T. C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PROTON ve FLUOR SPİNİ İÇEREN BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERDE NMR AŞIRI İNCE YAPISININ BİLGİSAYAR YARDIMIYLA ELDE EDİLMESİ

HÜSEYİN OVALIOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
1998

T. C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PROTON ve FLUOR SPİNİ İÇEREN BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERDE NMR AŞIRI İNCE YAPISININ BİLGİSAYAR YARDIMIYLA ELDE EDİLMESİ

HÜSEYİN OVALIOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
1998

Bu tez 27. 07. 1998 tarihinde aşağıdaki jüri tarafindan oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

....	....	....
Prof. Dr. Aytaç YALÇINER	Doç. Dr. Ahmet AVİNÇ	Yrd. Doç. Dr. Mürsel ALPER
(Danışman)	(Jüri Üyesi)	(Jüri Üyesi)

ÖZET

AB_2, A_2B_2, A_2B_3, ANX, ABC ve A_3BC tipi moleküllerde çekirdeklerinin tümünün 1/2 spinli olması durumunda NMR aşırı ince yapısını elde etmek üzere çeşitli δ kimyasal kayma ve çeşitli J_{ij} endirekt spin-spin bağlaşım katsayıları için, herbir sistemin enerji matrisleri oluşturuldu (Abragam 1973, Akitt 1992 ve Apaydın 1991). Bu sistemlerin enerji özdeğerlerini ve özvektörlerini hesaplamak için JACOBI programı kullanıldı. Geçiş olasılıkları ve geçiş enerjilerini hesaplamak için tarafımızdan geliştirilmiş bir program uygulandı. Herbir sistemi ayrı ayrı çözümlemek gerekti. Tüm sistemler için toplam spinler ve bunların izdüşümleri belirlendikten sonra, sisteme ait dalga fonksiyonları çizelgesi oluşturuldu.

Enerji Hamiltoniyeni kullanılarak sekular determinant oluşturuldu. δ ve J'ye çeşitli değerler verilerek JACOBI programı ile enerji özdeğerleri ve karıştırma katsayıları hesaplandı. Bunlara karşılık gelen enerji düzey şeması oluşturuldu.

Geçiş olasılıkları ve Hz cinsinden geçiş enerjileri, ilgili Hamiltoniyen kullanılarak tarafımızdan hazırlanmış ve geliştirilmiş bir yazılım programı ile hesaplandı. Böylece kuramsal spektrumlar elde edildi. Bazı tip moleküllerin deneysel spektrumları ile elde edilen kuramsal spektrumların uyuştuğu gözlendi.

ABSTRACT

The energy matrices of molecules of AB_2, A_2B_2 A_2B_3,ANX, ABC and A_3BC type in the case of spin 1/2 have been calculated for several chemical shifts and several indirect spin-spin coupling coefficients (J_{ij}) to obtain NMR hyperfine structure of such systems. The JACOBI programme were used to calculate eigenvalues and eigenvectors of these systems . We have developed a programme to calculate the transition probabilities and the transition energies. It was necessary to solve each system separately. After determination of the total spins and their projection, the wavefunctions diagram of the system has been made.

The secular determinant has been made using energy Hamiltonien. The energy eigenvalues and mixing coefficients have been calculated giving several values to the δ and J by JACOBI program. The energy level diagram that correspond to these values have been made.

The transition probabilities and the transition energies in Hz have been calculated, using Hamiltonien above, which was produced and developed by us. Thus theoretical spectrums have been obtained. It was observed that the experimental spectra of several molecules were in good agreement with the theoretical spectra.

İÇİNDEKİLER **SAYFA NO**

SİMGELER DİZİNİ

SİMGE	ANLAMI
F_Z	Çekirdek spinlerinin izdüşümleri toplamı
ω	Geçiş enerjisi (Hz cinsinden)
ν	Geçiş frekansı
J_{ij}	Endirekt spin-spin bağlaşım katsayısı
$\mathcal{H}$	Hamiltoniyen
$\mathcal{H}_Z$	Hamiltoniyenin zeeman enerji terimi
$\mathcal{H}_{s\text{-}s}$	Hamiltoniyenin spin-spin bağlaşım terimi
$\mathcal{H}^0$	Zamandan bağımsız Hamiltoniyen
$\mathcal{H}'$	Köşegen dışı matris elemanları için Hamiltoniyen
$\mathcal{H}''$	Geçiş olasılığı için Hamiltoniyen
E^0	Temel enerji durumu
i	Çekirdek spini
I	Çekirdeğin spin toplamı
I_Z	Çekirdek spinleri toplamının izdüşümü
I_x, I_y	Spinin enine bileşenleri
I^+, I^-	Kayma operatörleri
h	Planck sabiti
φ	Dalga fonksiyonu
Ψ	Dalga fonksiyonlarının karışımlarının toplamı
γ	Jiromagnetik oran
M	Örneğin toplam nükleer magnetik moment operatörü
$\Phi(t)$	Dalga fonksiyonu
H_0	Magnetik alan
$H^{(0)}_{etkin}$	Standart maddenin magnetik alanı
$H^{(1)}_{etkin}$	Birinci maddenin magnetik alanı
$H^{(2)}_{etkin}$	İkinci maddenin magnetik alanı

H_{yerel}	Yerel magnetik alan
λ	Kuantum sayısı
$P_{ij}(P_{\zeta\zeta'})$	Geçiş olasılığı
σ	İncelenen çekirdeğin (maddenin) ekranlama katsayısı (veya maskeleme katsayısı)
σ_p	Standart maddenin maskeleme katsayısı
δ	Kimyasal kayma
τ	Kimyasal kayma (kimyacıların kabulü)
ξ_D	Bir atomun diamagnetik alınganlığı
ξ_P	Bir atomun paramagnetik alınganlığı
χ	Ölçülen örneğin hacimce alınganlığı
χ_0	Standart maddenin hacimce alıganlığı
T	Elektronun halkayı dolanma peryodu
F	Halkanın alanı
μ	Magnetik moment

ŞEKİLLER DİZİNİ

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.GİRİŞ

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi molekül yapılarının incelenmesinde kullanılan çok uygun bir yöntemdir. 1/2 spinli özdeş olmayan iki çekirdek grubu arasındaki endirekt spin-spin çiftlenmeleri, AB, AX, AB_2, A_2B_2 ve A_2B_3 gibi olan moleküllerde ele alınacaktır. 1/2 spinli özdeş olmayan üç çekirdek grubu arasındaki endirekt spin-spin çiftlenmeleri, ANX, ABC ve A_3BC gibi olan moleküllerde ele alınacaktır. ${}_1H^1$, ${}_6C^{13}$, ${}_9F^{19}$ gibi çekirdekler içeren molekülleri incelemek nispeten daha basittir. Bu sistemlerin enerji özdeğerlerini ve özvektörlerini hesaplamak için JACOBI programı kullanılabilir. Geçiş olasılıkları ve geçiş enerjilerini hesaplamak için program aynı olmakla birlikte genellikle herbir sistem için ayrı ayrı alt programlar hazırlamak gerekebilir.

Böylece bir sistemin kuramsal NMR spektrumu elde edilir ve deneysel spektrum ile karşılaştırılır. Bu çalışmanın amacı AB_2, A_2B_2, A_2B_3 ANX, ABC ve A_3BC tipi moleküllerin kuramsal NMR spektrumlarını elde etmektir.

Bu sistemlerin dalga fonksiyonları tablosu, matris elemanları, enerji özdeğerleri, karıştırma katsayıları, enerji düzey şeması, geçiş olasılıkları ve Hz cinsinden geçiş enerjileri Abragam'a göre hesaplandı (Abragam 1973). Diğer kaynaklardan da istifade edildi (Akitt 1992, Apaydın 1991, Mathieson 1967 ve Corio 1966).

Matris elemanları hesaplandıktan sonra iki çekirdek için $-F_z\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}$ ve üç çekirdek için $-F_z\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}$ spektrumun orijini olarak kabul edilip spektrum çizgilerinin yerleri buna göre Hz cinsinden "+" ya da "-" olarak hesaplandı.

Apaydın (Apaydın 1991), geçiş frekanslarını ω_A, ω_B ve ω_C'ye göre hesaplamaktadır.

2. KURAM

2.1. Rezonans Çizgilerinin Çok Katlı Yapısı

Düzgün bir H magnetik alanında (d.c ve r.f. alanlarının herhangi bir birleştirimi) spin sisteminin $\hbar H$ Hamiltoniyeni şöyle yazılabilir.

$$\hbar H = -\gamma\hbar\vec{H}.\vec{I} + \hbar\sum_{p\langle q} J_{pq}\vec{I}_p.\vec{I}_q + \vec{I}\sum_{q'}\hbar J_{q'} I'_{q'} + \hbar H_1(I') \tag{2. 1}$$

burada $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2 + \ldots + \vec{I}_n$ ve $\hbar H_1(I')$, I_p'ye bağlı olmayan kısımdır. I_p'ler özdeş olduğundan, bunların herbiri bir $I'_{q'}$ spini ile $J_{q'}$ gibi tek bir çiftlenme sabitine sahiptirler. (Abragam 1973).

$$H_a = \sum_{p\langle q} J_{pq}.\vec{I}_p.\vec{I}_q$$

operatörü $\mathcal{H}$'nın diğer tüm terimleri ile komütatiftir.

$$\mathcal{H}_b = \mathcal{H} - \mathcal{H}_a$$

olsun.

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = (H_a + H_b)\psi$$

Schrödinger eşitliğinde

$$\Psi = \exp(-iH_a t)\Phi$$

alınırsa Φ için Schrödinger denklemi

$$i\frac{\partial\Phi}{\partial t} = H_b\Phi \text{ olur.} \tag{2. 2}$$

Gözlenen sinyal

$$S = \frac{d}{dt}\langle\Psi(t)|M_x|\Psi(t)\rangle = \frac{d}{dt}\langle\Phi(t)|e^{iH_a t}M_x e^{-iH_a t}|\Phi(t)\rangle$$

ile orantılıdır. Burada M, örneğin toplam nükleer magnetik moment operatörüdür ve $M_x = \gamma\hbar I_x + f(I')$ $\mathcal{H}_a$ ile komütatif olduğu için

$$S = \frac{d}{dt}\langle\Phi(t)|M_x|\Phi(t)\rangle \tag{2. 3}$$

olur.

(2. 2)'ye göre sinyal $\Phi(t)$ ile belirlenir. $\Phi(t) \neq f(H_a)$; özdeş spinler arasındaki J_{pq} çiftlenmeleri gözlenemez. Örneğin HD için bir J vardır, H_2 için yoktur.

2.1.1. J<< δ Hali

İki grup olsun: G ve G'. Bu gruplardaki spinler p tane I_k ve p' tane $I'_{k'}$ olsun. Karşılıklı etkileşme sabiti J, kimyasal kayma $\delta = (\gamma - \gamma')H_0$'dan çok küçük olsun. Farklı çekirdeklerde bu koşul herzaman gerçekleşir. (Zayıf alanlar hariç). İlgisiz terimleri çıkarılmış Hamiltoniyen

$$\hbar H = -(\gamma\hbar I_z + \gamma'\hbar I'_z)H_0 + \hbar J.\vec{I}.\vec{I}' \qquad (2.4)$$

olup burada

$$H_0|\gamma - \gamma'| \gg J \text{ ve } \vec{I} = \sum_k I_k, \vec{I}' = \sum_{k'} \vec{I}'_{k'}$$

alınmıştır. σ ve σ' maskelemeleri γ ve γ''nün içindedir. Birinci derece pertürbasyon yönteminde, küçük çiftlenme terimi $\hbar J.\vec{I}.\vec{I}'$ yerine bunun bir parçası olan ve ana Hamiltoniyen $-(\gamma\hbar I_z + \gamma'\hbar I'_z)H_0$ ile komütatif olan $\hbar J I_z I'_z$ alınır. (Abragam 1973).

Sistemin enerji düzeyleri bu durumda

$$\hbar E_{MM'} = -(\gamma\hbar H_0 M + \gamma'\hbar H_0 M') + \hbar JMM' \qquad (2.5)$$

ile verilir ki burada $I_z = M$, $I'_z = M'$'dür. Geçiş frekansları

$$\left.\begin{aligned} \Delta M = 1, \Delta M' = 0 \text{ için } \omega &= -\gamma H_0 + JM' \text{ ve} \\ \Delta M = 0, \Delta M' = 1 \text{ için } \omega' &= -\gamma' H_0 + JM \end{aligned}\right\} \qquad (2.6)$$

olur. Her bir grup için birer çokkatlı yapı gözlenir ki bunlarda $(2p'i' + 1)$ ve $(2pi + 1)$ bileşen bulunur;

Burada i, G grubundaki p tane I_k spininin spini ve i' ile p' de G' grubu içindir.

$\omega = -\gamma H_0 + JM'$ bileşeninin bağıl şiddeti p' tane $I'_{k'}$ spininin kaç yolla $I'_z = M'$'yü verdiğine bağlıdır. Bu $P(x) = \left(1 + x + ...+ x^{2i'}\right)^{p'}$'nün açılımındaki $x^{(p'i'+M')}$'nün katsayısı ile orantılıdır. Eğer deney sabit frekansta alan taranarak yapılırsa, G ve G''nün çokkatlı yapılarındaki ardışık çizgiler arasında ΔH ve $\Delta H'$ yani $|J/\gamma|$ ve $|J/\gamma'|$ aralıkları olur ve uygulanan alandan bağımsız ve $|\gamma'/\gamma|$ oranındadır.

2.1.2. J ≈ δ Hali

P tane özdeş i spinli G grubu ile p' tane özdeş i' spinli G' grubu için (AB_2, A_2B_2, A_2B_3.....).

$$\hbar H = -(\gamma\hbar I_z + \gamma'\hbar I'_z)H_0 + \hbar J.\vec{I}.\vec{I}' \tag{2. 7}$$

Hamiltoniyeni $J.\vec{I}.\vec{I}'$ yerine $J.\vec{I}'_z.\vec{I}_z$ koyarak köşegen hale getirilmelidir. Genel halde, aşağıdaki iyi kuantum sayıları geçerli olduğunda çözüm basitleşir.

$$F_z = I_z + I'_z \ , \quad |\vec{I}|^2 = I(I+1) \ , \quad |\vec{I}'|^2 = I'(I'+1)$$

Eigen durumlar F_z, I ve I' 'nün belirli değerleri için yazılırlar.

$$|\zeta\rangle = \sum_M C_M |F_z, I, I', M\rangle \tag{2. 8}$$

Burada $M = I_z$ olup bu iyi kuantum sayısı değildir. Sistemin tüm durumları F_z, I ve I' 'nün değerlerine göre ayrı manifoldlar halinde en çok 2I+1 ya da $2I'+1$'den küçük olanının mertebesinde olan bir sekuler eşitlik çözülerek bulunur. I ve I' spin toplamlarından biri 1/2 ise eşitlik ikinci dereceden yüksek olmaz. Böylece eigen durumlar ve enerji düzeyleri açıkça yazılabilir. (Abragam 1973).

Geçiş olasılıkları, iki eigen durum arasında

$$P_{\zeta\zeta'} \propto |\langle\zeta|I_x + I'_x|\zeta'\rangle|^2 \tag{2. 9}$$

ile hesaplanır. γ ve γ' arasındaki küçük farklar (2. 9)'da önemsenmez. $I_x + I'_x$ ile I ve I' komütatif olduğundan, yalnızca $\Delta I = 0$, $\Delta I' = 0$, $\Delta F_z = \pm 1$ geçişlerine izin verilmiştir. Sistemin bu durumu F_z, I, I' ve diyelim ki I_z tarafından tamamen belirlenmemiştir. Örneğin G grubu üç tane 1/2 spini içerse (I = 1/2) yapmanın iki yolu vardır ve iki tane I = 1/2, I_z = 1/2 ortagonal durum bulunur. Fazladan bir λ kuantum sayısı sistemi tam olarak betimlemek için gereklidir: $|F_z, I, I', I_z, \lambda\rangle$. Farklı λ değerli durumları i spinlerinin (ya da i') aralarındaki permütasyana göre farklı bir simetri karakteri gösterirler. Hamiltoniyen (r.f. kısmı dahil) i spinlerinin (ve i' spinlerinin) simetrik bir fonksiyonu olduğu için, λ 'dan bağımsızdır. Geçiş frekansları ve olasılıkları λ dikkate alınmadan hesaplanır.

$\zeta(I, I', F_Z) \rightarrow \zeta'(I, I', F_Z - 1)$ geçişine ait şiddet $N(I, I')$ ağırlığındadır. Bu sayı, p tane i spininden toplam spin I'yı ve p' tane i' spininden I''yü oluşturmanın farklı yollarının sayısıdır.

Her şeyden önce incelenen karmaşık bileşiği niteleyebilecek bir enerji Hamiltoniyeni yazmak gerekir. Bu Hamiltoniyen, elektronlar tarafindan ekranlanmış bir çekirdekte Zeeman enerji terimi ile bağlaşım enerjisi teriminin toplamı şeklinde yazılır.

$$\mathcal{H} = -\hbar H_o \sum_{i=1}^{N} \gamma_i (1-\sigma_i) I_{zi} + \hbar \sum_{i<j} J_{ij} \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \tag{2.10}$$

Burada N, karmaşık bileşikteki rezonans çekirdekleri sayısını belirlemektedir; γ_i, i. çekirdeğin jiromagnetik oranı ve σ_i'de aynı çekirdeğin ekranlama katsayısıdır. O halde birinci terim kimyasal kaymayı da içine alan Zeeman enerji terimidir. Eğer,

$$H_0\gamma_i(1-\sigma_i) = \omega_i \tag{2. 11}$$

kısaltması yapılırsa Zeeman enerji terimi,

$$\mathcal{H}_z = -\hbar \sum_{i=1}^{N} \omega_i I_{zi} \tag{2. 12}$$

olarak yazılır. (2. 1)'deki ikinci terim ise çekirdekler arasındaki spin-spin bağlaşım terimidir ve

$$\mathcal{H}_{s-s} = \hbar \sum_{i<j} J_{ij} \left(I_{zi} I_{zj} + I_{xi} I_{xj} + I_{yi} I_{yj} \right) \tag{2. 13}$$

şeklinde yazılabilir. kuşkusuz burada toplama tüm olası çekirdek çiftleri üzerinden yapılmaktadır ve toplam olarak N tane çekirdeği olan bileşikte bu toplama N(N-1)/2 tane terim içerecektir. (Apaydın 1991)

Çoğu kez I_x ve I_y operatörleri I^+ ve I^- kayma operatörleri cinsinden yazılır. Buna göre, $I_{xi}I_{xj}+I_{yi}I_{yj} \equiv \frac{1}{2}\left(I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+\right)$ özdeşliği geçerlidir ve

$$\mathcal{H}_{s-s} = \hbar \sum_{i<j} J_{ij} I_{zi} I_{zj} + \frac{\hbar}{2} \sum_{i<j} J_{ij} \left(I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+ \right) \tag{2. 14}$$

iki terimin toplamı şeklinde yazılır. Kuşkusuz, birinci terim yalnızca köşegen eleman ve ikinci terim de yalnızca köşegen olmayan elemanlar içerecektir. Böylece karmaşık bileşiği niteleyen enerji Hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = -\hbar \sum_{i=1}^{N} \omega_i I_{zi} + \hbar \sum_{i<j} J_{ij} I_{zi} I_{zj} + \frac{\hbar}{2} \sum_{i<j} J_{ij} \left(I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+ \right) \tag{2. 15}$$

olarak belirlenmiş olur.

2.2. Kimyasal Kayma

Etil alkol ve toluenin proton sinyali alınmak istenirse ayırma gücü az olan bir spektrometrede ince yapı görülür. (Şekil 2.1 ve 2.2).

$OH - CH_2 - CH_3$

$C_6H_5 - CH_3$

Şekil 2.1. Etilalkolün H^1 -NMR ince yapısı. *Şekil 2.2. Toluenin H^1 -NMR ince yapısı.*

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Her gruptaki protonlar için, kılıf elektronlarının maskeleme etkisi nedeniyle, farklı yerel alanlar oluşur. Böylece her grup, farklı etkin alan altında, başka bir rezonans frekansında sinyal verir. σ bir katsayı olmak üzere:

$$H_{yerel} = -\sigma H_0$$

$$H_{etkin} = H_0 + H_{yerel} = (1-\sigma)H_0 = \frac{\omega}{\gamma}$$

σ, hafif elektronlarda $\approx 10^{-5}$ olup 10^{-2}'ye değin değişir. Örneğin alifatik etil alkoldeki $-CH_3$ ve aromatik toluendeki $-CH_3$ için farklı σ'lar vardır.

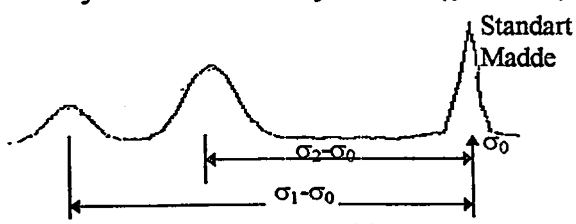
Sıvılardaki Brown molekül hareketleri nedeniyle benzen halkası yön değiştirir ve bir $\sigma_{ortalama}$'dan söz edilir. (Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır).

σ, incelenen maddenin ve σ_0, standart maddenin maskeleme katsayısı olmak üzere

δ kimyasal kayması = $\sigma - \sigma_0$ ya da

$$\delta = (\sigma - \sigma_0)10^6 \text{ ppm}$$

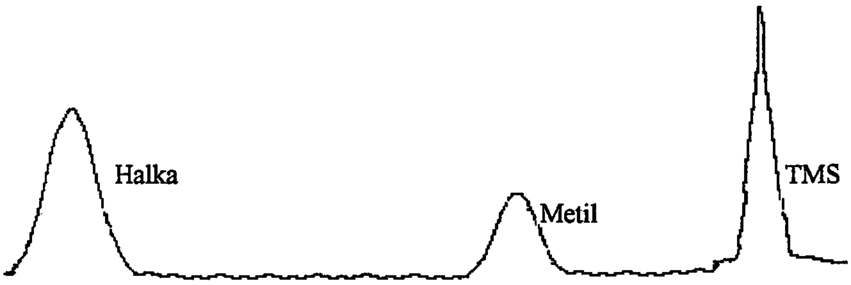
ile verilir. Burada ppm $\equiv$ parts per million $\equiv 10^{-6}$ demektir. $\sigma - \sigma_0$ çok küçük olduğundan 10^6 ile çarpılır ve ppm ile söylenir. Standart madde olarak, kimyasal tepkimelere girmeyen (inert) TMS, tetra metil silan $(CH_3)_4Si$ kullanılır. Üstelik bu maddede proton çok olduğu için büyük ve kolayca tanınan bir sinyal verir. (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. TMS standart maddesinin sinyali, kimyasal kaymayı göstermek için referanstır.

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Çalışma frekansı 60 MHz olan ve ^{1}H rezonansı 14,09 kG'da çıkan bir spektrometre ile toluenin sinyali aşağıdaki gibidir.



Bağıl alan: ⟵ Maskeleme ⟵ azalıyor.	101 mG	32,5 mG	0 mG
Etkin alan:	$H_{etk}^{(2)}=(1-\sigma_2)H_0$	$H_{etk}^{(1)}=(1-\sigma_1)H_0$	$H_{etk}^{(0)}$
δ:	-7,17 ppm	-2,32 ppm	0
τ:	2,83 ppm	7,68 ppm	10 ppm

$H_{etk}^{(0)}=(1-\sigma_0)H_0$ 'dır.

$\delta^{(0)}=0$ seçilir.

$$\delta^{(1)}=(\sigma_1-\sigma_0)\cdot 10^6\text{ppm}$$

$$\delta^{(1)}=\frac{H_{etk}^{0}-H_{etk}^{1}}{H_0}\cdot 10^6\,\text{ppm} \qquad [\text{Sabit alan spektrometresinde}]$$

$$=\frac{\dfrac{\omega^{(0)}}{\gamma}-\dfrac{\omega^{(1)}}{\gamma}}{\dfrac{\omega_0}{\gamma}}\cdot 10^6\,\text{ppm}$$

$$=\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\cdot 10^6\,\text{ppm}=\frac{\Delta\upsilon}{\upsilon_0}\cdot 10^6\,\text{ppm} \qquad [\text{Sabit frekans spektrometresinde}]$$

$\delta > 0$ ise $\sigma > \sigma_0$'dır: Ölçülen çekirdek grubu TMS'a bakarak daha kuvvetli maskelenmiş demektir.

Kimyacılar için τ ölçeği şöyle verilir:

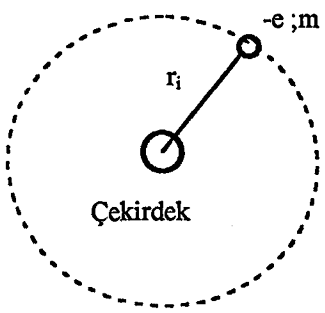
$\tau = 10-|\delta|$ ppm.

Şimdi de kimyasal kaymayı ayrıntılı olarak inceleyelim.

Şekil 2.4'teki gibi bir atomun diamagnetik alınganlığı

$$\xi_D=-\frac{e^2}{6m}\sum_i \overline{r_i^2}$$

şeklinde verilir. İyi bilinen bir parametre olan χ hacimce alınganlıktır.



Şekil 2.4. Sembolik atom.

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Öte yandan σ diamagnetik maskelemesi

$$\sigma_D = \frac{e^2}{3m}\sum_i \overline{\left(\frac{1}{r_i^2}\right)}$$

şeklinde elde edilir. Benzer şekilde paramagnetik alınganlık ξ_P ve paramagnetik maskeleme de σ_P ile gösterilebilir.

Bir molekül için hesaplanacak ξ_M, molekülü oluşturan atomlar için ξ_1, ξ_2,... değerleri hesaplanmışsa, Şekil 2.5'tekine benzer bağlar nedeniyle

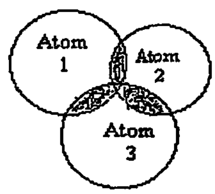
$\xi_M < \xi_1+\xi_2+$.....

olmaktadır.

ξ_p ile ξ_D ve σ_P ile σ_D ters işaretlidirler.

Van Vleck'e göre : $\xi_M = \xi_D + \xi_P$

Ramsey'e göre : $\sigma_M = \sigma_D + \sigma_P$



Şekil 2.5. Taranmış kısımlar sembolik olarak bağları gösteriyor.

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Pratikte referans olarak kullanılan madde çeşitli şekilde örneğe yerleştirilir.

(a) TMS, örnek içinde çözündürülür (normal, iç standart)

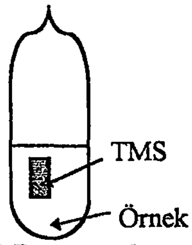
(b) TMS, örneğe kapiler içinde yerleştirilir (normal, dış standart)

(c) TMS yerine H_2O ya da H_6C_6 alınır (subnormal)

Dış standart iyi değildir ve bir düzeltme terimi gelir.

$$\delta = \delta_{gözlenen} + \frac{2\pi}{3}(\chi_0 - \chi)$$

χ_0 standart maddenin hacimce alınganlığı ve χ'de ölçülen örneğin hacimce alınganlığıdır.

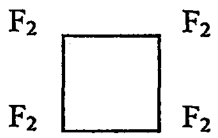


Şekil 2.6 Dış standart.

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Bazı tipik moleküller için kimyasal kaymalar şöyledir:

^1H rezonansı	δ (ppm)
TMS (iç standart)	0,00
Siklohekzan	-1,43
Metiliodür	-2,15
Aseton	-2,17
Toluen ($-CH_3$)	-2,32
Dioksan	-3,70
Su	-5,20
Bromoform	-6,85
Toluen ($-C_6H_5$)	-7,17
Benzen	-7,37

^{19}F rezonansı	δ (ppm)
CF_3COOH (standart)	0,0
C_6H_5F	36,6
	61,5
H_2CFCF_3	-76,5

^{11}B rezonansı	δ (ppm)
$B(OCH_3)_3$	0

^{13}C rezonansı	δ (ppm)
CS_2 (standart)	0,0
CH_3COOH	15,6
Benzen	65
Metan (CH_4)	195,8

^{14}N rezonansında NO_3^- standarttır.

^{17}O rezonansında H_2O standarttır.

^{27}Al rezonansında $AlCl_3 6H_2O$ standarttır.

^{31}P rezonansı	δ (ppm)
H_3PO_4 (%85'lik çözelti)	0,0
PBr_2	-227

Kimyasal kaymaya etki eden faktörler şunlardır:

1) Kendi atomundan ileri gelen diamagnetik kısım (Larmor presesyonu)
2) Kendi atomundan ileri gelen paramagnetik kısım (Bağlar)
3) Komşu atomun katkıları
4) Halka akımları

2.2.1. Kendi Atomundan İleri Gelen Diamagnetik Kısım

Elektron dağılımı küresel simetriye sahip ise, diamagnetik kısım ayrı olarak incelenebilir.

^{1}H rezonansı:	CH_3F -4,26 ppm	a r t ı y o r	F elektronları çekiyor ve metil protonları az maskelenmiş kalıyor.
	CH_3Cl -3,05 ppm		
	CH_3Br -2,68 ppm		
	CH_3I -2,19 ppm ↓		I için en büyük maskeleme.

