



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DÜNYA'NIN MANYETİK ALANINDA
NÜKLEER MANYETİK REZONANS (EF-
NMR) SPEKTROMETRESİ ÖLÇÜM
VERİLERİNİN SİNYAL İŞLEME VE
MAKİNE ÖĞRENME TEKNİKLERİ
KULLANILARAK ANALİZİ İLE MADDE
TAYİNİ VE TESPİTİ**

METİN ŞİMŞEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Cengiz OKAY

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Metin ŞİMŞEK'in "Dünya'nın Manyetik Alanında Nükleer Manyetik Rezonans (EF-NMR) Spektrometresi Ölçüm Verilerinin Sinyal İşleme ve Makine Öğrenme Teknikleri Kullanılarak Analizi ile Madde Tayini ve Tespiti" başlıklı tez çalışması, 11 Haziran 2024 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Cengiz OKAY (Danışman)
Marmara Üniversitesi (İMZA).....

Doç. Dr. Caner DEĞER (Üye)
Marmara Üniversitesi (İMZA).....

Prof. Dr. Bulat RAMİ (Üye)
Gebze Teknik Üniversitesi (İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile Metin ŞİMŞEK'in Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Bülent EKİCİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

ABSTRACT iii

TEŞEKKÜR V

SEMBOLLER/SYMBOLS..... vi

KISALTMALAR/ABBREVIATIONS..... vii

ŞEKİLLER LİSTESİ..... viii

TABLolar LİSTESİ X

1. GİRİŞ 11

2. TEMEL KAVRAMLAR 14

2.1 ÇEKİRDEK MANYETİK MOMENTİ 14

2.2 ÇEKİRDEĞİN DEVİNİMİ 15

2.3 LARMOR FREKANSI 16

2.4 DEĞİŞKEN MANYETİK ALAN VE DÖNER KOORDİNAT SİSTEMİNDE HAREKET 17

2.5 RADYO FREKANS (RF) ALANDA HAREKET 19

2.6 SPEKTROSKOPİ VE NÜKLEER MANYETİK REZONANS 20

2.7 YÖRÜNGE AÇISAL MANYETİK MOMENTUM 24

2.8 SPİN AÇISAL MOMENTUM 25

2.9 DURULMA 26

2.9.1 Dipol-Dipol Durulması 27

2.9.2 Kuadropol Durulma 28

2.9.3 Spin Dönmesiyle Oluşan Durulma 28

2.9.4 Paramanyetik Durulma 28

2.9.5 T_1 ve T_2 Durulması 29

2.9.6 İç-Dış Spin Etkileşimleri 30

2.9.6.1 J-Çiftlenimi 31

2.9.6.1.1 J-Çiftlenim Mekanizması 32

2.9.6.2 Kimyasal Kayma (SCA) 33

2.9.6.3 Direkt Dipol-Dipol Etkileşmesi 34

2.10 BLOCH DENKLEMLERİ 35

2.11 SERBEST İNDÜKSİYON BOZUNMASI (FID) 36

3. NMR FOURIER DÖNÜŞÜMÜ 39

4. SAVİTZKY-GOLAY DÜZLEŞTİRME FİLTRESİ 42

5. MAKİNE ÖĞRENMESİ 46

5.1 KULLANILAN MAKİNE ÖĞRENME MODELLERİ 48

5.2 K-EN YAKIN KOMŞU (K-NN) MODELİ 48

5.3 RASTGELE ORMAN MODELİ (RF) 49

5.4 LOJİSTİK REGRESYON MODELİ (LR) 50

5.5 KULLANILAN METRİKLER VE MODEL PERFORMANSINI DEĞERLENDİRME 50

6. YAPILAN DENEYLER VE SONUÇLAR 53

7. SONUÇLAR 74

8. KAYNAKLAR 76

9. EKLER 81

9.1 VERİ TABANI SKRİPTLERİ 81

9.2	PYTHON KODU.....	83
9.3	ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLARA AİT FREKANS SPEKTRUM GRAFİKLERİ	85
10.	TEZ KAPSAMINDA YAPILAN BİLDİRİLER	89
11.	ÖZGEÇMİŞ	90



ÖZET

DÜNYA'NIN MANYETİK ALANINDA NÜKLEER MANYETİK REZONANS (EF-NMR) SPEKTROMETRESİ ÖLÇÜM VERİLERİNİN SİNYAL İŞLEME VE MAKİNE ÖĞRENME TEKNİKLERİ KULLANILARAK ANALİZİ İLE MADDE TAYİNİ VE TESPİTİ

Modern dünyada insanların güvenliği ve emniyeti için tehlikeli, patlayıcı ve yasadışı kimyasal maddelerin tespiti ve bu tehlikeli maddeleri birbirinden ayırt edebilmek son derece önemlidir.

Tehlikeli sıvı ve patlayıcı kimyasal maddelerin tespiti için geri saçılım X-ışını, termal nötron analizi (TNA), iyon mobilite spektrometrisi (IMS) ve gaz kromatografisi (GC), Nükleer manyetik rezonans (NMR) gibi çok çeşitli teknikler bulunmaktadır. Bu teknikler arasında yer alan Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), sıvı ve katıların mikroskobik boyutlarda belirlenmesini ve analiz edilmesini sağlayan invazif olmayan (kutu/şişe açmadan) bir yöntemdir. Bu nedenle malzemelerin kimyasal yapılarının belirlenmesinde ve tıbbi görüntülemede kullanılmaktadır. Ayrıca tıp, güvenlik uygulamaları, tarım ve gıda endüstrisi vb. alanlardaki kalite kontrol süreçlerinde çok verimli sonuçlar alınabilmektedir. NMR tekniğinin bir alt çeşidi olan Dünya'nın Manyetik Alanında Nükleer Manyetik Rezonans (EF-NMR) tekniği uygulama alanı açısından önemli bir yer teşkil etmektedir. Her ne kadar süper güçlü manyetik alan kullanılarak yapılan ölçümler kadar hassas ölçümleme yapılamasa bile, maliyet açısından etkin bir çözüm sağlaması ve dünyanın manyetik alanının kusursuz derecede homojen bir yapı sağlaması bu dezavantajları büyük ölçüde telafi etmektedir.

Hem tehlikeli hem de iyi huylu sıvıların benzer veri setlerine sahip olması nedeniyle, numuneleri doğrudan ölçüm verilerinden ayırt etmek oldukça zordur. Ancak gelişen teknoloji ile birlikte birçok alanda makine öğrenimi teknikleri kullanılmaktadır. Makine öğrenmesi başlığı altında sınıflandırma, regresyon, anomali tespiti, kümeleme, boyutsal indirgeme gibi farklı uygulamalar bulunmakta ve bu uygulamalar altında birçok farklı algoritma kullanılmaktadır. Bu tekniklerden biri olan ve en çok kullanılan sınıflandırma, etiketi bilinmeyen yeni bir gözlemin hangi sınıfa ait olduğunu, etiketi bilinen verilerden oluşan bir veri seti kullanarak belirlemek için kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında; Dünyanın manyetik alanında nükleer manyetik rezonans (EF-NMR) spektroskopisi tekniği ile tehlikeli sıvı ve kimyasal maddelerden elde edilmiş NMR spektrumlarına ait veriler, kimyasalların birbirinden kolay ve hızlı bir şekilde ayırt edilmesi ve sınıflandırılması için makine öğrenmesi modellerinden Rastgele Orman Sınıflandırma (RFC), k-En Yakın Komşu (kNN) ve Lojistik Regresyon (LR) kullanılacaktır.



ABSTRACT

SUBSTANCE DETECTION AND CLASSIFICATION BY ANALYSIS OF EARTH FIELD NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (EF-NMR) SPECTROMETER MEASUREMENT DATA USING SIGNAL PROCESSING AND MACHINE LEARNING TECHNIQUES

For the safety and security of people in the modern world, it is extremely important to detect and distinguish dangerous, explosive and illegal chemical substances. A wide variety of techniques are available for the detection of hazardous liquids and explosive chemicals, such as backscatter X-ray, thermal neutron analysis (TNA), ion mobility spectrometry (IMS), and gas chromatography (GC), Nuclear magnetic resonance (NMR). Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is one of the most important and a non-invasive (without opening the Box/Bottle) method that enables the determination and analysis of liquids and solids at microscopic dimensions. For this reason, it is widely used in medicine, safety applications, agriculture and food industry, etc. It has also very productive results can be obtained in the quality control processes in the fields. Earth's Field Nuclear Magnetic Resonance (EF-NMR) technique is a sub-type of the NMR technique, has an important place in terms of its application area. Thanks to perfectly homogeneous structure of the earth's magnetic field, NMR spectrums can be obtained without using cryogenic system. Although it cannot be measured as precisely as the measurements made using a super strong magnetic field, it provides a cost-effective solution which largely compensates for these disadvantages. Since both hazardous and benign liquids have similar datasets, it is difficult to distinguish samples directly from measurement data. However, with the developing technology, machine learning techniques are used in many areas. Machine learning have many application areas such as classification, regression, anomaly detection, clustering, dimensional reduction with number of different algorithms applied. One of these techniques, and the most widely used classification, is used to determine which class a new observation with an unknown label belongs to, using a data set of data with known labels.

In this thesis study; The NMR spectrum data of hazardous liquids and chemical substances obtained from the nuclear magnetic resonance (EF-NMR) spectroscopy technique in the earth's magnetic field along with Random Forest Classification (RFC), k

Nearest Neighbor (kNN) and Logistic Regression (LR) machine learning models for quick classification and separation of chemicals from each other will be used.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin konu seçiminden hazırlanmasına kadar her safhasında her türlü desteği veren, yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. Cengiz Okay hocama, Gebze Teknik Üniversitesinden, bu tez çalışmamda kullanmış olduğum EF-NMR spektral verisini sağlamış olan sayın Dr. Öğr. Üyesi Pavel Kupriyanov, NMR ile ilgili deneyimlerini benimle paylaşan ve özellikle tezimin başında verdiği destek ile hızlı ilerlememe vesile olan sayın Dr. Ayşe Maraşlı, NMR derslerine davet ederek teorik bilgilerimi pekiştirmemi sağlayan sayın Prof. Dr. Bulat Rami hocalarımıza canı gönülden teşekkür ederim.



SEMBOLLER/SYMBOLS

B_0	: Statik manyetik alan
B_e	: Dünya'nın manyetik alanı
E_{mag}	: Manyetik enerji
B_p	: Polarizasyon alanı
E_α	: $ \alpha\rangle$ enerji düzeyi
E_β	: $ \beta\rangle$ enerji düzeyi
I	: Çekirdek spin kuantum sayısı
$J(\omega)$	: Spektral şiddet
g	: Spektroskopik yarıлма çarpanı (Lande faktörü)
$g(\tau)$	: Korelasyon fonksiyonu
M	: Spin sistemindeki toplam mıknatıslanma
m_s	: Spin açısai kuantum numarası
N_α	: $ \alpha\rangle$ enerji düzeyindeki toplam spin sayısı
N_β	: $ \beta\rangle$ enerji düzeyindeki toplam spin sayısı
q	: Parçacık yükü
$\vec{S}$	: Spin açısai momentumu
T_1	: Boyuna durulma veya spin-örgü durulma zamanı
T_2	: Enine durulma veya spin-spin durulma zamanı
τ_a	: RF darbe uygulanma süresi
T_c	: Korelasyon zamanı
γ	: Jiromanyetik oran
h	: Planck Sabiti
$\hbar$	: İndirgenmiş Planck sabiti veya Dirac sabiti ($h/2\pi$)
μ_n	: Çekirdek manyetik momenti
μ_B	: Bohr magnetonu
ω_0	: Larmor frekansı

KISALTMALAR/ABBREVIATIONS

CPMG	: Carr-Purcell-Meiboom-Gill
EF-NMR	: Dünya'nın Alanında Nükleer Manyetik Rezonans
FFT	: Hızlı Fourier Dönüşümü
FID	: Serbest İndüksiyon Bozunması
HF-NMR	: Yüksek Alanlı Nükleer Manyetik Rezonans
k-NN	: k-En Yakın Komşu
LR	: Lojistik Regresyon
LF-NMR	: Düşük Alanlı Nükleer Manyetik Rezonans
MRI	: Manyetik Rezonans Görüntüleme
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
RF	: Radyo Frekansı
RFC	: Rastgele Orman Sınıflandırması
SNR	: Sinyal Gürültü Oranı
SS-NMR	: Katı Hal Nükleer Manyetik Rezonans
TD-NMR	: Zaman Boyutlu Nükleer Manyetik Rezonans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1: Açısal momentumu $I = 1$ olan çekirdek sisteminde I_z ve μ_z nin aldığı değerler.	15
Şekil 2: a) Spin polarizasyonunun rastgele yönelimleri. b) Uygulanan manyetik alan sonrası manyetik momentin presesyon hareketi.	15
Şekil 3: Spinin devinim açısı, spinin başlangıç yönelimine bağlıdır.	15
Şekil 4: a) $\gamma > 0$ için spin dönüş yönü, b) $\gamma < 0$ için spin dönüş yönü.	16
Şekil 5: Manyetik alan altında spinin devinimi.	17
Şekil 6: Döner koordinat sistemi.	18
Şekil 7: a) Spin sistemine etki eden manyetik alan, b) Döner koordinat sisteminde değişmeyen manyetik alan, c) Etkin manyetik alan vektörü.	19
Şekil 8: NMR'da iki seviye arasındaki geçişlere karşılık gelen spektrum.	21
Şekil 9: Akım ilmeğinin açısal momenti J ve manyetik momenti μ .	25
Şekil 10: Açısal momentumu $3/2$ olan bir sistemin manyetik momentinin gözlenebilen değerleri.	26
Şekil 11: a) Denge durumunda spin sistemi, b) Kısmi olarak eş fazlı denge durumunda olmayan spin sistemi.	27
Şekil 12: a) İki çekirdek spinini bağlayan vektör ve vektörün manyetik alanla yaptığı açı, b) Dönme açısının değişimi.	27
Şekil 13: a) T_1 boyuna, b) T_2 enine durulma zaman grafikleri	30
Şekil 14: J-çiftlenim mekanizması.	32
Şekil 15: Karbonil karbonların elektron perdelemesi pz orbitallerinin alana göre yönelimlerine bağlıdır.	33
Şekil 16: Perdelemenin rezonans frekansına etkisi.	34
Şekil 17: İki manyetik moment arasındaki dipol-dipol çiftleniminin şematik gösterimi.	35
Şekil 18: a) Boyuna mıknatıslanmanın durulma eğrisi, b) Enine mıknatıslanmanın durulma eğrisi (Nishimura, 1996).	36
Şekil 19: FID darbe sekansları (Maraşlı, 2022)	37
Şekil 20: Bir darbenin belirgin özellikleri (Maraşlı, 2022)	37
Şekil 21: a) Döner koordinat sisteminde z' doğrultusunda uzanmış mıknatıslanma vektörüne 90 derecelik puls uygulandıktan sonra y' doğrultusu boyunca uzanma durumu, b) mıknatıslanma vektörünün $x'-y'$ düzleminde dağılıp bozunma hali, c) Mıknatıslanma vektörüne uygulanan 90 derecelik puls, d) Puls kesildikten sonra M_{xy} 'nin denge konumu geçerken Serbest İndüksiyon bozunumu. (Maraşlı, 2022)	38
Şekil 22: Larmor frekansının Fourier dönüşüm yoluyla belirlenmesi.	39
Şekil 23: Absorbsiyon and Dispersiyon Lorentzian (Szymański ve Bernatowicz, 2018)	40
Şekil 24: Lorentzian fonksiyonunun: a) Açısal frekansa göre grafiği, b) Frekansa göre grafiği.	41
Şekil 25: Makine Öğrenmesi çeşitleri (Fergus ve Chalmers, 2022)	47
Şekil 26: Makina Öğrenmesi Model Geliştirme Akış Diyagramı (Maleki ve ark., 2020)	47
Şekil 27: a) Yetersiz uyum, b) Yeteri kadar uyum, c) aşırı uyum grafikleri (Fergus ve Chalmers, 2022)	48
Şekil 28: k-En Yakın Komşu Modeli (kNN) (Fergus ve Chalmers, 2022)	48
Şekil 29: Rastgele Orman Modeli (RF) (Fergus ve Chalmers, 2022)	49
Şekil 30: Lojistik Regresyon Modeli (LR) (Fergus ve Chalmers, 2022)	50

Şekil 31: Benzen için spektral veri örneğinin zaman boyutunda gösterimi.....	54
Şekil 32: Veri işleme ve görüntüleme için geliştirilen uygulama ekran görüntüsü	55
Şekil 33: Spektral ölçüm verileri yüklendikten sonra uygulamada listelenmesi	55
Şekil 34: İşlenmiş verilerin ortalama ve her bir veri seti için ayrı ayrı grafiksel görüntülenebildiği ekran. Bu ekranda ortalama grafiği görülmektedir.	55
Şekil 35: İşlenmiş verilerin ortalama ve her bir veri seti için ayrı ayrı grafiksel görüntülenebildiği ekran. Bu ekranda seçili bir veri setinin grafiği görülmektedir.	55
Şekil 36: 222 Trifloro Etanol ortalama spektrum frekans grafiği tepe noktaların gösterimi	56
Şekil 37: Asetik Asit için Ortalaması alınmış spektrum verisi ile seçili tek bir veri setindeki frekans kaymasının grafiği	57
Şekil 38: 222 Trifloro Etanol için seçili bir ölçüm numunesinin filtrelenmemiş haliyle spektrum frekans grafiği.....	57
Şekil 39: 222 Trifloro Etanol için seçili bir ölçüm numunesinin filtrelenmiş spektrum frekans grafiği.....	58
Şekil 40: 222 Trifloro Etanol için ortalama spektrum frekans grafiği	59
Şekil 41: 222 Trifloro Etanol frekans spektrumu a) tüm spektrum b) spektrum detay (sol) c) spektrum detay (sağ)	60
Şekil 42: Heptimetil Ketone (turuncu-Pik değeri düşük olan) ve DMFA (mavi- Pik değeri yüksek olan) frekans spektrum grafiği a) tüm spektrum b) sağ taraf detaylı gösterim c) sol taraf detaylı gösterim	67
Şekil 43: 3 Etil Fosfat (turuncu- Pik değeri yüksek olan) ve Trifloro Etanol (mavi- Pik değeri düşük olan) frekans spektrum grafiği a) tüm spektrum b) sağ taraf detaylı gösterim c) sol taraf detaylı gösterim	67
Şekil 44: Benzen (turuncu- Pik değeri düşük olan) ve Asetik Asit (mavi- Pik değeri yüksek olan) frekans spektrum grafiği a) tüm spektrum b) sağ taraf detaylı gösterim c) sol taraf detaylı gösterim	68
Şekil 45: 222 TriFloro Etanol spektrumu tepe noktalarını gösteren örnek grafik	68
Şekil 46: Tüm numuneler için kNN, LR ve RFC modelleriyle elde edilen a) Doğruluk, b) Kesinlik, c) Duyarlılık ve d) F1 Skoru oranları.	72
Şekil 47: Model Performans Ortalamaları	73
Şekil 48: TriEtil Fosfat frekans spektrumu	85
Şekil 49: Asetik Asit frekans spektrumu.....	85
Şekil 50: Benzen frekans spektrumu.....	86
Şekil 51: DMFA frekans spektrumu	86
Şekil 52: Freon_FBrC frekans spektrumu	87
Şekil 53: Hepti Metil Keton frekans spektrumu	87
Şekil 54: Heksa Metil Disilazan frekans spektrumu	88
Şekil 55: Heksa Metil Disiloksan frekans spektrumu	88

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1: Karışıklık Matrisi (Confusion Matrix)	51
Tablo 2: Tezde Kullanılan Kimyasalların Türkçe-İngilizce Adları ve Gösterimleri.....	53
Tablo 3: Benzen için zaman boyutunda alınmış spektral ölçüm örneği	54
Tablo 4: Makina Öğrenmesi Öğrenme ve Doğrulama Verisi.....	61
Tablo 5: Makina Öğrenmesi Test Verisi	61
Tablo 6: Lojistik Regresyon Öğrenme ve Doğrulama Verisi Karmaşıklık Matrisi.....	61
Tablo 7: Lojistik Regresyon Öğrenme ve Doğrulama Verisi Performans Metrikleri ...	62
Tablo 8: Lojistik Regresyon Test Verisi Karmaşıklık Matrisi	62
Tablo 9: Lojistik Regresyon Test Verisi Performans Metrikleri	63
Tablo 10: Rastgele Orman Öğrenme ve Doğrulama Verisi Karmaşıklık Matrisi	63
Tablo 11: Rastgele Orman Öğrenme ve Doğrulama Verisi Performans Metrikleri.....	64
Tablo 12: Rastgele Orman Test Verisi Karmaşıklık Matrisi.....	64
Tablo 13: Rastgele Orman Test Verisi Performans Metrikleri.....	64
Tablo 14: k-En Yakın Komşu Öğrenme ve Doğrulama Verisi Karmaşıklık Matrisi	65
Tablo 15: k-En Yakın Komşu Öğrenme ve Doğrulama Verisi Performans Metrikleri.	65
Tablo 16: k-En Yakın Komşu Test Verisi Karmaşıklık Matrisi.....	65
Tablo 17: k-En Yakın Komşu Test Verisi Performans Metrikleri	66
Tablo 18: Lojistik Regresyon, Rastgele Orman ve k-NN modellerinin performanslarının genel ortalaması.....	66
Tablo 19: Tüm numunelerden elde edilen genel sonuçlar.....	71
Tablo 20: Model Performans Ortalamaları.....	73

1. GİRİŞ

Patlayıcı, tehlikeli ve yasadışı kimyasal maddelerin (katı ve/veya sıvı) tespiti günümüzün en önemli konularından biri haline gelmiştir. Havaalanları ve kamu binaları gibi yerlere girişlerde, araç, bagaj ve benzerlerinde bulunabilecek tehlikeli maddelerin ve patlayıcıların hızlı, güvenilir ve invazif olmayan (kutu/şişe açmadan) bir şekilde tespit edilmesinde sorunlar yaşanmaktadır. Bu nedenle tehlikeli sıvı ve patlayıcı kimyasal maddelerin tespiti için etkili yöntemler geliştirme ihtiyacı dünya çapında önem arz etmeye devam etmektedir.

Tehlikeli ve patlayıcı gibi güvenli olmayan maddeleri tespit etmek ve bunları birbirinden ayırt etmek duyu organları ile her zaman mümkün değildir. Bu tür maddelerin birbirinden ayırt edilmesi için etkili yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Tehlikeli sıvı ve patlayıcıların tespitinde geri saçılım X-ışını (Takamuku ve ark., 2004)(Nishikawa ve Iijima, 1993), Raman ve Infrared spektroskopisi (Burikov ve ark., 2010) (Yoshida ve Yamaguchi, 2001) Nükleer manyetik rezonans (NMR) (Mauler ve ark., 2009) (Rameev ve ark., 2012) (Mozzhukhin ve ark., 2018) tekniği gibi çok çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

Nükleer manyetik rezonans teknikleri yüksek alanlı NMR (HF-NMR), düşük alanlı NMR(LF-NMR) ya da NMR Relaksiyometre ve dünyanın manyetik alanında nükleer manyetik rezonans (EF-NMR) gibi teknikleri kapsamaktadır.

Dünya'nın Manyetik Alanında Nükleer Manyetik Rezonans (EF-NMR) tekniği uygulama alanı açısından önemli bir yerdedir. EF-NMR tekniğinin seçilmesinin en büyük sebebi Dünya'nın manyetik alanının mükemmel homojen olmasıdır. Statik manyetik alanın oldukça homojen olması da yüksek alan NMR (NMR spektrometre) cihazına ihtiyaç duymadan direkt olarak malzemenin NMR spektrumlarını elde etme imkânı sağlamaktadır (Hunter, 2012) (Mohoric ve Stepisnik, 2009) (Kupriyanov ve ark., 2021). (Balcı ve ark., 2016) yaptıkları çalışmada, kendi geliştirdikleri Dünya alanı nükleer manyetik rezonans (EF-NMR) kullanarak ölçüm yapan spektroskopisi cihazı ile çok gürültülü laboratuvar koşullarında bile küçük miktarlardaki (~5 ml) sıvı numunelerin EF-NMR sinyallerini ölçebilmişlerdir. Çeşitli sıvıların EFNMR ölçümleri yapılmış ve bunların spin-örgü T_1 ve spin-spin T_2 durulma sabitlerini elde etmişlerdir. Ayrıca, T_1 ve T_2 sabitlerinin EF-NMR ölçümlerinin yanı sıra metalik kaplara kapatılmış sıvıların

heteronükleer J-bağlantısının da mümkün olduğunu göstermişlerdir. **(Sato-Akaba ve Itozaki, 2012)** 500 ml'lik PET şişelerde bulunan çeşitli sıvıların spin-örgü durulma sürelerini ölçmek için bir Dünya alanı NMR cihazı geliştirmişlerdir. 1 ml kadar saf su ile ölçüm alınabilmiştir. Spin-örgü durulma olarak en düşük değer 50ms ölçülmüştür. Dünyanın alan nükleer manyetik rezonansı (NMR), çeşitli sıvılardaki protonların spin-örgü durulma sürelerini değerlendirerek şişe içi sıvıların tahribatsız taranması için kullanılabileceğini göstermişlerdir. Hem tehlikeli hem de iyi huylu sıvıların benzer veri setlerine sahip olması nedeniyle, numuneleri doğrudan ölçüm verilerinden ayırt etmek çok zor ve karmaşıktır. Ancak gelişen teknoloji ile birlikte birçok alanda makine öğrenimi teknikleri kullanılmaktadır. Makine öğrenmesi başlığı altında sınıflandırma, regresyon, anomali tespiti, kümeleme, boyutsal indirgeme gibi farklı uygulamalar bulunmakta ve bu uygulamalar altında birçok farklı algoritma kullanılmaktadır. Bu tekniklerden biri olan sınıflandırma, etiketi bilinmeyen yeni bir gözlemin hangi sınıfa ait olduğunu, etiketi bilinen verilerden oluşan bir veri seti kullanarak belirlemek için kullanılır **(Borba ve ark., 2021) (Liakos ve ark., 2018). (Luo ve ark., 2022)** özellikle petrol endüstrisinde çeşitli analizlerde kullanılan düşük alan NMR verisini, geliştirdikleri makine öğrenmesi teknikleri ile başarılı bir şekilde işleyerek yüksek kalitede işlenebilir veri elde etmişlerdir. Düşük alan kullanımından dolayı sinyal/gürültü oranının düşük olması, toplanan veriden klasik yöntemlerle ve manuel işlemlerle gürültünün filtrelenmesini ve ayrıştırmayı oldukça verimsiz kılmaktadır. Yapılan çalışmada sözlük (dictionary) makine öğrenmesi tekniği ve aralıklı temsil teorisi (sparse representation theory) kullanılmıştır. Yapılan simülasyonlarda bu yöntemle işlenen verilerin yüksek gürültü seviyelerinde bile çok başarılı olduğu gözlemlenmiştir.

(Fricke ve ark., 2024) NMR relaksiyometre parametreleri, kısmi en küçük kareler (partial least squares) ve temel bileşenler analizi (principal component analysis) sınıflandırma tekniklerini kullanarak başarılı bir şekilde nano gözenekli cisimlerin gözenek boyutlarını ölçmeyi başarmışlardır. **(Jiao ve ark., 2019)** deneysel veriler ve makine öğrenimi yöntemlerini kullanarak hidrokarbon karışımlarının Alt Yanıcılık Sınırını (LFL) tahmin etmeye yönelik çalışmalar yapmışlardır. Kantitatif Yapı-Özellik İlişkisi (QSPR) modellerini oluşturmak için k-NN, SVM, RF ve Güçlendirici Ağaç (Boosting Tree) modelleri kullanılmış, K-katlı çapraz doğrulama kullanılarak teyit edilmiş ve bu makine öğrenimi modellerinin tahmin doğruluğu ve hata azaltma açısından

Çoklu Doğrusal Regresyon gibi geleneksel yöntemlerden daha iyi performans sergilediği gösterilmiştir. (Alberts ve ark., 2023) dönüştürücü temelli (transformer-based) makine öğrenmesi modelleri kullanarak direkt NMR spektrumundan moleküler yapıların tespitini yapmaya çalışmışlardır. Yapılan testlerde eğitilmiş bir model ile %96 seviyesinde doğrulukta sınıflandırmalar yapılabildiği gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmasında; Laboratuvar yapımı (Homemade) dünyanın manyetik alanında nükleer manyetik rezonans (EF-NMR) spektroskopi cihazı kullanılarak tehlikeli sıvı ve kimyasal maddelerden her bir numune için arka arkaya en az 100 adet ölçüm yapılarak elde edilen EF-NMR spektra verileri kullanılacaktır. Bu ölçümlerin verileri alınarak Hızlı Fourier Dönüşümü (FFT) ile frekans domaini elde edilecek, bu frekans verisinden yararlanarak maddelerin sergilediği karakteristik rezonans verisi ile temel parametreler bulunarak indekslenecektir. Her numuneye ait veri setleri, eğitim, test ve doğrulama olarak üç gruba ayrılacaktır. Makine öğrenimi eğitimi hem ham verilere hem de veriler üzerinde normalizasyon, uydurma, pürüzsüzleştirme (smoothing) gibi ön işlemler yapıldıktan sonra uygulanacaktır. Bu veriler ve parametreler kullanılarak kimyasalların birbirinden ayırt edilmesi ve sınıflandırılması için makine öğrenmesi modellerinden Rastgele Orman Sınıflandırma (RFC), k-En Yakın Komşu (kNN) ve Lojistik Regresyon (LR) kullanılacaktır. Makine öğrenme kütüphaneleri kullanılarak indekslenen temel parametreler ile eğitim ve doğrulama yapılacak ve nihayetinde test verileri kullanılarak tehlikeli sıvı ve patlayıcı kimyasal maddelerin kolay ve hızlı sınıflandırılması yapılarak güvenlik açısından oldukça önemli bir avantaj ve kazanım sağlayacak sistemin performansı ölçülecektir.

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Çekirdek Manyetik Momenti

Atom çekirdekleri de elektronlar gibi kendi eksenini etrafında dönen, yani spini olan yüklü taneciklerdir. Bu dönme hareketi elektrik alanı oluşturur. Oluşan bu elektrik alanı bir manyetik alan meydana getirir ve çekirdeklerin manyetik momente sahip olmalarına neden olur. Bu manyetik momentler, dış manyetik alanla etkileşime girerler. Çekirdeğin manyetik momenti μ ,

$$\vec{M} = \frac{g_n \mu_n}{\hbar} \vec{I} = \gamma_n \vec{I} \quad (1)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Formülde geçen g_n çekirdek spektroskopik yarıma çarpanıdır. μ_n Bohr nükleer magnetonudur ve

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

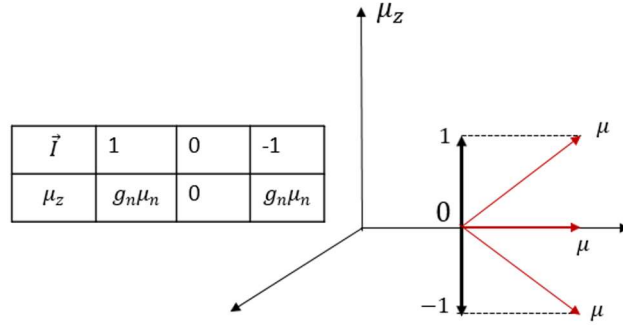
değerindedir. γ_n çekirdeğe ait jiromanyetik oranı gösterir ve

$$\gamma_n = g_n \frac{\mu_n}{\hbar} \quad (3)$$

ile gösterilir. $\vec{I}$ çekirdeğin açısal momentumu olmak üzere büyüklüğü $|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$ 'dir. I çekirdek spin kuantum numarasıdır. Çekirdeğin gözlenebilen açısal momentum bileşeni I_z ise; I olmak üzere $I, I-1, \dots, -I$ şeklinde $2I+1$ kadar kuantum değeri alabilir. Buradan hareketle,

$$\mu_z = g_n \mu_n I_z \quad (4)$$

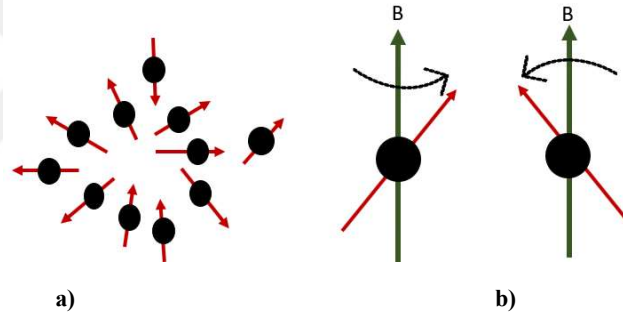
yazılabilir. $I = 1$ için sisteminde $\vec{I}_z$, $2 \times 1 + 1 = 3$ tane değer alabilir. $\vec{\mu}_z$ 'de bununla uyuşacak şekilde 3 değer alacaktır (**Apaydın, 1985**).



Şekil 1: Açısal momentumu $I = 1$ olan çekirdek sisteminde $\hat{I}_z$ ve μ_z nin aldığı değerler.

