

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



KALİKS[4]AREN LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLMLERİN
ORGANİK BUHAR SENSÖR KARAKTERİSTİĞİ VE DİFÜZYON
ETKİLEŞİM DİNAMİĞİ

CANSU ÖZKAYA

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Rifat ÇAPAN** (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Asuman AYDIN
Prof. Dr. Matem ERDOĞAN
Doç. Dr. Hüseyin OVALIOĞLU
Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2021

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Kaliks[4]aren Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Organik Buhar Sensör Karakteristiği ve Difüzyon Etkileşim Dinamiği**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cansu ÖZKAYA

(imza)

Bu tez çalışması BAP tarafından (2018/057) nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**KALİKS[4]AREN LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLMLEİN ORGANİK
BUHAR SENSÖR KARAKTERİSTİĞİ VE DİFÜZYON ETKİLEŞİM DİNAMİĞİ
DOKTORA TEZİ
CANSU ÖZKAYA
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RİFAT ÇAPAN)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2021

Picoline amid bazlı kaliks[4]aren molekülleri, Langmuir-Blodgett (LB) ince film kaplama tekniği kullanılarak altın yüzey üzerine aktif tabakalar şeklinde ilk kez transfer edilmiştir. Aktif tabaka oluşumlarını takip etmek için UV-görünür ve yüzey plazmon rezonans (SPR) teknikleri kullanılmıştır. Üretilen aktif LB tabakaların, uçucu organik bileşikleri (VOCs) algılama özellikleri aseton, benzen, kloroform, etil asetat ve metanol buharları kullanılarak incelenmiştir. SPR sonuçları, aktif LB tabakaların VOCs algılama uygulamaları için hızlı tepki ve geri dönüşüm sürelerine sahip, yenilenebilir özdeş tepki veren ve birçok kez kullanıma uygun sensör adayı olduklarını göstermiştir. Sensör etkileşme mekanizması için Fick'in erken-zaman difüzyon yasası seçilmiştir. Gerçek zamanlı SPR ölçümleri için uygulanan bu yasa difüzyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılmış ve biri hızlı yüzey difüzyonu, diğeri aktif LB tabakalarının içerisinde difüzyonunu gösteren iki farklı bölgede etkileşmelerin gerçekleştiğini göstermiştir. Her iki difüzyon bölgesinde VOCs buharlarının yüzde miktarı arttıkça difüzyon mekanizmasındaki etkileşimlerinin de arttığı ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak ilk kez LB ince film ve sensör özellikleri incelenen picoline amid bazlı kaliks[4]aren moleküllerin, homojen, kalınlığı nano boyutlarda kontrol edilebilen düzenli aktif tabakalar halinde altın alttaşlara yerleştirilebileceği, aseton, benzen, kloroform, etil asetat ve metanol gibi organik buharlara karşı difüzyon etkileşimi yoluyla hassas bir sensör maddesi olarak kullanılabilceği bu tez çalışması ile belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Kaliksaren, VOCs algılama, yüzey plazmon rezonans, Langmuir-Blodgett ince film, difüzyon

Bilim Kod / Kodları : 20215, 20222, 20223

Sayfa Sayısı : 176

ABSTRACT

**ORGANIC VAPOR SENSOR CHARACTERISTICS AND DIFFUSION
INTERACTION DYNAMICS OF CALIX[4]ARENE LANGMUIR-BLODGETT
THIN FILMS
PH.D THESIS
CANSU ÖZKAYA
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS**

(SUPERVISOR: PROF. DR. RİFAT ÇAPAN)

BALIKESİR, JUNE - 2021

Picoline amide-based calix[4]arene molecules were transferred for the first time as active layers on the gold surface using the Langmuir-Blodgett (LB) thin film coating technique. UV-visible and surface plasmon resonance (SPR) techniques have been used to examine active layer formations. Volatile organic compounds (VOCs) detection properties of the produced active LB layers were investigated using acetone, benzene, chloroform, ethyl acetate and methanol vapors. The SPR results showed that the active LB layers are sensor candidates for VOCs detection applications with fast response and recovery times, renewable identical response, and suitable for multiple use. Fick's early-time diffusion law was chosen for the sensor interaction mechanism. This law applied for real-time SPR measurements was used in the calculation of diffusion coefficients and showed that interactions took place in two different regions, the first one showing rapid surface diffusion and the other showing diffusion into active LB layers. It was revealed that as the percentage of VOCs vapors increased in both diffusion regions, their interactions in the diffusion mechanism also increased. As a result, for the first time, LB thin film and sensor properties were investigated, picoline amide-based calix[4]arene molecules can be placed on gold substrates as homogeneous, nano-sized regular active layers, against organic vapors such as acetone, benzene, chloroform, ethyl acetate and methanol. It was determined by this thesis that it can be used as a sensitive sensor material through diffusion interaction.

KEYWORDS: Calixarene, VOCs sensing, surface plasmon resonance, Langmuir-Blodgett thin film, diffusion.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Supramolekül Nedir?	1
1.2 Kaliksarenler	2
1.3 Uçucu Organik Bileşikler (VOCs).....	2
1.3.1 Aseton	3
1.3.2 Kloroform	3
1.3.3 Etil Asetat	3
1.3.4. Benzen	4
1.3.5 Metanol	4
1.4 Tezin Kapsam ve Amacı	5
2. LANGMUIR-BLODGETT (LB) FİMLERİ	7
2.1 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Kaplama Tekniği.....	7
2.2 LB İnce Film Maddeleri.....	9
2.3 Tek Tabakanın Langmuir Özellikleri.....	9
2.4 LB İnce Film Üretimi.....	12
3. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	15
3.1 Ultraviyole Görünür (UV-görünür) Spektroskopisi.....	15
3.2 Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Tekniği.....	17
3.2.1 SPR Sistemine Ait Genel Bilgiler.....	18
3.2.2 SPR Sisteminin İnce Filmlerde Kalınlık ve Kırılma İndisinin Elde Edilmesi için Kullanılması.....	22
3.2.3 SPR Sisteminin İnce Filmler için Gaz Sensör Uygulamalarında Kullanımı.....	24
3.2.4 Winspall Programı	27
3.3 Fick's Yasası ve Uygulaması.....	27
4. KALİKS[4]AREN MADDELERİ VE LB İNCE FİLM ÜRETİMİ	30
4.1 Kaliks[4]aren Maddeleri	30
4.2 DPC4 Maddesinin Langmuir Özellikleri	33
4.2.1 İzoterm Grafikleri	33
4.2.2 Sıkıştırılabilirlik Modülü	37
4.3 C4P2T Maddesinin Langmuir Özellikleri.....	40
4.4 C4P4T Maddesinin Langmuir Özellikleri.....	45
4.5 C4F2T Maddesinin Langmuir Özellikleri.....	50
4.6 C4P4 Maddesinin Langmuir Özellikleri	54
4.7 C4P2 Maddesinin Langmuir Özellikleri	59

4.8	Transfer Çalışmaları.....	63
4.9	UV-görünür Ölçümleri.....	67
5.	KALİKS[4]AREN LB FİMLERİNDE ORGANİK BUHAR SENSÖR KARAKTERİSTİĞİ.....	74
5.1	SPR Eğrileri	74
5.2	Organik Buharlar İçin Zamana Bağlı Kinetik Ölçümler	84
5.2.1	DPC4 LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri	84
5.2.2	C4P2T LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri.....	93
5.2.3	C4P4T LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri.....	97
5.2.4	C4F2T LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri.....	103
5.2.5	C4P4 LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri	108
5.2.6	C4P2 LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri	113
5.3	Kinetik Ölçümlerine Ait Değerlendirmeler	118
6.	KALİKS[4]AREN LB FİMLERİ İÇİN DİFÜZYON ETKİLEŞME DİNAMİĞİ	121
6.1	DPC4 LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci	121
6.2	C4P2T LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci.....	127
6.3	C4P4T LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci.....	132
6.4	C4F2T LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci.....	137
6.5	C4P4 LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci	143
6.6	C4P2 LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci	148
6.7	Kaliks[4]aren Maddelerinin Buharlara Olan Tepkisinin Karşılaştırılması	153
7.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	156
8.	KAYNAKLAR	159
	ÖZGEÇMİŞ	175

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: LB ince film teknesi.	8
Şekil 2.2: Çift vagonlu LB film teknesinin üç boyutlu şematik gösterimi.	8
Şekil 2.3: İdeal izoterm grafiği.	10
Şekil 2.4: Faz geçişleri, a) Gaz fazı, b) Sıvı faz, c) Katı faz ve d) Dağılma.	12
Şekil 2.5: Altın kaplı cam yüzey üzerine çok tabakalı Y-tipi LB ince film yapısı.	13
Şekil 3.1: UV-görünür spektrometresi.	17
Şekil 3.2: SPR spektrometresi.	20
Şekil 3.3: a) İki farklı ortamın (n_1 , n_2) arayüzündeki geliş açısına bağlı olarak bir ışık demetinin toplam iç yansıması (düz çizgi) ve kırılması (kesikli çizgi), b) İnce bir metal filminden (m) sızan sönümlü alan dalgası (E), c) Gelen ışık vektörleri (i) yüzey plazmon vektöründen (spv) başka bir değere sahipse, ışık tam olarak yansıtılır, d) Sadece belirli bir açı, iki vektörün eşleşmesine ve sonuçta ortaya çıkan bir rezonansa yol açar.	21
Şekil 3.4: Kretschmann konfigürasyonu.	22
Şekil 3.5: a) Alttaş üzerine ince film transfer edilmesi nedeniyle kayan SPR eğrisi, b) Tabaka sayısına bağlı açı değişiminin ideal bir grafiği.	23
Şekil 3.6: Kinetik ölçümler için gaz hücresi.	25
Şekil 3.7: İnce film ve VOCs buharı arasındaki etkileşim mekanizması a) Adsorpsiyon süreci, b) Difüzyon süreci, c) Desorpsiyon süreci.	27
Şekil 4.1: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 moleküllerinin üç boyutlu kimyasal gösterimi.	31
Şekil 4.2: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 moleküllerinin iki boyutlu kimyasal gösterimi.	32
Şekil 4.3: DPC4 tek tabakaya ait π -A izotermi.	34
Şekil 4.4: DPC4 tek tabakaya ait a) 100 μ l, b) 150 μ l ve d) 200 μ l için π -A izoterm grafikleri.	35
Şekil 4.5: DPC4 tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μ l, b) 150 μ l, c) 200 μ l ve d) Farklı hacim değerlerinde.	39
Şekil 4.6: C4P2T tek tabakaya ait π -A izotermi.	41
Şekil 4.7: C4P2T tek tabakaya ait a) 100 μ l, b) 150 μ l ve c) 200 μ l için π -A izoterm grafikleri.	42
Şekil 4.8: C4P2T tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μ l, b) 150 μ l, c) 200 μ l ve d) Farklı hacim değerlerinde.	44
Şekil 4.9: C4P4T tek tabakaya ait π -A izotermi.	46
Şekil 4.10: C4P4T tek tabakaya ait a) 100 μ l, b) 150 μ l ve c) 200 μ l için π -A izoterm grafikleri.	47
Şekil 4.11: C4P4T tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μ l, b) 150 μ l, c) 200 μ l ve d) Farklı hacim değerlerinde.	49
Şekil 4.12: C4F2T tek tabakaya ait π -A izotermi.	50
Şekil 4.13: C4F2T tek tabakaya ait a) 100 μ l, b) 150 μ l ve c) 200 μ l için π -A izoterm grafikleri.	51

Şekil 4.14: C4F2T tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 µl, b) 150 µl, c) 200 µl ve d) Farklı hacim değerlerinde.	53
Şekil 4.15: C4P4 tek tabakaya ait π -A izotermi.	55
Şekil 4.16: C4P4 tek tabakaya ait a) 100 µl, b) 150 µl ve c) 200 µl için π -A izoterm grafikleri.	56
Şekil 4.17: C4P4 tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 µl, b) 150 µl, c) 200 µl ve d) Farklı hacim değerlerinde.	58
Şekil 4.18: C4P2 tek tabakaya ait π -A izotermi.	59
Şekil 4.19: C4P2 tek tabakaya ait a) 100 µl, b) 150 µl ve c) 200 µl için π -A izoterm grafikleri.	60
Şekil 4.20: C4P2 tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 µl, b) 150 µl, c) 200 µl ve d) Farklı hacim değerlerinde.	62
Şekil 4.21: C4P2T tek tabakasının kuartz cam üzerine ilk dört tabaka transfer grafiği.	64
Şekil 4.22: Kloroform çözeltilerine ait UV-görünür grafikleri, a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2.	68
Şekil 4.23: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 için tabaka sayısına bağlı UV-görünür spektrumları.	72
Şekil 5.1: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 LB ince filmlerine ait SPR eğrileri. İçerideki grafik: $\Delta\theta$ ile N arasındaki değişim grafiği.	77
Şekil 5.2: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 LB ince filmlerine ait tabaka sayısının fonksiyonu olarak kalınlık grafikleri.	83
Şekil 5.3: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan DPC4 LB ince filmine ait kinetik grafiği, b) DPC4 LB ince filmine ait farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki değişimi grafiği.	85
Şekil 5.4: a) % 60 sabit konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan DPC4 LB ince filmine ait kinetik grafiği, b) DPC4 LB ince filmine ait % 60 sabit konsantrasyonlardaki organik buharlara karşı tepki değişimi grafiği.	87
Şekil 5.5: DPC4 LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.	88
Şekil 5.6: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4P2T LB ince filmine ait kinetik grafiği, b) C4P2T LB ince filminin farklı konsantrasyonlardaki organik buharlara karşı tepki grafiği.	94
Şekil 5.7: a) % 60 konsantrasyona sahip aseton buharı ile C4P2T LB ince filmi sensör etkileşimine ait kinetik grafiği, b) C4P2T LB ince filminin % 60 konsantrasyonundaki organik buharlara karşı tepki grafiği.	95
Şekil 5.8: C4P2T LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.	
Şekil 5.9: a) Farklı konsantrasyonlarda aseton buharı ile C4P4T LB ince film etkileşimi b) C4P4T LB ince film sensörünün farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı yansıyan ışık şiddeti değişimleri.	98
Şekil 5.10: a) % 60 konsantrasyonuna sahip aseton buharının C4P4T LB ince filmi ile etkileşimi b) C4P4T LB ince film sensörünün farklı organik buharlara karşı yansıyan ışık şiddeti değerleri.	100
Şekil 5.11: C4P4T LB ince filmi için yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı değişimi.	
Şekil 5.12: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4F2T LB ince filminin kinetik grafiği, b) C4F2T LB ince filminin farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.	103

Şekil 5.13: a) % 60 konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4F2T LB ince filminin kinetik grafiği, b) C4F2T LB ince filminin % 60 konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.	105
Şekil 5.14: C4F2T LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.	106
Şekil 5.15: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton, b) Farklı konsantrasyonlardaki kloroform buharına maruz bırakılan C4P4 LB ince filminin kinetik grafiği, c) C4P4 LB ince filminin farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.	109
Şekil 5.16: a) % 60 konsantrasyonlardaki aseton buharına, b) % 60 konsantrasyonlardaki kloroform buharına maruz bırakılan C4P4 LB ince filminin kinetik grafiği, c) C4P4 LB ince filminin % 60 konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.	111
Şekil 5.17: C4P4 LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.	112
Şekil 5.18: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4P2 LB ince filminin kinetik grafiği, b) C4P2 LB ince filminin farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.	114
Şekil 5.19: a) % 60 konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4P2 LB ince filminin kinetik grafiği, b) C4P2 LB ince filminin % 60 konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.	116
Şekil 5.20: C4P2 LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.	117
Şekil 5.21: LB ince filmlerin % 60 konsantrasyondaki organik buharlara karşı tepkileri.	119
Şekil 6.1: DPC4 LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.	122
Şekil 6.2: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için DPC4 LB ince filmine ait I_{∞}/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.	124
Şekil 6.3: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan DPC4 LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.	127
Şekil 6.4: C4P2T LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.	128
Şekil 6.5: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4P2T LB ince filmine ait I_{∞}/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.	129
Şekil 6.6: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4P2T LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.	132
Şekil 6.7: C4P4T LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.	13
Şekil 6.8: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4P4T LB ince filmine ait I_{∞}/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.	134
Şekil 6.9: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4P4T LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.	137
Şekil 6.10: C4F2T LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.	138
Şekil 6.11: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4F2T LB ince filmine ait I_{∞}/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.	140
Şekil 6.12: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4F2T LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.	142
Şekil 6.13: C4P4 LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.	144
Şekil 6.14: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4P4 LB ince filmine ait I_{∞}/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.	145

Şekil 6.15: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4P4 LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.	148
Şekil 6.16: C4P2 LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.	149
Şekil 6.17: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4P2 LB ince filmine ait I_{∞}/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.	150
Şekil 6.18: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4P2 LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.	153
Şekil 6.19: % 100 konsantrasyonda organik buharlara maruz bırakılan LB ince filmlerine ait birinci eğim bölgesi için difüzyon katsayısı değerleri.	155
Şekil 6.20: % 100 konsantrasyonda organik buharlara maruz bırakılan LB ince filmlerine ait ikinci eğim bölgesi için difüzyon katsayısı değerleri.	155

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Literatürde mevcut kaliks[n]aren SPR sensör materyallerine ait kinetik ölçüm data analizi.	14
Tablo 4.1: DPC4 tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.	36
Tablo 4.2: DPC4 tek tabakaya ait karakteristik parametreler.	37
Tablo 4.3: C4P2T tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.	43
Tablo 4.4: C4P2T tek tabakaya ait karakteristik parametreler.	45
Tablo 4.5: C4P4T tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.	48
Tablo 4.6: C4P4T tek tabakaya ait karakteristik parametreler.	50
Tablo 4.7: C4F2T tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.	52
Tablo 4.8: C4F2T tek tabakaya ait karakteristik parametreler.	54
Tablo 4.9: C4P4 tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.	57
Tablo 4.10: C4P4 tek tabakaya ait karakteristik parametreler.	59
Tablo 4.11: C4P2 tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.	61
Tablo 4.12: C4P2 tek tabakaya ait karakteristik parametreler.	63
Tablo 4.13: Kaliks[4]aren maddelerine ait transfer oranları.	65
Tablo 5.1: Kaliks[4]aren LB ince film tabakalarına ait kalınlık ve kırılma indisi değerleri.	79
Tablo 5.2: DPC4 LB ince filmine ait kinetik ölçümlerin analizi.	90
Tablo 5.3: Organik buharların fiziksel özellikleri.	92
Tablo 5.4: C4P2T LB ince filmine ait kinetik ölçüm data analizi.	97
Tablo 5.5: C4P4T LB ince filmine ait SPR kinetik ölçümlerine ait data analizi.	102
Tablo 5.6: C4F2T LB ince filmine ait kinetik ölçüm data analizi.	107
Tablo 5.7: C4P4 LB ince filmine ait kinetik ölçüm data analizi.	113
Tablo 5.8: C4P2 LB ince filmine ait kinetik ölçüm data analizi.	118
Tablo 6.1: DPC4 LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.	125
Tablo 6.2: C4P2T LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.	130
Tablo 6.3: C4P4T LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.	135
Tablo 6.4: C4F2T LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.	141
Tablo 6.5: C4P4 LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.	146
Tablo 6.6: C4P2 LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.	151

SEMBOL LİSTESİ

μl	: Mikrolitre
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
Å	: Angstrom
A	: Yüzey alanı
a_0	: Molekül başına düşen alan
c	: Konsantrasyon
cP	: Centipoise
D	: Dipol moment
D_s	: Difüzyon katsayısı
I	: Işık şiddeti
M_w	: Molekül ağırlığı
n	: Kırılma indisi
N	: Newton
N_A	: Avogadro sayısı
nm	: Nanometre
Pa	: Pascal (N m^{-2})
γ	: Yüzey gerilimi
ΔI	: Işık şiddeti değişimi
ϵ	: Dilektrik sabiti
λ	: Dalga boyu
a	: Sönümlenme katsayısı
b	: Radyasyonun yol uzunluğu
μ	: Kütle absorbans katsayısı
π	: Yüzey basıncı
ρ	: Yoğunluk

ÖNSÖZ

Öğrencisi olmaktan onur duyduğum, mesleki bilgi ve tecrübesiyle bana ışık tutan, kıymetli vaktini benden esirgemeyen, hakkını asla ödeyemeyeceğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Rifat ÇAPAN'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim. Hayalimi gerçekleştirmek üzere çıktığım bu uzun ve zorlu yolda, akademik birikimi ve vizyonu ile doktora tezime katkıda bulunan, her daim yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Matem ERDOĞAN'a derin saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum. Öneri ve destekleri ile tezime katkıda bulunan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ'a çok teşekkür ederim.

Lisansüstü öğrenimim boyunca bilgisine her zaman başvurduğum çok kıymetli hocam Prof. Dr. İnci ÇAPAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Doktora tez çalışmamda kullandığım kalıs[4]aren türevi organik materyalleri temin eden Prof. Dr. Mevlüt BAYRAKÇI'ya ve Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN'e teşekkür ederim.

Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne desteklerinden dolayı ve emeği geçen tez savunma sınavı jüri üyelerine teşekkür ederim.

Tüm yaşantım boyunca bana destek olan canım aileme; annem Aymelek ÖZKAYA, babam İsmet ÖZKAYA ve ağabeyim Çağdaş ÖZKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2021

Cansu Özkaya

1. GİRİŞ

1.1 Supramolekül Nedir?

Günümüzde ilaç sanayi, sensör teknolojisi, nanobilim uygulamaları ve nanomoleküler cihazlar gibi farklı disiplinlerde kullanılma potansiyeli olan supramoleküller, fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerde, mühendislik, tıp, malzeme ve savunma sanayi gibi uygulamalı bilimlerde çalışan bilim insanlarına ve sanayi sektörüne büyük bir fırsat tanımaktadır. Supramoleküler kimyanın önemi, 1987’de Nobel ödüllü Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn ve Charles J. Petersen’in araştırma çalışmaları tarafından ortaya çıkarılmıştır [1]. Supramoleküler kimya, “molekülün ötesindeki kimya” [2], “kovalent bağ içermeyen yapılar” ve “moleküler arası bağın tasarlanmış kimyası” şeklinde tanımlanmaktadır [3]. Bu kavram Lehn tarafından [4] “kovalent olmayan bağın kimyası” olarak betimlenmiş ve [5] moleküler kimyada kovalent bağlarla bağlanmış atomlardan daha sofistike moleküller oluşturmak için çok çeşitli ve güçlü prosedürler geliştirmiştir [2]. Supramoleküler kimya, moleküller arası kuvvetler (Van der Waals etkileşimi, elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı, hidrofobik kuvvetler, π - π etkileşimleri, dipol-dipol etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimler) [6, 7] tarafından bir arada tutulan iki veya daha fazla kimyasal grubun birleşmesiyle daha kompleks yapılarda organize olmuş moleküller ile ilgilenen, klasik moleküllerin ötesinde bir kimyadır [8, 9]. Kompleks bir şekilde tasarlanmış bir supramolekül, her birinin farklı bir işlevi yerine getirmesi amaçlanan birçok alt birim içermektedir [10-12]. Bu geniş ve kompleks moleküllerin farklı alt gruplar içmesi, bu tür molekülleri farklı uygulama alanlarında kullanma potansiyeli doğurmaktadır. Örneğin; seçici “konak-konuk (host-guest)” komplekslerinin geliştirilmesi [13] özellikle, bir konak alt grup içeren molekülün belirli bir konuyu seçerek tanıyabilmesi önemli bir keşif olarak değerlendirilmiştir. Konak-konuk etkileşimleri yardımıyla moleküler tanıma fikri, Emil Fischer tarafından 1894 yılında öne sürülmüş ve anahtar-kilit prensibi ilk kilometre taşlarından biri olarak kabul edilmiştir [14]. Charles Pedersen’in, 1967’de moleküler tanıma yeteneğine sahip ilk yapay konak molekülü olan taç eteri keşfetmesinin ardından [15], Donald Cram bu fikri farklı moleküler sistemlere geliştirerek yeni bir kimya alanı olan konak-konuk kimyasını inşa etmiştir [16]. Taç eterlerin bağlanma kabiliyetini daha da geliştirmek için, Cram ve grubu tarafından halkalı bileşikler (spherands) adı verilen, kâse şeklindeki moleküllerin sentezlenmesi başarılmıştır [17]. Bu moleküller, küresel bir kavite etrafında düzenlenmiş ve bir konuk katyonunu içerecek şekilde tasarlanmıştır [18]. Konak-konuk kimyası, konak ve konuk molekülleri arasındaki seçici

etkileşimleri incelemekte olup [19], konak molekülleri genellikle kaliksaren, siklodekstrin, ftalosiyanin vb. büyük bir boşluk hacmi içeren moleküllerden oluşur. Konuklar ise tipik olarak tamamlayıcı bir şekle sahip olmanın yanında konak molekülü ile etkileşimde bulunmaya eğilimli olmalıdır [11]. Böylece her iki molekül etkileşerek, aralarında moleküler tanıma veya moleküler seçicilik gerçekleşir [20].