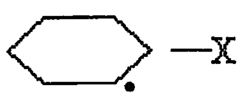
Elektronları çekme (elektronegatiflik)sırası: F > CI > Br > I şeklindedir. (Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.).

Başka bir örnekte şudur:

^{1}H rezonansı:	$CHCl_3$	-7,26 ppm	
	CH_2Cl_2	-5,33 ppm	
	CH_3Cl	-3,05 ppm ↓	en büyük maskeleme.

Elektronları çekme sırası Cl > H şeklinde olduğu için H'ın bulunduğu yerdeki elektron yoğunluğu, Cl sayısı azaldıkça artar ve böylece H'lar daha fazla maskelenir. Maskeleme elektron tarafından yapılmaktadır. Sonuç olarak, incelenen çekirdek civarında elektron yoğunluğu fazla ise maskeleme büyük.

Şimdi de aromatik benzen halkasındaki X-substituentine bakarak orto yerinde bulunan ^{1}H'ın sinyalindeki kimyasal kaymaya bakalım.(Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Benzen halkasında substituent etkisi.

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

-X	orto -^{1}H'ın δ'sı (ppm)	
-H	0.00	(Benzen)
$-NO_2$	-0,97	Bu substitüentler akseptör olup elektronları orto yerinden kendilerine çekerler.
-CHO	-0,73	
-CN	-0,30	
$-CH_3$	0,10	Bu substitüentler donor olup elektronları orto yerine iterler. Böylece orto -^{1}H daha çok maskelenir.
$-OCH_3$	0,23	
-OH	0,37	
$-NH_2$	0,37	

^{13}C rezonansı için de bir örnek verelim.

CH_3F	118 ppm
CH_3Cl	169 ppm
CH_3Br	184 ppm
CH_3I	216 ppm

C'un bulunduğu yerdeki elektron yoğunluğu CH_3F'de en az , CH_3I'da en çoktur.

^{19}F rezonansı için şöyle bir şematik değer takımı verilebilir:

Kovalent Bağ ← → **İyon Bağı**

F_2(-507 ppm) OF_2(-327 ppm) NF_3(-219 ppm) CF_4(0 ppm) BF_3(48 ppm) BeF_2(97 ppm) HF(118 ppm)

ClF_3(-193 ppm) PF_3(-43 ppm) SiF_4(84 ppm)

BrF_3(-64 ppm) AsF_3(-38 ppm) GeF(99 ppm)

SbF_3(-24 ppm)

Paramagnetik kısım var. Sadece bağ nedeniyle büyük fark Paramagnetik kısım yok.

2.2.2. Kendi Atomundan İleri Gelen Paramagnetik Kısım (Bağlar)

Yukarıda ^{19}F rezonansı için verilen tablo bu kesim için yeniden gözden geçirilmelidir. (Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.)

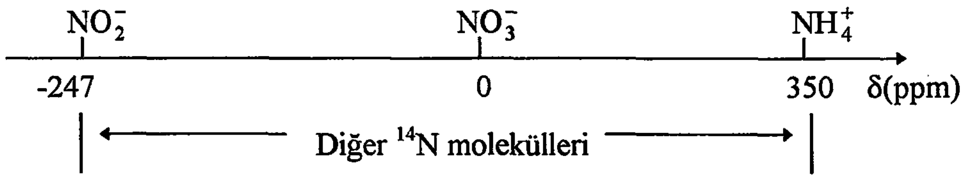
^{11}B rezonansı için :

Kovalent bağ ← → **İyon bağı**

$B(CH_3)_3$	$B(OCH_3)_3$	BH_4	
-70	0	60	δ(ppm)

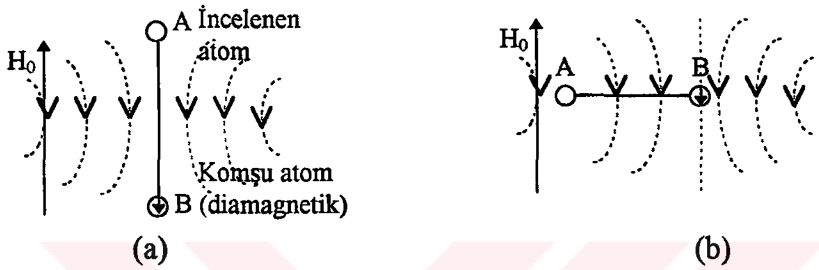
| ← Diğer ^{11}B molekülleri → |

^{14}N rezonansı için :



2.2.3. Komşu Atomların Katkıları

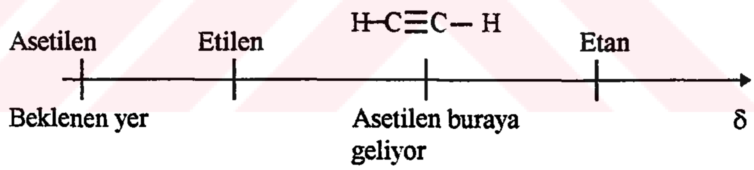
A ile B' den oluşan bu dipol yerel magnetik alan oluşturur ve A' daki alan değişir. Yandaki örnek şekle göre alan zayıflar. (Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.).



Şekil 2.8. Komşu atomların diamagnetik katkıları.

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Asetilende protonlar beklenenden daha fazla maskelenirler.



2.2.4. Halka Akımları

Eğer halka H_o'a dikse, halka içinde etkin alan H_o' dan küçüktür, dışında ise büyüktür. (Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.).

$$\omega = \frac{eH_0}{2m}$$

$$i = \frac{6e}{T} = \frac{6e\omega}{2\pi} = \frac{3e^2H_0}{2\pi m}$$

Burada T elektronun halkayı dolanma peryodudur. F halkanın alanı olmak üzere, i akımına eşlik eden magnetik moment şöyledir.

$$\mu = iF = \frac{3e^2H_0}{2\pi m}\pi R^2 = \frac{3e^2H_0R^2}{2m}$$

$$H_{yerel} = \frac{\langle\mu\rangle}{r^3} = \frac{\mu}{3r^3} = \frac{e^2R^2H_0}{2mr^3}$$

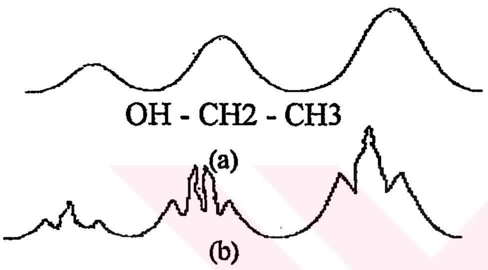
Maskeleme sabiti de:

$$\sigma = -\frac{H_{yerel}}{H_0} = -\frac{e^2R^2}{2mr^3}$$

$R = 1,4\ A^0$, $r = 2,5\ A^0$, $\sigma = -1,8 * 10^{-6} \Rightarrow \Delta\delta = 1,8$ ppm

2.3. Dolaylı Spin-Spin Çiftlenmesi

Aynı moleküldeki farklı çekirdek magnetik momentlerinin çiftlenmesi aşırı ince yapıyı (HFS-Hyperfinestructure) verir.

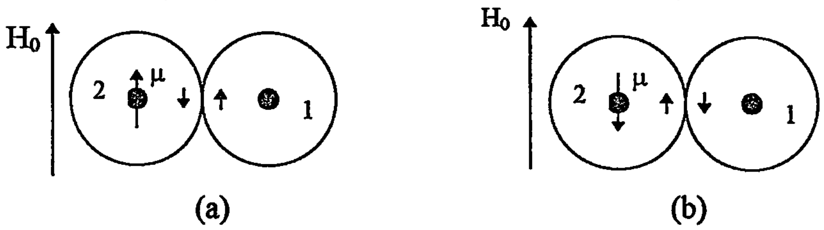


Şekil 2.9.(a)Etil alkolün ince yapısı ($_1H^1$-rezonansı), (b) Etil alkolün aşırı ince yapısı ($_1H^1$-rezonansı).

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Enerji Hamiltoniyeninde bu çiftlenme, bir skaler etkileşme terimi $j\,h\,\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$ terimi ile yer alır. Alana bağlı olmayan J'nin birimi frekans olup Hz ile verilir.

Çekirdek rezonans spektrometrelerinin ayırım gücündeki gelişme sonucu, 1952'de ilk kez gözlenebilen dolaylı spin-spin çiftlenmesi molekül yapıları hakkında karar verebilmeyi sağlar. (Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.).



Şekil 2.10. Komşu çekirdeğin dış magnetik alana etkisi.

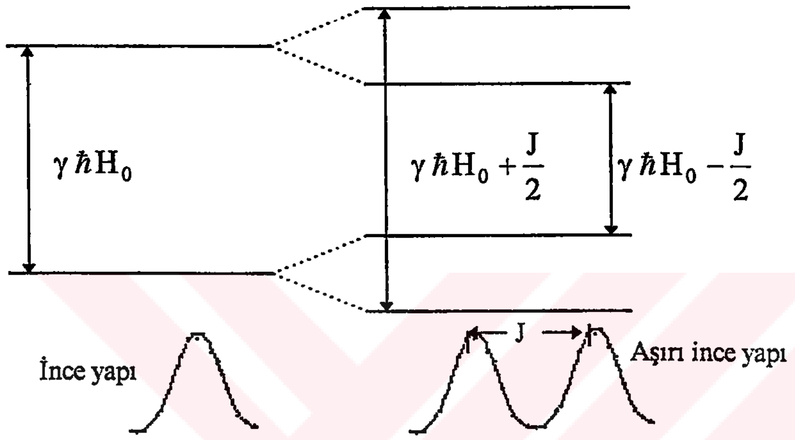
KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Sinyali ölçülen çekirdek 1 ile ve ona etki eden komşu çekirdekte 2 ile gösterilsin. (Şekil 2.10). 2'nin spini 1/2 ise, magnetik alanda iki farklı yönelme olasılığı vardır. 1 ve 2 çekirdekleri dolaysız olarak çiftlenmiyorlar; bağ elektronları aracılığı ile dolaylı olarak çiftleniyorlar.

(a) Bu durumda 1'in yerinde magnetik alan artar ve sinyal daha yüksek bir frekansta çıkar (Sabit dış magnetik alan için).

(b) Bu durumda 1'in yerinde magnetik alan azalır ve sinyal daha alçak bir frekansta çıkar (Sabit dış magnetik alan için).

2'nin bu yönelmeleri için olasılıklar, Boltzmann dağılımına göre eşit sayılabilir. Böylece 1'in ince yapı sinyali şu şekle girer. (Şekil 2. 11).



Şekil 2.11. Komşu çekirdeğin (I=1/2) incelenen çekirdeğin sinyaline etkisi (J= f (çevrenin elektron yoğunluğu)).

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

Çiftlenmenin şiddeti uzaklık arttıkça azalır.

Zayıf çiftlenme (uzak)

CH_3-CH_2-CH_2- -CH_3

Kuvvetli çiftlenme (yakın)

Çeşitli çekirdekler için dolaylı spin-spin çiftlenme katsayıları şöyledir.

	J (Hz)		J (Hz)
H-H	0-25	F-F	0-160
B-H	20-180	F-H	600 (en çok)
B-F	15-100	P-H	10-700
^{13}C-H	120-250	P-F	1400'ün üstüne kadar
^{14}N-H	≈ 50		

ν_1 ve ν_2 farklı çekirdeklerin aynı dış magnetik alandaki rezonans frekansları ya da aynı cins çekirdeklerin kimyasal kaymasından ileri gelen farklı frekanslar olsun. (Şekil 2.12). Zayıf alanlarda bunlar birbirine yakın olurlar, ancak yine de

Şekil 2.12. İki farklı frekansta elde edilen NMR sinyali.

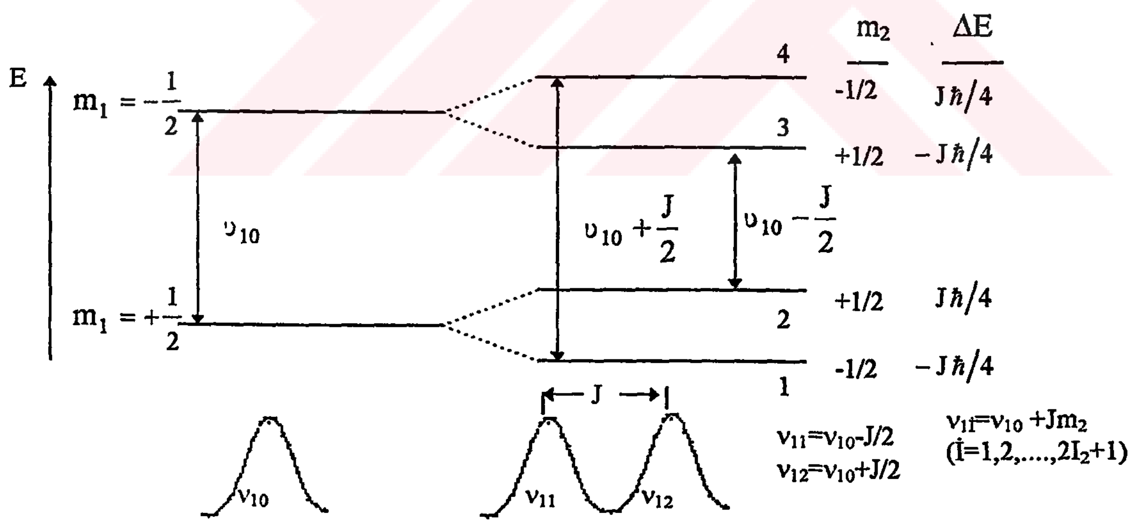
KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

$$|\upsilon_1 - \upsilon_2| \rangle\rangle J$$

koşulu sağlanabilir. Bu durumda $H' = Jh\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$ terimi Hamiltoniyende bir pertürbasyon olarak ele alınabilir.

$\Delta E = J\,h\,m_1 m_2$ $\Rightarrow$(ΔE'yi verir.)

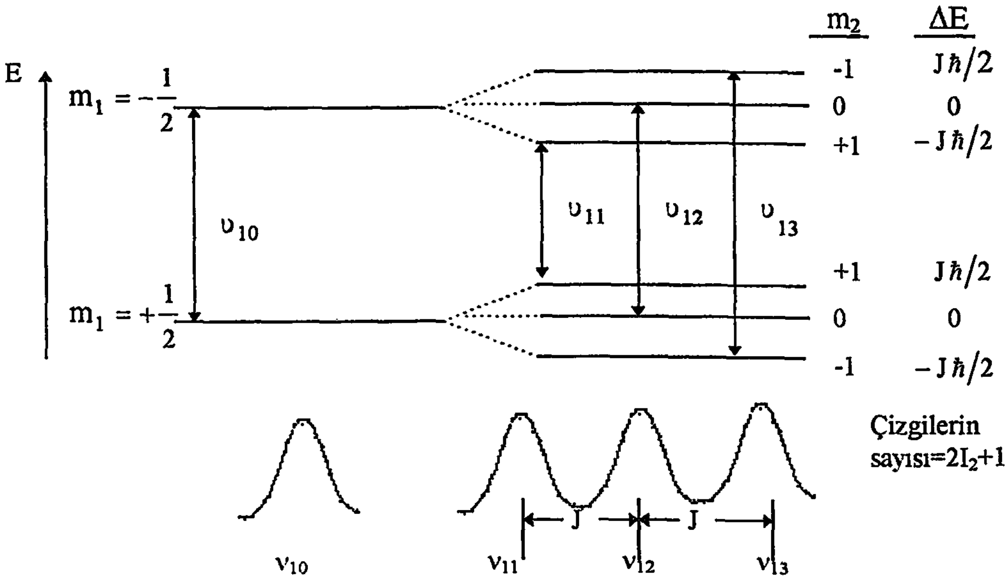
Böylece, $I_1=I_2=1/2$ ise (Bir tek komşu çekirdek için) Şekil 2.13'teki durum elde edilir.



Şekil 2.13. $I_1=I_2=1/2$ ise, bir tek komşu çekirdek bulunması halinde NMR sinyali.

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

$I_1=1/2$, $I_2=1$ ise (Bir tek komşu çekirdek için) Şekil 2.14'teki durum elde edilir.



Şekil 2.14. $I_1=1/2$, $I_2=1$ ise, bir tek komşu çekirdek bulunması halinde NMR sinyali.

KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.

2.4. n Özdeş Çekirdek ile Çiftlenme

Özdeş komşu çekirdeklerin sayısı n olsun. Burada özdeş sözcüğü, iki çekirdek (ya da daha çok çekirdek) aralarında yer değiştirdiği zaman incelenen örneğin kimyasal yapısının aynı kaldığını ve sözü edilen çekirdeklerin aynı yerel alanı gördüğünü belirtiyor. 1 indisi incelenen, 2 indisi komşu çekirdekleri göstermek üzere, bu durumda pertürbasyon Hamiltoniyeni

$$H' = Jh\vec{I}_1 \cdot \sum \vec{I}_2$$

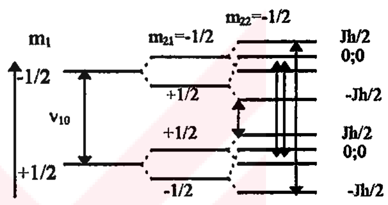
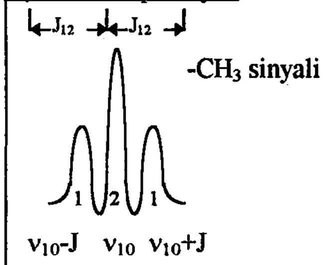
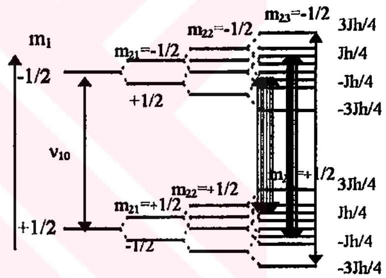
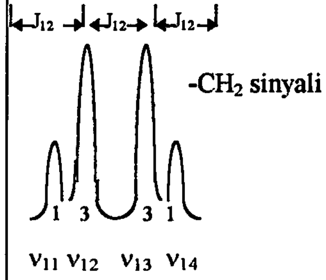
Komşu çekirdek spinlerinin her farklı düzenlemesi için pertürbasyon Hamiltoniyeni $\Delta E = Jhm_1 \sum I_{2z}$ verir.

Örnek olarak CH_3-CH_2-OH (etil alkol)'ü ele alalım.

-CH_3 grubunun $_1H^1$ ince yapı sinyaline, komşusu -CH_2'nin dolaylı etkisini ve

CH_2 grubunun $_1H^1$ ince yapı sinyaline, komşusu -CH_3'ün dolaylı etkisini inceleyelim. (KAYNAK: Yalçıner'in Ders Notlarından Alınmıştır.).

Öte yandan spini I_2 olan N özdeş komşu çekirdeğin spinleri $2nI_2+1$ farklı şekilde düzenlenebilirler.

n Özdeş çekirdek spinlerinin düzenlemeleri	$\sum I_{2z}$	ΔE	Şiddet, Olasılık ≈	Enerji Diyagramı	Rezonans frekansları	Durumlar	Aşırı İnce Yapı Sinyali
2 { ↑↑ ↑↓ ↓↑ ↓↓	1 0 -1	Jh/2 0 -Jh/2	1 2 1		$\nu_{11}=\nu_{10}-J$ $\nu_{12}=\nu_{10}$ $\nu_{13}=\nu_{10}$ $\nu_{14}=\nu_{10}+J$	|- - ⟩ |- - +⟩, |- + -⟩ |- + +⟩ |+ + +⟩ |+ + -⟩, |+ - +⟩ |+ - -⟩	
3 { ↑↑↑ ↓↑↑ ↑↓↑ ↑↑↓ ↑↓↓ ↓↑↓ ↓↓↑ ↓↓↓	3/2 1/2 -1/2 -3/2	3Jh/4 Jh/4 -Jh/4 -3Jh/4	1 3 3 1		$\nu_{11}=\nu_{10}-3J/2$ $\nu_{12}=\nu_{10}-J/2$ $\nu_{13}=\nu_{10}+J/2$ $\nu_{14}=\nu_{10}+3J/2$	|- - - ⟩ |- - - ,... |- - + +⟩ ,... |- + + +⟩ |+ + + +⟩ |+ + + -⟩ ,... |+ + - -⟩ ,... |+ - - -⟩	

m_{21} : özdeş komşu çekirdeklerin birincisi
m_{22} : özdeş komşu çekirdeklerin ikincisi
m_{23} :özdeş komşu çekirdeklerin üçüncüsü

} Özdeş çekirdekler birbirinden ayırdedilemezler.

$\left\{ \begin{array}{l} |--+\rangle \text{ ile } |-+-\rangle \text{ aynı ve} \\ |++-\rangle \text{ ile } |+-+\rangle \text{ aynı enerji değerlerine sahiptirler.} \end{array} \right.$

Öte yandan

$\left\{ \begin{array}{l} |---+\rangle, |--+-\rangle, |-+--\rangle \text{ aynı} \\ |--++\rangle, |-+-+\rangle, |-++-\rangle \text{ aynı} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} |+++-\rangle, |++-+\rangle, |+-++\rangle \text{ aynı ve} \\ |++--\rangle, |+-+-\rangle, |+--+\rangle \text{ aynı} \end{array} \right.$

enerji değerlerine sahiptir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. AB_2 SİSTEMİ. Kuramda yer alan gösterimlere göre AB_2 sisteminde

$P_A = 1$ $\quad$ $i_A = 1/2$ $\quad$ $I^A = \sum i_A = 1/2$ $\quad$ $I_z^A = \mp 1/2$

$P_B = 2$ $\quad$ $i_B = 1/2$ $\quad$ $I^B = \sum i_B = 1;0$ $\quad$ $I_z^B = 1,\ 0,\ -1;\ 0$ yazılabilir.

AB_2 sisteminin dalga fonksiyonları hesaplanmış ve Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. AB_2 sistemin dalga fonksiyonları.

F_z	$I^A = 1/2, I^B = 1$	$I^A = 1/2, I^B = 0$
-3/2	$\varphi_6 = \left\|-\tfrac{1}{2}, -1\right\rangle$	
-1/2	$\varphi_5 = \left\|-\tfrac{1}{2}, 0\right\rangle$ $\varphi_4 = \left\|+\tfrac{1}{2}, -1\right\rangle$	$\varphi_8 = \left\|-\tfrac{1}{2}, 0\right\rangle$
+1/2	$\varphi_3 = \left\|-\tfrac{1}{2}, +1\right\rangle$ $\varphi_2 = \left\|+\tfrac{1}{2}, 0\right\rangle$	$\varphi_7 = \left\|+\tfrac{1}{2}, 0\right\rangle$
+3/2	$\varphi_1 = \left\|+\tfrac{1}{2}, +1\right\rangle$	

Aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip olan manifoldların ayrı ayrı matrisleri yazılarak özdeğer problemi çözülebilir. Bir manifolda ait matris ve özdeğer işlemleri diğer manifoldlardan etkilenmez. Buna göre aşağıda AB_2 sisteminin her bir manifoldu için sırasıyla matris elemanları, özdeğerler ve enerji düzey şeması elde edilmiştir.

3.1.1. Matris Elemanları. Köşegen üzerindeki elemanlar

$H^0 = -\upsilon_A I_z^A - \upsilon_B I_z^B + J.I_z^A.I_z^B$ Hamiltoniyeni ile $\left\langle \varphi_i \middle| \mathcal{H}^0 \middle| \varphi_i \right\rangle$ ifadesine göre hesaplanır. Birinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu vardır. Buna göre $\varphi_1 = \left|+1/2, +1\right\rangle$ için $\upsilon_A - \upsilon_B = \delta$ olmak üzere

$$\left\langle +1/2, +1 \middle| H^0 \middle| +1/2, +1 \right\rangle = -\frac{\upsilon_A}{2} - \upsilon_B + \frac{J}{2} = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} + \frac{\delta}{4} + \frac{J}{2}$$

elde edilir. Benzer şekilde

İkinci manifold'ta iki dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_2 ve φ_3'ten oluşan 2×2'lik matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1/2,0\middle|H^0\middle|+1/2,0\right\rangle = -\frac{\upsilon_A}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} - \frac{\delta}{4}$$

$$\left\langle -1/2,+1\middle|H^0\middle|-1/2,+1\right\rangle = \frac{\upsilon_A}{2} - \upsilon_B - \frac{J}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} + \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2}$$

ve köşegen dışı elemanları ise

$$\left\langle \varphi_i \middle| H' \middle| \varphi_j \right\rangle$$

ifadesine göre

$$H' = \frac{J}{2}\left(I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B\right)$$

Hamiltoniyeni kullanılarak

$$\left\langle \varphi_2 \middle| H' \middle| \varphi_3 \right\rangle = \left\langle +1/2,0\middle|H'\middle|-1/2,+1\right\rangle = \frac{J}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Üçüncü manifold'ta iki dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_4 ve φ_5'ten oluşan 2×2'lik matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1/2,-1\middle|H^0\middle|+1/2,-1\right\rangle = -\frac{\upsilon_A}{2} + \upsilon_B - \frac{J}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} - \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2}$$

$$\left\langle -1/2,0\middle|H^0\middle|-1/2,0\right\rangle = \frac{\upsilon_A}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} + \frac{\delta}{4}$$

$$\left\langle \varphi_4 \middle| H' \middle| \varphi_5 \right\rangle = \left\langle +1/2,-1\middle|H'\middle|-1/2,0\right\rangle = \frac{J}{2}$$

Dördüncü manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_6 vardır.

$$\left\langle -1/2,-1\middle|H^0\middle|-1/2,-1\right\rangle = \frac{\upsilon_A}{2} + \upsilon_B + \frac{J}{2} = \frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} - \frac{\delta}{4} + \frac{J}{2}$$

Beşinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_7 vardır.

$$\left\langle +1/2,0\middle|H^0\middle|+1/2,0\right\rangle = -\frac{\upsilon_A}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} - \frac{\delta}{4}$$

Altıncı manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_8 vardır.

$$\left\langle -1/2,0\middle|H^0\middle|-1/2,0\right\rangle = \frac{\upsilon_A}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} + \frac{\delta}{4}$$

eşitlikleri elde edilir.

3.1.2. Özdeğerler. En az 2×2'lik matrislerde özdeğerleri ve karıştırma katsayılarını elde etmek gerekir. İkinci manifold'ta φ_2 ve φ_3 karışırlar. Sekular determinant

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}\frac{\nu_A+\nu_B}{2}-\frac{\delta}{4}-E & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & -\frac{1}{2}\frac{\nu_A+\nu_B}{2}+\frac{3\delta}{4}-\frac{J}{2}-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

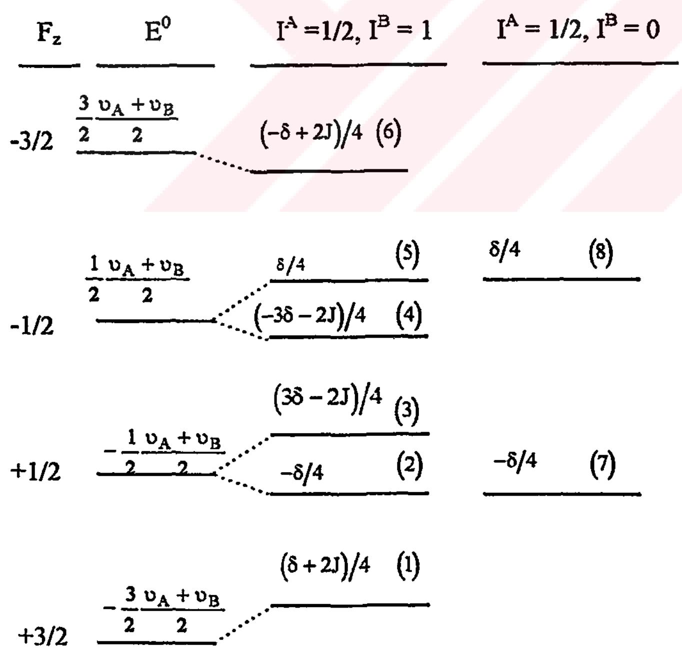
Üçüncü manifold'ta φ_4 ve φ_5 karışırlar. Buna ait sekular determinant

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}\frac{\nu_A+\nu_B}{2}-\frac{3\delta}{4}-\frac{J}{2}-E & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & \frac{1}{2}\frac{\nu_A+\nu_B}{2}+\frac{\delta}{4}-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

3.1.3. Enerji Düzey Şeması

Sistemin tümü için E^0 değerleri ve bunların üzerine binmiş olarak hesaplanan özdeğerler Şekil 3.1'de manifoldlar gözetilerek verilmiştir.



Şekil 3.1. AB_2 sisteminin enerji düzey şeması.

3.2. A_2B_2 SİSTEMİ Kuramda yer alan gösterimlere göre A_2B_2 sisteminde

$P_A = 2$ $\quad i_A = 1/2$ $\quad I^A = \sum i_A = 1;0$ $\quad I_z^A = 1, 0, -1; 0$

$P_B = 2$ $\quad i_B = 1/2$ $\quad I^B = \sum i_B = 1;0$ $\quad I_z^B = 1, 0, -1; 0$ yazılabilir.

A_2B_2 sisteminin dalga fonksiyonları hesaplanmış ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. A_2B_2 sistemin dalga fonksiyonları.