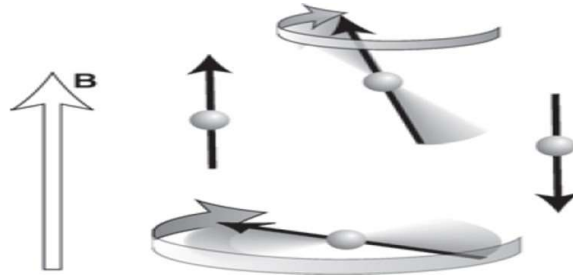
2.2 Çekirdeğin Devinimi

Çekirdeğin spini herhangi bir dış manyetik alan olmadığı durumlarda uzayda rastgele herhangi bir yönde olabilir. Alan uygulandığında ise alan yönünde tam olarak hizalanmaz; bunun yerine, spin belirli bir açıda alan etrafında konik bir yüzey tarayacak şekilde hareket eder. Bu özel harekete devinim adı verilir.



Şekil 2: a) Spin polarizasyonunun rastgele yönelimleri.
b) Uygulanan manyetik alan sonrası manyetik momentin presesyon hareketi.

Çekirdek spininin alanla oluşturduğu açı, başlangıç durumuna bağlıdır. Şekil 3'de farklı başlangıç durumlarına göre spin durumları gösterilmiştir. Eğer başlangıçta spin, alanla aynı yönde veya zıt yönde ise, açı sıfırdır. Eğer başlangıçta spin, alana dik ise, bir disk yüzeyini tarar. Spinler, bu iki durum arasındaki bir orta açıda devinim hareketi yaparlar (Levitt, 2001).



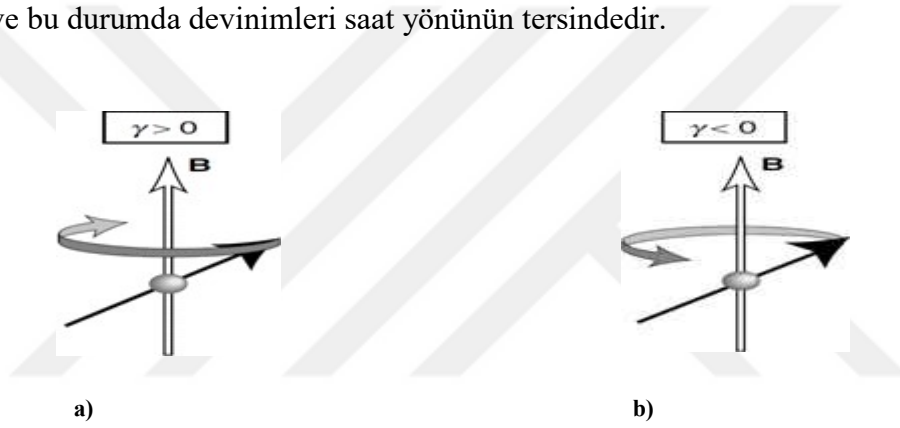
Şekil 3: Spinin devinim açısı, spinin başlangıç yönelimine bağlıdır.

2.3 Larmor Frekansı

Manyetik alan etrafında devinim yapan çekirdek spinin frekansına Larmor frekansı denir ve

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (5)$$

Eşitliği ile gösterilir. Eşitlikteki ω_0 Larmor frekansını, γ jiromanyetik oranı, B_0 ise uygulanan manyetik alanı temsil eder. Larmor frekansının işareti, jiromanyetik oranın işaretine bağlıdır. Birçok çekirdek pozitif jiromanyetik oranına sahip olduğu için, bu durumda Larmor frekansı negatiftir. Bu, çekirdeklerin devinim yönünün saat yönünde olduğu anlamına gelir. Diğer yandan, bazı çekirdekler negatif jiromanyetik oranına sahiptir ve bu durumda devinimleri saat yönünün tersindedir.



Şekil 4: a) $\gamma > 0$ için spin dönüş yönü, b) $\gamma < 0$ için spin dönüş yönü.

Madde içerisinde birçok çekirdek bulunmaktadır. Bu çekirdeklerin birim hacimdeki toplam manyetik momentlerine mıknatıslanma denir. Çekirdek spin sistemini makroskobik olarak anlamak için, mıknatıslanma vektörünün hareketini incelemek ideal bir yaklaşımdır (Levitt, 2001).

Dışarıdan ani bir manyetik moment uygulandığında manyetik momentler üzerinde bir tork meydana gelir. μ manyetik momentine sahip olan bir dipolün B_0 manyetik alanı içine bırakıldığında üzerine uygulanan tork,

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \quad (6)$$

dır. Tork ile açısal momentum arasındaki bağıntı,

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (7)$$

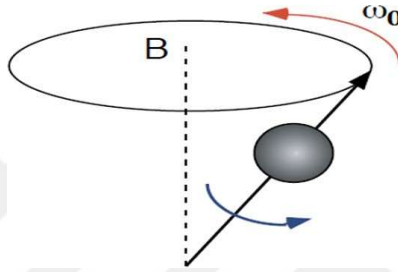
dır. Manyetik moment ile açısal momentum arasındaki $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ bağıntı göz önüne alınırsa,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{J}}{dt} = \gamma \vec{\tau} \quad (8)$$

olacaktır. Bu son bağıntı denklem $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$ (6)'de yerine konursa,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_0 \quad (9)$$

bulunur.



Şekil 5: Manyetik alan altında spinin devinimi.

İncelenen spin sisteminde toplam mıknatıslanma vektörü,

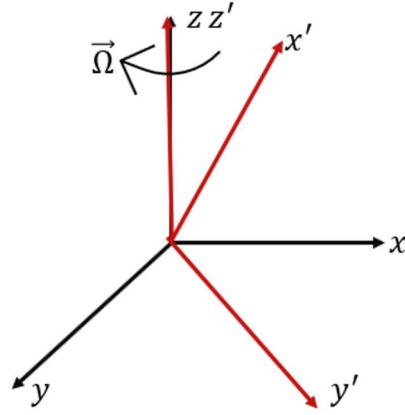
$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (10)$$

şeklinde manyetik momentlerin toplamına eşittir. Bu bağıntıya göre, toplam mıknatıslanma vektöründe dışarıdan uygulanan manyetik alan nedeniyle meydana gelen değişim, mıknatıslanma ve manyetik alan vektörlerinin oluşturduğu düzleme dik yönlüdür. Bağıntı (11) de verilen denklemin çözümü, spin sisteminde mıknatıslanma vektörünün hareketlerini belirler (Williamson ve ark., 2005).

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} \quad (11)$$

2.4 Değişken Manyetik Alan ve Döner Koordinat Sisteminde Hareket

Daha önce sabit olan $\vec{B}_0$ dış manyetik alanın yerine değişken bir $\vec{B}_0$ manyetik alan uygulandığında Denklem (11)'in daha kolay çözümü için döner koordinat sistemi kullanılır (Apaydın, 1985).



Şekil 6: Döner koordinat sistemi

Değişken $(\vec{B}_0)$ alanının tanımlandığı x, y, z koordinat sistemine göre $\vec{\Omega}$ açısal hızıyla z eksenini etrafında dönen Döner $x'y'z'$ koordinat sistemi tanımlanır. Bu durumda mıknatıslanma vektörü

$$\vec{M} = M_x \hat{i} + M_y \hat{j} + M_z \hat{k} \quad (12)$$

olarak yazılıp zamana göre türevi alındığında

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \frac{\partial M_x}{\partial t} \hat{i} + \frac{\partial M_y}{\partial t} \hat{j} + \frac{\partial M_z}{\partial t} \hat{k} + M_x \frac{\partial \hat{i}}{\partial t} + M_y \frac{\partial \hat{j}}{\partial t} + M_z \frac{\partial \hat{k}}{\partial t} \quad (13)$$

olur ve koordinat sistemi $\vec{\Omega}$ açısal hızıyla döndüğü için

$$\frac{\partial \hat{i}}{\partial t} = \hat{i} \times \vec{\Omega}, \quad \frac{\partial \hat{j}}{\partial t} = \hat{j} \times \vec{\Omega}, \quad \frac{\partial \hat{k}}{\partial t} = \hat{k} \times \vec{\Omega} \quad (14)$$

olur ve

$$\frac{\partial \vec{M}'}{\partial t} = \frac{\partial M_x}{\partial t} + \frac{\partial M_y}{\partial t} + \frac{\partial M_z}{\partial t} \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} \quad (15)$$

olarak tanımlandığında

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \frac{\partial \vec{M}'}{\partial t} + (M_x + M_y + M_z) \times \vec{\Omega} \quad (16)$$

buradan

$$\frac{\partial \vec{M}'}{\partial t} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} - \vec{M} \times \vec{\Omega} \quad (17)$$

olur ve

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \vec{M} \times (\gamma \vec{B} - \vec{\Omega}) \quad (18)$$

buradan ise etkin manyetik alan

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \quad (19)$$

olarak tanımlanır ve genel hareket denklemi

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \vec{M} \times \gamma (\vec{B}_{eff}) \quad (20)$$

olur. $\vec{B}_{eff}$ döner koordinat sisteminde sabit kalır (Apaydın, 1985).

2.5 Radyo Frekans (RF) Alanda Hareket

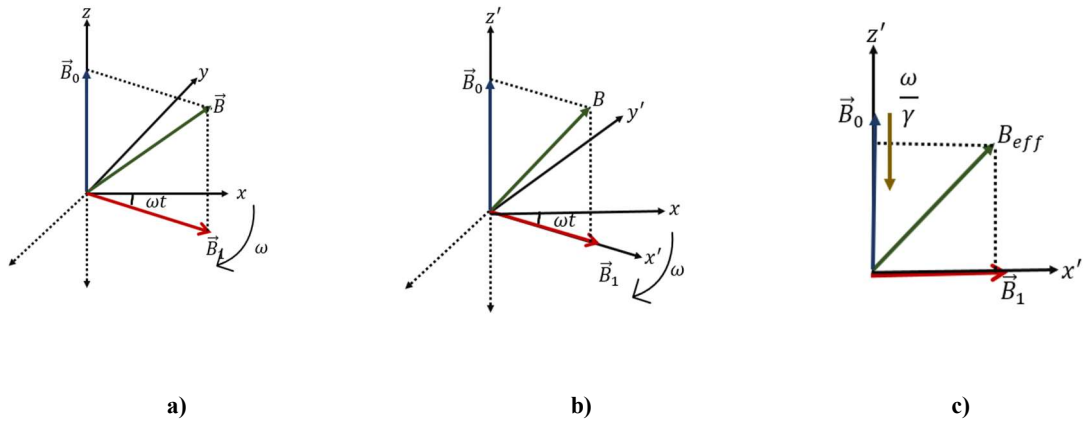
Yalıtık bir spin sistemi, $\vec{B}_0$ manyetik alanıyla uyarıldıktan sonra enerji seviyeleri arasında geçiş oluşturmak için $\vec{B}_0$ alanına dik bir düzlemde salınım yaparak uygulanan ikincil bir $\vec{B}_1$ manyetik alana radyo frekans (RF) alanı denir. Örneğin $\vec{B}_1$ alanı

$$\vec{B}_1(\omega) = B_1 \cos(\omega t) \hat{i} - B_1 \sin(\omega t) \hat{j} \quad (21)$$

olarak tanımlandığında spin sistemine uygulanan net manyetik alan

$$\vec{B} = B_1 \cos(\omega t) \hat{i} - B_1 \sin(\omega t) \hat{j} + \vec{B}_0 \hat{k} \quad (22)$$

olur. Yukarıdaki bağıntıdan da anlaşılacağı üzere sisteme uygulanan toplam manyetik alan değişkendir. Denklemin kolay çözülebilmesi için etkin manyetik alanın B_{eff} sabit bırakılır.



Şekil 7: a) Spin sistemine etki eden manyetik alan, b) Döner koordinat sisteminde değişmeyen manyetik alan, c) Etkin manyetik alan vektörü.

Bu şekliyle $\vec{B}_1$ değişken alanıyla aynı frekansta dönen (ω) döner bir koordinat sistemi tanımlanırsa, etkin manyetik alan **Şekil 7** ve (23)'da görüldüğü gibi

$$\vec{B}_{eff} = B_1 \hat{i} + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} \quad (23)$$

olur ve sistemin döner koordinat sistemindeki hareket denklemi

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \vec{M} \times \gamma \left\{ B_1 \hat{i} + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} \right\} \quad (24)$$

ve $\vec{M}$ mıknatıslanması etkin manyetik alan $\vec{B}_{eff}$ etrafında frekansı

$$|\gamma \vec{B}_{eff}| = \sqrt{(\gamma B_1)^2 + (\gamma B_0 - \omega)^2} \quad (25)$$

olacak şekilde periyodik hareket eder. Sabit bir koordinat sisteminden spin sistemine bakan bir gözlemci, uygulanan manyetik alan ($\vec{B}_0$) etrafında dönen etkin alanın ($\vec{B}_{eff}$) hareketi ve etkin manyetik alan etrafında dönen ($\vec{M}$) mıknatıslanma vektörünün hareketi olmak üzere iki farklı hareket gözlemleyecektir (**Apaydın, 1985**).

2.6 Spektroskopi ve Nükleer Manyetik Rezonans

Spektroskopi, maddenin özelliklerinin parçacıklar, ışık veya diğer fiziksel olgular aracılığıyla incelenmesidir (**Banwell, 1983**). Bu etkileşim sırasında soğurulan veya salınan ışığın incelenmesiyle (ışığın kırılması ve yansımaları, ışığın saçılması, ışığın polarizasyonu, ışığın soğrulması ve salınımı) madde hakkında bilgi elde edilir (**Köksal ve Köseoğlu, 2010**). Temel olarak, madde bir uyarıcı ile uyarılır ve maddenin bu uyarana karşı verdiği tepki incelenir.

Statik manyetik alan içine konulan atom çekirdekleri farklı enerji seviyelerine ayrıldıklarından, değişken manyetik alan sayesinde bu seviyeler arasında rezonans geçişleri uyarılabilir. Böylece incelenen malzeme hakkında çok detaylı bilgiler elde edilebilir. Bu yöntemle malzemeleri inceleyen spektroskopi dalı Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) olarak adlandırılır (**Bloch, 1946**) (**Apaydın, 1985**).

Atom çekirdeğinin hem açısal momentumunun hem de mıknatıslık özelliğinin bulunması Nükleer manyetik rezonansın (NMR) temelini teşkil eder. Bu özelliklere sahip çekirdekler, değişken, statik manyetik alanın yanı sıra çevrelerindeki yerel elektronik

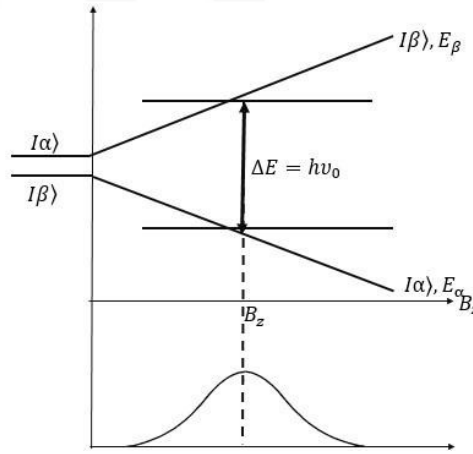
ortam ile etkileşimde bulunmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda NMR sinyali gözlenmekte ve geniş bir yelpazede bilgi elde edilebilmektedir.

Pek çok atomun çekirdeği μ gibi bir manyetik momente sahiptir ve küçük bir çubuk mıknatıs gibi davranır. Manyetik moment, çekirdeğin spin açısal momentum I olarak bilinen temel özelliğinden ortaya çıkar ve $\mu = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) I$ olarak verilir; burada h , Planck sabiti ve γ , jiromanyetik orandır.

$\vec{\mu}$ manyetik momente sahip bir sisteme dışarıdan $\vec{B}$ manyetik alanı etki ettiğinde, uygulanan manyetik alana bağlı olarak manyetik moment vektörü belirli bir sapma yapar. Misal verecek olursak; spin kuantum sayısı $1/2$ olan bir sistemde manyetik momentler aralarında ΔE kadar bir enerji farkı doğuracak şekilde iki ayrı yönelim yapar. Sisteme uygulanan RF enerjisi ΔE enerji farkına denk olacak şekilde ayarlanırsa, sistem dış alandan enerji soğurmaya başlar. Soğurulan enerji

$$\Delta E = \hbar \nu \quad (26)$$

bağıntısı ile verilir. Bu soğurulmayı sağlayan koşula manyetik rezonans koşulu denir.



Şekil 8: NMR'da iki seviye arasındaki geçişlere karşılık gelen spektrum.

Şekil 8'de görüldüğü gibi bir molekül statik manyetik alana (B_0) koyulduğunda çekirdek spinlerinin bir kısmı ($E = -\mu \cdot B_0$) olacak şekilde uygulanan manyetik alana paralel ve diğer kısmı ise ($E = \mu \cdot B_0$) olacak şekilde anti-paralel olmak üzere iki farklı enerji seviyesine ayrılırlar. Manyetik alan aracılığıyla iki farklı enerji seviyesine yarılmış spin sistemine iki seviye arasındaki enerji farkına (ΔE) eşit statik manyetik alana dik doğrultuda dışardan değişken bir manyetik alan (B_1) uygulandığında enerji seviyeleri

arasında geçişler olması rezonans olarak tanımlanır. Bu rezonans sonucunda enerji seviyelerindeki spin popölasyonları değişir. Rezonans olayından sonra uygulanan değişken manyetik alanın kesilmesiyle çekirdek spinleri, enerjilerini diğer spinlere ve örgülerine aktararak eski denge konumlarına geri dönmeleri ise durulma (relaksasyon) olarak tanımlanır.

Nükleer manyetik rezonans kavramı Rabi ve ark. tarafından 1938 yılında ortaya atılmıştır. Nükleer Manyetik Rezonans tekniği fizik, kimya, malzeme, biyoloji, tıp, eczacılık olmak üzere fen ve mühendislik bilimleri alanında, gıda, polimer sanayi, petrokimya gibi endüstrilerde geniş kullanım alanına sahiptir. NMR'ın keşfinden bu yana çeşitli NMR dalları ortaya çıkmıştır. Yüksek çözünürlüklü (high-resolution) NMR özellikle organik kimyada ve biyolojide sıvı malzemelerin yapı tayininde, katı hal NMR (solid-state, SS-NMR) ise katı malzemelerin yapı tayini ve karakterizasyonunda kullanılmaktadır. SS-NMR son yıllarda protein gibi büyük yapılı biyolojik moleküllerin yapısını incelemede sıklıkla kullanılmaktadır. Malzemenin durulma zamanları ve difüzyon katsayılarını ölçmeye dayalı bir NMR tekniği olan ve NMR relaksiyometre ya da zaman boyutlu (TD)-NMR yöntemi olarak bilinen metotlar ise gıda güvenliği, tehlikeli malzeme tespiti, MRI kontrast ajanlarının karakterizasyonu, polimer malzeme incelemeleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. 1990'lı yıllardan itibaren ise güvenlik ve savunma alanlarında da NMR yöntemlerine dayalı çalışmalar başlatılmıştır.

(**Kumar ve ark., 2003**) yılında yayınladığı makalesinde NMR metodunun patlayıcı ve zararlı sıvıların tespitinde kullanılabileceğini savunmuştur. (**Gradisek ve ark., 2010**) yılında NMR temelli patlayıcı detektörü geliştirmeye çalışmışlar ve çalışmalarında 50.2 MHz frekanslı düşük manyetik alanlı sistem kullanarak patlayıcı yapımında da kullanılabilen sıvılar başta olmak üzere farklı sıvılardan T_1 , T_2 ve Difüzyon sabiti (D) ölçümü yapmışlardır.

NMR'ın keşfedilmesinden sonra 1954 yılında (**Packard ve ark., 1954**) tarafından yapılan bir çalışmada yüksek homojenliğe sahip Dünya'nın manyetik alanında çekirdek spin devinim hareketini dedekte etmeyi başarmışlardır Bilindiėi gibi yüksek alan NMR cihazlarında manyetik alan kaynağı olarak süperiletken mıknatıs kullanılmaktadır. Kullanılan süperiletken mıknatıslar kriyojenik sisteme ihtiyaç duydukları için oldukça kompleks ve ekonomik açıdan pahalıdır. Bunun aksine (Earth-Field NMR) EF-NMR

teknğinde dünyanın statik manyetik alan (B_0) kaynağı olarak dünyanın manyetik alanı kullanılmaktadır ve bu alan yeteri kadar homojen olduğu için NMR spektrumları da gözlenebilmektedir. Dolayısı ile EF-NMR teknolojisi düşük maliyetli olmasından dolayı spektroskopi ve görüntüleme alanında kullanılmaktadır. İlk denemeler 1950'li yıllarda yapılmaya başlandı. **(Rocard, 1957)** ölçümlerin şehirsal yapılardan uzak ortamlarda yapılmasının daha iyi sonuçlar verdiğini gözlemledi, **(Callaghan ve ark., 1998)** ise EF-NMR deneylerini Antarktika'da gerçekleştirdi. Bu tür yerlerde alanın homojenliği $\frac{\Delta B}{B_0} \approx 2.4 \times 10^{-9} m^{-1}$ 'e ulaşabilir. Dünya'nın manyetik alanının homojenliği süperiletken mıknatısların tipik spektroskopi için kullanılanlarından $\left(\frac{\Delta B}{B_0} > 10^{-6} m^{-1}\right)$ veya NMR görüntüleme için kullanılanlarından $\left(\frac{\Delta B}{B_0} > 10^{-5} m^{-1}\right)$ çok daha yüksektir.

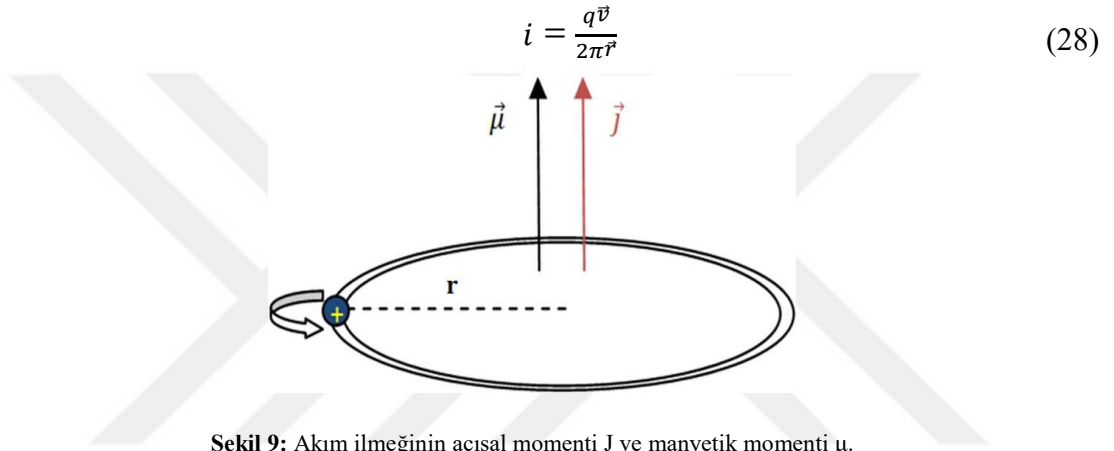
Literatürde bu alandaki çalışmaların detaylıca derlenip anlatıldığı çalışmalar mevcuttur. **(Bene, 1980)** EF-NMR kapsamında sıvı sistemlerde NMR yayınıyla o zamana kadar yapılan çalışmaları derlemiş ve bu alana büyük katkı sağlamıştır. **(Greenburg, 1988)** düşük alanlarda sinyal dedeksiyonu için süperiletken kuantum girişim (SQUID) cihazlarını kullanarak geniş biçimde bu konuyu incelemiştir. **(Applet ve ark., 2005)** yaptıkları bir çalışmada Dünya'nın manyetik alanında ksenonun kimyasal kaymasını göstermiştir. Dünya'nın manyetik alanında homonükleer J-çiftleniminin heteronükleer çekirdekler yardımıyla gösterilebileceği **(Applet ve ark., 2005, 2006, 2007)** tarafından kanıtlanmıştır. **(Stepisnik, 2006)** Nature'da yayınladığı Dünya'nın alanında görüntüleme makalesiyle bu alandaki görüntüleme konusunda öncülük yapmıştır. Son zamanlarda diğer incelemeler görüntüleme ve difüzyon ölçümlerine odaklanmaktadır **(Trahms ve Burghoff, 2010)**. En popüler konu ise çok düşük alanda manyetik rezonans spektroskopi çalışmalarıdır **(Mohoric ve Stepisnik, 2009)**. **(Kupriyanov ve ark., 2021)** yılında yaptıkları bir çalışmada el yapımı NMR ekipmanı ile proton spektrumundaki bölünmeyi J-çiftleniminini örneğin Silisyum(29) veya Karbon(13) gibi çekirdeklerle göstermişlerdir. **(Kaseman ve ark., 2023)** Organo-fosfor bileşikler barındıran 31 sinir gazı üzerinde EF-NMR spektral ölçümler yaparak bu bileşiklerin özgün kimyasal yapılarının seçilip ayırt edilebileceğini gösteren çalışmalar yapmışlardır.

2.7 Yörünge Açısal Manyetik Momentum

Klasik elektrodinamik teorisi çerçevesinde, A alanına sahip dairesel bir sarmaldan i akımı geçirildiğinde, sarım düzlemine dik doğrultuda ve akım şiddeti ile alan büyüklüğüne bağlı bir manyetik moment oluşur (Apaydın, 1985). Bu moment,

$$\vec{\mu} = iA\vec{n} \quad (27)$$

dir. Yüklü olan ve sabit bir eksen etrafında dönen her bir parçacık manyetik moment oluşturur. Q yükü, m kütlesi, dönme eksenine r uzaklığında ve v doğrusal hızında olan bir parçacık için,



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

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m}\vec{J} \quad (30)$$

bulunur. Dolayısı ile yüklü bir parçacıkta manyetik momenti ile açısal momentum orantılıdır. Bu orantı katsayısı jiromanyetik veya manyetojirik oran diye adlandırılır ve

$$\gamma = \frac{q}{2m} \quad (31)$$

ile gösterilir. Bu tanımdan hareketle manyetik moment ile açısal momentum arasındaki bağıntı;

B
u

d
e
ğ
e
r
l
e

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (32)$$

ifadesi ile gösterilir (Apaydın, 1985).

2.8 Spin Açısai Momentum

Elektrona has olan spin açısai momentumunda, $\vec{S}$ spin açısai momentumu ve m_s spin açısai kuantum numarası olmak üzere

$$\vec{S} = m_s \hbar \hat{z} \quad (33)$$

yazılabilir. burada $m_s \pm \frac{1}{2}$ olabilir. Spin açısai momentumundan hareketle spin manyetik momenti

$$\vec{\mu}_s = \gamma \vec{S} \quad (34)$$

olarak ifade edilir. γ spinin jiromanyetik oranıdır ve

$$\gamma = -\frac{e}{m_e} \quad (35)$$

formülü ile ifade edilir. Burada verilen bütün bağıntılar tek bir elektron söz konusu olduğunda geçerlidir. Makroskobik bir sistem düşünüldüğünde spin ve yörüngesel açısai momentumlar toplam açısai momentum olarak yazılır. Etkin açısai momentum olarak adlandırılan $\vec{J}$ ile gösterilir. Bu durumda manyetik moment;

$$\vec{\mu} = -g \frac{e}{2m_e} \vec{J} \quad (36)$$

olarak yazılır. Burada g spektroskopik yarıma çarpanı (Lande faktörü)'dür. Manyetik moment Bohr magnetonu ve g -faktörü cinsinden yazıldığında,

$$\vec{\mu} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \quad (37)$$

olur. $\vec{J} = \hbar(j(j+1))^{\frac{1}{2}}$ olarak tanımlanmış bir açısai momentum için yalnızca z bileşeni $\vec{J}_z = \hbar j_z$ olarak belirlenebilir.

$$J, J-1, \dots, -J \quad (38)$$

olmak üzere

$$(2J+1) \quad (39)$$

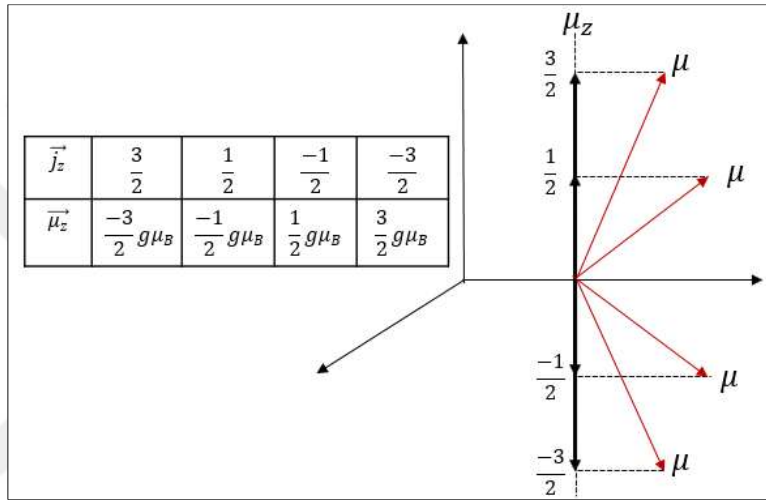
tane değer alır. Buradan manyetik momentin gözlemlenebilen maksimum değeri

$$\mu_z = -g\mu_B j_z \quad (40)$$

ve

$$\mu_z = -\gamma_e \hbar j_z \quad (41)$$

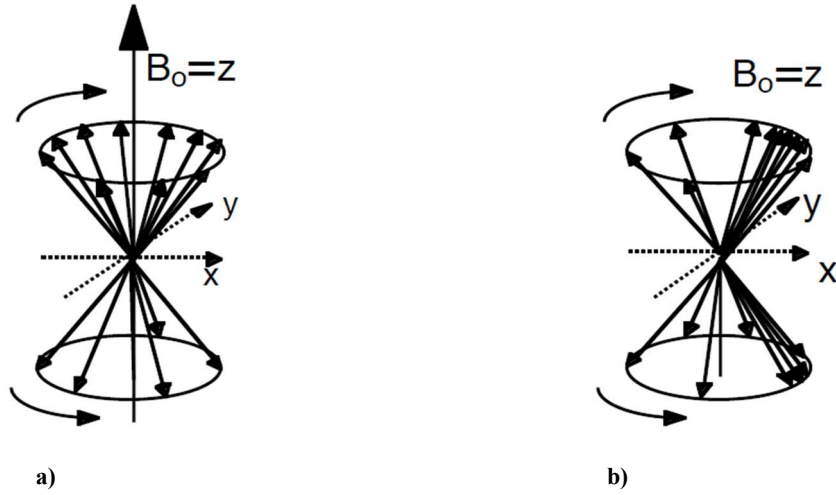
değerini alacaktır. $J = \frac{3}{2}$ için j_z 'in alacağı değerler ve μ_z değerleri aşağıdaki şekilde örnek olarak verilmiştir (Apaydın, 1985).



Şekil 10: Açısal momentumu 3/2 olan bir sistemin manyetik momentinin gözlenebilen değerleri.

2.9 DURULMA

Devinim yapan spinler eş fazlı olmadıklarından enine net mıknatıslanma yok denilecek kadar küçüktür. RF darbeleri spin sistemine uygulandığında bu denge durumu bozulur. Bu uyarılmadan sonra spin sisteminin tekrar eski termal denge durumuna dönmesine durulma denir.

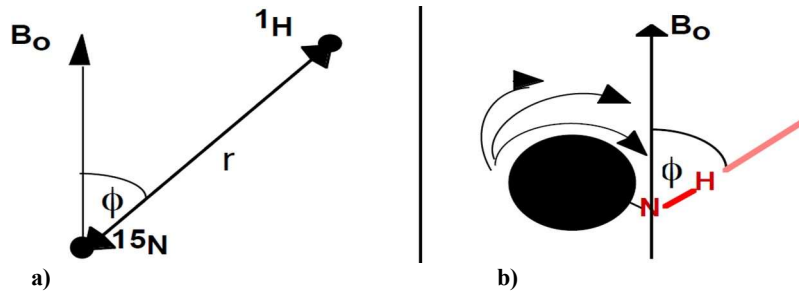


Şekil 11: a) Denge durumunda spin sistemi, b) Kısmi olarak eş fazlı denge durumunda olmayan spin sistemi.

İki türlü durulma vardır: Boyuna durulma veya spin-örgü durulması (T_1) ve enine durulma veya spin-spin (T_2). T_1 mıknatıslanmanın boyuna bileşenin (z) denge durumuna gelmesidir. T_2 mıknatıslanmanın enine bileşeninin (x, y) azalmasını tanımlar (Williamson ve ark., 2005).

2.9.1 Dipol-Dipol Durulması

Spini olan birbirlerine yeterince yakın çekirdekler birbirleri üzerinde manyetik alan oluşturmaktadır. Direkt dipol-dipol çiftlenim molekül içi veyahut moleküller arasında olabilmekte ve sadece bilinen fiziksel nicelikler ile çekirdekler arası mesafeye bağlı olduğundan moleküler yapı çalışmalarında oldukça kullanışlı olmaktadır (Apaydın, 1985).



Şekil 12: a) İki çekirdek spinini bağlayan vektör ve vektörün manyetik alanla yaptığı açı, b) Dönme açısının değişimi.