1.2 Kaliksarenler

Taç eterler [21] ve doğal bir glikoz oligomeri olan siklodekstrinlerden [22] sonra halkalı yapıda bir fenol-formaldehit oligomeri olan kaliksarenler üçüncü nesil supramoleküllerdir [23].

Kaliksaren ismi Gutsche tarafından verilmiş olup [24], kaliks (calix) krateri adı verilen bir tür çanak, taç veya vazoya benzetilmiştir [25]. “Kaliks” şekli betimlerken “aren (arene)” ise aril gruplarını temsil etmektedir. Kaliksareni, siklik tetramer olarak belirtmek için kaliks ve aren arasına bir parantez [n] yerleştirilir. Parantezdeki “n” ifadesi ise molekül kapsamındaki fenol birimlerin sayısını yani makrosikliğin büyüklüğünü gösterir [26].

Kaliks[n]aren ailesinin üyesi olan kaliks[4]arenler alkalik koşullar altında halkalı yoğunlaşma yoluyla formaldehit ve para-süstitüeli fenollerden hazırlanırlar [27]. Benzersiz taç yapıları nedeniyle iyonların ve moleküllerin etkili ve seçici reseptörleri olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar [28]. Boşluklu yapılarının yanı sıra alt (lower rim) ve üst (upper rim) süstitüeleri sayesinde hedeflenen konuk moleküllerini seçici olarak tanıyabilmesi için şekil ve boyutları kontrol edilebilen [29] kaliks[n]aren maddeleri, bağlanan hidrofilik ve hidrofobik gruplar sayesinde, su yüzeyinde rahatca organize edilebilir ve ince film tabakaları halinde katı yüzeylere aktarılabilir [30]. Bu ince filmler, kaliks[n]arenlerin boşluklu yapısı nedeniyle, konak-konuk etkileşmeleri için uygun olup çeşitli organik bileşiklerin tespit edilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmıştır [31, 32].

1.3 Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)

İnsanların enerjiye olan taleplerinin, endüstrideki gereksinimlerin ve araç sayılarındaki hızlı artışın, çevreye özellikle hava kirliliğine olumsuz birçok yansımaları olmuştur. Kontrolsüz bir şekilde havaya salınan CO₂, CO, SO_x, NO_x, HCl, NH₃ gibi birçok gazın, ozon tabakasının incinmesi, asit yağmuru ve küresel ısınma vb. çevre sorunlarına neden olması sonucunda dünyamızın ekolojik dengesini bozarak, canlılarda birçok hastalığa

neden olmuştur. Çevre kirliliğinde etkin rol oynayan uçucu organik bileşiklerin (VOCs) kökenleri antropojenik veya doğal kaynaklardır. Benzenler, alkoller, eterler, ketonlar ve benzerlerini içeren VOCs, yüksek buhar basıncına (20 °C'de 10 Pa) sahip olup, zararlı ve/veya zehirli yapıları nedeniyle hava kirliliğinde etken faktörlerden birisidir. Günlük yaşamımızda canlıların VOCs'a maruz kalması, özellikle insan ve hayvanlarda merkezi sinir sisteminin çalışmasında yavaşlama, cilt ve gözlerde tahriş, kusma vb. çeşitli sağlık sorunlarına neden olduğu bilinmektedir [33]. Ayrıca uzun süreli maruz kalınması durumunda mutasyon ve kanser riskini de artırmaktadır [34]. Bu tez kapsamında seçilmiş olan VOCs'a ait bilgiler aşağıda kısaca tanımlanmıştır.

1.3.1 Aseton

Aseton (C_3H_6O), renksiz, yanıcı, oldukça uçucu ve reaktif bir bileşiktir. Kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Oda sıcaklığında buharlaşması kolay olup, insanlarda baş ağrısına, yorgunluğa, gözlerde ve boğazda tahrişe, bulantıya ve sinir sisteminin zarar görmesine neden olabilir. Diyabetik hastalar için, insülin yokluğu nedeniyle yağ, glikoz yerine selüloz için enerji olarak kullanılır. Bu nedenle ketoasidoz, metabolik aktivite sırasında ketonların birikmesine bağlı olarak ortaya çıkar ve bu da nefeste aseton kokusuna sebep olur [35, 36].

1.3.2 Kloroform

Kloroform ($CHCl_3$), renksiz, tatlı kokulu, yoğun bir sıvı olup, yanıcı, tahriş edici ve tehlikeli bir kimyasaldır. Kloroform buharı merkezi sinir sistemini baskılar, yaşam ve sağlık için tehlikelidir. Kısa bir süre için yaklaşık 1000 ppm solunması baş dönmesine, halsizliğe ve baş ağrısına neden olabilir. Kloroforma sürekli maruz kalma, karaciğere ve böbreklere zarar verebilir, cilt ile teması tahriş ve yaralara neden olabilir. Belirli bir dozun üzerinde ölüme dahi sebep olabilir. Belirtilen nedenlerden ötürü, kloroform buharının kullanıldığı mekânlarda, doğru ve düşük ppm mertebesinde dedekte edilebilmesi önem arz etmektedir.

1.3.3 Etil Asetat

Etil asetat ($C_4H_8O_2$), boyalar veya tıbbi ara ürünler için en yaygın kullanılan çözücülerden biridir. Etil asetatın genellikle daha az zarar verdiği düşünülse de, insan sağlığı için zararlı olduğu göz ardı edilmemelidir. Etil asetat gözlerde, burun ve boğazda tahrişe neden olur; aşırı solunursa halsizlik, uyuşukluk, bilinç kaybı yaratır. 400 ppm etil asetatın solunması,

akut türü hastalıklara neden olabilir. Yüksek konsantrasyonlarda etil asetat solunması, kanda lökosit yüksekliği gibi etkilerin yanında böbreklere ve karaciğere zarar verebilir [37].

1.3.4. Benzen

Karakteristik bir kokuya sahip renksiz bir sıvı olan benzen (C_6H_6), petrol rafineri de dâhil olmak üzere birçok petrokimyasal işlemin bir yan ürünüdür. Benzen buharı, otomotiv emisyonları, iç mekân boyaları, endüstriyel baca gazları ve günlük yaşamda sıklıkla karşılaşılan ve insan sağlığı için potansiyel bir tehlike arz eden organik atıkların yanması ile ilişkili çeşitli alanlarda bulunan bir atmosferik kirleticidir. Oldukça yanıcı ve toksik aynı zamanda bir kanserojendir. ABD Çevre Koruma Dairesi ve Avrupa Komisyonu tarafından insan kanserojeni olarak tanımlanmıştır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) düzenlemeleri göz önüne alındığında, benzen, 5 ppb ($16.25\mu g m^{-3}$) atmosferde izin verilen maksimum maruz kalma sınırına sahip bir kanserojendir. Bu nedenle düşük konsantrasyonlarda benzen buharı tespiti, sağlık ve çevre koruma için hayati öneme sahiptir. Motorlu taşıtların egzoz dumanlarında bulunduğu için kentsel alanlarda önemli bir tehlikedir. Düşük konsantrasyonlarda benzen buharına uzun süreli maruz kalma, aplastik anemi ve pansitopeni ve akut lenfositik lösemi gibi ciddi hemotoksik etkilere yol açar [38].

1.3.5 Metanol

Metanol (CH_3OH), farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılan bir organik çözücüdür. Yakıt, antifriz ve laboratuvar çözücüsü olarak kullanılır. Metanol doğada oldukça toksik olduğundan, buharını çok düşük konsantrasyonlarda tespit etmek çok önemlidir. Gaz sensörü uygulamaları için VOCs arasında metanol, etanol ve aseton ile karşılaştırıldığında daha az çalışılmış bir organik bileşiktir [39]. Bu nedenle, havada metanol buharını tespit edebilen güvenilir sensörlerin geliştirilmesine daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Oldukça yanıcı, zararlı hatta ölümcüldür. Solunduğunda veya cilt ile temasında genellikle insan sağlığı için tehlikelidir. Metanol sızıntısının tespiti için, özellikle oda sıcaklığında yüksek hassasiyetle çalışan, sensörlere ihtiyaç vardır.

Düşük kaynama ve hızlı buharlaşma özelliklerine sahip VOCs'un çevreye verdiği zararı en aza indirmek ve hava kalitesini arttırmak için, bunların izlenmesi ve kontrol altına alınabilmesi önemli araştırma konularından birisi olmuştur. Ortamdaki kirletici seviyesinin doğru bir şekilde tespit edilebilmesi için gaz kromatografisi, optik spektroskopisi, kütle

spektroskopisi ve gaz sensör ölçüm sistemleri gibi birçok yöntem geliştirilerek kullanılmaktadır. Bu tekniklerde temel hedef, hızlı sonuç alabilen, yüksek tepki miktarına sahip, geri dönüşümlü ve çok kullanımlı, kendini yenileyebilen, uzun ömürlü, yüksek hassasiyete ve seçiciliğe sahip sensör malzemelerinin kullanılarak, doğru ve güvenilir sonuçların elde edilmesidir.

1.4 Tezin Kapsam ve Amacı

Doğru ve güvenilir sensörlerin üretilmesi için moleküler düzeydeki etkileşmelere uygun maddeleri dizayn etme ve sentezleme, onların sensör özelliklerini test etme, günlük yaşamda kullanılabilir hale getirme ve ticari olarak pazarlama aşamaları dikkate alındığında bu konu uzun ve geniş kapsamlı araştırmaları içermektedir. Bu doktora tez kapsamında, VOCs (aseton, kloroform, etil asetat, metanol ve benzen) buharlarına karşı, moleküler düzeydeki etkileşmelere cevap verecek şekilde tasarlanan 6 adet kaliks[4]aren maddesinin ilk kez Langmuir-Blodgett (LB) film karakterizasyonu, sensör özelliklerinin incelenmesi ve difüzyon mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmıştır. Bu maddeler sırası ile şu şekildedir: 5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(3-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (DPC4), 5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(2-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P2T), 5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(4-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P4T), 5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(furane methyl acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4F2T), 25,27-di-(4-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P4) ve 25,27-di-(2-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P2). Kaliksaren maddeleri düşük konsantrasyona sahip organik buharları algılamada oldukça başarılı olmalarının yanında gözenekli yapıları sayesinde difüzyon etkileşme mekanizmasına da izin verirler. Bu nedenlerle VOCs tespiti için bu 6 madde seçilmiş ve LB ince film üretim tekniği kullanılarak farklı alttaşlar üzerine hassas sensör tabakaları şeklinde üretilmiştir. Üretim aşaması ultraviyole (UV)-görünür spektroskopisi ve yüzey plazmon rezonans (SPR) teknikleri ile kontrol edilmiştir. LB hassas tabakaların sensör özellikleri SPR yöntemiyle test edilmiştir. Moleküler düzeydeki etkileşmeleri ve difüzyon mekanizması Fick'in erken-zaman difüzyon yasası yardımıyla aydınlatılmıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasının temel hedefi, bu maddelerin sensör özelliklerinin aydınlatılarak, sensör teknolojisine kazandırmak ve sensör mekanizmasının incelenerek evre kirliliği ve sensör etkileşmeleri konusundaki literatüre katkıda bulunmaktır.

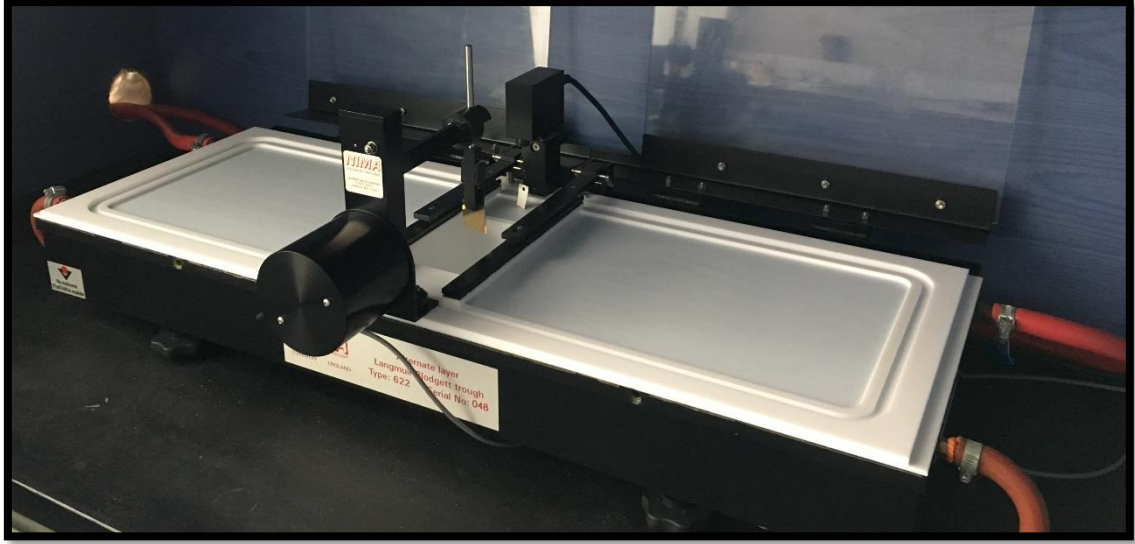
2. LANGMUIR-BLODGETT (LB) FİMLERİ

LB ince film kaplama tekniği günümüzde supramolekülerin su yüzeyinde düzenli bir tabaka oluşturması ve onların katı yüzeylere aktarılması için bilinen en eski yöntemlerden birisidir. Bu teknikte ince filmlerin moleküler dizaynları ve kalınlıkları nanometre mertebesinde rahatça kontrol edilebilmektedir [40]. Bu yöntemde, çözelti halinde hazırlanmış olan karışım mikrolitre şırınga yardımıyla su yüzeyine yayılır. Oda sıcaklığında çözücünün kolayca buharlaşması sonrası, molekülün sahip olduğu hidrofilik ve hidrofobik gruplar yardımıyla, molekül hava-su ara yüzeyinde tutunur. Hareketli bariyer sistemi sayesinde bu moleküller bir araya toplanarak, düzenli bir mimari yapı oluşturulur. Yüzen bu düzenli tek tabaka, bir platforma tutturulmuş yukarı aşağı hareket eden katı yüzey üzerine aktarılır. Bu işlemin tekrarlanması sonucu çok tabakalı LB ince filmler üretilir. Bu bölümde LB film tekniği detaylı bir şekilde verilmiştir.

2.1 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Kaplama Tekniği

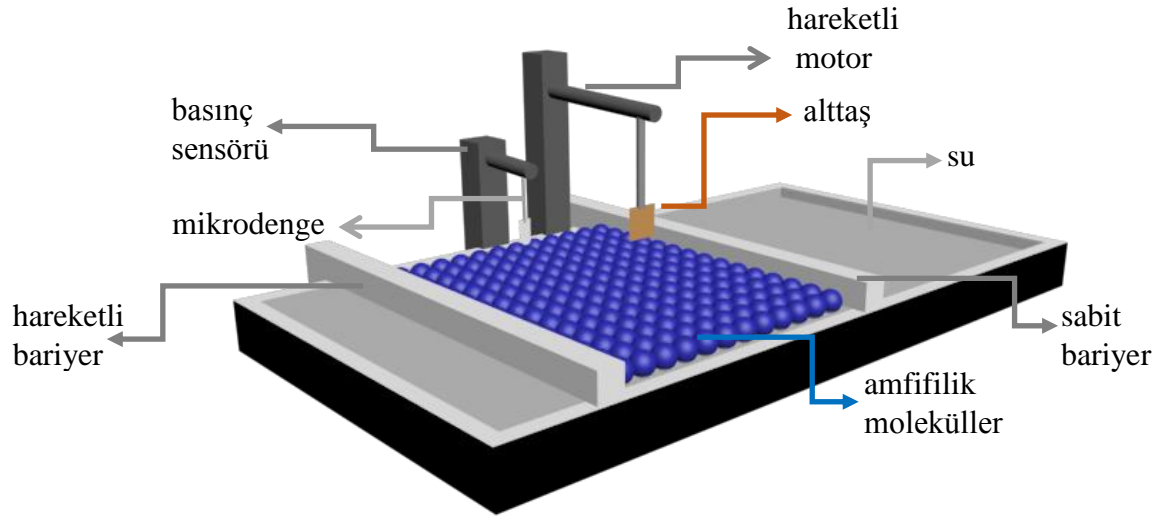
1934 yılında Irving Langmuir ve Katherine Blodgett'in su yüzeyinde yüzen organik tek tabakayı cam bir plakaya aktarmaları [41] sonucunda geliştirilen bu teknik hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. 21. yüzyıl teknolojisi olarak bilinen nanoteknoloji alanındaki çalışmaların nano cihazlar üretme ve günlük hayatımızda kullanılabilir olması için sarf edilen gayretleri her geçen gün artmaktadır. Nano boyutlardaki yapıların anlaşılması, daha hassas ve güvenilir cihazlar geliştirilmesinde oldukça önemlidir. Nano boyutlarda nano yapılar hazırlama kabiliyetine sahip olan LB ince film tekniği, günümüzde popülaritesini devam ettirmektedir. Bu ince filmlere duyulan ilginin artmasının nedeni, LB tekniğinin, molekülleri istenen oryantasyonda düzenleme, kalınlığı nano boyutlarda ayarlayabilme, simetrik ya da asimetrik yapılar oluşturabilme ve tek ya da çok katlı üretim yapabilme kabiliyetlerine sahip olmasıdır. LB filmlerinin ilgi çeken diğer önemli özelliğinden birisi de maliyetinin düşük ve üretim aşamasının kolay olmasıdır.

İlk LB film deneyleri mutfakta başlamış olmasına rağmen, günümüzde üretilen gelişmiş LB film tekneleri ile simetrik veya asimetrik mimariye sahip (X-, Y-, Z- tipi veya AL-tipi) organik, organik-organik, organik-inorganik veya metal içeren organik yapıların üretimi mümkündür. Şekil 2.1'de LB ince film teknesinin gösterimi mevcuttur.



Şekil 2.1: LB ince film teknesi.

Bu kadar farklı yapıda üretimi mümkün olan LB filmler fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimi, elektronik aygıtlar, sensör teknolojileri gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Şekil 2.2 çift vagonlu LB film teknesinin üç boyutlu şematik gösterimini temsil etmektedir.



Şekil 2.2: Çift vagonlu LB film teknesinin üç boyutlu şematik gösterimi.

LB teknesinin temel parçaları, su havuzu oluşturacak şekilde dizayn edilmiş teflon ve onu destekleyici metal bir platformdan oluşmaktadır. LB film üretim teknesinin her iki ucunda su yüzeyinde hareket edebilen teflon kaplı bariyerler mevcuttur. Bunlardan birisi sabitlenerek madde miktarı kullanımını azaltmak ve ekonomik çalışmayı teşvik etmek

mümkündür. Yüzey basıncını ölçmek için Wilhelmy plaka prensibine göre çalışan basınç sensörü kullanılır. LB film teknesi tek bölmeli kullanılacaksa 1 adet basınç sensörü, iki bölmeli kullanılacaksa 2 basınç sensörü gereklidir. Wilhelmy plaka yönteminde, hava-su ara yüzeyindeki basınç değerini ölçmek için yüzey gerilimi (γ) formülünden faydalanılır (Denklem 2.1).

$$\pi = \gamma_w - \gamma \quad (2.1)$$

γ_w : saf suyun yüzey gerilimidir. Denklem 2.1 uygulanarak ve bir elektronik mikro terazinin kolundan desteklenen bir kromotografi kağıdı kullanılarak yüzey basınç değerleri bilgisayar üzerinden kontrol edilir. Uygulanan kuvvet, yüzey gerilimi ile doğru orantılıdır. Saf suyun yüzey geriliminin sıfır seviye göstergesi referans olarak alınır. y-ekseni boyunca hareket edebilen alttaş tutucusu bilgisayar kontrollü olup, hareketli motor yardımıyla istenilen hızda alttaşın pozisyonu belirlenir.

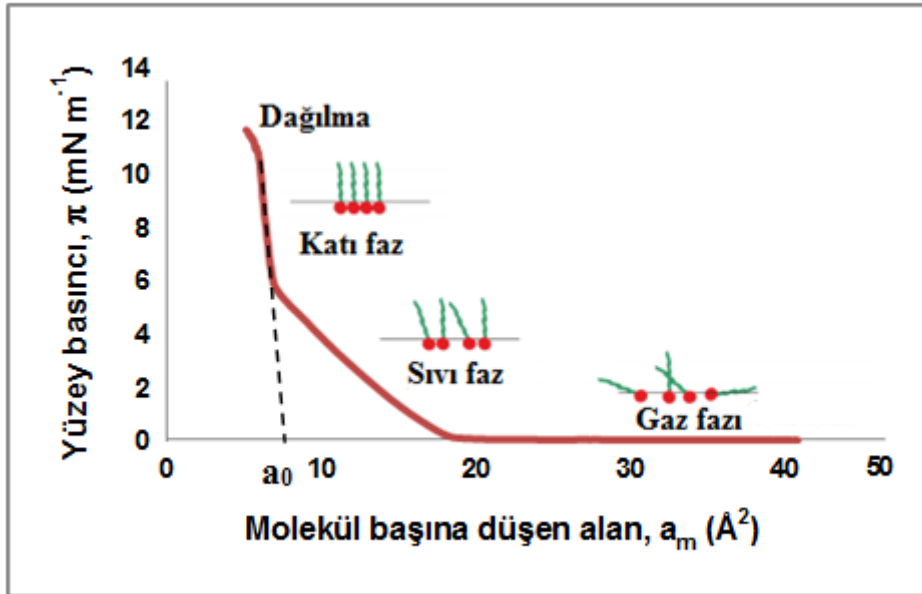
2.2 LB İnce Film Maddeleri

Su yüzeyinde Langmuir tek tabakası oluşturmak için, incelenecek organik maddenin su içerisinde çözünmemesi, oda sıcaklığında uçuculuğu yüksek bir çözücü içerisinde homojen bir şekilde çözünmesi ön şarttır. LB film maddeleri kafa “suyu seven polar gruplar” ve kuyruk “suyu sevmeyen apolar” molekül grupları olmak üzere iki temel gruptan oluşur. Kafa kısmı, tipik olarak güçlü bir dipol momente sahip olup, -OH, -COOH, -NH₂ gibi genellikle hidrojen bağlayabilen hidrofilik (suyu seven) bir molekül grubu içerir. Diğer yandan kuyruk kısmı -CH₂, -CH₃ gibi hidrofobik (suyu sevmeyen) gruplardan oluşur. Bunlar, tipik olarak uzun bir alifatik zincir grupları olarak bilinir. Hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren bu moleküller amfifilik molekül olarak isimlendirilirler.

2.3 Tek Tabakanın Langmuir Özellikleri

Amfifilik yapıya sahip olan LB film maddesi uçucu bir organik çözücü (kloroform, heksan, toluen vb.) içerisinde bir ultrasonik karıştırıcı yardımıyla homojen bir dağılım gösterecek şekilde çözünür. Hazırlanan bu çözelti belli bir hacimde, mikrolitre şırınga yardımıyla LB film teknesinde temizliği kontrol edilmiş su yüzeyine çok yavaş bir şekilde damlacıklar halinde yayılır. Damlacıkların hızlı bir şekilde yüzeye yayılmasının ardından 15-20 dakika çözücünün buharlaşması için zaman verilir. Daha sonra moleküller, su yüzeyinde birbiri ile etkileşimleri düşük olacak şekilde, rastgele bir dağılımla yayılırlar. Aralarındaki

etkileşmelerin çok düşük olması nedeniyle basınç değerinin ölçümünde kullanılan ve suya belli bir miktar daldırılmış olan kromotografi kağıdına herhangi bir yüzey basıncı uygulayamazlar. Bu sebeple su yüzeyindeki molekülün bu durumu gaz fazı olarak adlandırılır. Devamında su yüzeyi üzerinde yüzen moleküllerin davranışlarının incelenmesi için, teknedeki bariyerler yavaş yavaş kapatılarak yüzey alanı azaltılır. Alanın azalmasıyla moleküller birbirine yaklaşarak, etkileşmeye başlarlar. Bu etkileşmeler yüzey basınç sensörü yardımıyla ölçülerek, yüzey basıncının (π), yüzey alanına (A) değişimi ölçümü elde edilir. LB film tekniğinde elde edilen π - A grafiği, izoterm grafiği olarak adlandırılır ve hava-su ara yüzeyindeki tek tabakanın karakteristik davranışını gösterir. Şekil 2.3'de ideal bir izoterm grafiği olarak verilebilecek π - A grafiği mevcuttur. Molekül başına düşen alan (a_0) parametresi, yüzey alan değişiminin minimum olduğu ve yüzey basıncının hızla arttığı (katı faz) durumdaki katı faz eğrisinden yüzey alanına çizilen dikmenin (extrapolation metodu) olduğu değeri, diğer bir ifade ile tek tabakaya ait izotermin sıfır basınç değerine izdüşümü ile belirlenir [42].



