

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİKTE BAZI SPEKTRAL UYGULAMALAR

IŞIL PAKİZE ILGAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ORHAN İÇELLİ
EŞ DANIŞMAN
PROF. DR. VATAN KARAKAYA**

İSTANBUL,2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİKTE BAZI SPEKTRAL UYGULAMALAR

Işıl Pakize ILGAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 04/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Orhan İÇELLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Vatan KARAKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Orhan İÇELLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Vatan KARAKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zeynel YALÇIN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İrfan ŞİAP
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Bayram Ali ERSOY
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlamam sırasında bana yardımcı olan yol gösteren bilgi ve deneyimleriyle ışık tutan tezimin farklı bir boyut kazanmasını sağlayan çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Orhan İÇELLİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin matematiksel boyutta yol almasına katkıda bulunan yardımlarını ve deneyimlerini benden esirgemeyen çok değerli eş danışmanım sayın Prof. Dr. Vatan KARAKAYA' ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ölçümlerimi almam esnasında benden yardımlarını esirgemeyen her daim yol gösteren tezi yazarken nasıl bir yol izlemem konusunda bana yardımcı olan çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Zeynel YALÇIN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin biyoloji ile ilgili olan kısmında bana yardımcı olan hocam sayın Dr. Ertuğrul BURSALIOĞLU' na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her zaman yanımda olan beni sürekli teşvik eden yüreklendiren ve destek olan canım anneme, canım babama ve canım kardeşime teşekkür ederim.

Haziran, 2014

Işıl Pakize ILGAZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	xi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Spektral Teoremden Genel Yaklaşımlar	6
2.1.1 Esas Eksen Teoremi	6
2.1.2 Sonsuz Boyutlu Lineer Denklem Sistemleri	7
2.1.3 David Hilbert.....	8
2.1.4 Hilbert-Schmidt Spektral Teorisi	9
2.1.5 Spektral Teoremlere Kuantum Mekanik Bakış.....	10
2.2 Kullanılan Diğer Yöntemler.....	13
2.2.1 Çok Değişkenli Kalibrasyon Algoritmalarında Kullanılan Yöntemler..	13
2.2.1.1 Klasik En Küçük Kareler Yöntemi	13
2.2.1.2 Klasik En Küçük Kareler Yöntemi Avantajları	14
2.2.1.3 Klasik En Küçük Kareler Yöntemi Dezavantajları.....	14

2.2.1.4 Ters Küçük Kareler (P-Matris) Yöntemi.....	15
2.2.1.5 Ters Küçük Kareler (P-Matris) Yöntemi Avantajları:	15
2.2.1.6 Ters Küçük Kareler (P-Matris) Yöntemi Dezavantajları:	16
2.2.1.7 Temel Bileşen Regresyon Yöntemi	16
2.2.1.8 Temel Bileşen Regresyon Yöntemi Avantajları:	17
2.2.1.9 Temel Bileşen Regresyon Yöntemi Dezavantajları:	18
2.2.1.10 Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi	18
2.2.1.11 Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi Avantajları:	18
2.2.1.12 Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi Dezavantajları:	19
BÖLÜM 3	
BEER-LAMBERT YASASI.....	20
3.1 Beer-Lambert Yasasına Genel Bir Bakış	20
3.2 Metot	21
3.3 Literatürdeki örnek uygulamanın çözüm bekleyen yanları.....	22
BÖLÜM 4	
METOT VE YÖNTEMLER	23
4.1 Beer-Lambert ve Spektral Teoremin bileşimi için örnek bir uygulaması.....	23
4.2 Metodun Uygulanmasında Yazılan Algoritma	29
4.3 Bu Metoda Getirilen Farklı Yaklaşımlar.....	35
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	36
5.1 Sonuç.....	36
5.2 Öneriler.....	37
KAYNAKLAR.....	38
ÖZGEÇMİŞ.....	41

SİMGE LİSTESİ

α	Kuadratik formdaki denklem katsayısı
α	Normal formdaki denklem katsayısı
A	Karışımın kütle soğurma katsayısı
A_0	Ortalanmış soğurma
b	Kuadratik formdaki denklem katsayısı
β	Normal formdaki denklem katsayısı
c	Kuadratik formdaki denklem katsayısı
C	Konsantrasyon
C_0	Ortalanmış konsantrasyon
D	Diyagonal matris
I_0	Gelen ışın
I	Geçen ışın
k	Kuadratik formdaki spektrum
K	Kütle soğurma katsayısı
K_α	X-ışını tüpünden çıkan ışın
P_i	Bir boyutlu alt uzay
l	Işığın madde içinde aldığı yol
m	Karışım
n	Bileşen
φ	Özvektör ile ilgili ortonormal
$\sigma(K)$	K spektrumu
$\ddot{O}$	Dalga spektrumu
T	Transmittans
ν	Foton enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

ATR	Azaltılmış toplam yansıtma
CLS	Classical Least Squares
FCC	Fibroadenom ve Fibrokistik değişiklik
FNA	Fine Needle Aspiration
FTIR	Fourier transform
ILS	Inverse Least Squares
KERMA	Birim kütle başına serbest bırakılan kinetik enerji
keV	Kilo elektron volt
MeV	Mega elektron volt
PCR	Principal Component Regression
PLS	Partial Least Squares
WinXCOM	Bilgisayar programı
XRF	X ışını flüoresans spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1	Seçilmiş enerji değerlerinde elementlere karşılık gelen toplam kütle soğurma katsayıları.....	30
Çizelge 4.2	Seçilmiş enerji değerinde her bir biyomateryale karşılık gelen kütle soğurma katsayıları.....	31
Çizelge 4.3	Materyallerin içerisinde bulunan organik ve inorganik element konsantrasyonları tayini.....	32
Çizelge 4.4	Materyallerin içerisinde bulunan elementlerin bazı enerji değerlerine karşılık gelen toplam kütle soğurma katsayıları.....	33
Çizelge4.5	Materyallerde seçilmiş enerji değerine karşılık gelen kütle soğurma katsayıları.....	34

FİZİKTE BAZI SPEKTRAL UYGULAMALAR

Işıl Pakize ILGAZ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Orhan İÇELLİ

Eş Danışman: Prof. Dr. Vatan KARAKAYA

Bu tezde, Beer-Lambert yasasının ifade eden $I = I_0 e^{-\mu t}$ denklemi ile matematiksel uygulamalarda spektral teori arasında bir korelasyon kurmaya çalıştık. Spektral teori üç kısımda incelenir. Nokta (point) spektrum, süreklilik (continuous) spektrum ve background (residual) spektrum. Beer-Lambert yasası kullanılarak sonlu boyuttaki uzayda yapılan hesaplamalardaki sıfıra ulaştığımız yerdeki karşılığını point spektrum olarak gözlemledik.

Spektral teori sonsuz boyuttaki ifadelerin hesaplanmasında kullanılır. Beer-Lambert yasasının bir diğer uygulaması olarak ifade edilen $A = KC$ ifadesinde A ; biyomateriyale ait kütle soğurma katsayısıdır. C ; biyomateriyaller içerisindeki elemente ait yüzde konsantrasyonunu, K ; ise; biyomateriyaller içerisindeki elemente ait kütle soğurma katsayısıdır. Bu iki denklem $I = I_0 e^{-\mu t}$ ve $A = KC$ arasında bir korelasyon kurmaya çalıştık.

Metot deneysel olarak kullanılan Beer-Lambert yasasının sonlu boyutlu lineer sistemlerde nokta spektruma uygulamasını içermektedir. Spektral yaklaşım lineer sistemin çözümün olmadığı durumlar için $A = KC$ sisteminde kütle soğurma katsayısına ait spektral teorelinin sağladığı yaklaşımlar kullanılarak sistem yorumlanabilmektedir. Bu sistemi literatürde biyomateriyaller için deneysel olarak ölçülmüş değerler kullanılarak bir kıyaslama yapılmış ve metodun geçerliliği de tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Beer-lambert yasası, spektral teori, nokta spektrum, sürekli spektrum, artık spektrum

SOME SPECTRAL APPLICATIONS IN PHYSICS

Işıl Pakize ILGAZ

Department of Physics

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Orhan ICELLI

Co-Advisor: Prof. Dr. Vatan KARAKAYA

In this MSc Thesis, we have searched to establish a correlations between Beer-Lambert's Equation and spectral theory of mathematical applications of. Spectral theory has 3 parts: Point spectrum, continuous spectrum and background (or residual) spectrum. Based on the beer lambert equation, finite space solutions are observed as point spectrum. Spectral theory is used for solving the infinite dimensional equations. The other application of beer lambert equation is named as mass attenuation coefficient of Biomaterials as seen $A = KC$. In this equation, C ; percent concentrate of elements in Biomaterials, K ; mass attenuation coefficient of elements in Biomaterials. We search for correlations between these two equations as seen $I = I_0 e^{-\mu t}$ and $A = KC$.

The method includes the point spectrum applications of beer lambert equation, which is used for experimental purposes, for linear systems with finite dimensions.

The spectral approach can be explained by linear system when there is no solution. Based on the previous studies from literature, this linear equation system for biomaterials measured experimentally in order to make a comparison. By doing this we confirm the acceptability of the method.

Key Words: Beer lambert equation, spectral theory, point, continuous, residual spectrum

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

İncelenen bir çalışmada Compton saçılma fotonlarını kullanarak tümörlü hücre değişimleri incelenmiştir. İnsanlarda göğüs dokusundaki elektron yoğunluğunu ölçmek için Compton saçılma fotonları kullanılarak yapılan bir çalışmada; belli bir açıyla alınan dedektör verileri uygun bir algoritmayla hesaplanmıştır. Bu çalışmada yağ, kötü huylu tümör, fibroadenom ve fibrokistik değişikliğe uğramış (FCC) olmak üzere dört tip doku kıyaslanmıştır. Bu dokuların bir grubu olan malign hücrelerin metabolizma reaksiyonlarında kullandıkları glikozun alınımındaki değişikliklerden ötürü yüksek elektron yoğunluğuna sahip oldukları varsayılmaktadır. Biyomateryallerin moleküler yapılarını tanımlamadaki en etkili yol, X-ışını flüoresans spektroskopisinde koherent ve Compton saçılmalarının ölçümleri olarak gösterilir. Yapılan bir çalışma, sistemi iyileştirmek için sırasıyla yanlış tanı oranını azaltmak ve göğüs kanseri tanısını hızlandırarak biyopsi örneklerinin tanımlanma sürecini iyileştirmesi beklenmektedir. Bir klinik bölümünde biyopsi veya Fine Needle Aspiration (FNA) ile incelenecek bir doku patolojik örneği analiz sistemini üreterek belirsiz olan örneklerin teşhislerini kolaylaştırmaktadır. Bu sistem ile doku parametrelerindeki farkı ölçen X-ışını teknikleri kullanılarak örneğin incelenmesi ve hazırlanmasıyla ilgili sorunların en alt düzeye gelmesi beklenir. Bu çalışma, X-ışını flüoresans ile birlikte koherent saçılmayı kullanarak normal doku ve elementel düzeydeki hastalıklı doku arasındaki farkı ölçüp göğüs dokusunu gruplar halinde sınıflandırır. Compton saçılmasını kullanarak sağlıklı ve hastalıklı doku arasındaki sınıflandırmayı ayırt etmek için yapılan bir çalışma için konuyu kısaca özetlemek istersek; bu çalışmada saçılan Compton fotonlarından faydalananak; göğüs dokusunun elektron yoğunluğunu ölçmek için bir teknik

tanımlanır. 57,97 KeV enerjide bir X-ışını tüpünden çıkan $K_{\alpha 1}$, tungsten bir hedefe ulaştığında 30 derecelik açıyla X-ışını saçılır. Bu açıdaki Compton ve koherent foton pikleri, enerji dağılım dedektörü ve pik algoritması kullanılarak bulunur. Çeşitli insan dokularıyla yapılan çalışmalarda yağ hücreleri ve kötü huylu tümörlü hücreler arasında % 9'luk ve aynı zamanda yağ hücreleri ve fibrokistik değişiklikler arasında % 12,7'lik bir fark olduğu istatistiksel yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Yağ hücresi ve fibröz glandüler doku arasındaki değişiklik %2,2 aynı zamanda kötü huylu tümör ve fibrokistik değişiklikler arasındaki fark % 3,4 tür. Glikoz değişimiyle kötü huylu tümör hücreleri bu dokuların elektron yoğunluklarını yükselttiğini ortaya koyar. Fibrokistik değişikliklere maruz kalan fibrokistik yapılar, doku tipleri içinde ölçülen en yüksek elektron yoğunluğu değerini vermektedir. [1]

