentum vektörleri
$\psi(\vec{r}, t)$	Dalga fonksiyonu
1B	Bir boyutlu
2B	İki boyutlu
Ab	Soğurma eğrisi
ÇMR	Çekirdek Magnetik Rezonans
Di	Dağılım eğrisi
E	Enerji
FAD	Faz düzeltmesi
FD	Fourier Dönüşümü
H	Hamiltonyen
INEPT	Intensive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
İz	Matrisin izdüşümü
J	Spin spin çiftlenim sabiti
SİB	Serbest indüksiyon bozunumu
θ	Puls açısı
τ	Gelişme zamanı
ω	Açısal frekans
γ	Çekirdeğin jromagnetik oranı
δ	Kimyasal kayma frekansı
σ	Yoğunluk matris işlemcisi

1. GİRİŞ

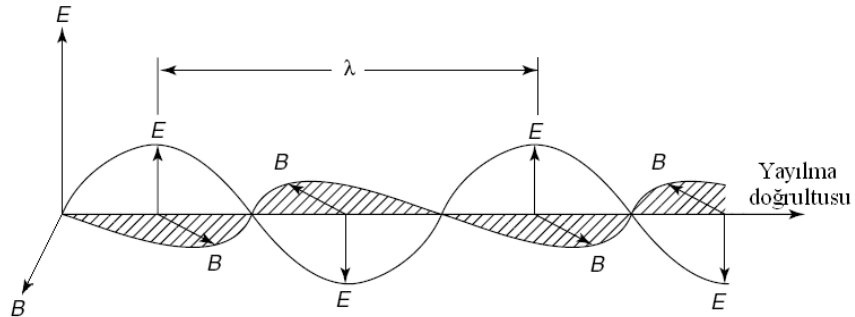
Elektromagnetik dalga madde üzerine düştüğünde, madde bazı değişikliklere neden olur. Bu yüzden elektromagnetik dalganın madde ile etkileşmesi spektroskopidenilen özel bir teknik ile incelenir. Yani, madde ile elektromagnetik ışın arasındaki etkileşme spektroskopisi olarak adlandırılır. İşte bu etkileşmeler spektroskopinin farklı dalları ile incelenir. Bu çalışmada, spektroskopinin bir dalı olan Çekirdek Magnetik Rezonans (ÇMR) tekniği kullanılarak maddenin çekirdeğinin magnetik ve radyofrekans alanı ile etkileşmesi incelenecektir. ÇMR spektroskopisi yönteminin öteki spektroskopilere göre üstün yanı, maddedeki en zayıf magnetik etkileşmeleri bile ayırt edebilmesidir. Bu incelemeye geçmeden önce bazı temel bilgileri verelim.

Yükün ivmeli hareket yapması sonucunda elektromagnetik dalgalar oluşur. Elektromagnetik dalga birbirine dik olarak ilerleyen elektrik alan (E) ve magnetik alan (B) bileşenlerinden oluşur ve ilerleme yönü bu iki alana diktir. Elektromagnetik dalga ışık hızı ile ilerleyen harmonik bir dalgadır.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \approx 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} \quad (1.1)$$

Elektromagnetik dalga tarafından taşınan enerjiye elektromagnetik ışın denir.

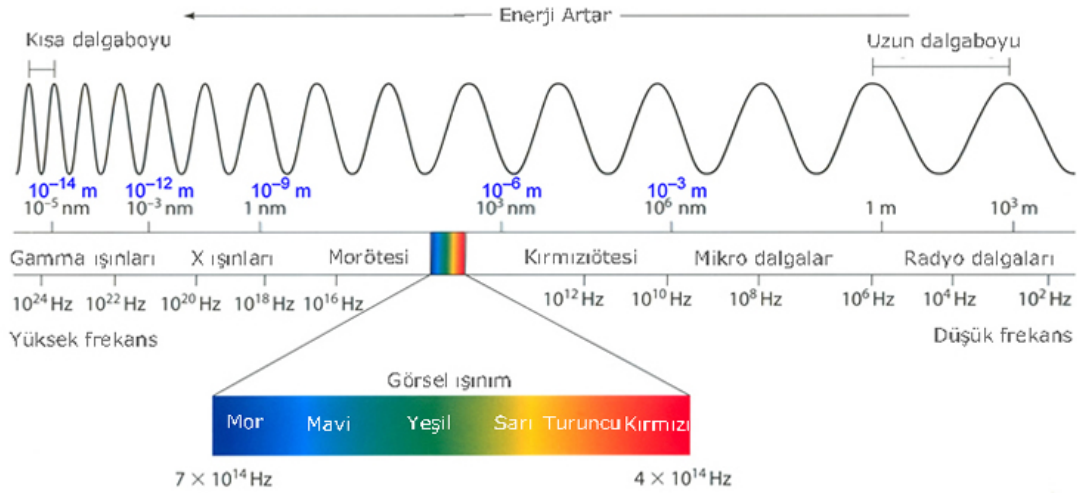
$$E = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \quad (1.2)$$



Şekil 1.1. Elektromagnetik dalga

Elektromagnetik ışına bir maddenin üzerine gönderildiğinde, ışımın bir kısmı madde tarafından soğurulur, bir kısmı kırılarak geri döner, bir kısmı da saçılır. Madde üzerine düşen ışımın belli frekanslarının saçılması Raman, ışığın madde tarafından soğurulması kırmızıaltı spektroskopisinin ve yine ışığın madde tarafından soğurulma sonucu oluşan elektronik geçişler mor ötesi spektroskopisinin temelini oluşturur (Erdik, 1998).

Elektromagnetik ışımın dalga ve parçacık özelliklerini göz önüne alarak, elektromagnetik ışımın spektrumunu aşağıdaki gibi farklı frekans bölgelerine ayırabiliriz. Şekil 1.2.'de bu bölgeler görülmektedir.



Şekil 1.2. Elektromagnetik spektrum (Banwell, 1996)

Çizelge 1.1'de ise, elektromagnetik spektrum bölgelerinin dalga boyu ve buna bağlı olarak frekans ve enerji değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri (Banwell, 1996)

Işıma Bölgesi	Dalga boyu	Frekans (Hz)	Enerji (joule)
Radyo Dalgaları	10 m - 1 cm	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$	$10^{-3} - 10$
Mikrodalga	1 cm – 100 μm	$3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$	$10 - 10^2$
Kırmızıaltı	100 μm – 1 μm	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	$10^2 - 10^4$
Görünür Bölge	1 μm – 10 nm	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	$10^4 - 10^5$
Mor Ötesi	1 μm – 10 nm	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	$10^4 - 10^5$
X-ışınları	10 nm – 100 pm	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	$10^5 - 10^7$
γ -ışınları	100 pm – 1 pm	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$	$10^9 - 10^{11}$

i. Radyo Frekans Bölgesi: $3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$ Hz olmak üzere geniş bir frekans bölgesini kapsamaktadır; 10 m – 1 cm aralığında uzun dalga boyuna sahip dalgalardır. Çekirdek Magnetik Rezonans (ÇMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopilerinin temelini oluşturur (Banwell, 1996).

ii. Mikrodalga Bölgesi: $3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$ Hz'lik daha yüksek bir frekans bölgesindedir ve 1 cm – 100 μm dalga boyuna sahiptir. Dönme spektroskopisi ile bu bölgeye karşılık gelen dönme seviyeleri arasındaki ayrılmalar incelenir (Banwell, 1996).

iii. Kırmızıaltı Bölgesi: Frekans bölgesi $3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$ Hz olan bölgedir ve 100 μm – 1 μm dalga boyuna sahiptir. Genel olarak Titreşim spektroskopisi diyebileceğimiz spektroskopi dalının araştırma konusudur (Banwell, 1996).

iv. Mor Ötesi ve Görünür Bölgesi: $3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$ Hz frekanslı; 1 μm – 10 nm dalga boylu dalgalardır. Valans elektronların enerjileri arasındaki ayrılmaları inceleyen Elektronik spektroskopisinin temelini oluşturur (Banwell, 1996).

v. X-ışınları Bölgesi: $3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$ Hz frekans bölgesindeki 10 nm – 100 pm dalga boylu dalgaların bölgesidir. Bir atomun ya da bir molekülün iç elektronlarını içeren enerji değişimleri bu bölgede incelenir (Banwell, 1996).

vi. γ -ışınları Bölgesi: $3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$ Hz arasında en yüksek frekanslı bölgedir. 100 pm – 1 pm arasında en kısa dalga boylu dalgaları içerir. Çekirdekdeki parçacıkların yeniden düzenlenmesini içeren enerji değişimleri bu bölgede incelenir (Banwell, 1996).

ÇMR spektroskopisi'nin ortaya çıkışı, 1920'li yıllarda Stern ve Gerlach tarafından yapılan gümüş atomunun sahip olduğu elektronların magnetik alan içinden geçerken iki farklı yönde sapması deneyidir. Daha sonraları, Rabi ve Ark., 1938 yılında materyali homojen bir magnetik alanın içine yerleştirerek materyale radyo frekansı bölgesinde bir foton ışınının gönderilmesi sonucu $\Delta E = \pm \mu B$ enerjisi açığa çıkartacağını ve meydana gelen bu geçişin $\nu = \Delta E / \hbar$ bağıntısı ile ölçülebileceğini ifade etmiştir. 1945 yılında ise, Edward M. Purcell, Henry C. Torrey ve Robert V. Pound tarafından, radar teknolojisine dayalı *rf* spektroskopisi geliştirildi ve ilk ÇMR sinyali gözlemlendi. Öte yandan, ÇMR spektrometrelerinde, sürekli dalga tekniği kullanıldığı için 1950 yılında E.L. Hahn'ın ortaya çıkardığı puls tekniği ile gelişim göstermiştir. Bu öngörüde, çok-pulslu Fourier Dönüşümlü ÇMR spektroskopisi kullanılmaya başlanmıştır. Bir boyutlu ÇMR spektroskopisi denilen bu spektrometrelerde, sinyal şiddetinin belirtildiği bir frekans eksenini kullanılır. Özellikle sıvılardaki yüksek çözünürlüklü ÇMR spektroskopisinde, farklı çekirdek türlerinin birbiriyle örtüşen çizgileri sıklıkla gözlenir. Bunun sonucu olarak, 1971 yılında Jeener tarafından puls dizilerinin uygulanmasına dönük ve spektrumun iki farklı frekans ekseninde resimlendiği yeni yöntemler tasarlanmıştır. Jeener tarafından öne sürülen bu düşünce, Ernst vd. (1976) ile Freeman ve Morris (1979) tarafından sıvılarda düğümlenmiş spektrumları çözümleyebilmek adına iki boyutlu ÇMR olarak geliştirilmiştir. 1980'li yılların başında ise, Wutrich ve Bax tarafından makro moleküllerin yapısını tayin etmeye yönelik çalışmalar ışığında geliştirilen puls dizileri yardımıyla moleküllerin üç boyutlu yapıları belirlenmeye başlanmıştır.

Çok pulslu ÇMR deneylerini kuramsal açıdan incelemek ve tanımlamak için bilinen üç yöntem vardır. Bunlar vektör modeli (klasik veya yarı klasik), yoğunluk matris kuramı ve çarpım işlemci teorisidir. Fano tarafından ilk olarak 1957 yılında ortaya atılan yoğunluk matris kuramı bir sistemin yoğunluk matrisinin, makro büyüklükteki taneciklerinin beklenen değeri cinsinden ifade edilebileceğini belirtmiştir.

Yoğunluk matris kuramı, 1970'li yılların sonuna doğru Ernst tarafından ÇMR spektroskopisinde kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra Sorensen vd., (1983); Van de Ven vd., (1983); Packer vd., (1983) tarafından birbirinden bağımsız olarak yaptıkları çalışmalarda, yoğunluk matrislerini çarpım işlemciler cinsinden ifade etmişlerdir ve bu yeni teknik çarpım işlemci kuramı olarak literatürde yerini almıştır. 1991'de R. Ernst, bir ve iki-boyutlu Fourier dönüşümlü (FD) ÇMR spektroskopisine katkısından dolayı Nobel Kimya Ödülünü kazanmıştır.

Öte yandan, zaman içinde bilgisayar teknolojisindeki hızlı gelişmelere paralel olarak yoğunluk matris kuramı ve çarpım işlemci kuramını içeren birçok benzetişim programı yapılmıştır. Bu benzetişim programların yapılmasının en büyük sebebi, yoğunluk matris kuramı ya da çarpım işlemci kuramı kullanılarak elle yapılan çok-puslu ÇMR deneylerinin analitik tanımlamalarının çok zor ve sıkıcı olmasıdır. Analitik tanımlamalar yapılırken, oldukça yüksek boyutlu matrisler ya da çok sayıda çarpım işlemcileriyle işlemler yapılmaktadır.

Günümüzde birçok alanda bilgisayarla yapılan işlemler için geliştirilmiş programlar bulmak mümkündür. En iyi bilinen programlar ise Maple, Mathematica ve Matlab'dır. Literatürde bu programları kullanarak yapılan çok sayıda benzetişim programı bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, ilk defa çarpım işlemci kuramına dayalı zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemleri için yapılmış 1B ve 2B ÇMR deneylerinin benzetişimleri için Maple paket programı kullanılarak bir benzetişim programı yazılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

1983 yılında çarpım işlemci kuramı kullanılarak zayıf çiftlenimli iki çekirdekten oluşan sistemlerin çok-pulsu ÇMR deneylerinin sonuçları analitik olarak tanımlanmıştır (Sorensen vd., 1983; Packer vd., 1983; Van de Ven ve Hilbers., 1983). Bu yapılan çalışmalardan sonra, çarpım işlemci kuramı 1B, 2B ve 3B çok-pulsu ÇMR deneylerinin analitik olarak açıklanmasında kullanılmıştır (Sorensen ve Ernst, 1983; Bultsing vd., 1984a; 1984b; Chandrakumar, 1984; Shriver, 1992; Kingsley, 1995; Gençten ve Koksall, 1997; Podkorytov, 1997; Gençten vd., 2001; Tokatlı vd., 2004; Bahçeli ve Tokatlı, 2005; Gençten vd., 2006a; 2006b).

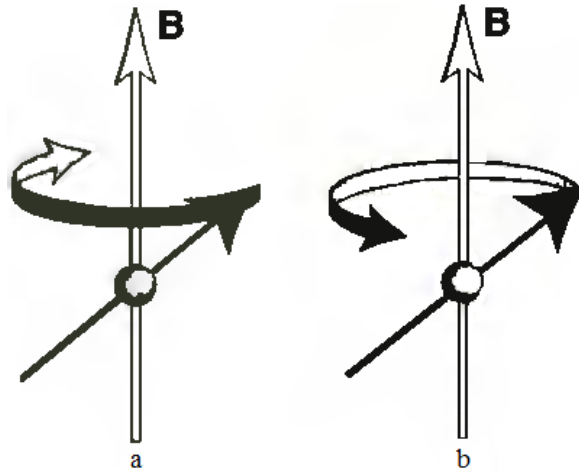
Ayrıca, ÇMR deneylerinin analitik olarak tanımlanması, çarpım işlemci kuramı kullanıldığında çok fazla zaman aldığı için bilgisayar paket programları üzerinde çalışılmaya başlanmıştır.

Kanters vd. (1993) yazdıkları POF. M adlı Maple programını kullanarak spini -1/2 olan çekirdekler için bazı çok-pulsu ÇMR deneylerinin benzetişim spektrumlarını elde etmişlerdir. Benzer olarak, Güntert vd. (1993) tarafından spini -1/2 çekirdekler için POMA adını verdikleri Mathematica programını kullanarak çarpım işlemci kuramını ÇMR deneylerine uygulaması yapılmıştır. Nicholas vd. (2000), kullanıcı tanımlı spin sistemleri üzerinde çok boyutlu ÇMR deneylerinin hesaplanabilmesi için çalışmalar yapmışlardır. Schwieters vd. (2003), ÇMR de maddelerin biomoleküler yapılarının belirlenmesi için XPLOR-NIH yazılım programını oluşturmuşlardır. Bunların yanı sıra, SPINX (Widmer ve Wütrich, 1986), SMART (Studer, 1988), GAMMA (Smith vd.,1974), SIMPLTN (Alman vd., 1996), PJNMR (Letourneau vd., 2003), BlochLib (Blanton, 2003), QSim (Helgstrand ve Allard, 2004) ve MathNMR (Jerschovv, 2005) gibi ÇMR deneylerinin benzetişimi için geliştirilmiş paket programlarda mevcuttur. Kemp ve Smith (2009), katı maddelerin ÇMR çizgi spektrumlarını benzetişim etmek için QUADFİT isiminde bir java programını yazmışlardır. Szalay ve Rohonczy (2009), PROMOCS isimli program yazmışlardır. Bu program MonteCarlo yöntemi esas alınarak, yapıların nükleer magnetik rezonans spektrumalarını ölçmek için yapılmıştır. Vold ve Hoatson (2009), ÇMR deneylerinde Markov atlama dinamiklerinin etkilerini simule eden bir bilgisayar programı üzerinde çalışmışlardır. Benzer açıdan, Tošner vd. (2009), sıvı veya katı maddelerin

magnetik rezonans çizgilerinin görüntülenmesi ve teorik hesaplamalar açısından ÇMR deneylerinin geliştirilmesine yardımcı olabilecek SIMPSON denilen bir simulasyon programı geliştirmişleridir. Possa vd. (2011), Nükleer kuadropol rezonans (NQR) yanısıra, çekirdek magnetik rezonans (ÇMR) deneylerini simüle edebilecek bir sayısal simülasyon programını geliştirdiler.

2.1. Çekirdek Spini

Çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesi sonucunda bir iç açısal momentum oluşur. Çekirdeğin bu dönme hareketi bir I spin kuantum sayısı ile tanımlanır ve bu çekirdeğe, I spinli çekirdek denir.



Şekil 2.1. Çekirdek spini (a, negatif, b ise, pozitif yönde presesyon hareketi yapıyor)

Çekirdeğin sahip olduğu bu I spin açısal momentum vektörü, kuantumlanmıştır. I spin açısal momentum vektörünün kuantumlu olması demek, büyüklüğünün ve yöneliminin de kuantumlu olması demektir. I vektörünün büyüklüğünün kuantumluluğu,

$$|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (2.1)$$

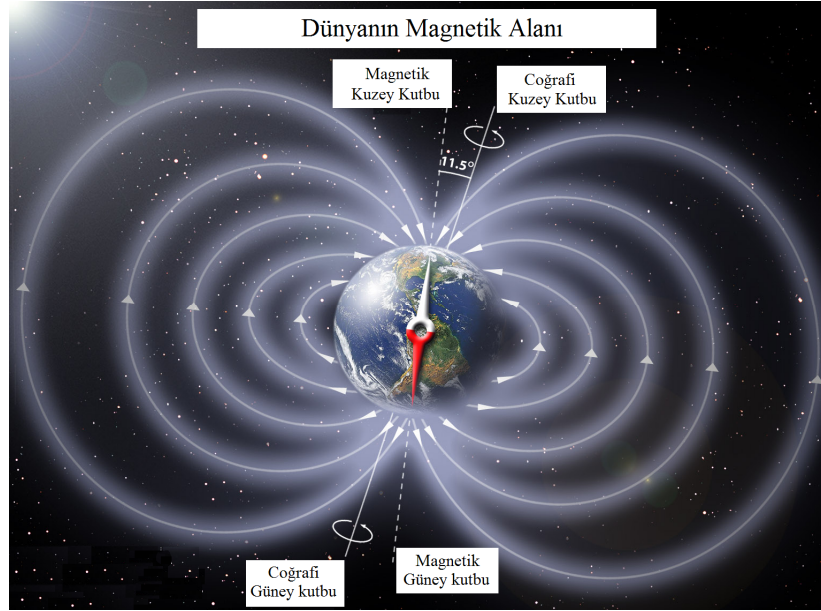
ve yöneliminin kuantumluluğu ise,

$$I_z = m_I \hbar \quad (2.2)$$

ile tanımlanır. Burada m_l magnetik kuantum sayısıdır ve $m_l = 0, \pm 1, \pm 1-1, \pm 1-2...$ olmak üzere $2l + 1$ tane değer alır (Bahçeli, 1990).

2.2. Çekirdeğin Magnetik Özellikleri

Önceki kesimde açıkladığımız gibi bir çekirdeği, kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık olarak ele alabiliriz. Bu dönme sonucunda küçük bir dairesel elektrik akımı oluşur. Bu nedenle, çekirdek bir mıknatıs gibi davranır ve mıknatıslık özelliği gösterir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Dünyanın çekirdek spininden kaynaklanan magnetik alanı (Koroğlu, 1978)

Klasik elektrodinamiğe göre, dönen bir yüklü parçacık ya da dairesel bir teldeki akım, μ vektörü ile gösterilen bir magnetik dipol momentle tanımlanır. I spinli bir çekirdek tarafından oluşturulan magnetik dipol momentini,

$$\vec{\mu} = g_N \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} = \gamma \vec{I} \quad (2.3)$$

ifadesi ile verilir. Burada g_N çekirdeğin g-çarpmanı ya da Lande-g çarpmanı olarak bilinen bir sabit, μ_N , çekirdek magnetonu ve γ 'da, çekirdeğin jromagnetik oranıdır.

2.3. Çekirdek Magnetik Rezonansının (ÇMR) Tanımı

Çekirdek magnetik rezonans, atom çekirdeklerinin magnetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. ÇMR, bir magnetik çekirdeği incelemek için onun magnetik momentini dışarıdan uygulanan kuvvetli bir magnetik alan ile aynı doğrultuya yönlendirir ve sonra momentlerin yönlenmesi bir elektromagnetik dalganın etkisiyle bozular. Magnetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momentinin sahip olabileceği iki enerji düzeyi vardır, ilki magnetik alanla aynı yönde yönelmiş olan düşük enerjili bir düzey ve ikincisi ise magnetik alana zıt yönde yönelmiş olan yüksek enerjili bir düzeydir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir ve o frekansta bir rezonans gözlemlenir. Bu rezonans, çekirdek magnetik rezonans spektroskopisi ve magnetik rezonans görüntüleme tekniğinde kullanılır. ÇMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir.

Çekirdeklerin veya protonların kütleleri, yükleri ve spin açısai momentumları temel özelliklerindedir. Spin açısai momentumdan kaynaklanan magnetik dipol momenti;

$$\mu_I = g_N \frac{e}{2m_p} \hbar \sqrt{l(l+1)} = g_N \beta_N \sqrt{l(l+1)} = \gamma \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (2.4)$$

olarak ve γ jromagnetik oranı,

$$\gamma = \frac{\text{Manyetik momentum}}{\text{Açısai momentum}} = \frac{\mu_I}{\sqrt{l(l+1)}\hbar} \quad (2.5)$$

ifadeleriyle tanımlanırlar. $\mu_I = \gamma \hbar I = g_N \beta_N I$ 'dir. Yani, $\gamma \hbar = g_N \beta_N$ 'dir. Burada N harfi çekirdeği temsil etmektedir. Proton, düzgün ve şiddeti H olan bir magnetik alana konulduğunda çekirdek magnetik momenti alanın ekseni etrafında presesyon hareketi yapar. Şekil 2.3.'de, bu presesyon hareketi gösterilmiştir. Öte yandan, çekirdeğin açısai momentumunun zamana göre türevi torca eşittir. Yani;

$$\frac{d}{dt}(\hbar I) = \bar{\mu} \times \bar{H} \quad (2.6)$$

bu ifadenin sol tarafını γ ile çarpıp bölersek

$$\frac{1}{\gamma} \gamma \hbar I = \bar{\mu} \times \bar{H} \quad (2.7)$$

ve buradan da,

$$\frac{d\bar{\mu}}{dt} = \gamma \bar{\mu} \times \bar{H} \quad (2.8)$$

yazılır,

$$\bar{\mu} = \hat{i} \mu_x + \hat{j} \mu_y + \hat{k} \mu_z \quad (2.9)$$

$$\frac{d\bar{\mu}}{dt} = \hat{i} \frac{d\mu_x}{dt} + \hat{j} \frac{d\mu_y}{dt} + \hat{k} \frac{d\mu_z}{dt} \quad (2.10)$$

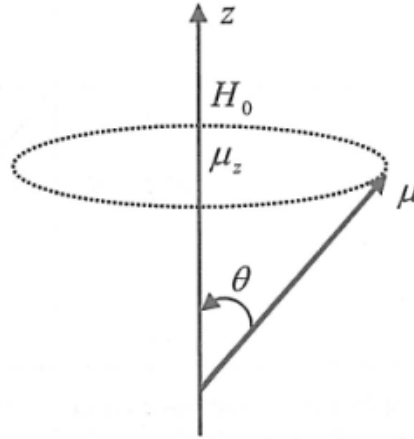
olduğundan Denk. (2.11)'de vektörel çarpım yapar ve her iki tarafın bileşenlerini eşitlenirse,

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma [\mu_y H_z - \mu_z H_y] \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= \gamma [\mu_z H_x - \mu_x H_z] \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= \gamma [\mu_x H_y - \mu_y H_x] \end{aligned} \quad (2.11)$$

elde edilir. Bu eşitliklerden γ ve H biliniirse μ_x, μ_y, μ_z ve bulunabilir. Özel olarak, alan z eksenini boyunca uygulanırsa, $H_x=0, H_y=0$ ve $H_z=H_0$ ise

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma\mu_y H_0 \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= -\gamma\mu_x H_0 \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= 0\end{aligned}\tag{2.12}$$

olur.