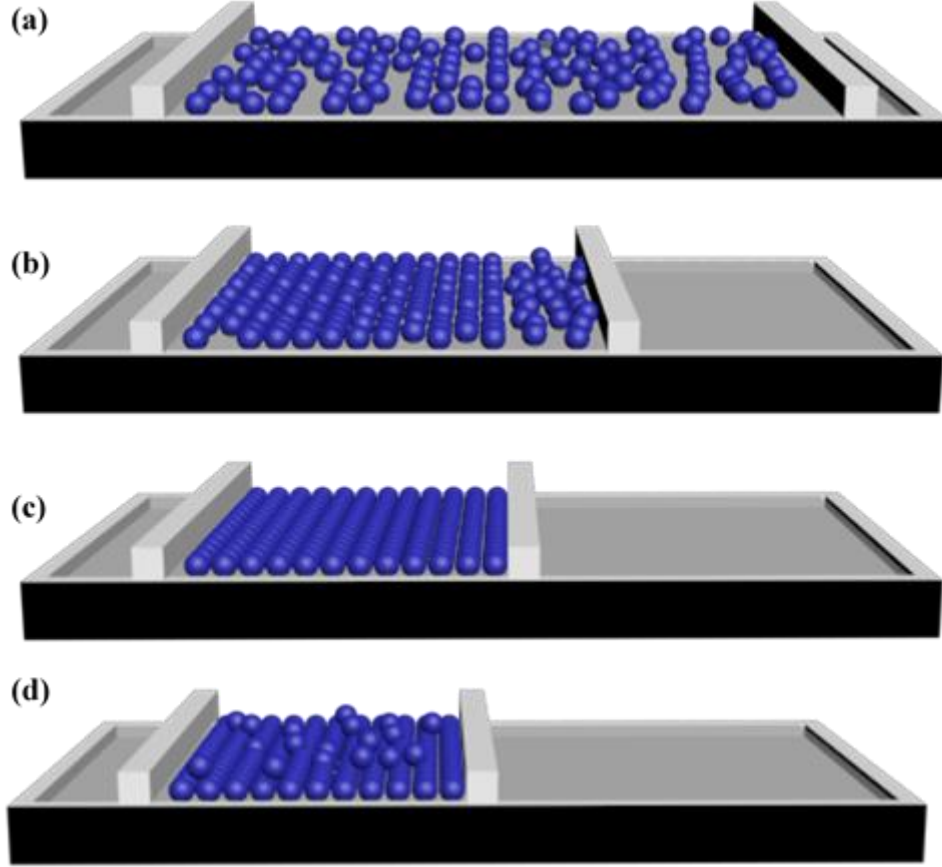
Şekil 2.3: İdeal izoterm grafiği.

Molekül başına düşen alan (a_m) şu şekilde tanımlanmaktadır [43].

$$a_m = \frac{A M_w}{c N_A V} \quad (2.2)$$

Burada, A : bariyer tarafından sıkıştırılan alan, M_w : kaliks[4]aren'e ait molekül ağırlığı, c : çözelti konsantrasyonu, V : su yüzeyine serpiyen çözelti hacmi ve N_A : Avogadro sayısıdır.

Şekil 2.3 kısaca şu şekilde açıklanabilir. Molekül başına düşen alan yeterince büyük ise, moleküller arası etkileşimler çok küçük olduğu için, su yüzeyindeki tek tabakanın kromatografi kağıdı üzerine uyguladığı basınç oldukça düşüktür (Şekil 2.4 (a) gaz fazı). Su yüzeyindeki tek tabaka bariyer yardımıyla sıkıştırılmaya devam ederse, A değeri azalırken π değeri yavaş yavaş artmaya başlar (Şekil 2.4 (b) sıvı faz). Hava-su ara yüzeyindeki tek tabakanın sıkıştırılması süreci devam ederken ince film üretimi için ideal olan düzenli bir moleküler mimari oluşur. Moleküller arası etkileşimler en yüksek düzeyde gerçekleşir ve yüzey alanındaki değişim neredeyse sabit kalırken yüzey basıncı hızla artar. LB ince film üretimi bu basınç aralığındaki değerlerde gerçekleştirilir (Şekil 2.4 (c) katı faz). Eğer bariyer sıkıştırma işlemine devam ederse hava-su ara yüzeyindeki tek tabakanın düzenli yapısı bozularak bazı moleküller üst üste çıkabilir, bazı moleküller de batma eğilimi gösterebilir. Bu durumda yüzey basıncında hızlı bir düşme gözlenir ve düzenli tek tabakanın dağılması (collapse) gerçekleşir (Şekil 2.4 (d)). π - A izoterm grafiği su yüzeyindeki tek tabakanın davranışlarının anlaşılmasının yanında, ince film üretim esnasında sabitlenecek olan yüzey basıncının tespitinde de kullanılır.

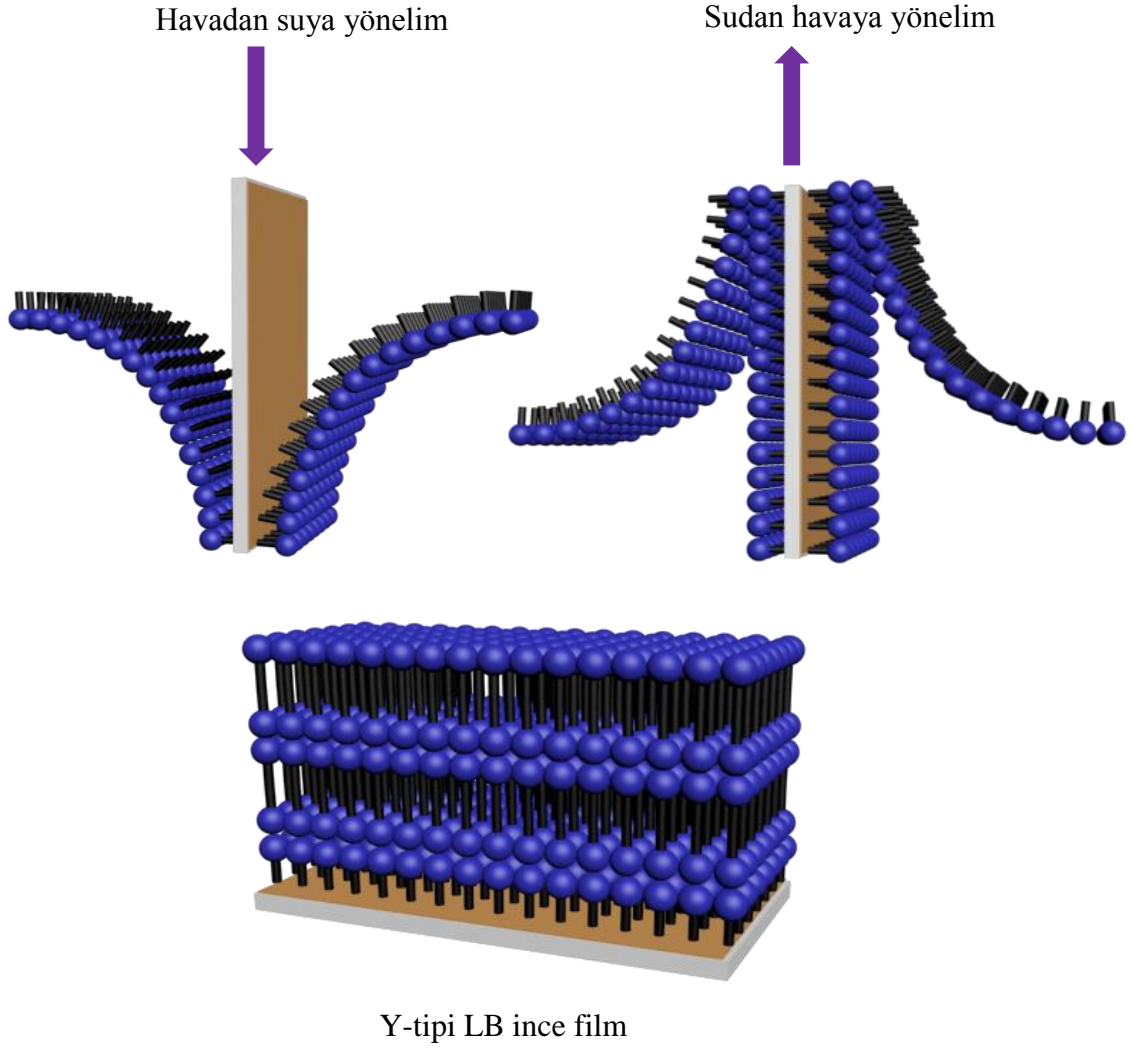


Şekil 2.4: Faz geçişleri, a) Gaz fazı, b) Sıvı faz, c) Katı faz ve d) Dağılıma.

2.4 LB İnce Film Üretimi

Bu tez çalışmasında, LB ince film üretim tekniği ile supramoleküler kimyadaki konak-konuk etkileşimleri göz önüne alınarak, katı alttaşlar üzerine kaliks[4]aren türevi boşluklu konak yapıları inşa edilmiştir. UV-görünür spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları için seçilen katı alttaş kuartz cam iken, SPR spektroskopisi aracılığıyla gerçekleştirilen sensör çalışmalarında altın kaplı cam yüzey alttaş olarak belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında üretilen tüm ince filmler için Y-tipi LB kaplama tekniği kullanılmıştır. Y-tipi LB film kaplama yönteminde, katı alttaş yüzeyine, hem havadan suya yönelimi esnasında hem de sudan havaya yöneliminde molekül tutunması sağlanmaktadır. Altın kaplı cam yüzey üzerine çok tabakalı Y-tipi LB ince film yapısı Şekil 2.5’de verilmiştir. 6 farklı LB ince film materyali (DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2) kullanılarak Y-tipi filmler üretilmiştir. UV-görünür ve SPR teknikleri, LB film üretim aşamalarında, film kalitesinin kontrol edilmesinde kullanılmıştır. Tablo 2.1’de

literatürde mevcut kaliks[n]aren SPR sensör materyallerine ait kinetik ölçüm data analizleri verilmiştir.



Şekil 2.5: Altın kaplı cam yüzey üzerine çok tabakalı Y-tipi LB ince film yapısı.

Tablo 2.1: Literatürde mevcut kaliks[n]aren SPR sensör materyallerine ait kinetik ölçüm data analizi.

VOCs	Materyal	Tepki süresi (s)	Geri dönüşüm süresi (s)	ΔI (a.u)	Referans
Kloroform	C11TEA	2-3.9	3.5-7.3	159.850	[44]
	Calix[8]acid	3	5	-	[45]
	Calix (2L)	2-3	15-20	1.130	[46]
	Calix[4]arene	-	-	30	[47]
Benzen	C11TEA	1.1-2.5	2.5-5.6	79.270	[44]
	Calix[4]amine	3	8	-	[48]
	Calix (2L)	2-3	15-20	1.930	[46]
	Azo-calix[4]resorcinarene	2-3	-	-	[49]
	Tetranitro-oxacalix[4]arenes (1-3)	-	2-3	-	[50]
	C4AsTr	-	-	0.214	[51]
Aseton	Calix[4]arene	-	-	24	[47]
	Tetranitro-oxacalix[4]arenes (1-3)	-	2-3	-	[50]
Etil asetat	DPC4	1-4	1-4	0.009-0.060	[52]
Metanol	DPC4	2-4	2-4	0.011-0.042	[52]

3. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

3.1. Ultraviyole Görünür (UV-görünür) Spektroskopisi

Elektronların orbitaller arası geçişlerine karşılık gelen elektronik enerji seviyelerindeki değişiklikler UV-görünür spektrometresi ile incelenir. Çalışma aralığı 200-800 nm'dir. Bu teknik, çözelti sıvısı veya ışığı geçiren bir katı tarafından emilen ultraviyole veya görünür radyasyon miktarının değişiminin ölçülmesi prensibine dayanır. Bu yöntem, katı ince film araştırmalarında üretim aşamalarının takip edilmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Absorbsiyon şiddetindeki değişiminin ince film kalınlığına bağlı olarak incelenmesi suretiyle, ince film üretim aşaması irdelenir. LB ince film araştırmalarında ise su yüzeyinde yüzen tek tabakanın katı bir alttaş yüzeyine transfer olup olmadığını ve su yüzeyindeki tek tabakanın hangi miktarda transfer edildiğinin takibinde kullanılır. Sıvı çözeltiler için kullanılan Beer-Lambert yasası (Denklem 3.1), son yıllarda katı ince filmler için de sıkça kullanılmaktadır. Bu yasayı kısaca açıklamak gerekirse;

Beer Yasası: Paralel monokromatik radyasyon ışınının yoğunluğunun eksponansiyel (üstel) olarak azaldığını belirtir ve bu değişim absorpsiyon konsantrasyonu ile orantılıdır.

Lambert Yasası: Paralel monokromatik radyasyon ışınının yoğunluğunun, homojen kalınlıktaki bir ortamdan geçerken üssel olarak azaldığını belirtir. Bu iki yasanın kombinasyonu, Beer-Lambert Yasasını verir.

Beer-Lambert Yasası: Işık demeti, soğurucu bir madde çözeltisi içeren şeffaf bir hücreden geçtiğinde ışık yoğunluğunda azalma meydana gelebilir. Bu yasa sırasıyla, bir elektromanyetik radyasyonun ışık şiddeti (intensity), soğurucu bir ortamdaki ışının yolunun uzunluğu ve soğurucunun konsantrasyonu ile ilişkilendirilir [53].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad (3.1)$$

Burada, A: absorpsiyon (optik yoğunluk), I_0 : ışığın yoğunluğu, I: numune tarafından absorbe edildikten sonra ışığın yoğunluğu, a: sönümlenme katsayısı, b: numune boyunca radyasyonun yol uzunluğu ve c: çözelti konsantrasyonu şeklinde tanımlanmıştır. b ve a sabit sayılardır. Bu nedenle absorpsiyon, konsantrasyon ile doğru orantılıdır.

Bu doktora tezinde ince film üretim aşamasını takip etmek için öncelikle incelenecek maddeyi içeren sıvı çözelti için UV-görünür ölçümleri alınmıştır. İnce film çalışmalarında spektroskopik yöntem yardımıyla absorbansa karşı kalınlık (LB ince filmleri için tabaka sayısı) grafiği elde edilir. Beer-Lambert Yasasına göre, tabaka tabaka oluşum süreci karakterize edilir ve LB ince filmler için Beer-Lambert Yasası Denklem 3.2’de belirtildiği şekliyle tanımlanır [54].

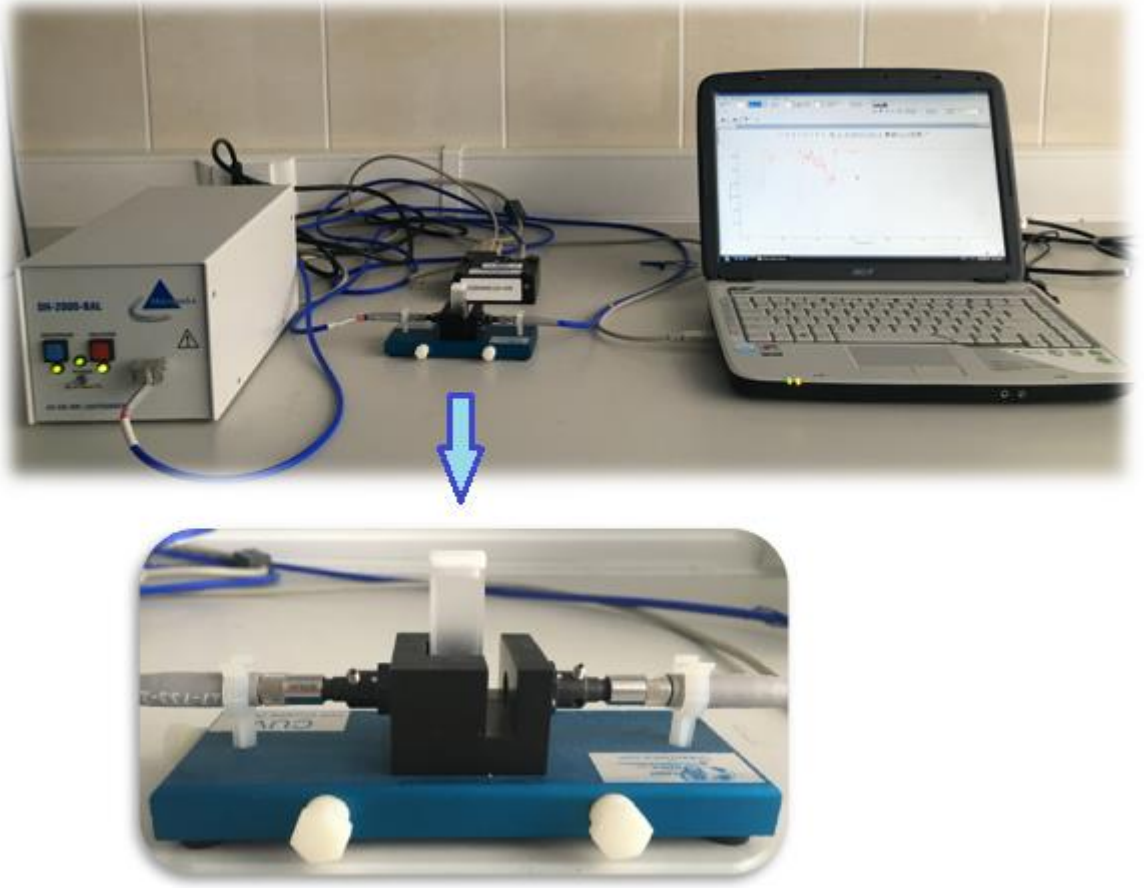
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \mu \rho d \quad (3.2)$$

Burada, μ : kütle absorban katsayısı, ρ : yoğunluk ve d : ince film kalınlığıdır. Kalınlık, tabaka sayısı (N) ile tek molekül tabaka kalınlık değerinin (t) çarpımına eşittir. O halde LB ince film için Beer-Lambert Yasası tekrar düzenlenirse, Denklem 3.3 elde edilir. $\mu \rho d$, L olarak adlandırılır ve N tabaka sayısı için şu şekilde yeniden düzenlenebilir.

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho t N) \quad (3.3)$$

$\mu \rho t$ değerinin sabit olduğu değerlendirildiğinde LB filmler için absorpsiyon şiddeti tabaka sayısı ile orantılıdır.

Tez kapsamında, UV-görünür spektroskopisi hava-su ara yüzeyindeki kaliks[4]aren tek tabakaların (monolayer), kuartz cam yüzeyine ince film tabakaları halinde transfer işlemi aşamasında film oluşumunun takibinde kullanılmıştır. UV-görünür ölçümleri, Ocean Optics UV ışık kaynağı (DH-2000-BAL Döteryum Tungsten ışık kaynağı) ve UV-görünür bölge spektral aralığında (250-850 nm) absorbans modundaki bir spektrometre (USB4000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV-görünür spektrometresinin görseli Şekil 3.1’de mevcuttur.



Şekil 3.1: UV-görünür spektrometresi.

Örnek materyalin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan absorpsiyon spektrometre düzeneğinde optik sinyal, dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek kaydedilir. Işık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektör gibi ana bileşenlere ek olarak spektrometrede ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak ve örnek üzerine belirli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, giriş ve çıkış aralıkları mevcuttur. Kuartz küvet içerisindeki sıvı çözelti veya ince film kaplı altaş gibi bir örnek materyal, ışık yoluna yerleştirilerek ölçüm alınır. Örnek materyalin içine konulacağı küvet veya transfer edileceği altaşın, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış olması önemlidir.

3.2 YüzeY Plazmon Rezonans (SPR) Tekniğı

YüzeY plazmon dalgalarının uyarılması nedeniyle kırınım ağında anormal kırınım olgusu ilk olarak Wood tarafından yirminci yüzyılın başında tanımlanmıştır [55]. Altmışlı yılların sonlarında, zayıflatılmış toplam yansıma yöntemi ile yüzeY plazmonlarının optik olarak uyarılması Kretschmann [56] ve Otto [57] tarafından gösterilmiştir. YüzeY plazmon rezonansı (SPR) potansiyeli, ince filmlerin [58] karakterizasyonu ve metal ara yüzlerde

[59] izleme süreçleri yetmişli yılların sonlarında tanınmıştır. O zamandan beri yüzey plazmonları yoğun bir şekilde incelenmiş ve başlıca özellikleri değerlendirilmiştir [60].

3.2.1 SPR Sistemine Ait Genel Bilgiler

Kuantum teorisine uygun olarak, bir plazmon, elektron yoğunluk dalgasının parçacık adıdır. Fotonlar ve fononlar, sırasıyla ışık ve ses dalgaları için parçacık isimleri olduğu gibi, bir plazmon da plazma dalgasının parçacık adıdır. Tüm dönüşümler gibi, fotondan plazmon dönüşümü sürecinde hem momentum hem de enerji korunumu sağlanmalıdır. Ortamın bileşimi değiştiğinde plazmonların hızı (ve dolayısıyla momentumu) değişir. Momentumdaki değişiklik nedeniyle, rezonansın meydana geldiği gelen ışığın açısı da değişir. SPR açısı esas olarak, metal filmin özelliklerine, gelen ışığın dalga boyuna ve metal filmin her iki tarafındaki ortamın kırılma indisine bağlıdır. Kırılma indisi sıcaklığa duyarlı olduğu için, ölçümleri tanımlanmış sıcaklıklarda yapmak önemlidir.

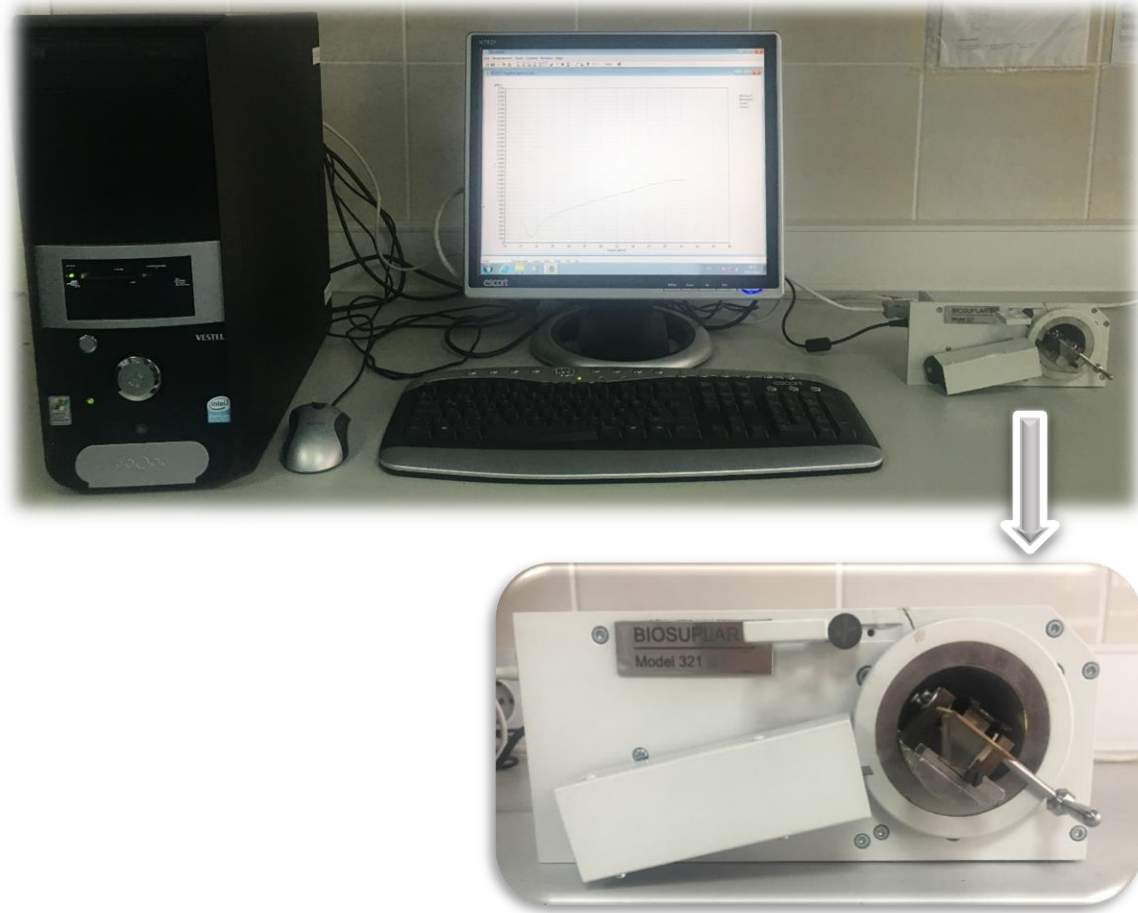
SPR olgusu, gelen elektromanyetik dalganın yüzey plazmonlarına (metal-dielektrik arayüzün yakınındaki ince metal filmlerdeki serbest elektronların titreşimleri) bağlanmasının kaydedilmesine dayanmaktadır.

Bir p-polarize ışık ışını (genellikle düşük güçlü bir HeNe lazerinden), alt yüzeyi yüksek iletken metalden ince bir filmle (40 ila 50 nm aralığında) kaplanmış olan prizmaya çarpar. Alternatif olarak, metal film bir cam slayt üzerine yerleştirilebilir ve bu daha sonra indeks eşleştirme sıvısı aracılığıyla prizma ile optik temasa getirilir. Geliş açısı, toplam iç yansıma açısından daha büyük ise, bu durumda ışın, prizmanın altından yansır ve fotodetektör ile kaydedilen yansıyan ışık yoğunluğu maksimuma ulaşır. Bununla birlikte, metal filme nüfuz eden sönümlü (evanescent) alanın k vektörü (veya frekansı), plazmon salınımlarının frekansı ile eşleşirse, enerji plazmonlara aktarılır ve yansıyan ışık yoğunluğu azalır. Bu koşullar genellikle yüzey plazmon rezonansı (SPR) olarak adlandırılır.