Başka bir çalışmada ise; KBr disk tekniğinden bahsedilmiştir. KBr disk tekniği kullanılarak protein (amid grupları) ve karbonhidrat (hidroksil grupları) gibi katı biyomateriyallerin orta kızılötesi (mid-IR) analizleri tutulan su moleküllerinin fazlalığıyla ilgili bir problem sergilemektedir. Bu yöntemle kemometrik denklem kullanılarak biyomoleküllerin emilen su miktarına bağlı su sorunu çözümlenmeye çalışılmıştır. Bu yöntem ile biyomoleküllerin denklem tabanlı elektromanyetik dalga spektrumlarının düzeltmelerle nicel analiz ve yapı tanımlamalarda güvenilir bir şekilde kullanılabileceği belirtilmiştir. KBr yapısı içinde biyomateriyallerin kimdenkleml yapılarındaki değişiklikleri önlemek ve Beer-Lambert denkleminin gereksinim duyduğu katı çözelti için biyomateriyal preslenerek parçacık boyutunun minimuma indirilmesiyle nicel analiz için önemli bir avantajın sağlanacağı belirtilmiştir. Yeni yöntemin sonuçları ATR (azaltılmış toplam yansıtma) spektrumları ile karşılaştırılarak ATR düzeltme algoritması kullanılarak düzeltilmiştir. Bu kemometrik yöntem KBr diskinde emilen su oluşumunda katı biyomateriyallerin FTIR spektrumlarını düzeltmek için geliştirilmiştir. Yeni yöntemde biyomateriyallerden proteinlerin amid, karbonhidratların hidroksil bölgelerindeki su gruplarında serbest spektrumların eğrilerinde diferansiyel ve yeni bir matris algoritmasıyla düzeltme yapılmaktadır. Bir matris içinde Beer-Lambert denklemiyle tutulan grupların R -matris oranları çok değişkenli bir denklem sistemi oluşturup, bileşenlerin soğrulamayan grup katsayılarıyla kıyaslayıp yeni bir algoritma oluşturmaktadır. Bunu yaparken KBr içinde minimum parçacık boyutu, sınır kapasitede ölçülen elektromanyetik dalga spektrumu profilleri tekrarlanabilmekte ve KBr disk tekniğiyle Biyomateriyallerin ikincil-üçüncül yapı analizleri ATR spektrumlarıyla

avantaj sağlamak ve böylece herhangi bir analitik yöntemin hassasiyeti bu sayede belirlenebilmektedir. [2]

Radyolojik teşhiste dokulara eşdeğer sayılabilecek dozimetrik materyallerle ilgili literatüre bakacak olursak;

Biyolojik ve medikal içerikte radyasyon dozunu hesaplamada gama ışını fotonunun etkileşimi etkili olup buna ilave olarak kemik, yumuşak doku, kas ve deri gibi biyolojik dokularca etkileşimli kütle soğurma katsayısı, etkin atom numarası gibi diğer foton etkileşme parametreleri bulunmaktadır. [3]

Kilo elektron volt (keV) mertebesindeki fotonlar, medikal teşhis ve radyoterapi'nin yanı sıra radyasyon biyolojisi için önemlidir. Mega elektron volt (MeV) aralığındaki fotonlar ise; radyoterapi ve medikal görüntüleme için çok önemlidir. Etkin radyasyon dozunda çalışmak için iyonize radyasyona maruz kalan hasta dokusuna benzer olarak kullanılan bazı materyaller kullanılmaktadır. Bunlar dokuya eşdeğer materyallerdir. Uluslararası Radyasyon Birimleri Komisyonu (ICRU, 1989) 1keV'den 50 MeV'e kadar olan aralıktaki toplam kütle soğurma katsayısı ve kütle enerji soğurma katsayısı; insan dokusuna ve dokuya eşdeğer bileşimlere eşdeğer olduğunu belirtmiştir.

0.015 MeV - 15 MeV aralığındaki fotonun enerjisi, fotonun madde ile olan etkileşimini üç şekilde açıklar. Bunlar; fotoelektrik olay, Compton saçılması ve çift oluşumdur. Böylece, toplam kütle soğurma katsayısı ve kütle enerji soğurma katsayısı belirtilen sürece bağlıdır. Bu nicelikler foton enerjisi kullanılarak karışım kuralı ve WinXCom adlı bilgisayar programı kullanılarak hesaplanır. Maddeye nüfuz eden fotonun dozimetrik madde davranışı, KERMA (birim kütle başına serbest bırakılan kinetik enerji) ve kütle enerji soğurma katsayısı ile araştırılır. Maddeye nüfuz eden fotonun saçılma etkisini araştırmak için; örnek materyalin eşdeğer atom numarası faydalı bir parametredir. Dozimetrik maddenin eşdeğer atom numarası, standart bir veri tabanında bulunmaz fakat radyolojik teşhisteki birçok uygulama için gereklidir. Güncel çalışmalarda, insan dokuları ve dozimetrik materyallerin eşdeğer atom numarasını hesaplamak için interpolasyon metodu kullanılır. Eşdeğer atom numarasında ortaya çıkan bilgi, 0.015 MeV ile 15 MeV arasındaki enerji aralığındaki dokularla karşılaştırılır. Analitik yöntem, insan doku örnekleri yerine seçilen maddelerin uygulamaları ve değerlendirilmeleri için kullanılan uygun ve etkili bir yöntemdir.

1.2 Tezin Amacı

Beer-Lambert denklemi kullanılarak spektral teoremin geçişleri aracılığıyla biyolojik ve biyolojik olmayan numunelerin ihtiva ettiği organik ve inorganik madde tayinini yapmak suretiyle; Beer-Lambert denklemi gereği bir numune üzerine gelen ışının madde ile etkileşimi sonucu açığa çıkan ışının matematik bilminde yer alan spektral teori adı altında incelenen nokta (point) spektrumu, süreklilik (continuous) spektrum ve background (residual) spektruma fiziki terim olarak karşılık gelen terimleri bulmayı hedeflemektedir.

Patolojik ve patolojik olmayan biyomateriyallerden nitel ve nicel analiz yapmak için numunelerden kül fırınında organiklerden arınması ve suyunu kaybetmesi nedeniyle veri kaybı olacaktır. Aslında bu istenmeyen bir durumdur. İnsan dokusunu kül fırınında organiklerden ve Su'dan arınması ve sadece inorganiklerden müteşekkil bir numune olması radyolojik ve teşhis bakımından doğru sonuçlar verememektedir. Matematiksel modelleme ve Spektral yaklaşımla bir numunedeki kayıp Su ve organik bileşenleri de tayin ederek gerçel oranlara yaklaşmayı amaçlıyoruz.

Kül fırına konulan biyolojik dokuya eşdeğer materyal 700 °C'de tutulduğunda işlem sonunda kalan inorganik ve organik madde içeriğinin nitel ve nicel tayinlerin yapılması önemlidir. Bu sıcaklık derecesinde organiklerin ve suyun zarar görmesi beklendiğinden bağıl su oranının matematiksel bir modellemeyle, organik bileşen içeriği ise uygun bir yöntemle hesaplanıp kıyaslama yapılması deneysel hesaplamalarda zaman kaybının önüne geçilebilecek ve deneysel hata oranı azalabilecektir.

1.3 Hipotez

Spektral teori Beer-Lambert denklemine lineer denklem sistemi olarak bakar. Lineer denklem sisteminin çözümü lineer denklemi oluşturan katsayı matrisinin determinantının sıfırdan farklı olması ile mümkündür. Determinantı sıfır olan bölge Spektral teoride nokta spektrumuna karşılık gelir. Ana hipotez determinantı sıfır yapan bölgenin Beer-Lambert'te karşılığı; madde ile etkileşen elektromanyetik dalga spektrumunun maddeden dışarı çıkamaması durumudur. Bu durum Matematiğin Spektral teoreminde nokta spektrumuna karşılık geldiği hipotezimizi kuvvetlendirmektedir.

Kuru gıdalarda da ışınlama yapmadan önce ve sonra bu analizler yapılarak kanserojen elementlerin miktar tayini yapılabilir. XRF (X-ışınları flüoresans veya emisyon) tekniği kullanarak kuru gıdalarda ışınlama yapılması sınır doz değerlerini aştığında sağlığa zararlı olabilmektedir. Bu yüzden X-ışınlarına maruz bırakılmadan analitik ve matematiksel yöntemlerle nitel ve nicel analiz yapılması bir diğer hipotezimizdir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Spektral Teoremde Genel Yaklaşımlar

2.1.1 Esas Eksen Teoremi

Bu teorem 20.yüzyılın başlarında önemi sonradan fark edilmiştir. Modern spektral teoremin öncüsü olan analitik geometri esas eksen teoreminde mevcuttur. Analitik geometrinin kurucularından olan Pierre de Fermat (1601-1665) ve Rene Descartes (1596-1650) bu basit teoremin içeriğindeki yazılar bizim için bir sürpriz değildir. Bu teorem, öklit düzlemimdeki R^2 için, esas eksenin normal formuyla yeni koordinat ekseninin birbirine denk geldiği yerde, kuadratik formun $(ax^2 + 2bx + cy^2)$ eksenin dönmesiyle normal forma $(\alpha x^2 + \beta y^2)$ dönüşmesini söyler. Bu teoremin asıl içeriği, cebirsel kısaltmaların normal formunun esas eksen üzerindeki geometrik dönüşümüne karşılık gelmesi Descartes'in La Geometrié kitabında yer alır [4]. Aynı zamanda Fermat'ın ölümünden sonra yayımlandı [5]. Esas eksen terimi; Leonhard Euler (1707-1783) tarafından dönen cisimlerin mekaniği araştırılırken tanınmıştır [6]. Euler; iki ve üç boyutlu kuadratik yapıların sadeleştirilmeleri hakkında söz etmiştir [7].

Esas eksen teoreminin genel formu, hiçbir simetrik kuadratik formun R^n üzerinde

$(Ax, x) = \sum \alpha_i x_i^2$ yazılması, $\sum \lambda_i x_i^2$ normal formdaki ortogonal dönüşümünü ifade ettiğini $T: R^n \rightarrow R$ iddia eder.