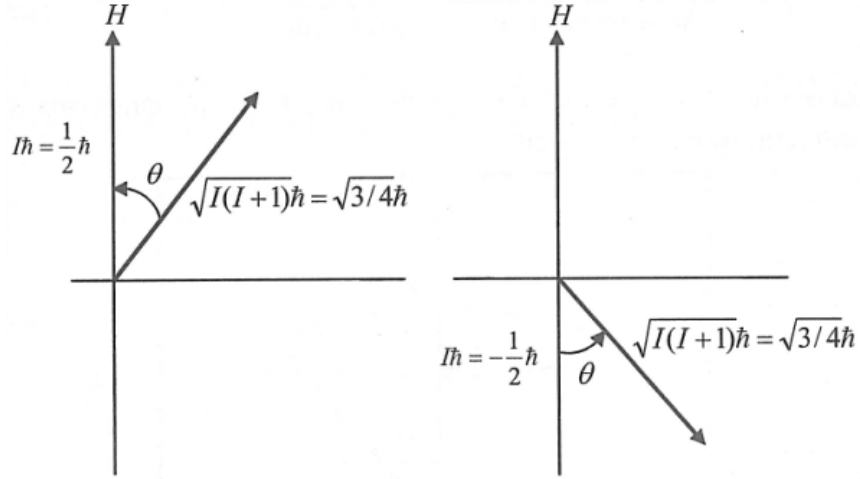


Şekil 2.3. Presesyon hareketi

Magnetik alanla μ_l arasındaki magnetik etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{H} = \mu_l H \cos \theta\tag{2.13}$$

dir. Burada θ dipolün eksenine magnetik alanın doğrultusu arasındaki açıdır. Bununla birlikte, kuantum mekaniği, açısal momentumun uzayda kuantumlandığını ve θ 'nın belli değerlerinin izinli olabileceğini ortaya koymaktadır. Şekil 2.4. açısal momentumun kuantumlanma eksenine, yani magnetik alan doğrultusu arasındaki vektör bağıntılarını göstermektedir. Spini $I = \frac{1}{2}$ olan bir proton için θ 'nın sadece iki mümkün değeri vardır. Spin açısal momentumun kuantumlanma eksenine üzerine izdüşümü $I = \frac{1}{2}$ ve $I = -\frac{1}{2}$ değerlerini verir. Bu $\mu_l \hbar$ olarak yazılır, burada μ_l magnetik spin kuantum sayısıdır ve $I = \pm \frac{1}{2}$ değerlerine sahiptir.



Şekil 2.4. Çekirdek spin açısal momentumu ve dış magnetik alan boyunca bileşenleri

Bu durumda $\theta = 35^{\circ}15'$ veya $144^{\circ}45''$ dir. Bu durum magnetik moment vektörü için de aynıdır. Eğer μ_H değeri μ_I 'nın alan doğrultusundaki değeri ise,

$$\cos \theta = \frac{\mu_H}{\mu_I} \quad (2.14)$$

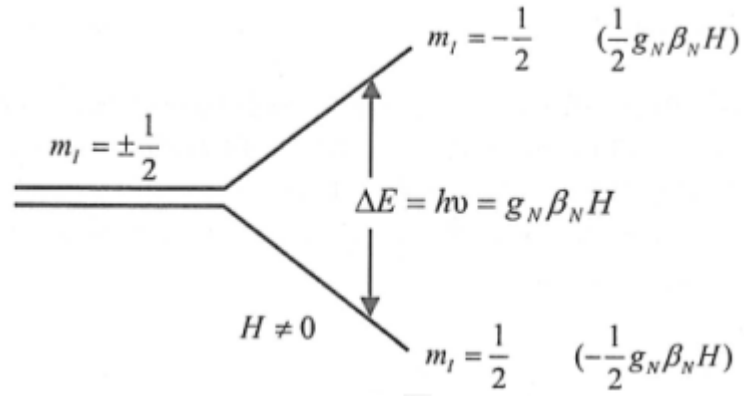
olur ve,

$$E = -\bar{\mu}_H \cdot \vec{H} \quad (2.15)$$

olur. Burada $m_H = g_N \beta_N m_I$ dır. Enerji ifadesinde yerine yazılırsa;

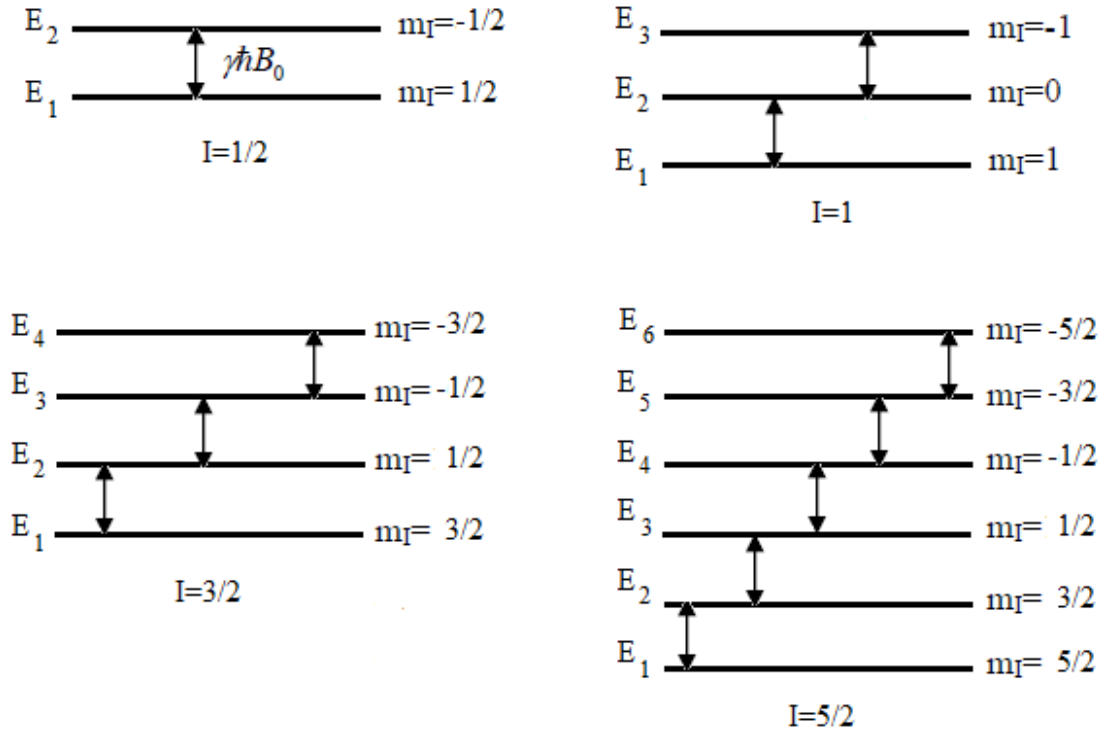
$$E = -g_N \beta_N m_I H \quad (2.16)$$

olur. Buna göre $I = \frac{1}{2}$ spini ve $m_I = \pm \frac{1}{2}$ için enerji, ve $-\frac{1}{2} g_n B_n H$ değerlerini alır. Demek ki spin alanla aynı doğrultuda yöneldiğinde $-\frac{1}{2} g_n B_n H$ ve zıt yönde yöneldiğinde $\frac{1}{2} g_n B_n H$ enerji değerleri elde edilir. Şekil 2.5.'de magnetik alanda enerji düzeylerinin yarılması gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Magnetik alanda enerji düzeylerinin yarılması ve çekirdek magnetik rezonans geçişi.

Aşağıdaki şekilde ise spini 1/2, 1, 3/2 ve 5/2 olan çekirdekler için B_0 dış durgun alandaki Zeeman enerji düzeyleri gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Spini 1/2, 1, 3/2 ve 5/2 olan çekirdekler için Zeeman yarılmaları

Çekirdeğin enerjisi, Zeeman enerji özdeğerlerinden birine eşittir. Kuantum mekaniğinin birinci postülasına göre bir sistemin belli bir t anındaki durumu $\Psi(r,t)$ dalga fonksiyonu ile tanımlanır ve yine kuantum mekaniğinin ikinci postülasına göre de bu fonksiyonun zaman içindeki gelişimi,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = H\psi(r,t) \quad (2.17)$$

Schrödinger dalga denklemi ile verilir. Ancak, çekirdeğin enerji düzeyi zamanla değişmez, yani, sabittir. Çekirdeğin enerjisini değiştirebilmek için uygulanan dış magnetik alana dik doğrultuda ve zamana bağlı bir $B(t)$ magnetik alan uygulamak gerekir. Bu magnetik alanın frekansı, $\omega_0 = \gamma B_0$ Larmor frekansına eşit olursa, çekirdeğin bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçişi mümkün olur. Bu geçişin olduğu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkı $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ 'dir (Şahin, 2002). Buna göre, durgun bir dış magnetik alan içerisindeki çekirdek spin sisteminin doğal frekansı olan Larmor presesyon frekansına eşit frekanslı bir zamana bağlı magnetik alan uygulanmasıyla rezonans olayı oluşur ve sonuç olarak çekirdek iki enerji düzeyi arasında geçiş yapar. İşte bu olaya, Çekirdek Magnetik Rezonans (ÇMR) olayı denir (Slonim ve Lyubimov, 1970). N tane çekirdekten oluşan bir spin sistemi için Zeeman Hamiltonyeni,

$$H = -\sum_{i=1}^N \omega_{0i} I_{zi} \quad (2.18)$$

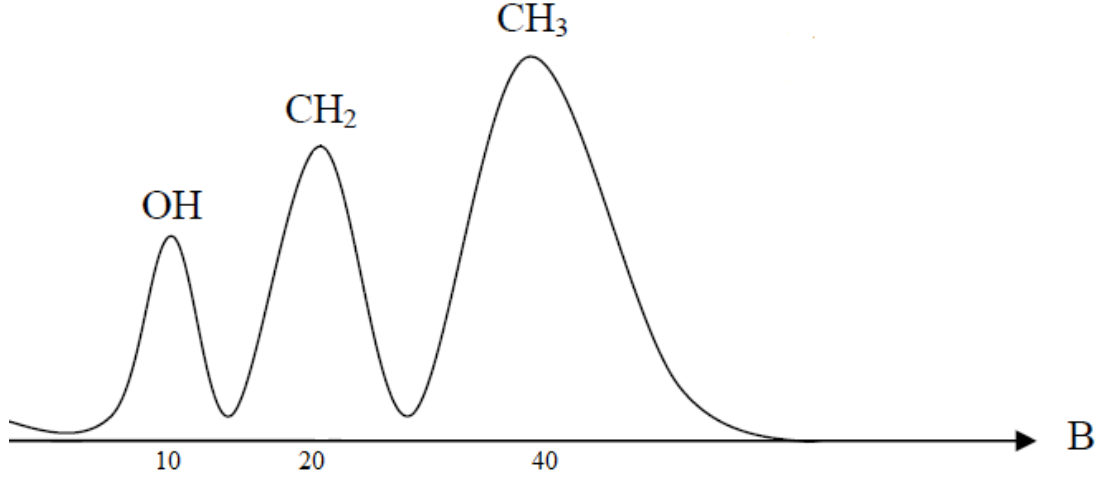
biçimindedir. Burada ω_{0i} , i. çekirdeğin rezonans frekansı, I_{zi} ise, i. çekirdeğin z-bileşeni için spin açısasal momentum işlemcisidir.

2.4. ÇMR'da Temel Etkileşmeler

2.4.1. Kimyasal kayma

ÇMR ile bir organik moleküldeki hidrojen ve karbonlar, kimyasal kayma denilen bir fiziksel parametre ile karakterize edilirler. Moleküllerin birbirleri ile olan girişimlerine bağlı olarak kimyasal eşleşme katsayısı denilen sabit sayının ölçülmesi sonucu moleküllerin alt üniteleri hakkında daha fazla bilgi elde edilir. Bu eşleşmeler iki molekül arasındaki mesafeye bağlı olduğundan eşleşen moleküllerin stereokimyaları hakkında bilgiler elde edilir. Kimyasal tepkimeler sonunda moleküllerin yeri değiştiğinden ÇMR birçok değişik tepkimelerin gelişmesini

izlemek içinde kullanılır. ÇMR deneyleri maddenin her durumuna uygulanabilir. Fakat rutin uygulamalar sıvı çözeltilerdir. Kimyasal kayma, farklı yapıdaki çekirdekleri birbirinden ayırt etmek için kullanılır. Etil alkol için oluşturulan H ÇMR spektrumu Şekil 2.7.'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Etil alkolün ¹H ÇMR spektrumu (Kurak, 2006)

Çekirdek üzerine uygulanan B_0 dış magnetik alanı, çekirdek etrafındaki elektronların dağılımında kutuplanmaya sebep olur ve çekirdek içinde bir akım oluşmasına yol açar. Oluşan akım, B_0 dış magnetik alanına zıt küçük bir B_1 magnetik alanı oluşturur. Bu durumda, çekirdek yalnızca B_0 'ın değil, B_0 'ın büyüklüğüne bağlı olan B_1 alanının da etkisinde kalır. Sonuçta, B_0 'dan farklı bir magnetik alan gören çekirdeğin rezonans frekansında bir değişme olacaktır (Şekil 2.8). Bu olaya, ÇMR'de “**kimyasal kayma**” denir. Çekirdek üzerinde oluşan toplam magnetik alan,

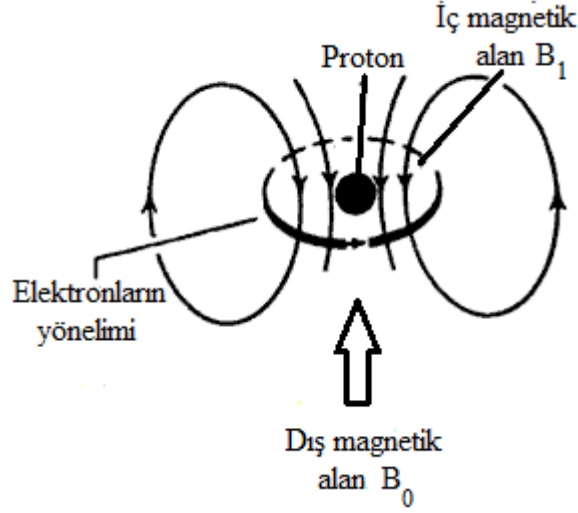
$$B = B_0 - B' = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma)B_0 \quad (2.19)$$

şeklindedir. Yukarıdaki denklemde σ , perdelenme sabiti olup, B ile B_0 arasındaki oranı verir. Oluşan iç ve dış magnetik alan aynı yönlü olursa, perdelenme sabiti (-) işaretli olur.

Perdelenme sonrasında oluşan rezonans koşulu,

$$\nu = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi} \quad (2.20)$$

dir.



Şekil 2.8. Proton içerisinde indüklenen magnetik alan dış magnetik alana karşıdır

ÇMR 'de spini I olan bir çekirdeğin etkileşme Hamiltonyeni (H_{CS}),

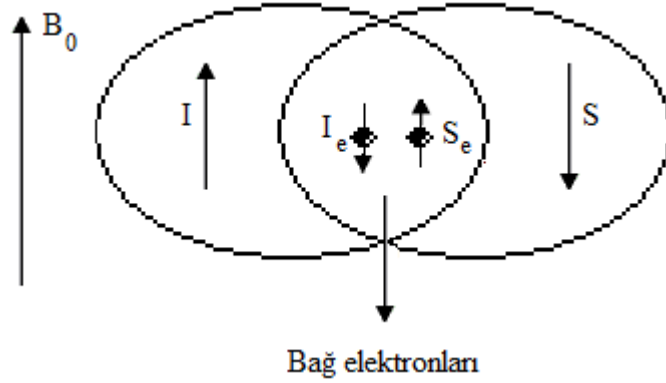
$$H_{CS} = \gamma(1-\sigma)B_0I_z = \omega_0I_z \quad (2.21)$$

şeklindedir.

2.4.2. Spin-spin etkileşmesi

Durgun bir dış magnetik alan içerisinde bulunan çekirdekler, kendi çevrelerinde gezinen elektronların spinlerinin kutuplanmasına sebep olurlar. Bu spin kutuplanması, çekirdeğin çevresinde gezinen elektronlarla rezonansa geçen öteki çekirdeğe etki eder. Yani, bağ elektronları vasıtasıyla dolaylı olarak spin-spin etkileşme süreci oluşur (Tokatlı, 2005). Örneğin, IS ($I=1/2, S=1/2$) spin sistemindeki çekirdeklerin ve bu çekirdeklerin elektronlarının spinlerini I_e ve S_e ile gösterelim. B_0 dış alanının etkisi altında sistemin çekirdek spini I , alanla aynı yönde yöneldiğini varsayalım. Spini I olan bu çekirdeğe yakın bir bağ elektronunun S_e spini, dış magnetik alanla etkileşme içerisinde olduğu için meydana gelen magnetik momentle

bir çift oluşturma eğilimindedir ve çekirdeğin I spini ile zıt yönde olur. I spinli çekirdeğin etrafında olan ve S_e spini ile gösterdiğimiz bir elektron, bu elektronla aynı yörüngede olursa, Pauli dışarlama ilkesine göre bu elektron, S_e spinli elektron ile zıt yönde yönelecektir. Böylece S_e spinli elektron, yakınındaki çekirdeğin spinini kendisi ile aynı yöne yöneltmeye başlar.



Şekil 2.9. Bağ elektronlarının etkileşimi sonucu spin yönelmeleri

Bu yüzden I çekirdek spininin yönelmesi, spini S olan bağ elektronlarının spininin yönelmesine bağlı olacaktır. İşte çekirdek spini ile elektron spini arasındaki bu duruma spin - spin etkileşmesi denir. I çekirdek spini, B_0 dış magnetik alanına göre yönelir ve rezonans oluşturursa, geçiş enerjisi, S spininin ilk yönelimine bağlı olacaktır. Sonuçta, iki çizgiden oluşan bir spektrum gözlenecek ve çizgiler arası mesafe ise I ve S arasındaki spin - spin çiftlenim enerjisinin bir ölçüsü olacaktır. Spin-spin çiftlenimi için Hamiltonyen ifadesi,

$$H_j = 2\pi\hbar J \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2.22)$$

biçiminde yazılabilir. J terimine çiftlenim sabiti denir ve Hz cinsinden ifade edilir. Buna göre, IS ($I=1/2$, $S=1/2$) çekirdek spin sistemi için toplam Hamiltonyeni,

$$H = -\hbar\omega_I I_z - \hbar\omega_S S_z + 2\pi\hbar J \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2.23)$$

olur (Bahçeli, 1996). Çekirdek spin sisteminde etkileşim içerisinde olan çekirdeklerin rezonans frekansları, $|\omega_I - \omega_S| \gg 2\pi|J|$ koşulu altında ise, bu sisteme "zayıf çiftlenimli spin sistemi" denir ve bu durumda Denk. (2.23) ifadesi,

$$H_j = 2\pi\hbar J I_z S_z \quad (2.24)$$

olur. Toplam Hamiltonyen ise,

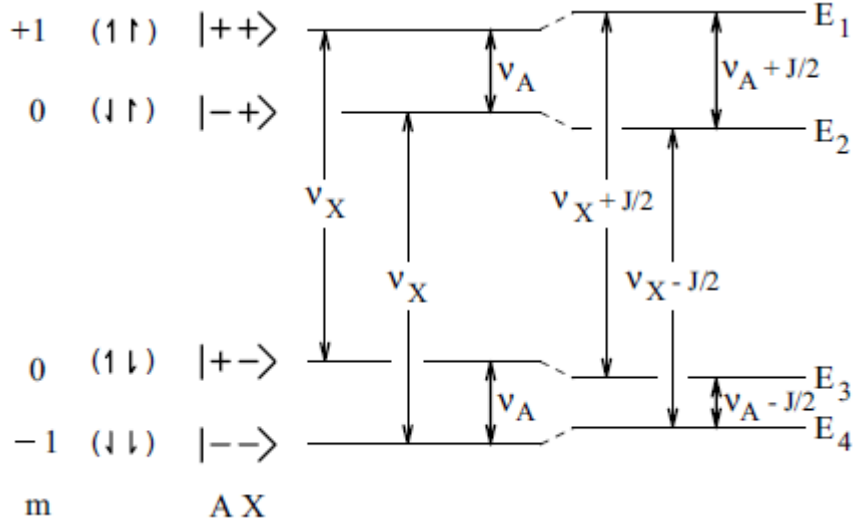
$$H = -\omega_I I_z - \omega_S S_z + 2\pi\hbar J \bar{I} \cdot \bar{S} \quad (2.25)$$

biçiminde ifade edilir. Zayıf çiftlenimli spin sistemlerinde elde edilen spektrumlardaki yarılmaların sayısı, $2nI+1$ ifadesinden bulunur. Burada n , etkileşme içerisindeki çekirdeklerin sayısıdır. Spektrumdaki çizgilerin göreceli şiddetleri ise, Pascal üçgeni ile belirlenir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. N sayıda etkileşen çekirdek ile protonların oluşturduğu çizgilerin sayısı ve çizgi şiddetleri

Etkileşen Çekirdek Sayısı (n)	Çizgi Şiddetleri	Söyleniş Biçimleri
0	1	birli
1	1 1	ikili
2	1 2 1	üçlü
3	1 3 3 1	dörtlü
4	1 4 6 4 1	beşli
5	1 5 10 10 5 1	altılı
6	1 6 15 20 15 6 1	yedili
7	1 7 21 35 35 21 7 1	sekizli
8	1 8 28 56 70 56 28 8 1	dokuzlu
9	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1	onlu

Denklem (2.25)'de verilen özdeğer denklemini kullanarak spini 1/2 olan zayıf çiftlenimli bir sistem için enerji düzeyleri ve ÇMR spektrumu, Şekil 2.10.'da verilmektedir.



Şekil 2.10. AX spin sisteminde çiftlenimli ve çiftlenimsiz durumların enerji seviyeleri

N spinli zayıf çiftlenimli bir sistem için toplam enerji ifadesi,

$$E = \sum_{k=1}^N m_{l_k} \omega_{0_k} + \sum_{k=1}^N \sum_{l>i}^N m_{l_k} m_{l_i} (2\pi J_{kl}) \quad (2.26)$$

bağıntısından hesaplanır.

2.4.3. Radyofrekans alanının etkisi

Eğer uygulanan R.f. alanı x-yönünde ve ω_{rf} frekansına sahipse, tek spinden oluşan bir sisteminin Hamiltonyeni:

$$H = \omega_0 I_z + 2\omega_1 \cos(\omega_{rf} t) I_x \quad (2.27)$$

ifadesidir. Bu ifadeden de görülebileceği üzere Hamiltonyen zamana bağlıdır ve kuantum mekaniğinde zamana bağlı bir Hamiltonyenin çözülmesi zor olduğu için, sabit kartezyen koordinat sisteminden radyofrekans alanının frekansına eşit z eksenini

etrafında dönen bir koordinat sistemine geçilir. Bu yeni koordinat sistemine dönen koordinat sistemi denir ve Larmor frekansı artık ω_0 yerine $-\omega_{rf}$ değerini alır. Bu frekansa, referans frekans denir ve Ω ile gösterilir. Döner koordinat sistemine göre, sistemin yeni Hamiltonyeni,

$$H = \Omega I_z + \omega I_x \quad (2.28)$$

bağıntısı ile verilir. ÇMR deneylerinde genellikle $\omega_1 \gg |\Omega|$ olarak alındığından Denk. (2.28)'deki ilk terim teorik hesaplamalarda ihmal edilir (Şaka, 2007).

$$H = \omega I_x \quad (2.29)$$

biçimindedir.

2.5. ÇMR Deneylerinin Çözümlemesinde Kuramsal Yöntemler

ÇMR olayını teorik incelemesi üç model kullanılarak tanımlanabilir. Bunlar vektör modeli, yoğunluk matris kuramı ve çarpım işlemci kuramıdır. Bu tez çalışmasında kuantum mekaniğinin kavramlarına dayalı olan yoğunluk matrisi ve çarpım işlemci kuramları kullanılacaktır.

2.5.1. Yoğunluk matrisi kuramı

Bir sistemin ψ dalga fonksiyonu birbirlerine dik bir biçimde olan ϕ_n dalga fonksiyonlarının birleşimi şeklinde yazılırsa,

$$\psi = \sum_{i=0}^n c_i \phi_i \quad (2.30)$$

şeklinde tanımlanabilir. Birden fazla çekirdeğin oluşturduğu sistemlerde oluşturulan durumların ayrı ortalamasının alınması gerekmektedir. Hesaplama sonucu,

$$\langle M_z \rangle = \sum c_n c_m^* \langle m | M_z | n \rangle \quad (2.31)$$

ifadesi elde edilir. Sonuçta ortalama katsayılar çarpımı $\sigma_{mn} = c_n c_m^*$ elemanlarına sahip bir kare matrisi temsil eder. Buna **yoğunluk matrisi** denir. Bu ifadeyi Kronecker Delta işlemcisi (δ) ile tanımlarsak,

$$\langle n | \sigma | m \rangle = c_n c_m^* \quad (2.32)$$

şeklindedir. Zamana bağımlı yoğunluk matrisi kullanılması sonucu elde edilen hareket denklemi,

$$\frac{d}{dt} \sigma(t) = -i [H, \sigma] \quad (2.33)$$

halini alır. Üstteki denklemin genel çözümü sonucu,

$$\sigma_t = e^{-iHt} \sigma(0) e^{iHt} \quad (2.34)$$

ifadesi çıkarılır. Bu denklem Liouville von Neumann denklemdir. Denklemdaki $\sigma(0)$ ifadesi başlangıç durumundaki yoğunluk ifadesini göstermektedir.