F_z	$I^A = 1, I^B = 1$	$I^A = 1, I^B = 0$	$I^A = 0, I^B = 1$	$I^A = 0, I^B = 0$
-2	$\varphi_9 = \|-1,-1\rangle$			
-1	$\varphi_8 = \|-1,\ 0\rangle$ $\varphi_7 = \|0,-1\rangle$	$\varphi_{12} = \|-1,\ 0\rangle$	$\varphi_{15} = \|0,-1\rangle$	
0	$\varphi_6 = \|-1,+1\rangle$ $\varphi_5 = \|0,\ 0\rangle$ $\varphi_4 = \|+1,-1\rangle$	$\varphi_{11} = \|0,\ 0\rangle$	$\varphi_{14} = \|0,\ 0\rangle$	$\varphi_{16} = \|0,\ 0\rangle$
+1	$\varphi_3 = \|0,+1\rangle$ $\varphi_2 = \|+1,\ 0\rangle$	$\varphi_{10} = \|+1,\ 0\rangle$	$\varphi_{13} = \|0,+1\rangle$	
+2	$\varphi_1 = \|+1,+1\rangle$			

Aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip olan manifoldların ayrı ayrı matrisleri yazılarak özdeğer problemi çözülebilir. Bir manifolda ait matris ve özdeğer işlemleri diğer manifoldlardan etkilenmez. Buna göre aşağıda A_2B_2 sisteminin her bir manifoldu için sırasıyla matris elemanları, özdeğerler ve enerji düzey şeması elde edilmiştir.

3.2.1. Matris Elemanları. Köşegen üzerindeki elemanlar

$H^0 = -\upsilon_A I_z^A - \upsilon_B I_z^B + J.I_z^A.I_z^B$ Hamiltoniyeni ile $\langle \varphi_i | \mathcal{H}^0 | \varphi_i \rangle$ ifadesine göre hesaplanır.

Birinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu vardır. Buna göre: $\varphi_1 = |+1,+1\rangle$ için

$$\upsilon_A - \upsilon_B = \delta$$

olmak üzere

$$\langle +1,+1 | \mathcal{H}^0 | +1,+1 \rangle = -\upsilon_A - \upsilon_B + J = -(\upsilon_A + \upsilon_B) + J$$

elde edilir. Benzer şekilde

İkinci manifold'ta iki dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_2 ve φ_3'ten oluşan 2×2'lik matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1,0 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| +1,0 \right\rangle = -\upsilon_A = -\frac{(\upsilon_A + \upsilon_B)}{2} - \frac{\delta}{2}$$

$$\left\langle 0,+1 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| 0,+1 \right\rangle = -\upsilon_B = -\frac{(\upsilon_A + \upsilon_B)}{2} + \frac{\delta}{2}$$

ve köşegen dışı elemanları ise

$$\left\langle \varphi_i \middle| H' \middle| \varphi_j \right\rangle$$

ifadesine göre

$$H' = \frac{J}{2}\left(I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B\right)$$

Hamiltoniyeni kullanılarak

$$\left\langle \varphi_2 \middle| H' \middle| \varphi_3 \right\rangle = \left\langle +1,0 \middle| H' \middle| 0,+1 \right\rangle = \frac{J}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Üçüncü manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_4, φ_5 ve φ_6'dan oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1,-1 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| +1,-1 \right\rangle = -\upsilon_A + \upsilon_B - J = -\delta - J$$

$$\left\langle 0,0 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| 0,0 \right\rangle = 0$$

$$\left\langle -1,+1 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| -1,+1 \right\rangle = \upsilon_A - \upsilon_B - J = \delta - J$$

köşegen dışı elemanları ise

$$\left\langle \varphi_4 \middle| H' \middle| \varphi_5 \right\rangle = \left\langle +1,-1 \middle| H' \middle| 0,0 \right\rangle = \frac{J}{2}$$

$$\left\langle \varphi_4 \middle| H' \middle| \varphi_6 \right\rangle = \left\langle +1,-1 \middle| H' \middle| -1,+1 \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \varphi_5 \middle| H' \middle| \varphi_6 \right\rangle = \left\langle 0,0 \middle| H' \middle| -1,+1 \right\rangle = \frac{J}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Dördüncü manifold'ta iki dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_7 ve φ_8'den oluşan 2×2'lik matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle 0,-1\middle|\mathcal{H}^0\middle|0,-1\right\rangle = \upsilon_B = \frac{(\upsilon_A+\upsilon_B)}{2} - \frac{\delta}{2}$$

$$\left\langle -1,0\middle|\mathcal{H}^0\middle|-1,0\right\rangle = \upsilon_A = \frac{(\upsilon_A+\upsilon_B)}{2} + \frac{\delta}{2}$$

köşegen dışı elemanları ise

$$\left\langle \varphi_7\middle|H'\middle|\varphi_8\right\rangle = \left\langle 0,-1\middle|H'\middle|-1,0\right\rangle = \frac{J}{2}$$

Beşinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_9 vardır.

$$\left\langle -1,-1\middle|\mathcal{H}^0\middle|-1,-1\right\rangle = (\upsilon_A+\upsilon_B)+J$$

Altıncı manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{10} vardır.

$$\left\langle +1,0\middle|\mathcal{H}^0\middle|+1,0\right\rangle = -\upsilon_A = -\frac{(\upsilon_A+\upsilon_B)}{2} - \frac{\delta}{2}$$

Yedinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{11} vardır.

$$\left\langle 0,0\middle|\mathcal{H}^0\middle|0,0\right\rangle = 0$$

Sekizinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{12} vardır.

$$\left\langle -1,0\middle|\mathcal{H}^0\middle|-1,0\right\rangle = \upsilon_A = \frac{(\upsilon_A+\upsilon_B)}{2} + \frac{\delta}{2}$$

Dokuzuncu manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{13} vardır.

$$\left\langle 0,+1\middle|\mathcal{H}^0\middle|0,+1\right\rangle = -\upsilon_B = -\frac{(\upsilon_A+\upsilon_B)}{2} + \frac{\delta}{2}$$

Onuncu manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{14} vardır.

$$\left\langle 0,0\middle|\mathcal{H}^0\middle|0,0\right\rangle = 0$$

Onbirinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{15} vardır.

$$\left\langle 0,-1\middle|\mathcal{H}^0\middle|0,-1\right\rangle = \upsilon_B = \frac{(\upsilon_A+\upsilon_B)}{2} - \frac{\delta}{2}$$

Onikinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{16} vardır.

$$\left\langle 0,0\middle|\mathcal{H}^0\middle|0,0\right\rangle = 0$$

eşitlikleri elde edilir.

3.2.2. Özdeğerler. En az 2×2'lik matrislerde özdeğerleri ve karıştırma katsayılarını elde etmek gerekir. İkinci manifold'ta φ_2 ve φ_3 karışırlar. Sekular determinant

$$\begin{vmatrix} -\dfrac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\dfrac{\delta}{2}-E & \dfrac{J}{2} \\ \dfrac{J}{2} & -\dfrac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\dfrac{\delta}{2}-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Üçüncü manifold'ta φ_4, φ_5 ve φ_6 karışırlar. Buna ait sekular determinant

$$\begin{vmatrix} -\delta-J-E & \dfrac{J}{2} & 0 \\ \dfrac{J}{2} & -E & \dfrac{J}{2} \\ 0 & \dfrac{J}{2} & \delta-J-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

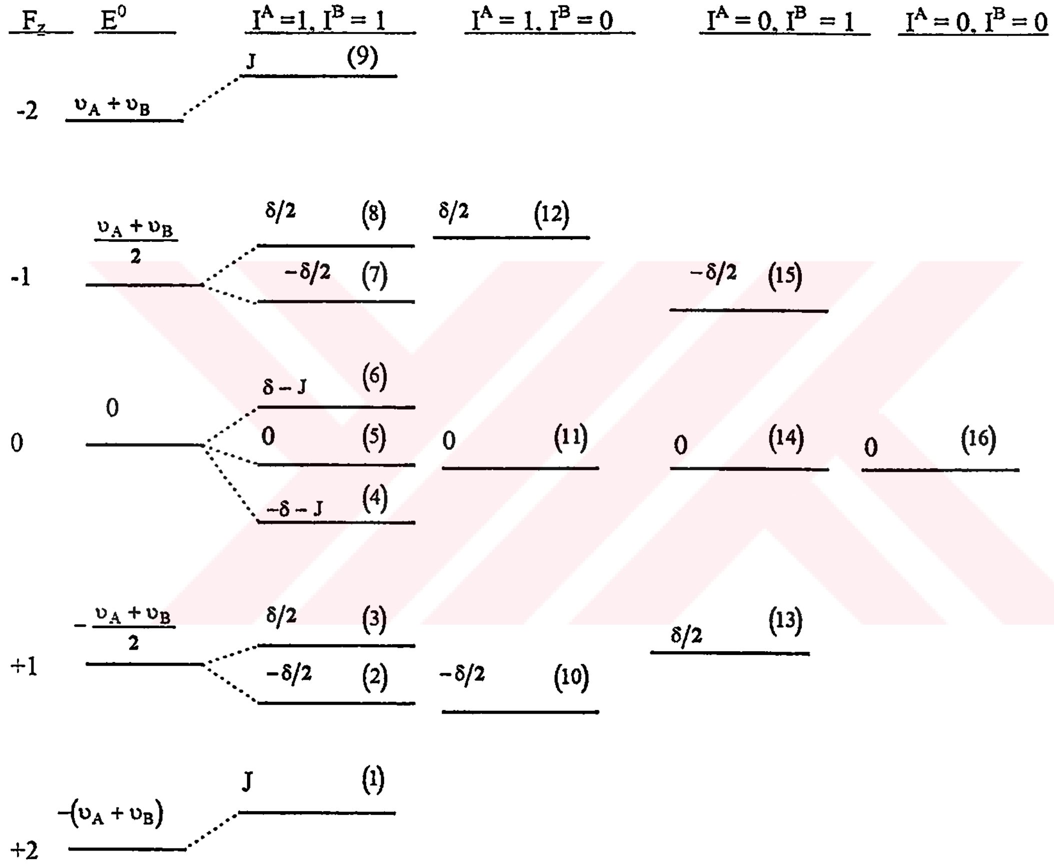
Dördüncü manifold'ta φ_7 ve φ_8 karışırlar. Buna ait sekular determinant

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\dfrac{\delta}{2}-E & \dfrac{J}{2} \\ \dfrac{J}{2} & \dfrac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\dfrac{\delta}{2}-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

3.2.3. Enerji Düzey Şeması

Sistemin tümü için E^0 değerleri ve bunların üzerine binmiş olarak hesaplanan özdeğerler Şekil 3.2'de manifoldlar gözetilerek verilmiştir.



Şekil 3.2. A_2B_2 Sisteminin enerji düzey şeması.

3.3. A_2B_3 SİSTEMİ. Kuramda yer alan gösterimlere göre A_2B_3 sisteminde

$P_A = 2$ $\quad i_A = 1/2$ $\quad I^A = \sum i_A = 1;0$ $\quad I_z^A = 1,0,-1;0$

$P_B = 3$ $\quad i_B = 1/2$ $\quad I^B = \sum i_B = 3/2; 1/2$ $\quad I_z^B = 3/2,1/2,-1/2,-3/2;1/2,-1/2$

yazılabilir.

A_2B_3 sisteminin dalga fonksiyonları hesaplanmış ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. A_2B_3 sistemin dalga fonksiyonları.

F_z	$I^A = 1, I^B = 3/2$	$I^A = 1, I^B = 1/2$	$I^A = 0, I^B = 3/2$	$I^A = 0, I^B = 1/2$
-5/2	$\varphi_{12} = \|-1,-3/2\rangle$			
-3/2	$\varphi_{11} = \|-1,-1/2\rangle$ $\varphi_{10} = \|0,-3/2\rangle$	$\varphi_{18} = \|-1,-1/2\rangle$	$\varphi_{22} = \|0,-3/2\rangle$	
-1/2	$\varphi_9 = \|-1,+1/2\rangle$ $\varphi_8 = \|0,-1/2\rangle$ $\varphi_7 = \|+1,-3/2\rangle$	$\varphi_{17} = \|-1,+1/2\rangle$ $\varphi_{16} = \|0,-1/2\rangle$	$\varphi_{21} = \|0,-1/2\rangle$	$\varphi_{24} = \|0,-1/2\rangle$
+1/2	$\varphi_6 = \|-1,+3/2\rangle$ $\varphi_5 = \|0,+1/2\rangle$ $\varphi_4 = \|+1,-1/2\rangle$	$\varphi_{15} = \|0,+1/2\rangle$ $\varphi_{14} = \|+1,-1/2\rangle$	$\varphi_{20} = \|0,+1/2\rangle$	$\varphi_{23} = \|0,+1/2\rangle$
+3/2	$\varphi_3 = \|0,+3/2\rangle$ $\varphi_2 = \|+1,+1/2\rangle$	$\varphi_{13} = \|+1,+1/2\rangle$	$\varphi_{19} = \|0,+3/2\rangle$	
+5/2	$\varphi_1 = \|+1,+3/2\rangle$			

Aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip olan manifoldların ayrı ayrı matrisleri yazılarak özdeğer problemi çözülebilir. Bir manifolda ait matris ve özdeğer işlemleri diğer manifoldlardan etkilenmez. Buna göre aşağıda A_2B_3 sisteminin her bir manifoldu için sırasıyla matris elemanları, özdeğerler ve enerji düzey şeması elde edilmiştir.

3.3.1. Matris Elemanları. Köşegen üzerindeki elemanlar

$H^0 = -\upsilon_A I_z^A - \upsilon_B I_z^B + J.I_z^A.I_z^B$ Hamiltoniyeni ile $\left\langle \varphi_i \middle| \mathcal{H}^0 \middle| \varphi_i \right\rangle$ ifadesine göre hesaplanır.

Birinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu vardır. Buna göre $\varphi_1 = |+1, 3/2\rangle$ için

$$\upsilon_A - \upsilon_B = \delta$$

olmak üzere

$$\left\langle +1,+3/2 \middle| H^0 \middle| +1,+3/2 \right\rangle = -\upsilon_A - \frac{3\upsilon_B}{2} + \frac{3J}{2} = -\frac{5}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} + \frac{\delta}{4} + \frac{3J}{2}$$

elde edilir. Benzer şekilde

İkinci manifold'ta iki dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_2 ve φ_3'ten oluşan 2×2'lik matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1,+1/2 \middle| H^0 \middle| +1,+1/2 \right\rangle = -\upsilon_A - \frac{\upsilon_B}{2} + \frac{J}{2} = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} - \frac{\delta}{4} + \frac{J}{2}$$

$$\left\langle 0,+3/2 \middle| H^0 \middle| 0,+3/2 \right\rangle = -\frac{3\upsilon_B}{2} = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} + \frac{3\delta}{4}$$

ve köşegen dışı elemanı ise

$$\left\langle \varphi_i \middle| H' \middle| \varphi_j \right\rangle$$

ifadesine göre

$$H' = \frac{J}{2}\left(I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B\right)$$

Hamiltoniyeni kullanılarak

$$\left\langle \varphi_2 \middle| H' \middle| \varphi_3 \right\rangle = \left\langle +1,+1/2 \middle| H' \middle| 0,+3/2 \right\rangle = \frac{J}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Üçüncü manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_4, φ_5 ve φ_6'dan oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1,-1/2 \middle| H^0 \middle| +1,-1/2 \right\rangle = -\upsilon_A + \frac{\upsilon_B}{2} - \frac{J}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} - \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2}$$

$$\left\langle 0,+1/2 \middle| H^0 \middle| 0,+1/2 \right\rangle = -\frac{\upsilon_B}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} + \frac{\delta}{4}$$

$$\left\langle -1,+3/2 \middle| H^0 \middle| -1,+3/2 \right\rangle = \upsilon_A - \frac{3\upsilon_B}{2} - \frac{3J}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} + \frac{5\delta}{4} - \frac{3J}{2}$$

ve köşegen dışı elemanları ise

$$\langle \varphi_4 | H' | \varphi_5 \rangle = \langle +1,-1/2 | H' | 0,+1/2 \rangle = \frac{J}{2}$$

$$\langle \varphi_5 | H' | \varphi_6 \rangle = \langle 0,+1/2 | H' | -1,+3/2 \rangle = \frac{J}{2}$$

$$\langle \varphi_4 | H' | \varphi_6 \rangle = \langle +1,-1/2 | H' | -1,+3/2 \rangle = 0$$

şeklinde elde edilir.

Dördüncü manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_7, φ_8 ve φ_9'dan oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\langle +1,-3/2 | H^0 | +1,-3/2 \rangle = -\upsilon_A + \frac{3\upsilon_B}{2} - \frac{3J}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} - \frac{5\delta}{4} - \frac{3J}{2}$$

$$\langle 0,-1/2 | H^0 | 0,-1/2 \rangle = +\frac{\upsilon_B}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} - \frac{\delta}{4}$$

$$\langle -1,+1/2 | H^0 | -1,+1/2 \rangle = \upsilon_A - \frac{\upsilon_B}{2} - \frac{J}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} + \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2}$$

ve köşegen dışı elemanları ise

$$\langle \varphi_7 | H' | \varphi_8 \rangle = \langle +1,-3/2 | H' | 0,-1/2 \rangle = \frac{J}{2}$$

$$\langle \varphi_7 | H' | \varphi_9 \rangle = \langle +1,-3/2 | H' | -1,+1/2 \rangle = 0$$

$$\langle \varphi_8 | H' | \varphi_9 \rangle = \langle 0,-1/2 | H' | -1,+1/2 \rangle = \frac{J}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Beşinci manifold'ta iki dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_{10} ve φ_{11}'den oluşan 2×2'lik matrisin köşegen elemanları

$$\langle 0,-3/2 | H^0 | 0,-3/2 \rangle = +\frac{3\upsilon_B}{2} = \frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} - \frac{3\delta}{4}$$

$$\langle -1,-1/2 | H^0 | -1,-1/2 \rangle = \upsilon_A + \frac{\upsilon_B}{2} + \frac{J}{2} = \frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B}{2} + \frac{\delta}{4} + \frac{J}{2}$$

ve köşegen dışı elemanı ise

$$\langle \varphi_{10} | H' | \varphi_{11} \rangle = \langle 0,-3/2 | H' | -1,-1/2 \rangle = \frac{J}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Altıncı manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{12} vardır.

$$\left\langle -1,-3/2\left|H^0\right|-1,-3/2\right\rangle = \upsilon_A + \frac{3\upsilon_B}{2} + \frac{3J}{2} = \frac{5}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} - \frac{\delta}{4} + \frac{3J}{2}$$

Yedinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{13} vardır.

$$\left\langle +1,+1/2\left|H^0\right|+1,+1/2\right\rangle = -\upsilon_A - \frac{\upsilon_B}{2} + \frac{J}{2} = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} - \frac{\delta}{4} + \frac{J}{2}$$

Sekizinci manifold'ta iki dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_{14} ve φ_{15}'den oluşan 2×2'lik matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1,-1/2\left|H^0\right|+1,-1/2\right\rangle = -\upsilon_A + \frac{\upsilon_B}{2} - \frac{J}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} - \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2}$$

$$\left\langle 0,+1/2\left|H^0\right|0,+1/2\right\rangle = -\frac{\upsilon_B}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} + \frac{\delta}{4}$$

ve köşegen dışı elemanı ise

$$\left\langle \varphi_{14}\left|H'\right|\varphi_{15}\right\rangle = \left\langle +1,-1/2\left|H'\right|0,+1/2\right\rangle = \frac{J}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Dokuzuncu manifold'ta iki dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_{16} ve φ_{17}'den oluşan 2×2'lik matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle 0,-1/2\left|H^0\right|0,-1/2\right\rangle = +\frac{\upsilon_B}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} - \frac{\delta}{4}$$

$$\left\langle -1,+1/2\left|H^0\right|-1,+1/2\right\rangle = \upsilon_A - \frac{\upsilon_B}{2} - \frac{J}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} + \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2}$$

ve köşegen dışı elemanı ise

$$\left\langle \varphi_{16}\left|H'\right|\varphi_{17}\right\rangle = \left\langle 0,-1/2\left|H'\right|-1,+1/2\right\rangle = \frac{J}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Onuncu manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{18} vardır.

$$\left\langle -1,-1/2\left|H^0\right|-1,-1/2\right\rangle = \upsilon_A + \frac{\upsilon_B}{2} + \frac{J}{2} = \frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} + \frac{\delta}{4} + \frac{J}{2}$$

Onbirinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{19} vardır.

$$\left\langle 0,+3/2\left|H^0\right|0,+3/2\right\rangle = -\frac{3\upsilon_B}{2} = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2} + \frac{3\delta}{4}$$

Onikinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{20} vardır.

$$\left\langle 0,+1/2\left|H^0\right|0,+1/2\right\rangle = -\frac{\upsilon_B}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{\delta}{4}$$

Onüçüncü manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{21} vardır.

$$\left\langle 0,-1/2\left|H^0\right|0,-1/2\right\rangle = +\frac{\upsilon_B}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{\delta}{4}$$

Ondördüncü manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{22} vardır.

$$\left\langle 0,-3/2\left|H^0\right|0,-3/2\right\rangle = +\frac{3\upsilon_B}{2} = \frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{3\delta}{4}$$

Onbeşinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{23} vardır.

$$\left\langle 0,+1/2\left|H^0\right|0,+1/2\right\rangle = -\frac{\upsilon_B}{2} = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{\delta}{4}$$

Onaltıncı manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{24} vardır.

$$\left\langle 0,-1/2\left|H^0\right|0,-1/2\right\rangle = +\frac{\upsilon_B}{2} = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{\delta}{4}$$

eşitlikleri elde edilir.

3.3.2. Özdeğerler. En az 2×2'lik matrislerde özdeğerleri ve karıştırma katsayılarını elde etmek gerekir. İkinci manifold'ta φ_2 ve φ_3 karışırlar. Sekular determinant

$$\begin{vmatrix} -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{\delta}{4}+\frac{J}{2}-E & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{3\delta}{4}-E \end{vmatrix} = 0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Üçüncü manifold'ta φ_4, φ_5 ve φ_6 karışırlar. Buna ait sekular determinant

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{3\delta}{4}-\frac{J}{2}-E & \frac{J}{2} & 0 \\ \frac{J}{2} & -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{\delta}{4}-E & \frac{J}{2} \\ 0 & \frac{J}{2} & -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{5\delta}{4}-\frac{3J}{2}-E \end{vmatrix} = 0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Dördüncü manifold'ta φ_7, φ_8 ve φ_9 karışırlar. Buna ait sekular determinant

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{5\delta}{4}-\frac{3J}{2}-E & \frac{J}{2} & 0 \\ \frac{J}{2} & \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{\delta}{4}-E & \frac{J}{2} \\ 0 & \frac{J}{2} & \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{3\delta}{4}-\frac{J}{2}-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Beşinci manifold'ta φ_{10} ve φ_{11} karışırlar. Buna ait sekular determinant

$$\begin{vmatrix} \frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{3\delta}{4}-E & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & \frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{\delta}{4}+\frac{J}{2}-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Sekizinci manifold'ta φ_{14} ve φ_{15} karışırlar. Buna ait sekular determinant

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{3\delta}{4}-\frac{J}{2}-E & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{\delta}{4}-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

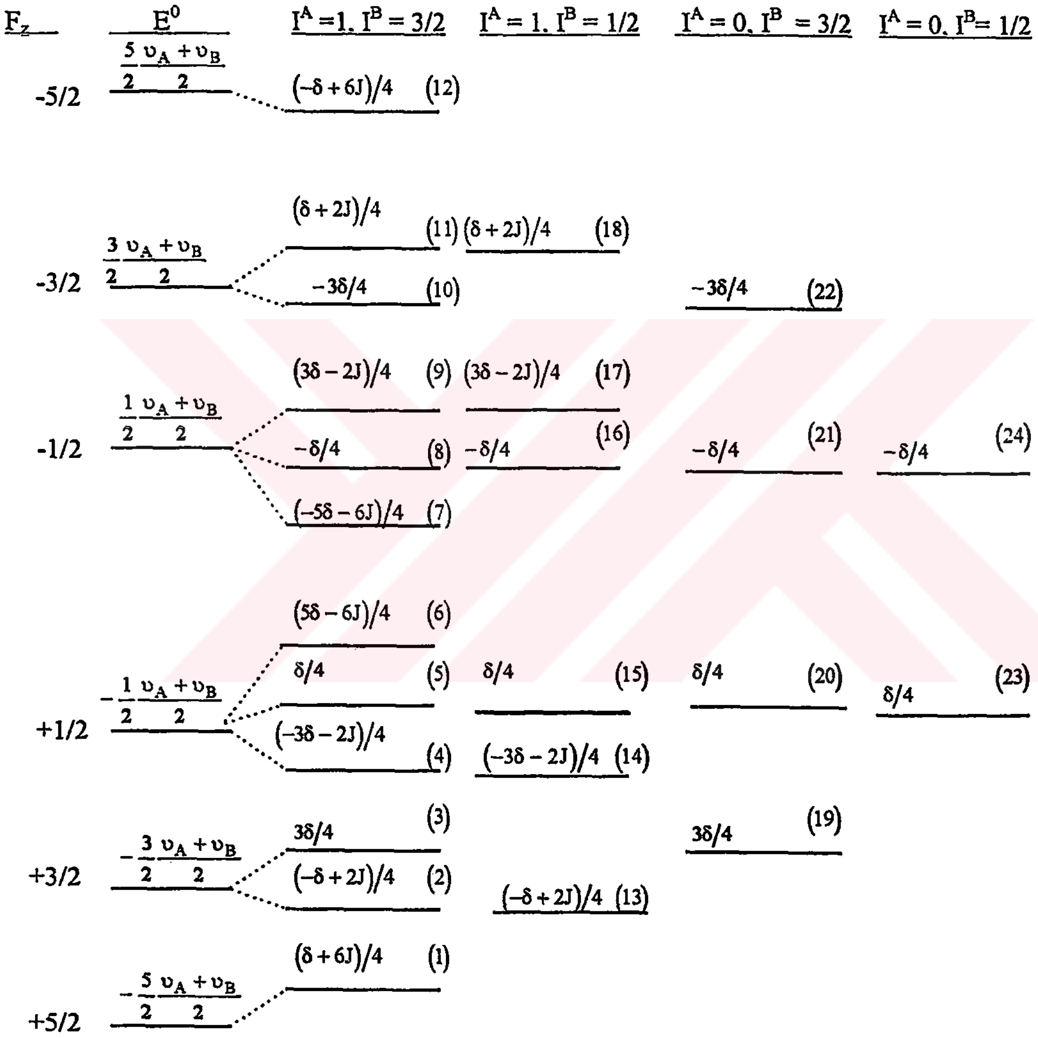
Dokuzuncu manifold'ta φ_{16} ve φ_{17} karışırlar. Buna ait sekular determinant

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}-\frac{\delta}{4}-E & \frac{J}{2} \\ \frac{J}{2} & \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B}{2}+\frac{3\delta}{4}-\frac{J}{2}-E \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ ve J'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

3.3.3. Enerji Düzey Şeması

Sistemin tümü için E^0 değerleri ve bunların üzerine binmiş olarak hesaplanan özdeğerler Şekil 3.3'de manifoldlar gözetilerek verilmiştir.



Şekil 3.3. A_2B_3 Sisteminin enerji düzey şeması.

3.4. ABC VE ANX SİSTEMLERİ.

ANX Sistemi: Kimyasal kaymaları oldukça farklı üç çekirdek durumuna karşı gelir. Sistemi niteleyen enerji Hamiltoniyeni (2. 15) bağıntısının ilk iki teriminde N=3 alınarak bulunur.

$$H = -\omega_A I_Z^A - \omega_N I_Z^N - \omega_X I_Z^X + J_{AN} I_Z^A I_Z^N + J_{AX} I_Z^A I_Z^X + J_{NX} I_Z^N I_Z^X$$
$$+\frac{1}{2}\left[J_{AN}\left(I_+^A I_-^N + I_-^A I_+^N\right) + J_{AX}\left(I_+^A I_-^X + I_-^A I_+^X\right) + J_{NX}\left(I_+^N I_-^X + I_-^N I_+^X\right)\right]$$

ABC Sistemi: Sistemi niteleyen Enerji Hamiltoniyeni (2. 15) bağıntısında N=3 alınarak bulunur. Bu Hamiltoniyen yapısal olarak ANX sistemi için de geçerlidir; ancak ABC sisteminde kimyasal kaymalar, dolaylı spin-spin bağlaşım katsayıları mertebesindedir.

$$H = -\omega_A I_Z^A - \omega_B I_Z^B - \omega_C I_Z^C + J_{AB} I_Z^A I_Z^B + J_{AC} I_Z^A I_Z^C + J_{BC} I_Z^B I_Z^C$$
$$+\frac{1}{2}\left[J_{AB}\left(I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B\right) + J_{AC}\left(I_+^A I_-^C + I_-^A I_+^C\right) + J_{BC}\left(I_+^B I_-^C + I_-^B I_+^C\right)\right]$$

Kuramda yer alan gösterimlere göre ABC (ya da ANX) sisteminde,

$P_A = 1$	$i_A = 1/2$	$I^A = \sum i_A = 1/2$	$I_z^A = \pm 1/2$
$P_B = 1$	$i_B = 1/2$	$I^B = \sum i_B = 1/2$	$I_z^B = \pm 1/2$
$P_C = 1$	$i_C = 1/2$	$I^C = \sum i_C = 1/2$	$I_z^C = \pm 1/2$

ABC sisteminin dalga fonksiyonları hesaplanmış ve Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. ABC sistemin dalga fonksiyonları.