Bu teoremin cebirsel kısmının R^3 'ten R^n 'e genelleştirilmesi (1736-1813) Joseph Louis Lagrange tarafından fonksiyondaki minimum ve maksimum değişiklikleri belirtilerek yapılmıştır [8]. 1827'de Carl Gustav J. Jacobi (1804-1851) temel eksenlerin çeşitli

kuadratik yüzeylerini araştırmıştır [9]. Augustin-Lois Cauchy (1789-1867) λ_i katsayısının normal formunun simetrik kuadratik formunun gerçel olduğunu göstermiştir. [10-11] James Joseph Sylvester ve Arthur Cayley'in n-boyutlu uzayın cebirsel tanımının matris olarak gösterimini kullanarak; esas eksen teoreminin genel formu 19. yüzyılın ikinci yarısına kadar yukarıdaki gösterim kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sylvester λ_i katsayısının polinom determinantı olan

$\det(\lambda I - A) = 0$ karakteristiğini, (Ax, x) normal formun kökleri olarak açıkça göstermiştir [12]. 1858'de Cayley sadeleştirilmiş normal formun A matrisinin diyagonal haline denk gelmesiyle matrislerin hesaplanması başlamıştır. Özellikle matris dilinde esas eksen teoremi, her simetrik gerçel A matrisi (ortogonal) dikey olarak diyagonal D matrisine denk gelir [13]. Başka bir deyişle bazı ortogonal T matrisleri için $D = T^{-1}AT$ 'ye diyagonal formu denir. Diyagonal olan D 'ler A 'ların Özdeğeridir. Bu Özdeğerde polinom eşitlik olan $\det(\lambda I - A) = 0$ 'ın kökleridir [14].

2.1.2 Sonsuz Boyutlu Lineer Denklem Sistemleri

Modern spektral teorideki esas gerçek, sonsuz boyutlu uzaydaki belirli lineer işlemciler diyagonal formdadır. Böylece spektral teoremin ikinci tarihsel kökü sonlu boyuttan sonsuz boyutlu teoriye doğru gelişir. Bu gelişim, lineer denklem sistemlerinin sonucu ilk cebiri meydana getirir. Lineer denklemlerin sonlu sistemleri 18. ve 19. yüzyıllar boyunca eliminasyon (ayırma, yok etme) metodu kullanılarak çözülmüştür. Lineer denklemlerin sonlu sistemleri 1770 ve 1779'da Euler ve Etienne Bezout tarafından çözülmüştür [15-17].

Joseph Fourier (1768-1830), her fonksiyonun trigonometrik terimlerin sonsuz lineer kombinasyonu olduğunu gösterdiğinde; sonsuz sistemlerin denklemleri üzerindeki problemi tetikledi [18]. Bunun gibi lineer kombinasyonlardaki bilinmeyen katsayıların belirlenmesindeki problem, sonsuz sistemdeki doğrusal eşitliklerin çözümündeki genel probleme neden olmasıydı. Fourier yaklaşımı ilk olarak $n \times n$ sistemlerin çözümünü $n \rightarrow \infty$ anlatır [19].

Fourier'in trigonometrik serilerdeki rastgele fonksiyonların genişlemesi hakkındaki iddiası integrasyon teorisi üzerindeki yoğun çalışmayı teşvik etmesine rağmen, sonsuz sistemdeki doğrusal (lineer) denklemlerin çözüm metodu hemen hemen yok sayıldı. Theodor Kötteritzsch, Saxony Cramer'in sonsuz simetrikler hakkındaki kuralını

genişletmeye teşebbüs ettiğinde bu araştırmayı tekrardan açmış oldu. Yedi yıl sonra Amerikan bir astronot olan George William Hill yalnızca sonlu boyuttaki sistemler için başarılı bir uygulama olan determinant teorisinin sonsuz boyuttaki durumunu konu alan bir makaleyi Cambridge'te ve Massachusetts'te yayımladı [20].

Hill'in ilk görevi bunu Avrupa'da yaymak oldu. Mittag-Leffler Acta Mathematica kitabını Fransa'da yeni baskı yaptığında Paul Appell Principe Des Reduites adlı kitabında eliptik fonksiyonların güçlü seri genişlemelerindeki katsayıları belirliyordu [21].

Bu noktada Henri Poincare, Hill ve Appell'in çalışmalarını açığa çıkarmak için (sonsuz determinantlar hakkında olan çalışmalar) sert tanımlamaları destekleyen bu tartışmaya girmiştir. Bu alışma Paris'te Poincare tarafından başlatıldı. Helge Von Koch tarafından Stokholm'de devam etti.1890 ve 1910 arasında yaygın bir teori olan sonsuz determinant teorisi geliştirildi [22-27].

2.1.3 David Hilbert

Von Koch veya Fredholm'un ikisinden birinin modern spektral teoremin atalarından biri olmasına rağmen, bizler bu gelişmeyi matematiksel ve tarihsel olarak iki ana başlıkta inceleriz.

20.yüzyıldaki sonsuz boyuttaki spektral teorisinin gelişimi, sonlu boyuttaki spektral teorisinin gelişiminden daha basittir. Bu durum, 19. yüzyılda lineer denklem ve determinant teorisinin sonludan sonsuz boyutta, sonsuzdan da devamlıya gittiğini öngörür. Fakat bu kadar bilgi de bile, Fredholm'un düşünceleri David Hilbert'in 1900-1901 yılları arasında Göttingen'de verdiği seminerde Hermann Weyl'in “önce ateşi yakala” sözleriyle başlamıştır [28]. Önündeki on yıl için Hilbert (1862-1943) onun etkileyici matematik yeteneği üstünde yoğunlaştı ve 1904-1910 yılları arasında Göttingen Nachrichten'de serilerle ilgili altı sayfalık bir makale yayınladı [29]. Bu makalede esas tanımları, Hilbert uzay teorisini ve isim babası olan spektral teoriyi ana hatlarıyla ifade etmiştir.

Bu süreçte, mekanizmanın düzenlenmesi problemin özölmesini gerektirir. Hilbert; sürekli spektrumu nokta spektrumundan ayırarak k kuadratik formdaki spektrumu tanımlar. Ayrıca bu yapılardan ayrılmış olan karmaşık spektrumu da tanımlı saf nokta

spektrumunu ayırarak, sürekliliğini tamamlamış olan yapıyı tanımlar. Fakat bu özetteki en önemli nokta, spektral teoriyi hem kanıtlamış oldu hem de formüle etti.

Hilbert integral denklemini çözme konusunda endişeliydi. Hilbert asla elde ettiği sonuçları matrislere veya operatörlere uygulamazdı.

2.1.4 Hilbert-Schmidt Spektral Teorisi

Hilbert en başta sonlu boyuttaki uzay için eksen teorisini tanımlamıştır [30].

$\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n$ şeklinde bir ifade tanımlanırsa bu ifade için n değeri $n \times n$ K simetrik matrisinin gerçel Özdeğeridir. Ayrıca $\varphi_1 \dots \varphi_n$ değerleri de özvektörlerle ilgili ortonormallerdir. Böylece $1 \leq i \leq n$ için $K\varphi_i = \lambda_i \varphi_i$ ifadesi olur. K değeri ise; diyagonal matris olan L 'nin asıl diyagonalı olan λ_i ile alakalıdır. T matrisi ise; $\varphi_1 \dots \varphi_n$ vektörleriyle temel vektörlere dönüşür. Böylece; $L = T^{-1} K T$ gösterimi T 'nin ortogonal dönüşümü ile K 'yı köşegen matris yapar. L matrisi $\sum_{i=1}^n \lambda_i P_i$ olarak yazılır. P_i , bir boyutlu alt uzayı olan φ_i nin izdüşümüdür.

Bu teoremi ilk olarak Hilbert geliştirmiştir. K spektrumunu $\sigma(K)$ olarak göstermiştir. $\lambda I - K$ dönüşümü tersinir değildir. Hilbert $I - \lambda K$ ifadesini, Schmidt ise $\lambda I - K$ ifadesini kullanmıştır. $\sigma(K)$ 'nın altkümesi λ yı içerir. $K\varphi = \lambda$ eşitliğinde değişkenlerden en az biri sıfıra eşit olduğu için K 'ya nokta spektrumu denir. $\sigma(K)$ nokta spektrumunun oluşması sonucu sürekli spektrum elde edilir [31]. Hilbert'in çalışmalarında da K ve $\sigma(K)$ spektrumu arasındaki dönüşümden söz ediliyor. Hilbert bu spektrumu keşfettiğinde K 'nın sınırlı durumda olduğunu söyler. $S = \{ \|Kx\| : \|x\| \}$ kümesi sınırlı, l^2 normudur. K simetrik olduğunda S 'nin alt sınırı $\|K\|$ olarak gösterilir. $\{\lambda : \lambda \in \sigma(K)\}$ gösterimi alt sınırı ile aynıdır. Buna da spektral yarıçap teoremi olarak adlandırılır. Hilbert'ten dolayı l^2 üzerindeki sınırlı doğrusal dönüşüm diğer noktadan daha önemlidir. Hilbert'e göre $\|x_n - x\| \rightarrow 0$ ifadesi için $\|Kx_n - Kx\| \rightarrow 0$ ifadesindeki gibi güçlü bir yakınsamayı muhafaza etmek; kesin bir şekilde sürekli doğrusal bir değişimdir.

Hilbert eksen teoremini simetrik sınırlı doğrusal dönüşüme doğru genişletmiştir. Dönüşümlerdeki spektra gerçel eksenindeki sınırlı alt kümedir. K gösterimi $\rho(K)$ nokta spektrumundaki λ , $K\varphi_\lambda = \lambda \varphi_\lambda$ ifadesini destekler nitelikte olup, φ_λ Özvektörüyle alakalı olan ortonormal durum söz konusudur. Eğer P_λ , φ_λ tarafından meydana gelen alt

uzayı belirtiyorsa; λ 'nın $\rho(K)$ nokta spektrumunda olduğu alanda $L = \sum \lambda P_\lambda$ diyagonal dönüşümü gösteririz.

L 'deki dönüşüm alt uzaydaki K 'da meydana gelen olayları tam olarak yansıtır. Bunlarda φ_λ özvektörü tarafından meydana gelir fakat bu alt uzay l^2 den daha küçüktür. Sürekli spektrumu dahil etmediğimiz durumlarda K ve L 'de aynı değişimler görülür.

Sürekli spektruma katkısını ifade ederken, Hilbert bir integral tanımlamıştır.

$$\int_a^b f(x) dg(x) \quad (2.1)$$

Hilbert'in spektral teoremi l^2 üzerindeki her simetrik sınırlı doğrusal değişim diyagonal form (ortogonal değişim) olarak tanımlanır.

$$\sum_{\rho(K)} \lambda P_\lambda + \int_{s(K)}^1 \lambda dE_\lambda \quad (2.2)$$

Hilbert bunu tamamen sürekli olarak tanımlamıştır. Schmidt ise zayıf yakınsamadan güçlü yakınsamaya doğru olan özellikleri eşleştiriyor. K 'daki lineer değişim tamamen sürekli olduğunda;

$$\|Kx_n - Kx\| \rightarrow 0 \text{ her } y \text{ için } y, x_n \rightarrow (y, x) \text{ olduğu durumda}$$

Tamamlanmış ortogonal sistemde; $\{\varphi_n\}$, sürekli fonksiyon $[0,1]$ aralığındadır veya l^2 dizi uzayındaki vektördür. Ortogonal ilişki $(\varphi_n, \varphi_m) = 0$; $n \neq m$ olduğunda φ Fourier uzayında olduğu gibi şu şekilde tanımlanır; $\varphi = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \varphi_n$

2.1.5 Spektral Teoremlere Kuantum Mekanik Bakış

Göttingen'de 1925-1926 yılları arasında Werner Heisenberg ve Erwin Schrödinger kuantum mekaniği teorisini bulmuşlardır. Heisenberg'in teorisine göre fiziksel gerçeklikteki atomik araştırmalar matematiksel işlemlerdeki gibi eş zamanlı olarak değişmez. Matris cebirinin değişmezlik özelliği; Heisenberg'in Max Born ve Pascal Jordan'la birlikte hazırladığı her fiziksel nicelik (sonlu veya sonsuz) matristir ki bu da dönüşüm olarak tanımlanır.[32-33] Mümkün değerlerin bulunduğu fiziksel niceliklerin olduğu küme spektrum dönüşümü olarak adlandırılır.