Metalin, gelen ışıkla uygun bir dalga boyunda rezonans yapabilen iletim bandı elektronlarına sahip olması gereklidir [61]. Bu koşulu karşılayan metaller gümüş, altın, bakır, alüminyum, sodyum ve indiyum'dur. Gümüş oksitlenmeye meyillidir, bakır ve alüminyumun yüzey plazmon tepkileri çok geniştir, sodyum oldukça reaktiftir ve indiyum pahalı bir metaldir. Altının kimyasal kararlılığının daha fazla olması nedeniyle tercih sıralamasının başında gelmektedir. SPR ilkesinin, yansıyan ışık şiddeti yoğunluğundaki

azalmanın ölçümüne dayandığı düşünülürken altın tabakasının kalınlığı da deney sonuçlarını doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple altın tabakanın optimum kalınlığı ± 50 nm olarak alınır [62]. Keskin bir düşüş elde etmek için ışık kaynağı monokromatik olmalı ve p-polarize edilmelidir. p-polarize olmayan tüm ışık SPR'a katkıda bulunmayacak ve yansıyan ışığın arka plan yoğunluğunu artıracaktır [62]. Metal film, gelen ışık ve sıcaklık deneylerde sabit tutulduğundan, SPR sinyali doğrudan ince filmin kırılma indisinin değişmesine bağlıdır.

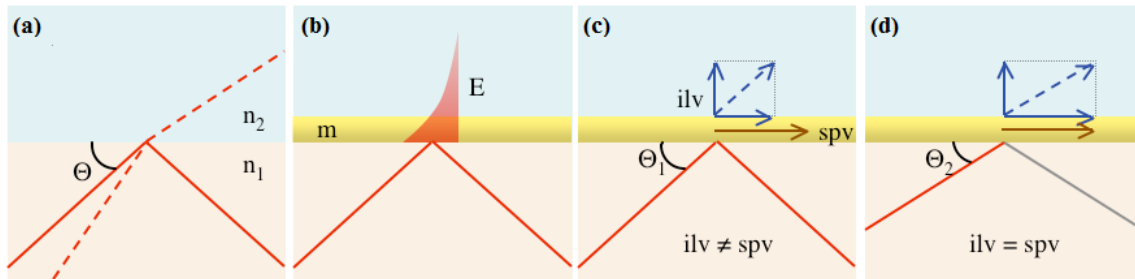
SPR, metal yüzeyler üzerindeki ince filmlerin kalınlığını ve kırılma indisini ölçmek için kullanılan spektroskopik yöntemlerden birisidir. Şekil 3.2'de SPR spektrometresinin görseli bulunmaktadır. LB filmlerinin kalınlığı ve organik buharlar ile zayıf bağlı moleküler etkileşimleri [63, 64], SPR'nin duyarlılığı ile incelenebilir. Yani, ince filmlerin tabaka tabaka üretimi, alttaş üzerine tutunan moleküllerin SPR eğrisindeki açığı kayması ile ilişkilendirilerek kontrol edilmektedir. Diğer taraftan, ince filmin kalınlığı sabit tutularak organik buharlara maruz bırakılır ve moleküler etkileşimler fotodedektörde kaydedilen yansıyan ışık değişimleri ile ilişkilendirilerek analiz edilir.



Şekil 3.2: SPR spektrometresi.

Geleneksel olarak Kretschmann'ın görünür rejimde sabit bir dalga boyunda lazer uyarımı kullanılarak Toplam İç Yansımaya (TIR) konfigürasyonunda gerçekleştirilir [65]. Bir ışık demeti, farklı kırılma indisine sahip iki emici olmayan ortam boyunca yayıldığında toplam iç yansımaya meydana gelir. Kritik bir geliş açısının (θ) üzerinde, ışık demeti artık iki ortamın ara yüzüne çarptığında kırılmaz, tam olarak yansıtılır ve kaynak ortama geri yayılır (Şekil 3.3 (a)). Işık huzmesi yansımaya üzerine net enerjisini muhafaza etse de, sönümlü dalga (E) adı verilen bir elektrik alan yoğunluğu diğer ortama sızar (Şekil 3.3 (b)). Bu dalga arayüzden uzaklaştıkça üstel olarak katlanarak azalmaktadır. Arayüz ince bir metal film ile kaplandığında, sönümlü alanının p-polarize bileşeni bu tabakaya nüfuz eder ve iletken metalde elektromanyetik yüzey plazmon dalgalarını indükler. Plazmonlar, iletken bir metaldeki elektron yoğunluğu dalgalanmalarını temsil eder ve ışık durumunda fotonların eşdeğeri olarak kabul edilebilir. Bu metal katmanlar için normalde altın gibi manyetik olmayan bir metal kullanılır ve kalınlığın, gelen ışık ışınının dalga boyundan daha düşük olması gerekir.

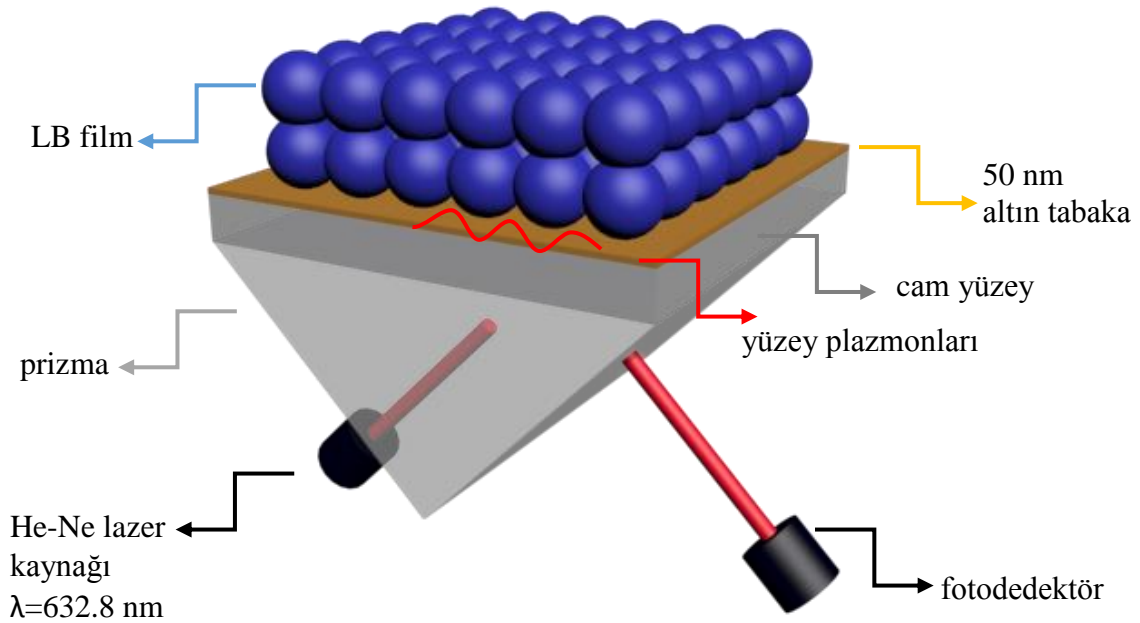
Hem fotonlar hem de yüzey plazmonları bir tür elektromanyetik enerji olduğundan, yalnızca kuantum fiziği tarafından tam olarak tanımlanabilirler. Ancak, özellikleri basitleştirilmiş bir şekilde vektör miktarları olarak açıklanabilir. Arayüzdeki ışık foton momentumu iki vektör bileşenine (arayüze paralel ve dikey) ayrıştırılabilir. Bu gelen ışık vektörlerinin (ilv) büyüklüğü doğrudan ışık açısına bağlıdır. Yüzey plazmon dalgası, birçok parametreye (metal özellikleri, katman kalınlığı, çevreleyen ortam) bağlı olan bir vektör olarak benzer şekilde tanımlanabilir. Sadece gelen ışık vektörünün enerjisi ve momentumu yüzey plazmon vektöründen (spv) birine tam olarak karşılık geldiğinde, bir rezonans olgusu meydana gelir ve fotonlar plazmonlara dönüştürülür (Şekil 3.3 (d)). Aksi takdirde böyle bir dönüşüm olmaz ve ışık tam olarak yansıtılır (Şekil 3.3 (c)).



Şekil 3.3: a) İki farklı ortamın (n_1 , n_2) arayüzündeki geliş açısına bağlı olarak bir ışık demetinin toplam iç yansıması (düz çizgi) ve kırılması (kesikli çizgi), b) İnce bir metal film (m) üzerinden yayılan sönümlü alan dalgası (E), c) Gelen ışık vektörleri (ilv) yüzey plazmon vektöründen (spv) başka bir değere sahipse, ışık tam olarak yansıtılır, d) Sadece belirli bir açı, iki vektörün eşleşmesine ve sonuçta ortaya çıkan bir rezonansa yol açar [66].

Metal-ince film yapısı üzerinden yansıyan ışık yoğunluğu, bir SPR eğrisi şeklinde gelen açının fonksiyonu olarak kaydedilir. Yüzey plazmonları (SP), arayüzde maksimum yoğunluklarına sahip olan ve faz sınırından 200 nm mertebesinde bir penetrasyon derinliğinde üssel olarak bozularak kaybolan dalgalardır [62]. SP'ler doğrudan hava-metal arayüzlerinde uyarılmaz çünkü momentum eşleştirme koşulları karşılamaz. Bu nedenle, SP'leri uyararak için bir prizma bağlantı düzeneği kullanmak gerekli hale gelir. SPR görüntüleme deneylerinde en sık kullanılan kurulum Şekil 3.4'de gösterilen Kretschmann konfigürasyonudur. Prizma ile doğrudan temas edecek şekilde ince bir metal yüzey (genellikle 50 nm kalınlığında altın yüzey) yerleştirilir. Toplam iç yansıma sırasında prizma-metal arayüzünde üretilen kaybolan ışık dalgası, metal yüzeyindeki SP'leri uyararak için kullanılır. Bu enerji kaybı, yüzey plazmon rezonans etkisi olarak bilinen yansıtıcılığın keskin bir zayıflaması olarak gözlenir. Bunun meydana geldiği açılarda SPR

sensörünün metal yüzeyi ile temas eden ortamın kırılma indisi son derece hassas bir şekilde değişir [67]. Kırılma indisinde değişikliğe sebep olan moleküler etkileşimler veya moleküler kütle artışı sensör materyalinin yoğunluğunu dolayısıyla gelen ışığın açısını değiştirerek dedektörde bir yanıt sinyaline dönüştür. Bu değişikliğe bağlı olarak, SPR grafiğindeki rezonans açısına ait minimum kısmında bir kaymaya neden olur. Kalınlığı lineer olarak artan ince filmlerde rezonans açısındaki değişim de doğru orantılı artacak şekildedir. Bu verilerden, transfer edilen tabakaların kalınlığı tespit edilebilir.



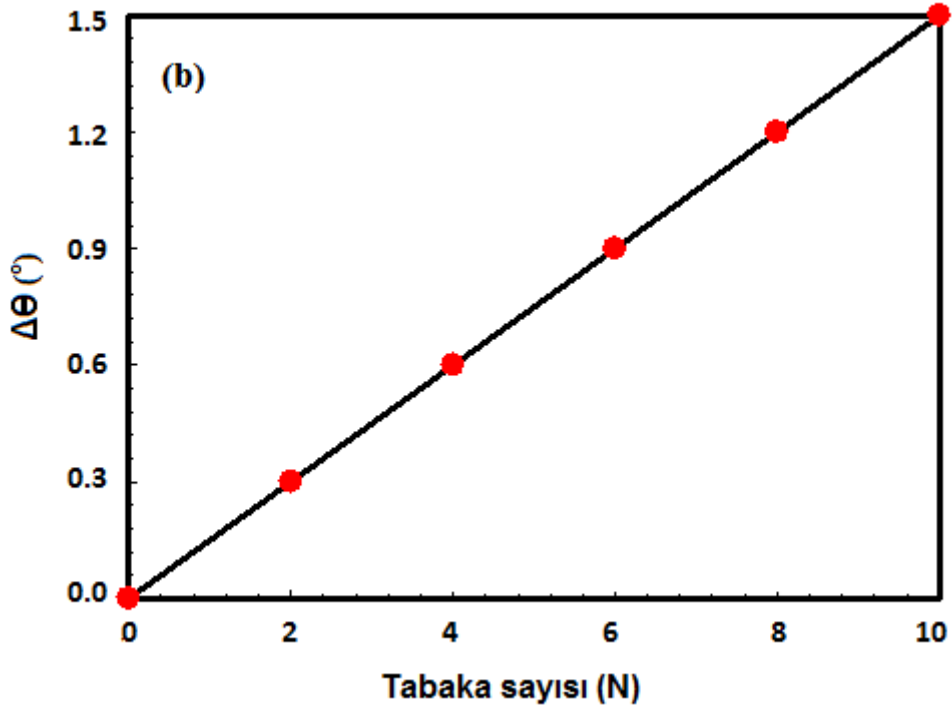
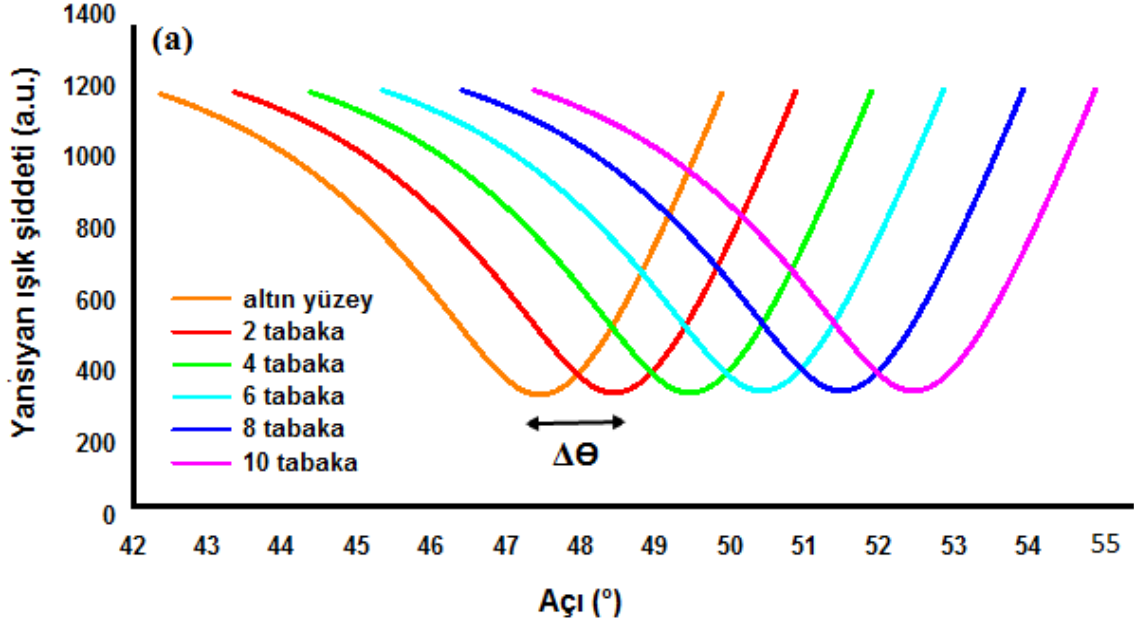
Şekil 3.4: Kretschmann konfigürasyonu.

SPR görüntüleme, metal bir yüzeye transfer edilen moleküllerin miktarını ve dağılımını gerçek zamanlı olarak izleyebildiğinden, ince film tek tabakaların üretilebilirliğinin tayini için kullanımı oldukça yaygındır [44].

3.2.2 SPR Sisteminin İnce Filmlerde Kalınlık ve Kırılma İndisinin Elde Edilmesi için Kullanılması

SPR eğrisinin şekli, metal filmin optik özelliklerine (kalınlık, kırılma indisi ve sönme katsayısı) bağlıdır. Bu parametreler, SPR eğrisini Fresnel'in teorisine fit ederek elde edilebilir. Kaybolan dalga ince metal filmde geçebildiğinden, metal filmin üstündeki ince filmin varlığı, Şekil 3.5'te gösterildiği gibi SPR eğrisinde değişikliklere (yani kayma ve

genişleme) neden olacaktır. İnce filmin optik parametreleri bu nedenle fit etme ile elde edilebilir.



Şekil 3.5: a) Alttaş üzerine ince film transfer edilmesi nedeniyle kayan SPR eğrisi, b) Tabaka sayısına bağlı açı değişiminin ideal bir grafiği.

Yansıyan ışık yoğunluğunun geliş açısı ile değişimini gösteren SPR eğrileri, minimum yansıyan ışık yoğunluğunun olduğu uygun geliş açısını -yani SPR'yi- belirlemek için kaydedilir ve Denklem 3.4'de gösterildiği gibi ifade edilir [68].

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_p(\epsilon_m+1)} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

Burada, ϵ_m : prizma ve hava arasına sıkışmış metal filmin dielektrik sabiti, ϵ_p : prizmanın dielektrik sabitidir. SPR eğrileri arasındaki θ : SPR minimum açısı, ince filmlerin kalınlığına ve dielektrik sabitine (ϵ) bağlıdır. $\Delta\theta$: SPR minimumları arasındaki kayma miktarıdır ve Fresnel denklemleri yardımıyla Denklem 3.5 ile tanımlanmıştır. [69].

$$\Delta\theta = \frac{(2\pi/\lambda)(|\epsilon_m|\epsilon_i)^{3/2}d}{n_p \cos \theta (|\epsilon_m| - \epsilon_i)^2 \epsilon} (\epsilon - \epsilon_i) \quad (3.5)$$

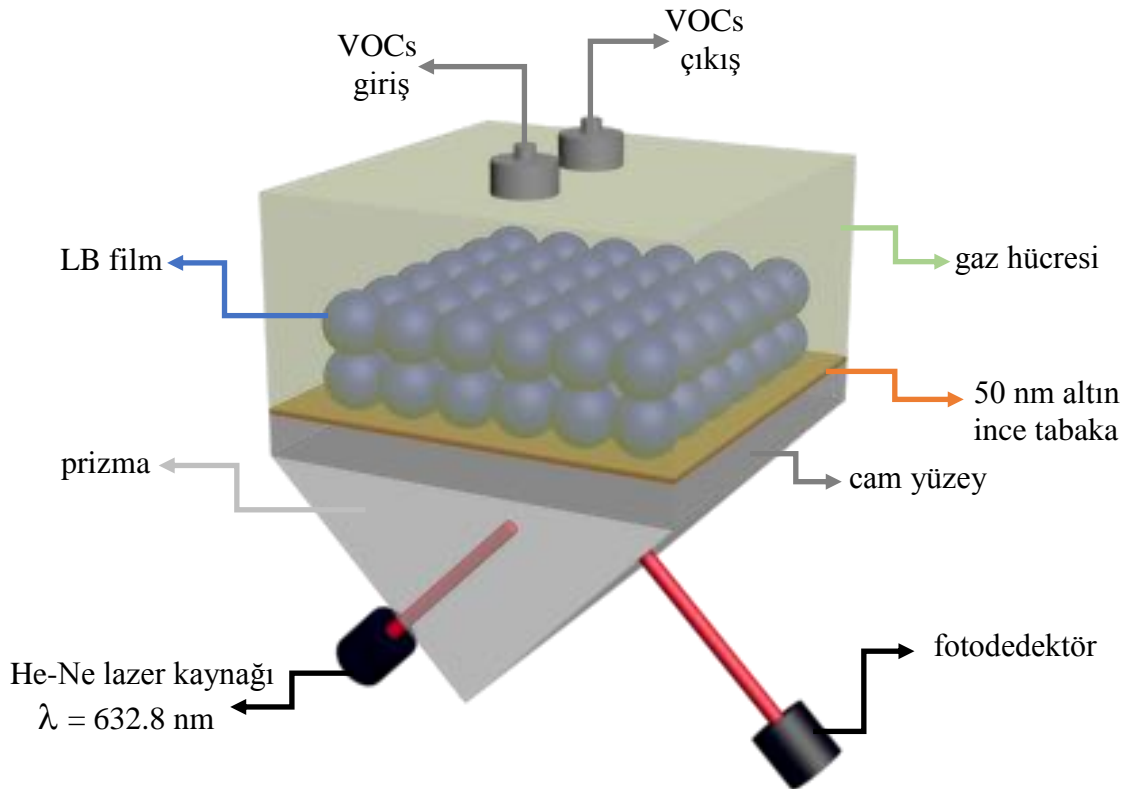
Burada, $|\epsilon_m|$: altın filmin dielektrik sabitidir. ϵ_i : ince film tabakası ile temas halindeki ortamın (hava) dielektrik sabitidir. λ : 632.8 nm lazer dalga boyudur. n_p : prizmanın kırılma indisi, d : ince filmin kalınlığı olarak tanımlanmıştır. Max Planck Enstitüsü tarafından yazılmış olan Winspall fit programı yardımıyla ince film kalınlığı ve kırılma indisi hesaplanmaktadır. Kırılma indisi ile dielektrik sabitleri arasındaki ilişki Denklem 3.6'da verilmiştir [70].

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_m + \sqrt{\epsilon_m^2 + \epsilon_i^2}}{2}} \quad (3.6)$$

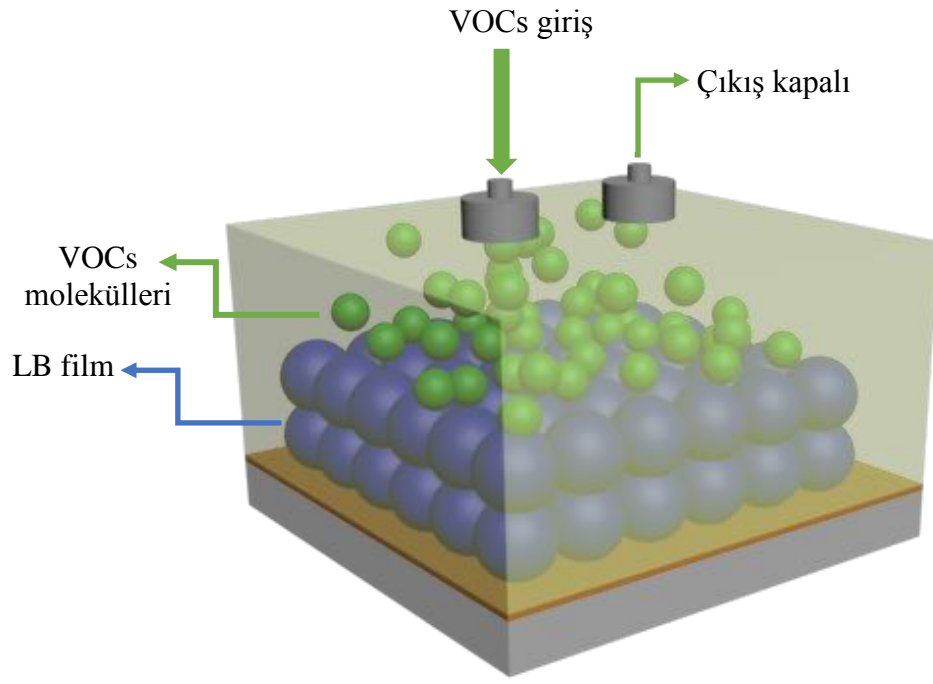
3.2.3 SPR Sisteminin İnce Filmler için Gaz Sensör Uygulamalarında Kullanımı

Sensör yüzeyi, belirli kimyasallar veya biyomoleküller için seçici reseptörler içerecek şekilde düzenlendiğinde, yeni oluşacak materyalin yapısı kimyasal ve biyokimyasal sensör alanlarında uygulanabilir. SPR spektroskopisi, bugün düşük maliyetli ve yüksek çözünürlüklü kimyasal ve biyokimyasal optik sensörlerin geliştirilmesi için kullanılan başlıca optik tekniklerden biridir [60]. Hedef moleküllere bağlanma meydana gelirse, kırılma indisi değişir ve SPR açısında bir değişikliğe yol açar, bu da yansıyan ışığın yoğunluğundaki farkın tespiti ile gerçek zamanlı olarak izlenebilir. SPR algılama gerçek zamanlı izleme ve dikkate değer hassasiyet avantajları sayesinde bilim camiasında sürekli olarak artan bir ilgi görmektedir.