F_z	$I^A = 1/2, I^B = 1/2, I^C = 1/2$
-3/2	$\varphi_8 = \left\|-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\right\rangle$
-1/2	$\varphi_7 = \left\|-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\right\rangle$ $\varphi_6 = \left\|-\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\right\rangle$ $\varphi_5 = \left\|+\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\right\rangle$
+1/2	$\varphi_4 = \left\|-\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\right\rangle$ $\varphi_3 = \left\|+\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\right\rangle$ $\varphi_2 = \left\|+\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\right\rangle$
+3/2	$\varphi_1 = \left\|+\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}\right\rangle$

Aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip olan manifoldların ayrı ayrı matrisleri yazılarak özdeğer problemi çözülebilir. Bir manifolda ait matris ve özdeğer işlemleri diğer manifoldlardan etkilenmez. Buna göre aşağıda ABC sisteminin her bir manifoldu için sırasıyla matris elemanları, özdeğerler ve enerji düzey şeması elde edilmiştir

3.4.1. Matris Elemanları. Köşegen üzerindeki elemanlar

$$H^0 = -\left(\upsilon_A I_z^A + \upsilon_B I_z^B + \upsilon_C I_z^C\right) + J_{AB}.I_z^A.I_z^B + J_{AC}.I_z^A.I_z^C + J_{BC}.I_z^B.I_z^C$$

Hamiltoniyeni ile $\left\langle \varphi_i \middle| \mathcal{H}^0 \middle| \varphi_i \right\rangle$ ifadesine göre hesaplanır. Birinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu vardır. Buna göre $\varphi_1 = \left|+1/2, +1/2, +1/2\right\rangle$ için $\upsilon_A - \upsilon_B = \delta_{AB}$

$\upsilon_B - \upsilon_C = \delta_{BC}$

ve

$\upsilon_A - \upsilon_C = \delta_{AC}$ olmak üzere

$$\left\langle +1/2, +1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| +1/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{\upsilon_A}{2} - \frac{\upsilon_B}{2} - \frac{\upsilon_C}{2} + \frac{J_{AB}}{4} + \frac{J_{BC}}{4} + \frac{J_{AC}}{4} = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{4}\left(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}\right)$$

elde edilir.

İkinci manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_2, φ_3 ve φ_4'den oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1/2, +1/2, -1/2 \middle| H^0 \middle| +1/2, +1/2, -1/2 \right\rangle = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \frac{1}{3}\left(\delta_{AC} + \delta_{BC}\right) + \frac{1}{4}\left(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC}\right)$$

$$\left\langle +1/2, -1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| +1/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \frac{1}{3}\left(\delta_{AB} - \delta_{BC}\right) + \frac{1}{4}\left(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC}\right)$$

$$\left\langle -1/2, +1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| -1/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{3}\left(\delta_{AB} + \delta_{AC}\right) + \frac{1}{4}\left(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC}\right)$$

ve köşegen dışı elemanı ise

$$\left\langle \varphi_i \middle| H' \middle| \varphi_j \right\rangle$$

ifadesine göre

$$H' = \frac{1}{2}\left[J_{AB}\left(I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B\right) + J_{AC}\left(I_+^A I_-^C + I_-^A I_+^C\right) + J_{BC}\left(I_+^B I_-^C + I_-^B I_+^C\right)\right]$$ Hamiltoniyeni

kullanılarak

$$\langle \varphi_2 | \mathcal{H}' | \varphi_3 \rangle = \langle +1/2,\ +1/2,\ -1/2\ | \mathcal{H}' |\ +1/2,\ -1/2,\ +1/2 \rangle = \frac{J_{BC}}{2}$$

$$\langle \varphi_2 | \mathcal{H}' | \varphi_4 \rangle = \langle +1/2,\ +1/2,\ -1/2\ | \mathcal{H}' |\ -1/2,\ +1/2,\ +1/2 \rangle = \frac{J_{AC}}{2}$$

$$\langle \varphi_3 | \mathcal{H}' | \varphi_4 \rangle = \langle +1/2,\ -1/2,\ +1/2\ | \mathcal{H}' |\ -1/2,\ +1/2,\ +1/2 \rangle = \frac{J_{AB}}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Üçüncü manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_5, φ_6 ve φ_7'den oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\langle +1/2, -1/2, -1/2 | H^0 | +1/2, -1/2, -1/2 \rangle = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \frac{1}{3}(\delta_{AB} + \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC})$$

$$\langle -1/2, +1/2, -1/2 | H^0 | -1/2, +1/2, -1/2 \rangle = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \frac{1}{3}(-\delta_{AB} + \delta_{BC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC})$$

$$\langle -1/2, -1/2, +1/2 | H^0 | -1/2, -1/2, +1/2 \rangle = \frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{3}(\delta_{AC} + \delta_{BC}) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC})$$

ve köşegen dışı elemanları ise

$$\langle \varphi_5 | \mathcal{H}' | \varphi_6 \rangle = \langle +1/2,\ -1/2,\ -1/2\ | \mathcal{H}' |\ -1/2,\ +1/2,\ -1/2 \rangle = \frac{J_{AB}}{2}$$

$$\langle \varphi_6 | \mathcal{H}' | \varphi_7 \rangle = \langle -1/2,\ +1/2,\ -1/2\ | \mathcal{H}' |\ -1/2,\ -1/2,\ +1/2 \rangle = \frac{J_{BC}}{2}$$

$$\langle \varphi_5 | \mathcal{H}' | \varphi_7 \rangle = \langle +1/2,\ -1/2,\ -1/2\ | \mathcal{H}' |\ -1/2,\ -1/2,\ +1/2 \rangle = \frac{J_{AC}}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Dördüncü manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_8 vardır.

$$\langle -1/2, -1/2, -1/2 | H^0 | -1/2, -1/2, -1/2 \rangle = \frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})$$

şeklinde elde edilir.

3.4.2. Özdeğerler. En az 2×2'lik matrislerde özdeğerleri ve karıştırma katsayılarını elde etmek gerekir. İkinci manifold'ta φ_2, φ_3 ve φ_4 karışırlar. Sekular determinant

$-\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-E=-V$ değişken değiştirmesi yapılarak aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{3}(\delta_{AC}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC})-V & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} \\ \frac{J_{BC}}{2} & -\frac{1}{3}(\delta_{AB}-\delta_{BC})-\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}+J_{BC})-V & \frac{J_{AB}}{2} \\ \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})-\frac{1}{4}(J_{AB}+J_{AC}-J_{BC})-V \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ_{ij} ve J_{ij} 'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

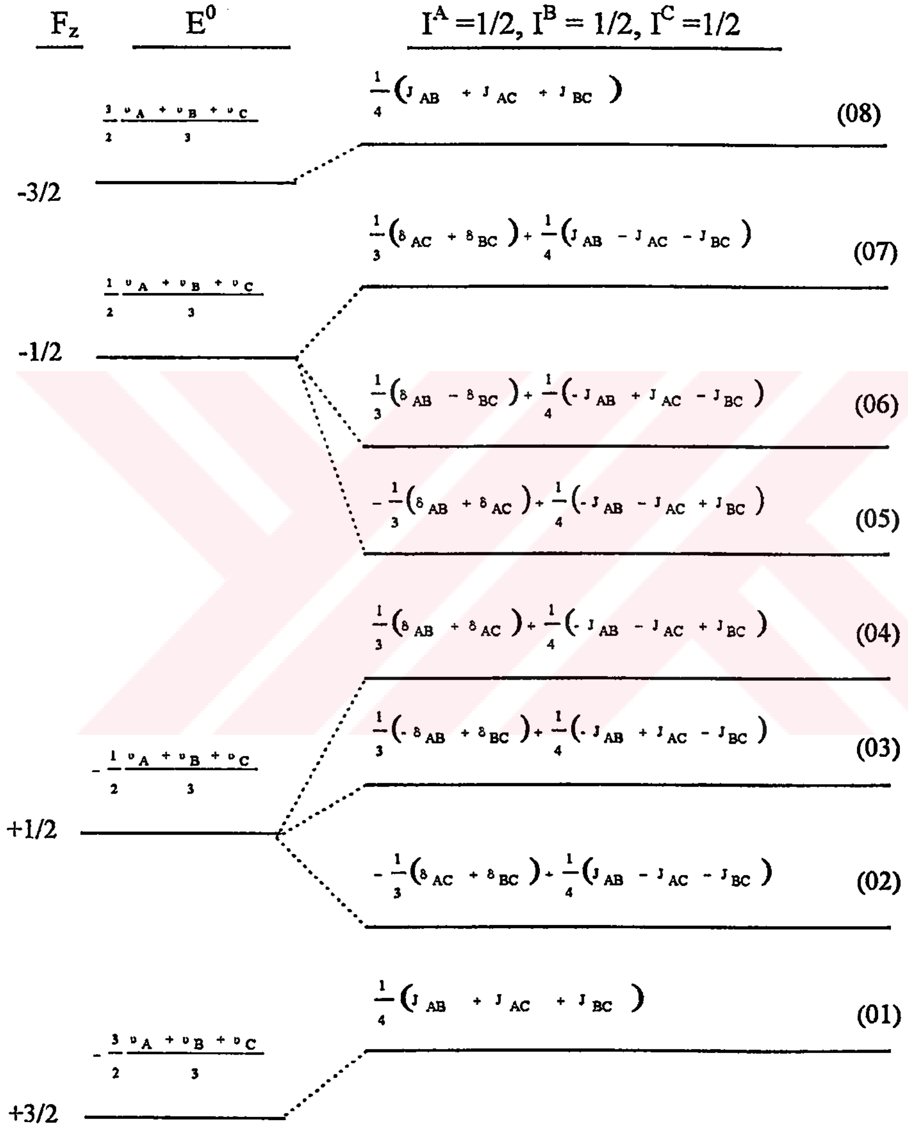
Üçüncü manifold'ta φ_5, φ_6 ve φ_7 karışırlar. Sekular determinant $\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-E=-L$ değişken değiştirmesi yapılarak aşağıdaki determinant elde edilir.

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC})-L & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} \\ \frac{J_{BC}}{2} & \frac{1}{3}(\delta_{AB}-\delta_{BC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC})-L & \frac{J_{AB}}{2} \\ \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{1}{3}(\delta_{AC}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC})-L \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ_{ij} ve J_{ij} 'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

3.4.3. Enerji Düzey Şeması

Sistemin tümü için E^0 değerleri ve bunların üzerine binmiş olarak hesaplanan özdeğerler Şekil 3.4'de manifoldlar gözetilerek verilmiştir.



Şekil 3.4. ABC Sisteminin enerji düzey şeması

3.5. A_3BC SİSTEMİ. Kuramda yer alan gösterimlere göre A_3BC sisteminde

$P_A = 3$ $\quad i_A = 1/2$ $\quad I^A = \sum i_A = 3/2; 1/2$ $\quad I_Z^A = 3/2; 1/2; -1/2; -3/2; 1/2; -1/2$

$P_B = 1$ $\quad i_B = 1/2$ $\quad I^B = \sum i_B = 1/2$ $\quad I_Z^B = \pm 1/2$

$P_C = 1$ $\quad i_C = 1/2$ $\quad I^C = \sum i_C = 1/2$ $\quad I_Z^C = \pm 1/2$

A_3BC sisteminin dalga fonksiyonları hesaplanmış ve Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. A_3BC sisteminin dalga fonksiyonları.

F_z	$I^A = 3/2, I^B = 1/2, I^C = 1/2$	$I^A = 1/2, I^B = 1/2, I^C = 1/2$
-5/2	$\varphi_{16} = \left\vert -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	
-3/2	$\varphi_{15} = \left\vert -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{14} = \left\vert -\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{13} = \left\vert -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\varphi_{24} = \left\vert -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$
-1/2	$\varphi_{12} = \left\vert -\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{11} = \left\vert -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{10} = \left\vert -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{9} = \left\vert +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\varphi_{23} = \left\vert -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{22} = \left\vert -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{21} = \left\vert +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$
+1/2	$\varphi_{8} = \left\vert -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{7} = \left\vert +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{6} = \left\vert +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{5} = \left\vert +\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\varphi_{20} = \left\vert -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{19} = \left\vert +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{18} = \left\vert +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$
+3/2	$\varphi_{4} = \left\vert +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{3} = \left\vert +\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$ $\varphi_{2} = \left\vert +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\varphi_{17} = \left\vert +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$
+5/2	$\varphi_{1} = \left\vert +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle$	

Aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip olan manifoldların ayrı ayrı matrisleri yazılarak özdeğer problemi çözülebilir. Bir manifolda ait matris ve özdeğer işlemleri diğer manifoldlardan etkilenmez. Buna göre aşağıda A_3BC sisteminin her bir manifoldu için sırasıyla matris elemanları, özdeğerler ve enerji düzey şeması elde edilmiştir

3.5.1. Matris Elemanları. Köşegen üzerindeki elemanlar

$$\mathcal{H}^0 = -\left(\upsilon_A I_z^A + \upsilon_B I_z^B + \upsilon_C I_z^C\right) + J_{AB}.I_z^A.I_z^B + J_{AC}.I_z^A.I_z^C + J_{BC}.I_z^B.I_z^C$$

Hamiltoniyeni ile $\left\langle \varphi_i \middle| \mathcal{H}^0 \middle| \varphi_i \right\rangle$ ifadesine göre hesaplanır. Birinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu vardır. Buna göre

$$\varphi_1 = \left| +1/2, +1/2, +1/2 \right\rangle$$

için

$\upsilon_A - \upsilon_B = \delta_{AB}$ $\upsilon_B - \upsilon_C = \delta_{BC}$ ve $\upsilon_A - \upsilon_C = \delta_{AC}$

olmak üzere

$$\left\langle +3/2, +1/2, +1/2 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| +3/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{3\upsilon_A}{2} - \frac{\upsilon_B}{2} - \frac{\upsilon_C}{2} + \frac{3J_{AB}}{4} + \frac{J_{BC}}{4} + \frac{3J_{AC}}{4}$$

$$= -\frac{5}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \frac{1}{3}\left(\delta_{AB} + \delta_{AC}\right) + \frac{1}{4}\left(3J_{AB} + 3J_{AC} + J_{BC}\right)$$

elde edilir.

İkinci manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_2, φ_3 ve φ_4'den oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +3/2, +1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| +3/2, +1/2, -1/2 \right\rangle = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \delta_{AC} + \frac{1}{4}\left(3J_{AB} - 3J_{AC} - J_{BC}\right)$$

$$\left\langle +3/2, -1/2, +1/2 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| +3/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \delta_{AB} + \frac{1}{4}\left(-3J_{AB} + 3J_{AC} - J_{BC}\right)$$

$$\left\langle +1/2, +1/2, +1/2 \middle| \mathcal{H}^0 \middle| +1/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{4}\left(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}\right)$$

ve köşegen dışı elemanı ise

$$\left\langle \varphi_i \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_j \right\rangle$$

ifadesine göre

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2}\left[J_{AB}\left(I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B\right) + J_{AC}\left(I_+^A I_-^C + I_-^A I_+^C\right) + J_{BC}\left(I_+^B I_-^C + I_-^B I_+^C\right)\right]$$

Hamiltoniyeni kullanılarak

$$\langle\varphi_2|\mathcal{H}'|\varphi_3\rangle=\langle+3/2,+1/2,-1/2\,|\mathcal{H}'|\,+3/2,-1/2,+1/2\rangle=\frac{J_{BC}}{2}$$

$$\langle\varphi_2|\mathcal{H}'|\varphi_4\rangle=\langle+3/2,+1/2,-1/2\,|\mathcal{H}'|\,+1/2,+1/2,+1/2\rangle=\frac{J_{AC}}{2}$$

$$\langle\varphi_3|\mathcal{H}'|\varphi_4\rangle=\langle+3/2,-1/2,+1/2\,|\mathcal{H}'|+1/2,+1/2,+1/2\rangle=\frac{J_{AB}}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Üçüncü manifold'ta dört dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_5, φ_6, φ_7 ve φ_8'den oluşan 4×4'lük matrisin köşegen elemanları

$$\langle+3/2,-1/2,-1/2|H^0|+3/2,-1/2,-1/2\rangle=-\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-\frac{2}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-3J_{AB}-3J_{AC}+J_{BC})$$

$$\langle+1/2,+1/2,-1/2|H^0|+1/2,+1/2,-1/2\rangle=-\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-\frac{1}{3}(\delta_{AC}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC})$$

$$\langle+1/2,-1/2,+1/2|H^0|+1/2,-1/2,+1/2\rangle=-\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-\frac{1}{3}(\delta_{AB}-\delta_{BC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC})$$

$$\langle-1/2,+1/2,+1/2|H^0|-1/2,+1/2,+1/2\rangle=-\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}+\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC})$$

ve köşegen dışı elemanları

$$\langle\varphi_5|\mathcal{H}'|\varphi_6\rangle=\langle+3/2,-1/2,-1/2\,|\mathcal{H}'|+1/2,+1/2,-1/2\rangle=\frac{J_{AB}}{2}$$

$$\langle\varphi_5|\mathcal{H}'|\varphi_7\rangle=\langle+3/2,-1/2,-1/2\,|\mathcal{H}'|+1/2,-1/2,+1/2\rangle=\frac{J_{AC}}{2}$$

$$\langle\varphi_5|\mathcal{H}'|\varphi_8\rangle=\langle+3/2,-1/2,-1/2\,|\mathcal{H}'|-1/2,+1/2,+1/2\rangle=0$$

$$\langle\varphi_6|\mathcal{H}'|\varphi_7\rangle=\langle+1/2,+1/2,-1/2\,|\mathcal{H}'|\,+1/2,-1/2,+1/2\rangle=\frac{J_{BC}}{2}$$

$$\langle\varphi_6|\mathcal{H}'|\varphi_8\rangle=\langle+1/2,+1/2,-1/2\,|\mathcal{H}'|-1/2,+1/2,+1/2\rangle=\frac{J_{AC}}{2}$$

$$\langle\varphi_7|\mathcal{H}'|\varphi_8\rangle=\langle+1/2,-1/2,+1/2\,|\mathcal{H}'|-1/2,+1/2,+1/2\rangle=\frac{J_{AB}}{2}$$

Dördüncü manifold'ta dört dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_9, φ_{10}, φ_{11} ve φ_{12}'den oluşan 4×4'lük matrisin köşegen elemanları

$$\langle+1/2,-1/2,-1/2|H^0|+1/2,-1/2,-1/2\rangle=+\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC})$$

$$\left\langle -1/2, +1/2, -1/2 \middle| H^0 \middle| -1/2, +1/2, -1/2 \right\rangle = +\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{3}\left(\delta_{AB} - \delta_{BC}\right) + \frac{1}{4}\left(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC}\right)$$

$$\left\langle -1/2, -1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| -1/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = +\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{3}\left(\delta_{AC} + \delta_{BC}\right) + \frac{1}{4}\left(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC}\right)$$

$$\left\langle -3/2, +1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| -3/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = +\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{2}{3}\left(\delta_{AB} + \delta_{AC}\right) + \frac{1}{4}\left(-3J_{AB} - 3J_{AC} + J_{BC}\right)$$

ve köşegen dışı elemanları

$$\left\langle \varphi_9 \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{10} \right\rangle = \left\langle +1/2, -1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -1/2, +1/2, -1/2 \right\rangle = \frac{J_{AB}}{2}$$

$$\left\langle \varphi_9 \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{11} \right\rangle = \left\langle +1/2, -1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -1/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = \frac{J_{AC}}{2}$$

$$\left\langle \varphi_9 \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{12} \right\rangle = \left\langle +1/2, -1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -3/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \varphi_{10} \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{11} \right\rangle = \left\langle -1/2, +1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -1/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = \frac{J_{BC}}{2}$$

$$\left\langle \varphi_{10} \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{12} \right\rangle = \left\langle -1/2, +1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -3/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = \frac{J_{AC}}{2}$$

$$\left\langle \varphi_{11} \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{12} \right\rangle = \left\langle -1/2, -1/2, +1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -3/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = \frac{J_{AB}}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Beşinci manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_{13}, φ_{14} ve φ_{15}'den oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle -1/2, -1/2, -1/2 \middle| H^0 \middle| -1/2, -1/2, -1/2 \right\rangle = +\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{4}\left(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}\right)$$

$$\left\langle -3/2, +1/2, -1/2 \middle| H^0 \middle| -3/2, +1/2, -1/2 \right\rangle = +\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \delta_{AB} + \frac{1}{4}\left(-3J_{AB} + 3J_{AC} - J_{BC}\right)$$

$$\left\langle -3/2, -1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| -3/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = +\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \delta_{AC} + \frac{1}{4}\left(3J_{AB} - 3J_{AC} - J_{BC}\right)$$

ve köşegen dışı elemanları

$$\left\langle \varphi_{13} \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{14} \right\rangle = \left\langle -1/2, -1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -3/2, +1/2, -1/2 \right\rangle = \frac{J_{AB}}{2}$$

$$\left\langle \varphi_{13} \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{15} \right\rangle = \left\langle -1/2, -1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -3/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = \frac{J_{AC}}{2}$$

$$\left\langle \varphi_{14} \middle| \mathcal{H}' \middle| \varphi_{15} \right\rangle = \left\langle -3/2, +1/2, -1/2 \middle| \mathcal{H}' \middle| -3/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = \frac{J_{BC}}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Altıncı manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{16} vardır.

$$\left\langle -3/2, -1/2, -1/2 \middle| H^0 \middle| -3/2, -1/2, -1/2 \right\rangle = +\frac{5}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{3}(\delta_{AB} + \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(3J_{AB} + 3J_{AC} + J_{BC})$$

Yedinci manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{17} vardır.

$$\left\langle +1/2, +1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| +1/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})$$

Sekizinci manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_{18} φ_{19}, ve φ_{20}'den oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1/2, +1/2, -1/2 \middle| H^0 \middle| +1/2, +1/2, -1/2 \right\rangle = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \frac{1}{3}(\delta_{AC} + \delta_{BC}) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC})$$

$$\left\langle +1/2, -1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| +1/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \frac{1}{3}(\delta_{AB} - \delta_{BC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC})$$

$$\left\langle -1/2, +1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| -1/2, +1/2, +1/2 \right\rangle = -\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{3}(\delta_{AB} + \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC})$$

ve köşegen dışı elemanları

$$\langle \varphi_{18} | \mathcal{H}' | \varphi_{19} \rangle = \langle +1/2, +1/2, -1/2 | \mathcal{H}' | +1/2, -1/2, +1/2 \rangle = \frac{J_{BC}}{2}$$

$$\langle \varphi_{18} | \mathcal{H}' | \varphi_{20} \rangle = \langle +1/2, +1/2, -1/2 | \mathcal{H}' | -1/2, +1/2, +1/2 \rangle = \frac{J_{AC}}{2}$$

$$\langle \varphi_{19} | \mathcal{H}' | \varphi_{20} \rangle = \langle +1/2, -1/2, +1/2 | \mathcal{H}' | -1/2, +1/2, +1/2 \rangle = \frac{J_{AB}}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Dokuzuncu manifold'ta üç dalga fonksiyonu vardır. Buna göre φ_{21} φ_{22}, ve φ_{23}'den oluşan 3×3'lük matrisin köşegen elemanları

$$\left\langle +1/2, -1/2, -1/2 \middle| H^0 \middle| +1/2, -1/2, -1/2 \right\rangle = +\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} - \frac{1}{3}(\delta_{AB} + \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC})$$

$$\left\langle -1/2, +1/2, -1/2 \middle| H^0 \middle| -1/2, +1/2, -1/2 \right\rangle = +\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{3}(\delta_{AB} - \delta_{BC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC})$$

$$\left\langle -1/2, -1/2, +1/2 \middle| H^0 \middle| -1/2, -1/2, +1/2 \right\rangle = +\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A + \upsilon_B + \upsilon_C}{3} + \frac{1}{3}(\delta_{AC} + \delta_{BC}) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC})$$

ve köşegen dışı elemanları

$$\langle \varphi_{21} | \mathcal{H}' | \varphi_{22} \rangle = \langle +1/2, -1/2, -1/2 | \mathcal{H}' | -1/2, +1/2, -1/2 \rangle = \frac{J_{AB}}{2}$$

$$\langle \varphi_{21}|\mathcal{H}'|\varphi_{23}\rangle = \langle +1/2, -1/2, -1/2\,|\mathcal{H}'|\,-1/2, -1/2, +1/2\rangle = \frac{J_{AC}}{2}$$

$$\langle \varphi_{22}|\mathcal{H}'|\varphi_{23}\rangle = \langle -1/2, +1/2, -1/2\,|\mathcal{H}'|\,-1/2, -1/2, +1/2\rangle = \frac{J_{BC}}{2}$$

şeklinde elde edilir.

Onuncu manifold'ta bir dalga fonksiyonu φ_{24} vardır.

$$\langle -1/2, -1/2, -1/2\,|H^0|\,-1/2, -1/2, -1/2\rangle = +\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3} + \frac{1}{4}\left(J_{AB}+J_{AC}+J_{BC}\right)$$

eşitlikleri elde edilir.

3.5.2. Özdeğerler. En az 2×2'lik matrislerde özdeğerleri ve karıştırma katsayılarını elde etmek gerekir. İkinci manifold'ta φ_2, φ_3 ve φ_4 karışırlar. Sekular determinant $-\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3} - E = -V$ değişken değiştirmesi yapılarak aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\begin{vmatrix} -\delta_{AC}+\frac{1}{4}\left(3J_{AB}-3J_{AC}-J_{BC}\right)-V & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} \\ \frac{J_{BC}}{2} & -\delta_{AB}+\frac{1}{4}\left(-3J_{AB}+3J_{AC}-J_{BC}\right)-V & \frac{J_{AB}}{2} \\ \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{1}{4}\left(J_{AB}+J_{AC}+J_{BC}\right)-V \end{vmatrix} = 0$$

olup özdeğerler δ_{ij} ve J_{ij} 'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Üçüncü manifold'ta φ_5, φ_6, φ_7 ve φ_8 karışırlar. Sekular determinant $-\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3} - E = -L$ değişken değiştirmesi yapılarak aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\begin{vmatrix} \frac{2}{3}\left(-\delta_{AB}-\delta_{AC}\right)+\frac{1}{4}\left(-3J_{AB}-3J_{AC}+J_{BC}\right)-L & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} & 0 \\ \frac{J_{AB}}{2} & \frac{1}{3}\left(-\delta_{AC}-\delta_{BC}\right)+\frac{1}{4}\left(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC}\right)-L & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} \\ \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{1}{3}\left(-\delta_{AB}+\delta_{BC}\right)+\frac{1}{4}\left(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC}\right)-L & \frac{J_{AB}}{2} \\ 0 & \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{1}{3}\left(\delta_{AB}+\delta_{AC}\right)+\frac{1}{4}\left(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC}\right)-L \end{vmatrix} = 0$$

olup özdeğerler δ_{ij} ve J_{ij} 'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Dördüncü manifold'ta φ_9, φ_{10}, φ_{11} ve φ_{12} karışırlar. Sekular determinant $+\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-E=-U$ değişken değiştirmesi yapılarak aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC})-U & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} & 0 \\ \frac{J_{AB}}{2} & \frac{1}{3}(\delta_{AB}-\delta_{BC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC})-U & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} \\ \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{1}{3}(\delta_{AC}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC})-U & \frac{J_{AB}}{2} \\ 0 & \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{2}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-3J_{AB}-3J_{AC}+J_{BC})-U \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ_{ij} ve J_{ij} 'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Beşinci manifold'ta φ_{13}, φ_{14} ve φ_{15} karışırlar. Sekular determinant $\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-E=-K$ değişken değiştirmesi yapılarak aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{4}(J_{AB}+J_{AC}+J_{BC})-K & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} \\ \frac{J_{AB}}{2} & \delta_{AB}+\frac{1}{4}(-3J_{AB}+3J_{AC}-J_{BC})-K & \frac{J_{BC}}{2} \\ \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{BC}}{2} & \delta_{AC}+\frac{1}{4}(3J_{AB}-3J_{AC}-J_{BC})-K \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ_{ij} ve J_{ij} 'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Sekizinci manifold'ta φ_{18}, φ_{19} ve φ_{20} karışırlar. Sekular determinant $-\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-\mathrm{E}=-F$ değişken değiştirmesi yapılarak aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{3}\left(\delta_{AC}+\delta_{BC}\right)+\frac{1}{4}\left(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC}\right)-F & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} \\ \frac{J_{BC}}{2} & \frac{1}{3}\left(-\delta_{AB}+\delta_{BC}\right)+\frac{1}{4}\left(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC}\right)-F & \frac{J_{AB}}{2} \\ \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{1}{3}\left(\delta_{AB}+\delta_{AC}\right)+\frac{1}{4}\left(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC}\right)-F \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ_{ij} ve J_{ij} 'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

Dokuzuncu manifold'ta φ_{21}, φ_{22} ve φ_{23} karışırlar. Sekular determinant $\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}-\mathrm{E}=-T$ değişken değiştirmesi yapılarak aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{3}\left(\delta_{AB}+\delta_{AC}\right)+\frac{1}{4}\left(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC}\right)-T & \frac{J_{AB}}{2} & \frac{J_{AC}}{2} \\ \frac{J_{AB}}{2} & \frac{1}{3}\left(\delta_{AB}-\delta_{BC}\right)+\frac{1}{4}\left(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC}\right)-T & \frac{J_{BC}}{2} \\ \frac{J_{AC}}{2} & \frac{J_{BC}}{2} & \frac{1}{3}\left(\delta_{AC}+\delta_{BC}\right)+\frac{1}{4}\left(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC}\right)-T \end{vmatrix}=0$$

olup özdeğerler δ_{ij} ve J_{ij} 'ye değerler verilerek JACOBI programı ile bilgisayarda elde edilir.