Bir manyetik dipolün oluşturduğu yerel manyetik alan;

$$\vec{B}_{yerel} = \frac{\mu(3 \cos^2 \Phi - 1)}{r^3} \quad (42)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu alanın büyüklüğü hem etkileşen iki spin arasındaki mesafeye hem de Φ açısına bağlıdır. Moleküler dönmeden dolayı Φ açısı sürekli değişmektedir. Çekirdekler arası dipol etkileşim T_2 durulma zamanını belirler (**Williamson ve ark., 2005**).

2.9.2 Kuadropol Durulma

Spini $\frac{1}{2}$ 'den büyük çekirdeklerin eQ eşdeğerinde nükleer kuadropol momenti vardır ve bunun elektrik alan gradyenti ile etkileşimi kuadropolar durulmayı ortaya çıkarır (**Balci, 1999**).

Bu durulma mekanizmasının T_1 ve T_2 durulma zamanlarına etkisi

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \left(\frac{y^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right) \tau_r \quad (43)$$

olarak formülize edilmektedir (**James, 1975**) (**Abragam, 1973**).

2.9.3 Spin Dönmesiyle Oluşan Durulma

Bir molekülün elektronik yapısından kaynaklı manyetik momentlerin dönmesi ile manyetik alan oluşur. Oluşan manyetik alanı ile çekirdek manyetik momentinin etkileşimi sonucu meydana gelen durulma mekanizması spin döneme durulması olarak adlandırılır. Spini $\frac{1}{2}$ olan çekirdekler için etkileşimin T_1 durulmasına katkısı

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi I' k T}{3\hbar^2} C^2 \tau_j \quad (44)$$

denklemleri ile elde edilmektedir (**James, 1975**).

2.9.4 Paramanyetik Durulma

Elektron spininin manyetik momenti çekirdeğin manyetik momentinden kat be kat daha büyük ve dipolar karakterde olduğundan, benzer spinlerin dipolar etkileşmesi yoluyla meydana gelen durulmadan çok daha güçlüdür. İki türlü meydana gelebilir.

- Elektronun proton ihtiva eden kompleksten birleşip ayrılması, çekirdeğin bulunduğu yerde zamanla değişen bir alan kurabilir. Elektronun komplekste ki yaşam süresi τ_h (buna değiş-tokuş zamanı da denir) ilgi zamanını karakterize eder.
- Elektron spininin yön değiştirmesi protonun bulunduğu yerde değişen bir alan

kurulmasına yol açar. Bu durumda protonun bulunduğu yerdeki yerel alan değişimini karakterize eden zaman T_{2s} 'dir (Köylü, 2004).

2.9.5 T_1 ve T_2 Durulması

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

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{E^\alpha - E^\beta}{kT}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (45)$$

Farklı enerji durumlarına karşılık gelen α ve β enerji seviyelerdeki spin sayısı değişince sistemin enerjisi de değişir.

Rezonans koşulu oluştuktan sonra spin-örgü denge durumuna kadar geçen T_1 zamanında oluşmuş olan boyuna mıknatıslanma üstel olarak azalır (Williamson ve ark., 2005).

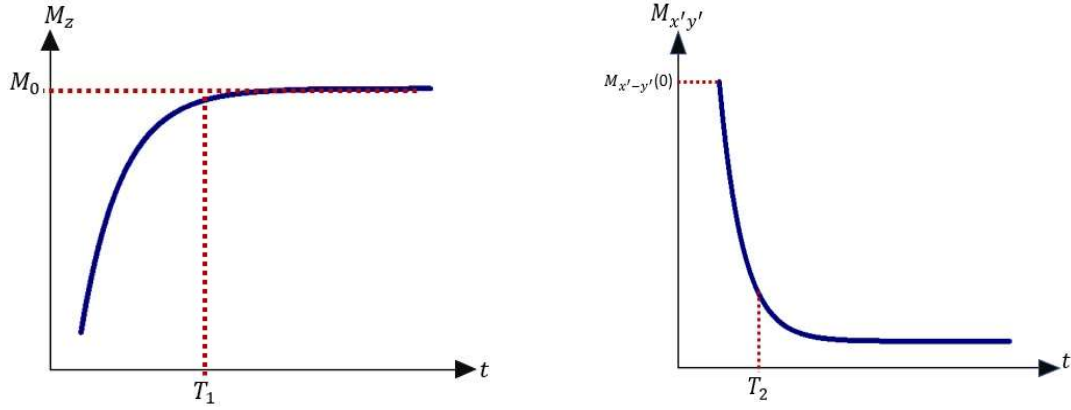
$$M_z = M_z(t_0)e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (46)$$

Enine durulma, spinler arasındaki eş fazlılığın ne kadar hızlı kaybolacağını belirler. Eş faz olmayan spinler α ve β enerji seviyelerdeki göreceli spin orantısını herhangi bir değişime uğratmadığından sistemin enerjisi değişmez.

90 derecelik ilk darbenin ardından 180 derecelik darbeler uygulanarak elde edilen sinyaller yardımıyla enlemesine mıknatıslanmanın $1/e$ kadar azalması için geçen süreye T_2 süresi denir (Williamson ve ark., 2005).

$$M_{xy} = M_{xy}(t_0)e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (47)$$

Şekil 13'de T_1 spin-örgü boyuna ve T_2 spin-spin enine durulma grafikleri görülmektedir.



a) T₁ boyuna, b) T₂ enine durulma zaman grafikleri

2.9.6 İç-Dış Spin Etkileşimleri

Spin sisteminde dış kaynaklı alanların etkisiyle oluşan etkileşime dış spin etkileşmesi, iç kaynaklı alanların etkisiyle oluşan etkileşime iç spin etkileşmesi denir. Dış spin etkileşimleri tamamen manyetik iken, $\frac{1}{2}$ spin sistemi için manyetik daha büyük spin değerleri için elektrik kuadropolar etkileşim söz konusu olmaktadır (Apaydın, 1985).

NMR spektrometresinde sistem genellikle üç çeşit dış manyetik alanla uyarılmaktadır.

- Dışardan uygulanan güçlü, homojen ve statik manyetik alan $\vec{B}_0$.
- Dışardan uygulanan değişken (salınım yapan) radyo frekans alanı $\vec{B}_1$.
- Dışardan uygulanan manyetik alan gradyenti $\vec{B}_{grad}(r, t)$.

Beş farklı iç spin etkileşmesi mevcuttur.

- Kimyasal Kayma: nükleer spin sistemi ile, dış manyetik alanın çekirdekler etrafında bulunan elektron bulutları tarafından perdelenmesinden dolayı in-direkt olarak etkileşmesidir.
- Kuadropolar çiftlenim: nükleer spinini $\frac{1}{2}$ 'den büyük sistemlerin çekirdeği ile çevrede bulunan elektrik alanlar arasındaki etkileşimdir.
- Direkt dipol-dipol çiftlenim: nükleer spinlerin birbiri ile direkt etkileşmesidir.
- J-çiftlenimi: nükleer spinlerin çevrede bulunan elektronlar nedeniyle birbiriyle in-direkt olarak etkileşmesidir.

Spin-dönme çiftlenimi: molekülün deviminsel hareketinden kaynaklanan manyetik alanlar ile çekirdek spinlerinin etkileşmesidir (Apaydın, 1985).

2.9.6.1 J-Çiftlenimi

İzotropik sıvılarda çiftlenim direkt dipol-dipol çiftleniminin aksine doğrudan çekirdekler arası değil, bağ elektronlarının yardımı ile olmaktadır. bu nedenle in-direkt spin-spin çiftlenimi, in-direkt dipol-dipol çiftlenimi ya da J-çiftlenimi adı verilmektedir (**Apaydın, 1985**).

1950’li yıllarda yapılan çalışmalarda İzotropik sıvıların NMR spektrumunda spin-spin çiftlenimi yaptığı görülmüştür. Direkt çekirdek-çekirdek arasında bir etkileşim değil de elektronlar aracılığıyla çekirdekler çiftlenim göstermektedir. J ile temsil edilir. Direkt olmayan spin-spin çiftlenimi ve direkt olmayan dipol-dipol çiftlenimi de denmektedir.

J-çiftlenimi maddenin yapısını ortaya koyan kimyasal bağlar hakkında bilgi verir.

$$\hat{H}_{jk}^{J,full} = 2\pi \hat{I}_j \cdot J_{jk} \cdot \hat{I}_j \quad (48)$$

Eşitlikte $\hat{I}_j$ ve $\hat{I}_j$ aynı moleküldeki spinler, J_{jk} ise 3x3’lük birimi Hertz olan J-çiftlenim tensörüdür. Eşitliğin matris-vektör şekli,

$$\hat{H}_{jk}^{J,full} = 2\pi (\hat{I}_{jx}, \hat{I}_{jy}, \hat{I}_{jz}) \cdot \begin{pmatrix} J_{xx}^{jk} & J_{xy}^{jk} & J_{xz}^{jk} \\ J_{yx}^{jk} & J_{yy}^{jk} & J_{yz}^{jk} \\ J_{zx}^{jk} & J_{zy}^{jk} & J_{zz}^{jk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{I}_{kx} \\ \hat{I}_{ky} \\ \hat{I}_{kz} \end{pmatrix} \quad (49)$$

dir. Açılımı;

$$\hat{H}_{jk}^{J,full} = 2\pi J_{xx}^{jk} \hat{I}_{jx} \hat{I}_{kx} + 2\pi J_{yx}^{jk} \hat{I}_{jy} \hat{I}_{kx} + \dots \quad (50)$$

Hamiltoniyeni:

$$\hat{H}_{jk}^{iso} = 2\pi J_{jk} \hat{I}_j \cdot \hat{I}_j \quad (51)$$

veya:

$$\hat{H}_{jk}^{iso} = 2\pi J_{jk} (\hat{I}_{jx} \hat{I}_{kx} + \hat{I}_{jy} \hat{I}_{ky} + \hat{I}_{jz} \hat{I}_{kz}) \quad (52)$$

Şeklinde yazılabilir. J_{jk} terimine izotropik J-çiftlenim veya skaler çiftlenim denir ve J-çiftlenim tensörünün köşegen elemanlarının ortalamasına eşittir.

$$J_{jk} = \frac{1}{3(J_{xx}^{jk} + J_{yy}^{jk} + J_{zz}^{jk})} \quad (53)$$

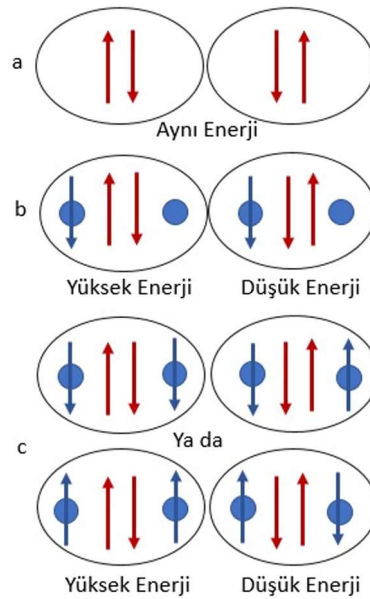
J-çiftlenim terimi etkileşen spinlerin aynı olması (homonükleer) ve farklı olmasına (heteronükleer) bağlıdır. Homonükleer durumda J-çiftlenimi değişmez eşitlik (52) ile aynı verilir. Fakat heteronükleer durumda etkileşim farklıdır:

$$\hat{H}_{jk}^J = 2\pi J_{jk} \hat{I}_{Jz} \hat{I}_{Kz} \quad (54)$$

Kimyasal kaymanın tersine J-çiftlenimi uygulanan alandan bağımsızdır. J_{jk} pozitif iken, spinlerin kutuplanması aynı yönde ise enerjiye pozitif katkı, kutuplanma zıt olduğunda enerjiye negatif katkı verir (Apaydın, 1985).

2.9.6.1.1 J-Çiftlenim Mekanizması

Şekil 14'te gösterildiği üzere J-çiftlenim mekanizması iki nükleer spin ile eşleşmiş iki elektron spinden oluşturan bir bağ orbitalini içeren ve Pauli prensibine uygun olarak elektrostatik etkileşmeden kaynaklı, elektron spinleri etkileşimine bağlı olarak genelde birbirlerine zıt şekilde çiftlenir. Çekirdek hesaba katılmadığında, elektron dalga fonksiyonları dejeneredir. Nükleer bir spin sisteme dahil olduğunda bu dejenerelik bozulur. Çekirdeklerin zıt spin yönelimi daha düşük enerjiye karşılık gelir. Çünkü bu durumda hem çekirdekler elektronla uygun yönde çiftlenim gösterirken hem de elektronların Pauli prensibine göre zıt spin yönelimi sağlanmış olur. Yüksek enerji durumunda ise elektronlar Pauli prensibini sağlamakta fakat çekirdekler aynı spin yönelimine sahip olduğundan daha yüksek enerjiye sahiptir (Levitt, 2001).

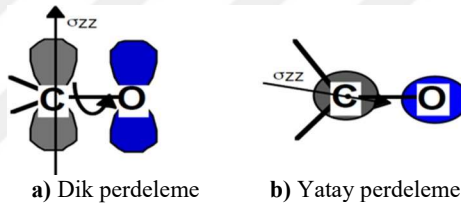


Şekil 14: J-çiftlenim mekanizması.

Dış manyetik alan bu etkileşimin büyüklüğü değiştirmedikinden, çiftlenim dış alanın şiddetinden bağımsızdır denilebilir. Buna rağmen dış manyetik alan tesla mertebesinde olduğu zaman direk olmayan spin-spin etkileşmesi Zeeman etkileşmesinden çok daha zayıftır. Bu yüzden açısal momentum bileşenlerinden sadece alan yönündekiler (I_{z1}, I_{z2}) eklenir. MikroTesla gibi düşük olan alanlarda direk olmayan spin-spin etkileşmesinin büyüklüğü Zeeman etkileşimine yakın olduğundan bütün bileşenler dahil edilmelidir. Bu da çözümleri oldukça karmaşık hale getirmektedir (Levitt, 2001) (Apaydın, 1985).

2.9.6.2 Kimyasal Kayma (SCA)

Atomdaki elektronlar dışarıdan uygulanan manyetik alana perdeleme yaparak çekirdeğe aynı oranda yansımaları önler. Bu da çekirdeğin gördüğü manyetik alanın dolayısı ile Larmor frekansının değişimine yol açar. Bu değişime kimyasal kayma denir. Bu kayma yardımı ile çekirdeğin çevresindeki elektronik yapı hakkında bilgi edinilir.

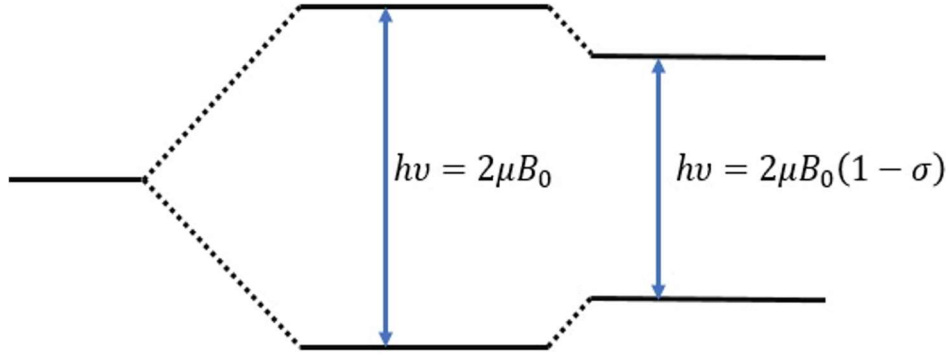


Şekil 15: Karbonil karbonların elektron perdelemesi pz orbitallerinin alana göre yönelimlerine bağlıdır.

Şekil 15'te karbon karbonlarının elektron perdelemesinin alana bağlılığı gösterilmektedir (Dong, 1997).

Kimyasal kayma atom numarasıyla doğrudan orantılıdır. Hidrojen için kimyasal kayma sadece birkaç ppm (milyonda bir) ve daha ağır olan karbon ve fosfor için çok daha büyüktür (Levitt, 2001).

NMR spektrumunda kimyasal kayma, bir dış manyetik alanda yerleşen çekirdeğin elektron perdelemesinin bir ölçüsüdür. $B_{lok} = B_0(1 - \sigma)$ bağıntısı vardır. Burada σ perdeleme sabiti, B_0 uygulanan statik manyetik alan ve σB_0 çevre elektronların etkisi ile değişen manyetik alandır. Şekil 16'da da görüldüğü üzere perdeleme rezonans frekansının düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 16: Perdelemenin rezonans frekansına etkisi.

Kimyasal kaymanın Hamiltonyen terimi aşağıdaki gibi yazılır:

$$H_{CS} = -ISB \quad (55)$$

S kimyasal kayma tensörüdür. Kimyasal kaymanın Hamiltonyen terimi sadece izotropik kimyasal kayma terimi σ_i ile basitleştirilebilir.

$$H_{CS} = -\sigma_i \omega_0 I_z \quad (56)$$

$$\sigma_i = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (57)$$

Kimyasal kayma uygulanan ölçüm alanına bağlı olduğundan, düşük alanlarda çoğu çekirdeğin kimyasal kayması birkaç özel durum dışında gözlemlemek pek mümkün değildir (Halse, 2009).

NMR spektrumu elde etmenin iki yolu bulunmaktadır.

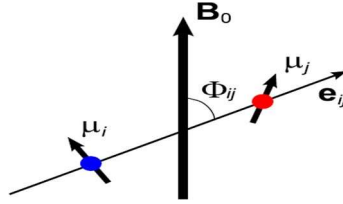
- Alan taraması: uygulanan radyo frekans alanı sabit olup uygulanan statik manyetik alan değişkendir,
- Frekans taraması: uygulana statik manyetik alan sabit olup radyo frekans alanı değişkendir.

Alan taramasıyla elde edilen rezonans çizgilerinin konumu, frekans taramasıyla elde edilen çizgilerin konumuyla $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ denklemi yardımıyla ilişkilendirilmektedir (James, 1975).

2.9.6.3 Direkt Dipol-Dipol Etkileşmesi

Her nükleer spinin bir manyetik momenti olup çevresindeki uzayda lokal manyetik alan oluşturmaktadır. Dolayısı ile çevresindeki nükleer spinler bu manyetik alan ile etkileşime

girmektedir. Bu ortak etkileşime direk spin-spin etkileşimi veya dipol-dipol etkileşim denir.



Şekil 17: İki manyetik moment arasındaki dipol-dipol çiftleniminin şematik gösterimi.

Şekil 17’de μ_i ve μ_j dipol momentleri, B_0 uygulanan manyetik alan, e_{ij} iki dipolü birbirine bağlayan birim vektörü ve Φ_{ij} de birim vektör ve manyetik alan arasındaki açıdır. İki dipol arasındaki mesafe ise r_{ij} ’dir.

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

$$H_{ij} = b_{ij} 3(I_i e_{ij})(I_j e_{ij}) - I_i I_j \quad (58)$$

$$b_{ij} = \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{4\pi r_{ij}^3} \quad (59)$$

Olur. Bu çiftlenim çekirdekler arasındaki mesafe ve molekülün geometrik yapısı hakkında faydalı bilgiler sağlar (Halse, 2009).

2.10 Bloch Denklemleri

Bloch denklemleri mıknatıslanmanın manyetik alan içindeki hareketini tanımlar. Uygulanan manyetik alanın Kartezyen koordinat sisteminde sadece z ekseninde uygulandığı varsayılırsa: $B_x = 0, B_y = 0, B_z = B_0$ olur. Mıknatıslanmanın x, y, z bileşenleri için aşağıdaki diferansiyel denklemler elde edilir (Apaydın, 1985):

$$\frac{\partial M_x(t)}{\partial t} = \gamma M_y B_0 - M_x/T_2 \quad (60)$$

$$\frac{\partial M_y(t)}{\partial t} = \gamma M_x B_0 - M_y/T_2 \quad (61)$$

$$\frac{\partial M_z(t)}{\partial t} = -(M_z - M_0)/T_1 \quad (62)$$

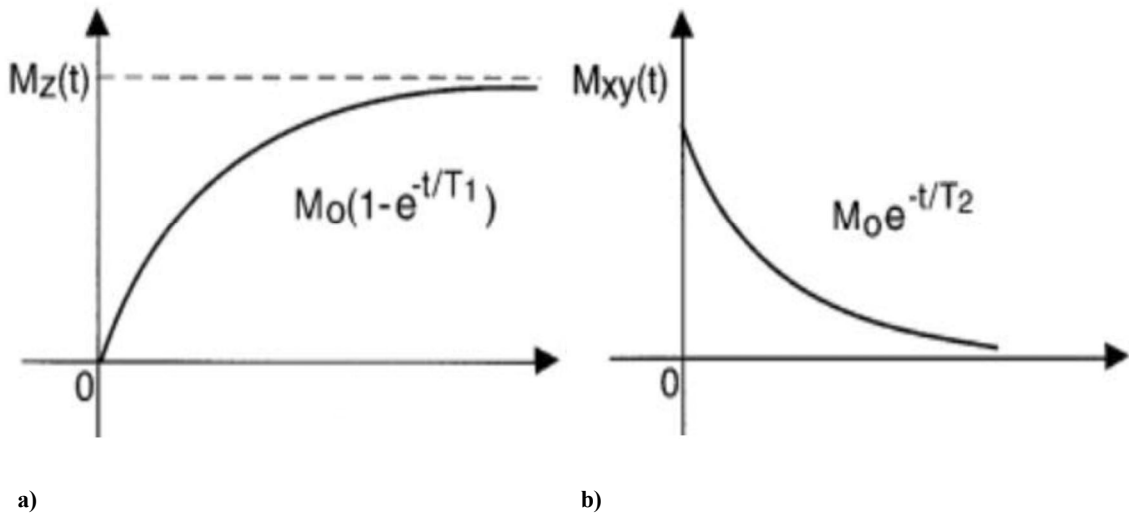
Bu denklemlerin çözümü;

$$M_x(t) = [M_x(0) \cos \omega t - M_y(0) \sin \omega t] e^{(-t/T_2)} \quad (63)$$

$$M_y(t) = [M_x(0) \sin \omega t - M_y(0) \cos \omega t] e^{(-t/T_2)} \quad (64)$$

$$M_z(t) = M_{eq} [M_z(0) - M_{eq}] e^{(-t/T_1)} \quad (65)$$

olur. Denklemlerde $M_x(0)$, $M_y(0)$ ve $M_z(0)$ mıknatıslanmanın alan içerisindeki x, y, z yönlerindeki başlangıç değerlerini göstermektedir. M_{eq} , mıknatıslanmanın denge durumundaki değeridir. Mıknatıslanmanın boyuna bileşeninin (z) ısı denge durumuna gelmesi sürecinin durulma zaman sabitine T_1 denir. Mıknatıslanmanın enine bileşeninin (x, y) azalma sürecinin durulma zaman sabitine de T_2 denir (**Williamson ve ark., 2005**).



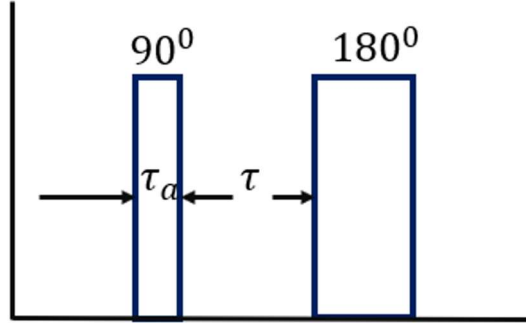
Şekil 18: a) Boyuna mıknatıslanmanın durulma eğrisi, b) Enine mıknatıslanmanın durulma eğrisi (Nishimura, 1996).

2.11 Serbest İndüksiyon Bozunması (FID)

Manyetik sistem üzerine kısa süreli RF darbeleri uygulanır. RF darbesinden sonra mıknatıslanma vektörünün zamanla kendiliğinden dengeye gelme olayına serbest indüksiyon bozunması (FID) denir (**Apaydın, 1985**). 90 dereceli darbe,

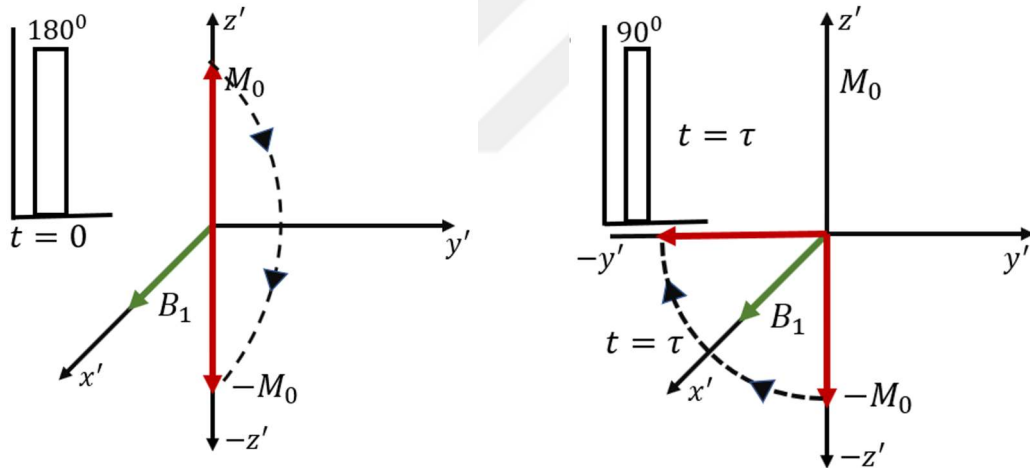
$$\tau_a = \frac{2\pi}{\gamma B_1} \quad (66)$$

bağıntısı, RF darbe genliği (B_1), darbenin uygulanma zamanı ve iki darbe arasında geçen τ zamanı ile tanımlanır. 90° darbe ile 180° darbe arasındaki fark **Şekil 19**'da görüldüğü gibi, τ_a zamanı ile ifade edilir.



Şekil 19: FID darbe sekansları (Maraşlı, 2022)

180° darbe genliği $2x\tau_a$ dır. T_1 ve T_2 $2x\tau_a$ zamanından büyüktür. 90° darbesinin kesilmesinden hemen sonra XY düzlemindeki mıknatıslanma bir üstel bozunma gösterir. T_2 'ye bağlı olan bu bozunma M_{xy} 'nin üstel bozunması ile ölçülür. Aşağıda döner koordinat sistemi ile verilen bağıntıdan anlaşılacağı üzere



Şekil 20: Bir darbenin belirgin özellikleri (Maraşlı, 2022)

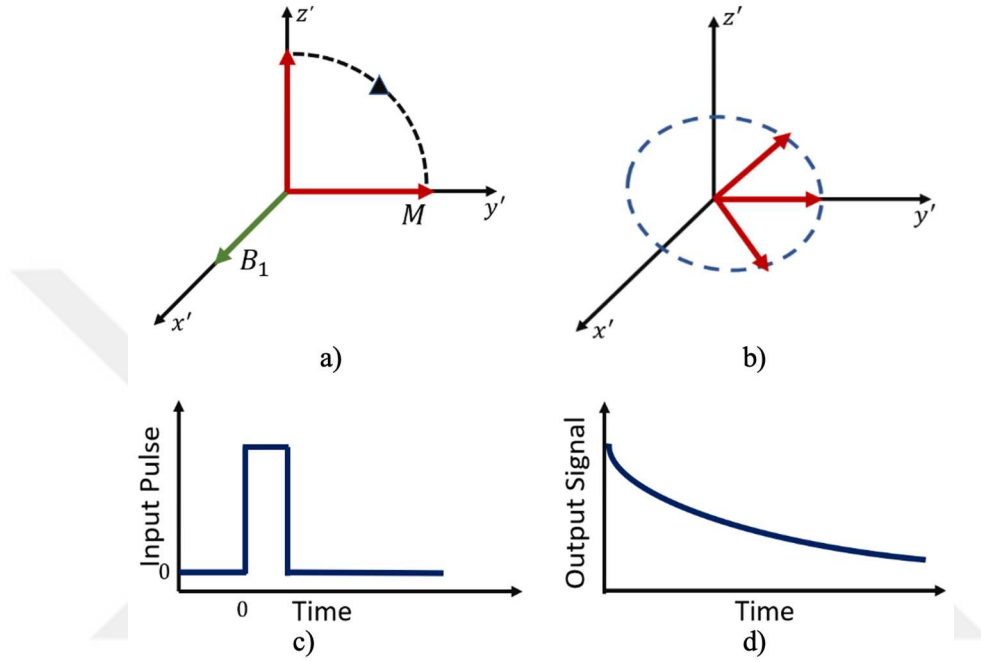
$$M_{xy} = M_{xy}(t_0)e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (67)$$

FID sinyali üstel olarak azalan bir fonksiyondur (**Şekil 21c**). $t=0$ anında sisteme 90° darbe uygulanır, mıknatıslanma vektörü y' doğrultusuna gelinceye kadar beklenip akabinde 90° darbe kesilir (**Şekil 21a**). Kesintiden sonra M_y 'nin RF etkisi olmaksızın bozulması FID sinyali olarak izlenir. T_2 durulma zamanı bu gözlemlenen FID sinyalinin üstel olarak bozunmasından

bulunabilir.

Şekil 21c'de RF alanı frekansı ile Larmor frekansı eşit olan durum için gözlenen FID sinyali gösterilmiştir.

Şekil 21'de ise gösterilen FID sinyali y' doğrultusunda oluşan mıknatıslanmanın zamana göre değişimini döner koordinat sisteminde göstermektedir (Apaydın, 1985).

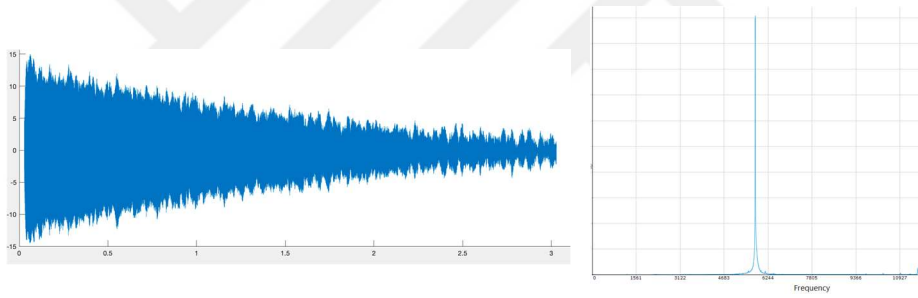


Şekil 21: a) Döner koordinat sisteminde z' doğrultusunda uzanmış mıknatıslanma vektörüne 90 derecelik puls uygulandıktan sonra y' doğrultusu boyunca uzanma durumu, **b)** mıknatıslanma vektörünün $x'-y'$ düzleminde dağılıp bozunma hali, **c)** Mıknatıslanma vektörüne uygulanan 90 derecelik puls, **d)** Puls kesildikten sonra M_{xy} 'nin denge konumu geçerken Serbest İndüksiyon bozunumu. (Maraşlı, 2022)

3. NMR FOURİER DÖNÜŞÜMÜ

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

NMR spektrum verileri zaman boyutunda (FID'ler) yani zamanın bir fonksiyonu olarak tutulduğundan; bu tür verilerin kullanılabilmesi ve yorumlanabilmesi için frekans boyutuna dönüştürülmesi gerekir. Böylelikle gerekli NMR spektrumunun hangi frekanslarda karakteristik rezonanslarını gösterdiği anlaşılır. Verilerin zaman boyutundan frekans boyutuna dönüştürülmesi, Cooley-Tukey tarafından tanımlanan, zaman boyutu verilerini $f(t)$ frekans boyutu verileriyle $f(w)$ ilişkilendiren matematiksel bir işlem olan Fourier dönüşümü ile gerçekleştirilir (Atta-ur-Rahman ve ark., 2016). Bu dönüşümle zaman bölgesindeki sinyal frekans bölgesine dönüştürülür. $I(t) \rightarrow I(v)$



Şekil 22: Larmor frekansının Fourier dönüşüm yoluyla belirlenmesi.

EF-NMR aparatı ile yapılan ölçümlerde mıknatıslanmanın enine bileşenininin dolay elde edilen sinyal şu şekilde yazılır:

$$V_{(t)} = V_0 e^{-qt} \cos \omega_0 t \quad (68)$$

Denklemden $q = \frac{1}{T_2}$ üstel azalma oranı, $\omega_0 = 2\pi f_0$ sinyalin merkezi frekansdır. Matematiksel olarak Fourier dönüşümünü yapabilmek için öncelikle sinyalin $t \geq 0$ için var olduğu bilindiğinden, kompleks dalgaya genelleştirilir;

$$V_{kompleks(t)} = V_0 e^{-qt} e^{i\omega_0 t} \quad t \geq 0 \quad (69)$$

sonra Fourier dönüşüm,

$$V_{(\omega)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{(t)} e^{-i\omega t} dt \quad (70)$$

analitik olarak hesaplanırsa sonuç:

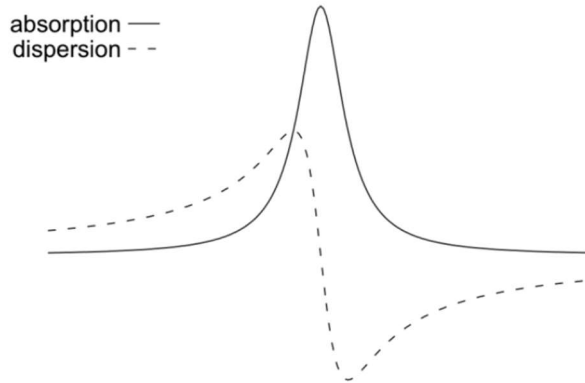
$$V_{(\omega)} = \frac{V_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{q + (\omega_0 - \omega)}{q^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (71)$$

bulunur. Bu kompleks fonksiyon reel ve sanal kısımlara ayrılırsa,

$$Re[V_{(\omega)}] = \frac{V_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{q}{q^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (72)$$

$$Im[V_{(\omega)}] = \frac{V_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{(\omega_0 - \omega)}{q^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (73)$$

elde edilir (**Jonathan, 2008a**). Reel kısma absorpsiyon Lorentzian, sanal kısma ise dispersiyon Lorentzian denir. Bu fonksiyonlar **Şekil 23**'de gösterilmiştir.