Öte yandan tek spinli sistemlerde beklenen değer ifadesini A matris temsilcisi ile ifade edecek olursak,

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \psi^+ A \psi^- \\ &= c_\alpha^* c_\alpha A_{\alpha\alpha} + c_\alpha^* c_\beta A_{\alpha\beta} + c_\beta^* c_\alpha A_{\beta\alpha} + c_\beta^* c_\beta A_{\beta\beta} \\ &= \sigma_{\alpha\alpha} A_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\alpha} A_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta} A_{\beta\alpha} + \sigma_{\beta\beta} A_{\beta\beta} \end{aligned}$$

şeklinde olup en genel ifade,

$$\langle A \rangle = \sum_j \sum_k \sigma_{jk} A_{kj} = \sum_j (\sigma A)_{jj} = \text{Tr}(\sigma A) \quad (2.35)$$

ifadesini alır. Z yönündeki bir mıknatıslanmayı örnek verecek olursak,

$$M_z(t)\alpha\langle S_z \rangle \equiv \dot{I}_z(S_z\sigma(t)) \quad (2.36)$$

denklemden bulabiliriz (Sorensen ve Ark., 1983). Bu ifade sonucuna da bakılacak olursa, puls sonucu oluşacak sinyalin tahmini, S_z spin işlemcisinin beklenen değerinin hesaplanmasıyla bulunabilir.

2.5.2. Çarpım işlemci kuramı

Sistemin z yönündeki mıknatıslanması, spin açısal momentumun z bileşeni ile orantılıdır. Spin açısal momentumun z bileşenini Denklem (2.36)'daki gibidir. Denklemden de görüldüğü üzere, S_z ' nin beklenen değerinin bulunabilmesi için, herhangi bir t anındaki yoğunluk matris işlemcisinin ($\sigma(t)$) hesaplanması gerekmektedir. **Çarpım işlemci kuramı** burada devreye girer. Yoğunluk matris işlemcisini, B_s baz işlemcilerinin lineer birleşimi şeklinde göstermek istersek,

$$B_s = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^n (I_{kv})^{a_{sk}} \quad (2.37)$$

$$\sigma(t) = \sum_s b_s(t) B_s$$

dir. Üstteki denklemlerde, q ; Çarpım işlemcilerinde bulunan spinlerin sayısı, n ; Toplam spin sayısı, v ; Kartezyen koordinat gösterimi, k ; Spinin indisi, a_{sk} ; Çarpım işlemcideki spinleri tanımlar. Q tane spin için a_{sk} değeri 1, geriye kalan $n-q$ tane için 0'dır. N spinli sistem için baz takımı, 4^n tane B_s çarpım işlemcisinden oluşur. Örnek verecek olursak, SI ($S=1/2, I=1/2$) spin sistemi 16 tane çarpım işlemcisine sahiptir.

Bunlar;

$q = 0$ için $\frac{1}{2}E$,

$q = 1$ için $S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z$,

$q = 2$ için $2S_xI_x, 2S_xI_y, 2S_xI_z, 2S_yI_x, 2S_yI_y, 2S_yI_z, 2S_zI_x, 2S_zI_y, 2S_zI_z$

bağıntılarıdır.

Çarpım işlemci kuramında, çeşitli hamiltonyenlerin çarpım işlemcileri üzerine etkisi, Hausdorff eşitliği denilen aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak hesaplanır (Homans, 1992).

$$\begin{aligned} \exp(-iHt) A \exp(iHt) = & A - (it)[H, A] + \frac{(it)^2}{2!} [H[H, A]] \\ & - \frac{(it)^3}{3!} [H, [H[H, A]]] + \dots \end{aligned} \quad (2.38)$$

2.5.3. Direkt matris çarpımı

Yoğunluk matrisi kuramında matrislerin direkt çarpıldığı durumlarla karşılaşmaktadır. Direkt çarpım gösterimi kısaca aşağıdaki gibidir. Herhangi iki işlemcinin matris temsili,

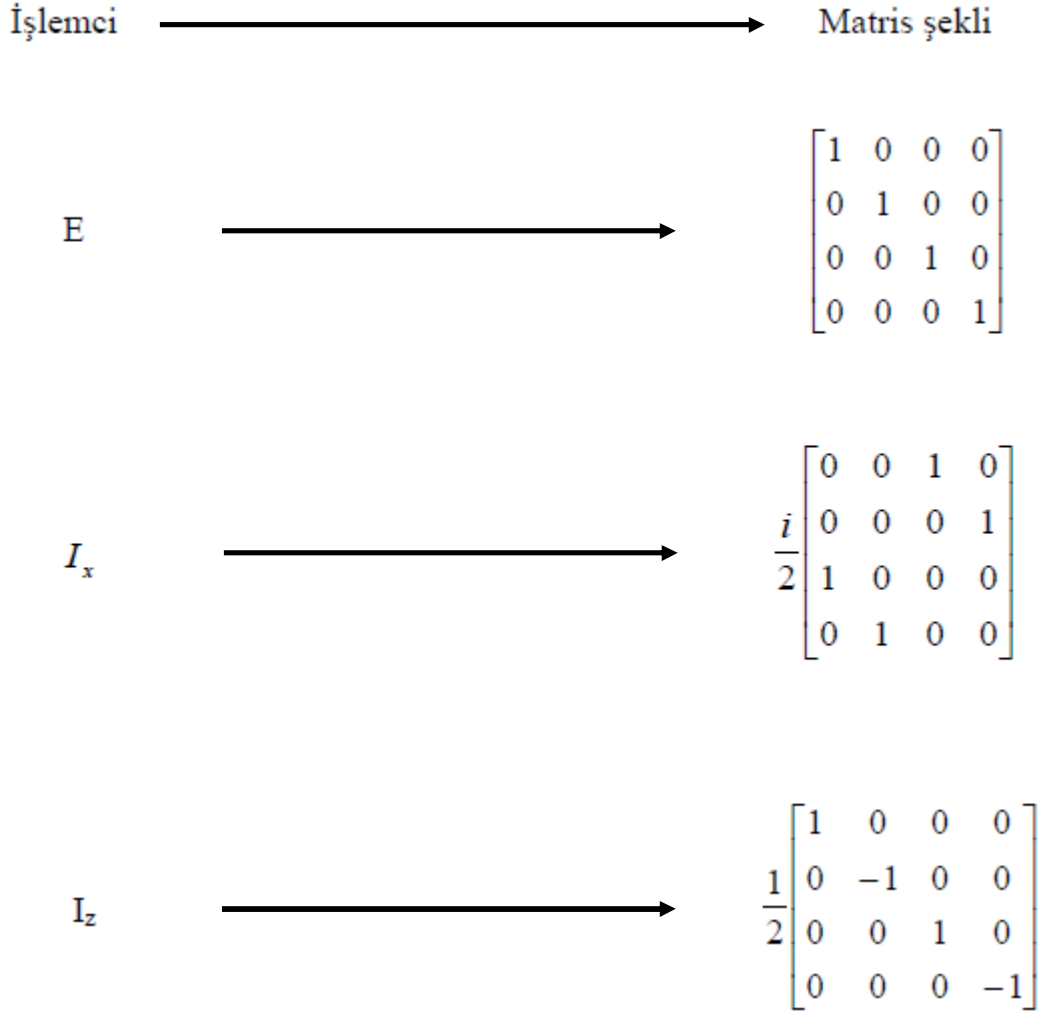
$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad ve \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

ise, iki matrisin direkt çarpımı,

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} a_{11}B & a_{12}B \\ a_{21}B & a_{22}B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

şeklinde yazılır. Burada \otimes işareti, Direkt matris çarpımını gösterir.

IS ($I=1/2$ $S=1/2$) spin sistemine göre bazı çarpım işlemcilerinin matris temsilleri Şekil 2.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Bazı çarpım işlemcilerin matris temsilleri

2.5.4. Zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sisteminde R.f. alan, kimyasal kayma ve spin-spin çiftlenim hamiltonyenlerinin çarpım işlemciler üzerindeki etkisi

2.5.4.1. Radyofrekans alanının çarpım işlemcileri üzerindeki etkisi

Y eksenini boyunca uygulanan ve puls süresine göre değişmeyen $H_{rf} = \omega_{rf} I_v$ ($v = x, y, z$) biçiminde yazılabilen R.f. alan Hamiltoniyenin, $A = I_y$ çarpım işlemcisi üzerine etkisi, Denk. (2.38) ile verilen Haussdorf eşitliği kullanılarak bulunabilir (Podkorytov, 1996).

$$\begin{aligned}
\exp(-iHt) A \exp(iHt) &= A - (it)[H, A] + \frac{(it)^2}{2!} [H[H, A]] \\
&\quad - \frac{(it)^3}{3!} [H, [H[H, A]]] + \dots \\
&= I_y + \theta I_z + \frac{\theta^2}{2!} I_y - \frac{\theta^3}{3!} I_z + \dots \\
&= I_y \left(1 - \frac{\theta^2}{2!} + \dots \right) + I_z \left(\theta - \frac{\theta^3}{3!} + \dots \right) \\
&= I_y \cos \theta + I_z \sin \theta
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Burada, $\theta = \omega_{rf}t$ eşitliği kullanılmıştır. Kısa gösterim olarak,

$$I_y \xrightarrow{H_{rf}t} I_y \cos \theta + I_z \sin \theta \tag{2.42}$$

biçiminde de yazabiliriz. Benzer olarak aynı puls x eksenini boyunca I_x ve I_y çarpım işlemcileri için uygulandığında,

$$I_x \xrightarrow{H_{rf}t} I_x \tag{2.43}$$

$$I_z \xrightarrow{H_{rf}t} I_z \cos \theta - I_y \sin \theta \tag{2.44}$$

elde edilir. Bu etki, spini 1/2, 3/2 ve 5/2 olan çekirdekler için de aynıdır.

2.5.4.2. Kimyasal kayma hamiltonyeninin çarpım işlemciler üzerindeki etkisi

Hausdorff eşitliği kullanılarak kimyasal kayma hamiltoniyeni $H_{cs} = \Omega I_z$ Hamiltonyeninin, çarpım işlemcilerine etkisi bulunabilir. Örneğin I_y çarpım işlemcisi için bu etki,

$$\begin{aligned}
\exp(-iH_{CS}t)I_y \exp(iH_{CS}t)I_z &= \exp(-i\Omega_t I_z t)I_y \exp(i\Omega_t I_z t) \\
&= I_y - (i\Omega_t t)[I_z, I_y] + \frac{(i\Omega_t t)^2}{2!}[I_z, [I_z, I_y]] - \frac{(i\Omega_t t)^3}{3!}[I_z, [I_z, [I_z, I_y]]] + \dots \\
&= I_y - (i\Omega_t t)iI_x + \frac{(i\Omega_t t)^2}{2!}I_y - \frac{(i\Omega_t t)^3}{3!}iI_x \\
&= I_y + (\Omega_t t)I_x - \frac{(\Omega_t t)^2}{2!}I_y + \frac{(\Omega_t t)^3}{3!}I_x \\
&= I_y \left(1 - \frac{(\Omega_t t)^2}{2!} + \dots\right) - I_x \left((\Omega_t t) - \frac{(\Omega_t t)^3}{3!} + \dots\right) \\
&= I_y \cos(\Omega_t t) - I_x \sin(\Omega_t t) = I_y C_t - I_x S_t
\end{aligned} \tag{2.45}$$

olmaktadır. Burada $C_t = \cos(\Omega_t t)$ ve $S_t = \sin(\Omega_t t)$ dir. Benzer biçimde I_x ve I_z çarpım işlemcileri için bu etki,

$$I_x \xrightarrow{\Omega_t I_z t} I_x C_t + I_y S_t \tag{2.46}$$

$$I_z \xrightarrow{\Omega_t I_z t} I_z \tag{2.47}$$

olmaktadır. Bu sonuçlar, spini 1/2, 3/2 ve 5/2 olan çekirdekler için de aynıdır.

2.5.4.3. Zayıf çiftlenimli spin-spin çiftlenim hamiltonyenin çarpım işlemciler üzerine etkisi

Zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemi için spin-spin çiftlenim Hamiltonyeni olan $H_j = 2\pi J_z S_z$ 'nin çarpım işlemcileri üzerine etkisi hesaplanırken, I çokluğunun iç ve dış geçişleri ile olan faz ve faz dışı mıknatıslanmalarına ayrılması yöntemi kullanılabilir (Sorensen vd.,1983; Capuani vd., 1988). Sonuçta, $S=5/2$ spini için birim matris ifadesi (E_s),

$$E_s = E_s \left(\pm \frac{5}{2}\right) + E_s \left(\pm \frac{3}{2}\right) + E_s \left(\pm \frac{1}{2}\right) \tag{2.48}$$

biçiminde iki terimin toplamı olarak yazılabilir. Burada,

$$\begin{aligned}
E_s\left(\pm\frac{5}{2}\right) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
E_s\left(\pm\frac{3}{2}\right) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
E_s\left(\pm\frac{1}{2}\right) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2.49}$$

dir. Bu ayrıma göre I_x çarpım işlemcisi ise,

$$\begin{aligned}
I_x &= I_x \otimes E_s = I_x \otimes E_s\left(\pm\frac{5}{2}\right) + I_x \otimes E_s\left(\pm\frac{3}{2}\right) + I_x \otimes E_s\left(\pm\frac{1}{2}\right) \\
&= I_x E_s\left(\pm\frac{5}{2}\right) + I_x E_s\left(\pm\frac{3}{2}\right) + I_x E_s\left(\pm\frac{1}{2}\right)
\end{aligned} \tag{2.50}$$

olarak ifade edilir.

Buna göre $S=5/2$ ve $I=1/2$ spinli çekirdekler için çarpım işlemcileri için,

$$S_z^n E_s\left(\pm\frac{5}{2}\right) = \frac{25}{4} S_z^{n-2} E_s\left(\pm\frac{5}{2}\right) \quad (n \geq 2) \tag{2.51}$$

$$S_z^n E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) = \frac{9}{4} S_z^{n-2} E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) \quad (n \geq 2) \quad (2.52)$$

$$S_z^n E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{4} S_z^{n-2} E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) \quad (n \geq 2) \quad (2.53)$$

$$I_z^n = \frac{1}{4} I_z^{n-2} \quad (n \geq 2) \quad (2.54)$$

ifadeleri kullanılır.

Spin-spin çiftlenim hamiltonyeni $H_j = 2\pi J I_x S_z$ 'nin I_x , I_y , $I_x S_z$ ve $I_y S_z$ çarpım işlemcileri üzerine etkisi kısa gösterimde,

$$\begin{aligned} I_x &\xrightarrow{2\pi J I_x S_z t} I_x E_s \left(\pm \frac{5}{2} \right) C_{5J} + \frac{2}{5} I_y S_z E_s \left(\pm \frac{5}{2} \right) S_{5J} \\ &\quad + I_x E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) C_{3J} + \frac{2}{3} I_y S_z E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) S_{3J} \\ &\quad + I_x E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) C_J + 2 I_y S_z E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) S_J \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} I_y &\xrightarrow{2\pi J I_y S_z t} I_y E_s \left(\pm \frac{5}{2} \right) C_{5J} - \frac{2}{5} I_x S_z E_s \left(\pm \frac{5}{2} \right) S_{5J} \\ &\quad + I_y E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) C_{3J} - \frac{2}{3} I_x S_z E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) S_{3J} \\ &\quad + I_y E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) C_J - 2 I_x S_z E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) S_J \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} I_x S_z &\xrightarrow{2\pi J I_x S_z t} I_x S_z E_s \left(\pm \frac{5}{2} \right) C_{5J} + \frac{5}{2} I_y E_s \left(\pm \frac{5}{2} \right) S_{5J} \\ &\quad + I_x S_z E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) C_{3J} + \frac{3}{2} I_y E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) S_{3J} \\ &\quad + I_x S_z E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) C_J + \frac{1}{2} I_y E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) S_J \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned}
I_y S_z &\xrightarrow{2\pi J_z S_z t} I_y S_z E_s \left(\pm \frac{5}{2} \right) C_{5J} - \frac{5}{2} I_x E_s \left(\pm \frac{5}{2} \right) S_{5J} \\
&\quad + I_y S_z E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) C_{3J} - \frac{3}{2} I_x E_s \left(\pm \frac{3}{2} \right) S_{3J} \\
&\quad + I_y S_z E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) C_J - \frac{1}{2} I_x E_s \left(\pm \frac{1}{2} \right) S_J
\end{aligned} \tag{2.58}$$

biçiminde elde edilmiştir (Tokatlı., 2006). Burada, $C_{nj} = \cos(n\pi Jt)$ ve $S_{nj} = \sin(n\pi Jt)$ ve $n = 1, 2, 3, \dots$ şeklindedir.

3. MATERYAL VE METOT

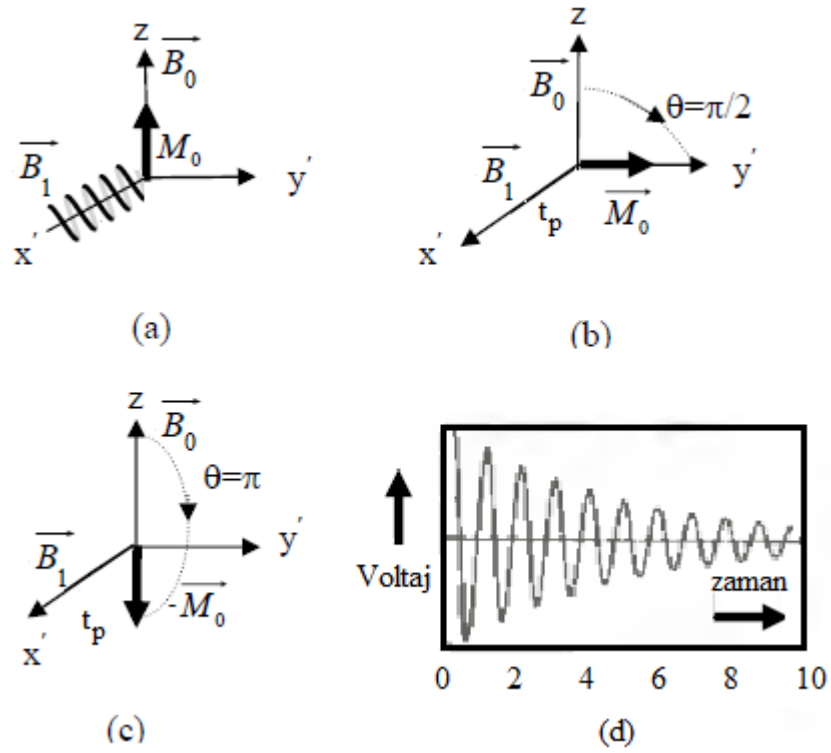
3.1. Pulsu ÇMR

Z eksenini boyunca belirlenmiş bir dış magnetik alanının olduğu bir ortama sıcaklıkça dengede olan bir spin sistemini yerleştirdiğimizde her bir spinin magnetik momenti uygulanan dış magnetik alanın çevresinde ω_0 Larmor frekansı ile presesyon hareketi yapar. Mevcut olan spin sistemi sıcaklıkça dengede olduğu için bu spinlerin oluşturduğu net magnetik moment vektörü (mıknatıslanma vektörü olarak da bilinir) uygulanan dış magnetik alan ile aynı yöndedir. Bu mıknatıslanma vektörünü de B_0 iç magnetik alanına dik doğrultuda uygulanan dış B_1 radyofrekans alanı vasıtasıyla istenilen özel açılarda döndürmek mümkündür. Mıknatıslanma vektörünün dönme açısı, uygulanan dış magnetik alanının şiddetine ve uygulanma süresine bağlıdır. Buna göre, θ dönme açısı,

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (3.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada t_p , B_1 şiddetine sahip radyofrekans alanının uygulanma süresidir. Eğer $\theta = \pi/2$ ise buna 90° 'lik puls ya da $\theta = \pi$ kadar olacak şekilde ise buna 180° 'lik puls denir. Dönen koordinat sisteminde x' - eksenini boyunca $\theta = \pi/2$ 'lik bir pulstan sonra M_0 mıknatıslanması y' - eksenini boyunca uzanır. ÇMR spektrometresinde alıcı dönen koordinatlarda x' - ve y' - eksenleri boyunca indüklenen sinyalleri algılandığından, M_0 'nın x' - ve y' - bileşenlerinin büyüklüğü gözlenen sinyalin şiddetini belirler. Bu algılanan sinyale serbest indüksiyon sinyali (SİB) denir (Şekil 3.1.).

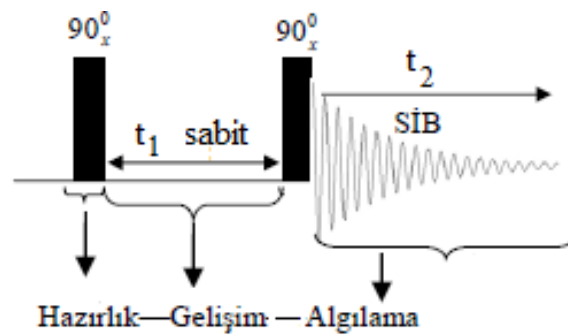
Sonuç olarak, birden fazla ve belirli zaman aralıklarıyla çekirdek spin sistemlerine uygulanan pulslarla oluşturulan ÇMR deneylerine çok-pulsu ÇMR deneyleri ya da ÇMR puls dizileri olarak adlandırılır (Farrar ve Becker, 1971)



Şekil 3.1. R.F pulsunun uygulanma süresine göre mıknatıslanma vektörünün hareketi
 a) $t_p=0$, b) $t_p=\pi/2\gamma B_1$, c) $t_p= \pi/\gamma B_1$, d) NMR sinyali

3.2. Bir Boyutlu (1B) ÇMR Spektroskopisi

Bir-boyutlu ÇMR spektroskopisi üç süreçte incelenebilir. Bunlar hazırlık, gelişim ve algılama olarak isimlendirilmiş süreçlerdir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Tek boyutta ÇMR deneyi ve evreleri

i. Hazırlık süreci: İçinde mevcut olan çekirdek spin sistemine, bir ya da daha fazla sayıda puls uygulanır.

ii. Gelişim süreci: Uygulanan dış magnetik alan sonucunda ortaya çıkan mıknatıslanmanın sabit bir t zaman aralığında değişimi gözlemlenir. Bu süreçte, mıknatıslanma spin-spin çiftlenim sabiti (J) ve kimyasal kayma frekansı (δ) ile modüle edilir. Böylece çekirdek spin sistemi hakkında dinamik bilgi elde edilmiş olur.

iii. Algılama süreci: Son süreç olan algılama sürecinde ise spin-örgü durulma zamanı olan t_1 süresi boyunca elde edilen SİB sinyali kayıt edilir. Sonuç olarak elde edilen bu SİB sinyalinin Fourier dönüşümü alındıktan sonra 1B-ÇMR spektrumu gözlenir.

3.3. İki-Boyutlu (2B) ÇMR Spektroskopisi

1B-ÇMR spektroskopisinde elde edilen spektrumlarda kimyasal kayma ve spin-spin çiftlenimlerinin üst üste gelmesi sonucu karmaşık bir spektrum ortaya çıkar. Bu sorunu çözmek için ikinci bir frekans eksenini kullanılması sonucu iki-boyutlu ÇMR spektroskopisi kullanılmıştır. Bu durumda, elde edilen bu iki eksenin birine kimyasal kaymaları, diğerine ise spin-spin çiftlenim yarımları yerleştirilir. 2B ÇMR spektroskopisi genel olarak beş ana süreçte incelenir. Bunlar hazırlık, uyarma, gelişim, karışım ve algılama evreleridir (Freeman,1998).

i. Hazırlık süreci: Çekirdek spin sistemine uygulanan dış magnetik alanda sıcaklıkça dengede olan çekirdek spin sistemi elde edilir. Böylece, uygulanan bu dış magnetik alan ile dejenere durumda bulunan enerji düzeyleri ayrılarak çekirdek spinlerinin enerji düzeyleri arasında geçiş yapabilme olanağı sağlanmış olur.

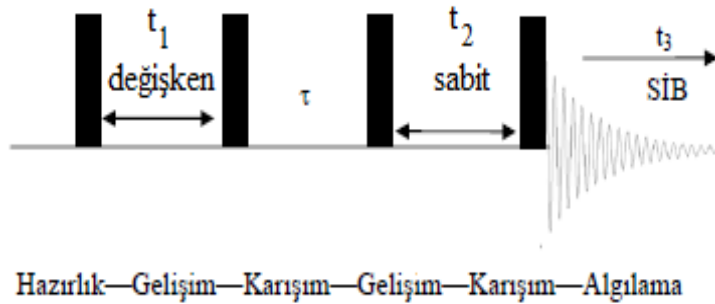
ii. Uyarma süreci: Daha sonra, çekirdek spinlerinin bu enerji düzeyleri arasında geçişlerini sağlayabilmek için bir veya birden fazla R.f. pulsları uygulanır. Bu süreç uyarma süreci olarak bilinir.

iii. Gelişim süreci: Uyarılmış durumda bulunan çekirdek spinlerinin belli bir t_1 süresince hareketlerine izin verilir. Bu süreçte elde edilen mıknatıslanma, ya

kimyasal kayma frekansı ya da spin-spin çiftlenim frekansı ile modüle edilir. Genellikle, 2B ÇMR deneylerinde, bu süreçte gözlenebilir mıknatıslanma elde edilemez.

iv. Karışım süreci: Gelişme sürecinde gözlenebilir bir mıknatıslanma elde edilmediği zaman gözlenebilir bir mıknatıslanmanın elde edilmesi için tekrar çekirdek spin sistemine R.f. pulsları uygulanır. Bu süreç karışım süreci olarak adlandırılır.

v. Algılama süreci: Elde edilen gözlenilebilir mıknatıslanmaların, yine belli bir t_2 sürecinde hareketlerine izin verilir. Bu süreçte, gelişim sürecinde olduğu gibi mıknatıslanma ya kimyasal kayma frekansı ya da spin-spin çifttenim frekansı ile modüle edilir. Sonuç olarak elde edilen SİB sinyali t_1 ve t_2 'ye bağlı kimyasal kayma ve spin-spin çifttenim frekanslarının bir fonksiyonudur. Daha sonra elde edilen bu SİB sinyalinin iki-boyuttaki Fourier Dönüşümü alınarak, 2B ÇMR spektrumları oluşturulur.