3.5.3. Enerji Düzey Şeması. Sistemin tümü için E^0 değerleri ve bunların üzerine binmiş olarak hesaplanan özdeğerler Şekil 3.5'te manifoldlar gözetilerek verilmiştir.

F_z	E^0	$I^A=3/2,\ I^B=1/2,\ I^C=1/2$	$I^A=1/2,\ I^B=1/2,\ I^C=1/2$
-5/2	$\frac{5}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}$	$\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(3J_{AB}+3J_{AC}+J_{BC})$ (16)	
		$\delta_{AC}+\frac{1}{4}(3J_{AB}-3J_{AC}-J_{BC})$ (15)	
		$\delta_{AB}+\frac{1}{4}(-3J_{AB}+3J_{AC}-J_{BC})$ (14)	
-3/2	$\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}$	$\frac{1}{4}(J_{AB}+J_{AC}+J_{BC})$ (13)	$\frac{1}{4}(J_{AB}+J_{AC}+J_{BC})$ (24)
		$\frac{2}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-3J_{AB}-3J_{AC}+J_{BC})$ (12)	$\frac{2}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-3J_{AB}-3J_{AC}+J_{BC})$ (23)
-1/2	$\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}$	$\frac{1}{3}(\delta_{AC}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC})$ (11)	$\frac{1}{3}(\delta_{AC}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC})$ (22)
		$\frac{1}{3}(\delta_{AB}-\delta_{BC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC})$ (10)	$\frac{1}{3}(\delta_{AB}-\delta_{BC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC})$ (21)
		$-\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC})$ (09)	
+1/2	$-\frac{1}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}$	$\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC})$ (08)	$\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}-J_{AC}+J_{BC})$ (20)
		$\frac{1}{3}(-\delta_{AB}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC})$ (07)	$\frac{1}{3}(-\delta_{AB}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(-J_{AB}+J_{AC}-J_{BC})$ (19)
		$-\frac{1}{3}(\delta_{AC}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC})$ (06)	$-\frac{1}{3}(\delta_{AC}+\delta_{BC})+\frac{1}{4}(J_{AB}-J_{AC}-J_{BC})$ (18)
		$-\frac{2}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(-3J_{AB}-3J_{AC}+J_{BC})$ (05)	
+3/2	$-\frac{3}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}$	$\frac{1}{4}(J_{AB}+J_{AC}+J_{BC})$ (04)	$\frac{1}{4}(J_{AB}+J_{AC}+J_{BC})$ (17)
		$-\delta_{AB}+\frac{1}{4}(-3J_{AB}+3J_{AC}-J_{BC})$ (03)	
		$-\delta_{AC}+\frac{1}{4}(3J_{AB}-3J_{AC}-J_{BC})$ (02)	
+5/2	$-\frac{5}{2}\frac{\upsilon_A+\upsilon_B+\upsilon_C}{3}$	$-\frac{1}{3}(\delta_{AB}+\delta_{AC})+\frac{1}{4}(3J_{AB}+3J_{AC}+J_{BC})$ (01)	

Şekil 3.5. A_3BC sisteminin enerji düzey şeması.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. AB_2 Sistemi.

4.1.1. Karıştırma Katsayıları;

Aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_2 ve φ_3 dalga fonksiyonları $\Psi_2 = a\varphi_2 + b\varphi_3$ ve $\Psi_3 = a'\varphi_2 + b'\varphi_3$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_4 ve φ_5 dalga fonksiyonları $\Psi_4 = c\varphi_4 + d\varphi_5$ ve $\Psi_4 = c'\varphi_4 + d'\varphi_5$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Karıştırma katsayıları JACOBI programı kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

4.1.2. Geçiş Olasılıkları.

NMR spektrumlarında geçiş olasılıkları aşağıdaki ifade ile elde edilir.

$$P_{ij} = [\langle\Psi_j|H''|\Psi_i\rangle]^2$$

burada

$$H'' = \frac{1}{2}(I_+^A + I_-^A + I_+^B + I_-^B)$$

şeklindedir. Karıştırma katsayıları cinsinden geçiş olasılıkları aşağıda hesaplanmıştır.

(1) ⇔ (2,3) geçişleri için:

$$P_{12} = [\langle a|1/2,0\rangle + b|-1/2,1\rangle|H''|1/2,1\rangle]^2 = \frac{1}{4}(a+b)^2,\ P_{13} = \frac{1}{4}(a'+b')^2$$

(2,3) ⇔ (4,5) geçişleri için:

$$P_{24} = [\langle c|1/2,-1\rangle + d|-1/2,0\rangle|H''|a|1/2,0\rangle + b|-1/2,1\rangle]^2$$

$$P_{24} = \frac{1}{4}[a(c+d) + db]^2,\ P_{25} = \frac{1}{4}[a(c'+d') + d'b]^2$$

$$P_{34} = \frac{1}{4}[a'(c+d) + db']^2,\ P_{35} = \frac{1}{4}[a'(c'+d') + d'b']^2$$

(4,5) ⇔ (6) geçişleri için:

$$P_{46} = [\langle -1/2,-1|H''|c|1/2,-1\rangle + d|-1/2,0\rangle]^2 \Rightarrow P_{46} = \frac{1}{4}(c+d)^2,\ P_{56} = \frac{1}{4}(c'+d')^2$$

(7)⇔(8) geçişi için:

$$P_{78} = [\langle -1/2,0|H''|1/2,0\rangle]^2 \Rightarrow P_{78} = 0{,}25$$

AB_2 sistemi için geçiş türü, geçiş frekansları ve şiddetleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. AB_2 sistemi için karıştırma katsayıları.

δ=100 Hz, J=10 Hz		**δ=40 Hz, J=10 Hz**		**δ=20 Hz, J=10 Hz**	
a = 0,9986	b = -0,0524	a = 0,9903	b = -0,1387	a = 0,9571	b = -0,2898
a′ = 0,0524	b′ = 0,9986	a′ = 0,1387	b′ = 0,9903	a′ = 0,2898	b′ = 0,9571
c = 0,9989	d = -0,0475	c = 0,9940	d = -0,1091	c = 0,9820	d = -0,1891
c′ = 0,0475	d′ = 0,9989	c′ = 0,1091	d′ = 0,9940	c′ = 0,1891	d′ = 0,9820

Çizelge 4.1. (Devamı).

δ=13,97 Hz, J=8,08 Hz		**δ=48,60 Hz, J=5,70 Hz**	
a = 0,9422	b = -0,3349	a = 0,9981	b = -0,0619
a′ = 0,3349	b′ = 0,9422	a′ = 0,0619	b′ = 0,9981
c = 0,9779	d = -0,2093	c = 0,9985	d = -0,0551
c′ = 0,2093	d′ = 0,9779	c′ = 0,0551	d′ = 0,9985

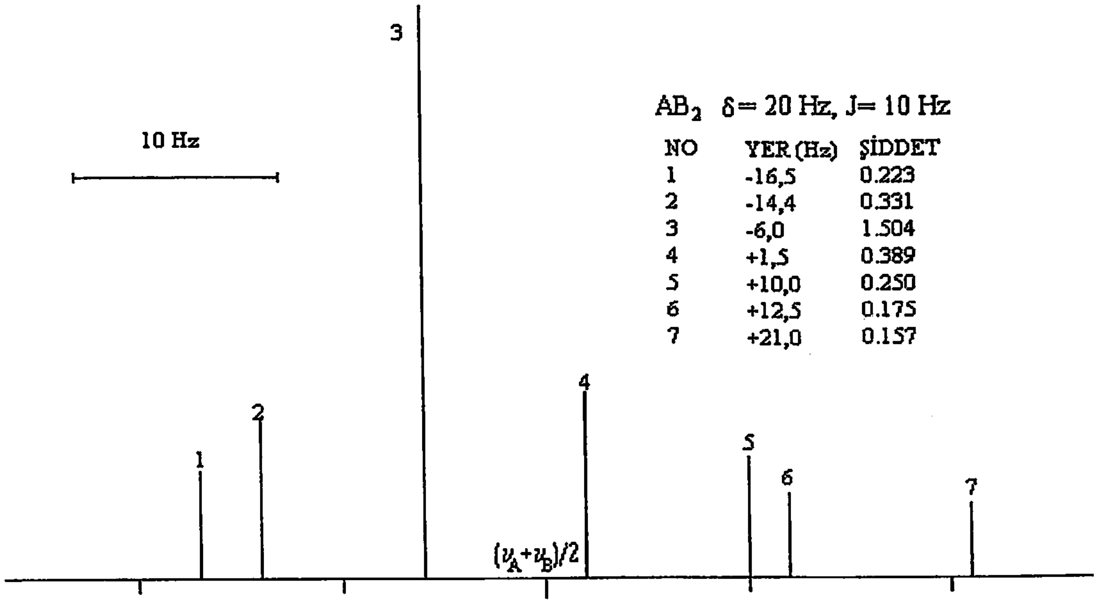
Şekil 4.1'de δ=20 Hz, J=10 Hz alınarak elde edilmiş olan, AB_2 spektrumu görülüyor. Şekil 4.2'de δ=40 Hz, J=10 Hz alınarak elde edilen spektrumda AB_2'den AX_2'ye gidiş belirginleşmektedir. Şekil 4.3'te δ=100 Hz, J=10 Hz alındığında AX_2 sinyaline benzer bir sinyal bulunmuştur.

Şekil 4.4'te Benzil alkolün methylene ve hydroxyl grubu protonlarının deneysel ve $\delta = 48{,}60$ Hz , J = 5,70 Hz kuramsal spektrumları alt alta verilmiştir.

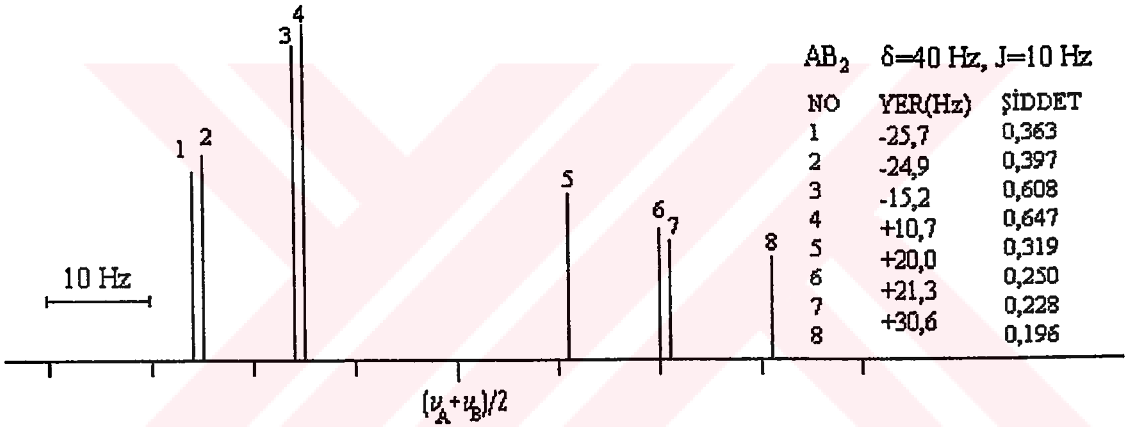
Şekil 4.5'te 1,2,3-Trichlorobenzen'in deneysel ve $\delta = 13{,}97$ Hz ve J = 8,08 Hz için elde ettiğimiz kuramsal spektrumları alt alta verilmiştir.

Tablo 4.2. AB_2 Sisteminin geçiş frekansları ve şiddetleri.

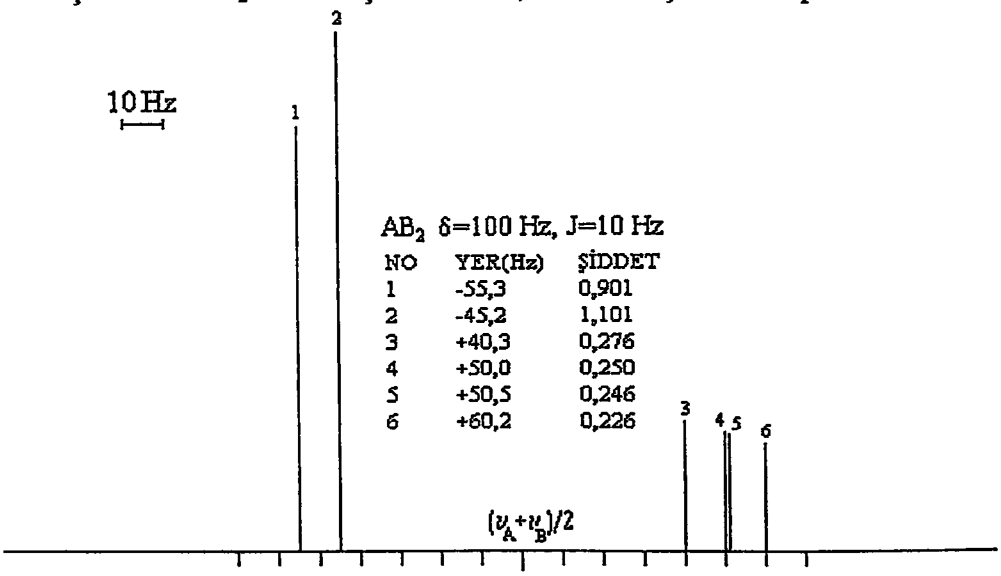
P_{ij}	Geçiş Türü	1.Örnek δ=100Hz, J=10 Hz		2.Örnek δ= 40Hz, J=10 Hz		3.Örnek δ=20 Hz, J=10 Hz		4.Örnek δ=13,97 Hz, J=8,08 Hz		5.Örnek δ=48,6 Hz, J=5,7 Hz	
		Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet
$P_{1,2}$	B	-55,2624	0,448	-25,7003	0,362	-16,5139	0,222	-12,4610	0,184	-27,3269	0,438
$P_{1,3}$	A	40,2624	0,276	10,7003	0,319	1,5139	0,389	0,3410	0,408	18,7769	0,281
$P_{2,4}$	B	-54,9752	0,454	-24,8486	0,398	-14,4490	0,332	-10,4537	0,316	-27,1305	0,446
$P_{2,5}$	A	50,5000	0,246	21,2492	0,228	12,4768	0,175	9,2857	0,156	24,6343	0,245
$P_{3,5}$	B	-45,0248	0,554	-15,1514	0,646	-5,5510	0,818	-3,5163	0,870	-21,4695	0,564
$P_{4,6}$	A	60,2376	0,226	30,5489	0,196	20,9629	0,157	15,9297	0,148	30,1574	0,223
$P_{5,6}$	B	-45,2376	0,548	-15;5489	0,608	-5,9629	0,686	-3,8097	0,704	-21,6074	0,556
$P_{7,8}$	A	50,0000	0,250	20,0000	0,250	10,0000	0,250	6,9850	0,250	24,300	0,250



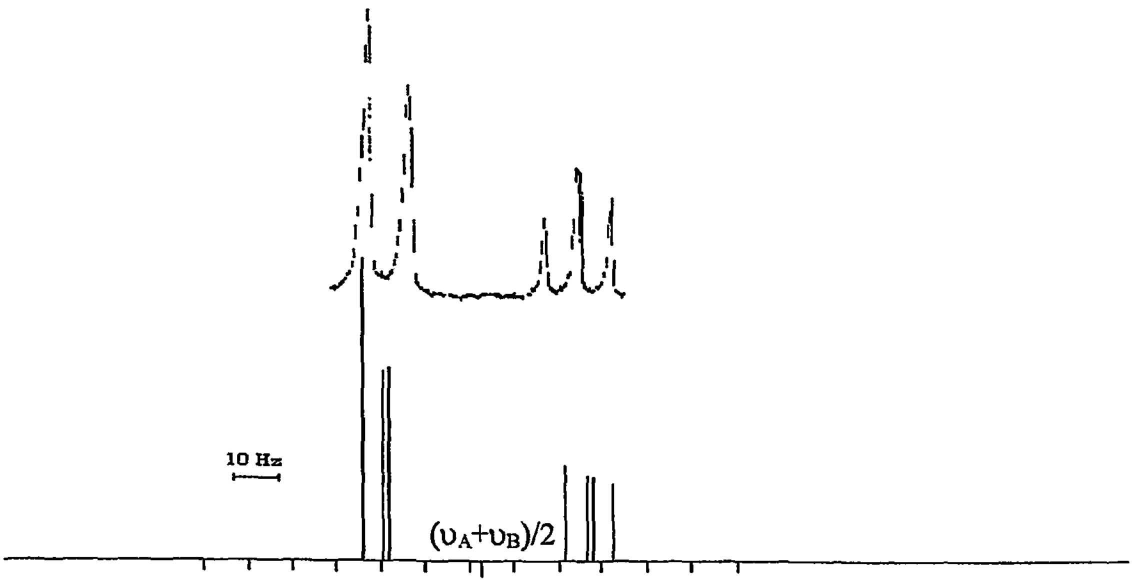
Şekil 4.1. AB$_2$ sistemi için δ=20 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum.



Şekil 4.2. AB$_2$ sistemi için δ=40 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum.

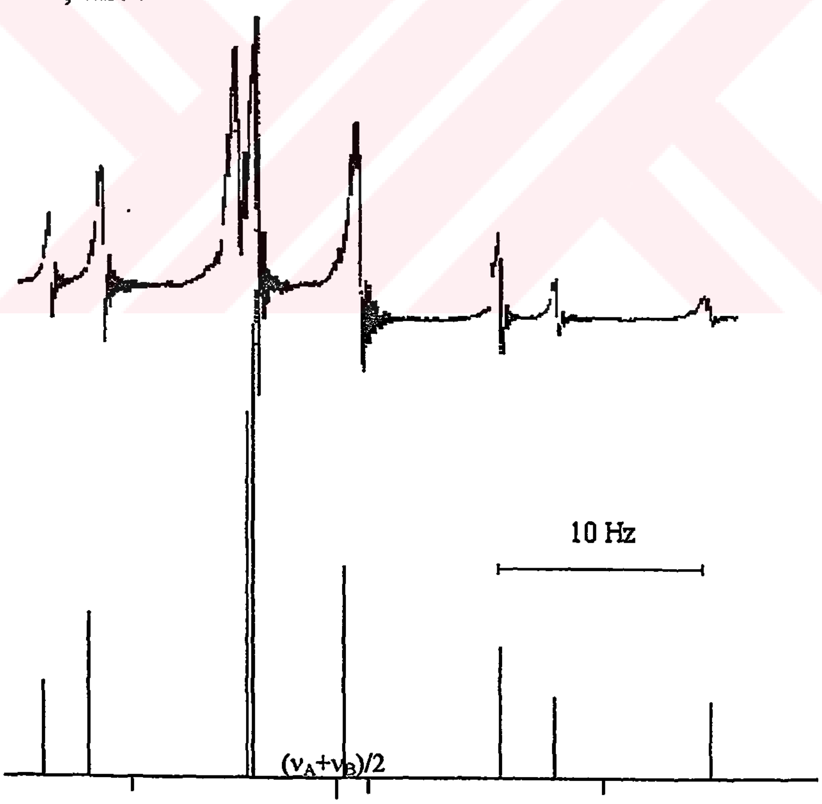


Şekil 4.3. AB$_2$ sistemi için δ=100 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum.



Şekil 4.4. Benzyl alkolün methylene ve hydroxyl grubu protonlarının deneysel ve kuramsal proton spektrumu. (δ = 48,60 Hz ve J = 5,70 Hz).

KAYNAK: P.L. Corio, Structure of High-Resolution NMR spectra, Academic Press New York, 1966, s.201



Şekil 4.5. 1,2,3-Trichlorobenzen'in deneysel ve kuramsal proton spektrumu. (δ = 13,97 Hz ve J = 8,08 Hz).

KAYNAK: P.L. Corio, Structure of High-Resolution NMR spectra, Academic Press New York, 1966, s.202

4.2 A_2B_2 Sistemi.

4.2.1. Karıştırma katsayıları;

Aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_2 ve φ_3 dalga fonksiyonları $\Psi_2 = a\varphi_2 + b\varphi_3$ ve $\Psi_3 = a'\varphi_2 + b'\varphi_3$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde Aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_4, φ_5 veφ_6 dalga fonksiyonları karışarak $\Psi_4 = c\varphi_4 + d\varphi_5 + e\varphi_6$, $\Psi_5 = c'\varphi_4 + d'\varphi_5 + e'\varphi_6$ ve $\Psi_6 = c''\varphi_4 + d''\varphi_5 + e''\varphi_6$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_7 veφ_8 dalga fonksiyonları karışarak $\Psi_7 = k\varphi_7 + l\varphi_8$ ve $\Psi_8 = k'\varphi_7 + l'\varphi_8$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Karıştırma katsayıları JACOBI programı kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

4.2.2. Geçiş Olasılıkları.

NMR spektrumlarında geçiş olasılıkları aşağıdaki ifade ile elde edilir.

$$P_{ij} = \left[\langle \Psi_j | H'' | \Psi_i \rangle\right]^2$$

burada

$$H'' = \frac{1}{2}\left(I_+^A + I_-^A + I_+^B + I_-^B\right)$$

şeklindedir. Karıştırma katsayıları cinsinden geçiş olasılıkları aşağıda hesaplanmıştır.

(1) ⇔ (2,3) geçişleri için:

$$P_{12} = \left[\langle a|+1,0\rangle + b|0,+1\rangle | H'' | +1,+1\rangle\right]^2 = \frac{1}{4}(a+b)^2, \quad P_{13} = \frac{1}{4}(a'+b')^2$$

(2,3) ⇔ (4,5,6) geçişleri için:

$$P_{24} = \left[\langle c|+1,-1\rangle + d|0,0\rangle + e|-1,+1\rangle | H'' | a|+1,0\rangle + b|0,+1\rangle\right]^2$$

$$P_{24} = \frac{1}{4}[a(c+d)+b(d+e)]^2, \quad P_{25} = \frac{1}{4}[a(c'+d')+b(d'+e')]^2, \quad P_{26} = \frac{1}{4}[a(c''+d'')+b(d''+e'')]^2$$

$$P_{34} = \frac{1}{4}[a'(c+d)+b'(d+e)]^2, \; P_{35} = \frac{1}{4}[a'(c'+d')+b'(d'+e')]^2, \; P_{36} = \frac{1}{4}[a'(c''+d'')+b'(d''+e'')]^2$$

(4,5,6) ⇔ (7,8) geçişleri için:

$$P_{47} = \left[\langle k|0,-1\rangle + l|-1,0\rangle | H'' | c|+1,-1\rangle + d|0,0\rangle + e|-1,+1\rangle\right]^2$$

$$P_{47} = \frac{1}{4}[k(c+d)+l(d+e)]^2, \; P_{48} = \frac{1}{4}[k(c'+d')+l(d'+e')]^2$$

$$P_{57} = \frac{1}{4}[k'(c+d)+l'(d+e)]^2, \; P_{58} = \frac{1}{4}[k'(c'+d')+l'(d'+e')]^2$$

Tablo 4.3. A_2B_2 sistemi için karıştırma katsayıları.

δ=100 Hz, J=10 Hz			δ=40 Hz, J=10 Hz		
a = 0,9988	b = 0,0498		a = 0,9925	b = 0,1222	
a′ = -0,0498	b′ = 0,9988		a′ = -0,1222	b′ = 0,9925	
c = 0,9990	d = 0,0452	e = 0,0014	c = 0,9951	d = 0,0982	e = 0,0099
c′ = -0,0453	d′ = 0,9974	e′ = 0,0554	c′ = -0,0985	d′ = 0,9819	e′ = 0,1617
c″ = 0,0011	d″ = -0,0554	e″ = 0,9985	c″ = 0,0061	d″ = -0,1619	e″ = 0,9868
f = 0,9988	g = 0,0498		f = 0,9925	g = 0,1222	
f′ = -0,0498	g′ = 0,9988		f′ = -0,1222	g′ = 0,9925	

Tablo 4.3. (Devamı).

δ=20 Hz, J=10 Hz			δ=35,96 Hz, J=7 Hz		
a = 0,9732	b = 0,2298		a = 0,9954	b = -0,0960	
a′ = -0,2298	b′ = 0,9732		a′ = 0,0960	b′ = 0,9954	
c = 0,9869	d = 0,1546	e = 0,0461	c = 0,9968	d = -0,0802	e = 0,0038
c′ = -0,1602	d′ = 0,9040	e′ = 0,3964	c′ = 0,0801	d′ = 0,9897	e′ = -0,1191
c″ = 0,0196	d″ = -0,3986	e″ = 0,9169	c″ = 0,0508	d″ = 0,1190	e″ = 0,9929
f = 0,9732	g = 0,2298		f = 0,9954	g = -0,0960	
f′ = -0,2298	g′ = 0,9732		f′ = 0,0960	g′ = 0,9954	

$$P_{67} = \frac{1}{4}\left[k''(c+d) + l''(d+e)\right]^2, \; P_{68} = \frac{1}{4}\left[k''(c'+d') + l''(d'+e')\right]^2$$

(7,8) ⇔ (9) geçişleri için:

$$P_{79} = \left[\langle -1,-1|\mathcal{H}''|k|0,-1\rangle + l|-1,0\rangle\right]^2 = \frac{1}{4}(k+l)^2, \quad P_{8,9} = \frac{1}{4}(k'+l')^2$$

(10) ⇔ (11), (11) ⇔ (12), (13) ⇔ (14) ve (14) ⇔ (15) geçişleri için:

$$P_{10,11} = \left[\langle 0,0|\mathcal{H}''|+1,0\rangle\right]^2 = 0{,}25, \qquad P_{11,12} = \left[\langle -1,0|\mathcal{H}''|0,0\rangle\right]^2 = 0{,}25$$

$$P_{13,14} = \left[\langle 0,0|\mathcal{H}''|0,+1\rangle\right]^2 = 0{,}25, \qquad P_{14,15} = \left[\langle 0,-1|\mathcal{H}''|0,0\rangle\right]^2 = 0{,}25$$

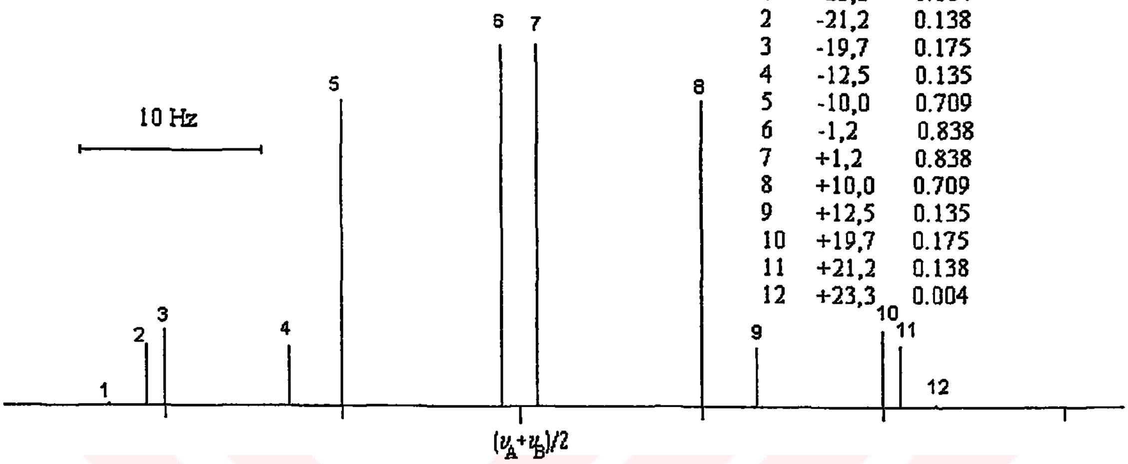
A_2B_2 sistemi için geçiş türü, geçiş frekansları ve şiddetleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Şekil 4.6'da δ=20 Hz, J=10 Hz alınarak elde edilmiş olan, A_2B_2 spektrumu görülüyor. Şekil 4.7'de δ=40 Hz, J=10 Hz alınarak elde edilen spektrumda A_2B_2'den A_2X_2'ye gidiş belirginleşmektedir. Şekil 4.8'de δ=100 Hz, J=10 Hz alındığında A_2X_2 sinyaline benzer bir sinyal bulunmuştur.

Şekil 4.9'da Pure ethylene monothiocarbonate protonlarının deneysel ve $\delta = 35{,}96$ Hz , $J = 7$ Hz kuramsal spektrumları alt alta verilmiştir.

Tablo 4.4. A_2B_2 Sisteminin geçiş frekansları ve şiddetleri.