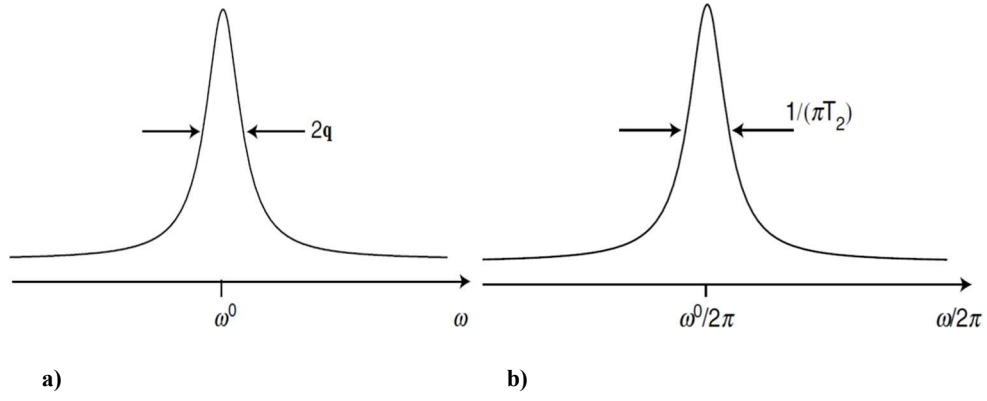
Şekil 23: Absorpsiyon and Dispersiyon Lorentzian (Szymański ve Bernatowicz, 2018)

Absorpsiyon Lorentzian $(\omega_0 - \omega)^2$ ile orantılı olduğundan, dispersiyon Lorentzian'e göre daha hızlı sönümlenir. Bu fonksiyonlarla sinyalin büyüklüğü ve fazı belirlenebilirken, fonksiyonun karesiyle de Fourier güç spektrumu gösterilebilir;

$$|V_{(\omega)}|^2 = \frac{V_0^2}{2\pi} \frac{1}{q^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (74)$$

Elde edilen bu fonksiyona Lorentzian fonksiyonu denir. Bu fonksiyonun merkezi frekansı $\omega_0 = \omega$, tepe değerinin yarısı ise $\omega = \omega_0 \pm q$ 'dir. Fonksiyonun yarı tepe açısall frekans genişliği $\Delta\omega = 2q$, frekans genişliğıyse ise $\Delta f = \frac{2q}{2\pi}$ dir. Yarı frekans

genişliğinin dar olması ölçümün çözünürlüğünü artırır ve sinyalleri ayırt etmede önemli bir etkindir (Williamson ve ark., 2005).



Şekil 24: Lorentzian fonksiyonunun: a) Açısal frekansa göre grafiği, b) Frekansa göre grafiği.

4. SAVITZKY-GOLAY DÜZLEŞTİRME FİLTRESİ

Savitzky-Golay düzleştirme filtresi Abraham Savitzky ve Marcel J.E. Golay tarafından kimyasal analizlerde spektroskopik verileri düzeltmek ve analiz etmek için geliştirildi. Düzleştirme ve türev alma problemini ele alarak, verilerin pürüzsüzleştirilmesi ve türevlerinin hesaplanması için bir yaklaşım sunan bu çalışmaları 1964 yılında "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures" başlıklı bir makalede yayımlandı (**Savitzky ve Golay, 1964**).

Savitzky-Golay düzeltme filtresi, polinom düzleştirme veya en küçük kareler düzleştirme filtresi olarak da bilinir (**Orfanidis, 2010**). Herhangi bir $x[n]$ verisi için $2M + 1$ kestirim aralığındaki katsayı polinomu

$$p(n) = \sum_{k=0}^N a_k n^k \quad (75)$$

şeklinde ifade edilir. Ortalama karesel hatayı en aza indirgeyebilmek için denklemler

$$\mathcal{E}_N = \sum_{n=-M}^M (p(n) - x[n])^2 \quad (76)$$

$$\mathcal{E}_N = \sum_{n=-M}^M \left(\sum_{k=0}^N a_k n^k - x[n] \right)^2 \quad (77)$$

şeklinde hesaplanır. Kestirim aralığı sağa doğru bir adım kaydırılarak bir sonraki veri değeri hesaplanır. Bu aralığın orta noktasında polinom uydurma işlemi gerçekleştirilir. Bu adımlar, verideki her nokta için tekrarlanarak yeni veri seti oluşturulur (**Savitzky ve Golay, 1964**). Polinom derecesi ve kestirim aralığı, ilgili örnek kümesinden bağımsız olarak sabit ağırlık katsayılarının oluşur ve evrişim katsayıları tablosu olarak adlandırılır. Girdi verisi ile evrişim katsayıları tablosunun çarpılması, ayrık evrişim işlemine denk gelir.

$$y(n) = \sum_{m=-M}^M h[m]x[n-m] \quad (78)$$

$$y(n) = \sum_{m=n-M}^{n+M} h[n-m]x[m] \quad (79)$$

h fonksiyonu verisi filitrelenecek çıktı verisini bulmak için kullanılan fonksiyonudur. $2M + 1$ kestirim aralığına denk gelen tüm noktalarda polinom katsayıları hesaplanır. Evvela Denklem 75’de bulunan polinomun türevi sıfıra eşitlenir.

$$\frac{\partial \mathcal{E}_N}{\partial a_i} = \sum_{n=-M}^M 2n^i \left(\sum_{k=0}^N a_k n^k - x[n] \right) = 0 \quad (80)$$

$$\mathcal{E}_N = \sum_{k=0}^N \left(\sum_{n=-M}^M n^{i+k} \right) a_k = \sum_{n=-M}^M n^i x[n] \quad i = 0, 1, \dots, N. \quad (81)$$

Denklem 81 $(2M + 1) \times (N + 1)$ ölçülerinde bir $\mathbf{A} = \{\alpha_{n,i}\}$ matrisi ile de daha açık şekilde gösterilebilir. Tasarım matrisi denilen bu matrisin elemanları

$$\alpha_{n,i} = n^i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N, \quad -M \leq n \leq M \quad (82)$$

olacak şekilde hesaplanır. $\mathbf{A}$ matrisi ile transpozunun çarpımı $(N + 1) \times (N + 1)$ boyutunda $\mathbf{B} = \mathbf{A}^T \mathbf{A}$ simetrik matrisini oluşturur. $\mathbf{B}$ matrisinin elemanları

$$\beta_{i,k} = \sum_{n=-M}^M \alpha_{i,n} \alpha_{k,n} = \sum_{n=-M}^M n^{i+k} = \beta_{k,i} \quad (83)$$

şeklinde dir. Denklem 81

$$\mathbf{B} \mathbf{a} = \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{a} = \mathbf{A}^T \mathbf{x} \quad (84)$$

Şeklinde belirtilir. Böylelikle polinom katsayıları vektörü

$$\mathbf{a} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{x} = \mathbf{H} \mathbf{x} \quad (85)$$

olarak hesaplanır. $\mathbf{H}$ matrisi polinom derecesine ve kestirim aralığına (filtrenin) boyuna bağlı olarak hesaplanır. Girdi verisi $\mathbf{H}$ matrisinin hesaplanmasında katkı sağlamaz. Tüm N ve M değerleri için aynı $\mathbf{H}$ matrisini kullanılır (Severoğlu, 2021).

Eşdeğer doğrusal zamanla değişmeyen (LTI) sistemin darbe tepkisini bulmaya yönelik bir yaklaşım, $\mathbf{H}$ matrisini hesaplamaktır. Daha sonra, matris çarpımının tanımına göre, çıktı şu şekilde olacaktır:

$$y[0] = a_0 = \sum_{n=-M}^M h_{0,n} x[n] \quad (86)$$

Burada $h_{i,n}$ $(N + 1) \times (2M + 1)$ H matrisinin elemanlarını temsil eder ve $h_{0,m}$ 0'ıncı satırın bir elemanıdır. Dolayısıyla bu denklemi (79)'in $n=0$ olan ikinci terimiyle karşılaştırdığımızda şunu görüyoruz:

$$h[-m] = h_{0,m} \quad -M \leq m \leq M \quad (87)$$

Bu denklemin $h[-m]$ verdiğini unutmayın, çünkü (79)'de gösterildiği gibi, ayrık evrişimin değerlendirilmesinde dürtü yanıtı girdiye göre ters çevrilir. Verimli matris ters çevirme teknikleri, **H** matrisinin tamamı yerine yalnızca bu ilk satırı hesaplamak için kullanılabilir.

Diğer bir yaklaşım, sinyal vektörüne bakılmaksızın aynı ağırlık katsayıları elde edildiğinden, $\mathbf{x}$ 'i $-M \leq n \leq M$ aralığında merkezli bir birim darbeye eşit olarak ayarlayabileceğimizi ve karşılık gelen polinom yaklaşımının tüm katsayılarını çözebileceğimizi not etmektir. $\tilde{\mathbf{a}}$ olarak gösterilen bu polinom katsayılarının genellikle her $2M + 1$ girdi örneği grubu için örtülü olarak oluşturulan yerel yaklaşımların herhangi birine eşit olmayacağına dikkat edin. Daha sonra, $-M \leq n \leq M$ konumlarındaki karşılık gelen polinomun değerlendirilmesiyle dürtü yanıtı elde edilebilir.

Bu ifadenin doğru olduğunu göstermek için, darbe girişinin yaklaşımı için katsayı vektörünü şu şekilde verilen $\tilde{\mathbf{a}}$ olarak gösteririz:

$$\tilde{\mathbf{a}} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{d} \quad (88)$$

burada $\mathbf{d} = [0, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0, 0]^T$ bir $(2M + 1) \times 1$ sütun vektör darbesidir ve $\mathbf{A}^T$, $(N + 1) \times (2M + 1)$ matristir.

$$\mathbf{A}^T = \begin{bmatrix} (-M)^0 & \dots & (-1)^0 & 1 & 1^0 & \dots & M^0 \\ (-M)^1 & \dots & (-1)^1 & 1 & 1^1 & \dots & M^1 \\ (-M)^2 & \dots & (-1)^2 & 1 & 1^2 & \dots & M^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ (-M)^N & \dots & (-1)^N & 1 & 1^N & \dots & M^N \end{bmatrix} \quad (89)$$

Daha sonra $\mathbf{d}$ darbe girişi için $\mathbf{A}^T \mathbf{d}$ 'nin $(N + 1) \times 1$ sütun vektörü olduğu sonucu çıkar

$$\mathbf{A}^T \mathbf{d} = [1, 0, \dots, 0]^T \quad (90)$$

Bu, simetrik matris $(\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1}$ 'in şu şekilde olması gerektiği anlamına gelir:

$$(\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} = \begin{bmatrix} \tilde{a}_0 & \tilde{a}_1 & \cdots & \tilde{a}_N \\ \tilde{a}_1 & \bullet & \cdots & \bullet \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{a}_N & \bullet & \cdots & \bullet \end{bmatrix} \quad (91)$$

Burada gösterilen matris girdileri, $\bullet$ hesaplamasına girmez. Şimdi, $\mathbf{A}^T$ (90)'de verildiği gibi olduğundan, matris çarpımının tanımından $\mathbf{H} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T$ matrisinin 0'ıncı satırının olduğu sonucu çıkar.

$$\begin{aligned} & [h_{0,-M}, h_{0,-M+1}, \dots, h_{0,0}, \dots, h_{0,M}] \\ & = [\tilde{p}(-M), \tilde{p}(-M+1), \dots, \tilde{p}(0), \dots, \tilde{p}(M)] \end{aligned} \quad (92)$$

burada $\tilde{p}(n)$, $-M \leq n \leq M$ tamsayılarında değerlendirilen birim darbeye polinom uyumudur,

$$\tilde{p}(n) = \sum_{k=0}^N \tilde{a}_k n^k \quad -M \leq n \leq M \quad (93)$$

Bu nedenle S-G filtresinin darbe yanıtı

$$h[-n] = h_{0,n} = \tilde{p}(n) \quad (94)$$

Daha önce olduğu gibi, ayrık evrişimin değerlendirilmesinde dürtü yanıtı $n=0$ etrafında çevrildiğinden bu denklem $h[-n]$ verir. $\tilde{p}(n)$ 'yi darbe tepki tasarım polinomu olarak adlandırılır ve (93), polinom uyum fonksiyonlarını kullanan Savitzky-Golay filtrelerinin tasarımına yönelik basit bir yöntemin temelini oluşturur (**Schafer, 2011**).

5. MAKİNE ÖĞRENMESİ

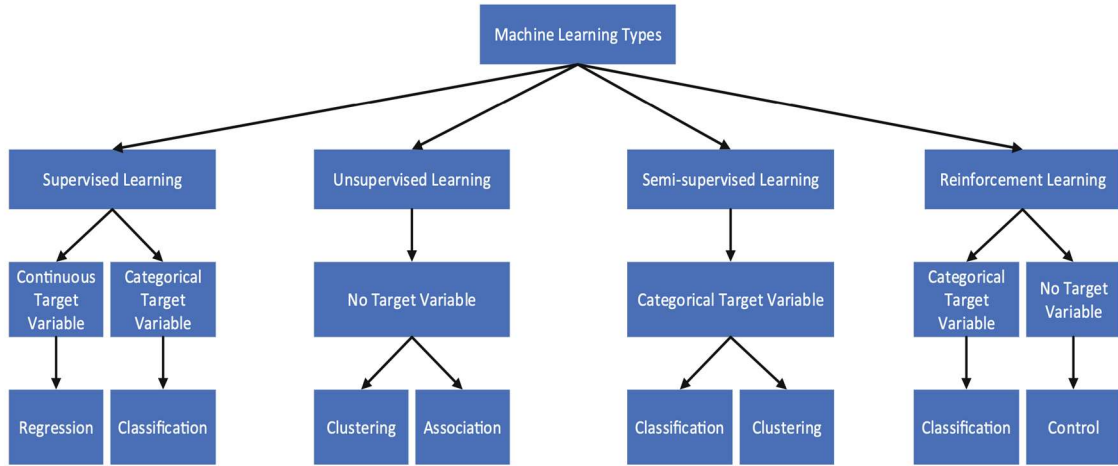
Makine Öğrenimi, herhangi bir konu hakkındaki verileri analiz eden ve sonucu tahmin etmeyi öğrenen bir programdır. Sınıflandırma, bir eğitim aşamasında tanımlanan birçok örnek girdi-çıkı çiftine dayalı olarak girdi verilerini çıktı verilerine eşleyen bir denetimli öğrenme biçimidir **(Pisner ve Schnyer, 2019)**. Veri eğitimi için birçok yöntem vardır. k-En Yakın Komşular (kNN) **(Laaksonen ve Oja, 1996)**, Temel Bileşen Analizi (PCA) **(Ringnér, 2008)** ve Destek Vektör Makinesi (SVM) **(Pisner ve Schnyer, 2019)** **(Houhou ve Bocklitz, 2021)** bunlardan birkaçıdır. Makine öğrenimi yaklaşımları, gıda bilimi ve tarım tahmininde artan uygulama sayısı, gıda molekülleri için analiz yapımında son yıllarda sıkça kullanılmaktadır **(Wang ve ark., 2020)**. Analitik kimya teknolojisinde, makine öğrenimi; FT-IR spektroskopisi, kütle spektrometresi, NMR ve gaz kromatografisi gibi yöntemlerle elde edilen karmaşık bilgileri ayıklamak için benzeri görülmemiş bir fırsat sağlar **(Lussier ve ark., 2020)**.

Klasik yöntemlerle alınan ölçümlerin değerlendirilmesi ve yorumlanması çok zor olduğundan, makina öğrenmesi kullanılması ile yüksek hızda ve doğrulukta tahminleme yapılabilmektedir.

Şekil 25'de makine öğrenmesi çeşitleri görülmektedir. Denetimli (supervised), denetimsiz (unsupervised), yarı denetimli (semi-supervised) ve güçlendirilmiş (reinforcement) olarak dört kategoriye ayrılmaktadır. Bu çalışmamızda denetimli öğrenme yöntemi kullanarak sınıflandırma yapılmıştır.

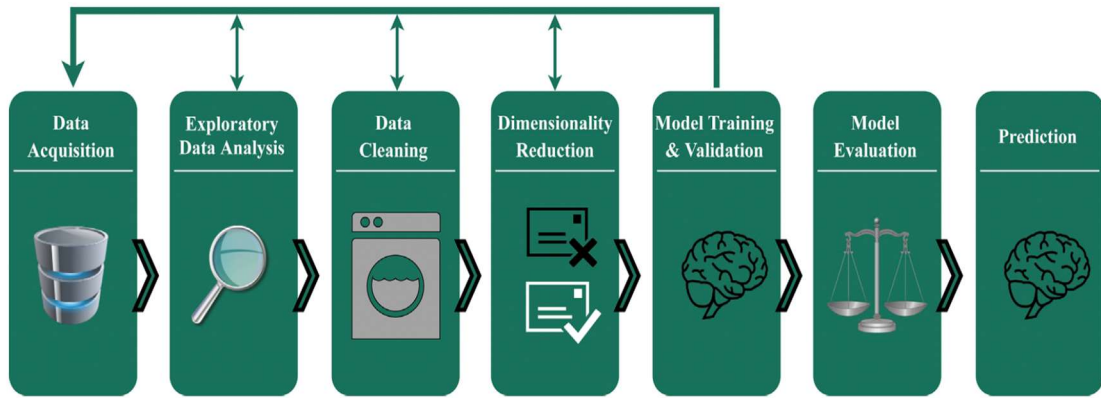
Denetimli öğrenme, sınıflama ve regresyon olarak iki gruba ayrılabilir. Denetimsiz Öğrenme, kümeleme ve birliktelik olarak iki gruba ayrılabilir. Yarı denetimli öğrenme sınıflama ve kümeleme olarak iki gruba ayrılır. Takviyeli Öğrenme modeline Hibrit öğrenme modeli de denilebilir. Denetimli ve denetimsiz öğrenme yöntemlerinin ikisini de içerir **(Alpaydın, 2011)**.

Denetimli öğrenmede etiketlenmiş veri ile öğrenim işlemi yapılır. Yani işlenecek verilerinin neticesi olan çıktı sınıfı bellidir. Bu şekilde eğitilmiş modele daha sonra etiketi belli olmayan test verisi verilerek etiketlemesi sağlanarak çıktının performansına bakılır **(Fergus ve Chalmers, 2022)**.



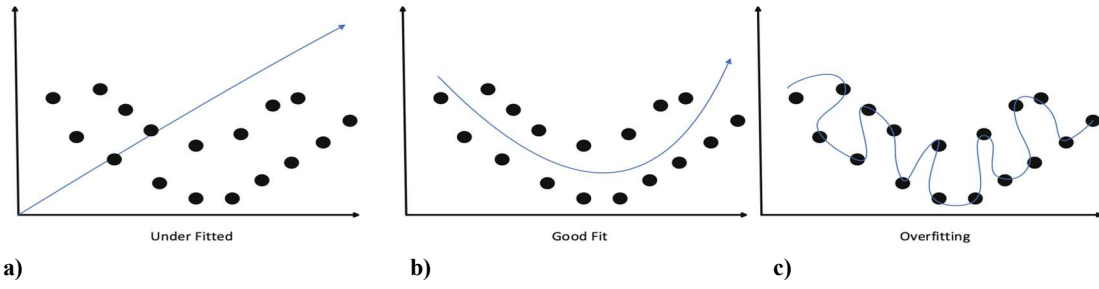
Şekil 25: Makine Öğrenmesi çeşitleri (Fergus ve Chalmers, 2022)

Makine öğrenmesi uygulaması geliştirilirken genel algı model eğitimi ve değerlendirmesi odaklı olsa da ML modelinin performans ve başarısı için yapılması gereken başka önemli adımlar da bulunmaktadır. Şekil 26’da başarılı bir model geliştirmek için gerekli olan adımlar görülmektedir (Maleki ve ark., 2020).



Şekil 26: Makina Öğrenmesi Model Geliştirme Akış Diyagramı (Maleki ve ark., 2020)

Verinin görselleştirilmesi verinin karakterizasyonu ve bunların etkileşimi hakkında ipuçları verir. Veri temizliği ve özelliklerin (features) doğru seçimi, gereksiz özelliklerin elenmesi yoluyla boyut küçültümü, bununla birlikte anahtar özelliklerin özelliklerle atlanmaması ML performansı ve doğru sonuçlar elde etmek açısından önemlidir.



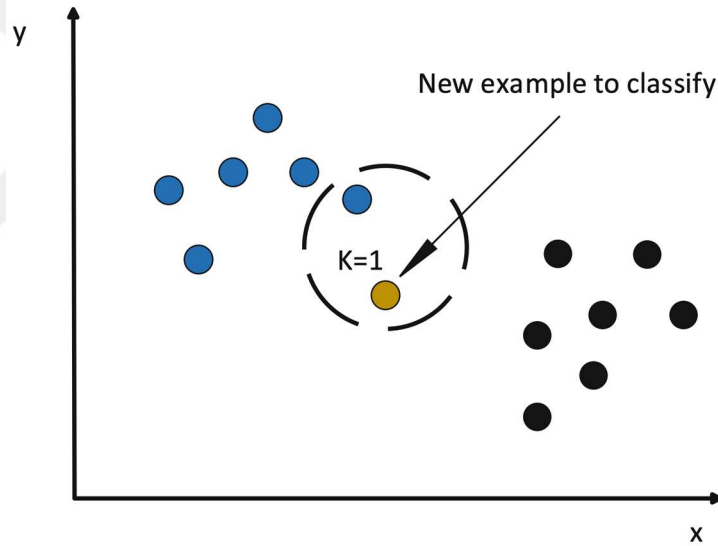
Şekil 27: a) Yetersiz uyum, b) Yeteri kadar uyum, c) aşırı uyum grafikleri (Fergus ve Chalmers, 2022)

5.1 Kullanılan Makine Öğrenme Modelleri

Çalışmalarımızda üç model kullandık, bunlar;

5.2 K-En Yakın Komşu (K-NN) Modeli

K-En Yakın Komşu (K-NN) modeli, verilerin birbirlerine göre yakınlık derecesini göz önünde bulundurarak yapılan sınıflandırma yöntemidir (Fergus ve Chalmers, 2022).



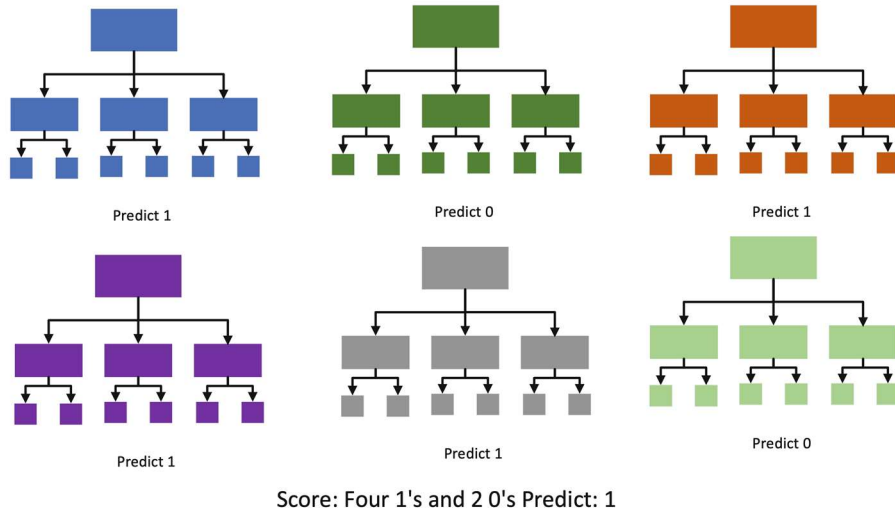
Şekil 28: k-En Yakın Komşu Modeli (kNN) (Fergus ve Chalmers, 2022)

Şekil 28’de görüldüğü üzere, yeni etiketlenmemiş bir veri noktasının etiketlenmesi için daha önceden etiketlenmiş k veri noktalarından yeni ver noktalarına benzerliğine göre bir kestirim yapılır. Benzerliğin derecesi bir uzaklık fonksiyonu vasıtasıyla ölçülür. Genel olarak Öklid mesafesi (L2 normu olarak da bilinir), Manhattan mesafesi (L1 norm olarak da bilinir), Pearson korelasyonu, Spearman korelasyonu veya Hamming mesafesi yaygın kullanılan uzaklık fonksiyonlarıdır. K parametresi ne kadar yüksekse yanlılık o kadar yüksek ve ne kadar düşükse, varyans o kadar yüksek olur (Amidi ve Amidi, 2018). K-

NN parametrik olmayan bir yaklaşım olduğundan anlaşılması ve uygulaması oldukça kolaydır. Ekstra bir eğitim yapılmadan sadece etiketli gözlemleri güncelleyerek değişimlere kolaylıkla adapte edilebilir. Bunun negatif yönü ise bilinen etiketlerle karşılaştırma yapılması gerekliliğinden dolayı yeni çıkarımların zaman almasıdır. Veri setlerinin dengeli olmaması durumunda düşük performans gösterirler. Ayrıca modelin performansı parametre değerlerinin seçimine de son derece duyarlıdır. Heterojen dağılım yeni veri noktasının etiketlenmesinde olumsuz etki yapacağından, özelliklerin homojen dağılmış olması da oldukça önemlidir. Mesela değerleri 0 ile 1 arasında olan x_1 , x_2 özellikleri ile değeri 1 ile 100 arasında olan x_3 özelliğimiz olsun. Bu durumda Öklid mesafesi 0 ve 1 arasında olan özellik 1 ve 100 arasında olan özelliklere göre çok önemsiz kalacaktır. Bu durumda heterojen mesafelere karşı daha az hassas olan uzaklık formülleri kullanılmalıdır (Maleki ve ark., 2020).

5.3 Rastgele Orman Modeli (RF)

Rastgele orman modelinde birden fazla karar ağacı oluşturularak bir orman meydana getirilir. Her bir ağacın verdiği sonuçlar oylama (voting) ile elenerek ya da ortalama alınarak problemin çözümüne ulaşılır (Fergus ve Chalmers, 2022).



Şekil 29: Rastgele Orman Modeli (RF) (Fergus ve Chalmers, 2022)

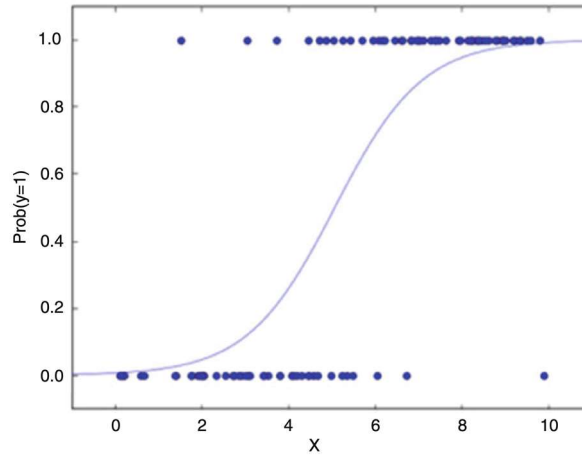
Rastgele orman modeli, karar ağaçlarının koleksiyonundan oluşur. Belirli bir veri noktası için bu karar ağaçlarının sonuçları daha sonra sınıflandırma için çoğunluk oyu kullanılarak ve regresyon görevleri için ortalama alınarak birleştirilir ve her bir karar ağacının tek başına performansından daha iyi bir performans elde etmek için bir tahmin yapılır. Bu ağaçlar, eğitim setinin rastgele alt örnekleri üzerinde bağımsız olarak eğitilir.

Rastgele ormandaki her karar ağacı için, orijinal eğitim setinden değiştirilerek rastgele örnekleme yoluyla bir eğitim seti oluşturulur. Ayrıca rastgele bir özellik alt kümesi seçilir. Daha sonra karar ağacı, oluşturulan eğitim seti ve seçilen özellikler kullanılarak eğitilir. Bu yöntem karar ağaçları arasında daha düşük korelasyonlara neden olur; bu da sonuçta ortaya çıkan rastgele orman modelinin genel performansının iyileştirilmesi anlamına gelir (Maleki ve ark., 2020).

5.4 Lojistik Regresyon Modeli (LR)

Lojistik Regresyon modelinde veriler bir lojistik fonksiyon (sigmoid fonksiyon) ile 0 ile 1 arasına denk gelen değerlere dönüştürülür ve bu değerler kullanılarak olasılık tahminleri yapılır. 0.5 eşik değeri altında kalanlar 0, üstünde kalanlar 1 olarak alınır (Fergus ve Chalmers, 2022).

Sigmoid fonksiyonu: $\forall z \in \mathbb{R}, g(z) = 1/(1 + e^{(-z)}) \in 0,1[$ (95)



Şekil 30: Lojistik Regresyon Modeli (LR) (Fergus ve Chalmers, 2022)

5.5 Kullanılan Metrikler ve Model Performansını Değerlendirme

Karışıklık matrisi (Confusion Matrix), gerçek değerlerin bilinmekte olduğu bir dizi test verisi üzerinde, bir sınıflandırma modelinin performansını tanımlamak için sıklıkla kullanılan bir tablodur.

Tablo 1: Karışıklık Matrisi (Confusion Matrix)

	Tahminlenen (Predicted)	
	Gerçekleştiren (Actual)	
Gerçekleştiren (Actual)	True Positives (TP)	False Negatives (FN)
	False Positives (FP)	True Negatives (TN)

Yukarıdaki tabloyu kanser tanılı hasta ve hasta olmayan insanların sınıflandırılması olarak düşünelim,

TP (True Positive (Doğru Pozitif)): Hastaya hasta demek

FP (False Positive (Yanlış Pozitif)): Hasta olmayana hasta demek

TN (True Negative (Doğru Negatif)): Hasta olmayana hasta değil demek

FN (False Negative (Yanlış Negatif)): Hasta olana hasta değil demek

Doğruluk (Accuracy): Doğru olarak sınıflandırılan örneklerin yüzdesidir.

$$\text{Doğruluk(Accuracy)} = \frac{TP+TN}{TP+FP+TN+FN} \quad (96)$$

Kesinlik (Precision): Pozitif olarak tahmin edilen değerlerin gerçekte kaç adedinin pozitif olduğunu göstermektedir.

$$\text{Kesinlik(Precision)} = \frac{TP}{TP+FP} \quad (97)$$

Duyarlılık (Recall): Pozitif olarak tahmin etmemiz gereken işlemlerin ne kadarını pozitif olarak tahmin ettiğimizi gösteren bir metriktir.

$$\text{Duyarlılık(Recall)} = \frac{TP}{TP+FN} \quad (98)$$

F1 Skor (F1 Score): Kesinlik (Precision) ve Duyarlılık (Recall) değerlerinin harmonik ortalamasını göstermektedir.

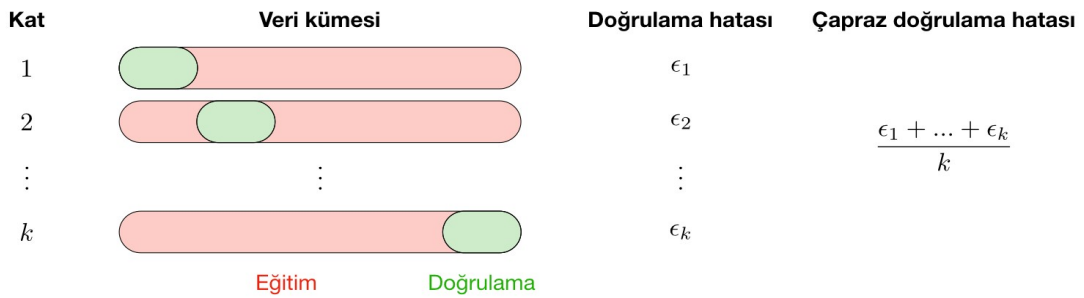
$$\text{F1 Skor(F1 Score)} = 2 * \frac{\text{Duyarlılık} * \text{Kesinlik}}{\text{Duyarlılık} + \text{Kesinlik}} \quad (99)$$

Çapraz doğrulama: Çapraz doğrulama, verilen veri seti içinden tek bir ölçüm yapmak yerine farklı kombinasyonlarda eğitim ve doğrulama verileri kullanarak en sonunda

bunun ortalamasını alan bir yöntemdir. (Amidi ve Amidi, 2018) Farklı tipleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir:

k-fold	Leave-p-out
• $k-1$ katı üzerinde eğitim ve geriye kalanlar üzerinde değerlendirme • Genel olarak $k=5$ veya 10	• $n-p$ gözlemleri üzerine eğitim ve kalan p üzerinde değerlendirme • Durum $p=1$'e bir tanesini dışarıda bırak denir

En yaygın olarak kullanılan yöntem k -kat çapraz doğrulama olarak adlandırılır ve $k-1$ diğer katlarda olmak üzere, bu k sürelerinin hepsinde model eğitimi yapılırken, modeli bir kat üzerinde doğrulamak için eğitim verilerini k katlarına ayırır. Hesaplanan tüm k -katlar üzerinden ortalama alınır ve çapraz doğrulama hatası olarak adlandırılır (Amidi ve Amidi, 2018).