Şekil 3.3. İki boyutta ÇMR deneyi evreleri

3.4. 1B ÇMR Spektroskopisinde Fourier Dönüşümleri

1B ÇMR spektroskopisinde elde edilen SİB sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak,

$$S(t_1) = e^{-t_1/T_2} e^{2\pi i(\nu_0 - \nu_r)t_1} = e^{-t_1/T_2} e^{2\pi i\nu_a t_1} \quad (3.2)$$

bağıntısıyla tanımlanır. Burada ν_0 , Larmor frekansı, ν_r , dönen koordinat sisteminin frekansı ve T_2 , enine durulma (spin-spin enerji aktarımı) olarak nitelendirilir. Ayrıca,

üstteki denklemde $\nu_0 - \nu_r = \nu_a$ eşitliği kullanılmıştır. Buradaki ν_a terimi referans frekansıdır. Zamana bağlı bu fonksiyonu, frekansa bağlı fonksiyona dönüştürmek için

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t_1) e^{2\pi i \nu t_1} dt_1 \quad (3.3)$$

bağıntısından yararlanılır. Bu denklem, Fourier dönüşümü olarak adlandırılır. Denklem (3.3)'teki $S(t_1)$ ifadesini, Denk. (3.2)'den yerine koyarsak,

$$S(\nu) = \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{1}{T_2} + 2\pi i(\nu - \nu_a)t_1\right)} dt_1 \quad (3.4)$$

elde edilir. Burada, $t < 0$ için $S(t_1) = 0$ olduğundan integralin alt sınırında $-\infty$ yerine 0 alınmıştır. Denklem (3.4)'ün integralinin alınması sonucu,

$$S(\nu) = \frac{1}{\left[\left(\frac{1}{T_2}\right) + 2\pi i(\nu - \nu_a)\right]} \quad (3.5)$$

ifadesi bulunur. Denklem (3.5)'i $\left[\left(\frac{1}{T_2} - 2\pi i(\nu - \nu_a)\right)\right]$ ile çarpıp bölersek, $S(\nu)$ ifadesini reel ve sanal kısımlarına ayırma imkanı buluruz. Sonuçta,

$$S(\nu) = Ab(\nu) + iDi(\nu) \quad (3.6)$$

elde edilir. Burada,

$$Ab(\nu) = \frac{2T_2}{1 + [2\pi T_2(\nu - \nu_a)]^2} \quad (3.7)$$

ve

$$Di(\nu) = \frac{4\pi T^2 (\nu - \nu_a)}{1 + [2\pi T_2 (\nu - \nu_a)]^2} \quad (3.8)$$

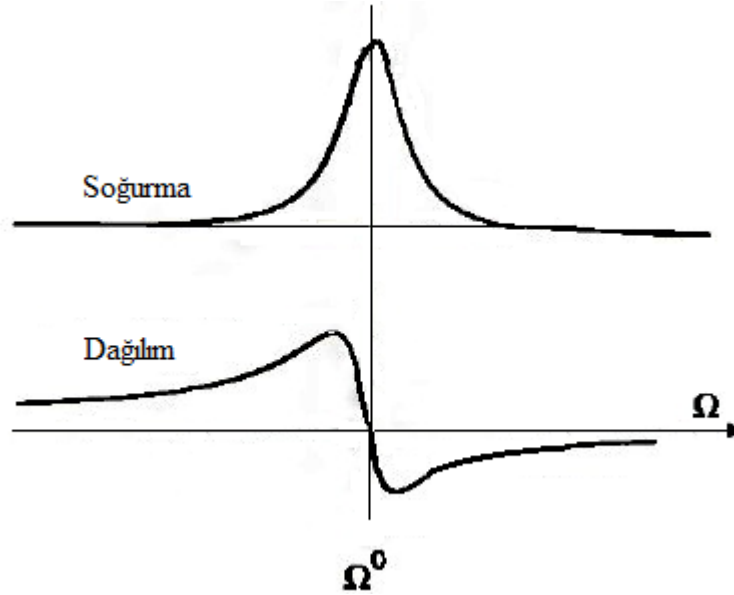
dir. $Ab(\nu)$ soğurma eğrisini, $Di(\nu)$ ise Lorentz dağılım eğrisini temsil etmektedir. Bu soğurma ve dağılım eğrileri Şekil 3.4.'de gösterilmiştir. Denklem (3.7)'de $\nu - \nu_a$ sıfıra eşit olduğu zaman, soğurma eğrisinin genliği,

$$A_{\max} = A(\nu) = 2T_2 \quad (3.9)$$

maksimum olur. Soğurma eğrilerinde diğer önemli parametrede pik genişliğidir. Pik genişliği,

$$\frac{\Delta\nu_1}{2} \quad (3.10)$$

ifadesi ile tanımlanır (Wiley, 2000).



Şekil 3.4. ÇMR'de soğurma ve dağılım eğrileri

Sonuç olarak, SİB sinyalinin fourier dönüşümü,

$$S(t_1) \xrightarrow{FD} Ab(v) + iDi(v) \quad (3.11)$$

şeklinde gösterilir.

Öte yandan, Denk. (3.2) ile verilen bir SİB sinyalinin genlik kısmı ($e^{2\pi i v_a t_1}$),

$$S(t_1) = \prod_{c=0}^{n_c} \cos \alpha_c \prod_{s=0}^{n_s} \sin \alpha_s \quad (3.12)$$

şeklinde gösterilebilir. Burada, Π çarpım sembolü, α_c ve α_s , zamana bağlı açılan ve n_c ve n_s ise sırasıyla, bu ifadedeki kosinüs ve sinüs fonksiyonlarının sayısını gösterir. Eğer Denk. (3.12)'yi, kompleks üstel ifadeler cinsinden yazarsak,

$$\begin{aligned} \prod_{c=0}^{n_c} \cos \alpha_c \prod_{s=0}^{n_s} \sin \alpha_s &= \prod_{c=0}^{n_c} \left(\frac{1}{2} \right) (e^{i\alpha_c} + e^{-i\alpha_c}) \prod_{s=0}^{n_s} \left(\frac{1}{2i} \right) (e^{i\alpha_s} + e^{-i\alpha_s}) \\ &= \left(\frac{1}{i} \right)^{n_s} \left(\frac{1}{2} \right)^{n_c+n_s} \prod_{c=0}^{n_c} (e^{i\alpha_c} + e^{-i\alpha_c}) \prod_{s=0}^{n_s} (e^{i\alpha_s} + e^{-i\alpha_s}) \\ &= \left(\frac{1}{i} \right)^{n_s} \left(\frac{1}{2} \right)^{n_c+n_s} (\sum e^{\alpha_k}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

eşitliği bulunur. Burada α_k ifadesi,

$$\alpha_k = \begin{cases} \alpha_c + \alpha_s \\ \alpha_c - \alpha_s \end{cases} \quad (3.14)$$

olarak tanımlanır. Sonuç olarak, Denk. (3.13)'de elde edilen SİB sinyalinin FD'si, Denk. (3.11) kullanılarak kısa gösterimde,

$$S(t_1) = \prod_{c=0}^{n_c} \cos \alpha_c \prod_{s=0}^{n_s} \sin \alpha_s \xrightarrow{FD} \left(\frac{1}{i} \right)^{n_s} \left(\frac{1}{2} \right)^{n_c+n_s} (Ab(\alpha_k) + iDi(\alpha_k)) \quad (3.15)$$

bulunur (Kanters,1994). ÇMR spektroskopisinde pik konumu, kimyasal kayma ve spin-spin çiftlenim terimlerinin birleşiminden oluşur. Örneğin $S(t_1)$ fonksiyonunu,

$$S(t_1) = e^{i\omega_A t_1} \sin \pi J_{AB} t_1 \cos \pi J_{AC} t_1 \quad (3.16)$$

biçiminde tanımlayalım. Buradaki SİB sinyali tek boyuttaki üç çekirdeğe sahip bir spin sistemi için elde edilen SİB sinyalidir. Bu ifadeyi, üstel fonksiyonlar cinsinden yazacak olursak,

$$\begin{aligned} e^{i\omega_A t_1} \sin \pi J_{AB} t_1 \cos \pi J_{AC} t_1 &= e^{i\omega_A t_1} \left(\frac{e^{i\pi J_{AB} t_1} - e^{-i\pi J_{AB} t_1}}{2i} \right) \left(\frac{e^{i\pi J_{AC} t_1} - e^{-i\pi J_{AC} t_1}}{2} \right) \\ &= \frac{1}{4i} \left[\begin{array}{l} e^{i(\omega_A + \pi J_{AB} + \pi J_{AC}) t_1} + e^{i(\omega_A + \pi J_{AB} - \pi J_{AC}) t_1} \\ -e^{-i(\omega_A - \pi J_{AB} + \pi J_{AC}) t_1} - e^{-i(\omega_A - \pi J_{AB} - \pi J_{AC}) t_1} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

bulunur. Denklem (3.15)'e göre, buradaki eksponansiyel ifadelerin üstel kısımları α_k 'lara karşılık gelir ve n_c ve n_s katsayıları ise birbirlerine eşittir. Bu ifadenin FD'si, Denk. (3.17)'deki her üstel terim için Denk. (3.15)'te yerine konularak,

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4i} \left[\begin{array}{l} (Ab(v_1) + iDi(v_1)) + (Ab(v_2) + iDi(v_2)) \\ -(Ab(v_3) + iDi(v_3)) - (Ab(v_4) + iDi(v_4)) \end{array} \right] \\ &= \frac{1}{4i} \sum_{j=1}^4 [Ab(v_j) + iDi(v_j)] \end{aligned} \quad (3.18)$$

olarak bulunur. Burada v_1, v_2, v_3, v_4 ,

$$\begin{aligned} v_1 &= (\omega_A + \pi J_{AB} + \pi J_{AC}) t_1 \\ v_2 &= (\omega_A + \pi J_{AB} - \pi J_{AC}) t_1 \\ v_3 &= (\omega_A - \pi J_{AB} + \pi J_{AC}) t_1 \\ v_4 &= (\omega_A - \pi J_{AB} - \pi J_{AC}) t_1 \end{aligned} \quad (3.19)$$

dir. Öte yandan ÇMR de oluşturulan spektrumlar reel değerlere sahip fonksiyonlardan oluşur. Üstteki denklem ise kompleks değerlere sahiptir. Bunun

sonucu olarak oluşturulan fonksiyonun yapısında bir faz düzelmesi yapılır. Bu teknik bir sonraki kesimde anlatılacaktır.

Denklem (3.18) için, $\pi/2$ 'lik bir faz düzeltme açısında her bir terim için Faz düzeltmesi yapıldığında,

$$\frac{1}{4i} \sum_{j=1}^4 [Ab(v_j) + iDi(v_j)] \xrightarrow{FAD} i \frac{1}{4i} \sum_{j=1}^4 [Ab(v_j) + iDi(v_j)]$$

$$\frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 [Ab(v_j) + iDi(v_j)] \quad (3.20)$$

lineer fonksiyonu halini alır. ÇMR spektroskopisinde elde edilen spektrumlar sadece soğurma çizgilerinden meydana geldiği için, Denk. (3.19)'un reel kısmı alınır. Yani,

$$\text{Re} \left(\frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 [Ab(v_j) + iDi(v_j)] \right) = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 [Ab(v_j)] \quad (3.21)$$

elde edilir. Sonuç olarak, Denk. (3.16)'ın Fourier dönüşümünün alınması sonucu,

$$FD(S(t_1)) = \frac{1}{4} Ab \left(v_A + \frac{J_{AB}}{2} + \frac{J_{AC}}{2} \right) + \frac{1}{4} Ab \left(v_A + \frac{J_{AB}}{2} - \frac{J_{AC}}{2} \right)$$

$$- \frac{1}{4} Ab \left(v_A - \frac{J_{AB}}{2} + \frac{J_{AC}}{2} \right) - \frac{1}{4} Ab \left(v_A - \frac{J_{AB}}{2} - \frac{J_{AC}}{2} \right) \quad (3.22)$$

bağıntısı oluşur. Üstteki eşitlikte, $\omega = 2\pi\nu$ olarak alınmış ve spin-spin çiftlenim sabitleri (J), deneysel çarpan olan 1/2 değeri ile çarpılmıştır.

3.5. Faz Düzeltmesi

ÇMR spektroskopisinde, SİB sinyalinin genliği bir kosinüzoidal fonksiyon $[\cos(\omega t)]$ ile taşınır. Burada ω frekansına, taşıyıcı frekans denir. Eğer taşıyıcı frekans ile SİB sinyalinin frekansı aynı fazda değilse, SİB sinyali hem soğurma hem de dağılım piklerini içerir. Bir önceki kesimde de belirtildiği gibi ÇMR spektrumları sadece

soğurma piklerinden meydana gelir. Bu yüzden, SİB sinyali üzerinde faz düzeltmesi yapılır. Bu işlem, teorik olarak $S(t_1)$ fonksiyonunun $e^{i\phi}$ terimleriyle çarpımı sonucu,

$$S(t_1) = e^{i\phi} e^{-t_1/T_2} e^{2\pi\nu_a t_1} \quad (3.23)$$

elde edilir. Burada ϕ açısına, faz düzeltme açısı denir, $e^{i\phi}$ çarpanı, dönüşüm yapılırken hesaba katılmaz. Yani,

$$\begin{aligned} S(\nu) &= (Ab(\nu) + iDi(\nu)) e^{i\phi} \\ &= R(\nu) + iI(\nu) \end{aligned} \quad (3.24)$$

ile verilir. Buradan $R(\nu)$ ve $I(\nu)$ ifadeleri sırasıyla, $S(\nu)$ fonksiyonunun reel ve sanal kısımlarıdır ve,

$$\begin{aligned} R(\nu) &= Ab(\nu) \cos \phi - Di(\nu) \sin \phi \\ I(\nu) &= Di(\nu) \cos \phi + Ab(\nu) \sin \phi \end{aligned} \quad (3.25)$$

denklemleri ile belirtilir. $R(\nu)$ ve $I(\nu)$ ifadeleri soğurma ve dağılım piklerini içerir. Denklem (3.24)'ten $Ab(\nu)$ ve $Di(\nu)$ terimlerini denklemin diğer tarafına atarsak,

$$\begin{aligned} Ab(\nu) &= R(\nu) \cos \phi + I(\nu) \sin \phi \\ Di(\nu) &= I(\nu) \cos \phi - R(\nu) \sin \phi \end{aligned} \quad (3.26)$$

eşitlikleri ortaya çıkar. Faz düzeltme açısı ϕ 'nin uygun değerler alması sonucu meydana gelen çizgiler mümkün olduğunca soğurma çizgilerinden oluşturulmaya çalışılır. Bu işleme, ÇMR spektrometresinde faz düzeltme tekniği denir (Van de Ven, 1995).

3.6. 2B ÇMR Spektroskopisinde Fourier Dönüşümleri

Deney sonucu oluşturulan SİB sinyali aşağıda gösterildiği gibi t_1 ve t_2 olmak üzere iki farklı zaman değişkeni içerir.

$$\begin{aligned}
S(t_1, t_2) &= e^{-t_1/T_2} e^{2\pi v_a t_1} e^{-t_2/T_2} e^{2\pi v_b t_2} \\
&= S(t_1) S(t_2)
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Bu tarzda bir fonksiyonun fourier dönüşümü aşağıdaki şekildeki gibi alınır. Yani,

$$S(v_1, v_2) = FD_1[S(t_1)] \cdot FD_2[S(t_2)] \tag{3.28}$$

dır. Gerekli değerleri yerine koyduğumuzda,

$$\begin{aligned}
S(v_1, v_2) &= FD_1[S(t_1)] \int S(t_2) e^{-2\pi i v_2 t_2} dt_2 \\
&= FD_1[S(t_1)] S(v_2) \\
&= \int S(t_1) e^{-2\pi i v_1 t_1} dt_1 S(v_2) \\
&= S(v_1) S(v_2)
\end{aligned} \tag{3.29}$$

eşitliği bulunur. Bu sonuç ışığında, iki farklı değişkenin fourier dönüşümü birbirlerinden bağımsız bir biçimde alınıp, birbirleriyle çarpılmak suretiyle fonksiyon elde edilir. Yani,

$$\begin{aligned}
S(v_1, v_2) &= e^{-t_1/T_2} e^{2\pi i v_a t_1} [Ab_2(v_2) - iDi_2(v_2)] \\
&= [Ab_1(v_1) - iDi_1(v_1)] [Ab_2(v_2)] \\
&= Ab_1(v_1) Ab_2(v_2) - iDi_1(v_1) Ab_2(v_2) \\
&= Ab_1(v_1) Ab_2(v_2)
\end{aligned} \tag{3.30}$$

şeklindedir.

$S(t_1, t_2)$ fonksiyonunu,

$$S(t_1, t_2) = \sin(\omega_A t_1) \cos(\pi J t_1) e^{i\omega_A t_2} \cos(\pi J t_2) \tag{3.31}$$

biçiminde tanımladığımızda, Denklem (3.15) ifadesini kullanırsak, FD_1 için,

$$n_s = 1$$

$$n_c = 1$$

$$\alpha_k = v_{1[1]} = (\omega_A + \pi J)t_2, v_{1[2]} = (\omega_A - \pi J)t_2$$

dir. FD₂ için ise,

$$n_s = 0$$

$$n_c = 1$$

$$\alpha_k = v_{2[1]} = (\omega_A + \pi J)t_2, v_{2[2]} = (\omega_A - \pi J)t_2$$

dir. Sonuç olarak, $S(v_1, v_2)$ fonksiyonu,

$$S(v_1, v_2) = \frac{1}{4i} \sum_{j=1}^4 \left[Ab_1(v_{1[j]}) + iDi_1(v_{1[j]}) \right] \cdot \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \left[Ab_2(v_{2[j]}) + iDi_2(v_{2[j]}) \right] \quad (3.32)$$

elde edilir. Dikkat edilirse, FD₁ için $n_s = 1$ olduğu için FAD₁ yapılması gerekirken, FD₂ için $n_s = 0$ olduğu için FAD₂ 'in yapılması gerekmez. Yani,

$$FAD = FAD_1 \left[\phi = \pi/2 \right] FAD_2 \left[\phi = 0 \right] \quad (3.33)$$

işlemi uygulanmalıdır. Bu işlem sonucunda,

$$S(v_1, v_2) = iS(v_1, v_2) \quad (3.34)$$

ifadesi ortaya çıkar. Son olarak elde edilen denklemin reel kısmı göz önüne alınırsa,

$$S(v_1, v_2) = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^2 \left[Ab_1(v_{1[j]}) + iDi_2(v_{2[j]}) \right] \quad (3.35)$$

elde edilir (Özden, 2011). Aşağıda iki boyutta ÇMR spektroskopisi için fourier dönüşümü sonrası bir sinyal yüzeyi gösterilmektedir.



Şekil 3.5. 2B FD sinyal yüzeyi

3.7. Maple’da Program Yazılımı

Geçtiğimiz yüzyıl içerisinde teknolojik alanda birçok yenilik meydana gelmiş, bu gelişmelere paralel olarak bilgisayar programcılığı dalında da bilimsel ve ticari amaçlı programların sayısında artış meydana gelmiştir. Ulaştığımız seviyeye nazaran oluşturulan programların matematiksel hesaplamalardaki üstünlükleri göz önüne alındığında Mathematica, Maple ve Matlab paket programlarının yaygın olarak kullanıldığını rahatlıkla söyleyebiliriz. Bu programlar özellikle 1B ve 2B ÇMR deneylerinin benzetişimlerinde yer alan yoğunluk matris işlemciünün gelişimini sembolik olarak inceleyebilmemizi sağladığı için bu programlama dillerinin kullanılması sonucu ortaya çıkan birçok benzetişim programı bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında Maple paket programı kullanılarak, ilk kez çarpım işlemci kuramına dayalı zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemleri için oluşturulmuş 1B ve 2B ÇMR deneylerinin temel alındığı bir benzetişim programı yazılmıştır. Benzetişim programı yazılırken, Kanters ve Ark. (1993) tarafından bazı ÇMR deneylerinin simülasyonunu yapan Maple programlama dilinde yazılmış olan POF.M adlı program referans alınmıştır. Yazılan programın Maple dilinde kodlanması Ek-1’de verilmiştir. Bu tez çalışmasında yazılan program 8 alt programdan oluşmaktadır. Sırası ile bu programlara göz gezdirecek olursak;

i. Sıcaklıkça dengede bulunan zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemi için yoğunluk matris işlemcisinin oluşturulması

Kesim 2.5.1’de belirtildiği gibi sıcaklıkça dengede bulunan zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemi için yoğunluk matris işlemcisi,

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= I_z \otimes E_S + E_I \otimes S_z \\ &= I_z E_S + E_I S_z\end{aligned}\tag{3.36}$$

dir. Burada E_S ve E_I , S ve I çekirdekleri için birim matrislerdir. Yazılan benzetişim programındaki E_S ve E_I birim matrisleri,

$$\begin{aligned}E_S &= E_{S1} + E_{S2} + E_{S3} \\ &= E_{I1} + E_{I2} + E_{I3}\end{aligned}\tag{3.37}$$

olarak düşünülebilir. Denklem (3.36)’daki iki eşitliği, Denk. (3.35)’de yerleştirirsek,

$$\sigma_0 = I_z E_{S1} + I_z E_{S2} + I_z E_{S3} + E_{I1} S_z + E_{I2} S_z + E_{I3} S_z\tag{3.38}$$

denge halindeki yoğunluk matrisini elde ederiz. Üstteki denklemde,

$$I_z E_{Si} = I_i \quad (i=1,2,3)\tag{3.39}$$

$$E_{Ii} S_z = S_i \quad (i=1,2,3)$$

dönüşümleri yapıldığı zaman, yoğunluk matris işlemcisi,

$$\sigma_0 = I1_z + I2_z + I3_z + S1_z + S2_z + S3_z\tag{3.40}$$

biçimindedir.

Üstteki tanımlanan işlemler altında, yazılan benzetişim programında yoğunluk matris işlemcisinin tanımlanması $dymo(s)$ komutu ile yapılmıştır. Burada s , tanımlanan sistem için kullanılan bir listedir. Örneğin AB , ($I = A = 1/2$, $S = B = 5/2$) spin sistemi için,

$$> \mathbf{dymo}([A,[B]]); \quad (3.41)$$

$$\gamma_A I1z_A + \gamma_A I2z_A + \gamma_A I3z_A + \gamma_B S1z_B + \gamma_B S2z_B + \gamma_B S3z_B \quad (3.42)$$

dengedeki yoğunluk matrisi elde edilir. γ_A ve γ_B , A ve B çekirdeklerinin jromagnetik oranlarıdır. Bu alt program içerisindeki spin sistemi için T ile gösterilen global bir liste tanımlanır ve değişmezdir. Bu liste,

$$> \mathbf{dymo}([A,[B]]) \quad (3.43)$$

> **T;**

$$[A,B] \quad (3.44)$$

şeklindedir.

ii. Normalizasyon

Spin sisteminin normalizasyon gösterimleri, $norm(s)$ konutu ile yapılır. s , yoğunluk matris işlemcisidir. Bu komut sayesinde, programda tanımlanan trigonometrik ifadeleri Maple dilindeki trigonometrik ifadelere dönüştürebiliriz. Sonuç olarak,

$$\text{Sin}(k) \rightarrow \sin(k)$$

$$\text{Cos}(k) \rightarrow \cos(k)$$

$$\text{Tan}(k) \rightarrow \tan(k)$$

$$\text{Cot}(k) \rightarrow \cot(k)$$

$$\text{Sin}(ka)\text{Sin}(la) \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cos}((k-l)a) - \frac{1}{2}\text{Cos}((k+l)a) \quad (3.45)$$

$$\text{Cos}(ka)\text{Cos}(la) \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cos}((k+l)a) + \frac{1}{2}\text{Cos}((k-l)a)$$

$$\text{Sin}(a)^{2n+p} \rightarrow \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\text{Cos}(2a)\right)^n \text{Sin}(a)^p$$

$$\text{Cos}(a)^{2n+p} \rightarrow \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\text{Cos}(2a)\right)^n \text{Cos}(a)^p$$

dönüşümleri yapılabilir. Trigonometrik ifadelerde yer alan k ve l sabitler, a , belirsiz değişkenlerin çarpımı, n , herhangi bir tamsayı, p ise 0 veya 1'dir.