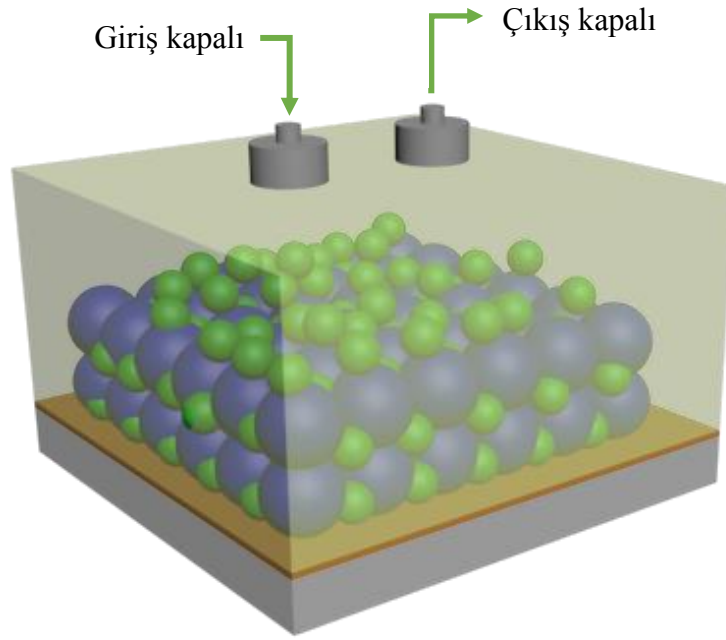
Kinetik ölçümler için gaz hücresinin şematik gösterimi Şekil 3.6’da verilmiştir. Genellikle, ince film ve organik buhar molekülleri arasındaki etkileşim mekanizmasının yüzey adsorpsiyon etkileşimi, tabakalar arası difüzyon ve desorpsiyon olmak üzere üç adımda gerçekleştiği bilinmektedir [71, 72]. Organik buhar, gaz hücresine enjekte edildiğinde yansıyan ışık şiddetinde gözlenen hızlı artışın nedeni, LB ince film ve organik buhar molekülleri arasındaki yüzey adsorpsiyon etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Sonrasında organik buhar moleküllerinin LB ince film tabakaları içerisine nüfuz etmeye başladığı difüzyon etkisidir. Difüzyon süreci organik buhar moleküllerinin molar hacim, viskozite, dipol moment ve buhar hacmi gibi birçok fiziksel parametresi ile ilişkilidir [73]. Desorpsiyon ise, gaz hücresine temiz hava enjekte edilerek organik buharın ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. İnce film ve VOCs buharları arasındaki etkileşim mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 3.7’de verilmiştir.



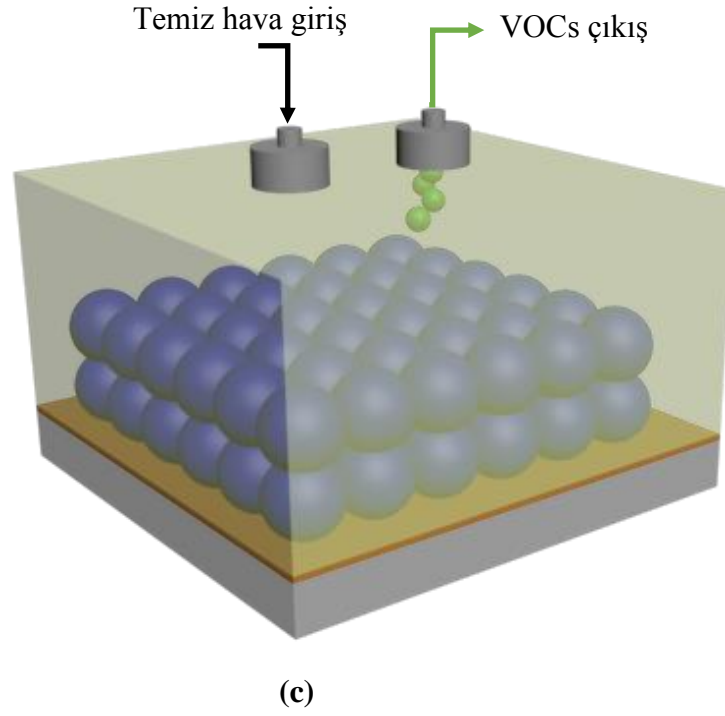
Şekil 3.6: Kinetik ölçümler için gaz hücresi.



(a)



(b)



Şekil 3.7: İnce film ve VOCs buharı arasındaki etkileşim mekanizması a) Adsorpsiyon süreci, b) Difüzyon süreci, c) Desorpsiyon süreci.

3.2.4 Winspall Programı

Tez kapsamında SPR tekniği kullanılarak gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci adım, DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 tek tabakalarına ait SPR açılarının tayini her iki tabakada bir gerçekleştirilerek kalınlık ve kırılma indisi hesabı ile alttaş üzerine transfer edilebilirlikleri test edilmiş ve literatür ile kıyaslanmıştır. Film kalınlığı (d) ve kırılma indisi (n) değerleri deneysel SPR eğrisi verilerinin Fresnel denklemi kullanılarak fit edilmesi ile belirlenmiştir. Bu parametrelerin hesaplanması için SPR eğrilerinin fit edilmesi sürecinde WINSPALL yazılımı [74] kullanılmıştır. İkinci adımda ise, kaliks[4]aren türevi LB ince filmlerin sensör özellikleri, SPR ölçümlerinin zamana bağlı olarak gerçekleştirilen kinetik ölçümleri ile araştırılmıştır.

3.3 Fick's Yasası ve Uygulaması

Difüzyon (moleküler difüzyon olarak da bilinir), moleküllerin daha yüksek konsantrasyonlu bir bölgeden rastgele moleküler hareketi ile daha düşük konsantrasyonlu bir bölgeye, konsantrasyon eşitleninceye kadar, taşınmasıdır. Difüzyon katsayısı (D_s),

gerçek zamanlı ölçümlerde uçucu organik bileşiklere maruz bırakılan LB ince filmlere ait SPR kinetik ölçüm sonuçları kullanılarak, Fick'in ikinci difüzyon yasası yardımıyla hesaplanmaktadır.

Fick'in ikinci difüzyon yasası [75], zaman içinde konsantrasyondaki değişim oranının belirli bir yöndeki mesafeye göre değiştiği hız ile orantılı olduğunu belirtir. Bu yasada zamana bağlı konsantrasyon değişikliği Denklem 3.7'de ifade edilmiştir.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{x}{a_0} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi x}{n} \sin \frac{n\pi x}{a_0} \exp\left(-\frac{D_s^2 n^2 \pi^2}{a_0^2} t\right) \quad (3.7)$$

Burada c_0 ve c sırasıyla sıfır ve t zamanında difüz eden madde konsantrasyonunu temsil eder. a_0 yüzey tabakasının başlangıç kalınlığı ve D_s difüzyon katsayısıdır. Konsantrasyon ifadesi, difüz olan madde miktarı ile Denklem 3.8'deki gibi yeniden yazılabilir.

$$M = \int_V C dV \quad (3.8)$$

Burada M madde miktarıdır. V ise difüzyonun gerçekleştiği hacim elemanına karşılık gelir. Denklem 3.8, Denklem 3.7 'de yerine yazılırsa aşağıdaki denkleme ulaşılabilir ve Denklem 3.7'de sabit bir difüzyon katsayısına aktarıldığı varsayılarak Denklem 3.9 geliştirilir.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D_s \pi^2}{a_0^2} t\right) \quad (3.9)$$

Burada M_t ve M_{∞} sırasıyla t ve sonsuz zamanlarda yüzey tabakasına difüz olan madde miktarını temsil eder. Denklem 3.9'un çözümü, incelenen problemin geometrisine bağlı olarak sınır ve başlangıç şartlarına göre değişim göstermektedir. Bu çözümlerden bir tanesi ise düzlem tabakalar için kullanılan Denklem 3.10'da sunulan erken-zaman yaklaşımıdır [75].

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 4 \sqrt{\frac{D_s}{\pi a_0^2}} t^{1/2} \quad (3.10)$$

Bu basitleştirilmiş form % 99 doğrulukla geçerli olup, Fick'in erken-zaman difüzyon denklemi olarak adlandırılır.

Gaz hücresinde doymuş buhar yüzdesi arttıkça yansıyan ışık şiddetindeki eksponansiyel azalma daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu davranış, LB ince filmine difüz eden M_t doymuş buhar moleküllerinin sayısının I_r ile ters orantılı olması gerektiğini ve Denklem 3.10'un Denklem 3.11 olarak ifade edilebileceğini göstermektedir.

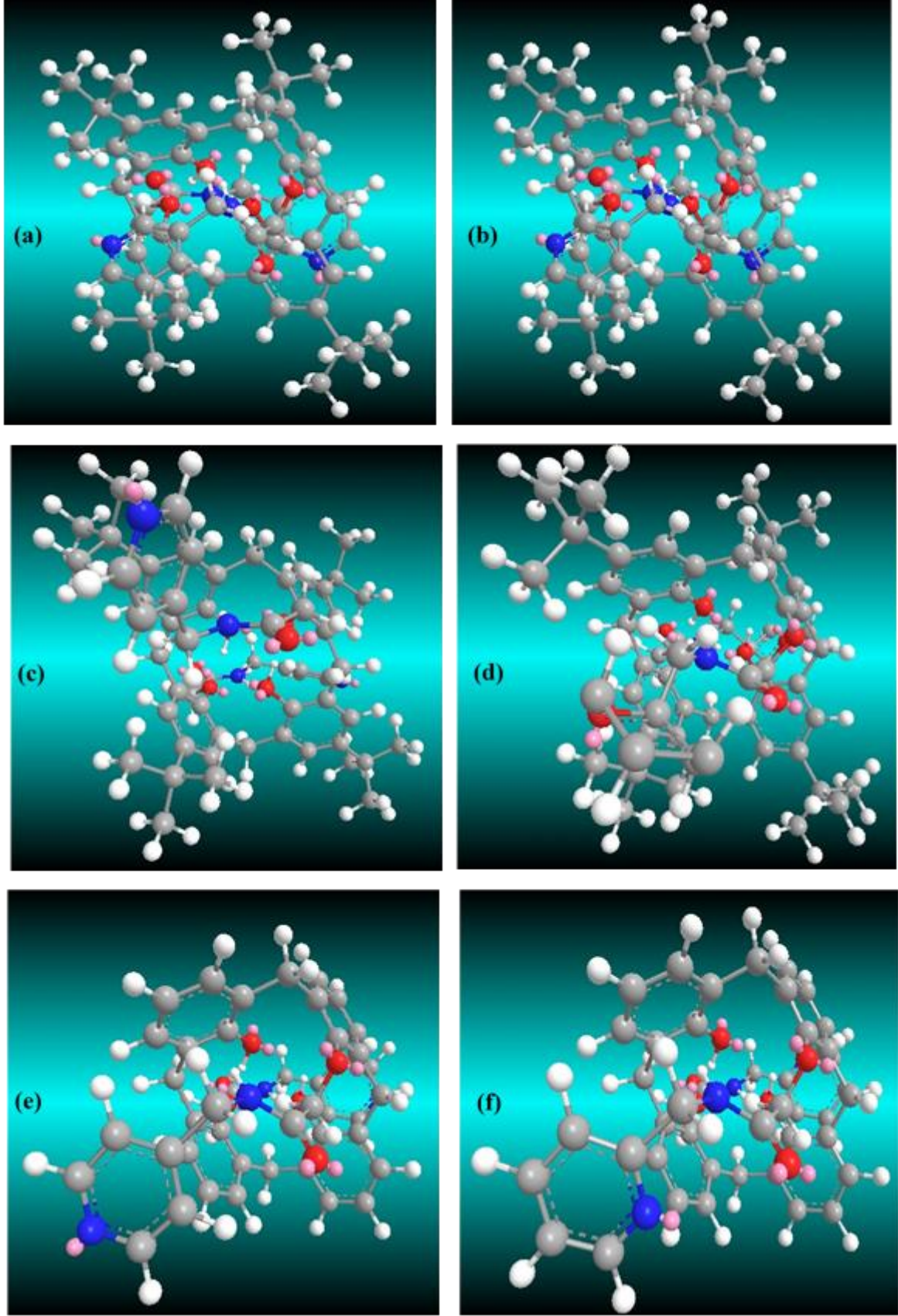
$$\frac{M_t}{M_\infty} \cong \left(\frac{I_r(t)}{I_r(\infty)} \right)^{-1} = 4 \sqrt{\frac{D_s}{\pi a_0^2}} t^{1/2} \quad (3.11)$$

Elde edilen bu yeni denklem, yansıyan ışık şiddeti oranının zamanın karekökü ile doğru orantılı olarak değiştiğini belirtir. Denklem 3.11 ve normalize edilmiş ışık şiddetinin zamanın kareköküne bağlı değişim grafiği kullanılarak difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

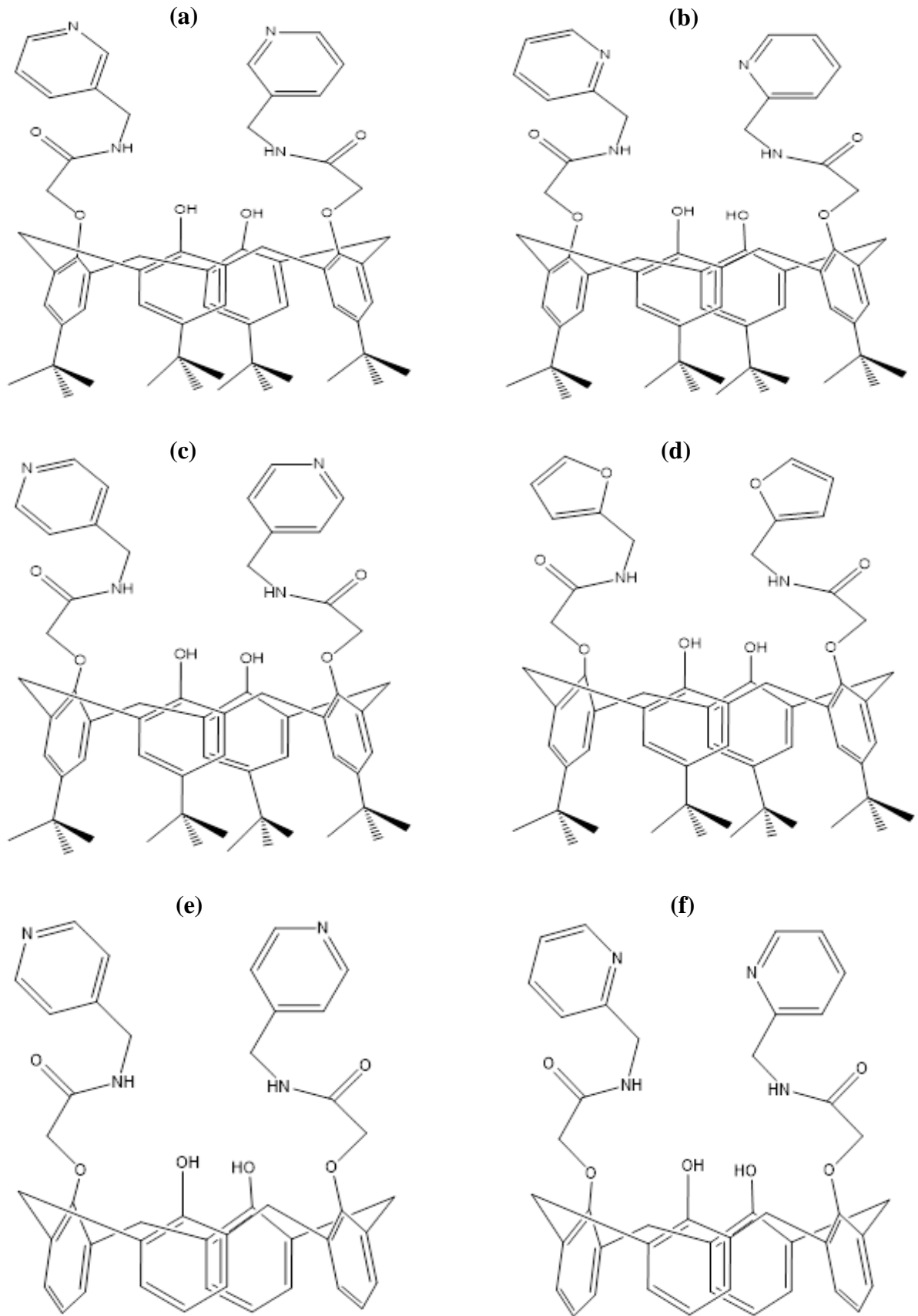
4. KALİKS[4]AREN MADDELERİ VE LB İNCE FİLM ÜRETİMİ

4.1 Kaliks[4]aren Maddeleri

Tez kapsamında LB ince film üretimi için kullanılan 6 farklı kaliks[4]aren türevi 5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(3-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (DPC4), 5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(2-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P2T), 5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(4-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P4T), 5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(furane methyl acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4F2T), 25,27-di-(4-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P4) ve 25,27-di-(2-aminomethyl pyridine acetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P2) moleküllerin üç boyutlu kimyasal gösterimleri Şekil 4.1’de, iki boyutlu kimyasal gösterimleri ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu maddelere ait modifiye edilerek hazırlanan sentez ve detayları literatürde tanımlanmıştır [76-78].



Şekil 4.1: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 moleküllerinin üç boyutlu kimyasal gösterimi.



Şekil 4.2: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 moleküllerinin iki boyutlu kimyasal gösterimi.

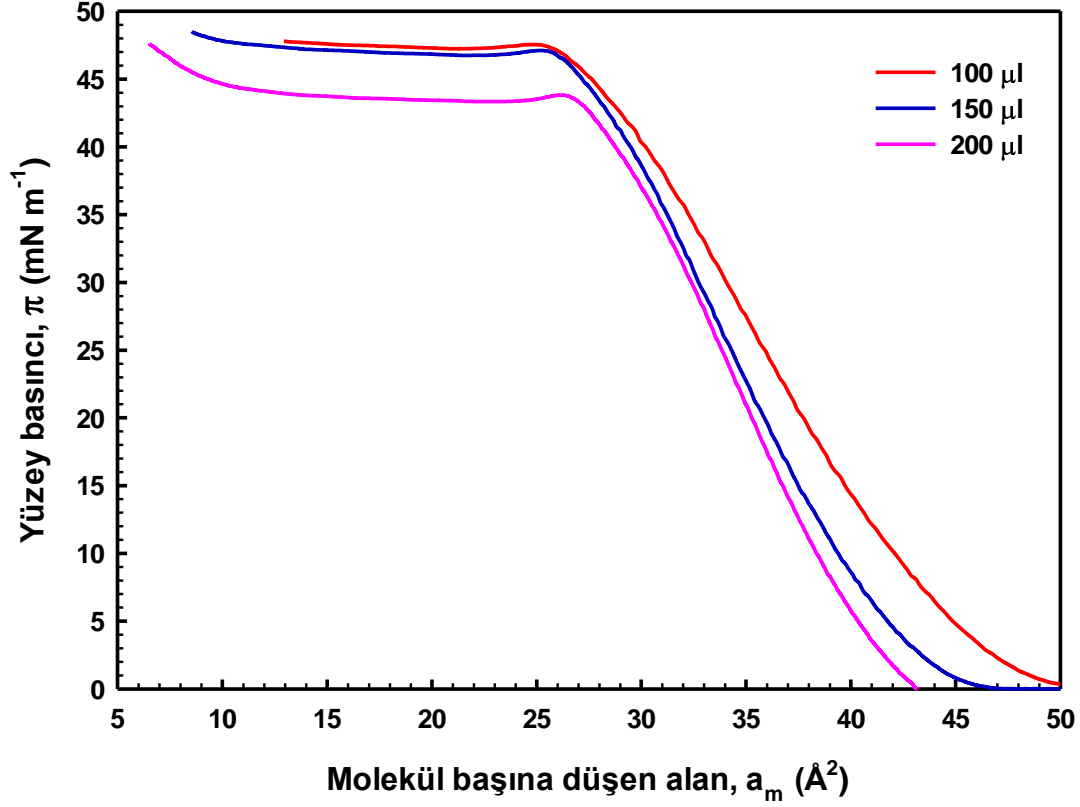
4.2 DPC4 Maddesinin Langmuir Özellikleri

10 ml kloroform içinde çözünen 10 mg DPC4 maddesinin Langmuir özellikleri NIMA 622 model LB teknesi kullanılarak incelenmiştir. LB film teknesindeki su yüzeyinin temizlenmesi sonrasında, 1 mg ml⁻¹ konsantrasyonunda hazırlanan çözeltiler, Hamilton mikrolitrelik şırınga kullanılarak dikkatlice su yüzeyine dağıtılmıştır.

Kloroformun buharlaşması için yaklaşık 20 dakika beklenmiştir. Sonrasında hareketli bariyer sistemi yardımıyla su yüzeyinde yüzen kaliks[4]aren molekülleri yavaş yavaş sıkıştırılarak yüzey alanı (A) azaltılmış ve bir basınç sensörü yardımıyla yüzey basınç (π) değerleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde, hava-su ara yüzeyindeki tek tabakanın π -A izoterm değişim grafikleri elde edilmiştir. Alanın daraltılması esnasındaki hareketli bariyerin hızı 2 cm² dk⁻¹ olarak sabitlenmiştir. Bariyer kapanma hızına ait bu değer, istenmeyen dengesizlik etkilerinden kaçınmak için uygun bir değer olduğu literatürde belirlenmiştir [79-81].

4.2.1 İzoterm Grafikleri

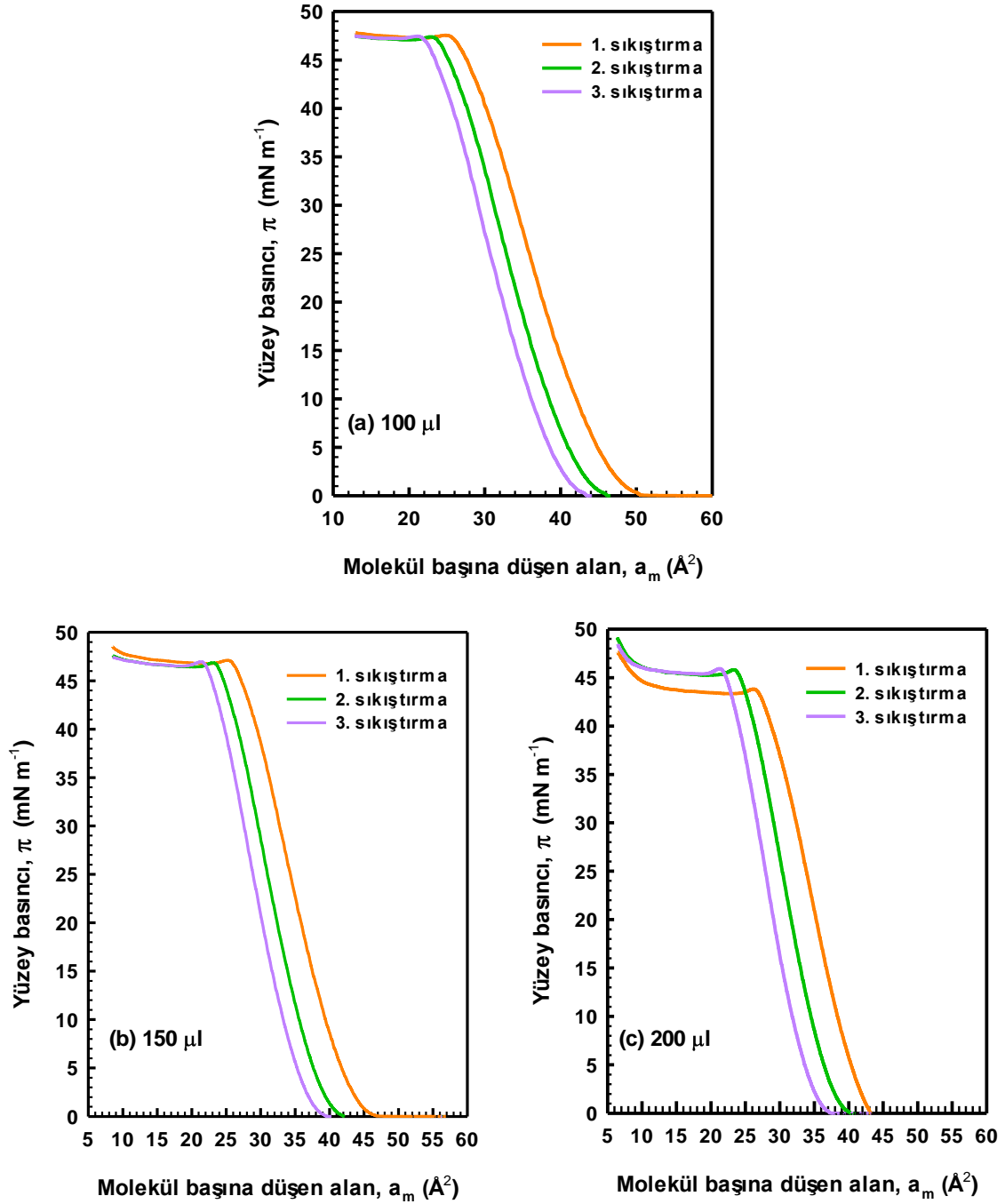
Hava-su ara yüzeyinde yüzen tek tabakanın Langmuir özellikleri π -A izoterm grafiği yardımıyla incelenmiştir. 100 μ l, 150 μ l ve 200 μ l hacimleri kullanılarak her bir kaliks[4]aren maddesi için π -A izoterm grafikleri elde edilmiştir. 917.18 g mol⁻¹ molekül ağırlığına ve 1 mg ml⁻¹ çözelti konsantrasyonuna sahip DPC4 molekülüne ait izoterm eğrileri 100, 150 ve 200 μ l hacimleri için Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3: DPC4 tek tabakaya ait π -A izotermi.