Önyargı: Bir modelin önyargısı, beklenen tahmin ve verilen veri noktaları için tahmin etmeye çalıştığımız doğru model arasındaki farktır.

Varyans: Bir modelin varyansı, belirli veri noktaları için model tahmininin değişkenliğidir.

Önyargı/varyans çelişkisi: Daha basit model, daha yüksek önyargı ve daha karmaşık model, daha yüksek varyans.

6. YAPILAN DENEYLER VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; Laboratuvar yapımı (Homemade) dünyanın manyetik alanında nükleer manyetik rezonans (EF-NMR) spektroskopi cihazı ile her bir numune için arka arkaya en az 100 adet ölçüm yapılarak elde edilen EF-NMR spektra verileri kullanılmıştır. Ölçüm yapılan kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve tezde nasıl sembolize edildiği **Tablo 2**'de verilmiştir.

Tablo 2: Tezde Kullanılan Kimyasalların Türkçe-İngilizce Adları ve Gösterimleri

Kimyasalların Türkçe Adları ve Gösterimleri	Kimyasalların İngilizce Adları ve Gösterimleri
Trifloro Etanol (222 Trifloro Etanol)	Trifluoro Ethanol (222triflorethanol)
Trietil Fosfat	Triethyl Phosphate (3EthilPhosphate)
Asetik Asit	Acetic Acide (AceticAcide 1)
Benzen	Benzene (Benzene 1)
Dimetil Formamid (DMFA)	Dimethyl Formamide (DMFA)
Freon FBrC	Freon FBrC
Heptilmetil Keton	Heptylmethyl Ketone
Heksametil Disilazan	Hexamethyl Disilazan
Heksametil Disiloksan	Hexamethyl Disiloxan

Günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan yüksek çözünürlüklü NMR'dan farklı olarak, zaman boyutunda Nükleer manyetik rezonans (TD-NMR veya NMR relaksyometre) sinyalinin sadece durulma (ve bazı protokollerde difüzyon) parametrelerini ölçmek rezonans frekans (spektral) bilgisini ihmal etmektedir.

Bunun yerine EF-NMR tekniği kullanılarak tehlikeli sıvı ve patlayıcılardan elde edilen sinyaller/spektrumlar kullanılarak bu malzemelerin birbirinden ayırt edilmesi ve maddelerin sınıflandırılması makine öğrenmesi algoritmaları kullanılarak sağlanmıştır.

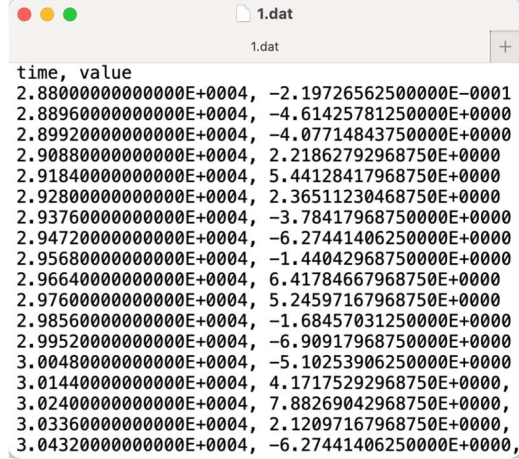
Spektral veriler zaman boyutunda olduğundan ilk önce Fourier dönüşümü ile frekans spektrumuna dönüştürülmesi gerekmektedir. Çalışmalarımızda yaygın olarak kullanılan Hızlı Fourier Dönüşümü algoritmaları kullanılarak dönüşüm yapılmıştır. Özellikle düşük alan ölçümlerinde sinyal/gürültü oranı oldukça düşük olduğundan, dönüşüm yapıldıktan sonra sinyal filtreleme yapılarak gürültünün azaltılması ve sinyal/gürültü oranının mümkün olduğunca tepe sinyallerin genliğini çok bozmadan yükseltilmesi için uygun bir dengede tutulması gerekmektedir. Sinyal filtreleme için yine yaygın kullanılan bir algoritma olan Savitzky-Golay filtreleme algoritması kullanılmıştır. Bu algoritmada

birinci derece polinom ve 5 komşu parametre olarak kullanılmış ve sonuçta elde edilen frekans spektrum verilerinin de ortalamaları alındığında yeteri kadar temiz veri elde edilebildiğinden ayrıca daha yüksek derece polinom ve komşu sayısı kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır.

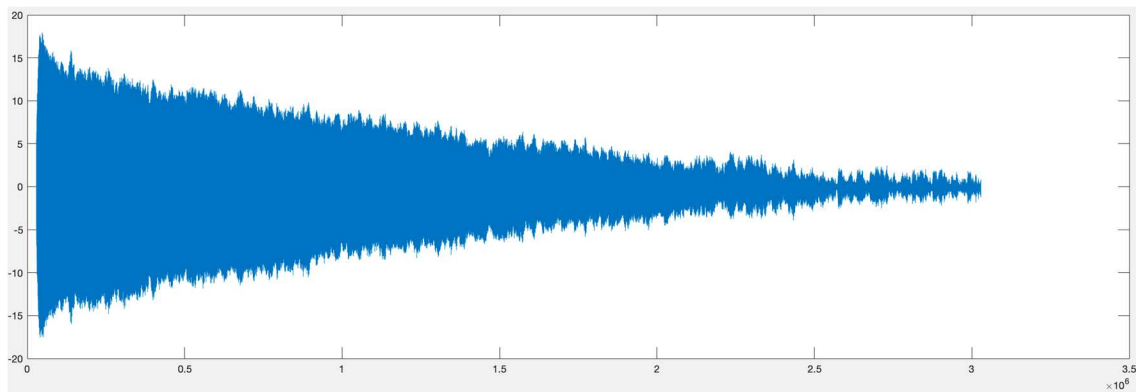
Yaptığımız çalışmaların detayları sırasıyla aşağıda geniş bir şekilde verilmiştir.

İlk önce zaman ve genlik bilgisi içeren ve bir örneği de **Tablo 3**'de ve **Şekil 31**'de (Benzen için) görülen veri setleri Hızlı Fourier Dönüşümü (FFT) ile frekans boyutunda spektrumlara çevrilmiş, sinyal filtreleme yapılmış, ardından da her numuneye ait veri setleri ayrı ayrı toplanıp ortalaması alınmıştır.

Tablo 3: Benzen için zaman boyutunda alınmış spektral ölçüm örneği



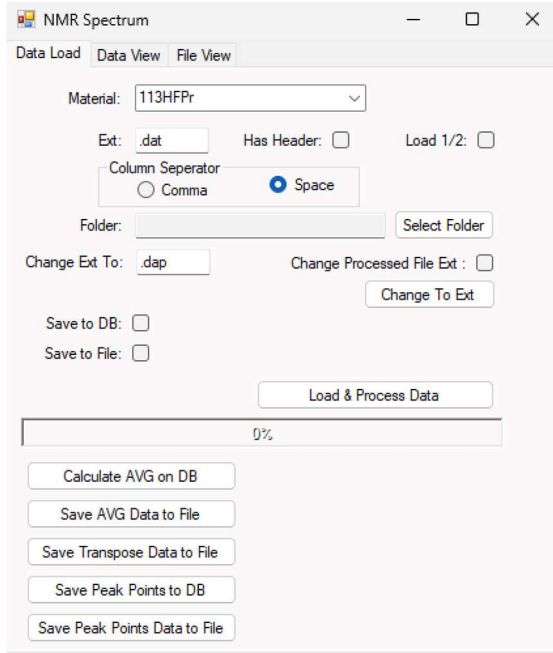
time	value
2.8800000000000000E+0004	-2.197265625000000E-0001
2.8896000000000000E+0004	-4.614257812500000E+0000
2.8992000000000000E+0004	-4.077148437500000E+0000
2.9088000000000000E+0004	2.21862792968750E+0000
2.9184000000000000E+0004	5.44128417968750E+0000
2.9280000000000000E+0004	2.36511230468750E+0000
2.9376000000000000E+0004	-3.784179687500000E+0000
2.9472000000000000E+0004	-6.274414062500000E+0000
2.9568000000000000E+0004	-1.440429687500000E+0000
2.9664000000000000E+0004	6.41784667968750E+0000
2.9760000000000000E+0004	5.24597167968750E+0000
2.9856000000000000E+0004	-1.684570312500000E+0000
2.9952000000000000E+0004	-6.909179687500000E+0000
3.0048000000000000E+0004	-5.102539062500000E+0000
3.0144000000000000E+0004	4.17175292968750E+0000
3.0240000000000000E+0004	7.88269042968750E+0000
3.0336000000000000E+0004	2.12097167968750E+0000
3.0432000000000000E+0004	-6.274414062500000E+0000



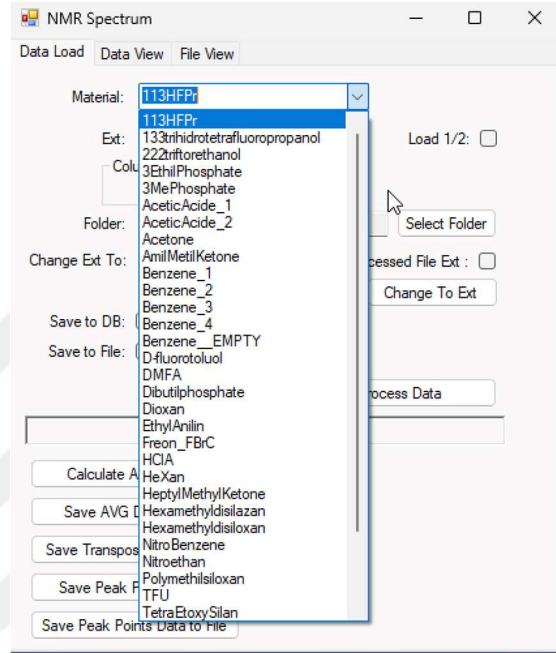
Şekil 31: Benzen için spektral veri örneğinin zaman boyutunda gösterimi

Makine öğrenmesinde kullanılacak verinin ön işlem yapılması ve kullanıma hazır veri setleri haline getirilmesi için C# yazılım geliştirme dili ile

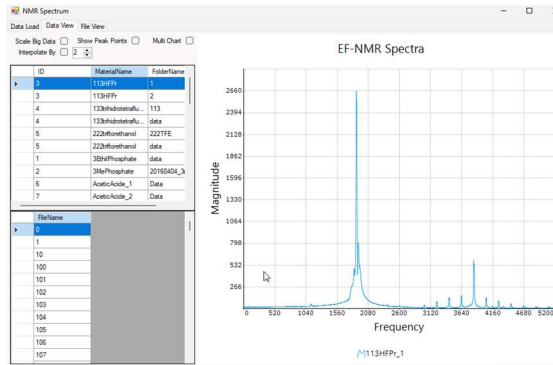
Şekil 32-35'te görülen uygulama geliştirildi. Çalışma yapılan spektral veri büyüklüğünün 20 GB civarında olmasından dolayı verileri işlemede kolaylık, esneklik ve hız sağlaması için açık kaynak Postgre SQL veri tabanı kullanıldı. Spektral veri dosyaları geliştirilen uygulama mahareti ile veri tabanında oluşturulan tablolara yüklendi (bakınız: **Bölüm 9.1**).



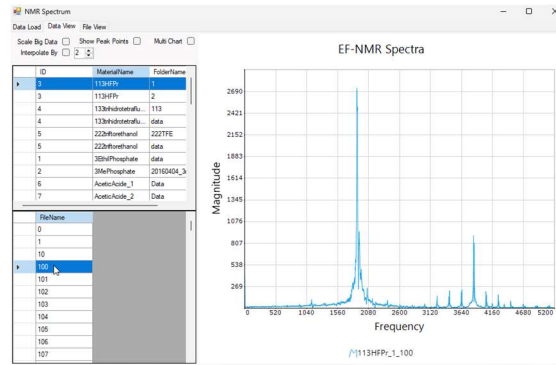
Şekil 32: Veri işleme ve görüntüleme için geliştirilen uygulama ekran görüntüsü



Şekil 33: Spektral ölçüm verileri yüklendikten sonra uygulamada listelenmesi



Şekil 34: İşlenmiş verilerin ortalama ve her bir veri seti için ayrı ayrı grafiksel görüntülenebildiği ekran. Bu ekranda ortalama grafiği görülmektedir.

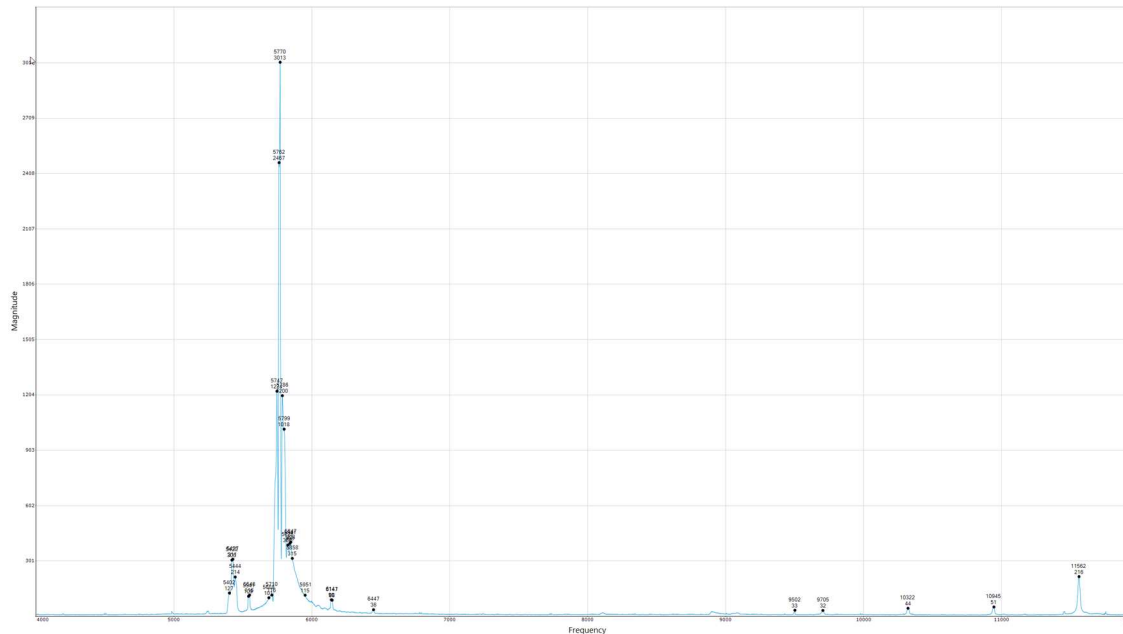


Şekil 35: İşlenmiş verilerin ortalama ve her bir veri seti için ayrı ayrı grafiksel görüntülenebildiği ekran. Bu ekranda seçili bir veri setinin grafiği görülmektedir.

Ortalama spektrum frekans grafiğindeki tepe noktaları

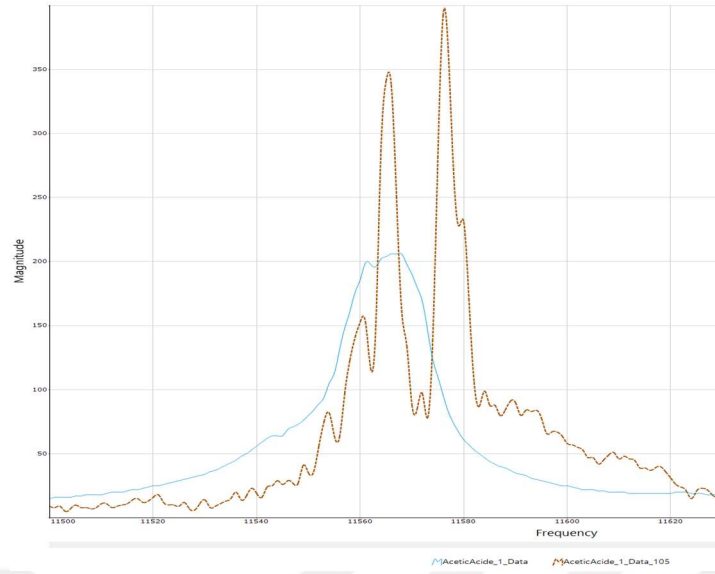
Şekil 36'da (222 Trifloro Etanol Numunesi için) gösterildiği üzere geliştirilen algoritma

ile bulunup veri tabanına kaydedildi. Bu tepe noktaları verileri makine öğrenmesi için kullanacağımız veri setindeki özellikleri (features) temsil etmektedir.



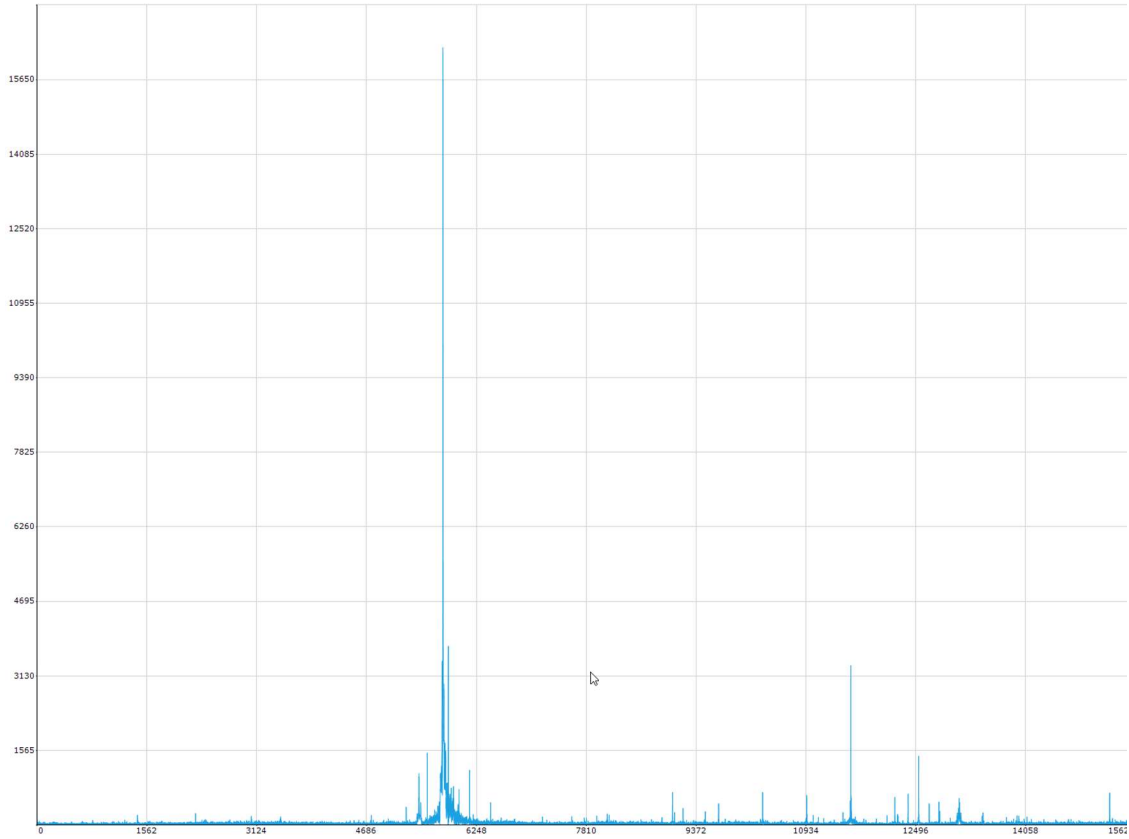
Şekil 36: 222 Trifloro Etanol ortalama spektrum frekans grafiği tepe noktaların gösterimi

Ortalama veri referans alınarak yapılan karşılaştırmalarda spektrum piklerinde **Şekil 37**'deki örnekte (Asetik Asit) görüldüğü üzere ufak kaymalar görülse de bu kaymaların sınıflandırma sonuçlarını etkilemediği görüldüğünden, kaydırma (shifting) uygulanmasına ihtiyaç görülmemiştir. Ölçümlerde bunun gibi frekans kaymaları olmasına rağmen sonuçları hemen hemen hiç etkilememesini önemli bir bulgu olarak değerlendiriyoruz. Sistemin hataya toleransı ne kadar çok olursa saha şartlarından da o nispette az etkilenir ve ölçümlerinde o derece sağlıklı olur.



Şekil 37: Asetik Asit için Ortalaması alınmış spektrum verisi ile seçili tek bir veri setindeki frekans kaymasının grafiği

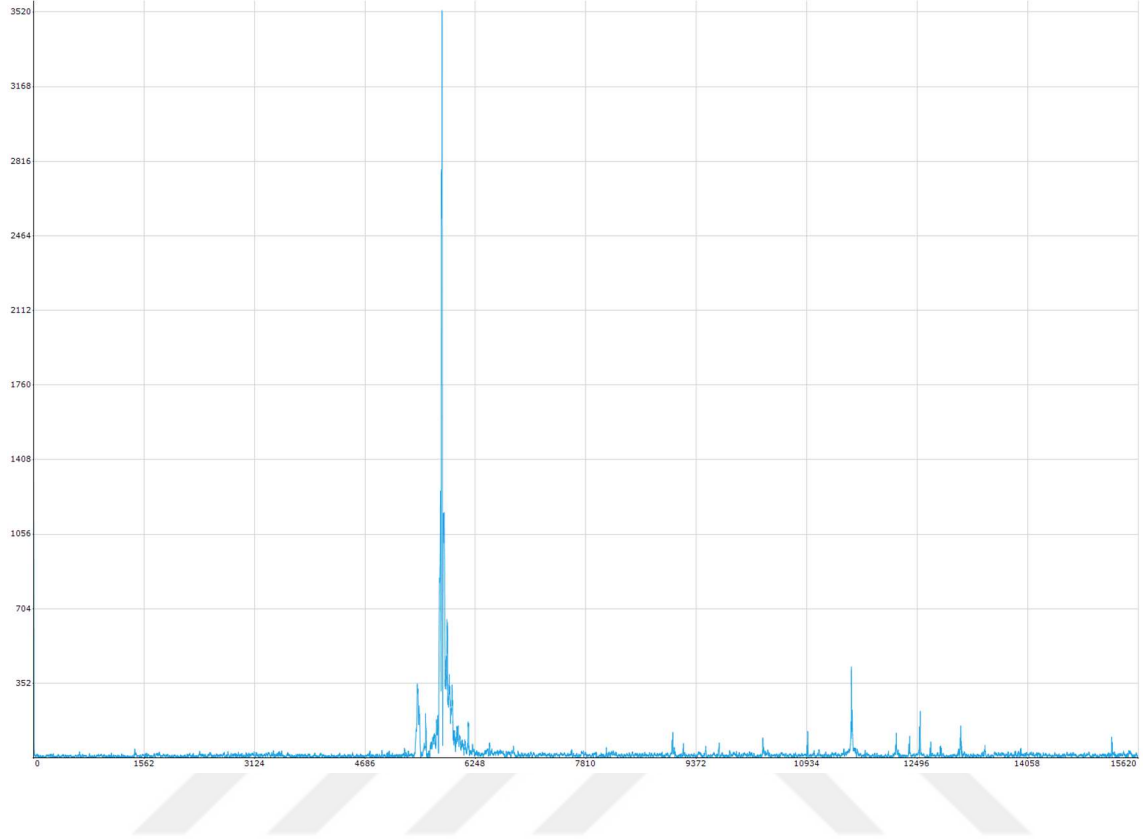
FFT dönüşümünden sonraki frekans spektrumunun filtrelenmemiş bir örneği **Şekil 38**'te (222 Trifloro Etanol Numunesi için) görülmektedir.



Şekil 38: 222 Trifloro Etanol için seçili bir ölçüm numunesinin filtrelenmemiş haliyle spektrum frekans grafiği

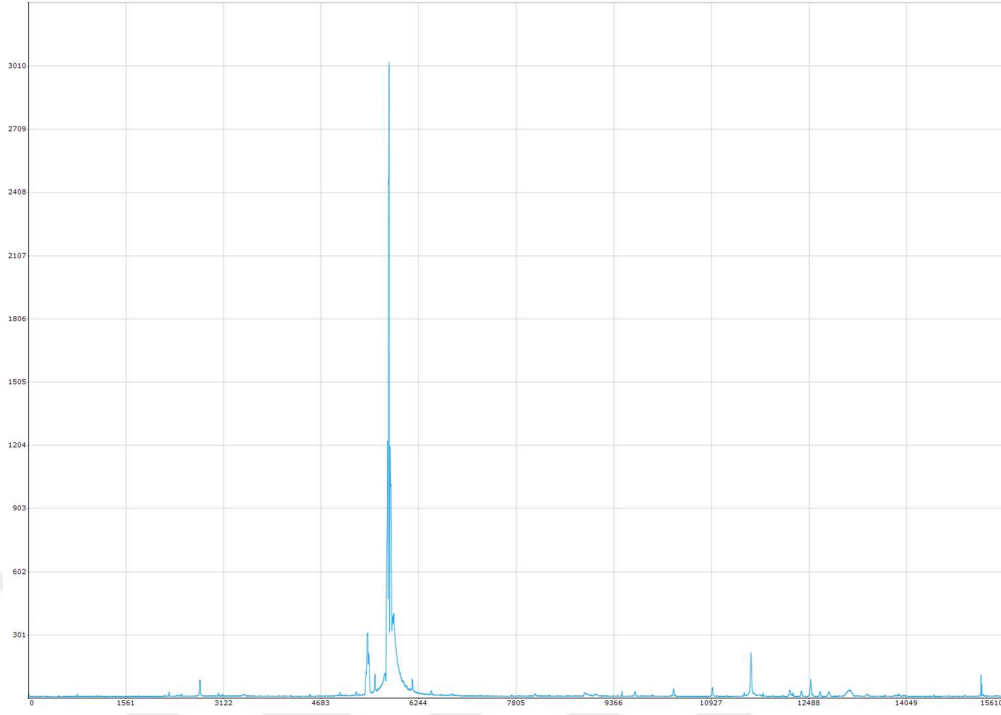
Aynı spektrumun (222 Trifloro Etanol Numunesi için) sinyal filtreleme ile pürüzsüzleştirme (smoothing) işleminden geçirildikten sonraki hali **Şekil 39**'tedir.

Pürüzsüzleştirme için Savitzky-Golay filtreleme yöntemi kullanılmıştır. Filtre parametreleri 5 komşu nokta ve 1. derece Polinom olarak girilmiştir.



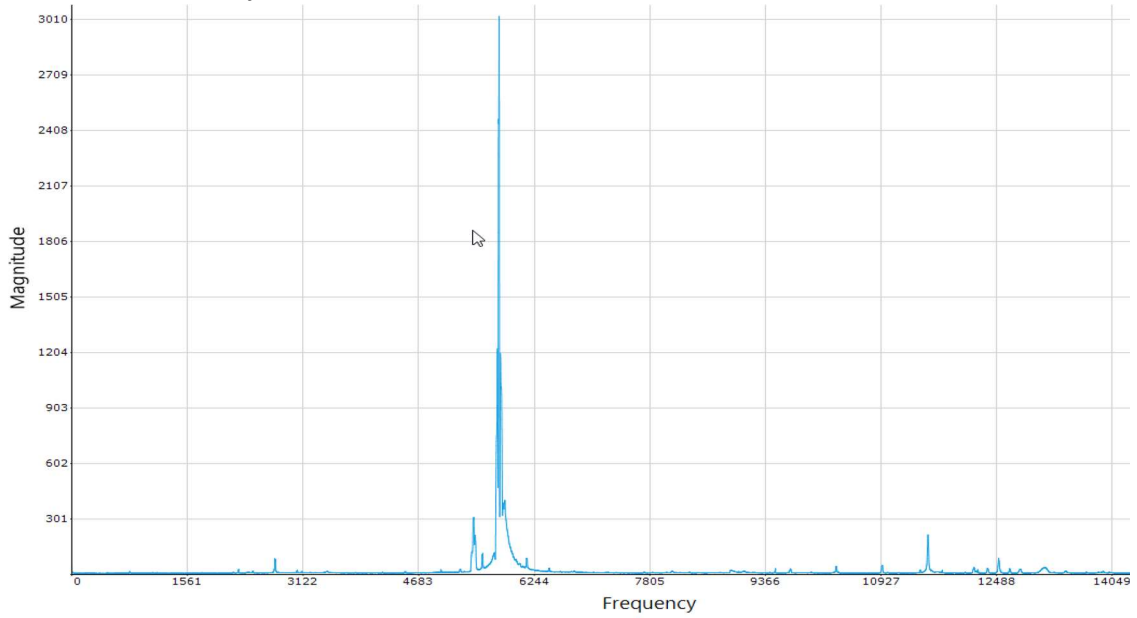
Şekil 39: 222 Trifloro Etanol için seçili bir ölçüm numunesinin filtrelenmiş spektrum frekans grafiği

Şekil 40'da ise ortalaması alınmış verinin frekans spektrumu görülmektedir.

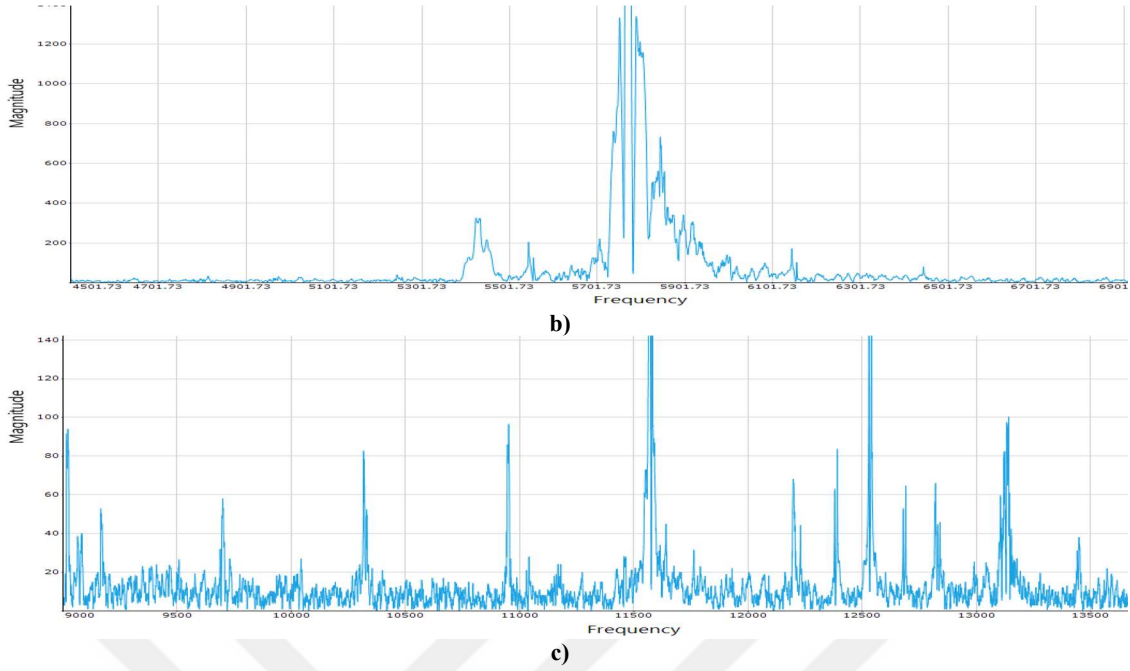


Şekil 40: 222 Trifloro Etanol için ortalama spektrum frekans grafiği

Trifloro Etanol için yapılmış ölçümlerden bir frekans spektrum grafiği numunesi **Şekil 41**'de görülmektedir. Diğer kimyasallara ait frekans spektrum grafikleri Ekler 9.3 Bölümünde verilmiştir.



a)



Şekil 41: 222 Trifloro Etanol frekans spektrumu **a)** tüm spektrum **b)** spektrum detay (sol) **c)** spektrum detay (sağ)

Bu işlemlerin ardından; her numuneye ait veri setleri, eğitim, doğrulama ve test olarak üç gruba ayrılmıştır. Veri setlerinin %10'u test için ayrılmış (**Tablo 4**), geri kalan verinin %60'ı eğitim, %40'ı ise doğrulama için ayrılmıştır (**Tablo 5**). Ham veriler üzerinden tepe noktaların (features) çıkarılması gürültü faktöründen ötürü çok uygulanabilir olmadığından, makine öğrenimi eğitimi veriler üzerinde normalizasyon, uydurma, pürüzsüzleştirme (smoothing) gibi ön işlemler yapıldıktan sonra uygulanmıştır. Öyle olduğu halde üzerinde çalıştığımız dokuz kimyasal için kombine 372 tepe noktası ile işlem yapılmıştır ki bu da makine öğrenmesi için az denemeyecek kadar fazla bir sayıdır. Sonuç olarak; Dünyanın manyetik alanında nükleer manyetik rezonans (EF-NMR) tekniği kullanılarak tehlikeli sıvı ve patlayıcılardan elde edilen sinyal/spektrum verilerin makine öğrenme algoritması ile eğitilmesi, tehlikeli sıvıların ve patlayıcı maddelerin kolay ve hızlı bir şekilde tespiti ve sınıflandırılma yapılması sağlanmıştır.