Öte yandan, bu komut sayesinde zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemi için, Denk. (2.50-52)'ler kullanılarak,

$$Iiz[j]^{2n+p} = \left(\frac{1}{4}\right)^n Iiz[j]^p \quad (i=1,2,3) \quad (3.46)$$

$$Siz[j]^{2n+p} = \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{25}{4}\right)^n Siz[j]^p, i=1 \\ \left(\frac{9}{4}\right)^n Siz[j]^p, i=2 \\ \left(\frac{1}{4}\right)^n Siz[j]^p, i=3 \end{array} \right\} \quad (3.47)$$

dönüşümleri yapılabilir. Örneğin, $S1z_B^3, S2z_B^3$ ve $I1z_A^3$ ifadelerinin normalizasyonu,

$$> \text{norm}(S1z[B]^3); \quad (3.48)$$

$$\frac{25}{4} S1z_B \quad (3.49)$$

$$> \text{norm}(S2z[A]^3); \quad (3.50)$$

$$\frac{9}{4}S2z_A \quad (3.51)$$

$$> \text{norm}(I1z[A]^3); \quad (3.52)$$

$$\frac{1}{4}I1z_A \quad (3.53)$$

şeklinde dönüştürülür.

iii. Puls

Radyofrekans hamiltonyeninin, çarpım işlemcileri üzerine etkisini göstermek için yazılmış olan bir alt programdır. Bu işlem, $xpuls(s,k,b)$, $ypuls(s,k,b)$, $zpuls(s,k,b)$ komutları kullanılarak yoğunluk matris işlemcisinde aşağıdaki dönüşümlerin oluşturulması ile yapılır.

$$> xpuls(s,k,b); \quad (3.54)$$

$$> I1y[k[i]] = I1y[k[i]] * \cos(b) + I1z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.55)$$

$$> I2y[k[i]] = I2y[k[i]] * \cos(b) + I2z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.56)$$

$$> I3y[k[i]] = I3y[k[i]] * \cos(b) + I3z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.57)$$

$$> I1z[k[i]] = I1z[k[i]] * \cos(b) - I1y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.58)$$

$$> I2z[k[i]] = I2z[k[i]] * \cos(b) - I2y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.59)$$

$$> I3z[k[i]] = I3z[k[i]] * \cos(b) - I3y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.60)$$

$$> S1y[k[i]] = S1y[k[i]] * \cos(b) + S1z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.61)$$

$$> S2y[k[i]] = S2y[k[i]] * \cos(b) + S2z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.62)$$

$$> S3y[k[i]] = S3y[k[i]] * \cos(b) + S3z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.63)$$

$$> S1z[k[i]] = S1z[k[i]] * \cos(b) - S1y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.64)$$

$$> S2z[k[i]] = S2z[k[i]] * \cos(b) - S2y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.65)$$

$$> S3z[k[i]] = S3z[k[i]] * \cos(b) - S3y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.66)$$

$$> ypuls(s,k,b): \quad (3.67)$$

$$> I1x[k[i]] = I1x[k[i]] * \cos(b) - I1z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.68)$$

$$> I2x[k[i]] = I2x[k[i]] * \cos(b) - I2z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.69)$$

$$> I3x[k[i]] = I3x[k[i]] * \cos(b) - I3z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.70)$$

$$> I1z[k[i]] = I1z[k[i]] * \cos(b) + I1x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.71)$$

$$> I2z[k[i]] = I2z[k[i]] * \cos(b) + I2x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.72)$$

$$> I3z[k[i]] = I3z[k[i]] * \cos(b) + I3x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.73)$$

$$> S1x[k[i]] = S1x[k[i]] * \cos(b) - S1z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.74)$$

$$> S2x[k[i]] = S2x[k[i]] * \cos(b) - S2z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.75)$$

$$> S3x[k[i]] = S3x[k[i]] * \cos(b) - S3z[k[i]] * \sin(b) \quad (3.76)$$

$$> S1z[k[i]] = S1z[k[i]] * \cos(b) + S1x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.77)$$

$$> S2z[k[i]] = S2z[k[i]] * \cos(b) + S2x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.78)$$

$$> S3z[k[i]] = S3z[k[i]] * \cos(b) + S3x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.79)$$

$$zpuls(s,k,b): \quad (3.80)$$

$$> I1x[k[i]] = I1x[k[i]] * \cos(b) + I1y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.81)$$

$$> I2x[k[i]] = I2x[k[i]] * \cos(b) + I2y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.82)$$

$$> I3x[k[i]] = I3x[k[i]] * \cos(b) + I3y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.83)$$

$$> I1y[k[i]] = I1y[k[i]] * \cos(b) - I1x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.84)$$

$$> I2y[k[i]] = I2z[k[i]] * \cos(b) - I2x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.85)$$

$$> I3y[k[i]] = I3y[k[i]] * \cos(b) - I3x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.86)$$

$$> S1x[k[i]] = S1x[k[i]] * \cos(b) + S1y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.87)$$

$$> S2x[k[i]] = S2x[k[i]] * \cos(b) + S2y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.88)$$

$$> S3x[k[i]] = S3x[k[i]] * \cos(b) + S3y[k[i]] * \sin(b) \quad (3.89)$$

$$> S1y[k[i]] = S1y[k[i]] * \cos(b) - S1x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.90)$$

$$> S2y[k[i]] = S2y[k[i]] * \cos(b) - S2x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.91)$$

$$> S3y[k[i]] = S3y[k[i]] * \cos(b) - S3x[k[i]] * \sin(b) \quad (3.92)$$

Burada x, y, z indisleri uygulanan pulsun fazını, diğer üç değişken ise sırasıyla,

s : yoğunluk matris işlemcisi

k : spin sisteminin listesi

b : puls açısı (radyan cinsinden)

Birkaç örnek vermek gerekirse;

$$> \text{xpuls}(I3z[A] + S3z[A], [A], \text{Pi}/2); \quad \text{(A spini için)}$$

$$-I3y_A - S3y_A \quad (3.93)$$

$$> \text{ypuls}(I2z[A] + S3z[A], [A], \text{Pi}/2); \quad \text{(A spini için)}$$

$$I2x_A + S3x_A \quad (3.94)$$

$$> \text{zpuls}(S1x[A] + I3y[B], [A, B], \text{Pi}/2); \quad \text{(A ve B spinleri için)}$$

$$S1y_A - I3x_B \quad (3.95)$$

olarak bulunur.

iv. Kimyasal kayma

Çarpım işlemcilerinin kimyasal kayma hamiltonyeni etkisi altındaki değişimlerini göstermek için yazılmış olan bir alt programdır. Bu işlem sonucu, yoğunluk matris işlemcisinde $ChShift(s, p, t)$ komutu kullanılarak aşağıdaki dönüşümler elde edilir.

$$> ChShift(s,p,t): \quad (3.96)$$

$$> I1x[p[i]] = I1x[p[i]] * Cos(2*Pi*W[p[i]]*t) \quad (3.97)$$

$$+ I1y[p[i]] * Sin(2*Pi*W[p[i]]*t)$$

$$> I2x[p[i]] = I2x[p[i]] * Cos(2*Pi*W[p[i]]*t) \quad (3.98)$$

$$+ I2y[p[i]] * Sin(2*Pi*W[p[i]]*t)$$

$$> I3x[p[i]] = I3x[p[i]] * Cos(2*Pi*W[p[i]]*t) \quad (3.99)$$

$$+ I3y[p[i]] * Sin(2*Pi*W[p[i]]*t)$$

$$> I1y[p[i]] = I1y[p[i]] * Cos(2*Pi*W[p[i]]*t) \quad (3.100)$$

$$- I1x[p[i]] * Sin(2*Pi*W[p[i]]*t)$$

$$> I2y[p[i]] = I2y[p[i]] * Cos(2*Pi*W[p[i]]*t) \quad (3.101)$$

$$- I2x[p[i]] * Sin(2*Pi*W[p[i]]*t)$$

$$> I3y[p[i]] = I3y[p[i]] * Cos(2*Pi*W[p[i]]*t) \quad (3.102)$$

$$- I3x[p[i]] * Sin(2*Pi*W[p[i]]*t)$$

$$> S1x[p[i]] = S1x[p[i]] * Cos(2*Pi*W[p[i]]*t) \quad (3.103)$$

$$+ S1y[p[i]] * Sin(2*Pi*W[p[i]]*t)$$

$$> S2x[p[i]] = S2x[p[i]] * Cos(2*Pi*W[p[i]]*t) \quad (3.104)$$

$$+ S2y[p[i]] * Sin(2*Pi*W[p[i]]*t)$$

$$> S3x[p[i]] = S3x[p[i]] * \cos(2 * \pi * W[p[i]] * t) \quad (3.105)$$

$$+ S3y[p[i]] * \sin(2 * \pi * W[p[i]] * t)$$

$$> S1y[p[i]] = S1y[p[i]] * \cos(2 * \pi * W[p[i]] * t) \quad (3.106)$$

$$- S1x[p[i]] * \sin(2 * \pi * W[p[i]] * t)$$

$$> S2y[p[i]] = S2y[p[i]] * \cos(2 * \pi * W[p[i]] * t) \quad (3.107)$$

$$- S2x[p[i]] * \sin(2 * \pi * W[p[i]] * t)$$

$$> S3y[p[i]] = S3y[p[i]] * \cos(2 * \pi * W[p[i]] * t) \quad (3.108)$$

$$- S3x[p[i]] * \sin(2 * \pi * W[p[i]] * t)$$

Yukarıda yazılan komut üç parametreden oluşur. Bunlar,

s: yoğunluk matris işlemcisi

p: spin sisteminin listesi

t: zaman alanı

Aşağıda $S1x_A$ ve $I2x_A$ yoğunluk matris işlemcilerine, kimyasal kayma hamiltonyeninin etkisi gösterilmiştir.

$$> \text{ChShift}(S1x[A],[A],t); \quad (3.109)$$

$$S1x_A \cos(2\pi W_A t) + S1y_A \sin(2\pi W_A t) \quad (3.110)$$

$$> \text{ChShift}(I2x[A],[A],t); \quad (3.111)$$

$$I2x_A \cos(2\pi W_A t) + I2y_A \sin(2\pi W_A t) \quad (3.112)$$

v. Spin-spin çiftlenim etkileşmesi

Çarpım işlemcilerinin spin-spin çiftlenim etkileşme Hamiltonyeni etkisi altındaki değişimlerini göstermek için yazılmış olan bir alt programdır. Bu işlem sonucu,

yoğunluk matris işlemcisinde $Jcouple(s,t)$ komutu kullanılarak aşağıdaki dönüşümler elde edilir.

$$> Jcouple(s,t); \quad (3.113)$$

$$\begin{aligned} > I1x[op(1,T)] = I1x[op(1,T)] * Cos(5*Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\ + 2/5 * I1y[op(1,T)] * S1z[op(2,T)] * Sin(5*Pi*/[op(1,T),op(2,T)] \\ *t) \end{aligned} \quad (3.114)$$

$$\begin{aligned} > I1y[op(1,T)] = I1y[op(1,T)] * Cos(5*Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t - \\ 2/5 * I1x[op(1,T)] * S1z[op(2,T)] * Sin(5*Pi*/[op(1,T),op(2,T)] \\ *t) \end{aligned} \quad (3.115)$$

$$\begin{aligned} > S1x[op(2,T)] = S1x[op(2,T)] * Cos(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\ + 2 * S1y[op(2,T)] * I1z[op(1,T)] * Sin(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \end{aligned} \quad (3.116)$$

$$\begin{aligned} > S1y[op(2,T)] = S1y[op(2,T)] * Cos(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\ - 2 * S1x[op(2,T)] * I1z[op(1,T)] * Sin(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \end{aligned} \quad (3.117)$$

$$\begin{aligned} > I2x[op(1,T)] = I2x[op(1,T)] * Cos(3*Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\ + 2/3 * I2y[op(1,T)] * S2z[op(2,T)] * Sin(3*Pi*/[op(1,T),op(2,T)] \\ *t) \end{aligned} \quad (3.118)$$

$$\begin{aligned} > I2y[op(1,T)] = I2y[op(1,T)] * Cos(3*Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t - \\ 2/3 * I2x[op(1,T)] * S2z[op(2,T)] * Sin(3*Pi*/[op(1,T),op(2,T)] \\ *t) \end{aligned} \quad (3.119)$$

$$\begin{aligned} > S2x[op(2,T)] = S2x[op(2,T)] * Cos(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\ + 2 * S2y[op(2,T)] * I2z[op(1,T)] * Sin(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \end{aligned} \quad (3.120)$$

$$> S2y[op(2,T)] = S2y[op(2,T)] * Cos(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \quad (3.121)$$

$$\begin{aligned}
& -2 * S2x[op(2,T)] * I2z[op(1,T)] * Sin(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\
& > I3x[op(1,T)] = I3x[op(1,T)] * Cos(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \tag{3.122}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 * I3y[op(1,T)] * S3z[op(2,T)] * Sin(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\
& > I3y[op(1,T)] = I3y[op(1,T)] * Cos(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) - \tag{3.123}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2 * I3x[op(1,T)] * S3z[op(2,T)] * Sin(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\
& > S3x[op(2,T)] = S3x[op(2,T)] * Cos(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \tag{3.124}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 * S3y[op(2,T)] * I3z[op(1,T)] * Sin(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) \\
& > S3y[op(2,T)] = S3y[op(2,T)] * Cos(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t) - \tag{3.125}
\end{aligned}$$

$$2 * S3x[op(2,T)] * I3z[op(1,T)] * Sin(Pi*/[op(1,T),op(2,T)]*t)$$

Burada t , gelişim evresi süresini, J , I ve S spinleri arasındaki spin-spin etkileşme sabitini gösterir. Komut içerisindeki parametreler,

s : yoğunluk matris işlemcisi

t : zaman alanı

dır. Spin-spin çiftlenim Hamiltonyeninin, $I1y_A + S2y_B$ yoğunluk matris işlemcisi üzerindeki etkisi aşağıdaki gibidir.

$$> \mathbf{Jcouple}(I1y[A]+S2y[B],t); \tag{3.126}$$

$$\begin{aligned}
& I1y_A \cos(5\pi J_{A,B}t) - \frac{2}{5} I1x_A S1z_B \sin(5\pi J_{A,B}t) \\
& + S2y_B \cos(\pi J_{A,B}t) - 2S2x_B I2z_A \sin(\pi J_{A,B}t) \tag{3.127}
\end{aligned}$$

vi. Algılama

Algılama işlemi, zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemi durumlarının algılanması için kullanılan $algi(s,k)$ adlı komut aracılığı ile yapılır. Bu komut kullanılması sonucu (y ve x eksenli baz alınmıştır),

$$> \mathbf{algi(s,k):} \quad (3.128)$$

$$> \mathbf{k=Ix \text{ için}} \quad (3.129)$$

>

$$> \mathbf{Ijx[T[i]]=1} \quad (3.130)$$

$$> \mathbf{Ijy[T[i]]=0 \quad (J=1,2,3)} \quad (3.131)$$

$$> \mathbf{Ijz[T[i]]=0} \quad (3.132)$$

>

$$> \mathbf{k=Iy \text{ için}} \quad (3.133)$$

>

$$> \mathbf{Ijx[T[i]]=0} \quad (3.134)$$

$$> \mathbf{Ijy[T[i]]=1 \quad (J=1,2,3)} \quad (3.135)$$

$$> \mathbf{Ijz[T[i]]=0} \quad (3.136)$$

>

$$> \mathbf{k=Sx \text{ için}} \quad (3.137)$$

>

$$> \mathbf{Sjx[T[i]]=1} \quad (3.138)$$

$$> \mathbf{Sjy[T[i]]=0 \quad (J=1,2,3)} \quad (3.139)$$

$$> \mathbf{Sjz[T[i]]=0} \quad (3.140)$$

>

$$> \mathbf{k=Sy \text{ için}} \quad (3.141)$$

>

$$> \mathbf{Sjx[T[i]]=0} \quad (3.142)$$

$$> \mathbf{Sjy[T[i]]=1 \quad (J=1,2,3)} \quad (3.143)$$

$$> \mathbf{Sjz[T[i]]=0} \quad (3.144)$$

ifadeleri oluşur. $algi(s,k)$ komutu,

s : yoğunluk matris işlemcisi

k : Algılama işleminin yapılacağı spin ve eksendir. (algılama olayı, y ekseni ve I çekirdeği referans alınarak oluşturulacaksa, $k=Iy$) Örneğin,

> $I3x[A]*\text{Sin}(\theta)+I2y[A]*S3z[B]*\text{Cos}(\theta)$ yoğunluk matrisi işlemcisinin y ekseni ve I çekirdeği üzerinden algılanması sonucu,

$$> \text{algi}(I3x[A]*\text{Sin}(\theta)+I2y[A]*S3z[B]*\text{Cos}(\theta),Iy); \quad (3.145)$$

$$S3z_B \text{Cos}(\theta) \quad (3.146)$$

meydana gelir.

vii. Fourier dönüşümü

Bu kısımda, oluşan SİB sinyalinin FD'sinin alınması için gerekli komut olan $FD(s,p,t,v)$ komutu kullanılmaktadır. Görüldüğü üzere dört değişkenden oluşan komut bileşenleri sırasıyla,

s : SİB sinyali

p : Faz düzeltme açısı

t : Zaman alanı

v : Frekans aralığı

şeklindedir.

SİB sinyali olarak aşağıdaki fonksiyonu tanımlarsak,

$$2\text{Cos}(5\pi J_{A,B}t)\text{Sin}(3\pi W_A t) - \text{Sin}(2\pi J_{A,B}t)\text{Cos}(\pi W_A t) \quad (3.147)$$

dır.

Sonuç olarak bu fonksiyonun FD'si,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \text{Di}\left(\frac{3}{2} W_A + \frac{5}{2} J_{A,B}, v\right) + \frac{1}{2} \text{Di}\left(\frac{3}{2} W_A - \frac{5}{2} J_{A,B}, v\right) \\ & - \frac{1}{4} \text{Di}\left(\frac{1}{2} W_A + J_{A,B}, v\right) + \frac{1}{4} \text{Di}\left(\frac{1}{2} W_A - J_{A,B}, v\right) \end{aligned} \quad (3.148)$$

meydana gelir.

viii. Spektrum çizimi

Gerekli hesaplamaların yapılması sonucu ortaya çıkmış olan bozunum sinyalinin simülasyonu için yazılmış olan bu alt programda, spektrum fonksiyonlarının sayısal anlamda değerlendirilmesi ile elde edilen bilgilerden yararlanılmıştır. Bu program içerisinde spektrum çizimi için kullanılan iki adet komut vardır. Bunlardan birincisi, 1B çizimlerde kullanılan *cmrsim(s, v=a..b, yöntemler)* adlı komut olup üç parametreden meydana gelmiştir. Bu değişkenler,

s: spektrum fonksiyonu

v: frekans alanı

a,b: Hertz cinsinden reel sabitler

yöntemler: Maple programındaki çizim yapmak için kullanılan alt komutlar

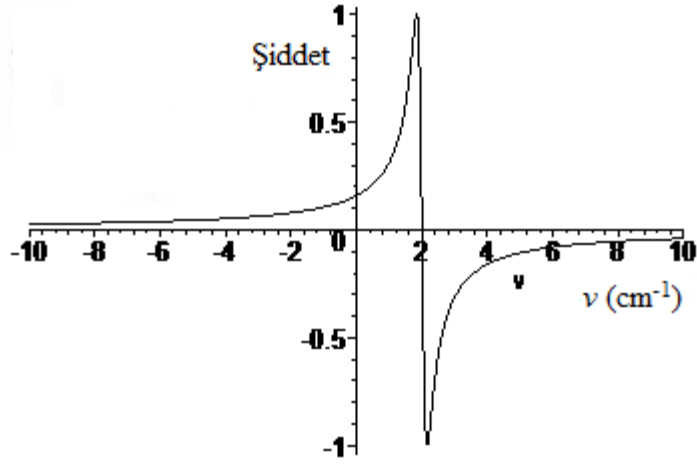
Bir örnek vermek gerekirse, spektrum fonksiyonunun,

$$Ab(W_B, v) + Di(W_A, v)$$

seçilmesi durumunda, gerekli değerleri programda yerine yazmamız sonucu,

$$\begin{aligned} & > \mathbf{T2:=table([(A)=1,(B)=0]): Wv:=table([(A)=2,(B)=-5]):} \\ & > \mathbf{cmrsim(Ab(W[B],v)+Di(W[A],v),v=-10..10,color=black);} \end{aligned} \quad (3.149)$$

oluşacak iki boyutlu spektrum çizimleri elde edilir (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. $Ab(W_B,v)+Di(W_A,v)$ fonksiyonunun iki boyutta spektrumu

İkinci komut ise, 2B çizimlerde kullanılan *cmrsim2b*(*s*, *v1* = *a..b*, *v2* = *c..d*, *yöntemler*) komutudur ve dört parametreden oluşur.

s: spektrum fonksiyonu

v1, *v2*: frekans aralığı (1B ve 2B için)

a, *b*, *c*, *d*: reel sabitler

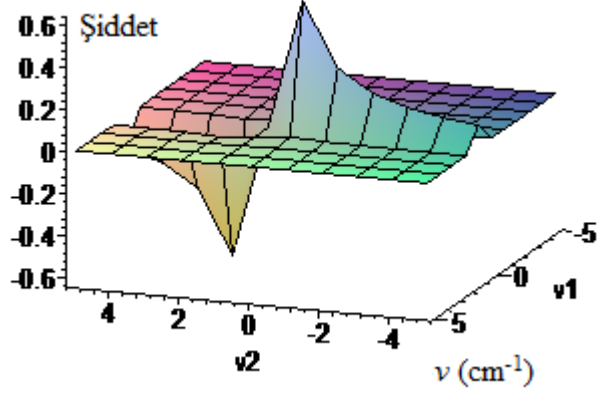
yöntemler: Maple programındaki çizim yapmak için kullanılan alt komutlar

Spektrum fonksiyonunu,

$$> \mathbf{Ab(1,v1)*Di(1,v2)} \quad (3.150)$$

alacak olursak, spektrum çizimi, Şekil 3.7.'de görüldüğü gibidir.

$$\begin{aligned} > \mathbf{T2[0]:=1: cmrsim2b(Ab(1,v1)*Di(1,v2),v2=-5..5,v1} \\ & \mathbf{=-5..5,numpoints5..5,numpoints=10*10,} \\ & \mathbf{axes=FRAME,orientation=[110,70]);} \end{aligned} \quad (3.151)$$



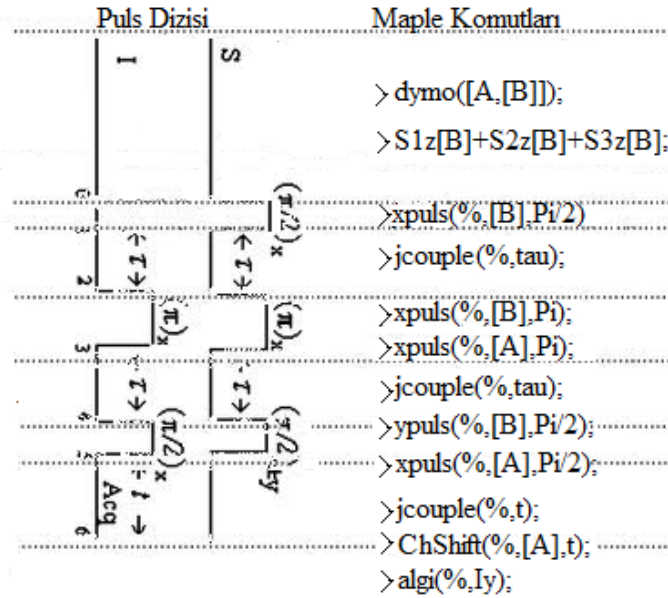
Şekil 3.7. $Ab(1,\nu_1)+Di(1,\nu_2)$ fonksiyonunun 2B spektrumu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Daha önceki bölümlerde belirtilen, çarpım işlemci kuramına dayalı zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemleri için, Maple'da yazmış olduğumuz programımızın, bu bölümde testi gerçekleştirilecektir. 1B ÇMR deneyi için INEPT (Intensive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer), 2B deneyi için ise, J -Çözümlü ÇMR puls dizisinden faydalanılacaktır.

4.1. 1B INEPT ÇMR Deneyinin Benzetişimi

1B INEPT ÇMR puls dizisi kullanımı sonucu, ilk kez, düşük γ oranına sahip çekirdeklerin sinyal gücünü arttırmak için kullanılan kutuplanma tekniğinin deneysel uygulanması gerçekleştirilmiştir (Sorensen vd., 1974; Jakoben vd., 1974; Morris ve Freeman, 1979; Noggle ve Schrimmer, 1971). Bu deney için kullanılan deney komutları Şekil 4.1.'de verilmiştir. Şimdi, oluşturmuş olduğumuz benzetişim programımızı INEPT deneyi üzerinde deneyelim.