Schrödinger buna karşın, Ortodoks geleneklerine karşı olan teoriyi referans alarak kendi kısmi dalga fonksiyonunu geliştirmiştir. Schrödinger'in dalga mekaniği ve

Heisenberg'in matris mekaniği; bu iki teori ciddi hipotezler ortaya atarak bazı sonuçlara yol açmıştır. Schrödinger, Heisenberg'in matrisiyle ilgili olan Schrödinger'in dalga denkleminde tanımlı olan farklı operatörün Özdeğerini göstererek bu iki yaklaşımı birbirine bağlar.

Benzer sonuçlar eş zamanlı olarak İngiliz fizikçi Paul A. M. Dirac tarafından da elde edilmiştir. [34-35] Böylece spektral teori daha yoğun bir hale gelmiştir.

Hilbert, kendi tanımlamış olduğu kuadratik formdaki spektrasının atomik spektra olarak değerlendirilmesini şaşkınlıkla karşılamıştır. Kendisi şu şekilde bir açıklama yapmıştır: Kendi teorimini sonsuz değişkenli matematiksel terimlerle geliştireceğini belirtmiş ve daha sonradan fizikteki spektrumun uygulamalarını bularak bu teoreme spektral analiz adını vermiştir. [36] Hilbert'in spektral teorisi matematiksel temeller için uygun hale geldiğinden bu teorem daha da netleşmiştir. Sonlu ve sonsuz matrislerin Hilbert uzayındaki dönüşümleri yorumlanmıştır ve fiziksel nicelikler bu dönüşümler tarafından sunulmuştur. Kuantum mekaniğinin matematiksel mekanizması spektral analizi meydana getirir. Aurel Winter tarafından yayımlanan ilk kitap spektral teoriye atfedilmiştir. [37]

Hilbert'in orjinal spektral teorisi sınırlı ve simetrik olan kuadratik formlara uygulanır. Bu teorem sınırlı kompleks matrise kadar hızlı bir şekilde genişledi ve Hermityen adını aldı. Fransız matematikçi Charles Hermite gerçel Özdeğerleri geliştirmiştir. [38] Hem simetrik hem de hermityen formu her x, y için $(Ax, y) = (x, Ay)$ bağıntısı yerine karakterize edilebilir. Simetrik matrisler gibi, Hermityen dönüşümünün gerçel bir spektrası vardır ve genellikle cebirsel dönüşümlerdeki gerçel sayılar için önemli bir rol oynar. Mucizevi bir şekilde, mekanikle nitelendirilmiş olan hermityen dönüşümü tamamen fiziksel bir nicelikte gösterilir. Gerçel sayılar tarafından ölçülen fiziksel nicelikler olarak adlandırılan hermityen dönüşümü, gerçel sayılar gibi davranan dönüşümler tarafından açıkça gösterilir. Muhtemelen zorlayıcı bir savunma ile bu hipotez, matematiksel fiziğin dönüşümü olan hermityen tarafından fiziğin temel yasası olduğu iddia edilir.

Eğer A hermityen ise; dalga fonksiyonu $\dot{\phi} = A \phi$ enerji korunumunu ifade eder. Klasik mekaniğin temel yasası ve Schrödinger denkleminin çözümü olan $\dot{\phi} = i A \phi$ kuantum mekaniğini temel varsayımı olan sürekli bir modelidir.

Her gözlemlenebilen şeyin hermityen dönüşümü tarafından yeni mekanikte gösterilmesine rağmen; gözlemlenen her dönüşüm mutlaka doğru değildir. Dirac; gözlemlenebilen hermityen dönüşümüne önemli bir hipotez eklemiştir. Eklenen ifade özvektördür ve tamamlanmış ortogonal sisteme eklenmiştir. [39] Verilen ifadelerin özvektörlerinin lineer kombinasyonları (sonsuz olacak) tarafından ifade edilen kuantum mekaniksel durumdaki her vektör; bu hipotezi ifade eder.

Hilbert-Schmidt spektral teorisinin bir parçası olan bu özellik dönüşüm olarak tanımlanır fakat bu teori sadece bir kısma cevap verebilir. Tamamen sürekli olan bunun gibi hermityen dönüşümlerinin özdeğer kümesi vardır. Bu teorem kuantum mekaniksel dönüşümleri tamamen sürekli olmadığından beri Dirac'ın hipotezini sağlamıyor.

Hilbert'ten sonra, önemli bir çalışma olan bağımsız (sınırsız) dönüşümler 1923 yılında İsviçre'de Torsten Carleman tarafından yayınlanmıştır. Bu konuda Carleman Fredholm ve Hilbert'in birçok sonuçlarının bağımsız ve zayıf bir hipotez olduğunu göstermiştir. Fakat spektral teorisinin bakış açısı, 25 yaşındaki Macaristanlı John Von Neumann'ın Hilbert uzayındaki doğrusal operatörler alanındaki çalışmalarıyla spektral teoriye yaptığı girişle bu alanındaki çalışmalara 1927-1929 yılları arasında devrimsel bir buluş yapmıştır.

1927 yılında Neumann Hilbert uzayındaki operatörler açısından kuantum mekaniğinin dönüşüm teorisini ifade etmiştir.

2.2 Kullanılan Diğer Yöntemler

Spektrofotometrik veya diğer analitik cihazlardan elde edilen ölçüm verilerinden oluşan lineer denklem sistemlerinin Beer-Lambert denklemine uygulanmasıyla ilgili bazı kemometrik yöntemlerden bahsedeceğiz. Aşağıda bahsedeceğimiz bu yöntemler kendi çalışmamızda kullanmadığımız ancak biyomateryal analizlerinde kullanılabilecek olan yöntemlerdir. Bu yöntemlerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Çok değişkenli kalibrasyon algoritmaları için kullanılan yöntemler aşağıda alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

2.2.1 Çok Değişkenli Kalibrasyon Algoritmalarında Kullanılan Yöntemler

2.2.1.1 Klasik En Küçük Kareler Yöntemi

Klasik en küçük kareler kalibrasyon yöntemi, spektrofotometrik veya diğer analitik cihazlardan elde edilen ölçüm verilerinden oluşan lineer denklem sistemlerinin, Beer-Lambert denklemine uygulanmasıdır. Burada açıklamalar spektrofotometrik çalışmalar için yapılmaktadır. [40]

$$A = KxC \quad (2.3)$$

(Beer-Lambert denklemine göre)'dir.

Bu denklem lineer denklem sistemleri ile ifade edilecek olursa;

$$A_1 = K_{11} C_1 + K_{12} C_2 + \dots + K_{1c} C_c \quad (2.4)$$

.

.

$$A_w = K_{w1} C_1 + K_{w2} C_2 + \dots + K_{wc} C_c \quad (2.5)$$

Burada;

A = ölçülen sinyal,

K = ölçüm için seçilen noktalardaki katsayılar,

C = analiz edilen materyali oluşturan elementlerin yüzdelik miktarları

Yöntemin basit algoritması:

$$A_{p \times q} = K_{p \times j} * C_{j \times q} \quad (2.6)$$

$$K = (A_{q \times j} C_{j \times q}) \times (C_{q \times j} C_{q \times j}^T)^{-1} \quad (2.7)$$

$$K^* = (K_{j \times q}^T K_{p \times j})^{-1} K_{j \times p}^T \quad (2.8)$$

$$C_{j \times p} = K^* * A_{örnek} \quad (2.9)$$

2.2.1.2 Klasik En Küçük Kareler Yöntemi Avantajları

- 1) Hesaplamalar hızlıdır.
- 2) Kalibrasyonlarda dalga boyu seçimi gerektirmez.
- 3) Dalga boylarının sayısı bileşenlerin sayısından fazla olsa da kullanılabilir.
- 4) Geniş bir spektral alanda çok sayıda dalga boyunun soğurma ölçümleri kalibrasyonda kullanılabilir.
- 5) PCR (Principal Component Regression) ve PLS (Partial Least Squares)'ye göre basit bir matematiğe sahiptir. [40]

2.2.1.3 Klasik En Küçük Kareler Yöntemi Dezavantajları

- 1) Bu kalibrasyonda kalibrasyon karışımlarının her bileşen için tam olarak kompozisyonunun bilinmesi gerekir.
- 2) Spektrofotometride grafik yöntemlerin uygulanmasında olduğu gibi CLS kalibrasyon için de birbiriyle etkileşen bileşenlerin bulunduğu karışımların analizi için de uygun değildir. [40]

2.2.1.4 Ters Küçük Kareler (P-Matris) Yöntemi

ILS yöntemi, lineer denklemler sisteminin spektroskopide Beer-Lambert denkleminin ters ifadesinin lineer denklem sistemine uygulanmasını içerir:

$$C = P \times A \quad (2.10)$$

$$C_1 = P_{11} A_1 + P_{12} A_2 + \dots + P_{1w} A_w \quad (2.11)$$

$$C_2 = P_{21} A_1 + P_{22} A_2 + \dots + P_{2w} A_w \quad (2.12)$$

.

.

$$C_c = P_{c1} A_1 + P_{c2} A_2 + \dots + P_{cw} A_w \quad (2.12)$$

Yukarıdaki denklemlerde A; ölçülen soğurma değerini, P kalibrasyon katsayısını, C ise; bileşenin konsantrasyonunu ifade eder. [40]

Yöntemin basit algoritması;

$$C_{k \times q} = P_{k \times p} A_{p \times q} \quad (2.13)$$

$$P = C_{k \times q} A^T (A_{p \times q} A_{q \times p}^T)^{-1} \quad (2.14)$$

$$C_{örnek} = P_{k \times p} * A_{p \times q} \quad (2.15)$$

2.2.1.5 Ters Küçük Kareler (P-Matris) Yöntemi Avantajları

1) Numune için ölçülen soğurma değerleri, formülde yerine koyulduğu zaman doğrudan konsantrasyonu hesaplamak mümkündür, bu da hesaplamalarda zaman kaybını ortadan kaldırmaktadır.

2) Analiz edilen bileşiklerin bilinmesi şartıyla bu kalibrasyon modeli çok kompleks karışımların analizine olanak tanır. [40]

2.2.1.6 Ters Küçük Kareler (P-Matris) Yöntemi Dezavantajları

- 1) Kalibrasyon için kullanılan dalga boyunun seçimi zor ve zaman alıcı olabilir
- 2) Dalga boylarının sayısı kalibrasyon numunelerinin sayısı ile sınırlanan modeller kullanılır.
- 3) Genelde çok sayıda numune kullanılması doğru bir kalibrasyon için gereklidir. Katsayı matrisinin hesaplanmasında matris determinant değerinin sıfır çıkması sonsuz çözüm gerekmesi nedeniyle sakınca doğurur, bunu aşmak için de kalibrasyon setindeki seri sayısını artırmak gerekir.
- 4) Kalibrasyon numunelerinin hazırlanması ve bir ön kalibrasyon vasıtasıyla ölçüm son derece zor ve sıkıntılıdır. [40]

2.2.1.7 Temel Bileşen Regresyon Yöntemi

Kemometrik kalibrasyon yöntemlerinden birisi olan temel bileşen regresyon yöntemi, konsantrasyon seti için ölçülen soğurma verilerinin dekompozisyonu ile birbirine dik doğrular elde edilmesi esasına dayanır. Bu elde edilen doğrular kurulacak kalibrasyonun koordinat sistemidir.