Tablo 4: Makina Öğrenmesi Öğrenme ve Doğrulama Verisi

	0.0002620	0.0002650	0.0007000	0.0007080	0.0007090	0.0007100	0.0007530	0.0007620	0.0009020	0.0009040	...	0.0050820	0.0050830	0.0050860	0.0051470	0.0051480	0.0051490	0.0051510	0.0051520	0.0051960
0	17	13	9	8	8	8	29	9	12	13	...	49	72	63	10	10	10	10	10	11 3EtlIP
1	27	14	10	8	13	3	42	11	13	7	...	59	78	61	16	12	6	12	17	7 3EtlIP
2	16	7	12	10	6	4	37	5	17	15	...	43	78	56	11	10	15	22	27	3 3EtlIP
3	4	13	6	4	8	16	26	11	6	13	...	42	75	67	21	13	13	7	6	21 3EtlIP
4	23	10	9	9	8	11	25	4	3	13	...	46	58	58	6	7	9	10	5	15 3EtlIP
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
4902	3	10	10	13	12	14	22	19	22	24	...	19	56	19	8	6	4	7	11	14 Aceti
4903	21	15	15	8	14	15	5	19	25	28	...	14	61	23	7	3	5	9	12	6 Aceti
4904	25	12	11	10	12	10	33	20	26	26	...	15	58	25	12	16	17	15	8	4 Aceti
4905	23	12	9	14	15	17	39	12	24	21	...	19	57	20	11	10	4	4	7	4 Aceti
4906	22	11	10	5	5	2	27	14	10	7	...	14	57	31	6	5	5	8	5	2 Aceti

4907 rows x 371 columns

Tablo 5: Makina Öğrenmesi Test Verisi

	0.0002620	0.0002650	0.0007000	0.0007080	0.0007090	0.0007100	0.0007530	0.0007620	0.0009020	0.0009040	...	0.0050820	0.0050830	0.0050860	0.0051470	0.0051480	0.0051490	0.0051510	0.0051520	0.0051960
0	17	13	9	8	8	8	29	9	12	13	...	49	72	63	10	10	10	10	10	11 3EtlIP
1	13	17	12	12	16	7	42	4	6	11	...	50	78	43	8	9	12	16	18	1 3EtlIP
2	22	19	5	8	8	10	21	6	16	10	...	33	77	59	9	4	3	11	15	13 3EtlIP
3	26	16	11	6	4	4	26	1	16	19	...	46	78	51	15	9	13	10	3	10 3EtlIP
4	23	19	4	5	4	6	39	4	6	17	...	65	89	64	3	6	8	8	4	9 3EtlIP
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
550	18	14	9	14	10	11	33	19	10	10	...	19	40	11	3	5	5	3	4	14 Aceti
551	20	17	16	17	14	13	11	15	19	18	...	13	37	17	4	4	6	7	4	4 Aceti
552	9	3	13	10	10	11	37	21	14	13	...	14	44	24	2	3	4	5	7	3 Aceti
553	10	8	13	13	12	11	27	12	14	10	...	27	38	20	9	7	10	0	4	8 Aceti
554	30	12	16	14	14	19	20	16	22	16	...	28	49	17	6	4	1	9	7	10 Aceti

555 rows x 371 columns

Veri setleri 3 gruba ayrıldıktan sonra ise Rastgele Orman Sınıflandırma (Random Forest Classifier-RFC), k-En Yakın Komşu (k-Nearest Neighbor-kNN), Lojistik Regresyon (Logistic Regression-LR) öğrenme metotları, ön çalışmaya tabi tutulmuş verilere uygulanarak sonuçlar tespit edilmiştir.

Burada kullanılan modellerin performansını değerlendirmek amacıyla Karmaşıklık Matrisleri (Confusion Matrix) ve Doğruluk (Accuracy), Kesinlik (Precision), Duyarlılık (Recall) ve F1 Skor (F1 Score) metrikler ile elde edilen sonuçlar ile tehlikeli sıvı ve patlayıcı kimyasal maddelerin sınıflandırılması yapılmıştır.

Lojistik Regresyon modeli ile eğitim ve doğrulama verilerinden elde edilen sonuçları

Tablo 6 ve **Tablo 7**'de verilmiştir.

Tablo 6: Lojistik Regresyon Öğrenme ve Doğrulama Verisi Karmaşıklık Matrisi

	col_0	222triflorethanol	3EthilPhosphate	AceticAcide_1	Benzene_1	DMFA	Freon_FBrC	HeptylMethylKetone	Hexamethyldisilazan	Hexamethyldisiloxan
Material										
222triflorethanol		155	0	0	0	0	0	0	0	0
3EthilPhosphate		0	159	0	0	0	0	0	0	0
AceticAcide_1		0	0	456	2	0	0	0	0	0
Benzene_1		0	0	0	1720	0	0	0	0	0
DMFA		0	0	0	0	104	0	4	0	0
Freon_FBrC		0	0	0	0	0	86	0	0	0
HeptylMethylKetone		0	0	0	0	3	0	103	0	0
Hexamethyldisilazan		0	0	0	0	0	0	0	0	74
Hexamethyldisiloxan		0	0	0	0	0	0	0	0	2
All		155	159	456	1722	107	86	107	76	76

Tablo 7: Lojistik Regresyon Öğrenme ve Doğrulama Verisi Performans Metrikleri

	precision	recall	f1-score	support
222triftoethanol	1.00	1.00	1.00	155
3EthilPhosphate	1.00	1.00	1.00	159
AceticAcide_1	1.00	1.00	1.00	458
Benzene_1	1.00	1.00	1.00	1720
DMFA	0.97	0.96	0.97	108
Freon_FBrC	1.00	1.00	1.00	86
HeptylMethylKetone	0.96	0.97	0.97	106
Hexamethyldisilazan	0.97	1.00	0.99	74
Hexamethyldisiloxan	1.00	0.97	0.99	79
accuracy			1.00	2945
macro avg	0.99	0.99	0.99	2945
weighted avg	1.00	1.00	1.00	2945

Accuracy: 0.9962648556876061
Precision: 0.9962866893900549
Recall: 0.9962648556876061
F1-score: 0.9962645360099646

Lojistik Regresyon modeli ile elde edilen test sonuçları **Tablo 8** ve **Tablo 9**'da verilmiştir.

Tablo 8: Lojistik Regresyon Test Verisi Karmaşıklık Matrisi

col_0	222triftoethanol	3EthilPhosphate	AceticAcide_1	Benzene_1	DMFA	Freon_FBrC	HeptylMethylKetone	Hexamethyldisilazan	Hexamethyldisiloxan
Material									
222triftoethanol	31	0	0	0	0	0	0	0	0
3EthilPhosphate	0	31	0	0	0	0	0	0	0
AceticAcide_1	0	0	86	0	0	0	0	0	0
Benzene_1	0	0	0	316	0	0	0	0	0
DMFA	0	0	0	0	20	0	1	0	0
Freon_FBrC	0	0	0	0	0	16	0	0	0
HeptylMethylKetone	0	0	0	0	0	0	21	0	0
Hexamethyldisilazan	0	0	0	0	0	0	0	16	0
Hexamethyldisiloxan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
All	31	31	86	316	20	16	22	16	0

Tablo 9: Lojistik Regresyon Test Verisi Performans Metrikleri

	precision	recall	f1-score	support
222triftoethanol	1.00	1.00	1.00	31
3EthilPhosphate	1.00	1.00	1.00	31
AceticAcide_1	1.00	1.00	1.00	86
Benzene_1	1.00	1.00	1.00	316
DMFA	1.00	0.95	0.98	21
Freon_FBrC	1.00	1.00	1.00	16
HeptylMethylKetone	0.95	1.00	0.98	21
Hexamethyldisilazan	1.00	1.00	1.00	16
Hexamethyldisiloxan	1.00	1.00	1.00	16
accuracy			1.00	554
macro avg	0.99	0.99	0.99	554
weighted avg	1.00	1.00	1.00	554

Accuracy: 0.9981949458483754

Precision: 0.9982769937643583

Recall: 0.9981949458483754

F1-score: 0.998193921994631

Lojistik regresyon modeli ile elde edilen sonuçlar eğitim ve doğrulama verisinde doğruluk oranı %99.6, test verisinde %99.9 olmuştur.

Lojistik regresyon ile yaptığımız ölçümlerde yeteri kadar yineleme (700 civarı) yapılmadığı takdirde bazı sonuçların düzgün hesaplanamadığını gözlemledik. Yineleme sayısının büyük olması da haliyle diğer modellere göre biraz daha yavaş çalışmasına sebep olmuştur.

Rastgele Orman modeli ile eğitim ve doğrulama verilerinden elde edilen sonuçları **Tablo 10** ve **Tablo 11**'de verilmiştir.

Tablo 10: Rastgele Orman Öğrenme ve Doğrulama Verisi Karmaşıklık Matrisi

col_0	222triftoethanol	3EthilPhosphate	AceticAcide_1	Benzene_1	DMFA	Freon_FBrC	HeptylMethylKetone	Hexamethyldisilazan	Hexamethyldisiloxan
Material									
222triftoethanol	163	0	0	0	1	0	0	0	0
3EthilPhosphate	0	161	0	0	0	0	0	0	0
AceticAcide_1	0	0	472	0	0	0	0	0	0
Benzene_1	0	0	1	1666	0	0	0	0	0
DMFA	0	0	0	0	102	0	2	0	0
Freon_FBrC	0	0	0	0	0	87	0	0	0
HeptylMethylKetone	0	0	0	0	0	0	102	0	0
Hexamethyldisilazan	0	0	0	0	0	0	0	97	0
Hexamethyldisiloxan	0	0	0	0	0	0	0	0	91
All	163	161	473	1666	103	87	104	97	91

Tablo 11: Rastgele Orman Öğrenme ve Doğrulama Verisi Performans Metrikleri

	precision	recall	f1-score	support
222triftoethanol	1.00	0.99	1.00	164
3EthilPhosphate	1.00	1.00	1.00	161
AceticAcide_1	1.00	1.00	1.00	472
Benzene_1	1.00	1.00	1.00	1667
DMFA	0.99	0.98	0.99	104
Freon_FBrC	1.00	1.00	1.00	87
HeptylMethylKetone	0.98	1.00	0.99	102
Hexamethylsilazan	1.00	1.00	1.00	97
Hexamethylsiloxan	1.00	1.00	1.00	91
accuracy			1.00	2945
macro avg	1.00	1.00	1.00	2945
weighted avg	1.00	1.00	1.00	2945

Accuracy: 0.9986417657045841
Precision: 0.9986522468473692
Recall: 0.9986417657045841
F1-score: 0.9986422113394201

Rastgele Orman modeli ile elde edilen test sonuçları **Tablo 12** ve **Tablo 13**'te verilmiştir.

Tablo 12: Rastgele Orman Test Verisi Karmaşıklık Matrisi

col_0	222triftoethanol	3EthilPhosphate	AceticAcide_1	Benzene_1	DMFA	Freon_FBrC	HeptylMethylKetone	Hexamethylsilazan	Hexamethylsiloxan
Material									
222triftoethanol	31	0	0	0	0	0	0	0	0
3EthilPhosphate	0	31	0	0	0	0	0	0	0
AceticAcide_1	0	0	86	0	0	0	0	0	0
Benzene_1	0	0	0	316	0	0	0	0	0
DMFA	0	0	0	0	21	0	0	0	0
Freon_FBrC	0	0	0	0	0	16	0	0	0
HeptylMethylKetone	0	0	0	0	0	0	21	0	0
Hexamethylsilazan	0	0	0	0	0	0	0	16	0
Hexamethylsiloxan	0	0	0	0	0	0	0	0	16
All	31	31	86	316	21	16	21	16	16

Tablo 13: Rastgele Orman Test Verisi Performans Metrikleri

	precision	recall	f1-score	support
222triftoethanol	1.00	1.00	1.00	31
3EthilPhosphate	1.00	1.00	1.00	31
AceticAcide_1	1.00	1.00	1.00	86
Benzene_1	1.00	1.00	1.00	316
DMFA	1.00	1.00	1.00	21
Freon_FBrC	1.00	1.00	1.00	16
HeptylMethylKetone	1.00	1.00	1.00	21
Hexamethylsilazan	1.00	1.00	1.00	16
Hexamethylsiloxan	1.00	1.00	1.00	16
accuracy			1.00	554
macro avg	1.00	1.00	1.00	554
weighted avg	1.00	1.00	1.00	554

Accuracy: 1.0
Precision: 1.0
Recall: 1.0
F1-score: 1.0

Rastgele Orman modeli ile elde edilen sonuçlar eğitim ve doğrulama verisinde doğruluk oranı %99.8, test verisinde %100 olmuştur.

k-NN modeli ile eğitim ve doğrulama verilerinden elde edilen sonuçları **Tablo 14** ve **Tablo 15**'te verilmiştir.

Tablo 14: k-En Yakın Komşu Öğrenme ve Doğrulama Verisi Karmaşıklık Matrisi

col_0	222triftoethanol	3EthilPhosphate	AceticAcide_1	Benzene_1	DMFA	Freon_FBrC	HeptylMethylKetone	Hexamethyldisilazan	Hexamethyldisiloxan
Material									
222triftoethanol	164	0	0	0	0	0	0	0	0
3EthilPhosphate	0	161	0	0	0	0	0	0	0
AceticAcide_1	0	0	472	0	0	0	0	0	0
Benzene_1	0	0	0	1667	0	0	0	0	0
DMFA	0	0	0	0	102	0	2	0	0
Freon_FBrC	0	0	0	0	0	87	0	0	0
HeptylMethylKetone	0	0	0	0	0	0	102	0	0
Hexamethyldisilazan	0	0	0	0	0	0	0	97	0
Hexamethyldisiloxan	0	0	0	0	0	0	0	0	91
All	164	161	472	1667	102	87	104	97	91

Tablo 15: k-En Yakın Komşu Öğrenme ve Doğrulama Verisi Performans Metrikleri

	precision	recall	f1-score	support
222triftoethanol	1.00	1.00	1.00	164
3EthilPhosphate	1.00	1.00	1.00	161
AceticAcide_1	1.00	1.00	1.00	472
Benzene_1	1.00	1.00	1.00	1667
DMFA	1.00	0.98	0.99	104
Freon_FBrC	1.00	1.00	1.00	87
HeptylMethylKetone	0.98	1.00	0.99	102
Hexamethyldisilazan	1.00	1.00	1.00	97
Hexamethyldisiloxan	1.00	1.00	1.00	91
accuracy			1.00	2945
macro avg	1.00	1.00	1.00	2945
weighted avg	1.00	1.00	1.00	2945

Accuracy: 0.999320882852292
Precision: 0.9993339427974403
Recall: 0.999320882852292
F1-score: 0.999320882852292

k-NN modeli ile elde edilen test sonuçları **Tablo 16** ve **Tablo 17**'de verilmiştir.

Tablo 16: k-En Yakın Komşu Test Verisi Karmaşıklık Matrisi

col_0	222triftoethanol	3EthilPhosphate	AceticAcide_1	Benzene_1	DMFA	Freon_FBrC	HeptylMethylKetone	Hexamethyldisilazan	Hexamethyldisiloxan
Material									
222triftoethanol	31	0	0	0	0	0	0	0	0
3EthilPhosphate	0	31	0	0	0	0	0	0	0
AceticAcide_1	0	0	86	0	0	0	0	0	0
Benzene_1	0	0	0	316	0	0	0	0	0
DMFA	0	0	0	0	21	0	0	0	0
Freon_FBrC	0	0	0	0	0	16	0	0	0
HeptylMethylKetone	0	0	0	0	0	0	21	0	0
Hexamethyldisilazan	0	0	0	0	0	0	0	16	0
Hexamethyldisiloxan	0	0	0	0	0	0	0	0	16
All	31	31	86	316	21	16	21	16	16

Tablo 17: k-En Yakın Komşu Test Verisi Performans Metrikleri

	precision	recall	f1-score	support
222triftoethanol	1.00	1.00	1.00	31
3EthilPhosphate	1.00	1.00	1.00	31
AceticAcide_1	1.00	1.00	1.00	86
Benzene_1	1.00	1.00	1.00	316
DMFA	1.00	1.00	1.00	21
Freon_FBrC	1.00	1.00	1.00	16
HeptylMethylKetone	1.00	1.00	1.00	21
Hexamethyldisilazan	1.00	1.00	1.00	16
Hexamethyldisiloxan	1.00	1.00	1.00	16
accuracy			1.00	554
macro avg	1.00	1.00	1.00	554
weighted avg	1.00	1.00	1.00	554

Accuracy: 1.0
Precision: 1.0
Recall: 1.0
F1-score: 1.0

k-NN modeli ile elde edilen sonuçlar eğitim ve doğrulama verisinde doğruluk oranı %99,9, test verisinde %100'ü bulmuştur.

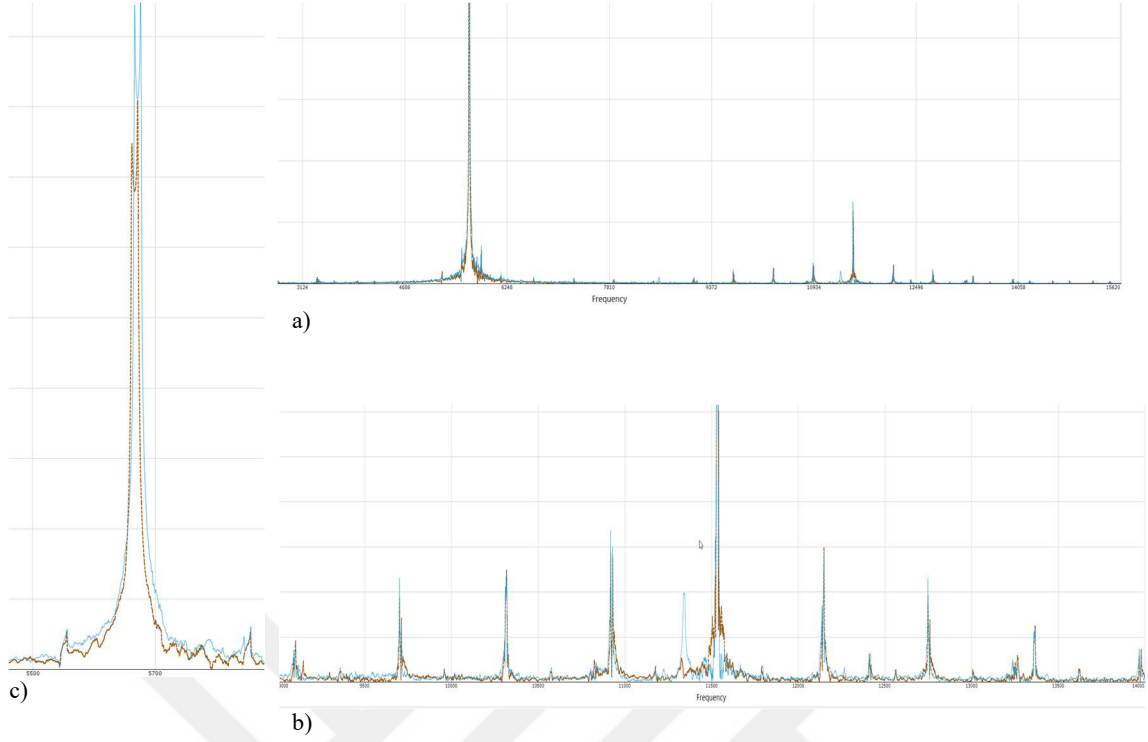
Yukarıda elde ettiğimiz sonuçlardan yola çıkarak Lojistik Regresyon, Rastgele Orman ve k-NN modellerinin performanslarının genel ortalaması aşağıda verilen tablodaki olmaktadır.

Tablo 18: Lojistik Regresyon, Rastgele Orman ve k-NN modellerinin performanslarının genel ortalaması

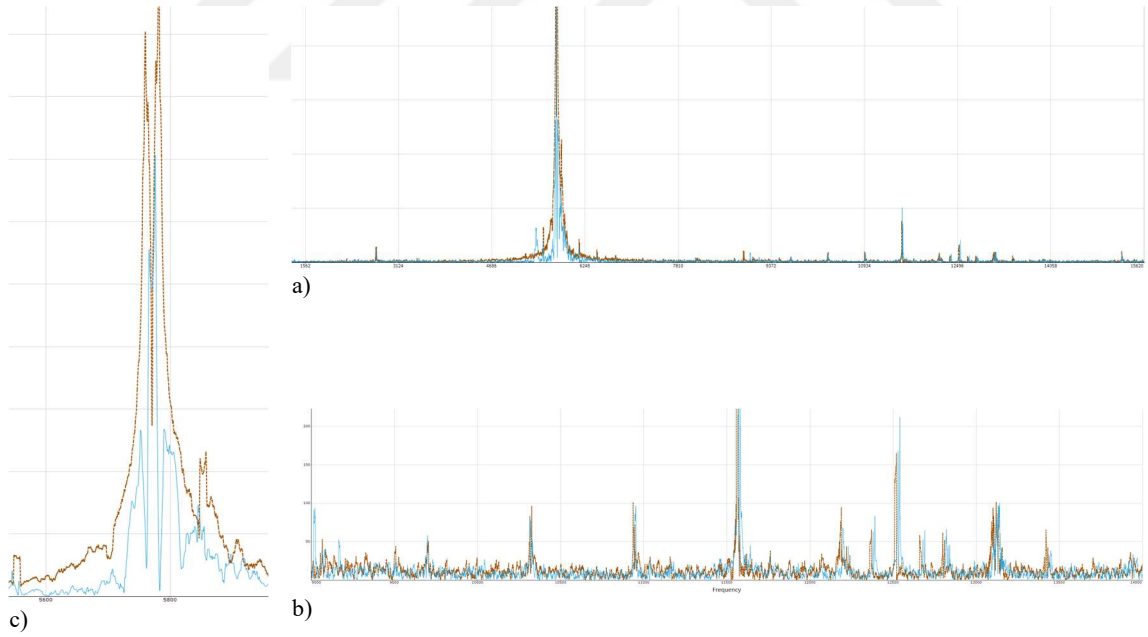
Lojistik Regresyon (LR)	Rastgele Orman (RF)	k-En Yakın Komşu (k-NN)
%99,6	%99,8	%99,9

k-NN modeli, %99,9 oranında bir doğrulukta sınıflandırma ile diğer kullanılan modellerin önüne geçerek en iyi performansı sağlanmıştır.

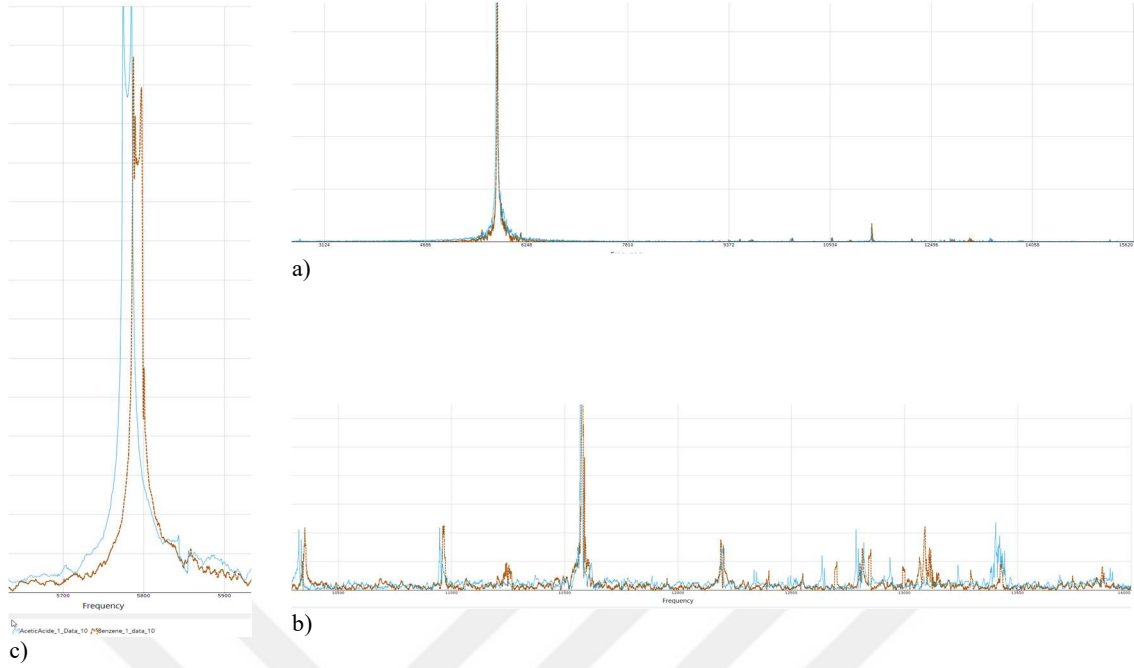
Aşağıda **Şekil 42-44**'de spektrumlarını gösterdiğimiz kimyasallar birbirine çok yakın olmasına rağmen makine öğrenmesi ile çok rahatlıkla ve çok yüksek doğrulukta tespit edilebilmiştir.



Şekil 42: Heptimetil Ketone (turuncu-Pik değeri düşük olan) ve DMFA (mavi- Pik değeri yüksek olan) frekans spektrum grafiği **a)** tüm spektrum **b)** sağ taraf detaylı gösterim **c)** sol taraf detaylı gösterim

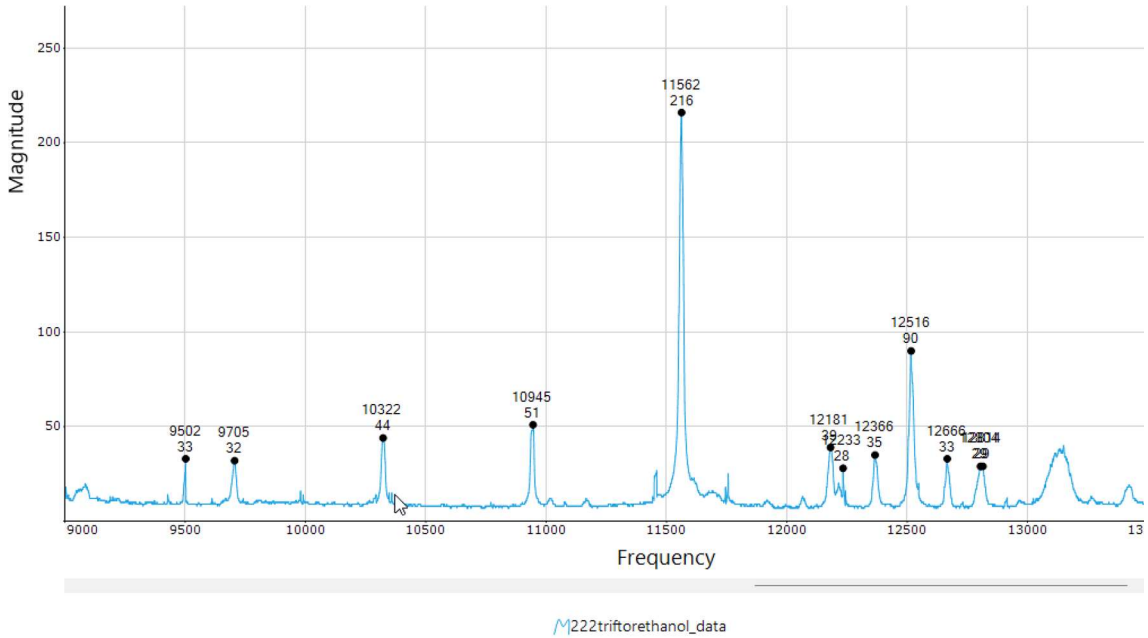


Şekil 43: 3 Etil Fosfat (turuncu- Pik değeri yüksek olan) ve Trifloro Etanol (mavi- Pik değeri düşük olan) frekans spektrum grafiği **a)** tüm spektrum **b)** sağ taraf detaylı gösterim **c)** sol taraf detaylı gösterim



Şekil 44: Benzen (turuncu- Pik değeri düşük olan) ve Asetik Asit (mavi- Pik değeri yüksek olan) frekans spektrum grafiği
a) tüm spektrum **b)** sağ taraf detaylı gösterim **c)** sol taraf detaylı gösterim

Başarı oranı çok yüksek olduğundan ekstra iyileştirme ve optimizasyon çalışması yapılmamıştır ancak **Şekil 45**'de de görüleceği üzere, tepe noktalarını bulan algoritmada daha iyi bir performans için optimizasyon yapmak mümkündür.



Şekil 45: 222 TriFloro Etanol spektrumu tepe noktalarını gösteren örnek grafik

Tez çalışmalarımıza konu spektrumlar sayı olarak belli sayıda kimyasalla sınırlı ve her bir spektrum ölçümü sadece bir cins kimyasal içeriğe haiz olduğu düşünülmelidir. 9 kimyasal ile yaptığımız hesaplamalarda 370 civarı çıkan kombine tepe sayısı, kimyasal sayısı arttıkça lineer olmayan bir şekilde artacaktır. **(Li ve ark., 2022)** derin sinir ağı (deep neural network) kullanarak tepe noktası bulunması konusunda çalışmalar yapmışlardır. Tepe noktalarının daha hassas şekilde bulunmasında, bu çalışmadaki gibi daha sofistike metotların kullanılması veya geliştirilmesi elzem olacaktır. Ayrıca tepe sayılarının aşırı artması durumunda da farklı özellik indirgeme metotlarının kullanılması da bir ihtiyaç olacaktır. Bunun dışında birden fazla kimyasalı içeren spektrumlarda, çeşitli bileşenlere ayırıştırma tekniklerinin de denkleme alınması gerekecektir.

NMR, EF-NMR ve benzeri diğer farklı yöntemlerle elde edilmiş spektrumların makine öğrenmesi ile analizi ve yorumlanması konusunda çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmaların tümünde makine öğrenmesi kullanımı ile tez çalışmamızda da ortaya koyduğumuz üzere, yüksek doğrulukta sınıflandırma yapılabildiği ve doğru sonuçlar elde edilebildiği gösterilmektedir. Örneğin,

(Fischetti ve ark., 2023) sentetik olarak oluşturdukları 1 boyutlu frekans spektrum verileri ile yaptıkları çalışmalarda çoklu rezonanslara sahip frekans spektrumlarını derin öğrenme ile işlenerek sınıflandırılmasına yönelik çalışmalar yapmışlardır. Birden fazla rezonansa sahip evirişim katmanına sahip 1 boyutlu frekans spektrumu ve uzun kısa süreli bellek (long short term memory – LSTM) derin öğrenme modeli ile sentetik veri ve Bruker masaüstü spektrometre cihazı ile yapılmış bir miktar ölçüm verisi ile yapılan denetimli öğrenme çalışmaları neticesinde %99,9 doğrulukla ve %99,3 hassasiyette sınıflandırma yapabilmişlerdir.

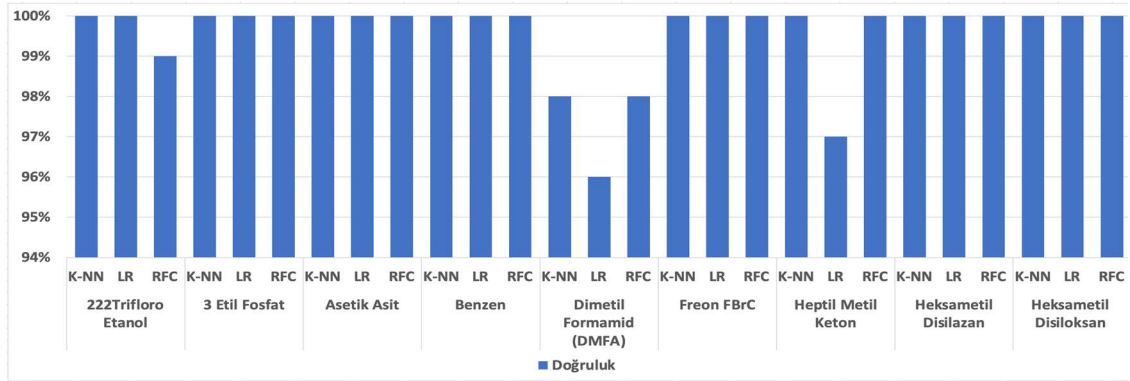
(Peacock ve ark., 2021) yaptıkları çalışmalarda, sulu bileşiklerin fiziksel karıştırma sonundaki davranışını ve faz ayırımına gidip gitmeyeceğini bileşiklerin fizikokimyasal özellik verilerini kullanarak yapay sinir ağı, rastgele orman, k-en yakın komşular ve destek vektör sınıflandırıcısı gibi çeşitli sınıflandırıcılar ile tahminleme yaparak deneysel gözlemlerle karşılaştırmışlardır. Özellikle rastgele orman sınıflandırıcı metodunun, tarama deneylerini geliştirme ve bilimsel ve endüstriyel uygulamalar için sulu iki fazlı sistemlerin keşfini hızlandırma potansiyeli gösteren, en başarılı sınıflandırma olduğunu göstermişlerdir.