Şekil 4.1. 1B INEPT ÇMR puls dizisi ve kullanılan Maple komutları

Dengedeki yoğunluk matris işlemcisi,

$$> \text{dymo}([A,[B]]); \quad (4.1)$$

$$\gamma_A I1z_A + \gamma_A I2z_A + \gamma_A I3z_A + \gamma_B S1z_B + \gamma_B S2z_B + \gamma_B S3z_B \quad (4.2)$$

dır. Biz ise, dengedeki yoğunluk matris işlemcisini,

$$S1z_B + S2z_B + S3z_B \quad (4.3)$$

alacağız. Şekil 4.1.'den faydalanarak, S spini üzerine x doğrultusunda uygulanan 90° 'lik pulsun sonucu,

$$> \text{xpuls}(\%, [B], \text{Pi}/2); \quad (4.4)$$

$$-S1y_B - S2y_B - S3y_B \quad (4.5)$$

elde edilir. % işareti, bir önceki yoğunluk matris işlemcisini temsil eden bir Maple komutudur ve sonraki durumlarda ortaya çıkabilecek bir karışıklığın engellenmesi için kullanılmıştır. İlk gelişim periyodunda spin spin çiftleniminin etkisi ise ($\tau=1/4J$),

$$> \text{Jcouple}(\%, \text{tau}); \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} & -S1y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) + 2 S1x_B I1z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau) - S2y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) \\ & + 2 S2x_B I2z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau) - S3y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) + 2 S3x_B I3z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau) \end{aligned} \quad (4.7)$$

dir. Bir sonraki adım olarak, her iki spin üzerine eş zamanlı olarak x eksenini boyunca uygulanan 180° 'lik pulsların etkisi ise,

$$> \text{xpuls}(\%, [\text{B}], \text{Pi}); \quad (4.8)$$

$$S1y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) + 2 S1x_B I1z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau) + S2y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) \quad (4.9)$$

$$+ 2 S2x_B I2z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau) + S3y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) + 2 S3x_B I3z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau)$$

$$> \text{xpuls}(\%, [\text{A}], \text{Pi}); \quad (4.10)$$

$$S1y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) - 2 S1x_B I1z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau) + S2y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) \quad (4.11)$$

$$- 2 S2x_B I2z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau) + S3y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) - 2 S3x_B I3z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau)$$

elde edilir. İkinci bir spin spin çiftlenim Hamiltonyeninin uygulanması sonucu,

$$\mathbf{Jcouple}(\%, \text{tau}); \quad (4.12)$$

$$S1y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) - 2 S1x_B I1z_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) + S2y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) \quad (4.13)$$

$$- 2 S2x_B I2z_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) + S3y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) - 2 S3x_B I3z_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau)$$

bulunur.

Daha sonra her iki spine uygulanan 90° lik puls sonucu,

$$> \text{ypuls}(\%, [\text{B}], \text{Pi}/2); \quad (4.14)$$

$$S1y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) + 2 S1z_B I1y_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) + S2y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) \quad (4.15)$$

$$+ 2 S2z_B I2y_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) + S3y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) + 2 S3z_B I3y_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau)$$

$$> \text{xpuls}(\%, [\text{A}], \text{Pi}/2); \quad (4.16)$$

$$S1y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) - 2 S1z_B I1y_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) + S2y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) \quad (4.17)$$

$$- 2 S2z_B I2y_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) + S3y_B \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) - 2 S3z_B I3y_A \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau)$$

$$+ S3y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau)^2 - 4 \text{Cos}(\pi J_{A,B} \tau) S3z_B I3y_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau)$$

$$- 4 I3y_A^2 \text{Sin}(\pi J_{A,B} \tau)^2 S3y_B$$

meydana gelir. Son kısımda ise, spin spin çiftlenim ve kimyasal kayma hamiltonyenlerinin etkisi üzerinde durulacaktır.

> **Jcouple(%t);** (4.18)

$$\begin{aligned}
& \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S I y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) - 2 \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S I x_B I I z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) \\
& - 2 S I z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) I I y_A \text{Cos}(5 \pi J_{A,B} t) + 5 \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) I I x_A \text{Sin}(5 \pi J_{A,B} t) \\
& + \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S 2 y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) - 2 \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S 2 x_B I 2 z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) \\
& - 2 S 2 z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) I 2 y_A \text{Cos}(3 \pi J_{A,B} t) + 3 \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) I 2 x_A \text{Sin}(3 \pi J_{A,B} t) \\
& + \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S 3 y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) - 2 \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S 3 x_B I 3 z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) \\
& - 2 S 3 z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) I 3 y_A \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) + \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) I 3 x_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} t)
\end{aligned} \tag{4.19}$$

bulunur. Üstteki ifadeye kimyasal kayma işlemi uygulandığında,

> **ChShift(%,[A],t);** (4.20)

$$\begin{aligned}
& \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S I y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) - 2 \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S I x_B I I z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) \\
& - 2 S I z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Cos}(5 \pi J_{A,B} t) I I y_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\
& + 2 S I z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Cos}(5 \pi J_{A,B} t) I I x_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) \\
& + 5 \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Sin}(5 \pi J_{A,B} t) I I x_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\
& + 5 \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Sin}(5 \pi J_{A,B} t) I I y_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) \\
& + \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S 2 y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) - 2 \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S 2 x_B I 2 z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) \\
& - 2 S 2 z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Cos}(3 \pi J_{A,B} t) I 2 y_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\
& + 2 S 2 z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Cos}(3 \pi J_{A,B} t) I 2 x_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) \\
& + 3 \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Sin}(3 \pi J_{A,B} t) I 2 x_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\
& + 3 \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Sin}(3 \pi J_{A,B} t) I 2 y_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) \\
& + \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S 3 y_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) - 2 \text{Cos}(2 \pi J_{A,B} \tau) S 3 x_B I 3 z_A \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) \\
& - 2 S 3 z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) I 3 y_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\
& + 2 S 3 z_B \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) I 3 x_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) \\
& + \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) I 3 x_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\
& + \text{Sin}(2 \pi J_{A,B} \tau) \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) I 3 y_A \text{Sin}(2 \pi W_A t)
\end{aligned} \tag{4.21}$$

İfadesi elde edilir. Algılama işlemi için, $\tau=1/4J$ eşitliğinin Maple programında değeri atanır.

$$> \text{eval}(\text{subs}(\tau=1/(4*J[A,B]),\text{Sin}=\sin,\text{Cos}=\cos, \%)); \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} & -2 S I z_B \cos(5 \pi J_{A,B} t) I I y_A \cos(2 \pi W_A t) + 2 S I z_B \cos(5 \pi J_{A,B} t) I I x_A \sin(2 \pi W_A t) \\ & + 5 \sin(5 \pi J_{A,B} t) I I x_A \cos(2 \pi W_A t) + 5 \sin(5 \pi J_{A,B} t) I I y_A \sin(2 \pi W_A t) \\ & - 2 S 2 z_B \cos(3 \pi J_{A,B} t) I 2 y_A \cos(2 \pi W_A t) \\ & + 2 S 2 z_B \cos(3 \pi J_{A,B} t) I 2 x_A \sin(2 \pi W_A t) + 3 \sin(3 \pi J_{A,B} t) I 2 x_A \cos(2 \pi W_A t) \\ & + 3 \sin(3 \pi J_{A,B} t) I 2 y_A \sin(2 \pi W_A t) - 2 S 3 z_B \cos(\pi J_{A,B} t) I 3 y_A \cos(2 \pi W_A t) \\ & + 2 S 3 z_B \cos(\pi J_{A,B} t) I 3 x_A \sin(2 \pi W_A t) + \sin(\pi J_{A,B} t) I 3 x_A \cos(2 \pi W_A t) \\ & + \sin(\pi J_{A,B} t) I 3 y_A \sin(2 \pi W_A t) \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$> \text{eval}(\text{subs}(\text{sin}=\text{Sin},\text{Cos}=\cos, \%)); \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} & -2 S I z_B \text{Cos}(5 \pi J_{A,B} t) I I y_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) + 2 S I z_B \text{Cos}(5 \pi J_{A,B} t) I I x_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) \\ & + 5 \text{Sin}(5 \pi J_{A,B} t) I I x_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) + 5 \text{Sin}(5 \pi J_{A,B} t) I I y_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) \\ & - 2 S 2 z_B \text{Cos}(3 \pi J_{A,B} t) I 2 y_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\ & + 2 S 2 z_B \text{Cos}(3 \pi J_{A,B} t) I 2 x_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) + 3 \text{Sin}(3 \pi J_{A,B} t) I 2 x_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\ & + 3 \text{Sin}(3 \pi J_{A,B} t) I 2 y_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) - 2 S 3 z_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) I 3 y_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\ & + 2 S 3 z_B \text{Cos}(\pi J_{A,B} t) I 3 x_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) + \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) I 3 x_A \text{Cos}(2 \pi W_A t) \\ & + \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) I 3 y_A \text{Sin}(2 \pi W_A t) \end{aligned} \quad (4.25)$$

Algılama işlemi ise, t süresi boyunca y eksenini ve I spininin baz alınması sonucu,

$$> \text{algi}(\%, I y); \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} & 5 \text{Sin}(5 \pi J_{A,B} t) \text{Sin}(2 \pi W_A t) + 3 \text{Sin}(3 \pi J_{A,B} t) \text{Sin}(2 \pi W_A t) \\ & + \text{Sin}(\pi J_{A,B} t) \text{Sin}(2 \pi W_A t) \end{aligned} \quad (4.27)$$

bulunur. Yukarıda bulunan ifade, INEPT deneyinin SİB sinyalıdır. Bu ifadenin FD'si ise,

$$> \text{FD}(\%, 0, t, v); \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned} & \frac{5}{4} \text{Ab}\left(W_A - \frac{5}{2} J_{A,B'} \nu\right) - \frac{5}{4} \text{Ab}\left(W_A + \frac{5}{2} J_{A,B'} \nu\right) + \frac{3}{4} \text{Ab}\left(W_A - \frac{3}{2} J_{A,B'} \nu\right) \\ & - \frac{3}{4} \text{Ab}\left(W_A + \frac{3}{2} J_{A,B'} \nu\right) + \frac{1}{4} \text{Ab}\left(W_A - \frac{1}{2} J_{A,B'} \nu\right) - \frac{1}{4} \text{Ab}\left(W_A + \frac{1}{2} J_{A,B'} \nu\right) \end{aligned} \quad (4.29)$$

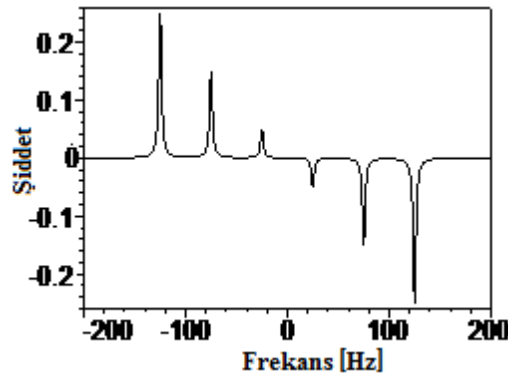
bulunur.

1B INEPT ÇMR deneyinde elde edilen SİB sinyali spektrumunun simülasyonu için TMP-AlCl₃ bileşiği referans alınmış ve bu bileşiğin parametreleri, öncesinde INEPT deneyinin spektrum çizimleri için yapılmış olan çalışmadan alıntılanmıştır(Tokatlı vd., 2004).

$$\begin{aligned} \text{SIB} := & \frac{5}{4} \text{Ab}\left(W_A - \frac{5}{2} J_{A,B'} \nu\right) - \frac{5}{4} \text{Ab}\left(W_A + \frac{5}{2} J_{A,B'} \nu\right) + \frac{3}{4} \text{Ab}\left(W_A - \frac{3}{2} J_{A,B'} \nu\right) \\ & - \frac{3}{4} \text{Ab}\left(W_A + \frac{3}{2} J_{A,B'} \nu\right) + \frac{1}{4} \text{Ab}\left(W_A - \frac{1}{2} J_{A,B'} \nu\right) - \frac{1}{4} \text{Ab}\left(W_A + \frac{1}{2} J_{A,B'} \nu\right) \end{aligned} \quad (4.30)$$

Bununla birlikte aşağıda yazılmış olan komut kullanılarak spektrum çizgileri elde edilir.

$$\begin{aligned} & > \text{Jv[A,B]}:=50: \text{Wv[A]}:=0: \text{T2[A]}:=0.1: \text{T2[0]}:=0.1:> \\ & \text{cmrsim(SIB,v=-200..200,numpoints=5000);} \end{aligned} \quad (4.31)$$



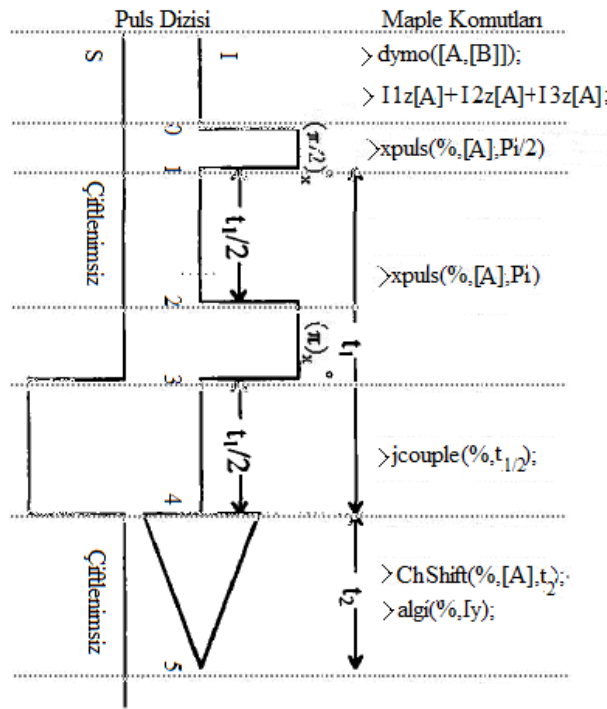
Şekil 4.2. TMP-AlCl₃ bileşiği için 1B INEPT ÇMR spektrumu

Bu deneyin sonuçları ile, Tokatlı vd. (2004) tarafından çarpım işlemci kuramı kullanılması sonucu zayıf çiftlenimli *IS* ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemi için analitik

tanımı yapılan 1B INEPT ÇMR deneyinin sonuçları ile karşılaştırıldığında, birbirleriyle benzerlik gösterdiğini söyleyebiliriz.

4.2. 2B J-Çözümlü ÇMR Deneyinin Benzetişimi

Çok pulslu ÇMR deneylerinde $I=1/2$, $S=5/2$ zayıf çiftlenimli spin sistemleri için pek çok deneysel çözümler var olup, sistem yapılarındaki puls dizilerinin düzenlenmesi için 2B J çözümlü ÇMR spektroskopisi kullanılmıştır. Bu sebepten dolayı, Tokatlı vd. (2003) tarafından yapılan bu çalışmada, zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$ $n = 1, 2, 3$) spin sistemlerinde, spin spin Hamiltonyen çiftlenimi ve çarpım işlemci kuramının kullanılması sonucu SİB sinyali elde edilmiştir. Şekil 4.3.'de, 2B J çözümlü puls dizisi ve benzetişimi için kullanılan Maple komutları verilmiştir.



Şekil 4.3. 2B J çözümlü puls dizisi ve kullanılan Maple komutları

$$> \text{dymo}([A,[B]]); \quad (4.32)$$

$$\gamma_A I1z_A + \gamma_A I2z_A + \gamma_A I3z_A + \gamma_B S1z_B + \gamma_B S2z_B + \gamma_B S3z_B \quad (4.33)$$

dır. Biz ise, dengedeki yoğunluk matris işlemlisini,

$$I I z_A + I 2 z_A + I 3 z_A \quad (4.34)$$

alacağız. Şekil 4.3.'den faydalanarak, S spini üzerine x doğrultusunda uygulanan 90° 'lik puls etkisi ile,

$$> \mathbf{xpuls}(\%, [\mathbf{A}], \mathbf{Pi}/2); \quad (4.35)$$

$$-I I y_A - I 2 y_A - I 3 y_A \quad (4.36)$$

elde ederiz.

dir. Bir diğer adım olan, I spini üzerine eş zamanlı olarak x eksenini boyunca uygulanan 180° 'lik pulsun etkisi ise,

$$> \mathbf{xpuls}(\%, [\mathbf{A}], \mathbf{Pi}); \quad (4.37)$$

$$I I y_A + I 2 y_A + I 3 y_A \quad (4.38)$$

elde edilir. İkinci bir spin spin çiftlenim Hamiltonyeninin uygulanması sonucu,

$$> \mathbf{Jcouple}(\%, t1/2); \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} & I I y_A \cos\left(\frac{5}{2} \pi J_{A,B} t1\right) - \frac{2}{5} I I x_A S I z_B \sin\left(\frac{5}{2} \pi J_{A,B} t1\right) + I 2 y_A \cos\left(\frac{3}{2} \pi J_{A,B} t1\right) \\ & - \frac{2}{3} I 2 x_A S 2 z_B \sin\left(\frac{3}{2} \pi J_{A,B} t1\right) + I 3 y_A \cos\left(\frac{1}{2} \pi J_{A,B} t1\right) \\ & - 2 I 3 x_A S 3 z_B \sin\left(\frac{1}{2} \pi J_{A,B} t1\right) \end{aligned} \quad (4.40)$$

bulunur.

Bunun sonucu olarak,

$$> \mathbf{ChShift}(\%, [\mathbf{A}], t2); \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned}
& \cos\left(\frac{5}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I I y_A \cos(2\pi W_A t 2) - \cos\left(\frac{5}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I I x_A \sin(2\pi W_A t 2) \\
& - \frac{2}{5} S I z_B \sin\left(\frac{5}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I I x_A \cos(2\pi W_A t 2) \\
& - \frac{2}{5} S I z_B \sin\left(\frac{5}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I I y_A \sin(2\pi W_A t 2) \\
& + \cos\left(\frac{3}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I 2 y_A \cos(2\pi W_A t 2) - \cos\left(\frac{3}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I 2 x_A \sin(2\pi W_A t 2) \\
& - \frac{2}{3} S 2 z_B \sin\left(\frac{3}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I 2 x_A \cos(2\pi W_A t 2) \\
& - \frac{2}{3} S 2 z_B \sin\left(\frac{3}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I 2 y_A \sin(2\pi W_A t 2) \\
& + \cos\left(\frac{1}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I 3 y_A \cos(2\pi W_A t 2) - \cos\left(\frac{1}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I 3 x_A \sin(2\pi W_A t 2) \\
& - 2 S 3 z_B \sin\left(\frac{1}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I 3 x_A \cos(2\pi W_A t 2) \\
& - 2 S 3 z_B \sin\left(\frac{1}{2}\pi J_{A,B} t l\right) I 3 y_A \sin(2\pi W_A t 2)
\end{aligned} \tag{4.42}$$

elde edilir.

Algılama işlemi ise, t süresi boyunca y eksenini ve I spininin baz alınması sonucu,

$$> \text{algi}(\%, I y); \tag{4.43}$$

$$\begin{aligned}
& \cos\left(\frac{5}{2}\pi J_{A,B} t l\right) \cos(2\pi W_A t 2) + \cos\left(\frac{3}{2}\pi J_{A,B} t l\right) \cos(2\pi W_A t 2) \\
& + \cos\left(\frac{1}{2}\pi J_{A,B} t l\right) \cos(2\pi W_A t 2)
\end{aligned} \tag{4.44}$$

Spektrum fonksiyonunu elde edebilmek için üstte bulunan sonucun iki kez fourier dönüşümü ile hesaplanması sonucu elde edilen SİB sinyali,

$$> \text{FD}(\%, 0, t1, v1); \tag{4.45}$$

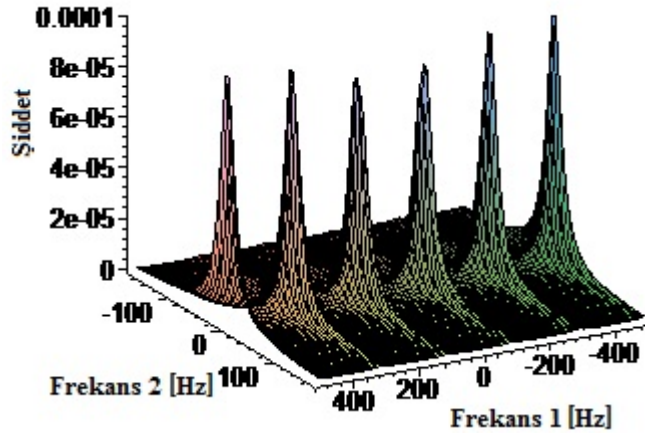
$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \cos(2\pi W_A t 2) \text{Ab}\left(\frac{5}{4} J_{A,B}, v l\right) + \frac{1}{2} \cos(2\pi W_A t 2) \text{Ab}\left(-\frac{5}{4} J_{A,B}, v l\right) \\
& + \frac{1}{2} \cos(2\pi W_A t 2) \text{Ab}\left(\frac{3}{4} J_{A,B}, v l\right) + \frac{1}{2} \cos(2\pi W_A t 2) \text{Ab}\left(-\frac{3}{4} J_{A,B}, v l\right) \\
& + \frac{1}{2} \cos(2\pi W_A t 2) \text{Ab}\left(\frac{1}{4} J_{A,B}, v l\right) + \frac{1}{2} \cos(2\pi W_A t 2) \text{Ab}\left(-\frac{1}{4} J_{A,B}, v l\right)
\end{aligned} \tag{4.46}$$

$$> \text{SIB} := \text{FD}(\%, 0, t2, v2); \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} \text{SIB} := & \frac{1}{4} \text{Ab}(W_{A'}, v2) \text{Ab}\left(\frac{5}{4} J_{A, B'}, v1\right) + \frac{1}{4} \text{Ab}(W_{A'}, v2) \text{Ab}\left(-\frac{5}{4} J_{A, B'}, v1\right) \\ & + \frac{1}{4} \text{Ab}(W_{A'}, v2) \text{Ab}\left(\frac{3}{4} J_{A, B'}, v1\right) + \frac{1}{4} \text{Ab}(W_{A'}, v2) \text{Ab}\left(-\frac{3}{4} J_{A, B'}, v1\right) \\ & + \frac{1}{4} \text{Ab}(W_{A'}, v2) \text{Ab}\left(\frac{1}{4} J_{A, B'}, v1\right) + \frac{1}{4} \text{Ab}(W_{A'}, v2) \text{Ab}\left(-\frac{1}{4} J_{A, B'}, v1\right) \end{aligned} \quad (4.48)$$

dir. İki boyutlu spektrum görüntüsü ise,

$$\begin{aligned} > \text{Jv}[A,B] := 400: \text{Wv}[A] := 0: \text{T2}[A] := 0.01: \text{T2}[0] := 0.01: \\ > \text{cmrsim2b}(\text{SIB}, v1 = -500..500, v2 = -170..170, \text{numpoints} = 5000); \end{aligned} \quad (4.49)$$



Şekil 4.4. TMP-AlCl₃ bileşiği için 2B J çözümlü ÇMR spektrumu

Benzetişimini gerçekleştirdiğimiz 2B J çözümlü ÇMR deneyinin sonuçları ile, Tokatlı vd. tarafından zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemi için çarpım işlemci kuramı ile analitik tanımlanması yapılan 2B J çözümlü ÇMR deneyinin sonuçlarının karşılaştırılması sonucu, yapılan iki çalışma arasındaki uyum dikkat çekicidir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Son yıllarda yapılan çoklu rezonans deneyleri, çok pulslu ve çok boyutlu spektroskopi tekniklerinin gelişmesinden sonra ÇMR, katı yapıların içeriğinde var olan yeni materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha iyi anlayabilmek için kullanılan en önemli deneysel bir araç haline gelmiştir. Öte yandan, çekirdek magnetik rezonansta, zayıf çiftlenimli IS_n spin sistemine sahip çok pulslu ÇMR deneylerinin analitik tanımlanmasında, çarpım işlemci kuramının kullanılması bilinen bir teknik halini almıştır.

Bu tez çalışmasında ise, ilk kez çarpım işlemci kuramına dayalı zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sistemleri üzerine yapılmış 1B ve 2B ÇMR deneylerinin benzetişimleri için, Maple paket programında bir benzetişim programı yazılmıştır. Ayrıca, yine çarpım işlemci kuramı kullanılarak zayıf çiftlenimli spin sistemleri için INEPT ve J çözümlü ÇMR deneylerinin analitik tanımlanması yapılmış olup, yazmış olduğumuz benzetişim programının 1B INEPT ve 2B J - çözümlü ÇMR deneylerinden faydalanılarak testi gerçekleştirilmiştir.