Burada açıklanan PCR algoritması Martens ve Naes tarafından verilen şemaya göre açıklanmaktadır. PCR kalibrasyonu kurulumundaki aşamalar şu şekildedir:

Analiz edilecek maddenin konsantrasyon ve soğurma verilerinin varyans-kovaryansı bulunur. Varyans-kovaryans saçılma matrislerinin özvektör ve özdeğerleri hesaplanır. Seçilen özdeğere karşılık gelen özvektör kalibrasyonun lineer bileşenidir.

PCR algoritmasında genel lineer regresyon denklemi şu şekildedir:

$$C = a + b \cdot A \quad (2.16)$$

Burada C analiz edilecek maddenin konsantrasyonudur, a sabit bir sayıdır, b ise temel bileşenlerin ve C -matrisinin (q) çarpımından elde edilir:

$$b = P \cdot q \quad (2.17)$$

Burada P özvektörlerin matrisidir. Özvektörler kolon matrisi en uygun özvektöre ya da özdeğerlere karşılık gelmektedir.

Burada q vektörü C -loadings olarak adlandırılır ve T (sayı matrisi) üzerinden C 'nin regresyonu ile tayin edilir:

$$q = D * T^T * Y_0 \quad (2.18)$$

Burada D diyagonal matris olup her bir özdeğerin tersine eşittir. t_1 sayı matrisi şu eşitlikten elde edilir:

$$t_1 = A_0 * P_1 \quad (2.19)$$

Ortalanmış soğurma ve konsantrasyon, A_0 ve C_0 ile gösterilir. Burada a sabiti genel lineer regresyon denklemi kullanılarak şu şekilde hesaplanır:

$$\alpha = C_0 - A_0^T * b \quad (2.20)$$

Bu denklemler kullanılarak bilinmeyen konsantrasyon hesaplanabilir. [40]

2.2.1.8 Temel Bileşen Regresyon Yöntemi Avantajları

- 1) Dalga boyu seçimi gerektirmez; genellikle bütün spektral alan ya da bu spektral alanın geniş bir bölgesi kullanılabilir.
- 2) Çok bileşen analiz için kullanılabilir.
- 3) PCR veri işlemleri için ve kalibrasyondaki katsayıların hesaplanmasında ILS regresyon işleminin kullanılmasına olanak tanır.
- 4) Analiz edilecek bileşenlerin bilinmesi şartıyla çok karmaşık karışımlar için kullanılabilir.
- 5) Bazen orijinal kalibrasyon karışımlarında bulunan fakat numunede bulunmayan bileşenli numunelerin miktar tayininde kullanılabilir.
- 6) Kalibrasyon için ölçülen soğurmaların dekompozisyon işleminden sonra uygun özvektörlere karşılık seçilen özdeğerlerin deneysel ortamdan ve ölçüm aletlerinden gelen gürültünün minimuma indirilmesine olanak tanır. [40]

2.2.1.9 Temel Bileşen Regresyon Yöntemi Dezavantajları

- 1) Hesaplamalar klasik yöntemlere göre daha yavaştır.
- 2) Yöntemin optimizasyonu temel kalibrasyon bileşenlerinin bazılarının bilinmesini gerektirir.
- 3) Kalibrasyon için temel alınan vektörler analiz edilecek bileşenlere karşılık gelmeyebilir.
- 4) Genellikle çok sayıda kalibrasyon numunesinin kullanılması doğru bir kalibrasyon için gereklidir.
- 5) Kalibrasyon numunelerinin hazırlanması bileşenlerin konsantrasyonları ile lineerlikten uzaklaşmaları nedeniyle zordur. [40]

2.2.1.10 Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi

Kemometrik kalibrasyonlardan en yaygın ve popüler olanı PLS yöntemidir. PLS yönteminde kalibrasyonun kurulması için kullanılan PLS algoritmalarına göre, ortogonalize edilmiş PLS algoritması ve ortogonalize olmayan PLS algoritması gibi şekilleri vardır. [40]

2.2.1.11 Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi Avantajları

- 1) PLS kalibrasyon işlemi CLS ve ILS hesap tekniklerini kapsamaktadır.
- 2) Tek aşamalı bir dekompozisyon ve regresyon işlemi gerektirir, kalibrasyonda kullanılan özvektörler analiz edilen bileşenler ile en geniş ortak spektral değişimin olduğu bölgede doğrudan ilişkilidir.
- 3) Kalibrasyonlar genellikle, kalibrasyon setinin bilinmeyen numunelerden beklenen değişik konsantrasyonlarını yansıtması daha fazla güvenilirlik sağlayacaktır.
- 4) Yalnızca analiz edilecek bileşenlerin bilinmesi şartıyla karmaşık karışımlar için kullanılabilir.
- 5) Bazı durumlar orijinal kalibrasyon karışımlarında bulunan fakat numunede olmayan bileşenli numunelerin miktar tayininde kullanılabilir.

6) Bu tekniklerin hepsi spektral nicel analiz için uygulanırken literatürdeki sebepler genellikle PLS'nin tahmin gücünün yüksek olduğunu göstermektedir. Birçok durumda PLS metodları PCR'den daha iyi sonuçlar verir. [40]

2.2.1.12 Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi Dezavantajları

- 1) PLS hesaplamaları klasik metotlardan daha yavaştır.
- 2) PLS modellerinin anlaşılması ve yorumlanması zor olup son derece soyuttur.
- 3) Genellikle çok sayıda numune için doğru bir kalibrasyon gereklidir.
- 4) Kalibrasyon numunelerinin hazırlanması bileşenlerin konsantrasyonları ile lineerlikten uzaklaşmaları nedeniyle zordur. [40]

BÖLÜM 3

BEER-LAMBERT DENKLEMİ

3.1 Beer-Lambert Denkleminin Genel Bir Bakış

Beer-Lambert denkleminin isim babaları August Beer, Johann Heinrich Lambert ve Pierre Bouguer'dir. Bu denklem ışık boyunca hareket eden maddenin ışıktaki soğurma durumuyla ilgili özellikleri inceler. Madde tarafından soğurulan ışık ve transmisyona uğrayan ışık arasındaki logaritmik bağıllıkla ilgilidir. α burda absorpsiyon katsayısı olup, l 'de ışığın madde içindeki kat ettiği yoldur. Kimyacılar bu denklemi sıvılar için kullanır. Şu şekilde formüle edilir;

$$T = 10^{-\alpha l} = 10^{-\epsilon lc} = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\sigma l N} \quad (3.2)$$

$$\int_{I_0}^{I_f} \frac{dI}{I} = - \int_0^l \alpha c dx \quad (3.3)$$

$$\ln I_f - \ln I_0 = -\alpha c l \quad (3.4)$$

$$\ln \frac{I_f}{I_0} - \alpha c l \frac{I_f}{I_0} = e^{-\alpha c l} \quad (3.5)$$

$$I_f = I_0 e^{-\alpha c l} \quad (3.6)$$

3.2 Metot

Beer-Lambert denklemi

$$\sum k_{vn} c_{nm} = A_{vm} \quad (3.7)$$

Lineer denklem sistemi şeklinde yazılabilir. Burada k karışımındaki her bir bileşiğin kütle soğurma katsayılarıdır. C karışımı oluşturan bileşiklerin konsantrasyonu, A ise karışımın kütle soğurma katsayısıdır. Buradaki v indisi numune üzerine gelen fotonun enerjisini, m karışımı ve n ise m inci karışımındaki bileşikleri belirlemektedir.

Seçilen bir karışım için örneğin birinci karışım için $m = 1$ alınabilir. Bu durumda C_{n1} ve A_{v1} birer sütun matrisidirler. k_{vn} ise karesel bir matristir. Bu şu anlama gelmektedir. Numune üzerine karışımındaki bileşiklerin sayısı kadar farklı enerjili foton için kütle soğurma katsayıları bilinmelidir.

Denklem (3.7) ile verilen Beer-Lambert denklemi matris biçiminde daha açık olarak

$$\begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} & k_{14} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} & k_{24} & \dots & k_{2n} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} & k_{34} & \dots & k_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ k_{n1} & k_{n2} & \cdot & \cdot & \cdot & k_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{n1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} \\ A_{21} \\ A_{31} \\ \cdot \\ \cdot \\ A_{n1} \end{pmatrix}$$

şeklinde yazılabilir. Yazım kolaylığı açısından bu eşitliği $K C = A$ biçiminde yazalım. Eğer bu denklemden C_{nl} konsantrasyonlarının lineer bağımsız bir setini elde etmek istersek $\det K \neq 0$ olması gerekir.

Bu tezimizin ana iskeletini oluşturan durum; K matrisinin determinantını sıfır yapan Özdeğerlerin bizi nokta spektruma götürebilmesidir.

$\det K \neq 0$ olmak şartıyla K matrisinin tersini, yani K^{-1} , hesaplamak mümkündür. $K C = A$ denkleminin her iki tarafını K^{-1} ile çarpar ve $K K^{-1} = K^{-1} K = I$ şartını kullanırsak;

$$K^{-1} A = C \quad (3.8)$$

denklemleri elde edilir. Belli bir karışım için, yani belli bir C matrisi için bu denklemler çözülerek söz konusu karışımın için kütle soğurma matrisinin elemanlarını elde etmek mümkün olur.

3.3 Literatürdeki örnek uygulamanın çözüm bekleyen yanları

Gordon vd. 2010 tarafından kullanılan KBr disk tekniğinde planlanan işlemler yapılamamış eksik kalmıştır. Bu metot yapmak istediklerimizi tam anlamıyla gerçekleştirememiştir. Örnek uygulama 'da testler oran tahminlerinin, su içinde soğurulan KBr disklerinin son derece küçük olduklarından dolayı doğru ve güvenilirlik aralığında değildir. Bu nedenle, k_{12} ve k_{22} soğurma katsayılarını standart ekleme metoduyla belirlemekte yeterli başarı sağlamamıştır. Deneysel olarak elektromanyetik dalga spektrumunun kızılötesi ışınının aktif olmadığı bölgede suyun KBr tarafından soğurulması, suyun miktarını doğru bir şekilde tahmin edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu durum ayrıca soğurma katsayılarının 'da değerinin tahmin edilmesini zorlaştıracaktır.

R -matris model ve Spektral Eğri Fit çözümü biyomateryallerin spektrometrik analizlerinde önemli bir kilometre taşı olmasına rağmen gerçek bağıl su oranlarına henüz yaklaşılması araştırmacıları yeni model ve yeni çözümler arayışına itmektedir.

Bu tezde ortaya konan çözüm önerisi;

Mevcut tezimizde biz her numune, bileşik, karışım, alaşım, biyomateryal, doku gibi çok geniş bir materyal aralığında numune sınırlılığını olmadan Fiziksel olarak Beer-Lambert denklemleri ve Matematiksel olarak Spektral Teori arasında bir korelasyon kurulmaya çalışılmasının önemli bir merhale olduğunu düşünüyoruz. Spektral teorideki nokta spektruma karşılık gelen noktalar fizikte Beer-Lambert denklemindeki soğurmaya tekabül eder.

Matematik kısmında ise; determinantı sıfır yapan bölümler point (nokta) spektrumuna karşılık gelir. Bir maddeye nüfuz eden ışın karşı tarafa geçemez ve madde içinde kalır. Yani ışına maruz kalan madde ışının tamamını soğurur.