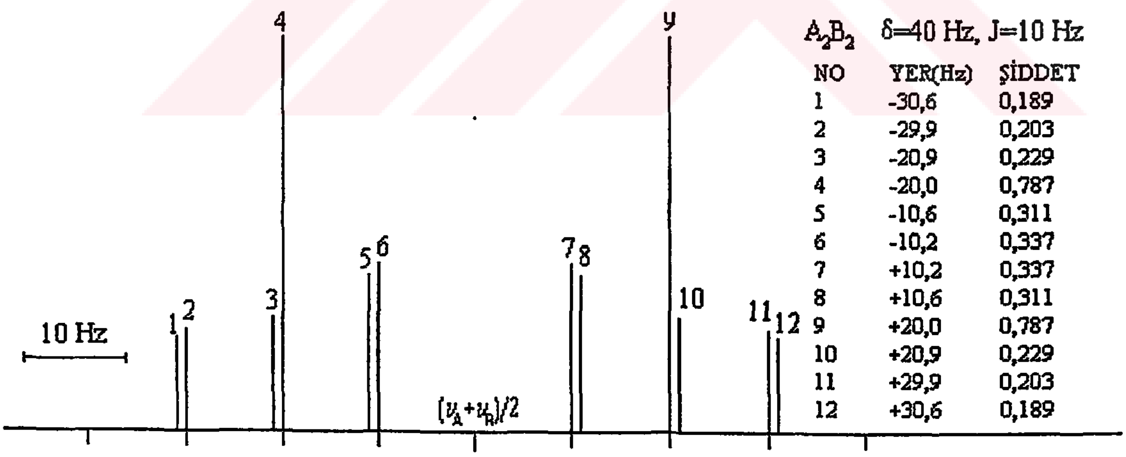
P_{ij}	Geçiş Türü	1.Örnek δ=100Hz, J=10 Hz		2.Örnek δ=40 Hz, J=10 Hz		3.Örnek δ=20 Hz, J=10 Hz		4.Örnek δ=35,96 Hz, J=7 Hz	
		Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet
$P_{1,2}$	B	-60,2494	0,225	-30,6155	0,189	-21,1803	0,138	-25,3175	0,202
$P_{1,3}$	A	40,2494	0,275	10,6155	0,311	1,1803	0,362	11,3175	0,298
$P_{2,4}$	B	-59,9777	0,228	-29,8826	0,203	-19,6468	0,175	-24,9269	0,211
$P_{2,5}$	A	50,1992	0,247	20,2942	0,287	9,8463	0,209	18,1825	0,241
$P_{3,5}$	B	-50,2996	0,246	-20,9368	0,229	-12,5143	0,135	-18,4525	0,235
$P_{2,6}$	Karışık	-	-	-	-	23,3414	0,004	-	-
$P_{3,6}$	A	40,0279	0,279	10,2039	0,337	0,9808	0,476	11,0619	0,315
$P_{4,7}$	A	59,9777	0,228	29,8826	0,203	19,6468	0,175	24,9269	0,211
$P_{5,7}$	B	-50,1992	0,247	-20,2943	0,287	-9,8463	0,209	-18,1825	0,241
$P_{6,7}$	Karışık	-	-	-	-	-23,3414	0,004	-	-
$P_{5,8}$	A	50,2996	0,246	20,9368	0,229	12,5143	0,135	18,4525	0,235
$P_{6,8}$	B	-40,2494	0,279	-10,2039	0,337	-0,9808	0,476	-11,0619	0,315
$P_{7,9}$	A	60,2494	0,225	30,6155	0,189	21,1803	0,138	25,3175	0,202
$P_{8,9}$	B	-40,2494	0,275	-10,6155	0,311	-1,1803	0,362	-11,3175	0,298
$P_{10,11}$	A	50,0000	0,250	20,0000	0,250	10,0000	0,250	17,9800	0,250
$P_{11,12}$	A	50,0000	0,250	20,0000	0,250	10,0000	0,250	17,9800	0,250
$P_{13,14}$	B	-50,0000	0,250	-20,0000	0,250	-10,0000	0,250	-17,9800	0,250
$P_{14,15}$	B	-50,0000	0,250	-20,0000	0,250	-10,0000	0,250	-17,9800	0,250



A_2B_2 δ= 20 Hz, J= 10 Hz

NO	YER(Hz)	ŞİDDET
1	-23,3	0.004
2	-21,2	0.138
3	-19,7	0.175
4	-12,5	0.135
5	-10,0	0.709
6	-1,2	0.838
7	+1,2	0.838
8	+10,0	0.709
9	+12,5	0.135
10	+19,7	0.175
11	+21,2	0.138
12	+23,3	0.004

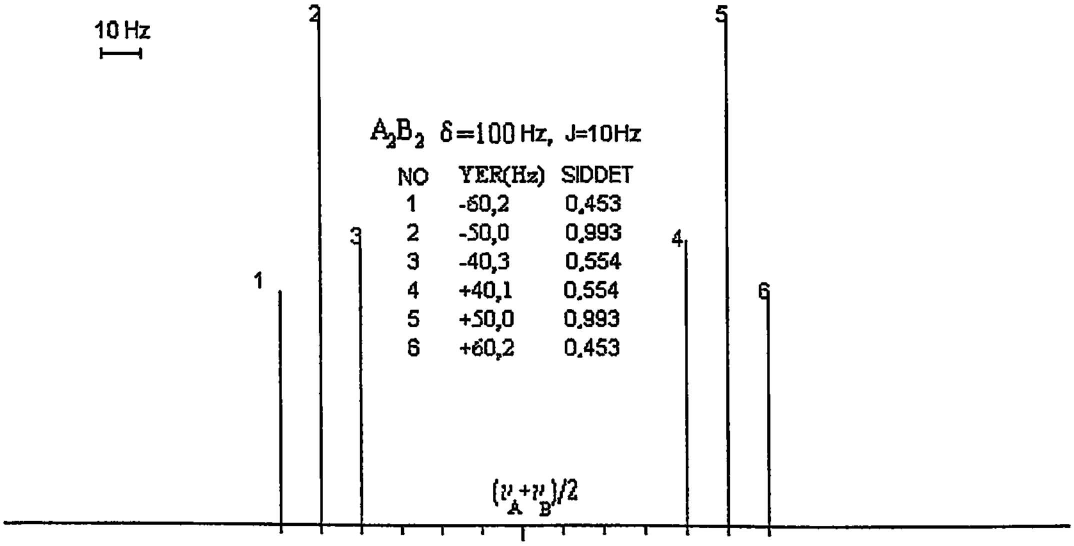
Şekil 4.6. A_2B_2 sistemi için δ=20 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum.



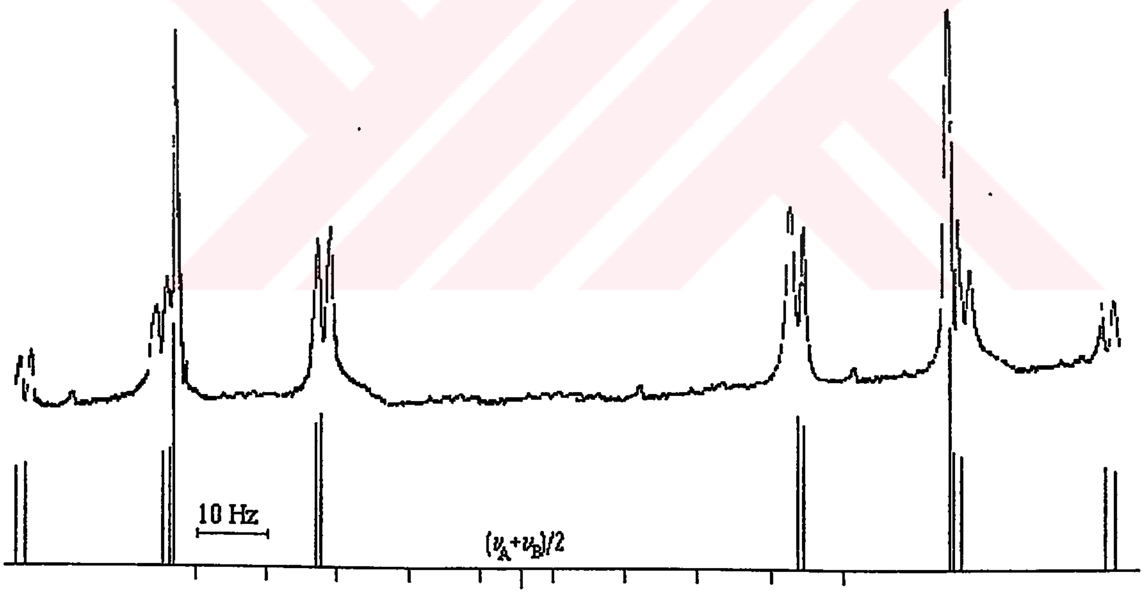
A_2B_2 δ=40 Hz, J=10 Hz

NO	YER(Hz)	ŞİDDET
1	-30,6	0,189
2	-29,9	0,203
3	-20,9	0,229
4	-20,0	0,787
5	-10,6	0,311
6	-10,2	0,337
7	+10,2	0,337
8	+10,6	0,311
9	+20,0	0,787
10	+20,9	0,229
11	+29,9	0,203
12	+30,6	0,189

Şekil 4.7. A_2B_2 sistemi için δ=40 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum.



Şekil 4.8. A_2B_2 sistemi için δ=100 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum.



Şekil 4.9. Pure ethylene monothiocarbonate protonlarının deneysel ve kuramsal spektrumu (δ=35,96 Hz, J=7 Hz).

KAYNAK: P.L. Corio, Structure of High-Resolution NMR spectra, Academic Press New York, 1966, s.241

4.3. A_2B_3 Sistemi.

4.3.1. Karıştırma Katsayıları;

Aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_2 ve φ_3 dalga fonksiyonları $\Psi_2 = a\varphi_2 + b\varphi_3$ ve $\Psi_3 = a'\varphi_2 + b'\varphi_3$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_4, φ_5 veφ_6 dalga fonksiyonları $\Psi_4 = c\varphi_4 + d\varphi_5 + e\varphi_6$, $\Psi_5 = c'\varphi_4 + d'\varphi_5 + e'\varphi_6$ ve $\Psi_6 = c''\varphi_4 + d''\varphi_5 + e''\varphi_6$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_7, φ_8 veφ_9 dalga fonksiyonları $\Psi_7 = f\varphi_7 + g\varphi_8 + h\varphi_9$, $\Psi_8 = f'\varphi_7 + g'\varphi_8 + h'\varphi_9$ ve $\Psi_9 = f''\varphi_7 + g''\varphi_8 + h''\varphi_9$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_{10} veφ_{11} dalga fonksiyonları $\Psi_{10} = j\varphi_{10} + k\varphi_{11}$ ve $\Psi_{11} = j'\varphi_{10} + k'\varphi_{11}$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_{14} veφ_{15} dalga fonksiyonları $\Psi_{14} = l\varphi_{14} + m\varphi_{15}$ ve $\Psi_{15} = l'\varphi_{14} + m'\varphi_{15}$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A ve I^B değerine sahip φ_{16} veφ_{17} dalga fonksiyonları $\Psi_{16} = p\varphi_{16} + q\varphi_{17}$ ve $\Psi_{17} = p'\varphi_{16} + q'\varphi_{17}$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Karıştırma katsayıları JACOBI programı kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.5'de gösterilmiştir.

4.3.2. Geçiş Olasılıkları.

NMR spektrumlarında geçiş olasılıkları aşağıdaki ifade ile elde edilir.

$$P_{ij} = \left[\langle \Psi_j | H'' | \Psi_i \rangle\right]^2$$

burada

$$H'' = \frac{1}{2}\left(I_+^A + I_-^A + I_+^B + I_-^B\right)$$

şeklindedir. Karıştırma katsayıları cinsinden geçiş olasılıkları aşağıda hesaplanmıştır.

(1) ⇔ (2,3) geçişleri için:

$$P_{12} = \left[\langle a|+1,+1/2\rangle + b|0,+3/2\rangle|H''|+1,+3/2\rangle\right]^2 = \frac{1}{4}(a+b)^2,\ P_{13} = \frac{1}{4}(a'+b')^2$$

(2,3) ⇔ (4,5,6) geçişleri için:

$$P_{24} = \left[\langle c|+1,-1/2\rangle + d|0,+1/2\rangle + e|-1,+3/2\rangle|H''|a|+1,+1/2\rangle + b|0,+3/2\rangle\right]^2$$

$$P_{24} = \frac{1}{4}[a(c+d)+b(d+e)]^2,\ P_{25} = \frac{1}{4}[a(c'+d')+b(d'+e')]^2,\ P_{26} = \frac{1}{4}[a(c''+d'')+b(d''+e'')]^2$$

$$P_{34} = \frac{1}{4}[a'(c+d)+b'(d+e)]^2,\ P_{35} = \frac{1}{4}[a'(c'+d')+b'(d'+e')]^2,\ P_{36} = \frac{1}{4}[a'(c''+d'')+b'(d''+e'')]^2$$

(4,5,6) ⇔ (7,8,9) geçişleri için:

$$P_{47} = \left[\langle f|+1,-3/2\rangle + g|0,-1/2\rangle + h|-1,+1/2\rangle|H''|c|+1,-1/2\rangle + d|0,+1/2\rangle + e|-1,+3/2\rangle\right]^2$$

$$P_{47} = \frac{1}{4}[c(f+g)+d(g+h)+eh]^2,\quad P_{48} = \frac{1}{4}[c(f'+g')+d(g'+h')+eh']^2$$

$$P_{49} = \frac{1}{4}[c(f''+g'')+d(g''+h'')+eh'']^2,\quad P_{57} = \frac{1}{4}[c'(f+g)+d'(g+h)+e'h]^2$$

$$P_{58} = \frac{1}{4}[c'(f'+g')+d'(g'+h')+e'h']^2,\quad P_{59} = \frac{1}{4}[c'(f''+g'')+d'(g''+h'')+e'h'']^2$$

$$P_{67} = \frac{1}{4}[c''(f+g)+d''(g+h)+e''h]^2,\quad P_{68} = \frac{1}{4}[c''(f'+g')+d''(g'+h')+e''h']^2$$

$$P_{69} = \frac{1}{4}[c''(f''+g'')+d''(g''+h'')+e''h'']^2$$

(7,8,9) ⇔ (10,11) geçişleri için:

$$P_{7,10} = \left[\langle j|0,-3/2\rangle + k|-1,-1/2\rangle|H''|f|+1,-3/2\rangle + g|0,-1/2\rangle + h|-1,+1/2\rangle\right]^2$$

$$P_{7,10} = \frac{1}{4}[j(f+g)+k(g+h)]^2,\ P_{7,11} = \frac{1}{4}[j'(f+g)+k'(g+h)]^2$$

$$P_{8,10} = \frac{1}{4}[j(f'+g')+k(g'+h')]^2,\ P_{8,11} = \frac{1}{4}[j'(f'+g')+k'(g'+h')]^2$$

$$P_{9,10} = \frac{1}{4}[j(f''+g'')+k(g''+h'')]^2,\ P_{9,11} = \frac{1}{4}[j'(f''+g'')+k'(g''+h'')]^2$$

(10,11) ⇔ (12) geçişleri için:

$$P_{10,12} = \left[\langle -1,-3/2|\mathcal{H}''|j|0,-3/2\rangle + k|-1,-1/2\rangle\right]^2 = \frac{1}{4}(j+k)^2,\ P_{11,12} = \frac{1}{4}(j'+k')^2$$

(13) $\Leftrightarrow$ (14,15) geçişleri için:

$$P_{13,14} = \left[\langle l|+1,-1/2\rangle + m|0,+1/2\rangle|\mathcal{H}''|+1,+1/2\rangle\right]^2 = \frac{1}{4}(l+m)^2,\ P_{13,15} = \frac{1}{4}(l'+m')^2$$

(14,15) $\Leftrightarrow$ (16,17) geçişleri için:

$$P_{14,16} = \left[\langle p|0,-1/2\rangle + q|-1,+1/2\rangle|\mathcal{H}''|l|+1,-1/2\rangle + m|0,+1/2\rangle\right]^2$$

$$P_{14,16} = \frac{1}{4}[lp + m(p+q)]^2,\ P_{14,17} = \frac{1}{4}[lp' + m(p'+q')]^2$$

$$P_{15,16} = \frac{1}{4}[l'p + m'(p+q)]^2,\ P_{15,17} = \frac{1}{4}[l'p' + m'(p'+q')]^2$$

(16,17) $\Leftrightarrow$ (18) geçişleri için:

$$P_{16,18} = \left[\langle -1,-1/2|\mathcal{H}''|p|0,-1/2\rangle + q|-1,+1/2\rangle\right]^2 = \frac{1}{4}(p+q)^2,\ P_{17,18} = \frac{1}{4}(p'+q')^2$$

(19) $\Leftrightarrow$ (20), (20) $\Leftrightarrow$ (21), (21) $\Leftrightarrow$ (22) ve (23) $\Leftrightarrow$ (24)geçişleri için:

$$P_{19,20} = \left[\langle 0,+1/2|\mathcal{H}''|0,+3/2\rangle\right]^2 = 0{,}25,\ P_{20,21} = \left[\langle 0,-1/2|\mathcal{H}''|0,+1/2\rangle\right]^2 = 0{,}25$$

$$P_{21,22} = \left[\langle 0,-3/2|\mathcal{H}''|0,-1/2\rangle\right]^2 = 0{,}25,\ P_{23,24} = \left[\langle 0,-1/2|\mathcal{H}''|0,+1/2\rangle\right]^2 = 0{,}25$$

A_2B_3 sistemi için geçiş türü, geçiş frekansları ve şiddetleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

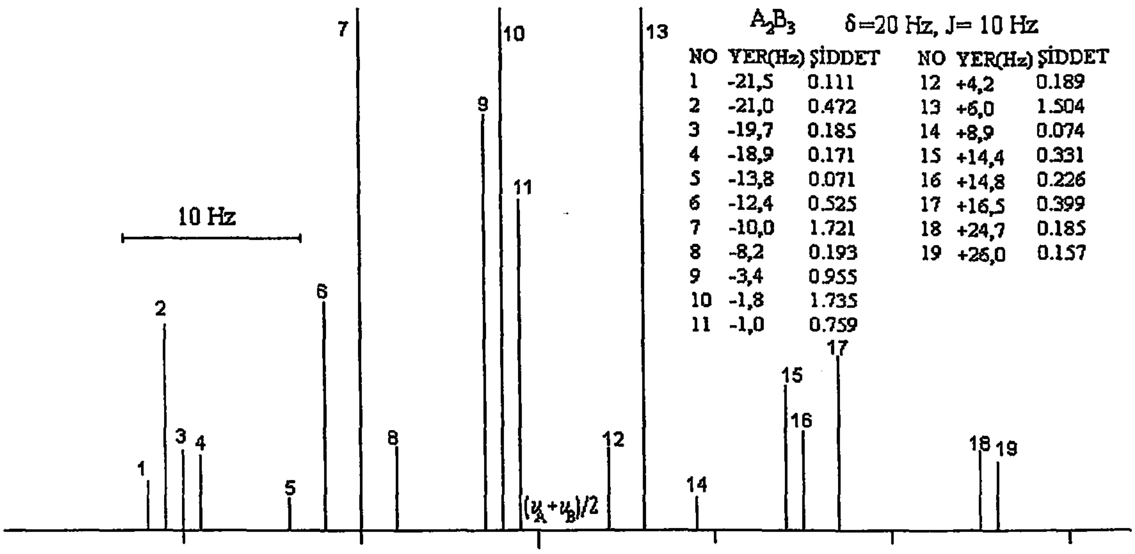
Şekil 4.10'da δ=20 Hz, J=10 Hz alınarak elde edilmiş olan, A_2B_3 spektrumu görülüyor. Şekil 4.11'de δ=40 Hz, J=10 Hz alınarak elde edilen spektrumda A_2B_3'den A_2X_3'ye gidiş belirginleşmektedir. Şekil 4.12'de δ=100 Hz, J=10 Hz alındığında A_2X_3 sinyaline benzer bir sinyal bulunmuştur. Şekil 4.13'de δ=54,1 Hz, J=7,5 Hz alınarak elde edilmiş olan, A_2B_3 spektrumu görülüyor.

Tablo 4.5. A_2B_3 sistemi için karıştırma katsayıları.

δ = 100 Hz, J = 10 Hz			δ = 40 Hz, J = 10 Hz			δ = 20 Hz, J = 10 Hz			δ = 54,10 Hz, J = 7,50 Hz		
a = 0,9986	b = -0,0524		a = 0,9903	b = -0,1387		a = 0,9571	b = -0,2898		a = 0,9973	b = -0,0739	
a' = 0,0524	b' = 0,9986		a' = 0,1387	b' = 0,9903		a' = 0,2898	b' = 0,9571		a' = 0,0739	b' = 0,9573	
c = 0,9989	d = -0,0474	e = 0,0015	c = 0,9940	d = -0,1086	e = 0,0134	c = 0,9815	d = -0,1739	e = 0,0802	c = 0,9979	d = -0,0642	e = 0,0024
c' = 0,0474	d' = 0,9972	e' = -0,0586	c' = 0,1091	d' = 0,9754	e' = -0,1915	c' = 0,1890	d' = 0,8133	e' = -0,5503	c' = 0,0642	d' = 0,9942	e' = -0,0868
c" = 0,0012	d" = 0,0586	e" = 0,9983	c" = 0,0077	d" = 0,1918	e" = 0,9814	c" = 0,0305	d" = 0,5553	e" = 0,8311	c" = 0,0032	d" = 0,0868	e" = 0,9962
f = 0,9991	g = -0,0433	h = 0,0012	f = 0,9959	g = -0,0896	h = 0,0077	f = 0,9902	g = -0,1364	h = 0,0284	f = 0,9984	g = -0,0570	h = 0,0018
f' = 0,0433	g' = 0,9977	h' = -0,0525	f' = 0,0898	g' = 0,9861	h' = -0,1397	f' = 0,1387	g' = 0,9447	h' = -0,2970	f' = 0,0569	g' = 0,9956	h' = -0,0741
f" = 0,0010	g" = 0,0525	h" = 0,9986	f" = 0,0050	g" = 0,1399	h" = 0,9902	f" = 0,0137	g" = 0,2981	h" = 0,9545	f" = 0,0024	g" = 0,0740	h" = 0,9973
j = 0,9989	k = -0,0475		j = 0,9940	k = -0,1091		j = 0,9820	k = -0,1891		j = 0,9979	k = -0,0644	
j' = 0,0475	k' = 0,9989		j' = 0,1091	k' = 0,9940		j' = 0,1891	k' = 0,9820		j' = 0,0644	k' = 0,9979	
l = 0,9989	m = -0,0475		l = 0,9940	m = -0,1091		l = 0,9820	m = -0,1891		l = 0,9979	m = -0,0644	
l' = 0,0475	m' = 0,9989		l' = 0,1091	m' = 0,9940		l' = 0,1891	m' = 0,9820		l' = 0,0644	m' = 0,9979	
n = 0,9986	o = -0,0524		n = 0,9903	o = -0,1387		n = 0,9571	o = -0,2898		n = 0,9973	o = -0,0739	
n' = 0,0524	o' = 0,9986		n' = 0,1387	o' = 0,9903		n' = 0,2898	o' = 0,9571		n' = 0,0739	o' = 0,9973	

Tablo 4.6. A_2B_3 Sisteminin geçiş frekansları ve şiddetleri.

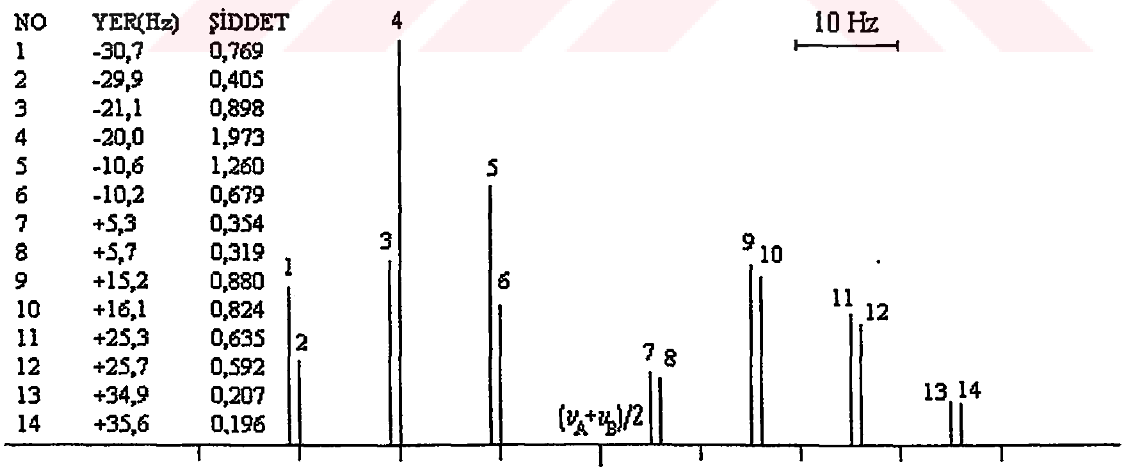
P_{ij}	Geçiş Türü	1.Örnek δ=100 Hz, J=10 Hz Geçiş Frekansı	1.Örnek Şiddet	2.Örnek δ=40 Hz, J=10 Hz Geçiş Frekansı	2.Örnek Şiddet	3.Örnek δ=20 Hz, J=10 Hz Geçiş Frekansı	3.Örnek Şiddet	4.Örnek δ=54,1 Hz, J=7,5 Hz Geçiş Frekansı	4.Örnek Şiddet
$P_{1,2}$	B	-60,2624	0,224	-30,7003	0,181	-21,5139	0,111	-34,8278	0,213
$P_{1,3}$	A	35,2624	0,276	5,7003	0,319	-3,4861	0,389	16,0778	0,287
$P_{2,4}$	B	-59,9754	0,227	-29,8528	0,198	-19,4779	0,162	-34,5148	0,219
$P_{2,5}$	A	45,2067	0,247	15,2777	0,233	4,1979	0,189	23,4937	0,244
$P_{3,5}$	B	-50,3181	0,246	-21,1229	0,215	-13,8299	0,071	-27,4119	0,242
$P_{2,6}$	Karışık	-	-	-	-	14,8217	0,010	-	-
$P_{3,6}$	A	35,0312	0,280	5,2754	0,354	-3,2061	0,566	15,8490	0,295
$P_{4,7}$	B	-59,9794	0,229	-29,9000	0,207	-19,7180	0,185	-34,5223	0,222
$P_{4,8}$	A	55,1922	0,248	25,3006	0,238	15,4429	0,216	30,9791	0,245
$P_{5,8}$	B	-49,9899	0,247	-19,8299	0,235	-8,2329	0,193	-27,0294	0,245
$P_{6,8}$	Karışık	-	-	-	-	-18,8567	0,009	-	-
$P_{5,9}$	A	45,3185	0,246	16,1282	0,215	8,8716	0,074	23,6625	0,242
$P_{6,9}$	B	-40,0308	0,280	-10,2701	0,354	-1,7522	0,569	-19,5984	0,295
$P_{7,10}$	A	64,9736	0,229	34,9042	0,207	24,7469	0,185	38,2728	0,222
$P_{8,10}$	B	-50,1920	0,247	-20,2964	0,239	-10,4140	0,221	-27,2286	0,245
$P_{8,11}$	A	55,2832	0,247	25,8014	0,230	16,5118	0,176	31,1056	0,244
$P_{9,11}$	B	-40,0252	0,277	-10,1567	0,324	-0,5927	0,416	-19,5863	0,288
$P_{10,12}$	A	65,2376	0,226	35,5489	0,196	25,9629	0,157	38,5421	0,218
$P_{11,12}$	B	-40,2376	0,247	-10,5489	0,304	-0,9629	0,343	-19,7921	0,282
$P_{13,14}$	B	-60,2376	0,678	-30,5489	0,588	-20,9629	0,471	-34,7921	0,654
$P_{13,15}$	A	45,2376	0,548	15,5489	0,608	5,9629	0,686	23,5361	0,564
$P_{14,16}$	A	54,9752	0,454	24,8486	0,398	14,4490	0,332	30,7643	0,438
$P_{15,16}$	B	-50,5000	0,738	-21,2492	0,684	-12,4768	0,525	-27,5639	0,729
$P_{15,17}$	A	45,0248	0,554	15,1514	0,646	5,5510	0,818	23,3417	0,576
$P_{16,18}$	A	55,2624	0,448	25,7003	0,362	16,5139	0,222	31,0778	0,426
$P_{17,18}$	B	-40,2624	0,828	-10,7003	0,957	-1,5139	1,167	-19,8278	0,861
$P_{19,20}$	B	-50,0000	0,250	-20,0000	0,250	-10,0000	0,250	-27,0500	0,250
$P_{20,21}$	B	-50,0000	0,250	-20,0000	0,250	-10,0000	0,250	-27,0500	0,250
$P_{21,22}$	B	-50,0000	0,250	-20,0000	0,250	-10,0000	0,250	-27,0500	0,250
$P_{23,24}$	B	-50,0000	0,750	-20,0000	0,750	-10,0000	0,750	-27,0500	0,750