Yeni puls dizileri yapılması planlanan çalışmalara yön verecek olan, çarpım işlemci kuramına dayalı zayıf çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) spin sisteminin ÇMR deneylerine uygulanması amacıyla yazılmış olan programımız, gerekli görüldüğünde bilim insanların ihtiyaçlarını karşılayabilecek ve onlar için yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Allman, T., Bain, A. D. and Garbow, J. R., 1996. SIMPLTN, a Program for the Simulation of Pulse NMR Spectra. *Journal of Magnetic Resonance*, A, 123, 26-31.
- Bahçeli, S., 1990. Fizikte Bir Araştırma Metodu, Nükleer Magnetik Rezonans, *Araştırma* 2, 24.
- Bahçeli, S., 1996. Çekirdek Magnetik Rezonansın Temelleri, Bizim Büro basımevi, 291s, Ankara.
- Bahçeli, S. and Tokatlı, A., 2005. The product operator description of INEPT experiments for IS ($I=1/2$; $S=5/2$) spin systems and its applications to microcline and TMP- $AlCl_3$ complex in NaX zeolite. *Applied Magnetic Resonance*, 29(4), 617-626.
- Banwell, C. N., McCash, E. M., 1996. *Fundamental Of Molecular Spectroscopy*. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308 p. New Delhi.
- Benn, R. and Günther, H., 1983. Modern Pulse Methods in High-Resolution NMR Spectroscopy, *Angew. Chemie International English*, 22, 350-380.
- Bildsoe, H., Donstrup, S., Jakobsen, H. J. and Sorensen, O.W., 1983. Subspectral Editing Using a Multiple Quantum Trap: Analysis of J Cross-Talk. *Journal of Magnetic Resonance*, 53, 154-162.
- Blanton, W. B., 2003. BlochLib: a fast NMR C++ tool kit. *Journal of Magnetic Resonance*, 162, 269-283.
- Blechta, V., Schraml, J., 1986. Product operator formalism applied to large spin systems, with INEPT and DEPT examples. *Journal of Magnetic Resonance*, 69(2), 293-301.
- Bodenhausen, G., Freeman, F. and Turner, D.L., 1976. Two-dimensional J spectroscopy: proton-coupled carbon-13 NMR. *Journal of Chemical Physics*, 65, 839-840.
- Brown, L. R., Bremer, J., 2004. A unified product operator formalism. Application to uniform excitation in heteronuclear correlation 2D NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 68(2), 217-231.
- Bulsing, J. M., Brooks, W. M., Field, J. and Doddrell, D. M., 1984a. Polarization transfer via an intermediate multiple quantum state of maximum order. *Journal of Magnetic Resonance*, 56, 197-173.
- Bulsing, J. M., Brooks, W. M., Field, J. and Doddrell, D. M., 1984b. Reverse polarization transfer through maximum order multiple quantum coherence: A reverse POMMIE sequence. *Chemical Physics Letters*, 104(2-3), 229-234.
- Capuani, S., De Luca, F. and Maraviglia, B., 1998. Product Operator Formalism in $I \geq 1/2$ and $S \leq 3/2$ J-Coupled Nuclear Spins: Application to J assessment via SEDOR Experiment. *Journal Chemical Physics*, 109, 6554.

- Chandrakumar, N., 1984. Polarization Transfer Between Spin-1 and Spin-1/2 Nuclei. *Journal of Magnetic Resonance*, 60, 23.
- Chandrakumar, N. ve Subramanian, S., 1987. *Modern Techniques in High-Resolution FT-NMR*, Springer-Verlag, 388s, NewYork.
- Coxon, B., 1986. Two-Dimensional DEPT J(CH)-Resolved ^{13}C NMR Spectrum Editing. *Journal of Magnetic Resonance*, 66, 230-239.
- Erdik, E. 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. 2. Ed., Gazi Kitapevi Yayını, 531 s. Ankara.
- Ernst, R. R., Aue, W. P. and Batholdi, E., 1976. Two dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics*, 64, 2229.
- Ernst, R. R., Bodenhausen, G. and Wokaun, A., 1987. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimension*, Clarendon Press, 610s, Oxford.
- Fano, U., 1957. Description of States in Quantum Mechanics by Density Matrix and Operator Techniques. *Reviews of Modern Physics*, 29, 74.
- Farrar, T. C. and Becker, E. D., 1971. *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic Press, 89s, New York.
- Freeman, R., Morris, G. A. and Turner, D.L., 1977. Proton-coupled carbon-13 J spectra in the presence of strong coupling. *Journal of Magnetic Resonance*, 26, 368-373
- Freeman, R. and Morris, G. A., 1979. Two-Dimensional Fourier Transformation in NMR. *The Bulletin of Magnetic Resonance*, 1,5.
- Gençten, A. and Koksall, F., 1997(b). A product operator description of 2D-J resolved NMR spectroscopy for IS_n spin system ($I=1/2$, $S=1$). *Spectroscopy Letters*, 30(11), 71-78.
- Gençten, A., Tezel Ö. and Köroğlu, A., 2001. A theoretical application of SEMUT NMR spectroscopy to deuterated compounds. *Applied Magnetic Resonance*, 20,265-273.
- Gençten, A., Tezel, Ö. and Bahçeli, S., 2002. Product Operator Theory for Spin-3/2 Nuclei and Application to 2D-T Resolved NMR Spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 351, 109.
- Gençten, A., Şaka İ. and Gümüş, S., 2006a. PENDANT ^{13}C NMR spectroscopy applied to CH_n groups. *Turkish Journal of Physics*, 30, 1-7.
- Gençten, A., Şaka İ. and Gümüş, S., 2006b. A theoretical investigation of PENDANT ^{13}C NMR spectroscopy for CD groups. *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi E-Dergi*. 1, 42-49.

- Güntert, P., Scafer, N., Otting, G. and Wütrich, K., 1993. POMA: A complete Mathematica implementation of the NMR product operator formalism. *Journal of Magnetic Resonance*, 101 A, 103-105.
- Hahn, E. L., 1950. Spin Echoes. *Physics Today*, 16, 11.
- Harris, R. K., 1986. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: A Physicochemical View*, Longman Scientific & Technical Essex, 70s, England.
- Helgstrand, M. and Allord, P., 2004. QSim, a program for NMR simulations. *Journal of Biomolecular NMR*, 30, 71-80.
- Homans, S. W., 1992. *A Dictionary of Concepts in NMR*, Oxford Sciences Publications Biophysical Techniques Series, Clarendon Press, 373s, Oxford.
- Hore, P. J., 2000. *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, 90s, New York.
- Jakoben, H. J., Linde, S.A. and Sorensen, S., 1974. Sensitivity enhancement in ^{13}C FT NMR from selective population transfer (spt) in molecules with degenerate proton transitions. *Journal of Magnetic Resonance*, 15, 385.
- Järvi, J., Nyman, S., Komu, Markku., Forsström, J. J., 1997. A PC program for automatic analysis of NMR spectrum series. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 52(3), 213-222.
- Jeener, J., 1971. Ampere International summer School II, Baskopoloji.
- Jerschow, A., 2005. MathNMR: Spin and spatio tensor manipulations in Mathematica. *Journal of Magnetic Resonance*, 176, 7-14.
- Kanters, R. P. F., Char, B. W., Addison A. W., 1993. A Computer-Algebra Application for the Description of NMR Experiments Using the Product-Operator Formalism. *Journal of Magnetic Resonance*, 101(1), 23-29.
- Kanters, R. P. F., 1994. table of Contents Organic Spectroscopy Part II: FT-NMR. <https://facultystaff.richmond.edu/~rkanters/POF/index.html>_ Erişim Tarihi: 24.05.2011
- Kingsley, P. B., 1995. Product operators, coherence partways and phase cycling part I: Product operators, spin-spin coupling and coherence partways. *Concepts in Magnetic Resonance*, 7(1), 29-47.
- Köroğlu, H., 1978. *Elektrik ve Magnetizma*. Fen Yayınevi, Ankara.
- Kurak, T., E., 2006. Bazı Puls EPR DeneYlerinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 105s, Samsun.
- Letourneau, P. J., Boyko, R. and Sykes, B.D., 2003. PJNMR: a platform-independent graphical simulation tool for NMR spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance*, 161, 154-167.

- Mäkelä, A., V., Kilpeläinen, I., Heikkinen, S., 2010. Quantitative ^{13}C NMR spectroscopy using refocused constant-time INEPT, Q-INEPT-CT. *Journal of Magnetic Resonance*, 204(1), 124-130.
- Morris, G. A., Freeman, R., 1979. Enhancement of nuclear magnetic resonance signals by polarization transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 101, 760-762.
- Müller, L., Kumar, A. and Ernst, R.R., 1977. Two- dimensional carbon-13 spin-echo spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance*, 25, 383-390.
- Nakashima, T. and McClung, R., 1986. Simulation of two-dimensional NMR spectra using product operators. *Journal of Magnetic Resonance*, 70, 187-203.
- Neuter, B., Luts, J., Vanhamme L., Lemmerling, P., Van Huffel, S., 2007. Java-based framework for processing and displaying short-echo-time magnetic resonance spectroscopy signals. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 85(2), 129-137.
- Nicholas, P., Fushman, D., Ruchinsky, V., Cowburn, D., 2000. The Virtual NMR Spectrometer: A Computer Program for Efficient Simulation of NMR Experiments Involving Pulsed Field Gradients. *Journal of Magnetic Resonance*, 145(2), 262-275.
- Özden, A., 2011. Maple Paket Programında Çarpım Operatör Hesaplamaları. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 116s, Isparta.
- Packer, K. and Wright, K., 1983. The Use of Single-Spin Operator Basis Sets in the NMR Spectroscopy of Scalar-Coupled Spin Systems. *Molecular Physics*, 50, 797.
- Podkorytov, I. S., 1996. Multipulse NMR Part I. Concepts in Magnetic Resonance, 8, 17.
- Podkorytov, I. S., 1997. Multipulse NMR Part II. Concepts in Magnetic Resonance, 9,117.
- Possa, D., Gaudio, A. C., Freitas, J. C. C., 2011. Numerical simulation of NQR/NMR: Applications in quantum computing. *Journal of Magnetic Resonance*, 209(2), 250-260.
- Shriver, J., 1992. Product Operator and Chorence Transfer in Multi-Pulse NMR Experiments. *Concept in Magnetic Resonance*, 4, 1.
- Slonim, I.Y. and Lyubimov, A. N., 1970. *The NMR of Polymers*, Palanium Pres, 146s, NewYork.
- Smith, S. A., Levante, T. O., Meier, B. H. and Ernst, R. R., 1994. Computer Simulations in Magnetic Resonance. An Object-Oriented Programming Approach. *Journal of Magnetic Resonance*, A, 106, 75-105.

- Sorensen, S., Hanson, R. S. and Jakobsen, H. J., 1974. Assignments and relative signs of ^{13}C -X coupling constants in ^{13}C FT NMR from selective population transfer (SPT). *Journal of Magnetic Resonance*, 14, 243.
- Sorensen, O. W., Eich, G., Levitt, M., Bodenhausen, G. and Ernst, R., 1983. Product Operator Formalism for the Description of NMR Pulse Experiments. *Progress in NMR Spectroscopy*, 16, 163.
- Sorensen, O. W. and Ernst, R.R., 1983. Elimination of Spectral Distortion in Polarization Transfer Experiments. Improvements and Comparison of Techniques. *Journal of Magnetic Resonance*, 51, 477.
- Sorensen, O. W., 1989. Polarization Transfer experiments in high-resolution NMR spectroscopy. *Progress in NMR Spectroscopy*, 21, 503-569.
- Studer, W., 1988. SMART, a general purpose pulse experiment simulation program using numerical density matrix calculations. *Journal of Magnetic Resonance*, 77, 424-438.
- Szalay, Z., Rohonczy, J., 2009. Simulation of DNMR spectra using propagator formalism and Monte Carlo method. *Journal of Magnetic Resonance*, 197(1), 48-55
- Şahin, M., 2002. Bazı Pulslu ÇMR Deneylerinin Çeşitli Spin Sistemleri için Çarpım İşlemci Kuramı ile Analitik İncelenmesi, S. D. Ü. Fen Bil. Enst., 117s, Isparta.
- Şaka, İ., 2007. Çarpım İşlemci Teorisinin spin-1 içeren Sistemlerle Genelleştirilmesi ve Bazı çoklu-Kuantum NMR Deneylerine Uygulamaları, Ondokuz Mayıs Üniv. Fen Bil. Enst., 151s, Samsun.
- Şaka, İ., Gençten, A., 2007. Product operator theory of 2D MAXY-HMQC NMR spectroscopy for CD_n groups. *Journal of Molecular Structure*, 834-836, 521-524.
- Tarasek, M. R., Goldfarb, D. J., Kempf, J. G., 2012. Coherent NMR Stark spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance*, 214, 346-351.
- Tezel, Ö., 1999. Bazı Bir, İki ve Üç Boyutlu ÇMR Deneylerinin Çarpım İşlemci Kuramıyla İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniv. Fen Bil. Enst., 136s, Samsun.
- Tezel, Ö., Gençten, A., Tokatlı, A., Şahin, M., Bahçeli, S., 2003. A theoretical investigation of distortionless enhancement by polarization transfer and subspectral editing with a multiple quantum trap NMR spectroscopy for CX_n groups. *Acta Physica Polonica*, A104, 503-511.
- Tokatlı, A., Gençten, A., Şahin, M., Tezel, Ö., Bahçeli, S., 2004. Product operator description of INEPT and RINEPT NMR spectroscopies for IS_n ($I=1/2$, $S=3/2$) spin systems. *Journal of Magnetic Resonance*, 169, 68-72.
- Tokatlı, A., 2005. Çoklu-kuantum ÇMR spektroskopisinde 1- ve 2- boyutlu bazı deneylerin çarpım işlemci kuramı ile tanımlanmaları ve bilgisayar benzetişimleri. S.D.Ü. Fen. Bil. Enst., 151s, Isparta.

- Tokatlı, A., Bahçeli, S., 2010. Product operator descriptions of 2D DEPT J-Resolved NMR experiment for weakly coupled $I S_n$ ($I=1/2$, $S=3/2$; $n=1,2,3$) spin system, *Phys. Scr.* 81(2), Article number: 025801 (6pp).
- Tošner, Z., Vosegaard, T., Kehlet, C., Khaneja, N., Glaser, S. J., Nielsen, N. C., 2009. Optimal control in NMR spectroscopy: Numerical implementation in SIMPSON. *Journal of Magnetic Resonance*, 197(2), 120-137.
- Van de Ven, F. and Hilbers, C., 1983. A Simple Formalism for the Description of Multiple-Pulse Experiments. Application to a Weakly Coupled Two-Spin ($I=1/2$) System. *Journal of Magnetic Resonance*, 54, 512.
- Van de Ven, F. J. M., 1995. *Multidimensional NMR in Liquids*, Wiley-VCH, 399s, USA.
- Vold, R. L., Hoatson, G. L., 2009. Effects of jump dynamics on solid state nuclear magnetic resonance line shapes and spin relaxation times. *Journal of Magnetic Resonance*, 198(1), 57-72.
- Widmer, H. and Wütrich, K., 1986. Simulation of two-dimensional NMR experiments using numerical density matrix calculations. *Journal of Magnetic Resonance*, 70, 270-279.

EKLER

EK A. Zayıf Çiftlenimli IS ($I=1/2$, $S=5/2$) Spin Sistemi için Maple Programında Yazılan Benzetişim Programı

EK A. Zayıf Çiftlenimli IS ($I=1/2, S=5/2$) Spin Sistemi için Maple Programında Yazılan Benzetişim Programı

```
> restart;
> dymo:=proc(s) local i,j,k,l,m,n;
> global J,T,W;
> if not type(s,list) then ERROR(`değişken liste olmak
zorunda`); fi;
> J:=table(symmetric); W:='W';
> T:=map(proc(s) if type(s,list) then op(s);else
s;fi;end,s);
> for i in s do;
> if type(i,list) then
> for j to nops(i) do for k to j-1 do J[i[k],i[j]]:=0;
> od;
> od;
> m:=i[1]; l:=subsop(1=NULL,i);
> member(m,T,'n');
> for j in l do W[j]:=W[m];
> od;
> for j in l do;
> for k to n-1 do J[T[k],j]:=J[T[k],m];
> od;
> for k from n+nops(l)+1 to nops(T) do
J[j,T[k]]:=J[m,T[k]];
> od;
> od;
> fi;
> od;
>
gamma[op(1,T)]*I1z[op(1,T)]+gamma[op(1,T)]*I2z[op(1,T)]+g
amma[op(1,T)]*I3z[op(1,T)]+gamma[op(2,T)]*S1z[op(2,T)]+ga
mma[op(2,T)]*S2z[op(2,T)]+gamma[op(2,T)]*S3z[op(2,T)];
> end proc;
>
>
> xpuls:=proc(s,k,b) local i;
>
seq(I1y[k[i]]=I1y[k[i]]*cos(b)+I1z[k[i]]*sin(b),i=1..nops
(k)),seq(I2y[k[i]]=I2y[k[i]]*cos(b)+I2z[k[i]]*sin(b),i=1.
.nops(k)),seq(I3y[k[i]]=I3y[k[i]]*cos(b)+I3z[k[i]]*sin(b)
,i=1..nops(k)),seq(I1z[k[i]]=I1z[k[i]]*cos(b)-
I1y[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)),seq(I2z[k[i]]=I2z[k[i]]*co
s(b)-
I2y[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)),seq(I3z[k[i]]=I3z[k[i]]*co
s(b)-I3y[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k));
>
seq(S1y[k[i]]=S1y[k[i]]*cos(b)+S1z[k[i]]*sin(b),i=1..nops
(k)),seq(S2y[k[i]]=S2y[k[i]]*cos(b)+S2z[k[i]]*sin(b),i=1.
```

```

.nops(k)), seq(S3y[k[i]]=S3y[k[i]]*cos(b)+S3z[k[i]]*sin(b)
,i=1..nops(k)), seq(S1z[k[i]]=S1z[k[i]]*cos(b)-
S1y[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S2z[k[i]]=S2z[k[i]]*co
s(b)-
S2y[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S3z[k[i]]=S3z[k[i]]*co
s(b)-S3y[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k));
> expand(subs({%,%%},s));
> end proc;
>
> ypuls:=proc(s,k,b) local i;
> seq(I1x[k[i]]=I1x[k[i]]*cos(b)-
I1z[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(I2x[k[i]]=I2x[k[i]]*co
s(b)-
I2z[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(I3x[k[i]]=I3x[k[i]]*co
s(b)-
I3z[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(I1z[k[i]]=I1z[k[i]]*co
s(b)+I1x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(I2z[k[i]]=I2z[k[i]
]]*cos(b)+I2x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(I3z[k[i]]=I3
z[k[i]]*cos(b)+I3x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k));
> seq(S1x[k[i]]=S1x[k[i]]*cos(b)-
S1z[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S2x[k[i]]=S2x[k[i]]*co
s(b)-
S2z[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S3x[k[i]]=S3x[k[i]]*co
s(b)-
S3z[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S1z[k[i]]=S1z[k[i]]*co
s(b)+S1x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S2z[k[i]]=S2z[k[i]
]]*cos(b)+S2x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S3z[k[i]]=S3
z[k[i]]*cos(b)+S3x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k));
> expand(subs({%,%%},s));
> end proc;
>
> zpuls:=proc(s,k,b) local i;
>
seq(I1x[k[i]]=I1x[k[i]]*cos(b)+I1y[k[i]]*sin(b),i=1..nops
(k)), seq(I2x[k[i]]=I2x[k[i]]*cos(b)+I2y[k[i]]*sin(b),i=1.
.nops(k)), seq(I3x[k[i]]=I3x[k[i]]*cos(b)+I3y[k[i]]*sin(b)
,i=1..nops(k)), seq(I1y[k[i]]=I1y[k[i]]*cos(b)-
I1x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(I2y[k[i]]=I2z[k[i]]*co
s(b)-
I2x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(I3y[k[i]]=I3y[k[i]]*co
s(b)-I3x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k));
>
seq(S1x[k[i]]=S1x[k[i]]*cos(b)+S1y[k[i]]*sin(b),i=1..nops
(k)), seq(S2x[k[i]]=S2x[k[i]]*cos(b)+S2y[k[i]]*sin(b),i=1.
.nops(k)), seq(S3x[k[i]]=S3x[k[i]]*cos(b)+S3y[k[i]]*sin(b)
,i=1..nops(k)), seq(S1y[k[i]]=S1y[k[i]]*cos(b)-
S1x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S2y[k[i]]=S2y[k[i]]*co
s(b)-
S2x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k)), seq(S3y[k[i]]=S3y[k[i]]*co
s(b)-S3x[k[i]]*sin(b),i=1..nops(k));

```

```

> expand(subs({%,%%},s));
> end proc:
>
> ChShift:=proc(s,p,t) local i;
>
seq(I1x[p[i]]=I1x[p[i]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)+I1y[p[i]]*Sin
(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p)),seq(I2x[p[i]]=I2x[p[i]]*Co
s(2*Pi*W[p[i]]*t)+I2y[p[i]]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops
(p)),seq(I3x[p[i]]=I3x[p[i]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)+I3y[p[i]
]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p)),seq(I1y[p[i]]=I1y[p[i]
]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)-
I1x[p[i]]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p)),seq(I2y[p[i]]
=I2y[p[i]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)-
I2x[p[i]]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p)),seq(I3y[p[i]]
=I3y[p[i]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)-
I3x[p[i]]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p));
>
seq(S1x[p[i]]=S1x[p[i]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)+S1y[p[i]]*Sin
(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p)),seq(S2x[p[i]]=S2x[p[i]]*Co
s(2*Pi*W[p[i]]*t)+S2y[p[i]]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops
(p)),seq(S3x[p[i]]=S3x[p[i]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)+S3y[p[i]
]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p)),seq(S1y[p[i]]=S1y[p[i]
]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)-
S1x[p[i]]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p)),seq(S2y[p[i]]
=S2y[p[i]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)-
S2x[p[i]]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p)),seq(S3y[p[i]]
=S3y[p[i]]*Cos(2*Pi*W[p[i]]*t)-
S3x[p[i]]*Sin(2*Pi*W[p[i]]*t),i=1..nops(p));
> subs({%,%%},s);
norma(%);
end proc:
>
>
> tcouple1:=proc(s,k,l,t) local C,S,tk,tl;
> tk:=has(s,{I1x[k],I1y[k]});
> tl:=has(s,{S1x[l],S1y[l]});
> if (tk or tl) and not (tk and tl) then
>
I1x[op(1,T)]=I1x[op(1,T)]*Cos(5*Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)+
2/5*I1y[op(1,T)]*S1z[op(2,T)]*Sin(5*Pi*J[op(1,T),op(2,T)]
*t),I1y[op(1,T)]=I1y[op(1,T)]*Cos(5*Pi*J[op(1,T),op(2,T)]
*t)-
2/5*I1x[op(1,T)]*S1z[op(2,T)]*Sin(5*Pi*J[op(1,T),op(2,T)]
*t);
>
>
S1x[op(2,T)]=S1x[op(2,T)]*Cos(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)+2*
S1y[op(2,T)]*I1z[op(1,T)]*Sin(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t),S1

```

```

y[op(2,T)]=S1y[op(2,T)]*Cos(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)-
2*S1x[op(2,T)]*I1z[op(1,T)]*Sin(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t);
> norma(subs({%,%%},s));
else s;
fi;
end proc:
> tcouple2:=proc(s,k,l,t) local C,S,tk,t1;
> tk:=has(s,{I2x[k],I2y[k]});
> t1:=has(s,{S2x[l],S2y[l]});
> if (tk or t1) and not (tk and t1) then
>
>
I2x[op(1,T)]=I2x[op(1,T)]*Cos(3*Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)+
2/3*I2y[op(1,T)]*S2z[op(2,T)]*Sin(3*Pi*J[op(1,T),op(2,T)]
*t),I2y[op(1,T)]=I2y[op(1,T)]*Cos(3*Pi*J[op(1,T),op(2,T)]
*t)-
2/3*I2x[op(1,T)]*S2z[op(2,T)]*Sin(3*Pi*J[op(1,T),op(2,T)]
*t);
>
>
S2x[op(2,T)]=S2x[op(2,T)]*Cos(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)+2*
S2y[op(2,T)]*I2z[op(1,T)]*Sin(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t),S2
y[op(2,T)]=S2y[op(2,T)]*Cos(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)-
2*S2x[op(2,T)]*I2z[op(1,T)]*Sin(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t);
> norma(subs({%,%%},s));
else s;
fi;
end proc:
> tcouple3:=proc(s,k,l,t) local C,S,tk,t1;
> tk:=has(s,{I3x[k],I3y[k]});
> t1:=has(s,{S3x[l],S3y[l]});
> if (tk or t1) and not (tk and t1) then
>
>
I3x[op(1,T)]=I3x[op(1,T)]*Cos(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)+2*
I3y[op(1,T)]*S3z[op(2,T)]*Sin(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t),I3
y[op(1,T)]=I3y[op(1,T)]*Cos(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)-
2*I3x[op(1,T)]*S3z[op(2,T)]*Sin(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t);
>
>
S3x[op(2,T)]=S3x[op(2,T)]*Cos(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)+2*
S3y[op(2,T)]*I3z[op(1,T)]*Sin(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t),S3
y[op(2,T)]=S3y[op(2,T)]*Cos(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t)-
2*S3x[op(2,T)]*I3z[op(1,T)]*Sin(Pi*J[op(1,T),op(2,T)]*t);
> norma(subs({%,%%},s));
else s;
fi;
end proc:
>
> monopoly:=proc() local i;

```

```

> if type(args[2],`+`) then
map(args[1],seq(args[i],i=2..nargs));
> else args[1](seq(args[i],i=2..nargs));
> fi;
> end proc:
> jcouple:=proc(s,t) local i,j,n,c,m,h;
> n:=s;
> c:=T;
> for i to nops(c) do;
> for j to i-1 do;
> n:=monopoly(tcouple1,n,c[j],c[i],t);
> od;
> od;
> n;
> m:=n;
> for i to nops(c) do;
> for j to i-1 do;
> m:=monopoly(tcouple2,m,c[j],c[i],t);
> od;
> od;
> m;
> h:=m;
> for i to nops(c) do;
> for j to i-1 do;
> h:=monopoly(tcouple3,h,c[j],c[i],t);
> od;
> od;
> h;
> end proc:

> cleanup:=proc(s) monopoly(pof_norm,expand(s)); end
> proc:
> pof_norm:=proc(s) local n,i,j,r,c,p,f,a,b;
> c:=false; r:=1;
> if type(s,`) then n:=convert(s,list); else n:=[s];
> fi;
> for i to nops(n) do
> if type(n[i],function) then
> a:=op(n[i]);
> if op(0,n[i])=`Sin` then
> if type(a,constant) then r:=r*sin(a);
> else f:=false; j:=i+1;
> while not f and j<=nops(n) do
> if type(n[j],function) and
> indets(a)=indets(op(n[j])) then
> b:=op(n[j]);