METOT VE YÖNTEM

4.1 Beer-Lambert ve Spektral Teoremin bileşimi için örnek bir uygulaması

Bu çalışmada (Kulwinder vd., 2011); çalışmasında verilen Biyomateryal numunelerin kalitatif ve kantitatif değerleri kullanılmıştır. Biyomateryal'de var olan suyun çıkarılması işlemi matematiksel metotlar kullanılarak gerçekleştirilecektir.

Öncelikle şu hususu belirtmek gerekir; Beer-Lambert denklemi karışımdaki bileşenin elektromanyetik dalga spektrumlarının toplamsal olduğunu kabul eder. Ayrıca spektral soğurulmayla bileşen miktarları arasındaki ilişkinin lineer olduğunu ifade eder.

Bu veriler ışığında Beer-Lambert denkleminin matematiksel formu;

$$\sum k_v n c_n m = A_v m \quad (4.1)$$

şeklindedir.

Denklem (4.1) deki lineer denklemin modelinde değişkenlerin bileşene göre anlamları aşağıda verildiği gibidir.

k : Bilinen konsantrasyonun her birinin soğurma katsayısı

c : Konsantrasyon

v : Frekans

n : Bileşen

m : Karışım

Bu bilinenler ışığında bileşenin kendi verdiği su veya suyuyla elde edilecek karışıma tabi tutularak oluşacak toplam karışım miktarını karışım ve su olarak ayıralım. Bu karışımda öncelikle saf madde miktarını kullanacağız ve başlangıçtaki su miktarını bilinmez kabul edeceğiz. Beer-Lambert denklemi altında birinci karışım için elektromanyetik dalga soğurulma katsayısı ile birlikte uygulayalım. Karışımın saf madde miktarını c_{11} ve bilinmeyen su miktarını c_{12} ile gösterelim. Birinci karışım için c_{11} ve c_{12} 'nin soğurulma katsayıları sırasıyla k_{11} ve k_{12} ile gösterelim.

Lineer bileşen miktarından faydalanarak ilk frekansta elektromanyetik dalga soğurulma katsayı denklemi;

$$k_{11}c_{11} + k_{12}c_{12} = A_{11} \quad (4.2)$$

şeklinde gösterilir. Aynı frekansta diğer bir su ile elde edilmiş karışımda saf madde miktarını c_{12} ve bilinmeyen su miktarını ise c_{22} ile gösterelim. Frekans değişmediği için elektromanyetik dalga soğurulma denklemi

$$k_{11}c_{12} + k_{12}c_{22} = A_{22} \quad (4.3)$$

olarak yazılabilir.

Eğer materyalin miktarının tümü biliniyor ama suyun miktarı bilinmiyorsa; her frekansta soğurulma katsayısı hesaplanabilir.

Beer-Lambert denklemine uygun olarak bir biyomateriyaldeki suyun tespiti için izlenen yol;

Herhangi bir su ile karışımın madde miktarı biliniyor ancak su miktarı bilinmiyorsa; farklı iki frekansa tabi tutularak iki farklı elektromanyetik dalga soğurulma katsayısı hesaplanır.

Daha sonra bu iki frekans sabit olmak üzere karışımın miktarı değiştirilerek yeni karışımın elektromanyetik dalga soğurulma denklemi oluşturulur. Bu elektromanyetik dalga soğurulma denklemlerinin katsayılarıyla oluşturulan determinant hesaplanır. Farklı frekanslardaki soğurulma katsayılarından mevcut sistemin spektrumu elde edilir. Lineer denklem sistemi uygun tarzda çekilen karışımdaki su miktarı hesaplanır.

Şimdi bu bilinenler altında elimizdeki dokuyu bu sürece tabi tutalım.

1.Aşama: Dozimetrik malzeme ve su ile bir karışım oluşturalım. Bu karışım da dozimetrik materyal miktarını $c_{1\ 1}$ ve bu materyalin içerdiği suyun miktarını $c_{1\ 2}$ ile gösterelim. Bu karışımın etkileştiği frekansı dozimetrik materyal için $k_{1\ 1}$ ve içerdiği suyun ise; $k_{1\ 2}$ ile gösterelim. Bu frekans düzeyinde dozimetrik materyal ve içerdiği su ile birlikte elektromanyetik dalga soğurulma denklemi:

$$k_{1\ 1}c_{1\ 1} + k_{1\ 2}c_{1\ 2} = A_{11} \quad (4.4)$$

Madde aynı kalmak üzere (su+malzeme) ikinci bir frekansta oluşacak elektromanyetik dalga soğurulma denklemi:

$$k_{2\ 1}c_{1\ 1} + k_{2\ 2}c_{1\ 2} = A_{2\ 1} \quad (4.5)$$

olarak elde edilir.

2. Aşama: Yeni bir karışım hazırlanır ve bu karışım da dozimetrik materyal miktarı $c_{1\ 2}$ ve içerdiği su miktarı $c_{2\ 2}$ olarak belirlenir.

İlk frekans için elektromanyetik dalga soğurulma denklemi

$$k_{1\ 1}c_{1\ 2} + k_{1\ 2}c_{2\ 2} = A_{1\ 2} \quad (4.6)$$

ikinci frekans için elektromanyetik dalga soğurulma denklemi

$$k_{2\ 1}c_{1\ 2} + k_{2\ 2}c_{2\ 2} = A_{2\ 2} \quad (4.7)$$

olarak belirlenir. Yukarıdaki denklemlerde $c_{1\ 1} = c_{1\ 2}$ dozimetrik materyal miktarı $c_{2\ 1} \neq c_{2\ 2}$ bilinmeyen suyun miktarıdır. Şimdi 4.4 ve 4.6 denklemlerinden elektromanyetik dalga soğurulma denklemlerindeki soğurulma katsayılarının oranlarını yazalım.

Yani;

$$r_{2\ 1} = \frac{k_{2\ 1}}{k_{1\ 1}} \quad (4.8)$$

$$r_{2\ 2} = \frac{k_{2\ 2}}{k_{1\ 2}} \quad (4.9)$$

Bu aşamadan sonra 4.4 ve 4.5 eşitliklerini ve 4.8 ve 4.9 eşitlikleri kullanarak yeniden düzenleyelim. Bu takdirde aşağıdaki yeni eşitlikler elde edilmiş olur.

$$k_{1\ 1}c_{1\ 1} + k_{1\ 2}c_{2\ 1} = A_{1\ 1} \quad (4.10)$$

$$r_{2\ 1}k_{1\ 1}c_{1\ 1} + r_{2\ 2}k_{1\ 2}c_{2\ 1} = A_{2\ 1} \quad (4.11)$$

$$k_{1\ 1}c_{1\ 2} + k_{1\ 2}c_{2\ 2} = A_{1\ 2} \quad (4.12)$$

$$r_{2\ 1}k_{1\ 1}c_{1\ 2} + r_{2\ 2}k_{1\ 2}c_{2\ 2} = A_{2\ 2} \quad (4.13)$$

Yukarıda verilen lineer denklem sistemlerini matris formunda yazalım.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ r_{2\ 1} & r_{2\ 2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{1\ 1} & c_{1\ 1} \\ k_{1\ 2} & c_{2\ 1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{1\ 1} \\ A_{2\ 1} \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ r_{2\ 1} & r_{2\ 2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{1\ 1} & c_{1\ 2} \\ k_{1\ 2} & c_{2\ 2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{1\ 2} \\ A_{2\ 2} \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

r köklü bant soğurulmaların (yani soğurulma katsayıları oranı) 2×2 matrisinde her iki su seviyesinde sistemin soğurulma katsayı oranları aynıdır. Bu r -köklü kare matrisin determinantı aşağıdaki gibi gösterilir.

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ r_{2\ 1} & r_{2\ 2} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

$$\det(R) = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ r_{2\ 1} & r_{2\ 2} \end{vmatrix} \quad (4.17)$$

Eğer analitik frekanslar r -band matrislerinin determinantları eşit değilse, bu nokta spektrumunun aralığı dışındadır. Yani ışık madde tarafından soğurulmamıştır.

r -band matrislerinin determinantları sıfırsa bu ışığın madde tarafından soğurulduğu anlamına gelir. Bu durum spektral teoride nokta spektruma karşılık gelir. Elektromanyetik dalga soğurulmaları seçilirse iki bilinmeyen 4.14 ve 4.15 deki iki eşitlik sistemi aşağıdaki gibi Cramer metoduyla çözülebilir.

$$k_{11}c_{11} = \frac{\begin{vmatrix} A_{11} & 1 \\ A_{21} & r_{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ r_{21} & r_{22} \end{vmatrix}} \quad (4.18)$$

$$k_{11}c_{12} = \frac{\begin{vmatrix} A_{12} & 1 \\ A_{22} & r_{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ r_{21} & r_{22} \end{vmatrix}} \quad (4.19)$$

$$k_{12}c_{12} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & A_{11} \\ r_{21} & A_{21} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ r_{21} & r_{22} \end{vmatrix}} \quad (4.20)$$

$$k_{12}c_{22} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & A_{12} \\ r_{21} & A_{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ r_{21} & r_{22} \end{vmatrix}} \quad (4.21)$$

Yukarıdaki sistemde bilinmeyen elektromanyetik dalga soğurulma katsayısı k yı yok etmek için ilk su seviyesindeki çözüme bölünerek yok edilir. İlk ve ikinci frekansta ve suyun miktarının istenen kökleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{c_{11}}{c_{12}} = \frac{A_{21} - r_{22}A_{11}}{A_{22} - r_{22}A_{12}} = 1 \quad (4.22)$$

Bu kökleri elde etmek için 4.18 ve 4.21 eşitlik sistemlerini kullanarak belirli çözümleri aşağıdaki gibi elde edeceğiz. 4.18 ve 4.19 eşitliklerini birlikte çözelim.

$$k_{1\ 1}c_{1\ 1} = \frac{A_{1\ 1} - r_{2\ 2}A_{2\ 1}}{r_{2\ 2} - r_{2\ 1}} \quad (4.23)$$

$$k_{1\ 1}c_{1\ 2} = \frac{A_{1\ 2}r_{2\ 2} - A_{2\ 2}}{r_{2\ 2} - r_{2\ 1}} \quad (4.24)$$

Yukarıda bahsedildiği gibi 4.23 eşitliği 4.24 eşitliğine oranlanır ve $c_{1\ 1} = c_{2\ 2}$ (aynı katı miktarı) göz önüne alınarak

$$\frac{k_{1\ 1}c_{1\ 1}}{k_{1\ 1}c_{1\ 2}} = \frac{\frac{A_{1\ 1}r_{2\ 2} - A_{1\ 2}}{r_{2\ 2} - r_{2\ 1}}}{\frac{A_{1\ 2}r_{2\ 2} - A_{2\ 2}}{r_{2\ 2} - r_{2\ 1}}} \quad (4.25)$$

$$1 = \frac{c_{1\ 1}}{c_{1\ 2}} = \frac{A_{1\ 1}r_{2\ 2} - A_{2\ 1}}{A_{1\ 2}r_{2\ 2} - A_{2\ 2}} \quad (4.26)$$

elde edilir. Benzer oluşumu nedeniyle 4.20 ve 4.21 sistemlerinin k yı yok etmek için

$$k_{1\ 2}c_{2\ 1} = \frac{A_{2\ 1} - r_{2\ 1}A_{1\ 1}}{r_{2\ 2} - r_{2\ 1}} \quad (4.27)$$

$$k_{1\ 2}c_{2\ 2} = \frac{A_{2\ 2} - r_{2\ 1}A_{1\ 2}}{r_{2\ 2} - r_{2\ 1}} \quad (4.28)$$