Çözelti hacmi arttıkça hava-su ara yüzeyinde bulunan molekül sayısı artmakta ve elde edilen izoterm eğrilerinde daha küçük molekül başına düşen alan değerlerine doğru kayma gözlenmektedir.

π -A izoterm grafiklerinin tekrarlanabilir özellikte olup olmadığının belirlenmesi için ölçümler 3 kez tekrarlanmıştır. Her bir hacim değeri için hava-su ara yüzeyindeki tek tabakanın birinci π -A izoterm grafiğinin ardından hareketli bariyer tekrar açılıp, 5 dakika bekledikten sonra hareketli bariyer ikinci kez kapatılarak sıkıştırılmış ve ikinci π -A izoterm grafiği alınmıştır. Bu işlem bir kez daha tekrarlanarak üçüncü π -A izoterm grafiği alınmıştır. Sıkıştırma işlemleri sonucunda elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4: DPC4 tek tabakaya ait a) 100 μ l, b) 150 μ l ve d) 200 μ l için π -A izoterm grafikleri.

DPC4 LB ince film maddesi için bariyerin açılıp tekrar kapanması sonucu elde edilen π -A izoterm grafikleri benzerlik göstermektedir. Bu tez kapsamında çalışılan tek tabakaya ait izoterm grafiklerinin ikinci ve üçüncü izoterm eğrileri birbirine benzerlik göstermesine rağmen, ilk sıkıştırmadan daha düşük alana sahiptirler. Bunun sebebi, su yüzeyindeki moleküllerin ilk sıkıştırmayla beraber kümelenme eğiliminin arttığı [82] veya sıkıştırma sonucu moleküllerin dağılması (collapse) nedeniyle tekrar başlangıç dizilimlerine

dönememeleri şeklinde yorumlanmıştır. Capan ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda uzun kuyruk grubuna sahip poly(methyl methacrylate) (PMMA) molekülleri kullanılmıştır. Bu moleküllere ait izoterm grafiklerinde PMMA tek tabakası ilk sıkıştırmadan sonra, bariyer tekrar açılarak belirli bir süre beklenmiştir. Bariyerin tekrar kapatılması ile su yüzeyindeki tek tabakanın başlangıç durumuna gelmediği gözlenmiştir. 2. ve 3. sıkıştırmalarda PMMA tek tabakadaki molekül başına düşen alan azalmıştır. Yapılan bu çalışmalarda PMMA moleküllerinin sahip olduğu uzun kuyruk gruplarının birbirine dolaştığı ve bariyerin açılması ile birbirine dolanan moleküllerin başlangıç durumuna geri dönmediği bir model ile açıklanmıştır [83]. Yapılan diğer bir çalışmada, Polystyrene-b-poly(methyl methacrylate) Diblock Copolymer (PS-PMMA) alkil zincirlerinin su yüzeyinde iç içe geçtiğini ve başlangıç durumuna geri dönmenin zor olduğu gösterilmiştir [84].

Hava-su ara yüzeyindeki Langmuir tek tabakanın sıkıştırılması sonucunda elde edilen izotermeler gaz fazı, sıvı faz, katı faz ve dağılma gibi belirli bölgeler ile karakterize edilirler. DPC4 için çizdirilen π -A izoterm grafiklerinden elde edilen faz geçişleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: DPC4 tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μ l)	Sıkıştırma	Gaz fazı (mN m^{-1})	Sıvı faz (mN m^{-1})	Katı faz (mN m^{-1})	Dağılma (mN m^{-1})
DPC4	100	1. sıkıştırma	~0-6	~6-15	~15-47	~47-48
		2. sıkıştırma	~0-6	~6-15	~15-47	~47-48
		3. sıkıştırma	~0-6	~6-15	~15-47	~47-48
	150	1. sıkıştırma	~0-5	~5-20	~20-47	~47-48
		2. sıkıştırma	~0-5	~5-22	~22-47	~47-48
		3. sıkıştırma	~0-5	~5-20	~20-47	~47-48
	200	1. sıkıştırma	~0-5	~5-22	~22-44	~44-47
		2. sıkıştırma	~0-5	~5-20	~20-46	~45-49
		3. sıkıştırma	~0-5	~5-15	~15-46	~46-48

Sıkıştırma süreci boyunca değişen su yüzeyindeki tek tabakanın fiziksel durumu moleküller arası etkileşim ile ilişkilendirilmektedir [85]. Molekül başına düşen alandaki azalmanın ise literatürde yapılan çalışmalarda olduğu gibi sıkıştırma işlemi esnasındaki molekülün ana yapısına bağlı fonksiyonel grupların birbiriyle olan etkileşmelerinden kaynaklandığı ve bariyerin açılmasıyla birlikte ilk konumuna tamamen geri dönmediği

şeklinde yorumlanmıştır. İzoterm grafiğinin kararlı bir değişim göstermesi DPC4 tek tabakasının hava-su ara yüzünde uygun bir LB film tabakası oluşturduğu ve bariyer sistemi ile organize edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Langmuir özellikleri incelendiğinde, DPC4 tek tabakanın gaz, sıvı ve katı fazlarını gösterdiği, 45 mN m^{-1} değerinde dağılma gösterdiği ve bu değerden sonra düzenli bir LB film üretiminin olmayacağı bu çalışma ile netleştirilmiştir. DPC4 maddesine ait deneysel olarak elde edilen molekül başına düşen alanın kıyaslanması ve desteklenmesi için DPC4 maddesine ait teorik olarak molekül başına düşen alan hesabı yapılmıştır. Teorik hesaplamada Chem3D Pro yazılım programı kullanılmıştır. Elde edilen teorik ve deneysel molekül başına düşen alan değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: DPC4 tek tabakaya ait karakteristik parametreler.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μl)	Sıkıştırma	Teorik molekül başına düşen alan (\AA^2)	C_s^{-1} (mN m^{-1})	Sıvı faz durumu	Deneysel molekül başına düşen alan (\AA^2)
DPC4	100	1. sıkıştırma	35.66	167.69	LC	46.90
		2. sıkıştırma		170.01	LC	43.68
		3. sıkıştırma		165.32	LC	41.65
	150	1. sıkıştırma		183.87	LC	43.29
		2. sıkıştırma		185.39	LC	40
		3. sıkıştırma		183.24	LC	37.47
	200	1. sıkıştırma		186.80	LC	41.74
		2. sıkıştırma		186.84	LC	37.25
		3. sıkıştırma		182.06	LC	34.29

Şekil 4.4’de verilen 100, 150 ve 200 μl hacmindeki çözeltilere ait DPC4 tek tabaka izotermelerinin 3 adet sıkıştırmaya ait izoterm grafiklerini göstermektedir. Her bir sıkıştırma sonucunda a_0 değerlerinde bir azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Su yüzeyine serpilen DPC4 moleküllerinin sayısı arttıkça 1. ve 3. sıkıştırma sonucu elde edilen izoterm eğrilerine ait a_0 değerleri arasındaki farkın da arttığı deney sonuçlarından belirlenmiştir. 100 μl DPC4 tek tabakasının 1. ve 3. sıkıştırmasına ait a_0 değerleri arasındaki fark 5.25 \AA^2 iken 150 μl için 5.82 \AA^2 ve 200 μl için 7.45 \AA^2 olarak hesaplanmıştır.

4.2.2 Sıkıştırılabilirlik Modülü

Hava-su ara yüzündeki Langmuir tek tabakanın sıkıştırılması sonucunda elde edilen π -A izoterm grafikleri kullanılarak Denklem 4.1 ile verilen sıkıştırılabilirlik modülü (C_s^{-1})

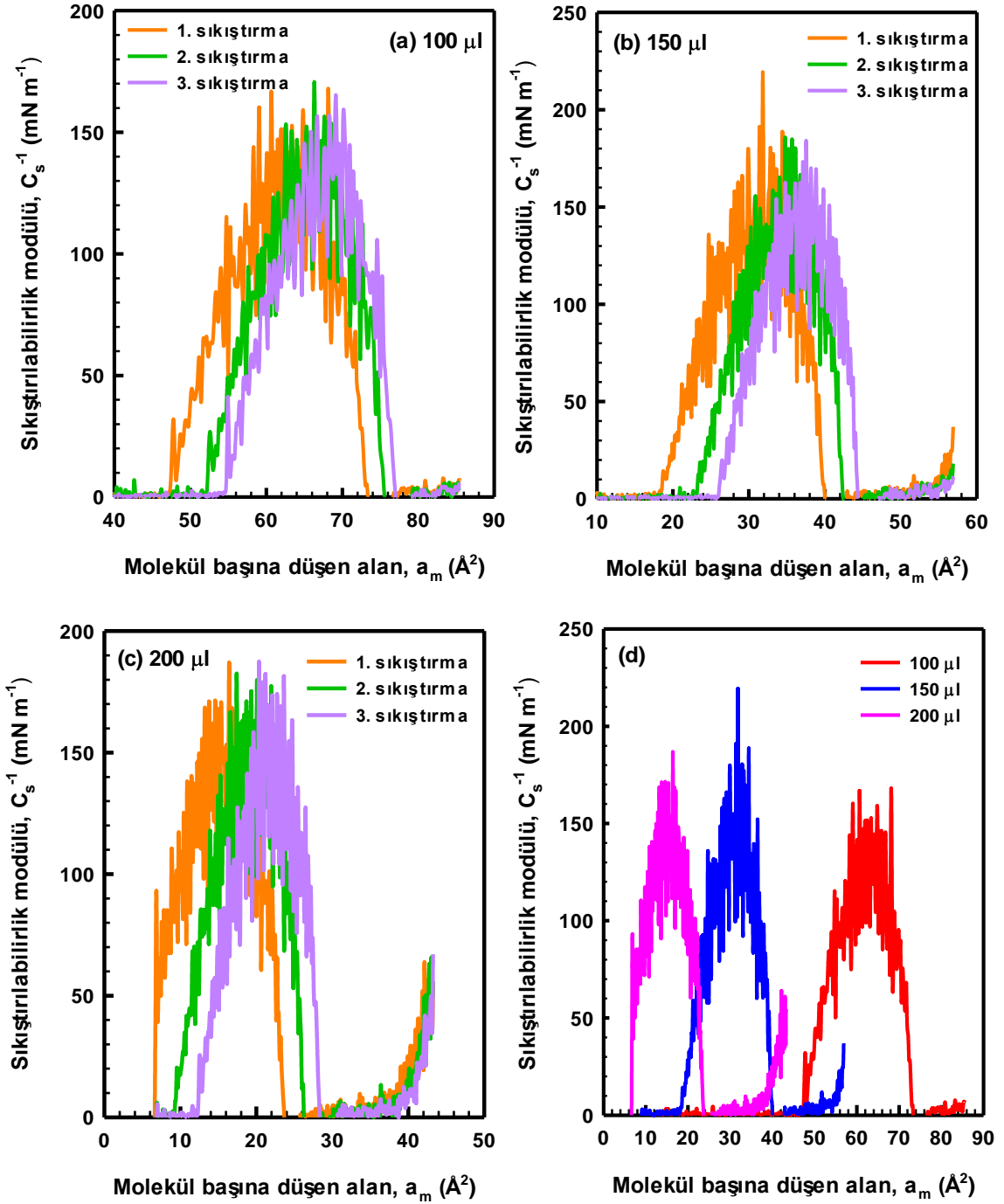
hesaplanabilir. C_s^{-1} , π -A izoterm grafiğinin sayısal verilerinin birinci türevi ile orantılıdır [86].

$$C_s^{-1} = -A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right) \quad (4.1)$$

Burada A: molekül başına düşen alan, π : yüzey basıncı değeridir. Bu parametreler izoterm eğrisindeki π -A arasındaki değişimlere duyarlıdır. Bu nedenle Langmuir tek tabakanın moleküler kümelenmesi ile oldukça ilişkilidir. C_s^{-1} eğrisi yüzey basıncının veya moleküler alanın fonksiyonu olarak çizdirilebilmekte ve çalışılan molekülün geçiş bölgeleri literatürde tablolar halinde sıkıştırılabilirlik değerleriyle ilişkilendirilerek belirlenmektedir [87-90].

Hava-su ara yüzeyindeki tek tabakanın sıkıştırılabilirliği, genişletilmiş sıvıdan (liquid expanded) (LE) sıkıştırılmış sıvı (liquid condenset) (LC) düzenine geçiş özelliklerinin anlaşılması ve karakterize edilmesi amacı ile analiz edilmektedir [91]. Bu geçiş Langmuir teknesindeki moleküllerin sıkıştırılması esnasında moleküler alanın azalmasıyla belirlenmektedir. LC faz durumu genişletilmiş katı faz olarak da adlandırılmaktadır [92].

DPC4 Langmuir tek tabakaya ait sıkıştırılabilirlik modülüne karşın moleküler alan grafikleri Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5: DPC4 tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μl , b) 150 μl , c) 200 μl ve d) Farklı hacim değerlerinde.

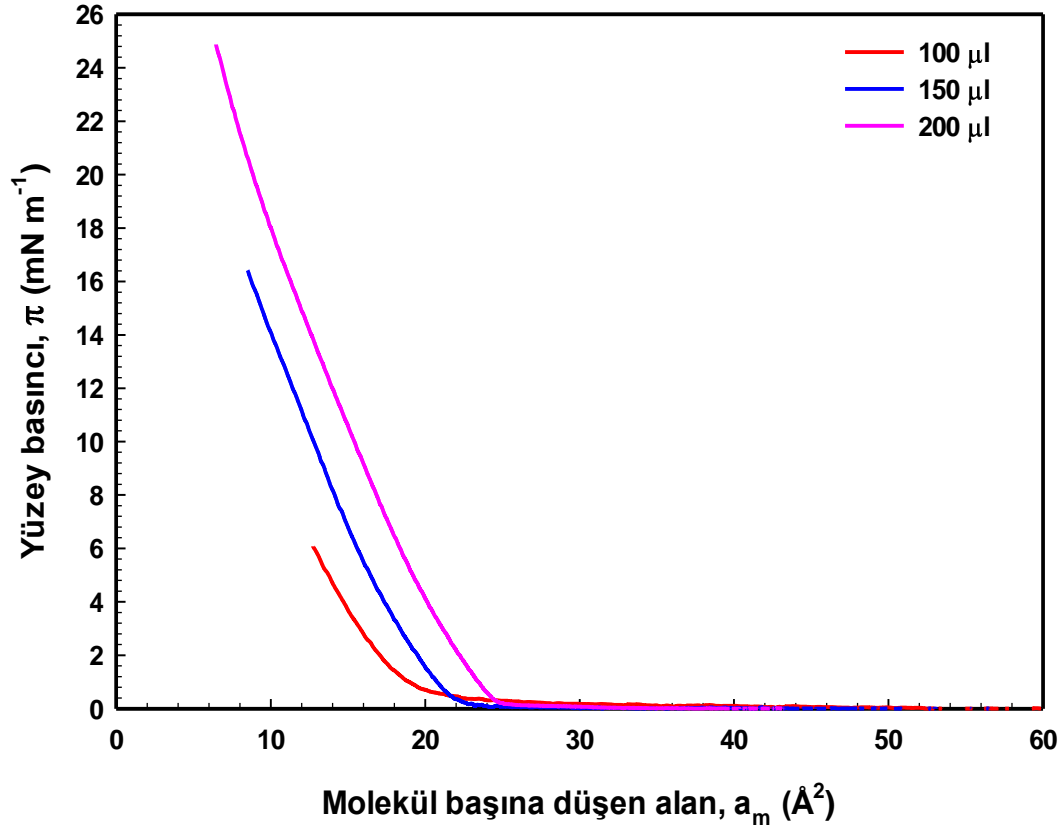
Moleküler alanın daha büyük değerlere karşılık geldiği sıkıştırmanın başlangıcı sırasında C_s^{-1} sıfır civarındadır. Bu durum, moleküler etkileşimin hemen hemen olmadığı anlamını taşıyan gaz fazı evresidir. Düşük yüzey basıncı ve geniş moleküler alanda $>800 \text{ \AA}^2$ tek tabaka moleküllerinin hava-su ara yüzeyinde neredeyse etkileşimsiz bulunduğu genişletilmiş durumudur [93]. Faz değişimlerini işaret eden moleküler etkileşim ile eş zamanlı olarak sıkıştırılabilirlik modülü literatürde belirtilen basınç değerinde ($\sim 12.5 \text{ mN}$

m^{-1}) artmaya başlar [42]. LE tek tabaka için C_s^{-1} değeri 12.5 mN m^{-1} ile 50 mN m^{-1} aralığında literatürde tanımlanmakta iken, moleküllerin yeniden organize olduğu C_s^{-1} değerlerinin karşılık geldiği $50\text{-}250 \text{ mN m}^{-1}$ aralığı, LC fazında olanlar için belirlenmiştir [94]. LE durumundan LC durumuna geçiş izoterm eğrisi üzerinde sabit bir basınç bölgesiyle (plato) belirtilir ve ilk düzenli faz olarak adlandırılır [95]. LC faz aralığındaki tek tabaka moleküllerinin belirgin dizilim ve kümelenmede olmasının nedeni moleküller arası güçlü etkileşimlerdir [85]. $C_s^{-1} > 250 \text{ mN m}^{-1}$ üzerindeki durumlarda tek tabakaların katı fazda oldukları literatürde gözlenmiştir [86]. Farklı hacimlerdeki DPC4 tek tabaka için 165.32 mN m^{-1} ile 186.8 mN m^{-1} arası hesaplanan ve LC durumuna karşılık gelen maksimum C_s^{-1} değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. DPC4 tek tabakanın her bir hacim değeri için tekrarlı sıkıştırmasından elde edilen C_s^{-1} eğrisinin maksimumlarının daha büyük moleküler alana kaydığı grafiklerde görülmektedir (Şekil 4.5). Bu durum, tek tabakanın sıkıştırma sonucu başlangıç dizilimine geri dönememesi, üst üste konumlanması, fonksiyonel gruplarının birbirine dolanması veya dibe çökmesi gibi çok sayıda olasılığı barındırmaktadır.

Sıkıştırılabilirlik modulu bize filmlerin elastisitesi hakkında bilgi verir. Su yüzeyindeki tek tabakanın sıkıştırılması hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşimlerde değişikliğe sebebiyet verebilir [96]. Tek tabaka sıkıştırıldığında alkil zincirleri, hidrojen bağlarının varlığı buna negatif etken olmasına rağmen, hava-su ara yüzeyine göre dik durma eğilimindedir. Yüksek yüzey basıncında, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları kırılabilir ve su molekülleri ile yenileri oluşur. Moleküller arası hidrojen bağlarının kırılması, filmin sıkıştırılması için daha az engel oluşturmasına neden olur ve böylece C_s^{-1} ’de bir azalma gözlemlenir [96].

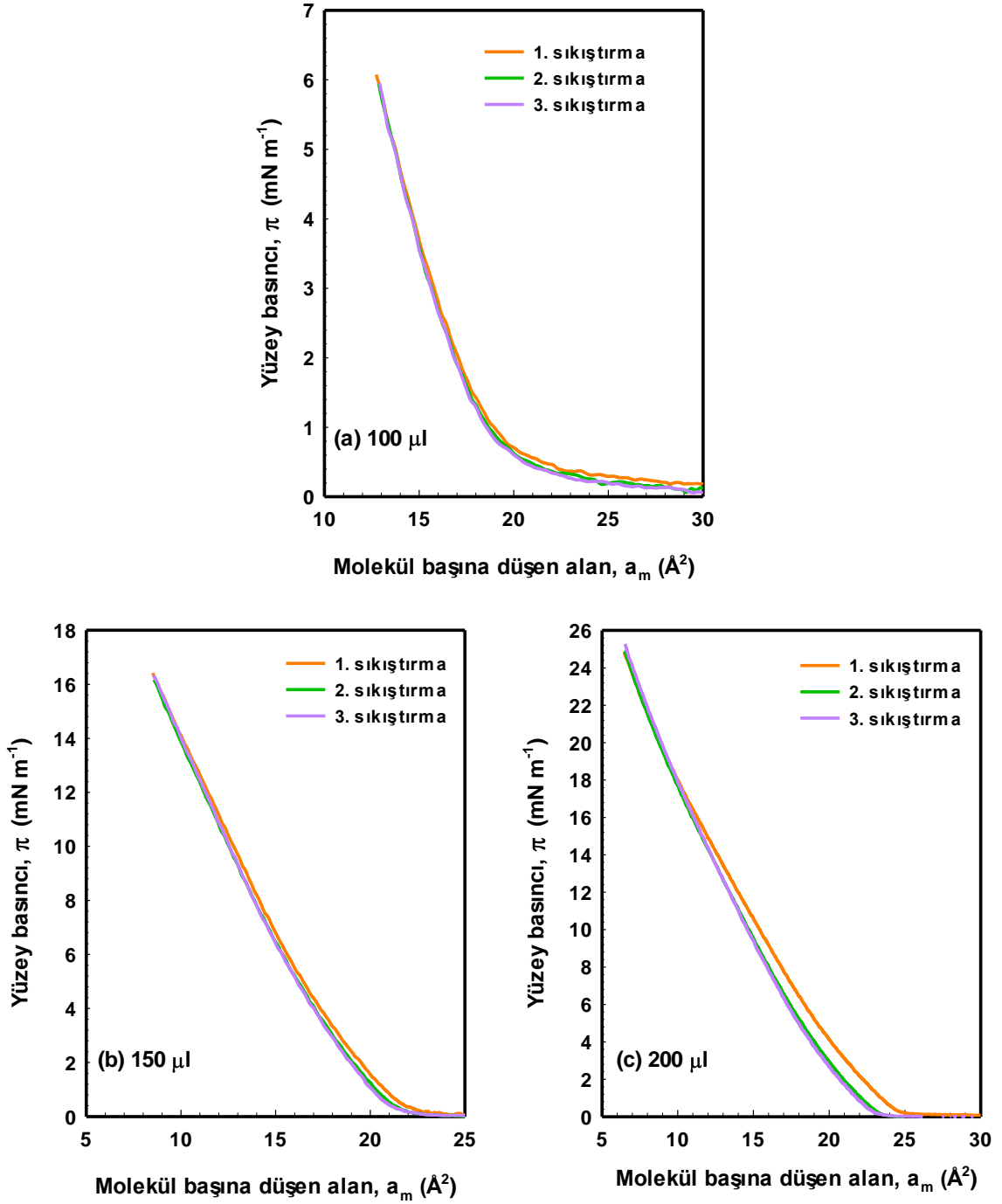
4.3 C4P2T Maddesinin Langmuir Özellikleri

$917.18 \text{ g mol}^{-1}$ molekül ağırlığına sahip C4P2T molekülü için 10 ml hacmindeki kloroform çözücüsü ile 1 mg ml^{-1} oranında bir ultrasonik banyo yardımıyla homojen bir çözelti hazırlanmıştır. Hamilton şırınga yardımıyla hava-su ara yüzeyinde düzenlenen tek tabakaya ait farklı hacimlerdeki izoterm eğrileri Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6: C4P2T tek tabakaya ait π -A izotermi.

Şekil 4.6'da 100 μl ve 150 μl hacim değerlerindeki tek tabakaların izoterm eğrilerinden katı faz aralığında ölçüm alınamamıştır. Su yüzeyine farklı hacim değerlerinde yayılan tek tabaka için gerçekleştirilen izoterm grafiği Bölüm 4.2'deki aynı prosedür takip edilerek elde edilmiştir. Tek tabakanın su yüzeyinden uzaklaştırılmadan bariyerin açılıp tekrar kapatılmasıyla gerçekleştirilen üç sıkıştırma sonucu elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7: C4P2T tek tabakaya ait a) 100 μl , b) 150 μl ve c) 200 μl için π -A izoterm grafikleri.