(Cooman ve ark., 2022) taşınabilir Raman cihazlarını kullanarak tekli bileşikler ve karışımları sınıflandırmak için makine öğrenme algoritmalarının kullanımını ile, özellikle saf veya çok bileşenli karışımları analiz ederken doğruluğu arttırmayı hedeflemişlerdir. Ele geçirilen uyuşturucuları ve yaygın seyrelticileri model olarak kullanarak bileşikler isme ve sınıfa göre sınıflandırmaya odaklanan çalışmada elde edilen sonuçlar, çoğu saf, ikili, üçlü ve dörtlü karışımlar için doğruluğun %93'ü aştığını gösteriyor; bu da bilinmeyen maddelerin yüksek doğrulukla tespiti için makine öğrenimi algoritmalarının taşınabilir cihazlara dahil edilmesinin potansiyelini göstermesi açısından oldukça önemlidir. (James ve ark., 2023) çeşitli lisans projelerine temel oluşturabilecek spektrumları sınıflandırmak için makine öğreniminin uygulanmasına yönelik geliştirilmiş bir yaklaşım sunan çalışmalar yapmışlardır. Sağlanan örneklerde FTIR ve kütle spektrumları kullanılırken, yaklaşım UV-görünür, Raman ve NMR gibi diğer spektrum türlerine de uygulanabilir. Çalışmada, meyve, viski ve çay spektrumlarının sınıflandırılmasını içeren spektrum sınıflandırması için k-NN, destek vektör makineleri (SVM) veya doğrusal ayırım analizi (LDA) gibi çeşitli denetimli makine öğrenme algoritmaları kullanılmıştır. Sonuçlar, algoritmaların çeşitli örnekler arasında yüksek doğrulukla (birçok durumda >%98) ayırım yapmada başarılı olduğunu göstermektedir.

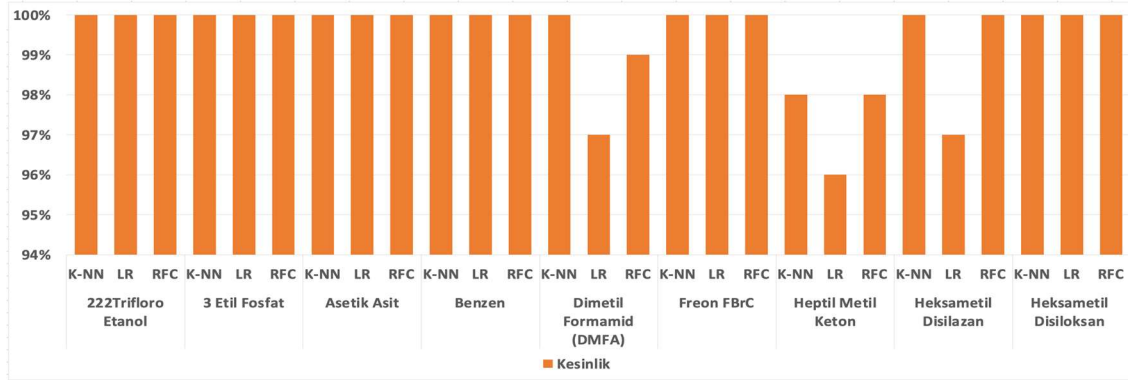
Bu tez çalışmamızda; Laboratuvar yapımı (Homemade) dünyanın manyetik alanında nükleer manyetik rezonans (EF-NMR) spektroskopisi cihazı kullanılarak elde edilen EF-NMR spektra verilerinin sınıflandırılması, kimyasalların birbirinden ayırt edilmesi için makine öğrenmesi modellerinden Rastgele Orman Sınıflandırma (RFC), k-En Yakın Komşu (kNN) ve Lojistik Regresyon (LR) kullanıldı. Bu çalışmada kullandığımız tüm kimyasal numunelerden elde edilen değerlerin öğrenme modellerine göre sonuçları **Tablo 19** ve **Şekil 46**'de konsolide bir halde gösterilmiştir.

Tablo 19: Tüm numunelerden elde edilen genel sonuçlar

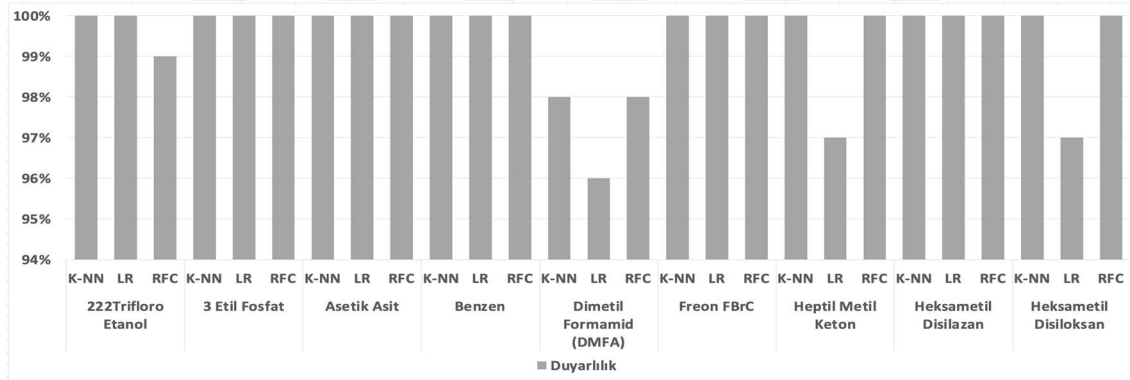
Numuneler	Model	Doğruluk (Accuracy)	Kesinlik (Precision)	Duyarlılık Skoru (Recall Score)	F1 Skoru (F1 Score)
222Trifloro Etanol	K-NN	1,00	1,00	1,00	1,00
	LR	1,00	1,00	1,00	1,00
	RFC	0,99	1,00	0,99	1,00
3 Etil Fosfat	K-NN	1,00	1,00	1,00	1,00
	LR	1,00	1,00	1,00	1,00
	RFC	1,00	1,00	1,00	1,00
Asetik Asit	K-NN	1,00	1,00	1,00	1,00
	LR	1,00	1,00	1,00	1,00
	RFC	1,00	1,00	1,00	1,00
Benzen	K-NN	1,00	1,00	1,00	1,00
	LR	1,00	1,00	1,00	1,00
	RFC	1,00	1,00	1,00	1,00
Dimetil Formamid (DMFA)	K-NN	0,98	1,00	0,98	0,99
	LR	0,96	0,97	0,96	0,97
	RFC	0,98	0,99	0,98	0,99
Freon FBrC	K-NN	1,00	1,00	1,00	1,00
	LR	1,00	1,00	1,00	1,00
	RFC	1,00	1,00	1,00	1,00
Heptil Metil Keton	K-NN	1,00	0,98	1,00	0,99
	LR	0,97	0,96	0,97	0,97
	RFC	1,00	0,98	1,00	0,99
Heksametil Disilazan	K-NN	1,00	1,00	1,00	1,00
	LR	1,00	0,97	1,00	0,99
	RFC	1,00	1,00	1,00	1,00
Heksametil Disiloksan	K-NN	1,00	1,00	1,00	1,00
	LR	1,00	1,00	0,97	0,99
	RFC	1,00	1,00	1,00	1,00



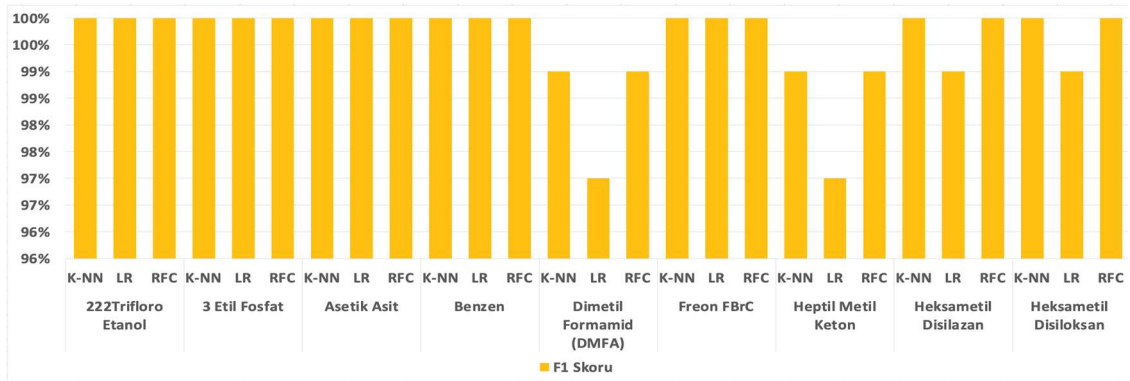
a)



b)



c)



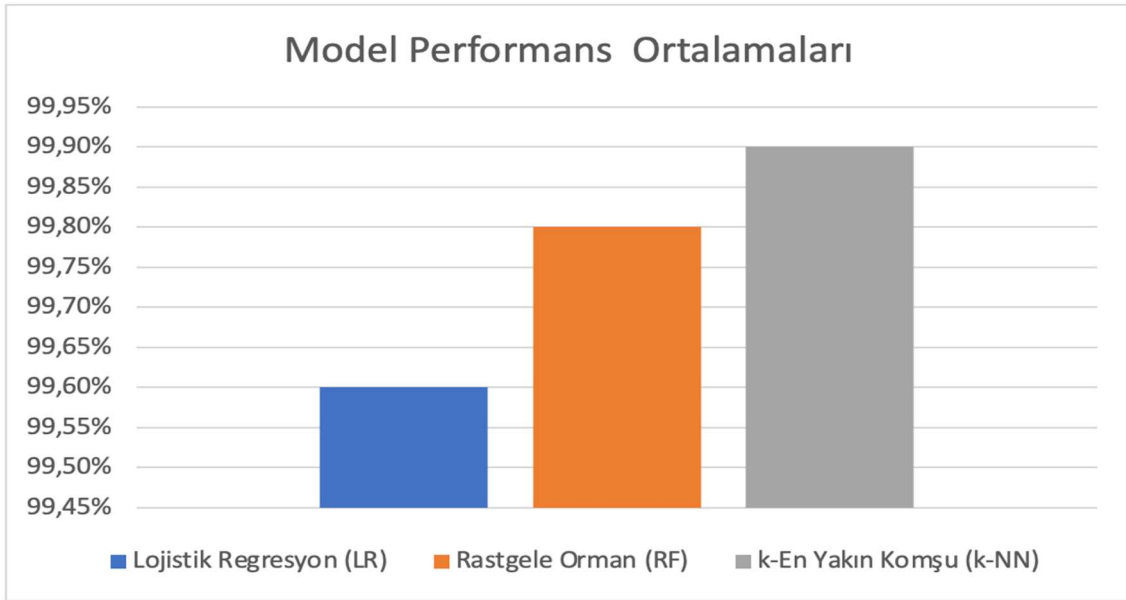
d)

Şekil 46: Tüm numuneler için kNN, LR ve RFC modelleriyle elde edilen a) Doğruluk, b) Kesinlik, c) Duyarlılık ve d) F1 Skoru oranları.

Bu tablo ve şekillerden de görüldüğü üzere tehlikeli sıvı ve patlayıcı kimyasalların birbirinden ayırt edilmesi ve sınıflandırılması için makine öğrenmesi modellerinden Rastgele Orman Sınıflandırma (RFC), k-En Yakın Komşu (kNN) ve Lojistik Regresyon (LR) kullanılmasıyla %99'un üzerinde oranlarla başarımlar sağlanmıştır. Genel ortalamalara ve tüm performans metriklerine bakıldığında, **Tablo 20** ve **Şekil 47**'de görüleceği üzere çok büyük farklar olmamakla beraber en iyi performansı RFC modeline göre çok az bir farkla kNN modeli göstermiştir.

Tablo 20: Model Performans Ortalamaları

Lojistik Regresyon (LR)	Rastgele Orman (RF)	k-En Yakın Komşu (k-NN)
99,60%	99,80%	99,90%



Şekil 47: Model Performans Ortalamaları

Çeşitli kimyasal malzemeler kullanarak yaptığımız çalışmaların makine öğrenimi sonuçları ve yukarıda referans verilen çalışmalardan da anlaşılacağı üzere, makine öğrenimi algoritmalarının yüksek doğrulukla başarılı ve doğru sonuçlar verdiği görülmekte, bu algoritmaların kullanımı ile tehlikeli sıvı ve kimyasal maddeler kolay ve hızlı bir şekilde sınıflandırılıp ayırt edilebilmektedir.

7. SONUÇLAR

Bu çalışma ile birlikte ülkemizde güvenlik uygulamaları için gerekli yeni bir metot geliştirilmiş ve ayrıca teknolojiye uyarlanması kapsamında makine öğrenmesi faydalı model olarak kullanılmıştır.

Binlerce ayrı dosya olarak 20 GB civarı tutan ham veriler, tez çalışması için geliştirmiş olduğumuz uygulama yardımıyla derlenip 180 milyon kayıt ile açık kaynak bir veri tabanında konsolide edildi. Bu konsolide veri, sinyal filtreleme yapılarak büyük oranda gürültüden arındırıldı. Yine aynı uygulama kullanılarak her bir filtrelenmiş kimyasal verisinin ortalaması alındı. Ortalama alınması ile spektrumdaki gürültü oranı çok daha belirgin bir şekilde düşürülmüş ve daha pürüzsüz ve tepe noktaları daha belirgin spektrum elde edilmiştir. Bu frekans spektrumundaki tepe noktaları, uygulama yardımıyla bulunarak veri tabanına makina öğrenmesinde kullanılacak parametreler olarak kaydedildi. Nihai olarak da her bir kimyasalın frekans spektrumunda bulunan tepe noktaları, tüm kimyasalları kapsayacak şekilde tekrar konsolide edilerek makina öğrenmesi için gerekli tüm parametreler hazır hale getirildi.

Bu veriler ve parametreler girdi olarak kullanılıp, Rastgele Orman (RFC), k-En Yakın Komşu (kNN) ve Lojistik Regresyon makine öğrenmesi modelleri ile tehlikeli sıvı ve patlayıcı kimyasal maddelerin birbirinden ayırt edilmesi ve sınıflandırılması sağlandı. Makine öğrenmesi tekniği için her bir maddeden elde edilen en az 100 EF-NMR spektrası kullanıldı. Makine öğrenme kütüphaneleri kullanılarak indekslenen temel parametreler ile eğitim ve doğrulama yapılmış ve nihayetinde test verileri kullanılarak tehlikeli sıvı ve patlayıcı kimyasal maddelerin kolay ve hızlı sınıflandırılması yapılarak sistemin performansı ölçüldü. Birbirine çok yakın olan spektrumların klasik yöntemlerle birbirinden ayırt edilebilmesi çok kolay olmayan sınıflamalar makine öğrenmesi kullanılarak kolayca ve yüksek başarımla (%99'un üzerinde) sağlanabildi.

Yaptığımız tez çalışması ile, Dünyanın manyetik alanında (EF-NMR) spektroskopi kullanılarak elde edilen spektrallardan yararlanarak makine öğrenmesi maharetiyle tehlikeli sıvı ve kimyasal madde tespiti ve sınıflandırılmasının rahatlıkla yapılabildiği gösterilmiştir. Birden fazla kimyasalın bulunduğu durumlarda, sahada uygulanabilirliği ile farklı ortam ve şartlarda kalibrasyon tekniklerinin geliştirilmesi için daha ileri seviyede çalışmalar yapılmalıdır. Sahada kullanıma girmesiyle beraber güvenlik açısından oldukça

önemli bir avantaj ve kazanım sağlayacağı aşikârdır. Bunun yanında maliyet etkin olması sebebiyle mevcut kullanın alanları dışında farklı birçok alanlarda da kullanım yolları açılacaktır.

Gelişen teknoloji farklı ve yeni malzemelerin yanında malzeme karakterizasyonu yapabilen cihazlara olan ihtiyacı da giderek artırmaktadır. Bu cihazlardan elde edilen spektraların analiz edilerek yorumlanması ve özellikle elde edilen sinyallerin analizinde makine öğrenme modellerini kullanabilmesi de önemli bir ihtiyaç olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla güvenlik uygulamaları konusunda kullanılacak olan makine öğrenme teknolojisi hem araştırma geliştirme yapmak hem de tehlikeli sıvı ve patlayıcı kimyasal malzemelerin tespitini yapmak için kullanışlı bir sistem olacağından akademik yayın ve çalışmalar için de pozitif etkisi olacaktır.

Tez çalışmamızın kapsamı ile ilgili olarak gelecekte tehlikeli malzeme tayinine yönelik müstakıl ve yeni bir makine öğrenmesi algoritmasının geliştirilmesi ile ilgili çalışmaların doktora tez çalışması olarak yapılması hedeflenmektedir. Tez çalışması sonrasında bu alanda yüksek lisans ve doktora tezlerine bir örnek oluşturması açısından öncül olarak değerlendirildiğinde yayınlanma potansiyeli mevcuttur.

8. KAYNAKLAR

- Abraham, A. (1973). *The principles of nuclear magnetism* (5th Edition ed.). Clarendon Press.
- Alberts, M., Zipoli, F., & Vaucher, A. C. (2023). Learning the Language of NMR: Structure Elucidation from NMR spectra using Transformer Models. *Analytical Chemistry*.
- Alpaydın, E. (2011). *Introduction to Machine Learning, Second Edition*. The MIT Press.
- Amidi, A., & Amidi, S. (2018). *Makine Öğrenmesi ipuçları ve püf noktaları el kitabı*. (S. Beşer, A. Kızrak, & Y. Kömeçoğlu, Eds.) Retrieved from <https://stanford.edu/~shervine/1/tr/teaching/cs-229/cheatsheet-machine-learning-tips-and-tricks#classification-metrics>
- Apaydın, F. (1985). *Magnetik Rezonans, 2'nci baskı*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- Appelt, S., Häsing, F. W., Kühn, H., & Blümich, B. (2007). Phenomena in J-coupled nuclear magnetic resonance spectroscopy in low magnetic fields. *Physical Review A*(76), 234-240.
- Appelt, S., Häsing, F. W., Kühn, H., Perlo, J., & Blümich, B. (2005, 05 17). Mobile High Resolution Xenon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in the Earth's Magnetic Field. *American Physical Society*, 94(19), 197602.
- Appelt, S., Häsing, F. W., Kühn, H., Sieling, U., & Blümich, B. (2007, 06 01). Analysis of molecular structures by homo- and hetero-nuclear J-coupled NMR in ultra-low field. *Chemical Physics Letters*, 440, 308-312.
- Appelt, S., Kühn, H., Häsing, F. W., & Blümich, B. (2006). Chemical analysis by ultrahigh-resolution nuclear magnetic resonans in the Earth's magnetic field. *Nature Physics*, 2, 105-109.
- Atta-ur-Rahman, Choudhary, M. I., & Atia-tul-Wahab. (2016). *Solving Problems with NMR Spectroscopy* (Second Edition ed.). London: Elsevier.
- Balcı, E. (2015). *Dünyanın Manyetik Alanında NMR Spektrometresi için Pratik Uygulamalar*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Balcı, E., Rameev, B., Acar, H., Mozzhukhin, G., Aktaş, B., Çolak, B., . . . Chizhik, V. (2016, Jan). Development of Earth's Field Nuclear Magnetic Resonance (EFNMR) Technique for Applications in Security Scanning Devices. *Applied Magnetic Resonance*, 47(1), 87-99.
- Balcı, M. (1999). *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi* (1. Baskı ed.). Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınları.
- Banwell, C. N. (1983). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill.
- Bene, G. (1980). Nuclear magnetism of liquid-systems in the earth field range. *Physical Report*(58(4)), 213-267.
- Béné, G. J. (1980). Nuclear magnetism of liquid-systems in the earth field range. *Physics Reports*, 58(4), 213-267.
- Berckhemer, H. (2005). *Grundlagen der Geophysik. Institut für Meteorologie und Geophysik* (2nd Edition ed.). Wiley Press.
- Bloch, F. (1946). Nuclear Induction. *Physical Review*, 70, 460-473.
- Borba, K. R., Oldoni, F. C., Monaretto, T., Colnago, L. A., & Ferreira, M. D. (2021). Selection of industrial tomatoes using TD-NMR data and computational classification methods. *Microchemical Journal*, 164, doi:10.1016/j.microc.2021.106048.
- BOUN. (2023). Retrieved 12 26, 2023, from <http://www.koeri.boun.edu.tr/>

jeomanyetizma

- Brown, R. J., & Gamson, B. W. (1960). Nuclear magnetism logging. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical and Petroleum Engineers*(219), 201-209.
- Burikov, S., Dolenko, T., Patsaeva, S., Starokurov, Y., & Yuzhakov, V. (2010). Raman and IR spectroscopy research on hydrogen bonding in water–ethanol systems. *Molecular Physics*, 108(1), 2427-2436.
- Callaghan, P. T., & Legros, M. (1982). Nuclear spins the Earth's magnetic field. *American Journal of Physics*(50), 709-713.
- Callaghan, P., Eccles, C., Haskell, T., & Langhorne, S. J. (1998). Earth's field NMR in Antarctica: a pulsed gradient spin echo NMR study of restricted diffusion in sea ice. *Journal of Magnetic Resonance*(133), 148-154.
- Cooman, T., Trejos, T., Romero, A. H., & Arroyo, L. E. (2022). Implementing machine learning for the identification and classification of compound and mixtures in portable Raman instruments. *Chemical Physics Letters*, 77, 139283.
- Dong, R. Y. (1997). *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals* (2nd Edition ed.). Springer Press.
- Fergus, P., & Chalmers, C. (2022). *Applied Deep Learning Tools, Techniques, and Implementation*. Cham: Springer.
- Fischetti, G., Schmid, N., Bruderer, S., Caldarelli, G., Scarso, A., Henrici, A., & Wilhelm, D. (2023, January 11). Automatic classification of signal regions in ¹H Nuclear Magnetic Resonance spectra. *Frontiers in Artificial Intelligence*.
- Fricke, S. N., Salgado, M., Menezes, T., Costa Santos, K. M., Gallagher, N., Song, A.-Y., . . . Reimer, J. A. (2024). Multivariate Machine Learning Models of Nanoscale Porosity from Ultrafast NMR Relaxometry.
- Gradišek, A., & Apih, T. (2010). NMR-Based Liquid Explosives Detector. *Applied Magnetic Resonance*, 38(4), 485-493. doi:10.1007/s00723-010-0145-9.
- Greenberg, Y. (1998). Application of superconducting quantum interference devices to nuclear magnetic resonance. *Reviews of Modern Physics*(70), 175-222.
- Halse, M. E. (2009). *Multi-Acquisition and Multi-Dimensional Earth's Field Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Doctoral Thesis ed.). Victoria University of Wellington.
- Houhou, R., & Bocklitz, T. (2021). Trends in artificial intelligence, machine learning, and chemometrics applied to chemical data. *Analytical Science Advances*, 2(3-4), 128–141. doi:10.1002/ansa.202000162.
- Hunter, M. (2012). Earth's field spectroscopy. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 76, 139-158.
- James, A. G., Hand, L., Mills, T., Song, L., Brunt, A. S., Mann, P. E., . . . Vallance, C. (2023). Exploring Machine Learning in Chemistry through the Classification of Spectra: An Undergraduate Project. *Journal of Chemical Education*, 100(3), 1343-1350.
- James, T. (1975). *Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry*. Londra: Academic Press.
- Jiao, Z., Yuan, S., Zhang, Z., & Wang, Q. (2019). Machine learning prediction of hydrocarbon mixture lower flammability limits using quantitative structure-property relationship models. *Proc Safety Prog.*, 39(2), e12103.
- Jonathan, F. R. (2008). *EFNMR Gradient Field Coil System Teach Spin Manual* (3rd Edition ed.). University of North Carolina Press.

- Jonathan, F. R. (2008). *EFNMR Teach Spin Manual* (3RD EDITION ed.). University of North Carolina Press.
- Kaseman, D., Magnelind, P., Janicke, M., Alvarez, M., Tondreau, A., Widgeon-Paisner, S., . . . Williams, R. (2023). *Earth's Field NMR for Organophosphate Chemical Warfare Agent Detection* (Vol. 54). Applied Magnetic Resonance.
- Kor, H. (2012). *Farklı İyonlarla Katkılandırılmış Çeşitli Taç Eter Türevlerinin Yüksek Alan NMR Spektrometresi ile İncelenmesi* (Doktora Tezi ed.). Dicle Üniversitesi.
- Köksal, F., & Köseoğlu, R. (2010). *Spektroskopi ve Lazerlere Giriş*. Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık.
- Köylü, M. Z. (2004). *Crown Eterlerin Moleküler Dinamiğinin İyon Varlığında ve Yokluğunda NMR T1 Durulma Zamanı ile İncelenmesi* (Doktora Tezi ed.). Dicle Üniversitesi.
- Kumar, S. (2004). Liquid-contents verification for explosives, other hazards, and contraband by magnetic resonance. *Applied Magnetic Resonance*, 25(3-4), 585–597. doi:10.1007/BF03166550.
- Kupriyanov, A., Kirilenko, V., Chizhik, A., & Chizhik, V. (2021). To a Question on Possibilities of High-Resolution NMR Spectroscopy in the Earth's Magnetic Field. *Applied Magnetic Resonance*, 52, 1757–1765.
- Laaksonen, J., & Oja, E. (1996). Classification with learning k-nearest neighbors. *EEE International Conference on Neural Networks - Conference Proceedings*, 3, 1480–1483. doi:10.1109/icnn.1996.549118.
- Levitt, M. H. (2001). *Spin Dynamics* (2nd Edition ed.). Wiley Press.
- Li, D.-W., Hansen, A. L., Bruschweiler-Li, L., Yuan, C., & Brüschweiler, R. (2022, April 7). Fundamental and practical aspects of machine learning for the peak picking of biomolecular NMR spectra. *Journal of Biomolecular NMR*, 76, 49-57.
- Liakos, K. G., Busato, P., Moshou, D., Pearson, S., & Bochtis, D. (2018). Machine learning in agriculture: A review. *Sensors (Switzerland)*, 18(8), 1–29. doi:10.3390/s18082674.
- Luo, S.-H., Xiao, L., Jin, Y., Liao, G.-Z., Xu, B.-S., Zhou, J., & Can, L. (2022). *A Machine Learning Framework for Low-field NMR Data Processing* (Vol. 19). ScienceDirect.
- Lussier, F., Thibault, V., Charron, B., Wallace, G. Q., & Masson, J.-F. (2020). Deep learning and artificial intelligence methods for Raman and surface-enhanced Raman scattering. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 124, 115796.
- Maleki, F., Ovens, K., Najafian, K., Forghani, B., Reinhold, C., & Forghani, R. (2020, 11). Overview of Machine Learning Part 1 Fundamentals and Classic Approaches. *Neuroimaging Clinics of North America*.
- Maraşlı, A. (2022). *Sanayi ve Güvenlik Uygulamaları için Zaman Boyutlu NMR Cihazının Geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Kocaeli.
- Mauler, J., Danieli, E., Casanova, F., & Blimich, B. (2009). Explosives Detection using Magnetic and Nuclear Resonance Techniques. (J. Fraissard, & O. Lapina, Eds.) *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, 193-203.
- Mohoric, A., & Stepisnik, J. (2009). NMR in the Earth magnetic field. *Progress Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 54, 166-182.
- Mozzhukhin, G. V., Kupriyanova, G. V., Mamadazizov, S. S., Maraşlı, A., & Rameev, B. Z. (2018). Low-field ¹⁴N nuclear magnetic resonance for detection of dangerous liquids. *Chemical Physics*, 513, 129–134. doi:10.1016/j.chemphys.

2018.07.032.

- Nishikawa, K., & Iijima, T. (1993). Small-angle X-ray scattering study of fluctuations in ethanol and water mixtures. *J. Phys. Chem.*, 97, 10824–10828.
- Nishimura, D. G. (1996). *Principles of magnetic resonance imaging*. Stanford University.
- NOAA. (2010). Retrieved 12 26, 2023, from <http://www.ngdc.noaa.gov/geomag/WMM/data/WMM2010>
- Orfanidis, S. J. (2010). *Introduction to Signal Processing*. Prentice Hall, Inc.
- Packard, M., & Varian, R. (1954). Free Nuclear Induction in the Earth's Magnetic Field. *Physical Review*, 93, 941.
- Peacock, C. J., Lamont, C., Sheen, D. A., Shen, V. K., Kreplak, L., & Frampton, J. P. (2021). Predicting the Mixing Behavior of Aqueous Solutions Using a Machine Learning Framework. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(9), 11449-11460.
- Pisner, D. A., & Schnyer, D. M. (2019). Support Vector Machine, Machine Learning: Methods and Applications to Brain Disorders. *Elsevier Inc.*, doi:10.1016/B978-0-12-815739-8.00006-7.
- Rabi, I. I., Zacharias, I. I., Millman, S., & K., P. (1938). A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. *American Physical Society*, 53, 318.
- Rameev, B., Mozzhukhin, G., & Aktas, B. (2012). Magnetic Resonance Detection of Explosives and Illicit Materials. *Appl. Magn. Reson.*, 43(4), 463-467.
- Regueiro, A. (2015). *Savitzky-Golay filtering*. May 2023 tarihinde GitHub: <https://github.com/mathnet/mathnet-filtering/issues/4> adresinden alındı
- Ringnér, M. (2008). What is principal component analysis? *Nature Biotechnology*, 26(3), 303–304. doi:10.1038/nbt0308-303.
- Rocard, J. (1957). Contribution a l'étude de la r'esonance paramagn'etique nucl'eaire. *RPhysique et d'Histoire naturelle de Gen'ève*(10(3)), 377-428.
- Sato-Akaba, H., & Itozaki, H. (2012, Dec). Development of the earth's field nmr spectrometer for liquid screening. *Applied Magnetic Resonance*, 43(4), 579-589.
- Savitzky, A., & Golay, M. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8), 1627-1639.
- Schafer, R. W. (2011, July). What is a Savitzky-Golay filter? [Lecture Notes]. *IEEE Signal Processing Magazine*, 28(4), 111-117.
- Semenov, A. G., Schirov, M. D., Legchenko, A. V., Burshtein, A. I., & Pusep, Y. (1989). *A device for measuring the parameters of an underground mineral deposit* (3rd Edition ed.). Wiley Press.
- Serway, R. A., Robert, J. B., & John, W. J. (2000). *Physics for scientists and engineers with modern physics* (5th Edition ed.). Saunders College Publishing.
- Severoğlu, B. M. (2021). *Hiperspektral Görüntülerde Derin öğrenme ile Hedef Tespiti*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Shushakov, O. A. (1996). Shushakov O. A., (1996), “Groundwater NMR in conductive water”, *Geophysics*, 61, 998-1006. (61), 998-1006.
- Shushakov, O. A., & Fomenko, V. M. (2004). Surface-NMR relaxation and echo of aquifers in geomagnetic field. *Applied Magnetic Resonance*(25), 599-610.
- Stepisnik, J. (2006). Spectroscopy—NMR down to earth. *Nature*, 439, 799.
- Szymański, S., & Bernatowicz, P. (2018). *Classical and Quantum Molecular Dynamics in NMR Spectra*. Germany: Springer International Publishing.
- Şimşek, M. (2023). NMR. Retrieved from github.com: <https://github.com/HasanSimsek/NMR>

- Takamuku, T., Maruyama, V., Watanabe, K., & Yamaguchi, T. (2004). Structure of 1-propanol water mixtures investigated by large-angle X-ray scattering technique. *J. Solut. Chem.*, 33, 641-660.
- Trahms, L., & Burghoff, M. (2010). NMR at very low fields. *Magnetic Resonance Imaging*(28), 1244-1250.
- Trushkin, D. V., Shushakov, O. A., & Legchenko, A. V. (1993). Modulation effects in non-drilling NMR in the Earth's field. *Applied Magnetic Resonance*(5), 399-406.
- Trushkin, D. V., Shushakov, O. A., & Legchenko, A. V. (1994). The potential of a noise-reducing antenna for surface NMR groundwater surveys in the Earth's magnetic field. *Geophysical Prospecting*(42), 855-862.
- Trushkin, D. V., Shushakov, O. A., & Legchenko, A. V. (1995). Surface NMR applied to an electroconductive medium. *Geophysical Prospecting*(43), 623-633.
- Veevaete, M. (2008). *Applications of Earth's Field NMR to porous systems and polymer gels* (Doctoral Thesis ed.). University of Bremen.
- Wang, L., Lin, Z., & Wong, A. (2020). Covid-net: a tailored deep convolutional neural network design for detection of covid-19 cases from chest x-ray images. *Sci. Rep.*, 10(1), 1-12.
- Williamson, P. T., Ernst, M., & Meier, B. H. (2005). *Lecture Course: NMR Spectroscopy* (9th Edition ed.). University of Zurich Press.
- Yoshida, K., & Yamaguchi, T. (2001). Low-frequency Raman spectroscopy of aqueous solutions of aliphatic alcohols. *Z. Naturforsch. A*, 56, 529-536.
- Yuan, S., Jiao, Z., Quddus, N., Kwon, J. S.-I., & Mashuga, C. V. (2019). Developing Quantitative Structure–Property Relationship Models To Predict the Upper Flammability Limit Using Machine Learning. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 3531-3537.