4.27 ifadesi (4.28)'de elde edilen değere bölünerek;

$$\frac{k_{1\ 2}c_{2\ 1}}{k_{1\ 2}c_{2\ 2}} = \frac{\frac{A_{2\ 1} - r_{2\ 1}A_{1\ 1}}{r_{2\ 2} - r_{2\ 1}}}{\frac{A_{2\ 2} - r_{2\ 1}A_{1\ 2}}{r_{2\ 2} - r_{2\ 1}}} \quad (4.29)$$

$$\frac{c_{2\ 1}}{c_{2\ 2}} = \frac{A_{2\ 1} - r_{2\ 1}A_{1\ 1}}{A_{2\ 2} - r_{2\ 1}A_{1\ 2}} \quad (4.30)$$

denklemini elde edilir. 4.29 ve 4.30 denklemlerinden uygun işlemlerle elektromanyetik dalga soğurulma kökleri aşağıdaki gibi elde edilir.

$$A_{1\ 1}r_{2\ 2} - A_{2\ 1} = \left(\frac{c_{1\ 1}}{c_{1\ 2}}\right)A_{1\ 2}r_{2\ 2} - A_{2\ 2}\left(\frac{c_{1\ 1}}{c_{1\ 2}}\right) \quad (4.31)$$

$$r_{2\ 2}\left(A_{1\ 1} - \left(\frac{c_{1\ 1}}{c_{1\ 2}}\right)A_{1\ 2}\right) = A_{2\ 1} - A_{2\ 2}\left(\frac{c_{1\ 1}}{c_{1\ 2}}\right) \quad (4.32)$$

$$r_{2\ 2} = \frac{A_{2\ 1} - A_{2\ 2} \left(\frac{c_{1\ 1}}{c_{1\ 2}} \right)}{A_{1\ 1} - A_{1\ 2} \left(\frac{c_{1\ 1}}{c_{1\ 2}} \right)} = \frac{A_{2\ 1} - A_{2\ 2}}{A_{1\ 1} - A_{1\ 2}} \quad (4.33)$$

$$r_{2\ 1} A_{1\ 1} - A_{2\ 1} = r_{2\ 1} A_{1\ 2} \left(\frac{c_{2\ 1}}{c_{2\ 2}} \right) - A_{2\ 2} \left(\frac{c_{2\ 1}}{c_{2\ 2}} \right) \quad (4.34)$$

$$r_{2\ 1} \left(A_{1\ 1} - A_{1\ 2} \left(\frac{c_{2\ 1}}{c_{2\ 2}} \right) \right) = A_{2\ 1} - A_{2\ 2} \left(\frac{c_{2\ 1}}{c_{2\ 2}} \right) \quad (4.35)$$

$$r_{2\ 1} = \frac{A_{2\ 1} - A_{2\ 2} \left(\frac{c_{2\ 1}}{c_{2\ 2}} \right)}{A_{1\ 1} - A_{1\ 2} \left(\frac{c_{2\ 1}}{c_{2\ 2}} \right)} \quad (4.36)$$

Matris cebiri kullanılarak $k_{1\ 2}c_{2\ 1}$, $k_{2\ 2}c_{2\ 1}$, $k_{1\ 2}c_{2\ 2}$, $k_{1\ 2}c_{2\ 2}$ ve $k_{2\ 2}c_{2\ 2}$ soğurma değerlerinden $r_{2\ 1}$ ve $r_{2\ 2}$ elde edilir. [40]

4.2. Metodun Uygulanmasında Yazılan Algoritma

Kütle soğurma katsayısı WinXCOM adlı bilgisayar programı kullanılarak yapıldı. Çzelge'de İçerdiği elementel dağılımı verilen biyolojik dokuların yüzdelik miktarları Kulwinder vd., 2011 den alınmıştır.

Çizelge 4.1 Seçilmiş enerji değerlerinde elementlere karşılık gelen toplam kütle soğurma katsayıları

				ELEMENTEL TOPLAM KÜTLE SOĞURMA KATSAYILARI												
Yüzde konsantrasyon				Enerji (keV)												
Element	Deri	Kas	Kemik	Yumuşak Doku	10	20	30	40	50	60	80	100	150	200	300	400
H	10	10,2	3,4	10,5	0,385	0,369	0,357	0,346	0,336	0,326	0,309	0,294	0,265	0,243	0,211	0,189
C	20,4	14,3	15,5	12,5	2,370	0,442	0,256	0,208	0,187	0,175	0,161	0,151	0,135	0,123	0,107	0,095
N	4,2	3,4	4,2	2,6	3,880	0,681	0,307	0,229	0,198	0,182	0,164	0,153	0,135	0,123	0,107	0,095
O	64,5	71	43,5	73,5	5,950	0,865	0,378	0,259	0,213	0,191	0,168	0,155	0,136	0,124	0,107	0,095
Na	0,2	0,1	0,1	0,2	15,60	2,060	0,720	0,397	0,280	0,227	0,180	0,159	0,134	0,120	0,103	0,091
Mg	0	0	0,2	0	21,10	2,760	0,930	0,488	0,329	0,257	0,195	0,169	0,139	0,124	0,106	0,094
P	0,1	0,2	10,3	0,2	40,40	5,350	1,700	0,810	0,492	0,349	0,232	0,187	0,143	0,125	0,105	0,093
S	0,2	0,3	0,3	0,18	50,10	6,710	2,110	0,987	0,585	0,405	0,259	0,202	0,151	0,130	0,109	0,096
Cl	0,3	0,1	0	0,22	57,30	7,740	2,430	1,120	0,648	0,439	0,270	0,205	0,148	0,127	0,105	0,093
K	0,1	0,4	0	0,21	79,10	10,90	3,410	1,540	0,868	0,568	0,325	0,234	0,158	0,132	0,108	0,094
Ca	0	0	22,5	0,01	93,40	13,10	4,08	1,83	1,02	0,658	0,366	0,257	0,167	0,138	0,112	0,097
Fe	0	0	0	0,01	171	25,70	8,180	3,630	1,960	1,200	0,595	0,372	0,196	0,146	0,110	0,094
I	0	0	0	0,01	163	25,4	8,560	22,10	12,3	7,580	3,510	1,940	0,698	0,366	0,177	0,122

Yukarıdaki çizelgede yer alan ve her bir biyolojik dokuya karşılık gelen sayısal veriler WinXCOM adlı program kullanılarak hesaplanmıştır. Yukarıdaki tablo referans alınarak her bir Biyomateryal için Mathematica adlı programı kullanarak hesapladığımız enerji değeri, içerdiği organik veya inorganik elemente karşılık gelir. Yani; tabloya baktığımız zaman deri, kas ve kemik için hesaplanabilir dokuz adet organik veya inorganik element bulunur. Buna karşılık dokuz element için de Mathematica’da dokuz tane enerji değeri hesaplandı. Ancak yumuşak doku için durum farklıdır. Diğer Biyomateryaller için dokuz enerji değeri hesaplanırken yumuşak doku içerisinde hesaplanabilir on iki element bulunur. Buna karşın her bir elemente karşılık on iki tane enerji hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2 Seçilmiş enerji değerinde her bir biyomateriyale karşılık gelen kütle soğurma katsayıları

BIYOMATERİYAL	HER BİR ENERJİ DEĞERİNE KARŞILIK GELEN A DEĞERİ											
	Enerji (keV)											
	10	20	30	40	50	60	80	100	150	200	300	400
DERİ	0,1	0,204	0,042	0,645	0,002	0,001	0,002	0,003	0,001	-	-	-
KEMİK	28,5159	4,0121	1,3311	0,6658	0,4242	0,3148	0,2230	0,1854	0,1479	-	-	-
KAS	5,355	0,8223	0,3783	0,2689	0,2261	0,2049	0,1823	0,1691	0,1491	-	-	-
YUMUŞAK DOKU	5,3478	0,8207	0,3785	0,2712	0,2277	0,2062	0,1833	0,1699	0,1497	0,1363	0,118	0,1049

Çizelgedeki A değerleri deri, kas, kemik ve yumuşak dokuya ait toplam kütle soğurma katsayısına tekabül etmektedir.

Bu değerler;

$$\sum k_{v n} c_{n m} = A_{v m} \quad (4.37)$$

Denklemindeki A değerine karşılık gelmektedir.

Yukarıda oluşturduğumuz çizelgede dört adet biyolojik doku kullanılmıştır. Kullandığımız Biyomateriyallerin deri, kas, kemik ve yumuşak dokudur. Hesaplamalarda numuneler içerisindeki organik ve inorganik element yüzde miktarları için Kulwinder vd., 2011'in değerleri kullanılmıştır. WinXCOM adlı yazılım programı ile mevcut Biyomateriyallerin içerdiği elementlerin kütle soğurma katsayıları hesaplanmıştır. On iki enerji değeri seçildi. Matris oluşturabilmek için her bir Biyomateriyal içerisinde bulunan organik ve inorganik element sayısınca enerji değeri seçilmiştir. Daha sonra mathematica adlı programda A değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 Materyallerin içerisinde bulunan organik ve inorganik element konsantrasyonları tayini

	Yüzde konsantrasyon						
Element	Bee-wax	Bolus	Modelling clay	Nylon	Paraffin	Pitch	PMMA
H	1,88	0,50	19,76	5,96	0,61	0,19	2,35
C	75,2	82,22	0,86	56,3	81,74	42,18	92,94
N	8,42	0,78	75,83	4,11	0,74	0,42	4,61
O	14,31	16,41	3,55	29,89	16,81	56,75	0,10
S	0,19	0,09	0	3,75	0,10	0,46	0

Bu çizelgede biyolojik olmayan materyallerin WinXCOM adlı programda tabloda görülen elementlerin % konsantrasyon değerleri verilmiştir. Her bir numune içerisinde bulunan elementlerin oranları kullanılarak ve çizelge 4.4 'te elde edilecek değerler ile birlikte ilgili hesaplamalar ($A = K C$) yapılarak çizelge 4.5 'teki değerler elde edilecektir. Her bir numune içerisinde organik ve organik olmayan elementler vardır.

Çizelge 4.4 Materyallerin içerisinde bulunan elementlerin bazı enerji değerlerine karşılık gelen toplam kütle soğurma katsayıları

	ELEMENTEL TOPLAM KÜTLE SOĞURMA KATSAYILARI				
	Enerji (keV)				
Element	20	30	40	50	60
H	0,369	0,357	0,346	0,336	0,326
C	0,442	0,256	0,208	0,187	0,175
N	0,681	0,307	0,229	0,198	0,182
O	0,865	0,378	0,259	0,213	0,191
S	6,710	2,110	0,987	0,485	0,405

Bu çizelgede ise; Biyomateryal olmayan bazı maddeler içerisindeki organik ve inorganik element tayini yapılmıştır. Seçilen belirli enerji değerlerinde madde içeriğinde bulunan element sayısınca enerji değerine karşılık gelen değerler WinXCOM adlı programda hesaplanmıştır. Her bir enerji değeri altında bulunan değer karşısındaki elemente aittir. Mesela 20 keV enerji değeri altında bulunan 0,369 Hidrojen elementinin WinXCOM'da hesaplanan toplam kütle soğurma katsayı değeridir. Bu şekilde seçilmiş beş enerji değerindeki her bir elementin değeri Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5 Materyallerde seçilmiş enerji değerine karşılık gelen kütle soğurma katsayıları

	Her bir enerji (keV) değerine karşılık gelen <i>A</i> değeri				
	20	30	40	50	60
Bee-wax	0,533192	0,283174	0,221141	0,195014	0,181155
Bolus	0,518555	0,278592	0,217924	0,192366	0,178642
Modelling clay	0,623825	0,318962	0,253004	0,225707	0,210714
Nylon	0,809001	0,370132	0,261565	0,215298	0,197712
Paraffin	0,520698	0,279356	0,218349	0,192659	0,178893
Pitch	0,71175	0,33417	0,240876	0,203455	0,185454
PMMA	0,451725	0,260847	0,212262	0,191035	0,178887

Bu çizelgede ise; biyolojik olmayan maddelerde bulunan element adedince seçilen enerji değerlerine karşılık gelen *A* değerleri Mathematica adlı programda hesaplanmıştır. Burada her bir biyolojik olmayan madde için; Çizelge 4.5’de belirtilen madde içerisinde bulunan organik ve inorganik elementlerin % madde miktarı ve madde içerisinde bulunan organik ve inorganik elementlerin her bir enerji değerine karşılık bulunmuş ve WinXCOM’da hesaplanan toplam kütle soğurma katsayıları kullanılarak $A = KC$ denklemi prensibine göre hesaplanmış *A* değerleri bulunmaktadır.