A_2B_3 δ=20 Hz, J= 10 Hz

NO	YER(Hz)	ŞİDDET	NO	YER(Hz)	ŞİDDET
1	-21,5	0.111	12	+4,2	0.189
2	-21,0	0.472	13	+6,0	1.504
3	-19,7	0.185	14	+8,9	0.074
4	-18,9	0.171	15	+14,4	0.331
5	-13,8	0.071	16	+14,8	0.226
6	-12,4	0.525	17	+16,5	0.399
7	-10,0	1.721	18	+24,7	0.185
8	-8,2	0.193	19	+26,0	0.157
9	-3,4	0.955			
10	-1,8	1.735			
11	-1,0	0.759			

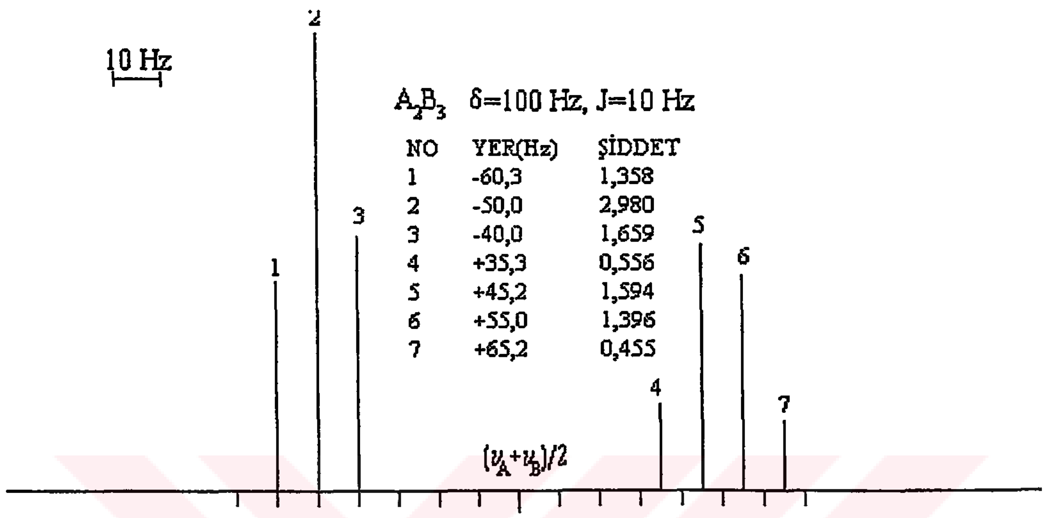
Şekil 4.10. A_2B_3 sistemi için δ=20 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum



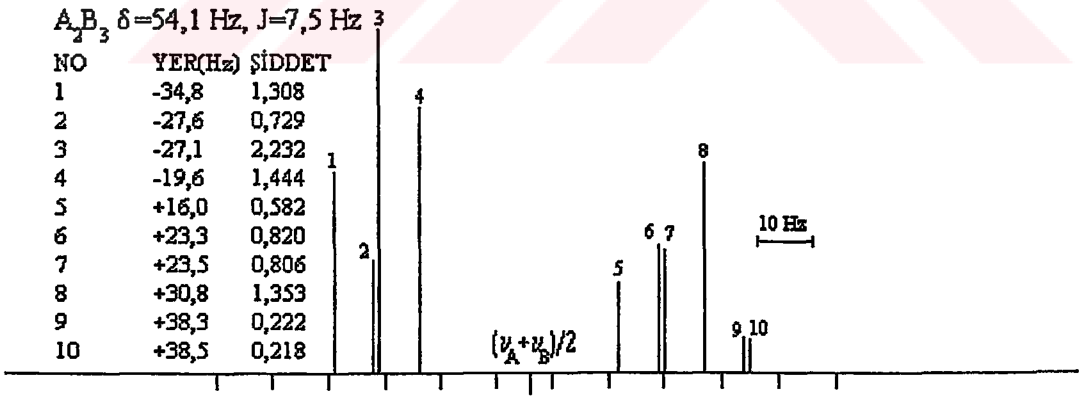
A_2B_3 δ=40 Hz, J=10 Hz

NO	YER(Hz)	ŞİDDET
1	-30,7	0,769
2	-29,9	0,405
3	-21,1	0,898
4	-20,0	1,973
5	-10,6	1,260
6	-10,2	0,679
7	+5,3	0,354
8	+5,7	0,319
9	+15,2	0,880
10	+16,1	0,824
11	+25,3	0,635
12	+25,7	0,592
13	+34,9	0,207
14	+35,6	0,196

Şekil 4.11. A_2B_3 sistemi için δ=40 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum.



Şekil 4.12. A_2B_3 sistemi için δ=100 Hz, J=10 Hz için örnek spektrum.



Şekil 4.13. A_2B_3 sistemi için δ=54,1 Hz, J=7,5 Hz için örnek spektrum.

4.4. ABC Sistemi (ANX Sistemi).

4.4.1. Karıştırma Katsayıları;

Aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip φ_2, φ_3 ve φ_4 dalga fonksiyonları $\Psi_2 = a\varphi_2 + b\varphi_3 + c\varphi_4$, $\Psi_3 = a'\varphi_2 + b'\varphi_3 + c'\varphi_4$ ve $\Psi_4 = a''\varphi_2 + b''\varphi_3 + c''\varphi_4$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip φ_5, φ_6 ve φ_7 dalga fonksiyonları $\Psi_5 = d\varphi_5 + e\varphi_6 + f\varphi_7$, $\Psi_6 = d'\varphi_5 + e'\varphi_6 + f'\varphi_7$ ve $\Psi_7 = d''\varphi_5 + e''\varphi_6 + f''\varphi_7$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Karıştırma katsayıları JACOBI programı kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

4.4.2. Geçiş Olasılıkları.

NMR spektrumlarında geçiş olasılıkları aşağıdaki ifade ile verilir.

$$P_{ij} = \left[\langle \Psi_j | H'' | \Psi_i \rangle\right]^2$$

burada

$$H'' = \frac{1}{2}\left(I_+^A + I_-^A + I_+^B + I_-^B + I_+^C + I_-^C\right)$$

şeklindedir. Karıştırma katsayıları cinsinden geçiş olasılıkları aşağıda hesaplanmıştır.

(1) ⇔ (2,3,4) geçişleri için:

$$P_{12} = \left[\left(a|1/2, 1/2, -1/2\rangle + b|1/2, -1/2, 1/2\rangle + c|-1/2, 1/2, 1/2\rangle\right| \mathcal{H}'' \,|\, 1/2, 1/2, 1/2\rangle\right]^2$$

$$= \frac{1}{4}(a+b+c)^2, \qquad P_{13} = \frac{1}{4}(a'+b'+c')^2, \qquad P_{14} = \frac{1}{4}(a''+b''+c'')^2$$

(2,3,4) ⇔ (5,6,7) geçişleri için:

$$P_{25} = \begin{bmatrix} \langle d|1/2,-1/2,-1/2\rangle + e|-1/2,1/2,-1/2\rangle + f|-1/2,-1/2,1/2\rangle| \mathcal{H}'' |a|\ 1/2, 1/2, -1/2\rangle + \\ b|1/2,-1/2,1/2\rangle + c|-1/2,1/2,1/2\rangle \end{bmatrix}^2$$

$$P_{25} = \frac{1}{4}\left[a(d+e) + b(d+f) + c(e+f)\right]^2, \; P_{26} = \frac{1}{4}\left[a(d'+e') + b(d'+f') + c(e'+f')\right]^2$$

$$P_{27}=\frac{1}{4}[a(d''+e'')+b(d''+f'')+c(e''+f'')]^2, P_{35}=\frac{1}{4}[a'(d+e)+b'(d+f)+c'(e+f)]^2$$

$$P_{36}=\frac{1}{4}[a'(d'+e')+b'(d'+f')+c'(e'+f')]^2, P_{37}=\frac{1}{4}[a'(d''+e'')+b'(d''+f'')+c'(e''+f'')]^2$$

$$P_{45}=\frac{1}{4}[a''(d+e)+b''(d+f)+c''(e+f)]^2, P_{46}=\frac{1}{4}[a''(d'+e')+b''(d'+f')+c''(e'+f')]^2$$

$$P_{47}=\frac{1}{4}[a''(d''+e'')+b''(d''+f'')+c''(e''+f'')]^2$$

(5,6,7) $\Leftrightarrow$ (8) geçişleri için:

$$P_{58}=\left[\langle -1/2,-1/2,-1/2|\mathcal{H}''|d|1/2,-1/2,-1/2\rangle+e|-1/2,1/2,-1/2\rangle+f|-1/2,-1/2,1/2\rangle\right]^2$$

$$=\frac{1}{4}(d+e+f)^2 \qquad P_{68}=\frac{1}{4}(d'+e'+f')^2 \quad P_{78}=\frac{1}{4}(d''+e''+f'')^2$$

ABC Sistemi için geçiş türü, geçiş frekansları ve şiddetleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

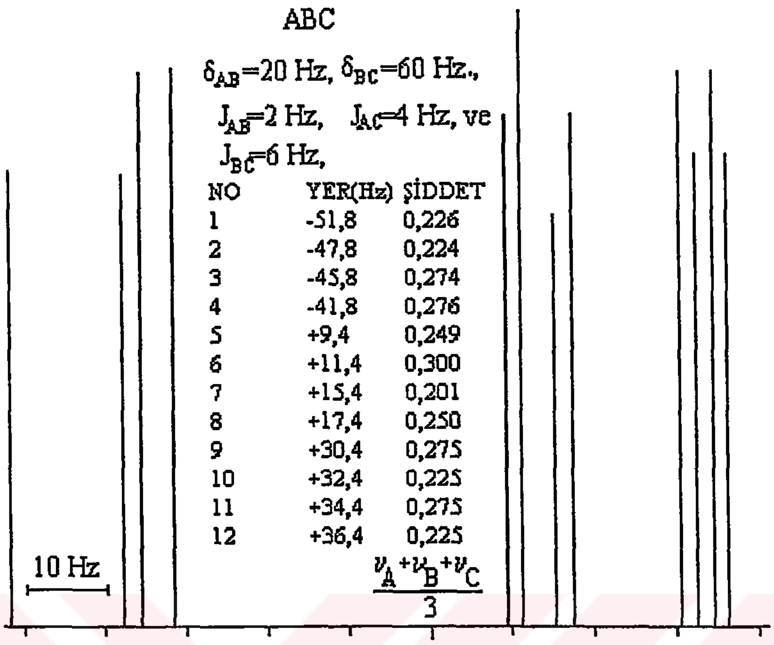
Şekil 4.14'de δ_{AB}=20 Hz, δ_{BC}=60 Hz, J_{AB}=2 Hz, J_{AC}=4 Hz ve J_{BC}=6 Hz alınarak elde edilmiş olan ABC spektrumu görülüyor. Şekil 4.15'de δ_{AB}=10 Hz, δ_{BC}=100 Hz, J_{AB}=1 Hz, J_{AC}=3 Hz ve J_{BC}=7 Hz alınarak elde edilen spektrumda ABC'den ANX'e gidiş belirginleşmektedir.

Tablo 4.7. ABC (ANX) sistemi için karıştırma katsayıları.

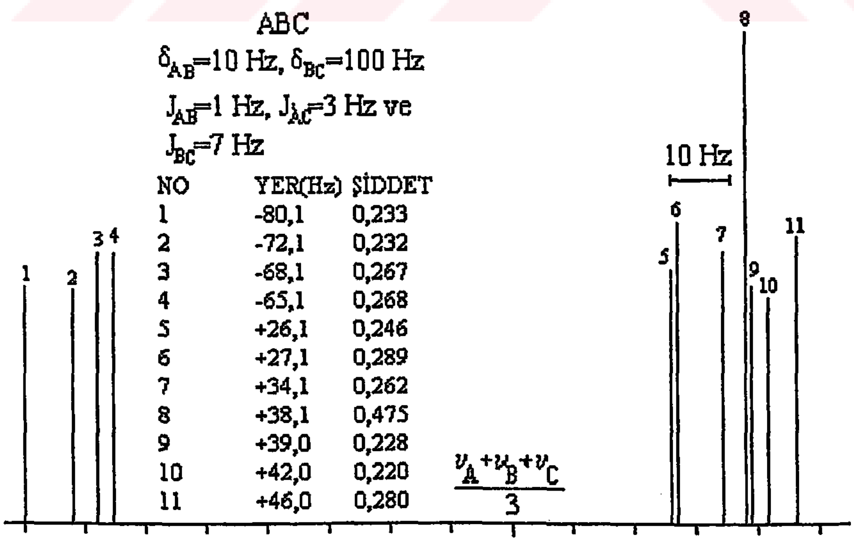
δ_{AB} = 20 Hz, δ_{BC} = 60 Hz, J_{AB} = 2 Hz, J_{AC} = 4 Hz ve J_{BC} =6 Hz			**δ_{AB} = 10 Hz, δ_{BC} = 100 Hz, J_{AB} = 1 Hz, J_{AC} = 3 Hz ve J_{BC} =7 Hz**			**δ_{AB} = 18,71 Hz, δ_{BC} = 146,09 Hz, J_{AB} = 1,45 Hz, J_{AC} = 6,37 Hz ve J_{BC} =14,01 Hz**			**δ_{AN} = 28,60 Hz, δ_{NX} = 40,80 Hz, J_{AN} = 8,60 Hz, J_{AX} = 1,70 Hz ve J_{NX} =0,80 Hz**		
a = 0,9988	b = -0,0490	c = 0,0006	a = 0,9988	b = -0,0490	c = 0,0006	a = 0,9989	b = -0,0470	c = 0,0002	a = 0,9999	b = -0,0106	c = 0,0007
a' = 0,0489	b' = 0,9977	c' = -0,0477	a' = 0,0489	b' = 0,9977	c' = -0,0477	a' = 0,0470	b' = 0,9984	c' = -0,0326	a' = 0,0106	b' = 0,9890	c' = -0,1477
a'' = 0,0017	b'' = 0,0477	c'' = 0,9989	a'' = 0,0017	b'' = 0,0477	c'' = 0,9989	a'' = 0,0013	b'' = 0,0325	c'' = 0,9995	a'' = 0,0009	b'' = 0,1477	c'' = 0,9890
d = 0,9986	e = -0,0523	f = 0,0020	d = 0,9986	e = -0,0523	f = 0,0020	d = 0,9988	e = -0,0485	f = 0,0021	d = 0,9897	e = -0,1434	f = 0,0008
d' = 0,0523	e' = 0,9973	f' =-0,0506	d' = 0,0523	e' = 0,9973	f' = -0,0506	d' = 0,0486	e' = 0,9976	f' =-0,0486	d' = 0,1434	e' = 0,9896	f' =-0,0091
d'' = 0,0006	e'' =0,0507	f'' = 0,9987	d'' = 0,0006	e'' =0,0507	f'' = 0,9987	d'' = 0,0002	e'' =0,0486	f'' = 0,9988	d'' = 0,0005	e'' =0,0091	f'' = 1,0000

Tablo 4.8. ABC (ANX) Sisteminin geçiş frekansları ve şiddetleri.

P_{ij}	Geçiş Türü	1.Örnek δ_{AB}=20 Hz, δ_{BC}=60 Hz, J_{AB}=2 Hz, J_{AC}=4 Hz ve J_{BC}=6 Hz		2. Örnek δ_{AN}=28,6 Hz, δ_{NX}=40,8 Hz, J_{AN}=8,6 Hz, J_{AX}=1,7 Hz ve J_{NX}=0,8 Hz		3. Örnek δ_{AB}=18,71 Hz, δ_{BC}=146.09 Hz, J_{AB}=1.45 Hz, J_{AC}=6.37 Hz ve J_{BC}=14.01 Hz		4. Örnek δ_{AB}=10 Hz, δ_{BC}=100Hz, J_{AB}=1Hz, J_{AC}=3Hz ve J_{BC}=7 Hz	
		Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet
$P_{1,2}$	C (X)	-51,8139	0,226	-37,9876	0,245	-114,1496	0,227	-80,1212	0,233
$P_{1,3}$	B (N)	9,4328	0,249	-1,2712	0,181	35,0360	0,256	26,1002	0,246
$P_{1,4}$	A	30,3811	0,275	28,1589	0,324	57,2836	0,267	38,0210	0,272
$P_{2,5}$	B	15,4278	0,201	-0,4523	0,175	49,0337	0,203	38,0896	0,203
$P_{3,5}$	C (X)	-45,8139	0,274	-37,1687	0,255	-100,1519	0,273	-68,1318	0,267
$P_{2,6}$	A	34,3812	0,275	29,8404	0,320	63,6547	0,273	46,0292	0,280
$P_{4,6}$	C (X)	-47,8138	0,224	-36,3061	0,245	-107,7785	0,226	-72,1130	0,232
$P_{3,7}$	A	32,3811	0,225	36,7581	0,177	58,7448	0,233	39,0234	0,228
$P_{4,7}$	B (N)	11,4328	0,300	7,3280	0,328	36,4972	0,291	27,1026	0,289
$P_{5,8}$	A	36,3811	0,225	38,4399	0,179	65,1159	0,227	42,0316	0,220
$P_{6,8}$	B (N)	17,4327	0,250	8,1472	0,316	50,4949	0,249	34,0920	0,262
$P_{7,8}$	C (X)	-41,8139	0,276	-35,4869	0,255	-93,7808	0,274	-65,1236	0,268

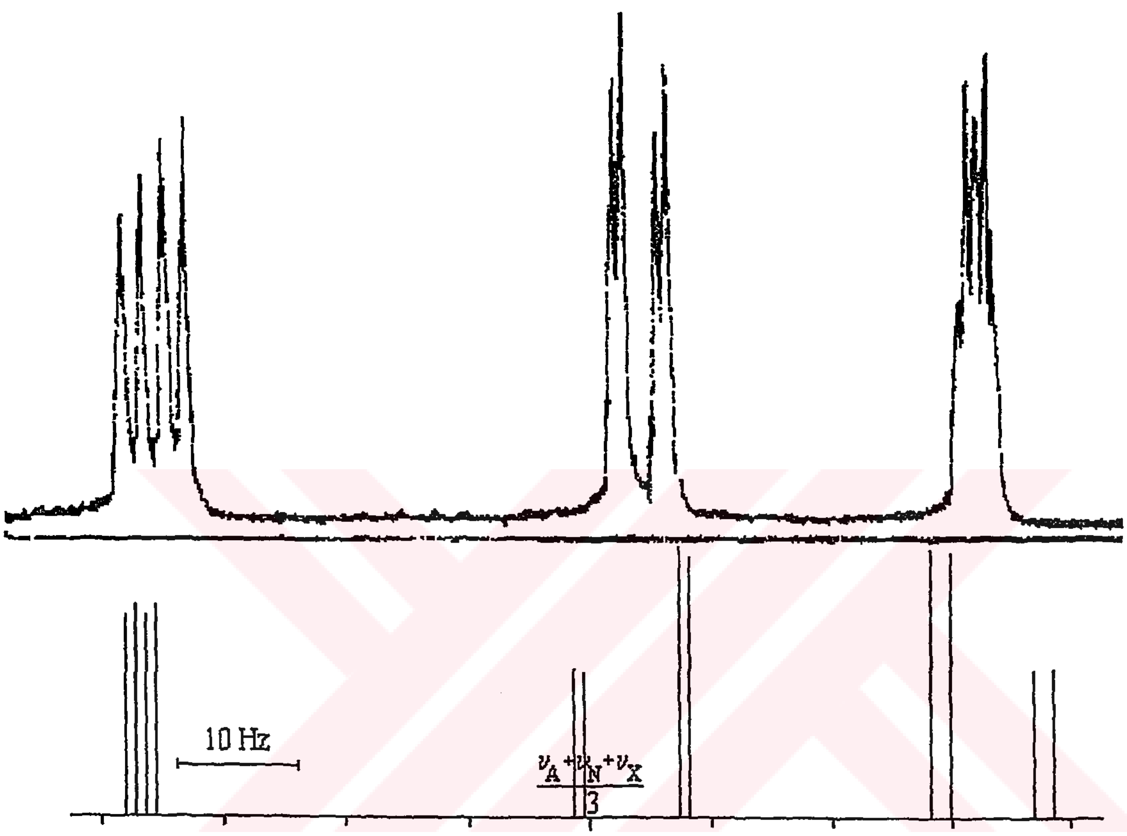


Şekil 4.14. ABC sisteminin δ_{AB}=20 Hz, δ_{BC}=60 Hz, J_{AB}=2 Hz, J_{AC}=4 Hz ve J_{BC}=6 Hz için örnek spektrum.



Şekil 4.15. ABC sisteminin δ_{AB}=10 Hz, δ_{BC}=100 Hz, J_{AB}=1 Hz, J_{AC}=3 Hz ve J_{BC}=7 Hz için örnek spektrum.

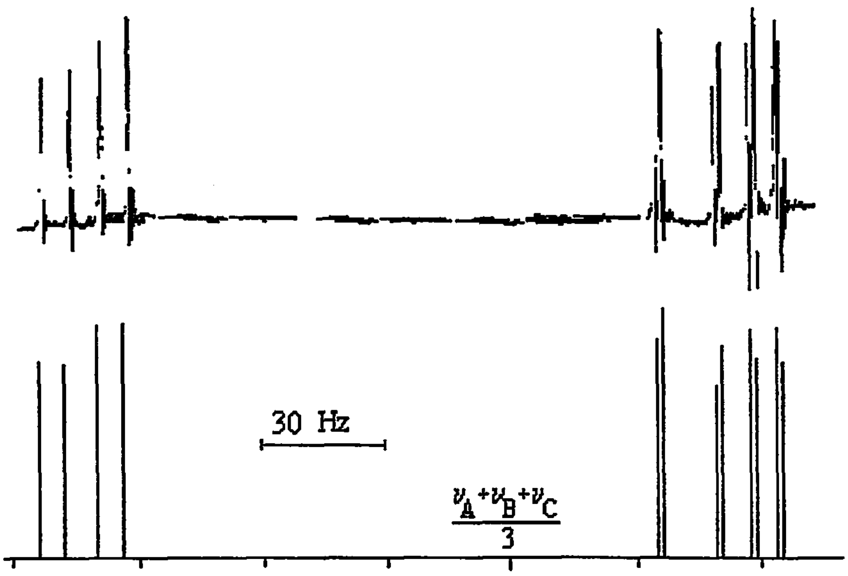
Çizelge 4.8'deki 2.Örnek parametre değerleri için elde edilen ANX kuramsal spektrumu ve Duran-2-aldehit maddesinin deneysel spektrumu Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Çizelge 4.8'deki 2.Örnek parametre değerleri için elde edilen ANX kuramsal spektrumu ve Duran-2-aldehit maddesinin deneysel spektrumu.

KAYNAK: F. Apaydın, Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Deney Düzenekleri, Ölçüm Yöntemleri, Ankara, 1991, s.312

Çizelge 4.8'deki 3.Örnek parametre değerleri için elde edilen ABC kuramsal spektrumu ve saf vinil asetat bileşiğinde vinil protonları NMR deneysel spektrumu Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Çizelge 4.8'deki 3.Örnek parametre değerleri için elde edilen ABC kuramsal spektrumu ve saf vinil asetat bileşiğinde vinil protonları NMR deneysel spektrumu.

KAYNAK: P.L. Corio, Structure of High-Resolution NMR spectra, Academic Press New York, 1966, s.275

4.5. A_3BC Sistemi.

4.5.1. Karıştırma Katsayıları;

Aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip φ_2, φ_3 ve φ_4 dalga fonksiyonları $\Psi_2 = a\varphi_2 + b\varphi_3 + c\varphi_4$, $\Psi_3 = a'\varphi_2 + b'\varphi_3 + c'\varphi_4$ ve $\Psi_4 = a''\varphi_2 + b''\varphi_3 + c''\varphi_4$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip $\varphi_5, \varphi_6, \varphi_7$ ve φ_8 dalga fonksiyonları $\Psi_5 = d\varphi_5 + e\varphi_6 + f\varphi_7 + g\varphi_8$, $\Psi_6 = d'\varphi_5 + e'\varphi_6 + f'\varphi_7 + g'\varphi_8$, $\Psi_7 = d''\varphi_5 + e''\varphi_6 + f''\varphi_7 + g''\varphi_8$ ve $\Psi_8 = d'''\varphi_5 + e'''\varphi_6 + f'''\varphi_7 + g'''\varphi_8$ olmak üzere dört dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip $\varphi_9, \varphi_{10}, \varphi_{11}$ ve φ_{12} dalga fonksiyonları $\Psi_9 = h\varphi_9 + j\varphi_{10} + k\varphi_{11} + l\varphi_{12}$, $\Psi_{10} = h'\varphi_9 + j'\varphi_{10} + k'\varphi_{11} + l'\varphi_{12}$, $\Psi_{11} = h''\varphi_9 + j''\varphi_{10} + k''\varphi_{11} + l''\varphi_{12}$ ve $\Psi_{12} = h'''\varphi_9 + j'''\varphi_{10} + k'''\varphi_{11} + l'''\varphi_{12}$ olmak üzere dört dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip $\varphi_{13}, \varphi_{14}$ ve φ_{15} dalga fonksiyonları $\Psi_{13} = m\varphi_{13} + n\varphi_{14} + o\varphi_{15}$, $\Psi_{14} = m'\varphi_{13} + n'\varphi_{14} + o'\varphi_{15}$ ve $\Psi_{15} = m''\varphi_{13} + n''\varphi_{14} + o''\varphi_{15}$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip

φ_{18}, φ_{19} ve φ_{20} dalga fonksiyonları $\Psi_{18} = p\varphi_{18} + q\varphi_{19} + r\varphi_{20}$, $\Psi_{19} = p'\varphi_{18} + q'\varphi_{19} + r'\varphi_{20}$ ve $\Psi_{20} = p''\varphi_{18} + q''\varphi_{19} + r''\varphi_{20}$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Aynı şekilde aynı F_z, I^A, I^B ve I^C değerine sahip φ_{21}, φ_{22} ve φ_{23} dalga fonksiyonları $\Psi_{21} = s\varphi_{21} + t\varphi_{22} + v\varphi_{23}$, $\Psi_{22} = s'\varphi_{21} + t'\varphi_{22} + v'\varphi_{23}$ ve $\Psi_{23} = s''\varphi_{21} + t''\varphi_{22} + v''\varphi_{23}$ olmak üzere üç dalga fonksiyonu verecek şekilde karışırlar. Karıştırma katsayıları JACOBI programı kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

4.5.2. Geçiş Olasılıkları;

NMR spektrumlarında geçiş olasılıkları aşağıdaki ifade ile verilir.

$$P_{ij} = \left[\langle \Psi_j | \mathcal{H}'' | \Psi_i \rangle\right]^2$$

burada

$$H'' = \frac{1}{2}\left(I_+^A + I_-^A + I_+^B + I_-^B + I_+^C + I_-^C\right)$$

şeklindedir. Karıştırma katsayıları cinsinden geçiş olasılıkları aşağıda hesaplanmıştır.