Şekil 4.7'deki 100, 150 ve 200 μl C4P2T tek tabaka izotermelerinden belirlenen a_0 değerlerinde, tekrarlanan sıkıştırma sonucu neredeyse kayma gözlenmemiştir. Su yüzeyindeki C4P2T moleküllerinin 1. ve 3. sıkıştırma sonucu elde edilen izoterm eğrilerine ait a_0 değerleri arasındaki fark göz ardı edilebilecek kadar küçüktür. 100 μl C4P2T tek tabakasının 1. ve 3. sıkıştırılmalarına ait a_0 değerleri arasındaki fark 0.13 \AA^2 iken 150 μl

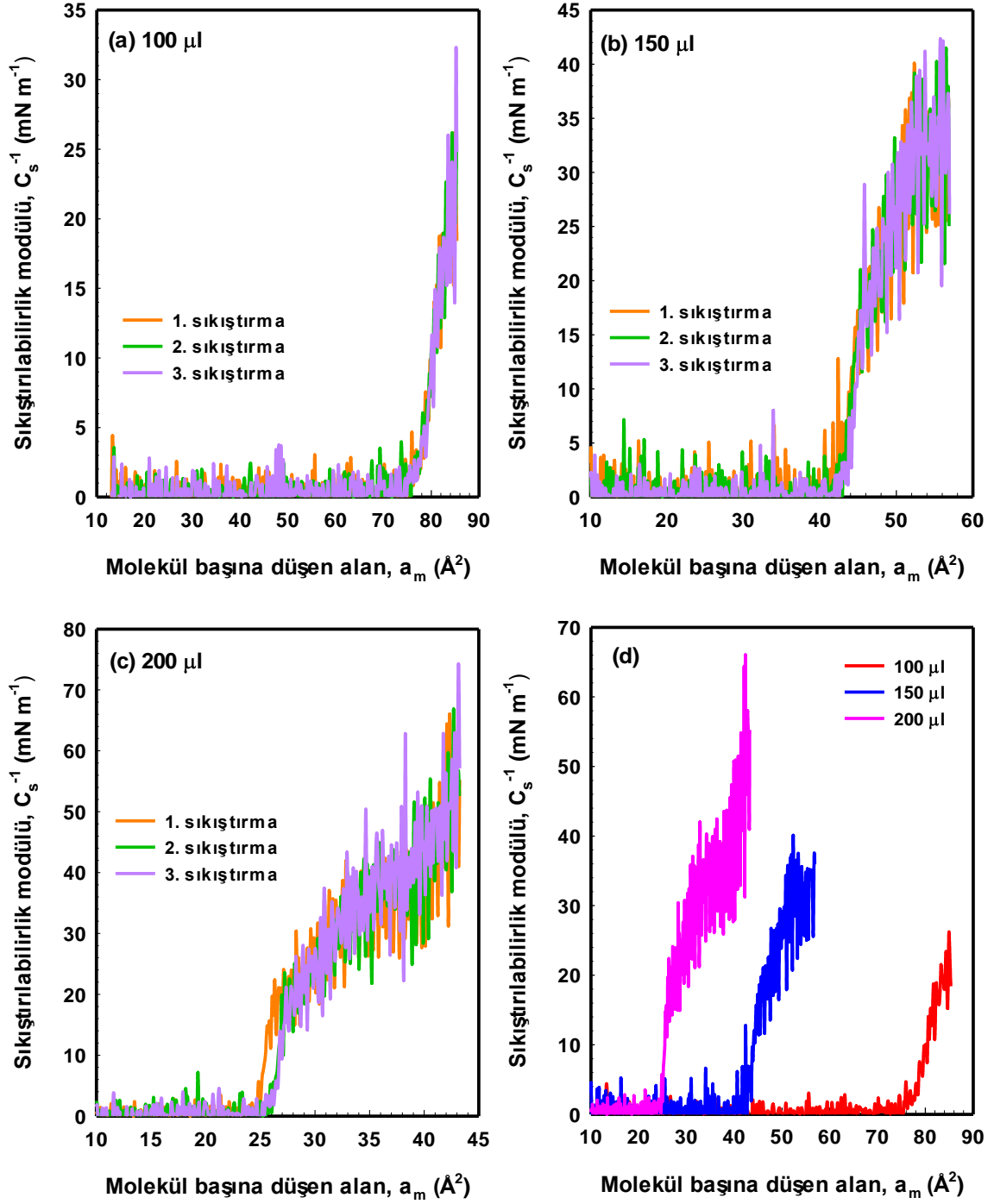
için 0.36 \AA^2 ve 200 \mu l için 0.69 \AA^2 olarak hesaplanmıştır. C4P2T maddesi için tek tabakaya ait π -A izoterm grafiklerinden belirlenen faz geçişleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: C4P2T tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μl)	Sıkıştırma	Gaz fazı (mN m^{-1})	Sıvı faz (mN m^{-1})	Katı faz (mN m^{-1})	Dağılma (mN m^{-1})
C4P2T	100	1. sıkıştırma	~0-1	~1-6	-	-
		2. sıkıştırma	~0-1	~1-6	-	-
		3. sıkıştırma	~0-1	~1-6	-	-
	150	1. sıkıştırma	~0-3	~3-8	-	-
		2. sıkıştırma	~0-3	~3-8	-	-
		3. sıkıştırma	~0-3	~3-8	-	-
	200	1. sıkıştırma	~0-4	~4-18	~18-	-
		2. sıkıştırma	~0-4	~4-18	~18-	-
		3. sıkıştırma	~0-4	~4-18	~18-	-

İzoterm eğrilerinden de anlaşılacağı gibi C4P2T maddesi için 200 \mu l 'lik hacimde dahi basınç değeri 26 mN m^{-1} değerine kadar çıkmıştır. Bu durumda gaz, sıvı ve katı faz geçişleri gözlenirken dağılma bölgesi gözlenmemiştir. Tablo 4.4’de C4P2T maddesine tek tabakasına ait deneysel ve teorik molekül başına düşen alan değerleri incelendiğinde, su yüzeyinde tek tabaka moleküllerinin ilk sıkıştırmaya ait teorik değer ile deneysel değer örtüştüğü görülmektedir. Chem3D Pro programı kullanılarak C4P2T maddesi için hesaplanan teorik molekül başına düşen alan değeri ile izoterm grafiğinden elde edilen deneysel molekül başına düşen alan değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir. C4P2T tek tabakanın 100 \mu l ve 150 \mu l hacimlerinden elde edilen izoterm eğrilerinde katı faz aralığı gözlenemediğinden a_0 değerleri, sıvı faz aralığındaki bir molekülün alanı olarak düşünülmelidir.

Farklı hacim değerleri için tek tabaka C4P2T maddesi 3 kez sıkıştırılmış ve tek tabakanın sıkıştırılabilirlik modülüne karşı molekül başına düşen alan grafikleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8: C4P2T tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μl , b) 150 μl , c) 200 μl ve d) Farklı hacim değerlerinde.

Farklı hacimlerdeki C4P2T tek tabaka için 25.58 mN m^{-1} ile 62.98 mN m^{-1} arası hesaplanan ve LE-LC durumlarına karşılık gelen maksimum C_s^{-1} değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir. C4P2T tek tabakanın her bir hacim değeri için elde edilen C_s^{-1} eğrisi maksimumlarının su yüzeyindeki molekül sayısı arttıkça daha düşük moleküler alana kaydığı gözlemlenirken, sıkıştırma tekrarlandıkça sıkıştırılabilirlik modülü değerlerinin

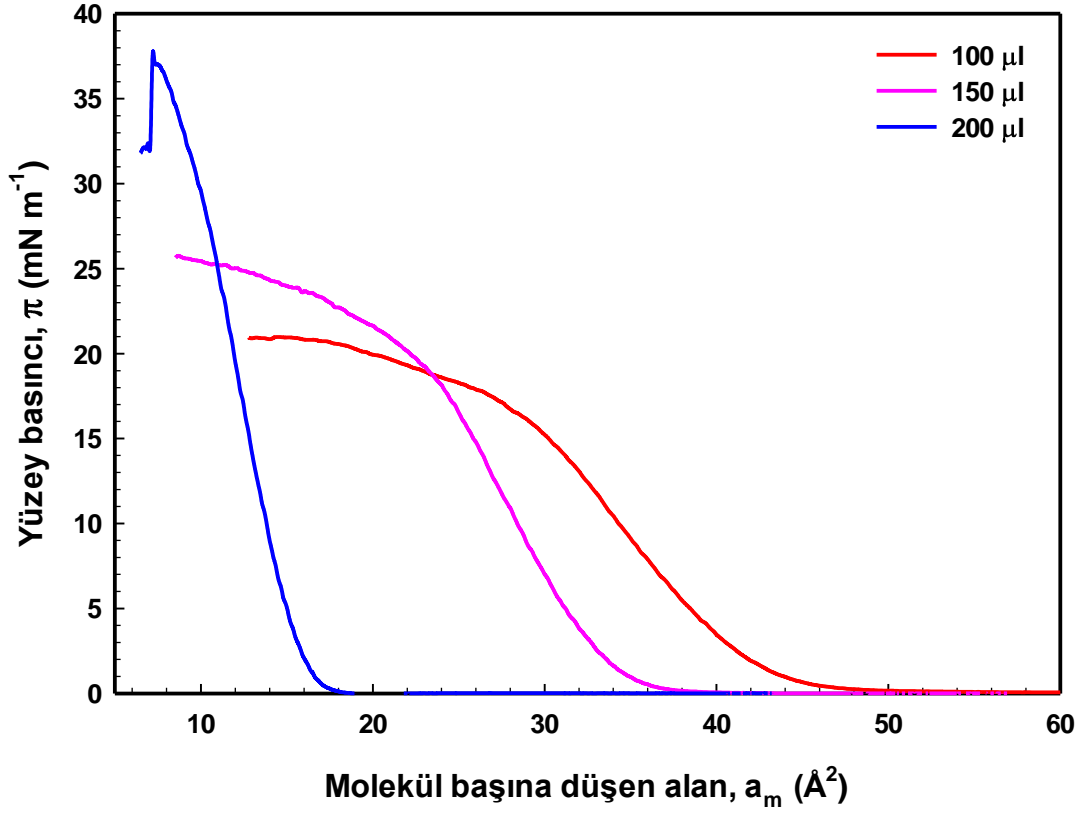
arttığı belirlenmiştir. Bu durum, Şekil 4.7’de mevcut olan izoterm eğrilerinin tekrarlı sıkıştırma sonucu daha düşük moleküler alan değerlerine kaymasını destekleyici bir sonuçtur. Bariyerin sıkıştırılıp açılması ile hava-su arayüzeyinde bulunan tek tabaka moleküllerinin dizilimlerinde meydana gelen değişiklikleri işaret etmektedir.

Tablo 4.4: C4P2T tek tabakaya ait karakteristik parametreler.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μl)	Sıkıştırma	Teorik molekül başına düşen alan (\AA^2)	C_s^{-1} (mN m^{-1})	Sıvı faz durumu	Deneyisel molekül başına düşen alan (\AA^2)
C4P2T	100	1. sıkıştırma	35.66	25.58	LE	19.48
		2. sıkıştırma		26.11	LE	19.48
		3. sıkıştırma		31.51	LE	19.35
	150	1. sıkıştırma		35.98	LE	21.06
		2. sıkıştırma		37.89	LE	20.70
		3. sıkıştırma		40.14	LE	20.70
	200	1. sıkıştırma		55.24	LC	23.80
		2. sıkıştırma		56.75	LC	23.20
		3. sıkıştırma		62.98	LC	23.11

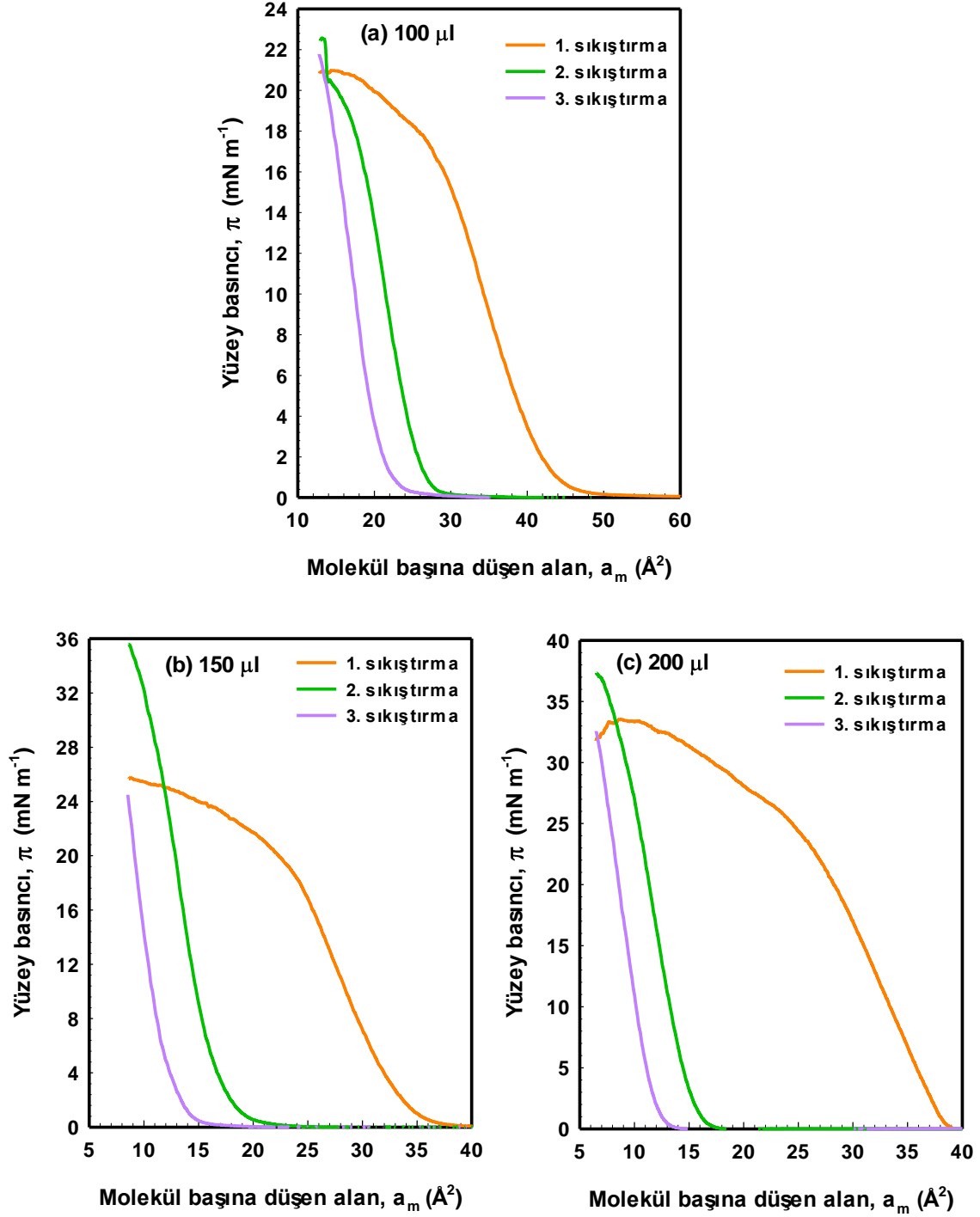
4.4 C4P4T Maddesinin Langmuir Özellikleri

917.18 g mol⁻¹ molekül ağırlığındaki 10 mg C4P4T molekülünün 1 mg ml⁻¹ konsantrasyonundaki kloroform çözeltisinin farklı hacim değerlerinde su yüzeyine serpilmesi ile elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Çözelti hacmi arttıkça hava-su ara yüzeyinde bulunan molekül sayısı artmakta ve izoterm eğrisi daha düşük moleküler alan bölgesine doğru kaymaktadır.



Şekil 4.9: C4P4T tek tabakaya ait π -A izotermi.

C4P4T tek tabakanın su yüzeyinden uzaklaştırılmadan bariyerin açılıp kapanması ile üç sıkıştırma sonucu farklı hacimler için elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4.10’da verilmiştir. 100, 150 ve 200 μl C4P4T tek tabaka izoterminden (Şekil 4.10) belirlenen a_0 değerlerinde, tekrarlanan sıkıştırma sonucu düşük moleküler alan değerlerine doğru kayma meydana geldiği görülmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, hava-su ara yüzeyindeki tek tabaka moleküllerinin başlangıç dizilimine geri dönemediği yorumu C4P4T maddesi için de geçerliliğini korumaktadır. Su yüzeyindeki C4P4T moleküllerinin sayısı arttıkça 1. ve 3. sıkıştırma sonucu elde edilen izoterm eğrilerine ait a_0 değerleri arasındaki farkın da arttığı deney sonuçlarından belirlenmiştir. 100 μl C4P4T tek tabakasının 1. ve 3. sıkıştırmalarına ait a_0 değerleri arasındaki fark 20.03 \AA^2 iken 150 μl için 22.38 \AA^2 ve 200 μl için 28.44 \AA^2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10: C4P4T tek tabakaya ait a) 100 μl , b) 150 μl ve c) 200 μl için π -A izoterm grafikleri.

C4P4T tek tabaka için çizdirilen π -A izoterm grafiklerinden belirlenen faz geçişleri Tablo 4.5’de verilmiştir. İzoterm eğrilerinin analizi sonucu, gaz, sıvı ve katı faz geçişleri gözlenirken 100 μl ve 200 μl için bariyerin 3. sıkıştırılmasında, 150 μl için ise 1. 2. 3. sıkıştırılmalarda dağılma gözlenmemiştir. 100 μl ve 200 μl C4P4T tek tabakasının 1. ve 2. sıkıştırılmalarına ait izotermelerinde dağılma gözlenirken 3. sıkıştırılmasında

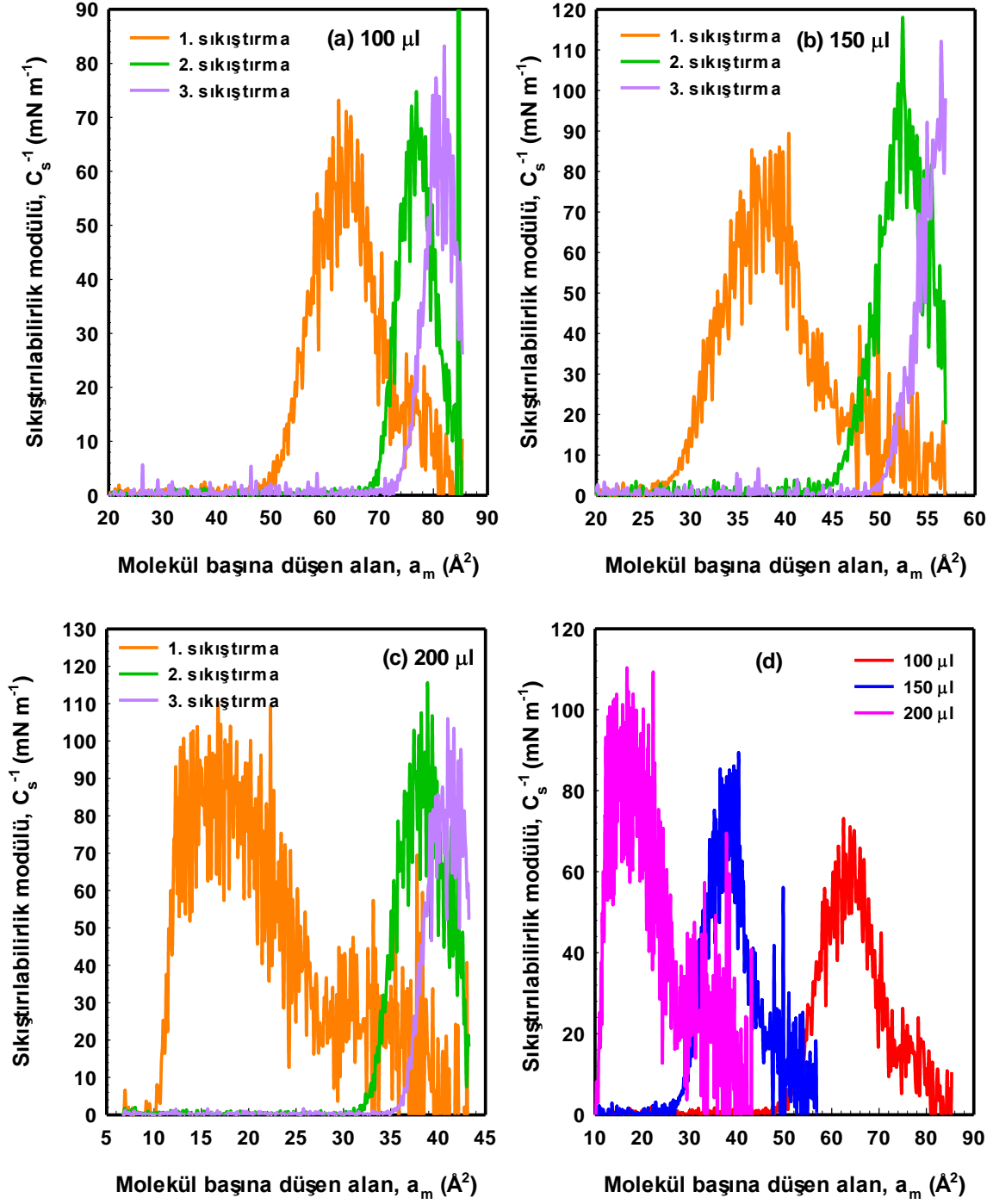
gözlenmemesinin sebebi olarak üst üste konumlanma davranışı gösterdiği düşünülmektedir. 150 μl C4P4T tek tabaka izotermelerinde dağılma gözlenmemesinin sebebi, hava-su ara yüzeyine serpiyen çözeltiye ait moleküllerin daha farklı konumda organize olması olabilir.

Tablo 4.5: C4P4T tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μl)	Sıkıştırma	Gaz fazı (mN m^{-1})	Sıvı faz (mN m^{-1})	Katı faz (mN m^{-1})	Dağılma ($\text{m}^{-1}\text{N m}^{-1}$)
C4P4T	100	1. sıkıştırma	~0-2	~2-8	~8-20	~20-21
		2. sıkıştırma	~0-1	~1-8	~8-20	~20-22
		3. sıkıştırma	~0-3	~3-8	~8-21	-
	150	1. sıkıştırma	~0-5	~5-15	~15-26	-
		2. sıkıştırma	~0-5	~5-15	~15-35	-
		3. sıkıştırma	~0-4	~4-11	~11-24	-
	200	1. sıkıştırma	~0-5	~5-22	~22-33	~33-34
		2. sıkıştırma	~0-3	~3-14	~14-36	~36-37
		3. sıkıştırma	~0-5	~5-15	~15-30	-

Tablo 4.6’da C4P4T tek tabakasına ait deneysel ve teorik molekül başına düşen alan değerler incelendiğinde, su yüzeyinde tek tabaka moleküllerinin sayısı ve sıkıştırma tekrarı arttıkça üst üste konumlanmış bir dizilim davranışında bulunduğu ve başlangıç dizilimlerini koruyamadıkları söylenebilir.

C4P4T tek tabakaya ait sıkıştırılabilirlik modülüne karşın moleküler alan grafikleri Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Farklı hacimlerdeki C4P4T tek tabaka için 63.88 mN m^{-1} ile 103.93 mN m^{-1} arası hesaplanan ve LC durumlarına karşılık gelen maksimum C_s^{-1} değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir. C4P4T tek tabakanın her bir hacim değeri için elde edilen C_s^{-1} eğrisi maksimumlarının su yüzeyindeki molekül sayısı arttıkça daha düşük moleküler alana kaydığı gözlemlenirken, sıkıştırma tekrarlandıkça sıkıştırılabilirlik modülü değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak, sıkıştırma tekrarlandıkça tek tabaka moleküllerinin ilk konumlarına kolayca dönemediği söylenebilir. Tekrarlı sıkıştırmalar sonucu, hava-su ara yüzeyindeki moleküllerin kapladığı alan azalmakta ve sıkıştırılabilirlikleri artmaktadır. Her bir hacim için tekrar eden sıkıştırma sonucu elde edilen C_s^{-1} maksimumlarının daha yüksek moleküler alana kayması, sıkıştırma tekrar sayısı arttıkça su yüzeyindeki C4P4T moleküllerinin üst üste konumlanma davranışında artış gözlemlendiği teorisini desteklemektedir.



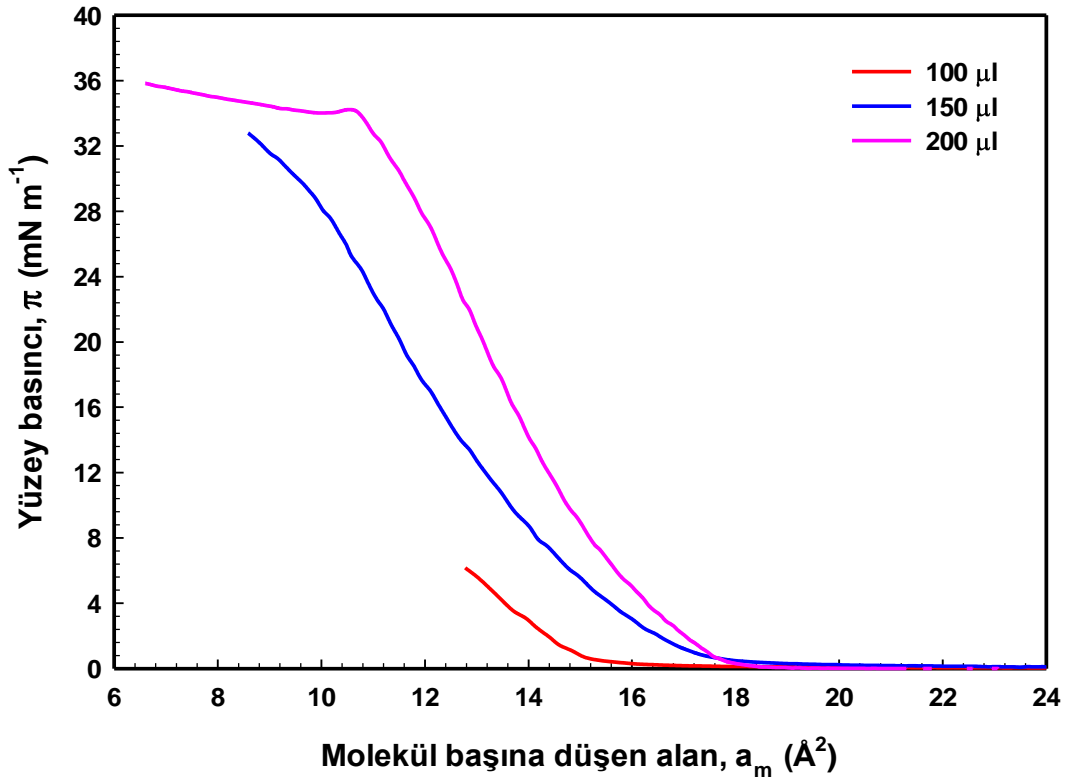
şekil 4.11: C4P4T tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sikiştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μl , b) 150 μl , c) 200 μl ve d) Farklı hacim değerlerinde.