4.3 Bu Metoda Getirilen Farklı Yaklaşımlar

Gordon vd., 2010 (KBr makalesi) adlı çalışma elektromanyetik dalga spektrumunun sadece İnfrared bölgesini dikkate almaktadır. Ancak bizim ortaya koyduğumuz öngörü keV ile MeV enerji skalalarına genişleterek neredeyse tüm elektromanyetik dalga spektrumunu dikkate almaktadır.

Beer-Lambert denkleminin matematikte karşılığı olan spektral teoreme nokta spektrumun uygulaması olarak;

$KC = A$ denklemi Beer-Lambert'in lineer denklem sitemindeki karşılığı olan denklemdir. Bu denklemin ayrıca $K^{-1}A = C$ şeklinde yazılabilmesi bize aslında doğrudan yüzde konsantrasyon tayinini de yapmamıza imkan vermiştir. Bu aslında Biyomateryallerde oldukça problemli olan su tayini için önemli bir kilometre taşı olmaya adaydır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuç

Beer-Lambert denkleminin Spektral teori lineer denklem sistemi olarak bakar. Lineer denklem sisteminin çözümü lineer denklemi oluşturan katsayı matrisinin determinantının sıfırdan farklı olması ile mümkündür. Karakteristik matrisin determinantını sıfır olan bölge Spektral teoride nokta spektrumuna karşılık gelir. Ana hipotezimizde belirttiğimiz gibi karakteristik matrisin determinantını sıfır yapan bölgenin aslında matematik bakımından lineer denklem sistemi olan Beer-Lambert'te karşılığı madde ile etkileşen elektromanyetik dalga spektrumunun maddeden dışarı çıkamaması durumudur. Bu durumun Spektral teoreme nokta spektrumuna karşılık geldiğini teyit etmiş olduk. Determinantı sıfırdan farklı ise bu duruma Beer-Lambert madde üzerine gelen ışığın madde ile etkileştiğini ve bir kısmının maddeden geçtiğini söyler.

Bu metotta herhangi bir sınırlama söz konusu değildir. Metot deneysel olarak kullanılan Beer-Lambert denkleminin sonlu boyutlu lineer sistemlerde nokta spektruma uygulamasını içermektedir. Spektral yaklaşım lineer sistemin çözümün olmadığı durumlar için $A = KC$ sisteminde kütle soğurma katsayısına ait spektral teoremin sağladığı yaklaşımlar kullanılarak sistem yorumlanabilmektedir.

-

5.2 Öneriler

Bu metot karışım, bileşik ya da alaşım ayrıca içindeki bileşenlerin oranları bilinmeyen doku, dokuya eşdeğer materyaller ve özetle tüm biyomateriyallere uygulanabilir. Bu tez çalışmasının çıktısı olarak literatürde var olan dozimetrik ve dokuya eşdeğer materyaller üzerinde yazılan ve geliştirilen algoritma ile hesaplamalar yapılması planlanmaktadır.

Spektral teoremden nokta (point) spektrum sonlu boyutlu uzaylarda geçerlidir. Bu bakımdan lineer denklem sistemine uyan Beer-Lambert denkleminin yine Spektral teoremden sonsuz boyutlu uzaylarda geçerliliğinin tartışılması spektral teoremin uygulamaları açısından çok önemlidir. Spektral teoremden sonsuz boyutu sürekli (continuous) spektrum ve artık (rezidual) spektrum temsil eder. Sonsuz boyutlu uzaylarda sürekli spektrum uzayın normundan küçük bir bölgedir. Bu bölgenin sınırları artık spektrumdur. Bölgenin içindeki noktalar nokta spektrumdur.

Sonuç olarak biz bu tez çalışmasında sonlu boyutta çalışan nokta spektrumunun aslında Beer-Lambert denkleminin bir uygulaması olduğunu teyit ettik.

Bu tez çalışmasının devamı olarak sonsuz boyutlarda çalışan sürekli (continuous) spektrum ve artık (rezidual) spektrumların Beer-Lambert denklemine uyumlu olup olmadığını ve uygulama alanı olup olmadığı ilginç bir araştırma konusu olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ryan, E.A. ,Farquharson, M. J. ve Flinton, D. M., (2005). “The use of Compton scattering to differentiate between classifications of normal and diseased breast tissue”, *Phys. Med. Biol.* , 50 : 3337–3348.
- [2] Gordon, S. H. ,Mohamed, A., Harry-O’Kuru, R. E. ve Imam, S. H.,(2010). “A Chemometric Method for Correcting Fourier Transform Infrared Spectra of Biomaterials for Interference from Water in KBr Discs”, *Applied Spectroscopy*, 64 : 4.
- [3] Kulwinder, S.M, Kurudirek, M. ve Sidhu, G.S., (2012). “Verification of dosimetric materials to be used as tissue-substitutes in radiological diagnosis” *Applied Radiation Isotop*, 70 : 681-691.
- [4] Descartes, R., (1673). *La Geometrie*, Appendix I to “*Discours de la Methode*”, *Leiden Oeuvres*, VI : 367-514.
- [5] Fermat, P., (1679). *Ad locupletandam et solidandam, Varia Opera Mathematica*, *Oeuvres*, I : 91-110.
- [6] Euler L., (1765). *Theoria Motus Corporum Soliderum Seu Rigidorum*, *Opera Omnia* (2), III : 193-214.
- [7] Euler, L., (1748). *Introductio in Analysin Infinitorum*, *Opera Omnia* (1), IX: 379-392.
- [8] Lagrange, J. L., (1759). *Recherches sur la methode de maximis et minimis*, *Miscellanea Taurinensia*, 1 : 18-42, *Oeuvres*, I: 3-20.
- [9] Jacobi, C. G. J. ve Angew, J. R., (1827). *Über die Hauptaxen der Flächen der Zweiten Ordnung*, *Math 2* : 227-233, *Werke*, III, 45-53.
- [10] Cauchy, A. L., (1829). *Sur l’équation à l’aide de laquelle on détermine les inégalités séculaires des mouvements des planètes*, *Exercices de Mathématiques*, Paris, *Oeuvres* (2), IX : 174-195.
- [11] Cauchy, A. L., (1830). *Mémoire sur l’équation qui a pour racines les moments d’inertie principaux d’un corps solide et sur diverses équations du même genre*, *Mem. Acad. Sci. Inst. France*, 9 : 111-113, *Oeuvres* (1) II : 79-81.

- [12] Sylvester, J. J., (1852). A demonstration of the theorem that every homogeneous quadratic polynomial is reducible by real orthogonal substitution to the form of a sum of positive and negative squares, Phil. Mag., 4 : 138-142, Math. Papers I : 378-381.
- [13] Cayley, A., (1858). A memoir on the theory of matrices, Philos. Trans. Roy. Soc. London, 148: 17-37, Math. Papers II : 475-496.
- [14] Frobenius, G. Ve Angew, J. R., (1878). Über lineare Substitutionen und bilineare Formen, Math., 84: 1-63, Gesammelte Abhandlungen I: 343-405.
- [15] Euler, L., (1770). Vollständige Ableitung zur Algebra, St.Petersburg.
- [16] Bézout, E., (1779). Théorie générale des équations algébriques, Paris.
- [17] Cramer, G., (1750). Introduction á l' analyse des lignes courbes algébriques, Geneva.
- [18] Fourier, J. B. J., (1822).Théorie analytique de la chaleur, Paris.
- [19] Riesz, F., (1913). Les systèmes d' équations linéaires á une infinité d' inconnues , Gauthier Villars, Paris.
- [20] Hill, G. W., (1877). On the Part of the Motion of the Lunar Perigee which is a Function of the Mean Motions of the Sun and Moon, Kohn Wilson, Cambridge, Mass.
- [21] Appell, P., (1885). Sur une méthode élémentaire pour obtenir les développements en série trigonométrique des fonctions elliptiques, Bull. Soc. Math. France, 13: 13-18.
- [22] Poincaré, H., (1885). Remarques sur l'emploi de la methode précédente, Bull. Soc. Math. France, 13:19-27, Oeuvres V: 85-94.
- [23] Henri Poincaré, H., (1886). Sur les determinants d'ordre infini, Bull.Soc. Math, France, 14 : 77-90, Oeuvres V: 95-107.
- [24] Koch, H., (1891). Sur une application des determinants infinis á la théorie des equations différentielles linéaires. Acta Mathematica, 15: 53-63.
- [25] Koch, H., (1892). Sur les determinants infinis et les equations différentielles linéaires., Acta Mathematica, 16: 217-295.
- [26] Koch, H. ve Cong, C.R., (1910). Sur les systèmes d'une infinité linéaires á une infinité d'inconnues, d. Math., Stockhom, 43-61.
- [27] Bernkopf, A. M., (1968). History of Infinite Matrices, Arch.Hist.Exact Sci., 4 : 308-358.
- [28] Weyl, H. , Hilbert D. ve his mathematical work, (1944). Bull. Amer. Math. Soc., 50 : 612-654.
- [29] Hilbert, D., (1912). Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen, Teubner, Leipzig.

- [30] Hilbert, D., (1904). Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen, Erste Mitteilung, Göttingen Nachrichten, 49-91.
- [31] Hilbert, D., (1906). Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen, Vierte Mitteilung, Göttingen Nachrichten, 157-227.
- [32] Born, M. ve Jordan, P., (1925). Zur Quantenmechanik, Z. Physik, 34: 858-888.
- [33] Born, M., Heisenberg, W. ve Jordan, P., (1926). Zur Quantenmechanik, II, Z. Physik, 35 : 557-615.
- [34] Dirac, P. A. M., (1925). The fundamental equations of quantum mechanics, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A., 109 : 642-658.
- [35] Dirac, P. A. M., (1926). On the theory of quantum mechanics, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A., 112 : 661-677.
- [36] Reid, C., ve Hilbert, D., (1970). Springer-Verlag, Berlin.
- [37] Wintner, A., (1929). Spektral theorie, der unendlichen, Martizel, Hirzel, Leipzig.
- [38] Hermite, C. ve Reid, C., (1885). Remarque sur un theoreme de M. Chauchy, Acad. Sci. Paris, 41 : 181-183.
- [39] Dirac, P. A. M., (1930). The Principles of Quantum Mechanics, Oxford.
- [40] Dinç, E. , (2007). “ Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri ” , Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi, 27: 61-92.

ÖZGEŞMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Işıl Pakize ILGAZ
Doğum Tarihi ve Yeri	12.10.1986 İstanbul
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	isililgaz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet yılı
Lisans	Fizik	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen	Ataköy Lisesi (YDA)	2004