(1) ⇔ (2,3,4) geçişleri için:

$$P_{12} = \left[\left(a|3/2, 1/2, -1/2\rangle + b|3/2, -1/2, 1/2\rangle + c|1/2, 1/2, 1/2\rangle\right| \mathcal{H}'' \left| 3/2, 1/2, 1/2\rangle\right]^2$$

$$= \frac{1}{4}(a+b+c)^2, \qquad P_{13} = \frac{1}{4}(a'+b'+c')^2, \qquad P_{14} = \frac{1}{4}(a''+b''+c'')^2$$

(2,3,4) ⇔ (5,6,7,8) geçişleri için:

$$P_{25} = \begin{bmatrix} \langle d|3/2,-1/2,-1/2\rangle + e|1/2,1/2,-1/2\rangle + f|1/2,-1/2,1/2\rangle + g|-1/2,1/2,1/2\rangle| \mathcal{H}'' |a|3/2,1/2,-1/2\rangle + \\ b|3/2,-1/2,1/2\rangle + c|1/2,1/2,1/2\rangle \end{bmatrix}^2$$

$$P_{25} = \frac{1}{4}[a(d+e)+b(d+f)+c(e+f+g)]^2, \quad P_{26} = \frac{1}{4}[a(d'+e')+b(d'+f')+c(e'+f'+g')]^2$$

$$P_{27} = \frac{1}{4}[a(d''+e'')+b(d''+f'')+c(e''+f''+g'')]^2, \quad P_{28} = \frac{1}{4}[a(d'''+e''')+b(d'''+f''')+c(e'''+f'''+g''')]^2$$

$$P_{35} = \frac{1}{4}[a'(d+e)+b'(d+f)+c'(e+f+g)]^2 \quad P_{36} = \frac{1}{4}[a'(d'+e')+b'(d'+f')+c'(e'+f'+g')]^2$$

$$P_{37} = \frac{1}{4}[a'(d''+e'')+b'(d''+f'')+c'(e''+f''+g'')]^2 \quad P_{38} = \frac{1}{4}[a'(d'''+e''')+b'(d'''+f''')+c'(e'''+f'''+g''')]^2$$

$$P_{45}=\frac{1}{4}\left[a''(d+e)+b''(d+f)+c''(e+f+g)\right]^2,\ P_{46}=\frac{1}{4}\left[a''(d'+e')+b''(d'+f')+c''(e'+f'+g')\right]^2$$

$$P_{47}=\frac{1}{4}\left[a''(d''+e'')+b''(d''+f'')+c''(e''+f''+g'')\right]^2,\ P_{48}=\frac{1}{4}\left[a''(d'''+e)''+b''(d'''+f''')+c''(e'''+f'''+g''')\right]^2$$

(5,6,7,8) $\Leftrightarrow$ (9,10,11,12) geçişleri için:

$$P_{59}=\frac{1}{4}\begin{bmatrix}\langle h|1/2,-1/2,-1/2\rangle+j|-1/2,1/2,-1/2\rangle+k|-1/2,-1/2,1/2\rangle+l|-3/2,1/2,1/2\rangle|\mathcal{H}'|d|3/2,-1/2,-1/2\rangle+\\ e|1/2,1/2,-1/2\rangle+f|1/2,-1/2,1/2\rangle+g|-1/2,1/2,1/2\rangle\end{bmatrix}_2$$

$$P_{59}=\frac{1}{4}\left[dh+e(h+j)+f(h+k)+g(j+k+l)\right]^2,\ P_{5,10}=\frac{1}{4}\left[dh'+e(h'+j')+f(h'+k')+g(j'+k'+l')\right]^2$$

$$P_{5,11}=\frac{1}{4}\left[dh''+e(h''+j'')+f(h''+k'')+g(j''+k''+l'')\right]^2,\ P_{5,12}=\frac{1}{4}\left[dh'''+e(h'''+j''')+f(h'''+k''')+g(j'''+k'''+l''')\right]^2$$

$$P_{69}=\frac{1}{4}\left[d'h+e'(h+j)+f'(h+k)+g'(j+k+l)\right]^2,\ P_{6,10}=\frac{1}{4}\left[d'h'+e'(h'+j')+f'(h'+k')+g'(j'+k'+l')\right]^2$$

$$P_{6,11}=\frac{1}{4}\left[d'h''+e'(h''+j'')+f'(h''+k'')+g'(j''+k''+l'')\right]^2,\ P_{6,12}=\frac{1}{4}\left[d'h'''+e'(h'''+j''')+f'(h'''+k''')+g'(j'''+k'''+l''')\right]^2$$

$$P_{79}=\frac{1}{4}\left[d''h+e''(h+j)+f''(h+k)+g''(j+k+l)\right]^2,\ P_{7,10}=\frac{1}{4}\left[d''h'+e''(h'+j')+f''(h'+k')+g''(j'+k'+l')\right]^2$$

$$P_{7,11}=\frac{1}{4}\left[d''h''+e''(h''+j'')+f''(h''+k'')+g''(j''+k''+l'')\right]^2,\ P_{7,12}=\frac{1}{4}\left[d''h'''+e''(h'''+j''')+f''(h'''+k''')+g''(j'''+k'''+l''')\right]^2$$

$$P_{89}=\frac{1}{4}\left[d'''h+e'''(h+j)+f'''(h+k)+g'''(j+k+l)\right]^2,\ P_{8,10}=\frac{1}{4}\left[d'''h'+e'''(h'+j')+f'''(h'+k')+g'''(j'+k'+l')\right]^2$$

$$P_{8,11}=\frac{1}{4}\left[d'''h''+e'''(h''+j'')+f'''(h''+k'')+g'''(j''+k''+l'')\right]^2,\ P_{8,12}=\frac{1}{4}\left[d'''h'''+e'''(h'''+j''')+f'''(h'''+k''')+g'''(j'''+k'''+l''')\right]^2$$

(9,10,11,12) $\Leftrightarrow$ (13,14,15) geçişleri için:

$$P_{9,13}=\begin{bmatrix}\langle m|-1/2,-1/2,-1/2\rangle+n|-3/2,1/2,-1/2\rangle+o|-3/2,-1/2,1/2\rangle|\mathcal{H}''|h|1/2,-1/2,-1/2\rangle+\\ j|-1/2,1/2,-1/2\rangle+k|-1/2,-1/2,1/2\rangle+l|-3/2,1/2,1/2\rangle\end{bmatrix}_2$$

$$P_{9,13}=\frac{1}{4}\left[hm+j(m+n)+k(m+o)+l(n+o)\right]^2,\ P_{9,14}=\frac{1}{4}\left[hm'+j(m'+n')+k(m'+o')+l(n'+o')\right]^2$$

$$P_{9,15}=\frac{1}{4}\left[hm''+j(m''+n'')+k(m''+o'')+l(n''+o'')\right]^2,\ P_{10,13}=\frac{1}{4}\left[h'm+j'(m+n)+k'(m+o)+l'(n+o)\right]^2$$

$$P_{10,14}=\frac{1}{4}\left[h'm'+j'(m'+n')+k'(m'+o')+l'(n'+o')\right]^2,\ P_{10,15}=\frac{1}{4}\left[h'm''+j'(m''+n'')+k'(m''+o'')+l'(n''+o'')\right]^2$$

$$P_{11,13}=\frac{1}{4}\left[h''m+j''(m+n)+k''(m+o)+l''(n+o)\right]^2,\ P_{11,14}=\frac{1}{4}\left[h''m'+j''(m'+n')+k''(m'+o')+l''(n'+o')\right]^2$$

$$P_{11,15}=\frac{1}{4}\left[h''m''+j''(m''+n'')+k''(m''+o'')+l''(n''+o'')\right]^2,\ P_{12,13}=\frac{1}{4}\left[h'''m+j'''(m+n)+k'''(m+o)+l'''(n+o)\right]^2$$

$$P_{12,14}=\frac{1}{4}\left[h'''m'+j'''(m'+n')+k'''(m'+o')+l'''(n'+o')\right]^2,\ P_{12,15}=\frac{1}{4}\left[h'''m''+j'''(m''+n'')+k'''(m''+o'')+l'''(n''+o'')\right]^2$$

(13,14,15) ⇔ (16) geçişleri için:

$$P_{13,16}=\left[\langle -3/2,-1/2,-1/2|\,\mathcal{H}''\,|m|-1/2,-1/2,-1/2\rangle+n|-3/2,1/2,-1/2\rangle+o|-3/2,-1/2,1/2\rangle\right]^2$$

$$P_{13,16}=\frac{1}{4}(m+n+o)^2,\qquad P_{14,16}=\frac{1}{4}(m'+n'+o')^2,\qquad P_{15,16}=\frac{1}{4}(m''+n''+o'')^2$$

(17) ⇔ (18,19,20) geçişleri için:

$$P_{17,18}=\left[\langle p|1/2,1/2,-1/2\rangle+q|1/2,-1/2,1/2\rangle+r|-1/2,1/2,1/2\rangle|\,\mathcal{H}''\,|1/2,1/2,1/2\rangle\right]^2$$

$$P_{17,18}=\frac{1}{4}(p+q+r)^2,\qquad P_{17,19}=\frac{1}{4}(p'+q'+r')^2,\qquad P_{17,20}=\frac{1}{4}(p''+q''+r'')^2$$

(18,19,20) ⇔ (21,22,23) geçişleri için:

$$P_{18,21}=\begin{bmatrix}\langle s|1/2,-1/2,-1/2\rangle+t|-1/2,1/2,-1/2\rangle+v|-1/2,-1/2,1/2\rangle|\,\mathcal{H}''\,|p|1/2,1/2,-1/2\rangle+\\ q|1/2,-1/2,1/2\rangle+r|-1/2,1/2,1/2\rangle\end{bmatrix}^2$$

$$P_{18,21}=\frac{1}{4}\left[p(s+t)+q(s+v)+r(t+v)\right]^2,\ P_{18,22}=\frac{1}{4}\left[p(s'+t')+q(s'+v')+r(t'+v')\right]^2$$

$$P_{18,23}=\frac{1}{4}\left[p(s''+t'')+q(s''+v'')+r(t''+v'')\right]^2,\ P_{19,21}=\frac{1}{4}\left[p'(s+t)+q'(s+v)+r'(t+v)\right]^2$$

$$P_{19,22}=\frac{1}{4}\left[p'(s'+t')+q'(s'+v')+r'(t'+v')\right]^2,\ P_{19,23}=\frac{1}{4}\left[p'(s''+t'')+q'(s''+v'')+r'(t''+v'')\right]^2$$

$$P_{20,21}=\frac{1}{4}\left[p''(s+t)+q''(s+v)+r''(t+v)\right]^2,\ P_{20,22}=\frac{1}{4}\left[p''(s'+t')+q''(s'+v')+r''(t'+v')\right]^2$$

$$P_{20,23}=\frac{1}{4}\left[p''(s''+t'')+q''(s''+v'')+r''(t''+v'')\right]^2$$

(21,22,23) ⇔ (24) geçişleri için:

$$P_{21,24}=\left[\langle -1/2,-1/2,-1/2|\,\mathcal{H}''\,|s|1/2,-1/2,-1/2\rangle+t|-1/2,1/2,-1/2\rangle+v|-1/2,-1/2,1/2\rangle\right]^2$$

$$P_{21,24}=\frac{1}{4}(s+t+v)^2,\ P_{22,24}=\frac{1}{4}(s'+t'+v')^2,\ P_{23,24}=\frac{1}{4}(s''+t''+v'')^2$$

A_3BC Sistemi için geçiş türü, geçiş frekansları ve şiddetleri benzer şekilde hesaplanmış ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

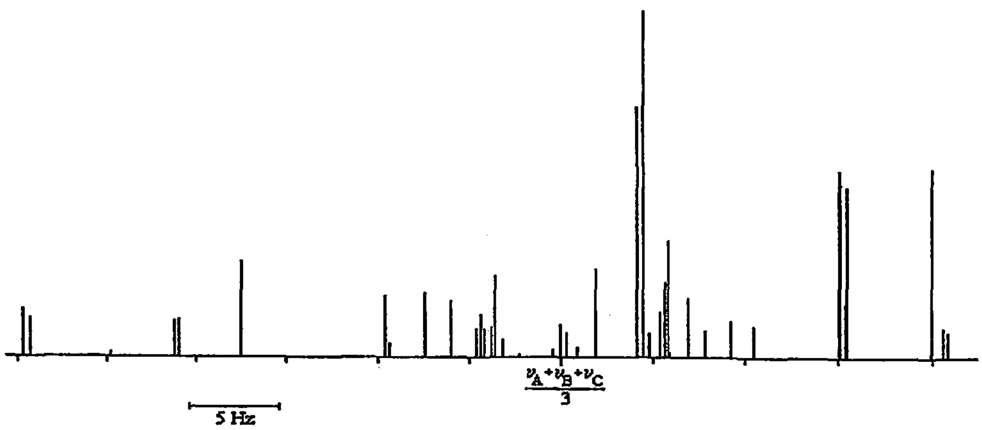
Tablo 4.9. A_3BC sistemi için karıştırma katsayıları.

δ_{AB} = 10 Hz, δ_{BC} = 15 Hz, J_{AB} =5 Hz, J_{AC} = 12 Hz ve J_{BC} = 3 Hz				δ_{AB} = 160 Hz, δ_{BC} = 240 Hz, J_{AB} = 5 Hz, J_{AC} = 12 Hz ve J_{BC} = 3 Hz				δ_{AB} = 40 Hz, δ_{BC} = 60 Hz, J_{AB} = 5 Hz, J_{AC} = 12 Hz ve J_{BC}= 3 Hz			
a = 0,9983	b = -0,0577	c = 0,0038		a = 1,0000	b = -0,0060	c = 0,0000		a = 0,9998	b= -0,0212	c = 0,0005	
a' = 0,0571	b' = 0,9735	c' = -0,2217		a' = 0,0060	b' = 0,9999	c' = -0,0156		a' = 0,0212	b' = 0,9979	c' = -0,0614	
a'' = 0,0091	b'' = 0,2215	c'' = 0,9751		a'' = 0,0001	b'' = 0,0156	c'' = 0,9999		a'' = 0,0008	b'' = 0,0614	c'' = 0,9981	
d = 0,9920	e = 0,1252	f = 0,0000	g = 0,0171	d = 0,9999	e = -0,0147	f = 0,0000	g = -0,0002	d = 0,9987	e = -0,0503	f = 0,0001	g = 0,0020
d' = 0,1247	e' = 0,9891	f' = -0,0783	g' = 0,0071	d' = 0,0147	e' = 0,9999	f' = -0,0062	g' = 0,0000	d' = 0,0503	e' = 0,9985	f' = -0,0236	g' = 0,0006
d'' = 0,0156	e'' = 0,0741	f'' = 0,9282	g'' = -,3644	d'' = 0,0001	e'' = 0,0062	f'' = 0,9999	g''= -0,0161	d'' = 0,0012	e'' = 0,0235	f'' = 0,9973	g'' = -0,0700
d''' = -0,0131	e''' = 0,0238	f''' = 0,3638	g''' = 0,9311	d''' = 0,0002	e''' = 0,0001	f''' = 0,0161	g''' = 0,9999	d''' =-0,0020	e''' = 0,0012	f''' = 0,0699	g''' = 0,9975
h = 0,9856	j = -0,1652	k= 0,0000	l = 0,0368	h = 0,9999	j = -0,0152	k = 0,0000	l = 0,0002	h = 0,9984	j = -0,0559	k = 0,0000	l = 0,0025
h' = 0,1628	j' = 0,9777	k' = -0,1300	l' = 0,0275	h' = 0,0152	j' = 0,9999	k' = -0,0063	l' = 0,0000	h' = 0,0559	j' = 0,9981	k' = -0,0265	l' = 0,0008
h'' = 0,0435	j'' = 0,1081	k'' = 0,7230	l'' = -0,6809	h'' = 0,0001	j'' = 0,0063	k'' = 0,9998	l'' = -0,0166	h'' = 0,0017	j'' = 0,0264	k'' = 0,9963	l'' = -0,0812
h''' =-0,0152	j''' = 0,0722	k''' = 0,6785	l''' = 0,7309	h''' = -0,0002	j''' = 0,0001	k''' = 0,0166	l''' = 0,9999	h''' = -0,0025	j''' = 0,0015	k''' = 0,0812	l''' = 0,9967
m = 0,9705	n = -0,2398	o = 0,0246		m = 0,9999	n = -0,0157	o = 0,0001		m = 0,9980	n = -0,0629	o = 0,0011	
m' = 0,2351	n' = 0,9193	o' = -0,3156		m' = 0,0157	n' = 0,9999	o' = -0,0065		m' = 0,0629	n' = 0,9976	o' = -0,0303	
m'' = 0,0531	n'' = 0,3121	o'' = 0,9486		m'' = 0,0000	n'' = 0,0065	o'' = 1,0000		m'' = 0,0009	n'' = 0,0303	o'' = 0,9935	
p = 0,9970	q = -0,0776	r = 0,0069		p = 1,0000	q = -0,0062	r = 0,0000		p = 0,9997	q = -0,0236	r = 0,0006	
p' = 0,0748	q' = 0,9280	r' = -0,3650		p' = 0,0062	q' = 0,9999	r' = -0,0161		p' = 0,0235	q' = 0,9973	r' = -0,0700	
p'' = 0,0219	q'' = 0,3644	r'' = 0,9310		p'' = 0,0001	q'' = 0,0161	r'' = 0,9999		p'' = 0,0011	q'' = 0,0699	r'' = 0,9976	
s = 0,9864	t = -0,1641	v = 0,0092		s = 0,9999	t = -0,0152	v = 0,0092		s = 0,9984	t = -0,0559	v = 0,0008	
s' = 0,1639	t' = 0,9779	v' = -0,1301		s' = 0,0152	t' = 0,9999	v' = -0,0063		s' = 0,0559	t' = 0,9981	v' = -0,0265	
s'' = 0,0124	t'' = 0,1298	v'' = 0,9915		s'' = 0,0000	t'' = 0,0063	v'' = 1,0000		s'' = 0,0007	t'' = 0,0265	v'' = 0,9996	

Tablo 4.10. A_3BC Sisteminin geçiş frekansları ve şiddetleri.

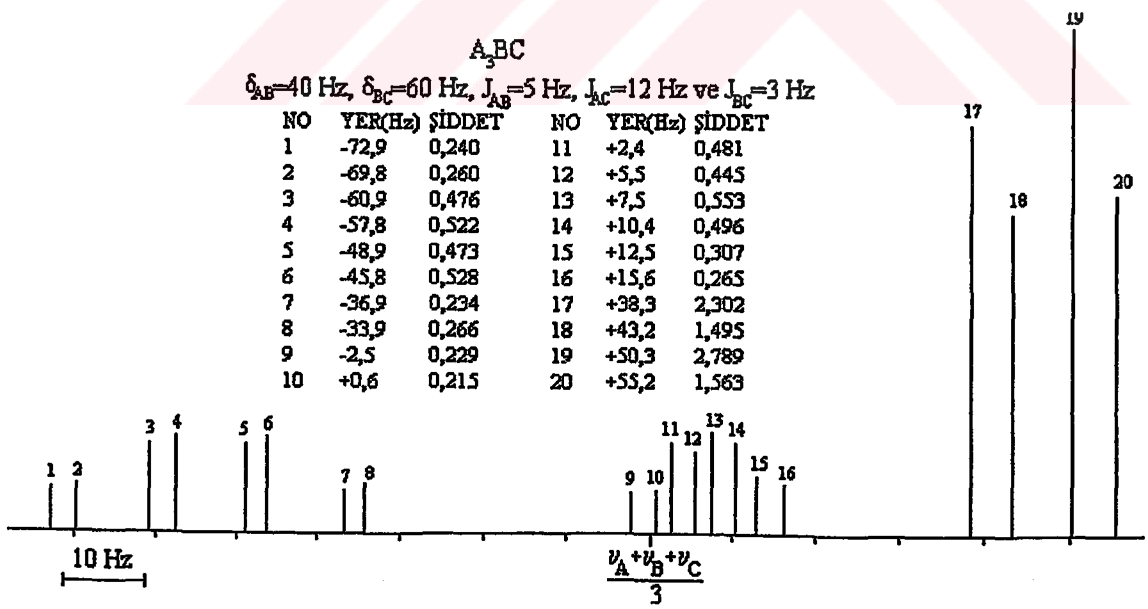
		1.Örnek		2.Örnek		3. Örnek	
P_{ij}	Geçiş Türü	δ_{AB}=10 Hz, δ_{BC}=15 Hz J_{AB}=5 Hz, J_{AC}=12 Hz J_{BC}=3 Hz		δ_{AB}=40 Hz, δ_{BC}=60 Hz J_{AB}=5 Hz, J_{AC}=12 Hz J_{BC}=3 Hz		δ_{AB}=160 Hz, δ_{BC}=240 Hz J_{AB}=5 Hz, J_{AC}=12 Hz J_{BC}=3 Hz	
		Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet	Geçiş Frekansı	Şiddet
$P_{1,2}$	C	-29.2552	0.223	-72.8652	0.240	-232.8423	0.247
$P_{1,3}$	B	-4.1461	0.164	-2.4552	0.229	17.6367	0.245
$P_{1,4}$	A	-7.4012	0.363	38.3205	0.281	178.2056	0.258
$P_{2,5}$	B	-4.5731	0.163	0.5720	0.215	20.6388	0.240
$P_{3,5}$	C	-29.6822	0.270	-69.8380	0.260	-229.8402	0.253
$P_{2,6}$	A	15.4482	0.310	50.2891	0.275	190.2033	0.257
$P_{4,6}$	C	-21.2082	0.210	-60.8966	0.238	-220.8446	0.247
$P_{3,7}$	A	7.7922	0.153	43.1487	0.220	183.1658	0.242
$P_{4,7}$	B	-3.7551	0.173	2.3730	0.255	22.5659	0.253
$P_{4,8}$	A	-3.5880	0.465	38.1888	0.287	178.1680	0.258
$P_{5,9}$	A	20.0395	0.570	55.1523	0.675	195.1655	0.729
$P_{6,9}$	B	0.0182	0.183	5.4352	0.234	25.6010	0.247
$P_{7,9}$	C	-17.4349	0.269	-57.8344	0.262	-217.8405	0.253
$P_{8,9}$	KARIŞIK	-24.7780	0.015	-	-	-	-
$P_{6,10}$	A	15.1895	0.996	50.1763	0.834	190.1675	0.774
$P_{7,10}$	KARIŞIK	-2.2636	0.010	-	-	-	-
$P_{8,10}$	C	-9.6067	0.181	-48.9091	0.237	-208.8451	0.247
$P_{7,11}$	A	6.9079	0.336	43.1426	0.648	183.1655	0.726
$P_{8,11}$	B	-0.4352	0.044	7.3268	0.254	27.5944	0.253
$P_{8,12}$	A	4.5295	1.974	38.1953	0.879	178.1679	0.774
$P_{9,13}$	A	19.9955	0.513	55.1499	0.669	195.1655	0.726
$P_{10,13}$	B	4.8242	0.136	10.4088	0.232	30.5990	0.247
$P_{11,13}$	C	-4.3473	0.244	-45.8271	0.264	-205.8405	0.253
$P_{12,13}$	KARIŞIK	-9.3120	0.077	-	-	-	-
$P_{10,14}$	A	15.0842	1.068	50.1787	0.846	190.1676	0.774
$P_{11,14}$	KARIŞIK	5.9127	0.028	-	-	-	-
$P_{12,14}$	C	0.9480	0.054	-36.9257	0.234	-196.8454	0.247
$P_{11,15}$	A	-	-	43.3761	0.627	183.2085	0.726
$P_{10,15}$	KARIŞIK	19.9440	0.018	-	-	-	-
$P_{12,15}$	B	5.8078	0.662	12.5076	0.307	32.6350	0.262
$P_{13,16}$	A	20.7933	0.143	55.3244	0.219	195.2059	0.242
$P_{14,16}$	B	10.5333	0.176	15.5545	0.265	35.6373	0.255
$P_{15,16}$	C	5.6735	0.432	-33.8788	0.266	-193.8431	0.253
$P_{17,18}$	C	-20.9555	0.215	-60.8687	0.238	-220.8426	0.247
$P_{17,19}$	B	-3.1894	0.102	2.5268	0.226	22.6358	0.245
$P_{17,20}$	A	4.1451	1.302	38.3420	0.855	178.2069	0.774
$P_{18,21}$	B	0.3676	0.137	5.5619	0.211	25.6379	0.239
$P_{19,21}$	C	-17.3985	0.271	-57.8336	0.261	-217.8405	0.253
$P_{20,21}$	KARIŞIK	-24.7330	0.014	-	-	-	-
$P_{18,22}$	A	15.5136	0.978	50.3022	0.834	190.2044	0.774
$P_{19,22}$	KARIŞIK	-2.2525	0.009	-	-	-	-
$P_{20,22}$	C	-9.5870	0.171	-48.9085	0.236	-208.8451	0.247
$P_{19,23}$	A	9.2191	0.071	43.3463	0.215	183.2070	0.242
$P_{20,23}$	B	1.8846	0.499	7.5311	0.299	27.6359	0.261
$P_{21,24}$	A	20.5879	0.173	55.3068	0.222	195.2047	0.242
$P_{22,24}$	B	5.4419	0.256	10.5665	0.264	30.6382	0.254
$P_{23,24}$	C	-6.0297	0.321	-45.8731	0.264	-205.8428	0.253

Şekil 4.18'de δ_{AB}=10 Hz, δ_{BC}=15 Hz, J_{AB}=5 Hz, J_{AC}=12 Hz ve J_{BC}=3 Hz alınarak elde edilmiş olan A_3BC spektrumu görülüyor.



Şekil 4.18. Çizelge 4.10'daki A_3BC sisteminin 1.Örnek parametre değerleri için kuramsal spektrum.

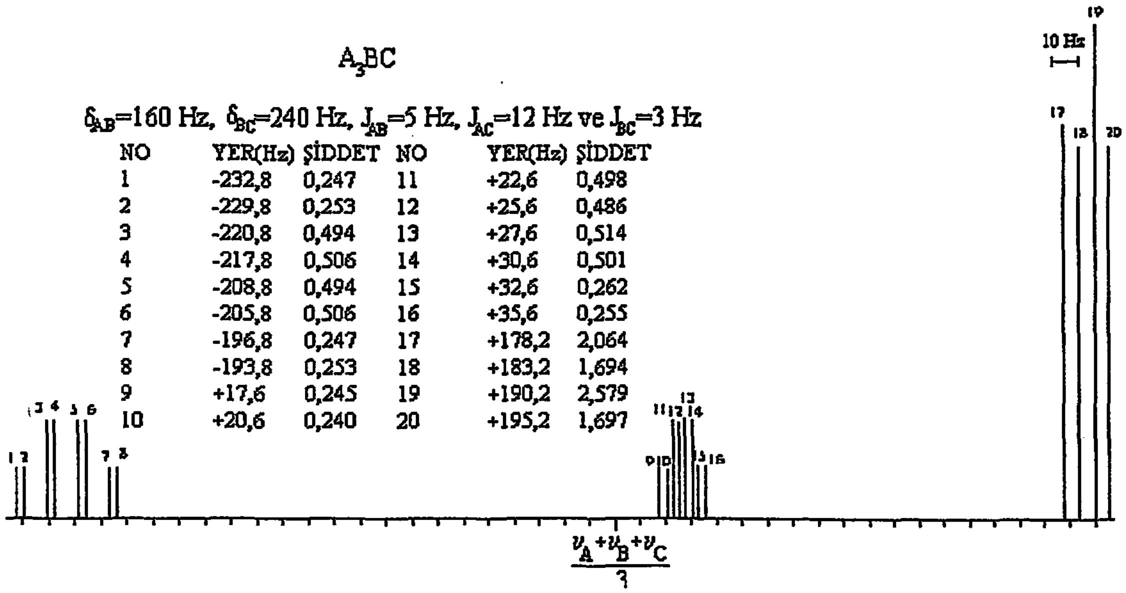
Şekil 4.19'da δ_{AB}=40 Hz, δ_{BC}=60 Hz, J_{AB}=5 Hz, J_{AC}=12 Hz ve J_{BC}=3 Hz alınarak elde edilmiş olan A_3BC spektrumu görülüyor.



NO	YER(Hz)	ŞİDDET	NO	YER(Hz)	ŞİDDET
1	-72,9	0,240	11	+2,4	0,481
2	-69,8	0,260	12	+5,5	0,445
3	-60,9	0,476	13	+7,5	0,553
4	-57,8	0,522	14	+10,4	0,496
5	-48,9	0,473	15	+12,5	0,307
6	-45,8	0,528	16	+15,6	0,265
7	-36,9	0,234	17	+38,3	2,302
8	-33,9	0,266	18	+43,2	1,495
9	-2,5	0,229	19	+50,3	2,789
10	+0,6	0,215	20	+55,2	1,563

Şekil 4.19. A_3BC sisteminin δ_{AB}=40 Hz, δ_{Bc}=60 Hz, J_{AB}=5 Hz, J_{AC}=12 Hz ve J_{BC}=3 Hz için örnek spektrum.

Şekil 4.20'de δ_{AB}=160 Hz, δ_{BC}=240 Hz, J_{AB}=5 Hz, J_{AC}=12 Hz ve J_{BC}=3 Hz alınarak elde edilmiş olan A_3BC spektrumu görülüyor.



NO	YER(Hz)	ŞİDDET	NO	YER(Hz)	ŞİDDET
1	-232,8	0,247	11	+22,6	0,498
2	-229,8	0,253	12	+25,6	0,486
3	-220,8	0,494	13	+27,6	0,514
4	-217,8	0,506	14	+30,6	0,501
5	-208,8	0,494	15	+32,6	0,262
6	-205,8	0,506	16	+35,6	0,255
7	-196,8	0,247	17	+178,2	2,064
8	-193,8	0,253	18	+183,2	1,694
9	+17,6	0,245	19	+190,2	2,579
10	+20,6	0,240	20	+195,2	1,697

Şekil 4.20. A_3BC sisteminin δ_{AB}=160 Hz, δ_{Bc}=240 Hz, J_{AB}=5 Hz, J_{AC}=12 Hz ve J_{BC}=3 Hz için örnek spektrum.

KAYNAKLAR

ABRAGAM, A. 1973. The Principles of Nuclear Magnetism, Academic Press, Oxford, 300-350 s.

AKITT, J. W. 1992. NMR and Chemistry, An Introduction to Modern NMR Spectroscopy, Chapman & Hall, Academic Press, London, 100-175 s.

APAYDIN, F. 1991. Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Deney Düzenekleri, Ölçüm Yöntemleri, H.Ü. Müh. Fak. Ders Kit. No:3, Ankara, 253-343 s.

CORIO, P.L. 1966. Structure of High-Resolution NMR Spectra, Academic Press, New York, 203-275 s.

MATHIESON, D.W. 1967. NMR For Organic Chemists, Academic Press, London, 67-228 s.

YALÇINER, A. 1997. NMR Ders Notları. (Basılmamış). 165 s.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada benden yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Aytaç YALÇINER'e sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımda yardımcı olan Fizik bölümündeki Araştırma Görevlisi Arkadaşlarıma ve bana her konuda destek olan Aileme teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

05. 03. 1973 yılında Balıkesir'de doğdu. İlköğretimini ve ortaöğretimini burada tamamladı. 1990'da Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans öğrenimine başlayıp 1995'de aynı bölümden mezun oldu. Eylül 1996'da Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Eylül 1997'de aynı anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı görevi sürdürmektedir.