```

```

>             if op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>             if sign(evalf(a-b))=1 then r:=r*(Cos(a-
>b)-Cos(a+b))/2;
>             else r:=r*(Cos(b-a)-Cos(a+b))/2; fi;
>             elif op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>             if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Sin(a+b)+Sin(a-b))/2;
>             else r:=r*(Sin(a+b)-Sin(b-a))/2; fi;
>             fi;
>             fi; j:=j+1;
>             od;
>             if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>             fi;
>             elif op(0,n[i])=`Cos` then
>             if type(a,constant) then r:=r*cos(a);
>             else f:=false; j:=i+1;
>             while not f and j<=nops(n) do
>             if type(n[j],function) and
>indets(a)=indets(op(n[j])) then
>             b:=op(n[j]);
>             if op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>             if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Cos(a+b)+Cos(a-b))/2;
>             else r:=r*(Cos(a+b)+Cos(b-a))/2; fi;
>             elif op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>             if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Sin(a+b)-Sin(a-b))/2;
>             else r:=r*(Sin(b+a)+Sin(b-a))/2; fi;
>             fi;
>             fi; j:=j+1;
>             od;
>             if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>             fi;
>             else r:=r*n[i]; fi; # üstel ifade için
>             elif type(n[i],``) then
>             a:=op(1,n[i]); p:=op(2,n[i]);
>             if type(a,function) then
>             if op(0,a)=`Sin` then
>             r:=r*((1-
>Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2); c:=true;
>             elif op(0,a)=`Cos` then

```

```

>
>r:=r*((1+Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
>c:=true;
>      else r:=r*n[i]; fi;
>      elif type(a,indexed) and op(0,a)='I1z' then
>      r:=r*(1/4)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
>      else r:=r*n[i]; fi;
>      else r:=r*n[i]; fi;
>      od;
>      if c then RETURN(monopoly(pof_norm,expand(r))); else
>RETURN(r); fi;
> end proc:
>
> cleanups:=proc(s) monopoly(pof_norma,expand(s)); end
>proc:
> pof_norma:=proc(s) local n,i,j,r,c,p,f,a,b;
>   c:=false; r:=1;
>   if type(s,`) then n:=convert(s,list); else n:=[s];
>fi;
>   for i to nops(n) do
>     if type(n[i],function) then
>       a:=op(n[i]);
>       if op(0,n[i])='Sin' then
>         if type(a,constant) then r:=r*sin(a);
>         else f:=false; j:=i+1;
>         while not f and j<=nops(n) do
>           if type(n[j],function) and
>indets(a)=indets(op(n[j])) then
>             b:=op(n[j]);
>             if op(0,n[j])='Sin' then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>             if sign(evalf(a-b))=1 then r:=r*(Cos(a-
>b)-Cos(a+b))/2;
>             else r:=r*(Cos(b-a)-Cos(a+b))/2; fi;
>             elif op(0,n[j])='Cos' then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>             if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Sin(a+b)+Sin(a-b))/2;
>             else r:=r*(Sin(a+b)-Sin(b-a))/2; fi;
>             fi;
>             fi; j:=j+1;
>           od;
>           if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>           fi;
>         elif op(0,n[i])='Cos' then
>           if type(a,constant) then r:=r*cos(a);
>           else f:=false; j:=i+1;

```

```

>         while not f and j<=nops(n) do
>             if type(n[j],function) and
> indets(a)=indets(op(n[j])) then
>                 b:=op(n[j]);
>                 if op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
> n:=subsop(j=1,n);
>                     if sign(evalf(a-b))=1 then
> r:=r*(Cos(a+b)+Cos(a-b))/2;
>                     else r:=r*(Cos(a+b)+Cos(b-a))/2; fi;
>                     elif op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
> n:=subsop(j=1,n);
>                     if sign(evalf(a-b))=1 then
> r:=r*(Sin(a+b)-Sin(a-b))/2;
>                     else r:=r*(Sin(b+a)+Sin(b-a))/2; fi;
>                     fi;
>                     fi; j:=j+1;
>                 od;
>                 if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>                 fi;
>                 else r:=r*n[i]; fi; # üstel ifade için
>                 elif type(n[i],``) then
>                     a:=op(1,n[i]); p:=op(2,n[i]);
>                     if type(a,function) then
>                         if op(0,a)=`Sin` then
>                             r:=r*((1-
> Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2); c:=true;
>                             elif op(0,a)=`Cos` then
>
>
> r:=r*((1+Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
> c:=true;
>                             else r:=r*n[i]; fi;
>                             elif type(a,indexed) and op(0,a)=`I2z` then
>                                 r:=r*(1/4)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
>                                 else r:=r*n[i]; fi;
>                                 else r:=r*n[i]; fi;
>                             od;
>                             if c then RETURN(monopoly(pof_norma,expand(r))); else
> RETURN(r); fi;
>                         end proc:
>                     cleanupf:=proc(s) monopoly(pof_normb,expand(s)); end
proc:
>                     pof_normb:=proc(s) local n,i,j,r,c,p,f,a,b;
>                         c:=false; r:=1;
>                         if type(s,``) then n:=convert(s,list); else n:=[s];
> fi;
>                         for i to nops(n) do
>                             if type(n[i],function) then

```

```

>      a:=op(n[i]);
>      if op(0,n[i])=`Sin` then
>          if type(a,constant) then r:=r*sin(a);
>          else f:=false; j:=i+1;
>              while not f and j<=nops(n) do
>                  if type(n[j],function) and
>indets(a)=indets(op(n[j])) then
>                      b:=op(n[j]);
>                      if op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                          if sign(evalf(a-b))=1 then r:=r*(Cos(a-
>b)-Cos(a+b))/2;
>                          else r:=r*(Cos(b-a)-Cos(a+b))/2; fi;
>                          elif op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                          if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Sin(a+b)+Sin(a-b))/2;
>                          else r:=r*(Sin(a+b)-Sin(b-a))/2; fi;
>                          fi;
>                          fi; j:=j+1;
>                      od;
>                  if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>                  fi;
>          elif op(0,n[i])=`Cos` then
>              if type(a,constant) then r:=r*cos(a);
>              else f:=false; j:=i+1;
>                  while not f and j<=nops(n) do
>                      if type(n[j],function) and
>indets(a)=indets(op(n[j])) then
>                          b:=op(n[j]);
>                          if op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                              if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Cos(a+b)+Cos(a-b))/2;
>                              else r:=r*(Cos(a+b)+Cos(b-a))/2; fi;
>                              elif op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                              if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Sin(a+b)-Sin(a-b))/2;
>                              else r:=r*(Sin(b+a)+Sin(b-a))/2; fi;
>                              fi;
>                              fi; j:=j+1;
>                          od;
>                      if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>                      fi;
>              else r:=r*n[i]; fi; # üstel ifade için
>          elif type(n[i],``) then

```

```

>         a:=op(1,n[i]); p:=op(2,n[i]);
>         if type(a,function) then
>             if op(0,a)='Sin` then
>                 r:=r*(1-
>Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2); c:=true;
>                 elif op(0,a)='Cos` then
>
>r:=r*((1+Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
c:=true;
>                 else r:=r*n[i]; fi;
>                 elif type(a,indexed) and op(0,a)='I3z` then
>                 r:=r*(1/4)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
>                 else r:=r*n[i]; fi;
>                 else r:=r*n[i]; fi;
>             od;
>         if c then RETURN(monopoly(pof_normb,expand(r))); else
>RETURN(r); fi;
>     end proc;
>
> cleanupe:=proc(s) monopoly(pof_normc,expand(s)); end
>proc:
> pof_normc:=proc(s) local n,i,j,r,c,p,f,a,b;
>     c:=false; r:=1;
>     if type(s,`*`) then n:=convert(s,list); else n:=[s];
>fi;
>     for i to nops(n) do
>         if type(n[i],function) then
>             a:=op(n[i]);
>             if op(0,n[i])='Sin` then
>                 if type(a,constant) then r:=r*sin(a);
>                 else f:=false; j:=i+1;
>                     while not f and j<=nops(n) do
>                         if type(n[j],function) and
>indets(a)=indets(op(n[j])) then
>                             b:=op(n[j]);
>                             if op(0,n[j])='Sin` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                             if sign(evalf(a-b))=1 then r:=r*(Cos(a-
>b)-Cos(a+b))/2;
>                             else r:=r*(Cos(b-a)-Cos(a+b))/2; fi;
>                             elif op(0,n[j])='Cos` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                             if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Sin(a+b)+Sin(a-b))/2;
>                             else r:=r*(Sin(a+b)-Sin(b-a))/2; fi;
>                             fi;
>                             fi; j:=j+1;

```

```

>         od;
>         if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>         fi;
>         elif op(0,n[i])=`Cos` then
>             if type(a,constant) then r:=r*cos(a);
>             else f:=false; j:=i+1;
>                 while not f and j<=nops(n) do
>                     if type(n[j],function) and
> indets(a)=indets(op(n[j])) then
>                         b:=op(n[j]);
>                         if op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
> n:=subsop(j=1,n);
>                             if sign(evalf(a-b))=1 then
> r:=r*(Cos(a+b)+Cos(a-b))/2;
>                                 else r:=r*(Cos(a+b)+Cos(b-a))/2; fi;
>                                 elif op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
> n:=subsop(j=1,n);
>                                     if sign(evalf(a-b))=1 then
> r:=r*(Sin(a+b)-Sin(a-b))/2;
>                                         else r:=r*(Sin(b+a)+Sin(b-a))/2; fi;
>                                         fi;
>                                         fi; j:=j+1;
>                                 od;
>                                 if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>                                 fi;
>                                 else r:=r*n[i]; fi; # üstel ifade için
>                                 elif type(n[i],`^`) then
>                                     a:=op(1,n[i]); p:=op(2,n[i]);
>                                     if type(a,function) then
>                                         if op(0,a)=`Sin` then
>                                             r:=r*((1-
> Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2); c:=true;
>                                         elif op(0,a)=`Cos` then
>
> r:=r*((1+Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
> c:=true;
>                                         else r:=r*n[i]; fi;
>                                         elif type(a,indexed) and op(0,a)=`S1z` then
> r:=r*(25/4)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
>                                         else r:=r*n[i]; fi;
>                                         else r:=r*n[i]; fi;
>                                     od;
>                                     if c then RETURN(monopoly(pof_normc,expand(r))); else
> RETURN(r); fi;
>                                 end proc:
> cleanupu:=proc(s) monopoly(pof_normv,expand(s)); end
proc:

```

```

> pof_normv:=proc(s) local n,i,j,r,c,p,f,a,b;
>   c:=false; r:=1;
>   if type(s,`*`) then n:=convert(s,list); else n:=[s];
> fi;
>   for i to nops(n) do
>     if type(n[i],function) then
>       a:=op(n[i]);
>       if op(0,n[i])=`Sin` then
>         if type(a,constant) then r:=r*sin(a);
>         else f:=false; j:=i+1;
>           while not f and j<=nops(n) do
>             if type(n[j],function) and
> indets(a)=indets(op(n[j])) then
>               b:=op(n[j]);
>               if op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
> n:=subsop(j=1,n);
>                 if sign(evalf(a-b))=1 then r:=r*(Cos(a-
> b)-Cos(a+b))/2;
>                 else r:=r*(Cos(b-a)-Cos(a+b))/2; fi;
>                 elif op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
> n:=subsop(j=1,n);
>                 if sign(evalf(a-b))=1 then
> r:=r*(Sin(a+b)+Sin(a-b))/2;
>                 else r:=r*(Sin(a+b)-Sin(b-a))/2; fi;
>                 fi;
>                 fi; j:=j+1;
>             od;
>             if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>             fi;
>           elif op(0,n[i])=`Cos` then
>             if type(a,constant) then r:=r*cos(a);
>             else f:=false; j:=i+1;
>               while not f and j<=nops(n) do
>                 if type(n[j],function) and
> indets(a)=indets(op(n[j])) then
>                   b:=op(n[j]);
>                   if op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
> n:=subsop(j=1,n);
>                     if sign(evalf(a-b))=1 then
> r:=r*(Cos(a+b)+Cos(a-b))/2;
>                     else r:=r*(Cos(a+b)+Cos(b-a))/2; fi;
>                     elif op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
> n:=subsop(j=1,n);
>                     if sign(evalf(a-b))=1 then
> r:=r*(Sin(a+b)-Sin(a-b))/2;
>                     else r:=r*(Sin(b+a)+Sin(b-a))/2; fi;
>                     fi;

```

```

>         fi; j:=j+1;
>     od;
>     if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>     fi;
>     else r:=r*n[i]; fi; # üstel ifade için
>     elif type(n[i],`^`) then
>         a:=op(1,n[i]); p:=op(2,n[i]);
>         if type(a,function) then
>             if op(0,a)=`Sin` then
>                 r:=r*((1-
>Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2); c:=true;
>                 elif op(0,a)=`Cos` then
>
>
>r:=r*((1+Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
>c:=true;
>                 else r:=r*n[i]; fi;
>                 elif type(a,indexed) and op(0,a)=`S2z` then
>                     r:=r*(9/4)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
>                     else r:=r*n[i]; fi;
>                     else r:=r*n[i]; fi;
>         od;
>     if c then RETURN(monopoly(pof_normv,expand(r))); else
>RETURN(r); fi;
>end proc:
>cleanupk:=proc(s) monopoly(pof_normq,expand(s)); end
>proc:
>pof_normq:=proc(s) local n,i,j,r,c,p,f,a,b;
>    c:=false; r:=1;
>    if type(s,`*`) then n:=convert(s,list); else n:=[s];
>fi;
>    for i to nops(n) do
>        if type(n[i],function) then
>            a:=op(n[i]);
>            if op(0,n[i])=`Sin` then
>                if type(a,constant) then r:=r*sin(a);
>                else f:=false; j:=i+1;
>                while not f and j<=nops(n) do
>                    if type(n[j],function) and
>indets(a)=indets(op(n[j])) then
>                        b:=op(n[j]);
>                        if op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                        if sign(evalf(a-b))=1 then r:=r*(Cos(a-
>b)-Cos(a+b))/2;
>                        else r:=r*(Cos(b-a)-Cos(a+b))/2; fi;
>                        elif op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);

```

```

>
>         if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Sin(a+b)+Sin(a-b))/2;
>         else r:=r*(Sin(a+b)-Sin(b-a))/2; fi;
>         fi;
>         fi; j:=j+1;
>     od;
>     if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>     fi;
>     elif op(0,n[i])=`Cos` then
>         if type(a,constant) then r:=r*cos(a);
>         else f:=false; j:=i+1;
>         while not f and j<=nops(n) do
>             if type(n[j],function) and
>indets(a)=indets(op(n[j])) then
>                 b:=op(n[j]);
>                 if op(0,n[j])=`Cos` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                 if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Cos(a+b)+Cos(a-b))/2;
>                 else r:=r*(Cos(a+b)+Cos(b-a))/2; fi;
>                 elif op(0,n[j])=`Sin` then f:=true;
>n:=subsop(j=1,n);
>                 if sign(evalf(a-b))=1 then
>r:=r*(Sin(a+b)-Sin(a-b))/2;
>                 else r:=r*(Sin(b+a)+Sin(b-a))/2; fi;
>                 fi;
>                 fi; j:=j+1;
>             od;
>             if f then c:=true; else r:=r*n[i]; fi;
>             fi;
>             else r:=r*n[i]; fi; # üstel ifade için
>             elif type(n[i],``) then
>                 a:=op(1,n[i]); p:=op(2,n[i]);
>                 if type(a,function) then
>                     if op(0,a)=`Sin` then
>                         r:=r*((1-
>Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2); c:=true;
>                     elif op(0,a)=`Cos` then
>
>r:=r*((1+Cos(2*op(a)))/2)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
> c:=true;
>                     else r:=r*n[i]; fi;
>                     elif type(a,indexed) and op(0,a)=`S3z` then
>                         r:=r*(1/4)^iquo(p,2)*a^irem(p,2);
> else r:=r*n[i]; fi;
> else r:=r*n[i]; fi;
> od;

```

```

> if c then RETURN(monopoly(pof_normq,expand(r))); else
> RETURN(r); fi;
> end proc:
> norma:=proc(s);
> cleanup(s);
> cleanups(%);
> cleanupf(%);
> cleanupe(%);
> cleanupu(%);
> cleanupk(%);
> end proc:
> algi:=proc(s,k) local
> s1,s2,s3,s4,s5,s6,s7,s8,s9,s10,s11,s12,s13,s14,s15,s16,s
> 17,s18;
> if k=Ix then
> s1:=seq(I1y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s2:=seq(I2y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s3:=seq(I3y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s4:=seq(I1z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s5:=seq(I2z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s6:=seq(I3z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s7:=seq(S1y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s8:=seq(S2y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s9:=seq(S3y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s10:=seq(S1z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s11:=seq(S2z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s12:=seq(S3z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s13:=seq(I1x[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s14:=seq(I2x[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s15:=seq(I3x[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s16:=seq(S1x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s17:=seq(S2x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s18:=seq(S3x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> eval(subs(s1,s2,s3,s4,s5,s6,s7,s8,s9,s10,s11,s12,s13,s14
> ,s15,s16,s17,s18,s));
> else
> if k=Iy then
> s1:=seq(I1y[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s2:=seq(I2y[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s3:=seq(I3y[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s4:=seq(I1z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s5:=seq(I2z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s6:=seq(I3z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s7:=seq(S1y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s8:=seq(S2y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s9:=seq(S3y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s10:=seq(S1z[T[i]]=0,i=1..nops(T));

```

```

> s11:=seq(S2z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s12:=seq(S3z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s13:=seq(I1x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s14:=seq(I2x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s15:=seq(I3x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s16:=seq(S1x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s17:=seq(S2x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s18:=seq(S3x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
>eval(subs(s1,s2,s3,s4,s5,s6,s7,s8,s9,s10,s11,s12,s13,s14
>,s15,s16,s17,s18,s));
> else
> if k=Sx then
> s1:=seq(I1y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s2:=seq(I2y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s3:=seq(I3y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s4:=seq(I1z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s5:=seq(I2z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s6:=seq(I3z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s7:=seq(S1y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s8:=seq(S2y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s9:=seq(S3y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s10:=seq(S1z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s11:=seq(S2z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s12:=seq(S3z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s13:=seq(I1x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s14:=seq(I2x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s15:=seq(I3x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s16:=seq(S1x[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s17:=seq(S2x[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s18:=seq(S3x[T[i]]=1,i=1..nops(T));
>
>eval(subs(s1,s2,s3,s4,s5,s6,s7,s8,s9,s10,s11,s12,s13,s14
>,s15,s16,s17,s18,s));
> else
> if k=Sy then
> s1:=seq(I1y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s2:=seq(I2y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s3:=seq(I3y[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s4:=seq(I1z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s5:=seq(I2z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s6:=seq(I3z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s7:=seq(S1y[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s8:=seq(S2y[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s9:=seq(S3y[T[i]]=1,i=1..nops(T));
> s10:=seq(S1z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s11:=seq(S2z[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s12:=seq(S3z[T[i]]=0,i=1..nops(T));

```

```

> s13:=seq(I1x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s14:=seq(I2x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s15:=seq(I3x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s16:=seq(S1x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s17:=seq(S2x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
> s18:=seq(S3x[T[i]]=0,i=1..nops(T));
>eval(subs(s1,s2,s3,s4,s5,s6,s7,s8,s9,s10,s11,s12,s13,s14
>,s15,s16,s17,s18,s));
> fi;
> fi;
> fi;
> fi;
> end proc:
>
> FD:=proc(s,p,t,v)
> monopoly(MonoPreFT,s,t);
> expand(monopoly(FAD,% ,p,t));
> expand(monopoly(MonFD,% ,t));
> subs(t=v,%);
> end proc:
>
> MonoPreFT:=proc(s,t) local i,combining,c,k;
> if not type(s,`*`) then RETURN(s);
> fi;
> k:=1;c:=1;
> combining:=false;
> for i in s do
> if has(i,t) then
> if combining then c:=monopoly(combi,c,i,t);
> else c:=i;
> combining:=true;
> fi;
> else k:=k*i;
> fi;
> od;
> expand(k*c);
> end proc:
> combi:=proc(a,b,t) local c,v,s,i,d;
> global Cos,Sin;
> if type(a,`*`) then c:=1;v:=1;
> for i in a do
> if not has(i,t) then c:=c*i;
> else v:=v*i;
> fi;
> od;
> RETURN(c*combi(v,b,t));
> fi;

```

```

> if has(b,W) and not has(a,W) then RETURN(combi(b,a,t));
> fi;
> if has(a,W) and has(b,W) then ERROR(`birden fazla
>kimyasal kayma`)
> fi;
> if not type(a,function) or not type(b,function) then
>RETURN(a*b);
> fi;
> s:=op(a)+op(b);
> d:=op(a)-op(b);
> if op(0,a)=Sin then
> if op(0,b)=Sin then Cos(d)/2-Cos(s)/2;
> elif op(0,b)=Cos then Sin(s)/2+Sin(d)/2;
> fi;
> elif op(0,a)=Cos then
> if op(0,b)=Sin then Sin(s)/2-Sin(d)/2;
> elif op(0,b)=Cos then Cos(s)/2+Cos(d)/2;
> fi;
> else a*b;
> fi;
> end proc:
>
> FAD:=proc(s,p,t) local n,i,k;
> global Cos,Sin;
> if type(s,`*`) then n:=convert(s,list);
> else n:=[s];
> fi;
> for i to nops(n) do;
> k:=n[i];
> if type(k,function) and has(op(1,k),t) then
> if op(0,k)=Sin then
>n:=subsop(i=cos(p)*k+sin(p)*Cos(op(k)),n);
> elif op(0,k)=Cos then n:=subsop(i=cos(p)*k-
>sin(p)*Sin(op(k)),n);
> fi;
> fi;
> od;
> convert(n,`*`);
> end proc:
>
> MonFD:=proc(s,t)
> if not has(s,t) then RETURN(s*Ab(0,t));
> fi;
> if type(s,`*`) then map(CFD,s,t);
> else CFD(s,t);
> fi;
> end proc:

```

```

> CFD:=proc(s,t) local c;
> global Cos,Sin;
> if type(s,function) and has(op(1,s),t) then
> c:=expand(coeff(collect(op(s),t),t)/(2*Pi));
> if op(0,s)=Cos then
> if has(c,W) then Ab(c,t)/2;
> else (Ab(c,t)+Ab(-c,t))/2;
> fi;
> elif op(0,s)=Sin then
> if has(c,W) then Di(c,t)/2;
> else (Di(c,t)-Di(-c,t))/2;
> fi;
> fi;
> else s;
> fi;
> end proc:
>
> monopoly:=proc() local i;
> if type(args[2],`+`) then
> map(args[1],seq(args[i],i=2..nargs));
> else args[1](seq(args[i],i=2..nargs));
> fi;
> end proc:
>
> pA:=proc(v0,v,T2) 2*T2/(1+(2*Pi*T2*(v0-v))^2);
> end proc:
> pD:=proc(v0,v,T2) 4*Pi*T2^2*(v0-v)/(1+(2*Pi*T2*(v0-
>v))^2);
> end proc:
>
> plotsub:=proc(s) local n,i;
> global Ab,Di,Jv,T2,Wv,pA,pD;
> n:=evalc(Re(s));
> if type(s,`*`) then n:=convert(n,list);
> else n:=[n];
> fi;
> for i in n do
> if type(i,function) and (op(0,i)=Ab or op(0,i)=Di) then
> n:=subs(i=op(0,i)(op(1,i),op(2,i),T2[getW(op(1,i))]),n);
> fi;
> od;
> convert(subs('Ab'=pA,'Di'=pD,W=Wv,gamma=gammav,J=Jv,Cos=
>cos,Sin=sin,n),`*`);
> end proc:
>
> getW:=proc(s) local i;
> if type(s,indexed) and op(0,s)=W then RETURN(op(s));

```

```

> fi;
> for i in op(s) do if type(i,indexed) and op(0,i)=W then
>RETURN(op(i));
> fi;
> od;
> RETURN(0);
> end proc:
> cmrsim:=proc() local n,i;
> n:=args[1];
> if type(n,set) then
>n:={seq(monopoly(plotsub,op(i,n)),i=1..nops(n))};
> else n:=monopoly(plotsub,n);
> fi;
> plot(eval(n),args[2..nargs]);
> end proc:
> cmrsim2b:=proc() local n,i;
> n:=args[1];
> if type(n,set) then
>n:={seq(monopoly(plotsub,op(i,n)),i=1..nops(n))};
> else n:=monopoly(plotsub,n);
> fi;
> plot3d(eval(n),args[2..nargs]);
> end proc:
> monopoly:=proc() local i;
> if type(args[2],`+`) then
>map(args[1],seq(args[i],i=2..nargs));
> else args[1](seq(args[i],i=2..nargs));
> fi;
> end proc:

```

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şefik NARDALI
Doğum Yeri ve Yılı : Salihli/MANİSA 06/01/1989
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-Posta : sefiknardali@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Salihli TürkBirliği Lisesi (YDA)
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
2006-2010, ISPARTA
Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
2010-2012, ISPARTA

Yayınlar

Babanlı, A.M. ve Nardalı, Ş., En Kesiti Değişen Yarı Magnetik Yarı İletken Kuantum Tellerinde Balistik İletkenlik, TFD 28. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2011, s. 918.