9. EKLER

9.1 Veri Tabanı Skriptleri

```
CREATE TABLE IF NOT EXISTS public.spectral_data
(
    id integer NOT NULL GENERATED ALWAYS AS IDENTITY ( INCREMENT 1 START 1 MINVALUE
1 MAXVALUE 2147483647 CACHE 1 ),
    sample_id integer NOT NULL,
    delta_time numeric,
    frequency numeric,
    data numeric,
    magnitude numeric,
    magnitude_flt numeric,
    folder_name character varying(100) COLLATE pg_catalog."default",
    file_name character varying(100) COLLATE pg_catalog."default",
    CONSTRAINT "SpectralData_pkey" PRIMARY KEY (id)
)
```

```
CREATE INDEX IF NOT EXISTS spectral_data_index
ON public.spectral_data USING btree
(sample_id ASC NULLS LAST, folder_name COLLATE pg_catalog."default" ASC NULLS LAST,
file_name COLLATE pg_catalog."default" ASC NULLS LAST)
TABLESPACE pg_default;
```

```
CREATE TABLE IF NOT EXISTS public.spectral_data_average
(
    id integer NOT NULL GENERATED ALWAYS AS IDENTITY ( INCREMENT 1 START 1 MINVALUE
1 MAXVALUE 2147483647 CACHE 1 ),
    sample_id integer NOT NULL,
    delta_time numeric NOT NULL,
    frequency numeric NOT NULL,
    min numeric NOT NULL,
    max numeric NOT NULL,
    avg numeric NOT NULL,
    stddev numeric,
    folder_name character varying(100) COLLATE pg_catalog."default",
    CONSTRAINT "SpectralDataAverage_pkey" PRIMARY KEY (id)
)
```

```
CREATE TABLE IF NOT EXISTS public.samples
(
    id integer NOT NULL,
    material_id integer NOT NULL,
    description character varying(200) COLLATE pg_catalog."default",
    sample_no integer,
    CONSTRAINT "Samples_pkey" PRIMARY KEY (id)
)
```

```
CREATE TABLE IF NOT EXISTS public.peak_points
(
```

```

        id integer NOT NULL GENERATED ALWAYS AS IDENTITY ( INCREMENT 1 START 1 MINVALUE
1 MAXVALUE 2147483647 CACHE 1 ),
        sample_id integer NOT NULL,
        frequency numeric,
        magnitude numeric,
        folder_name character varying(100) COLLATE pg_catalog."default",
        group_cnt numeric,
        CONSTRAINT "PeakPoints_pkey" PRIMARY KEY (id)
)

```

```

CREATE INDEX IF NOT EXISTS peak_points_index
ON public.peak_points USING btree
(sample_id ASC NULLS LAST, folder_name COLLATE pg_catalog."default" ASC NULLS LAST)
TABLESPACE pg_default;

```

```

CREATE TABLE IF NOT EXISTS public.materials
(
    id integer NOT NULL GENERATED ALWAYS AS IDENTITY ( INCREMENT 1 START 2 MINVALUE
1 MAXVALUE 2147483647 CACHE 1 ),
    name character varying COLLATE pg_catalog."default" NOT NULL,
    CONSTRAINT "Materials_pkey" PRIMARY KEY (id)
)

```

```

CREATE TABLE IF NOT EXISTS public.material_samples
(
    material_id integer,
    folder_name character varying(100) COLLATE pg_catalog."default"
)

```

9.2 Python Kodu

```
import numpy as np
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
%matplotlib inline
from sklearn.linear_model import LogisticRegression
from sklearn.ensemble import RandomForestClassifier
from sklearn.neighbors import KNeighborsClassifier
from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn import metrics
from IPython.display import display, Markdown

vp_df = pd.read_excel('./Documents/Tez_9_data_Peaks.xlsx', sheet_name='Sheet1')
vp_df_val = pd.read_excel('./Documents/Tez_9_data_Peaks_Val.xlsx', sheet_name='Sheet1')

model = LogisticRegression(max_iter=950)

X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(vp_df.loc[:, '0.0002620':'0.0051960'],
                                                    vp_df['Material'], test_size=0.6)

model.fit(X_train, y_train)
pred = model.predict(X_test)

display(Markdown('### LogisticRegression Classifier Performance Metrics on Validation Data'))
display(Markdown('### Confusion Matrix'))
display(pd.crosstab(y_test, pred, margins=True))
print(metrics.classification_report(y_test, pred))
print('Accuracy: {}'.format(metrics.accuracy_score(y_test, pred)))
print('Precision: {}'.format(metrics.precision_score(y_test, pred, average='weighted')))
print('Recall: {}'.format(metrics.recall_score(y_test, pred, average='weighted')))
print('F1-score: {}'.format(metrics.f1_score(y_test, pred, average='weighted')))

X_train_val, X_test_val, y_train_val, y_test_val = train_test_split(
    vp_df_val.loc[:, '0.0002620':'0.0051960'], vp_df_val['Material'], train_size=1)

pred = model.predict(X_test_val)

display(Markdown('### LogisticRegression Classifier Performance Metrics on Test Data'))
display(Markdown('### Confusion Matrix'))
display(pd.crosstab(y_test_val, pred, margins=True))
print(metrics.classification_report(y_test_val, pred))
print('Accuracy: {}'.format(metrics.accuracy_score(y_test_val, pred)))
print('Precision: {}'.format(metrics.precision_score(y_test_val, pred, average='weighted')))
print('Recall: {}'.format(metrics.recall_score(y_test_val, pred, average='weighted')))
print('F1-score: {}'.format(metrics.f1_score(y_test_val, pred, average='weighted')))

model = RandomForestClassifier()
```

```

model.fit(X_train, y_train)
pred = model.predict(X_test)

display(Markdown('### RandomForest Classifier Performance Metrics on Validation Data'))
display(Markdown('### Confusion Matrix'))
display(pd.crosstab(y_test, pred, margins=True))
print(metrics.classification_report(y_test, pred))
print('Accuracy: {}'.format(metrics.accuracy_score(y_test, pred)))
print('Precision: {}'.format(metrics.precision_score(y_test, pred, average='weighted')))
print('Recall: {}'.format(metrics.recall_score(y_test, pred, average='weighted')))
print('F1-score: {}'.format(metrics.f1_score(y_test, pred, average='weighted')))

pred = model.predict(X_test_val)

display(Markdown('### RandomForest Classifier Performance Metrics on Test Data'))
display(Markdown('### Confusion Matrix'))
display(pd.crosstab(y_test_val, pred, margins=True))
print(metrics.classification_report(y_test_val, pred))
print('Accuracy: {}'.format(metrics.accuracy_score(y_test_val, pred)))
print('Precision: {}'.format(metrics.precision_score(y_test_val, pred, average='weighted')))
print('Recall: {}'.format(metrics.recall_score(y_test_val, pred, average='weighted')))
print('F1-score: {}'.format(metrics.f1_score(y_test_val, pred, average='weighted')))

model = KNeighborsClassifier()
model.fit(X_train, y_train)
pred = model.predict(X_test)

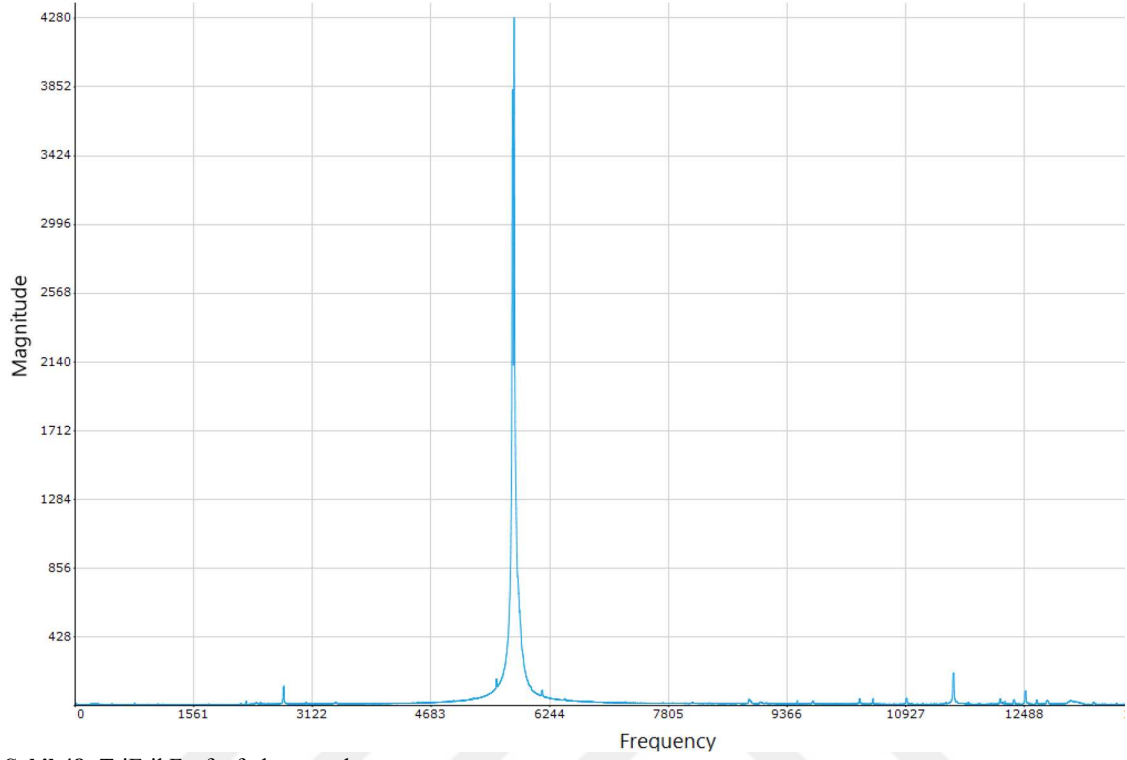
display(Markdown('### KNeighbors Classifier Performance Metrics on Validation Data'))
display(Markdown('### Confusion Matrix'))
display(pd.crosstab(y_test, pred, margins=True))
print(metrics.classification_report(y_test, pred))
print('Accuracy: {}'.format(metrics.accuracy_score(y_test, pred)))
print('Precision: {}'.format(metrics.precision_score(y_test, pred, average='weighted')))
print('Recall: {}'.format(metrics.recall_score(y_test, pred, average='weighted')))
print('F1-score: {}'.format(metrics.f1_score(y_test, pred, average='weighted')))

pred = model.predict(X_test_val)

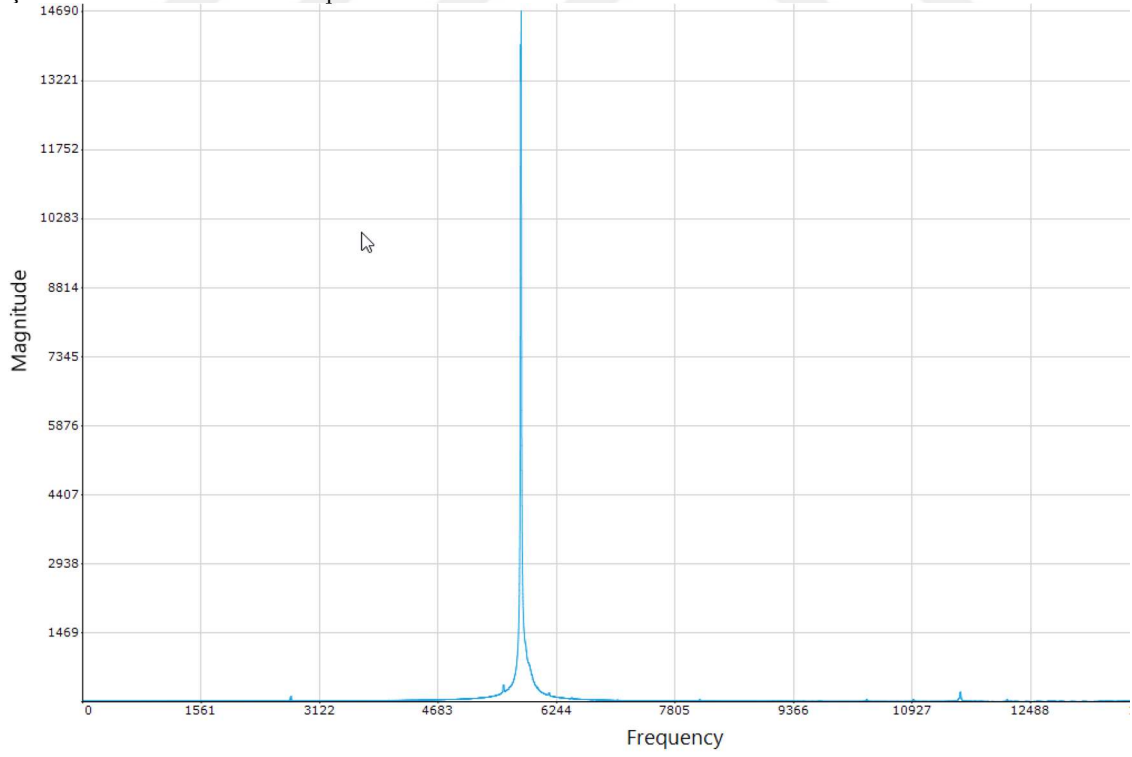
display(Markdown('### KNeighbors Classifier Performance Metrics on Test Data'))
display(Markdown('### Confusion Matrix'))
display(pd.crosstab(y_test_val, pred, margins=True))
print(metrics.classification_report(y_test_val, pred))
print('Accuracy: {}'.format(metrics.accuracy_score(y_test_val, pred)))
print('Precision: {}'.format(metrics.precision_score(y_test_val, pred, average='weighted')))
print('Recall: {}'.format(metrics.recall_score(y_test_val, pred, average='weighted')))
print('F1-score: {}'.format(metrics.f1_score(y_test_val, pred, average='weighted')))

```

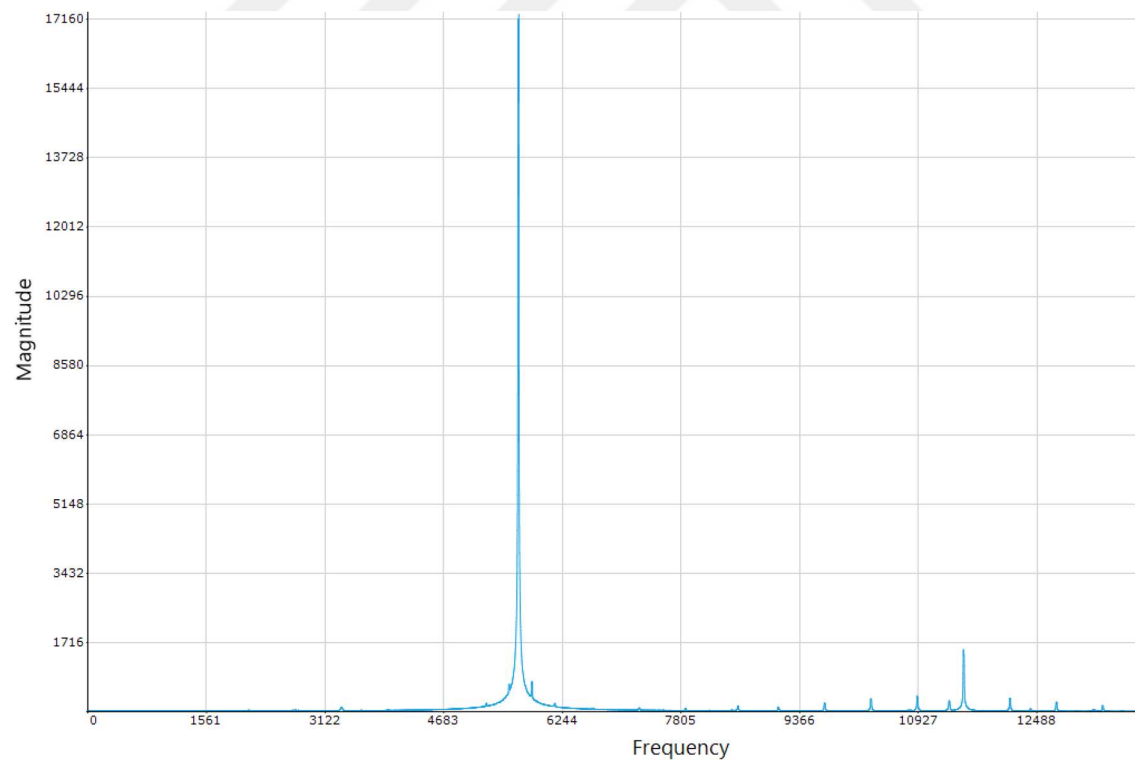
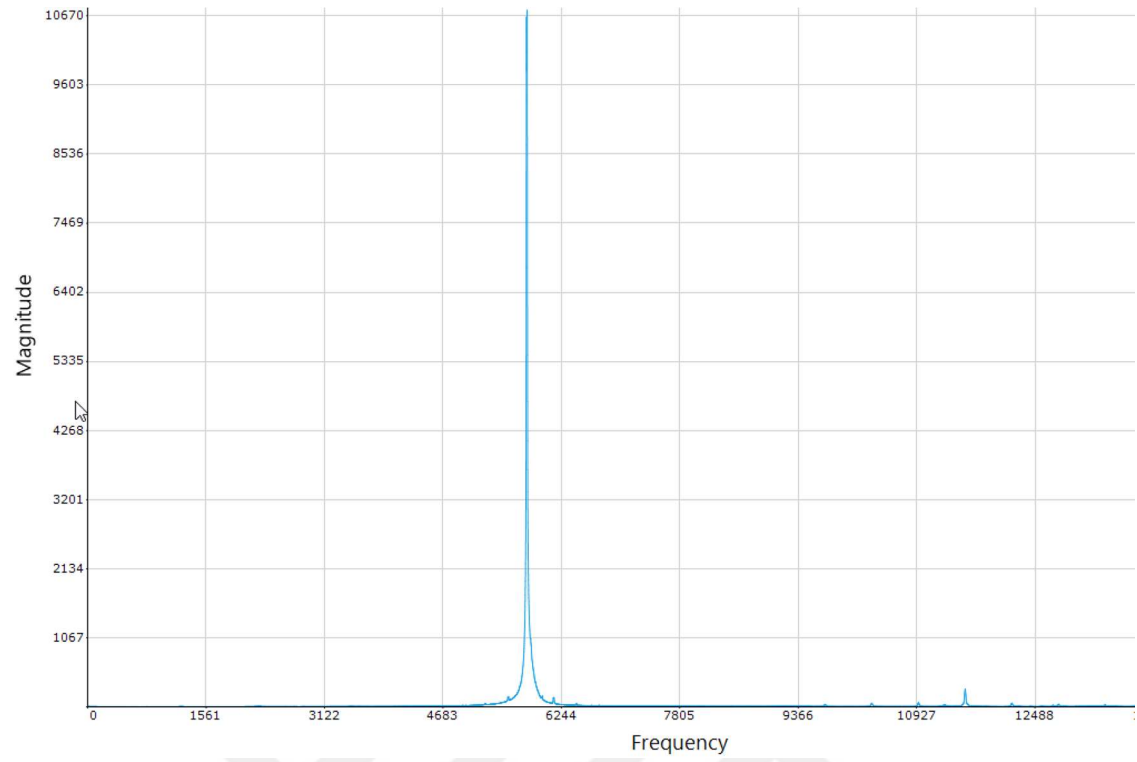
9.3 Çalışmada Kullanılan Kimyasallara ait Frekans Spektrum Grafikleri

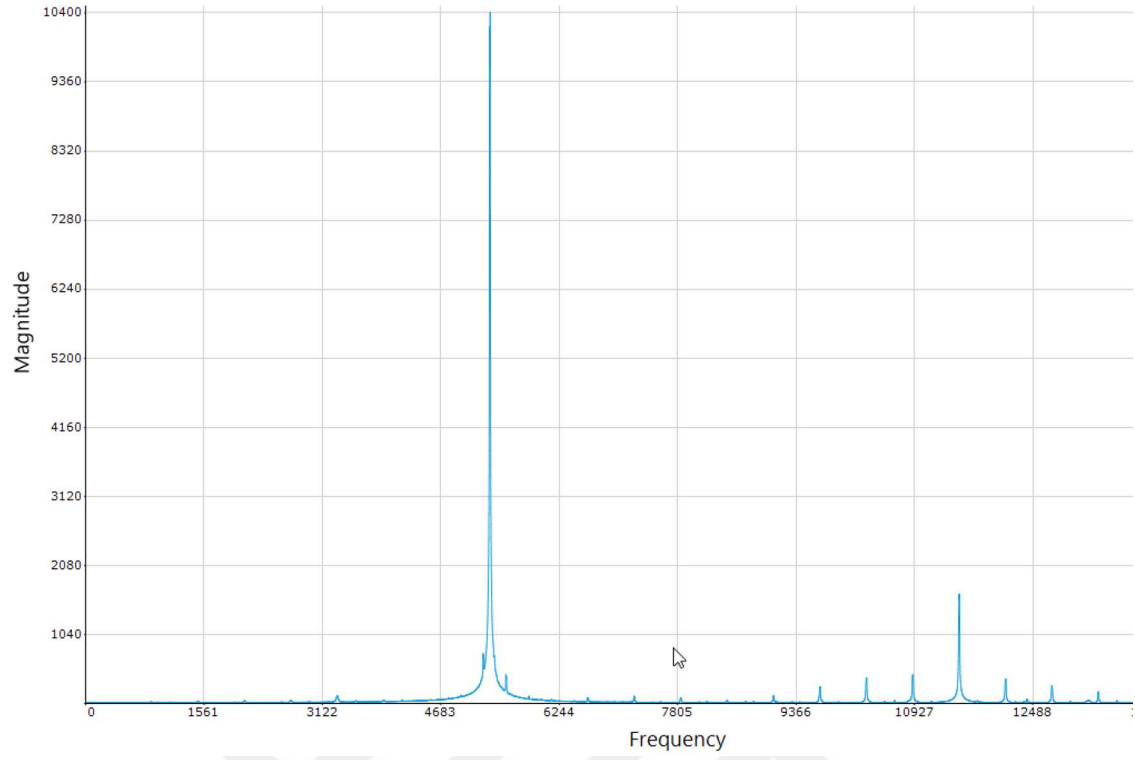


Şekil 48: TriEtil Fosfat frekans spektrumu

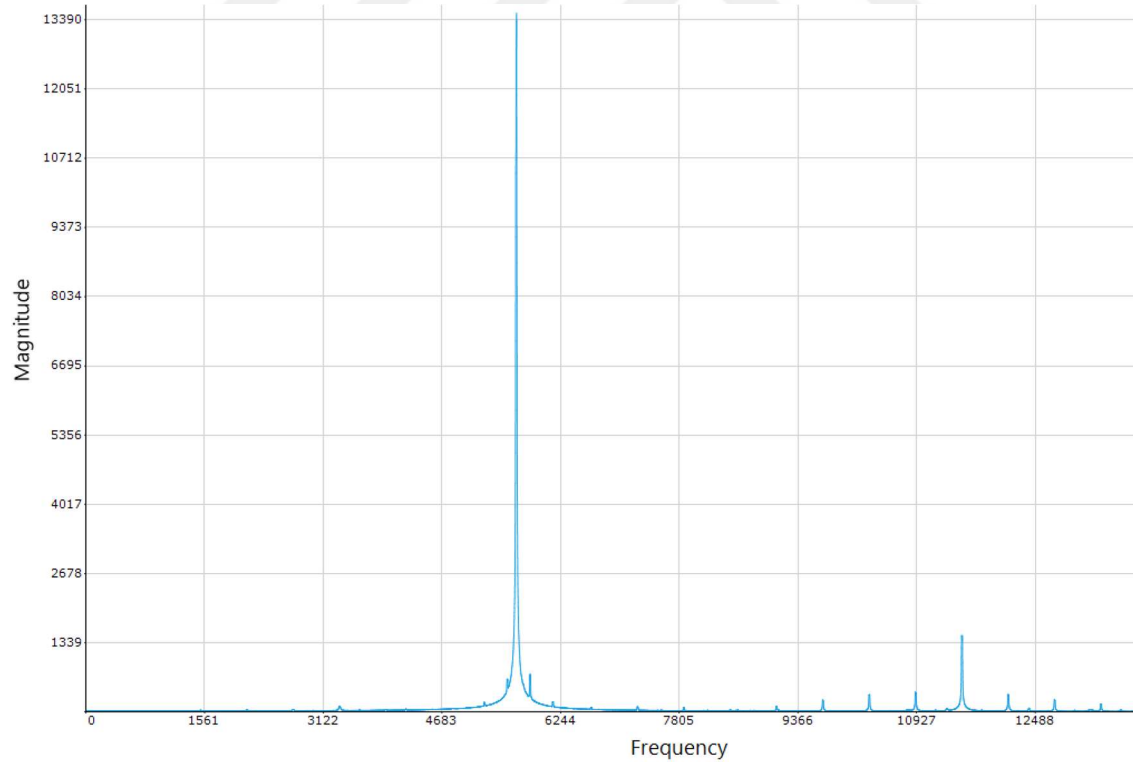


Şekil 49: Asetik Asit frekans spektrumu

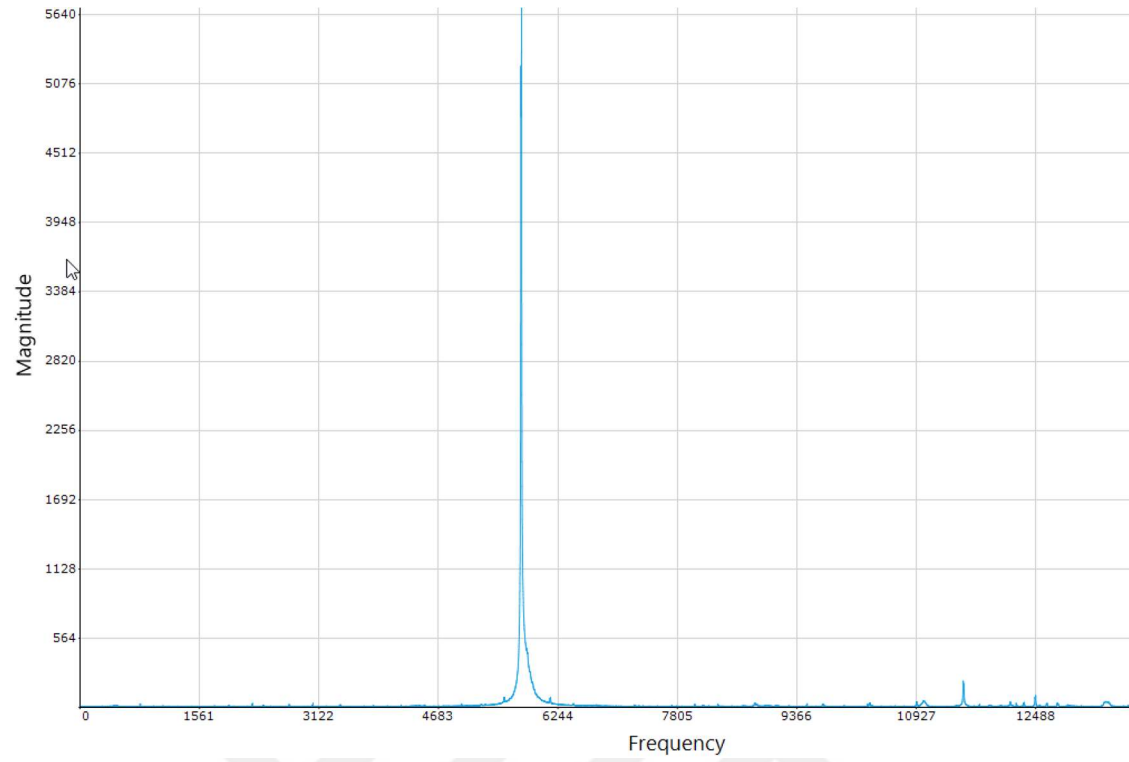




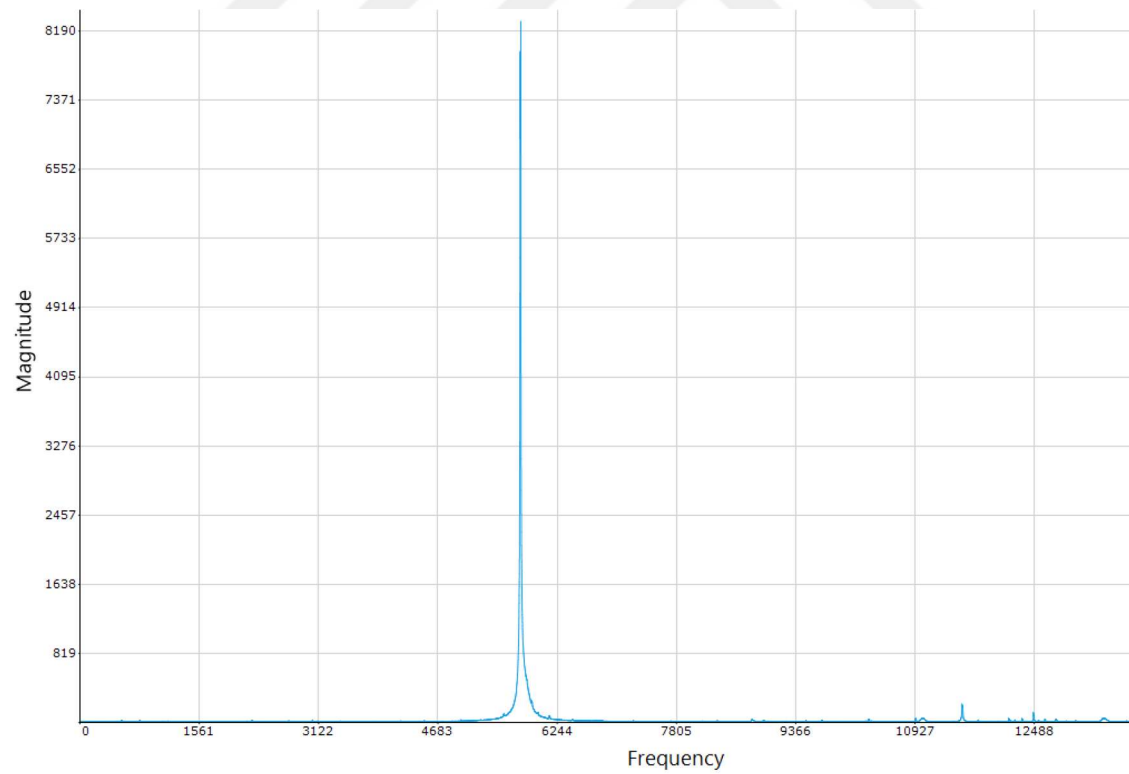
Şekil 52: Freon_FBrC frekans spektrumu



Şekil 53: Hepti Metil Keton frekans spektrumu



Şekil 54: Heksa Metil Disilazan frekans spektrumu



Şekil 55: Heksa Metil Disiloksan frekans spektrumu

10.TEZ KAPSAMINDA YAPILAN BİLDİRİLER

1- Şimşek M., Kupriyanov P., Okay C., (2023), “Machine Learning of NMR Spectra in The Earth's Magnetic Field Substance Detection With Learning-Based Signal Processing”, 5th International Black Sea Modern Scientific Research Congress, 832-833, Rize, Türkiye, 8-10 October.

2- Şimşek M., Okay C., (2023), “Detection Of Chemical Substance Type From NMR Spectrum Data In The Earth's Magnetic Field Using Machine Learning Techniques”, 6th International Antalya Scientific Research and Innovative Studies Congress, 962, Antalya, Türkiye, 2-4 December.

3- Şimşek M., Okay C., (2024), “Dünya’nın Manyetik Alanında Elde Edilen Nmr Spektrum Verisinin Ön İşleme Teknikleri ve Makine Öğrenmesi Kullanılarak Kimyasal Madde Tipi Tespiti”, 2. BİLSEL International Korykos Scientific Researches And Innovation Congress, Mersin, Türkiye, 10-11 May.

11. ÖZGEÇMİŞ

1995 yılında Marmara Üniversitesi İngilizce Fizik Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. Aynı sene Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. Yüksek lisans derslerini verdikten sonra “Vortex-vortex, vortex-pinning interactions on type II superconductors and their 2D simulations” konulu teze başladıysa da zamanın şartları ve iş yoğunluğundan 1998 yılında süre bitimi sebebiyle tezi yarıda bırakmak zorunda kaldı.

Uzun yıllar Türkiye ve yurt dışında bilişim sektöründe sistem yöneticiliği, analist, yazılımcı, teknik lider, proje yöneticiliği ve yönetici olarak çalıştı. 2009-2013 yılları arasında Avustralya Deakin Üniversitesinde işletme yüksek lisansını (MBA) tamamladı. 2015 yılında yurtdışından kesin dönüş yaptıktan sonra bir müddet özel sektörde yine bilişim sektöründe yönetici olarak çalışmasının ardından 2016 yılından beri bir kamu araştırma kurumunda yazılım ağırlıklı projelerde çalışmaktadır. LinkedIn profiline <https://www.linkedin.com/in/hasan-simsek-149a6b3/> linki üzerinden ulaşılabilir.