Tablo 4.6: C4P4T tek tabakaya ait karakteristik parametreler.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μl)	Sıkıştırma	Teorik molekül başına düşen alan (\AA^2)	C_s^{-1} (mN m^{-1})	Sıvı faz durumu	Deneysel molekül başına düşen alan (\AA^2)
C4P4T	100	1. sıkıştırma	35.66	63.88	LC	41.20
		2. sıkıştırma		73.99	LC	27.09
		3. sıkıştırma		77.10	LC	21.17
	150	1. sıkıştırma		84.64	LC	35.40
		2. sıkıştırma		101.75	LC	17.10
		3. sıkıştırma		111.83	LC	13.02
	200	1. sıkıştırma		102.21	LC	40.80
		2. sıkıştırma		103.83	LC	16.26
		3. sıkıştırma		103.93	LC	12.36

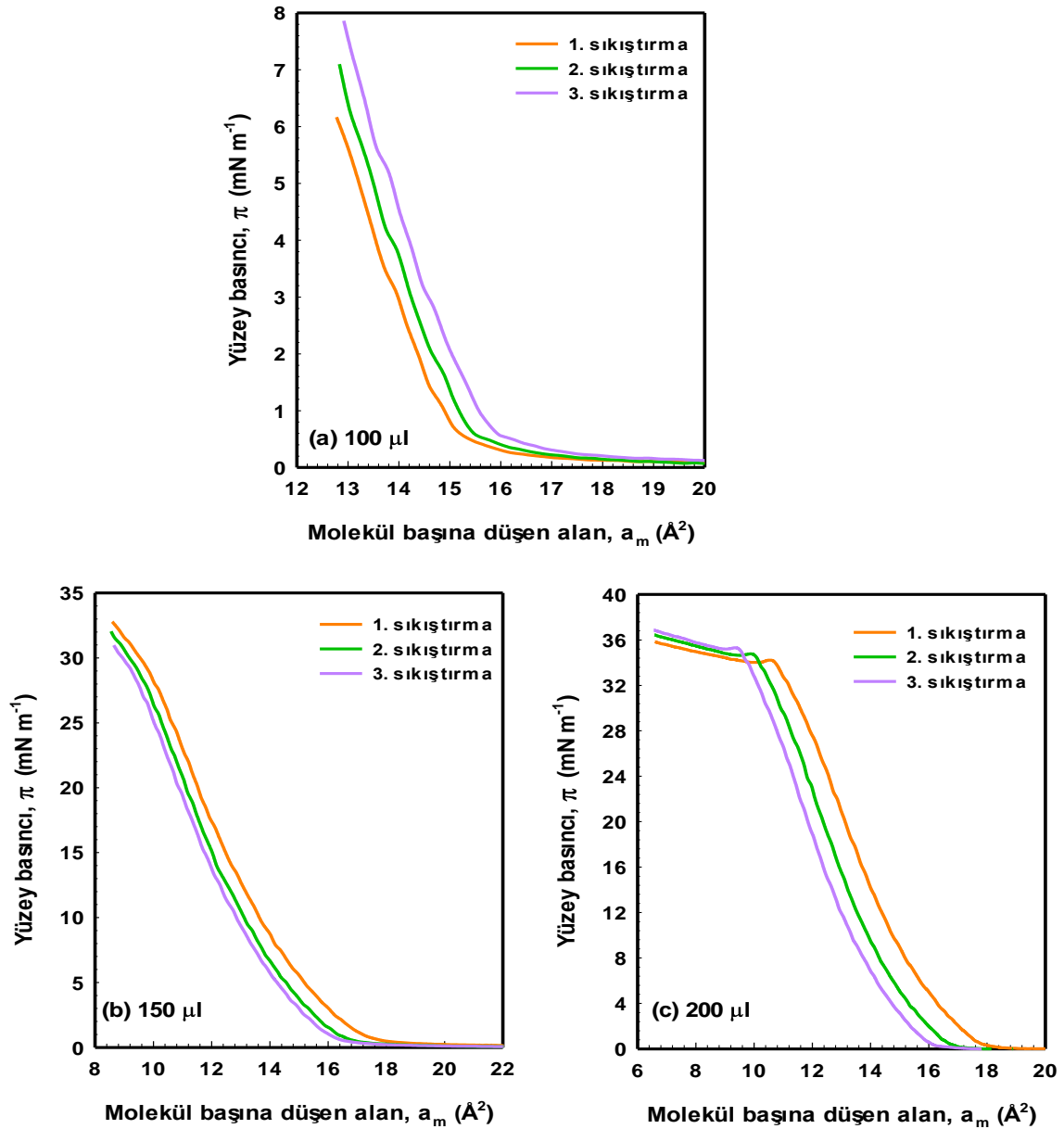
4.5 C4F2T Maddesinin Langmuir Özellikleri

923.18 g mol^{-1} molekül ağırlığına sahip C4F2T molekülüne ait 1 mg ml^{-1} konsantrasyonundaki farklı hacimlerde tek tabaka izoterm eğrileri Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12: C4F2T tek tabakaya ait π -A izotermi.

Her bir hacim değeri için gerçekleştirilen, tek tabaka su yüzeyinden uzaklaştırılmadan, bariyerin üç defa sıkıştırılması sonucu elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekil 4.13’deki 100, 150 ve 200 µl C4F2T tek tabaka izotermelerinden analiz edilen a_0 değerlerinde, tekrarlı sıkıştırma sonucu 100 µl için daha büyük, 150 µl ve 200 µl tek tabakaları için ise daha düşük moleküler alan değerlerine doğru kayma meydana geldiği görülmektedir. 100 µl C4F2T tek tabakasının 1. ve 3. sıkıştırılmalarına ait a_0 değerleri arasındaki fark 0.67 \AA^2 iken 150 µl için 0.47 \AA^2 ve 200 µl için 1.45 \AA^2 olarak hesaplanmıştır.



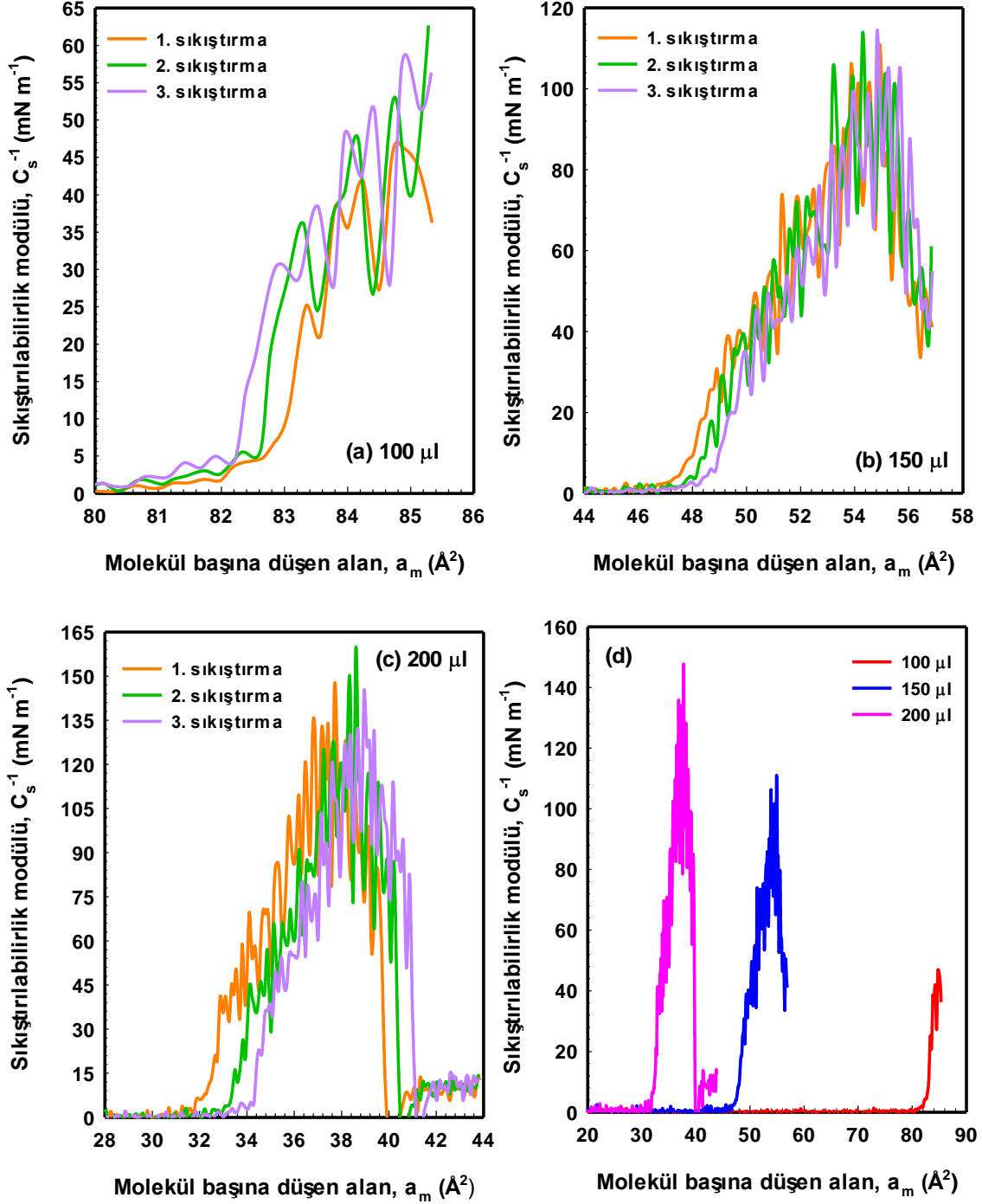
Şekil 4.13: C4F2T tek tabakaya ait a) 100 µl, b) 150 µl ve c) 200 µl için π -A izoterm grafikleri.

C4F2T tek tabaka için çizdirilen π -A izoterm grafiklerinden belirlenen faz geçişleri Tablo 4.7’de verilmiştir. C4F2T tek tabakasının farklı hacimdeki izotermelerinde gaz, sıvı ve katı faz geçişleri gözlenirken 100 ve 150 μ l için dağılma gözlenmemiştir.

Tablo 4.7: C4F2T tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μ l)	Sıkıştırma	Gaz fazı (mN m^{-1})	Sıvı faz (mN m^{-1})	Katı faz (mN m^{-1})	Dağılma (mN m^{-1})
C4F2T	100	1. sıkıştırma	~0-2	~2-4	~4-6	-
		2. sıkıştırma	~0-2	~2-4	~4-7	-
		3. sıkıştırma	~0-2	~2-4	~4-8	-
	150	1. sıkıştırma	~0-5	~5-15	~15-32	-
		2. sıkıştırma	~0-5	~5-15	~15-31	-
		3. sıkıştırma	~0-5	~5-15	~15-30	-
	200	1. sıkıştırma	~0-8	~8-18	~18-34	~34-35
		2. sıkıştırma	~0-8	~8-18	~18-34	~34-36
		3. sıkıştırma	~0-8	~8-18	~18-34	~34-37

Teorik moleküler alan değeri ile deneysel a_0 değerleri Tablo 4.8’de mevcuttur. Tablo 4.8’de C4F2T tek tabakasına ait deneysel ve teorik molekül başına düşen alan değerleri kıyaslandığında, su yüzeyinde tek tabaka moleküllerinin sayısı arttıkça teorik moleküler alan değeri ile deneysel moleküler alan değerleri birbirine yaklaşmaktadır. C4F2T tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü grafikleri Şekil 4.14’de mevcuttur.



Şekil 4.14: C4F2T tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μl , b) 150 μl , c) 200 μl ve d) Farklı hacim değerlerinde.

100, 150 ve 200 μl C4F2T tek tabaka için 46.45 mN m^{-1} ile 140.49 mN m^{-1} arası hesaplanan ve LE-LC durumlarına karşılık gelen maksimum C_s^{-1} değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Hava-su ara yüzeyindeki molekül sayısı arttıkça C4F2T tek tabakanın her bir hacim değeri için belirlenen C_s^{-1} eğrisi maksimumlarının daha düşük moleküler alana kaydığı gözlemlenmiştir. Bariyer sıkıştırması tekrarlandıkça sıkıştırılabilirlik modülü

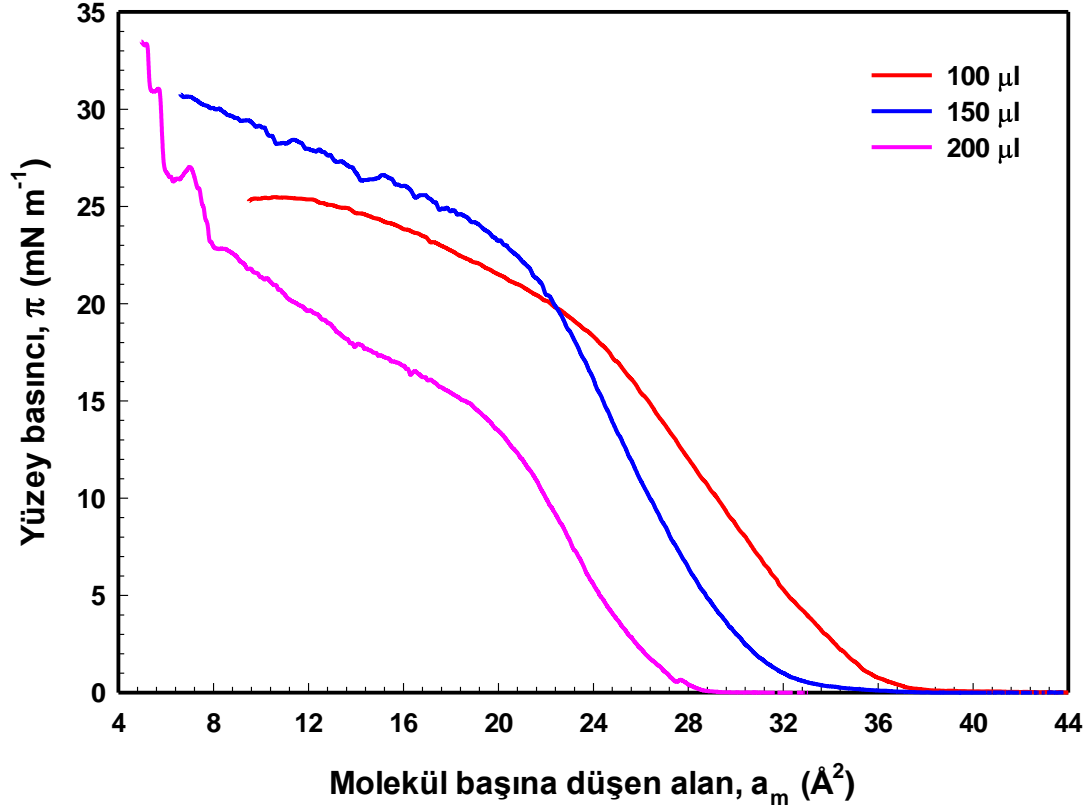
değerlerinin arttığı belirlenmiştir. 100 µl hacim için tekrar eden sıkıştırma sonucu elde edilen C_s^{-1} maksimumları daha düşük moleküler alana doğru kayarken 150 µl ve 200 µl için bu durumun tersi gerçekleşmiştir.

Tablo 4.8: C4F2T tek tabakaya ait karakteristik parametreler.

Molekül adı	Çözelti hacmi (µl)	Sıkıştırma	Teorik molekül başına düşen alan (Å ²)	C_s^{-1} (mN m ⁻¹)	Sıvı faz durumu	DeneySEL molekül başına düşen alan (Å ²)
C4F2T	100	1. sıkıştırma	35.66	46.45	LE	15.07
		2. sıkıştırma		50.73	LC	15.58
		3. sıkıştırma		56.38	LC	15.74
	150	1. sıkıştırma		88.62	LC	15.58
		2. sıkıştırma		100.04	LC	15.47
		3. sıkıştırma		103.56	LC	15.11
	200	1. sıkıştırma		130.87	LC	16.85
		2. sıkıştırma		133.03	LC	15.66
		3. sıkıştırma		140.49	LC	15.40

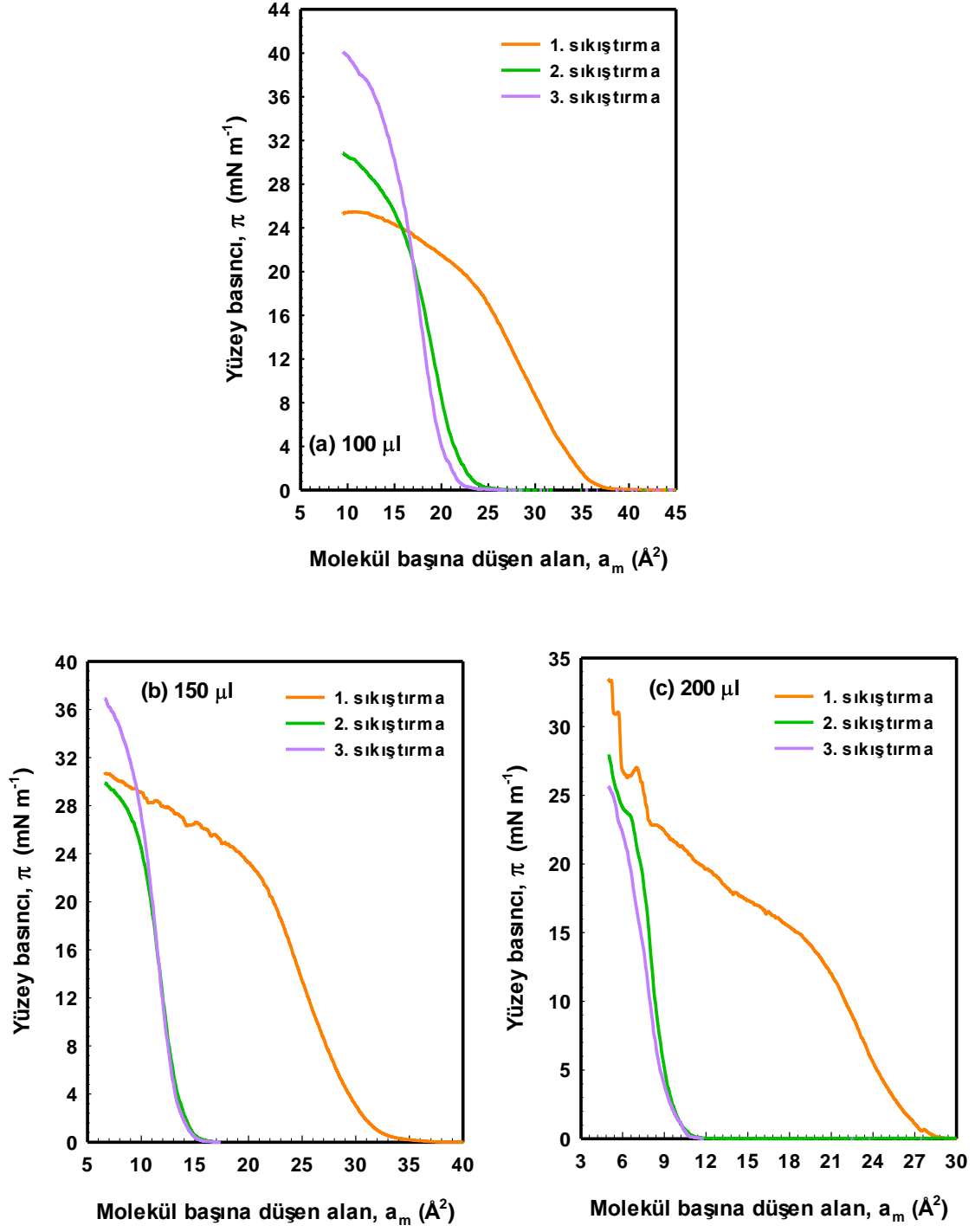
4.6 C4P4 Maddesinin Langmuir Özellikleri

Şekil 4.15’de 692.18 g mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip C4P4 molekülüne ait 1 mg ml⁻¹ konsantrasyonunda farklı hacimlerde izoterm eğrileri verilmiştir. Şekil 4.16’da, tüm kaliks[4]aren tek tabakalara uygulandığı gibi, su yüzeyindeki moleküllerin uzaklaştırılmadan bariyerin sıkıştırılmasıyla elde edilen izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.15: C4P4 tek tabakaya ait π -A izotermi.

Tekrarlanan sıkıştırma sonucu Şekil 4.16'daki 100, 150 ve 200 μl C4P4 tek tabaka izoterm grafiklerinden belirlenen a_0 değerlerinde, daha düşük moleküler alan değerlerine doğru kayma meydana geldiği görülmektedir. C4P4 tek tabakasının 1. ve 3. sıkıştırılmalarındaki a_0 değerleri arasındaki farklar 100 μl , 150 μl ve 200 μl için sırasıyla 17.14 \AA^2 , 18.12 \AA^2 ve 18.71 \AA^2 olarak hesaplanmıştır. C4P4 tek tabaka için çizdirilen π -A izoterm grafiklerinden belirlenen faz geçişleri Tablo 4.9'da verilmiştir.

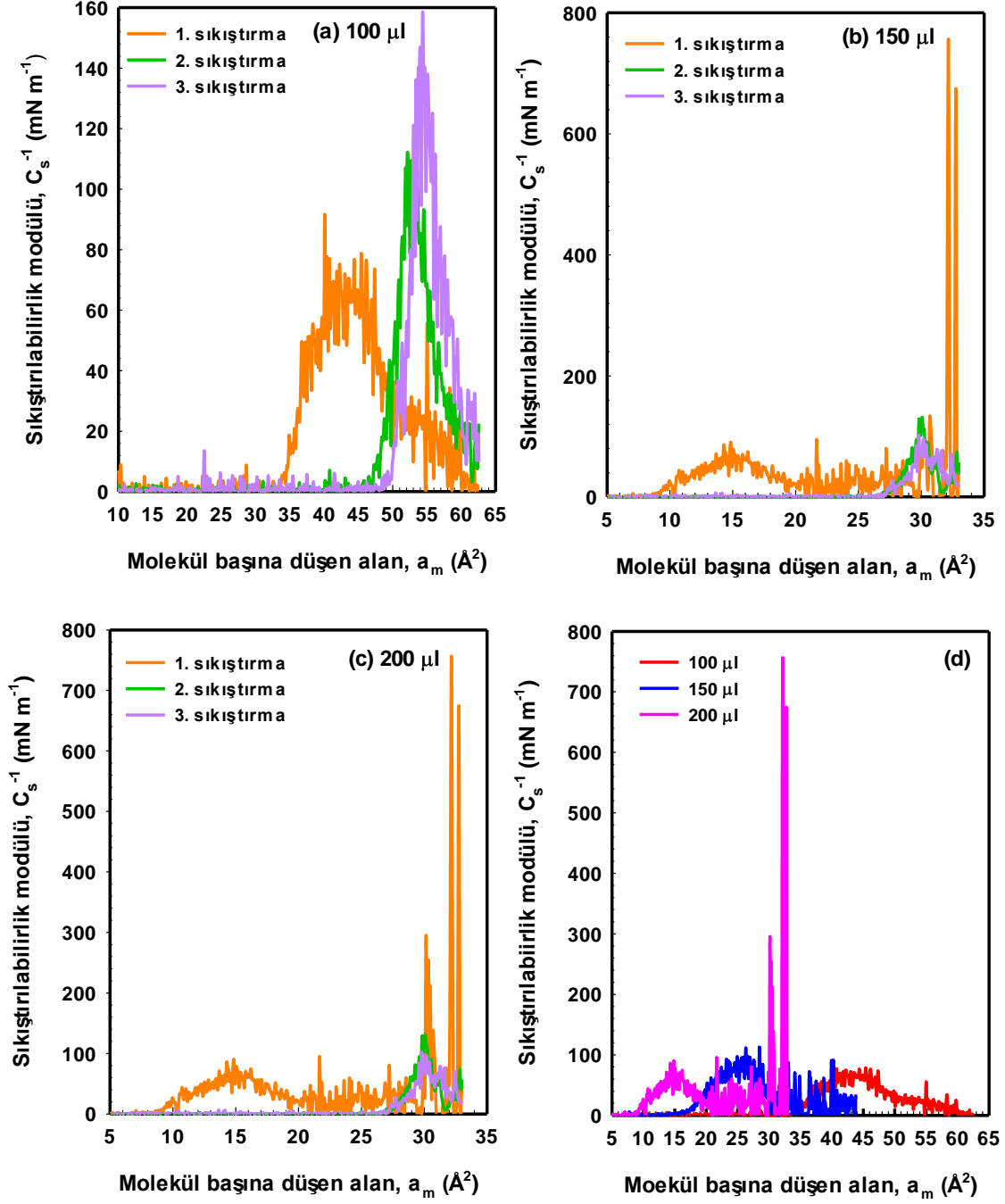


Şekil 4.16: C4P4 tek tabakaya ait a) 100 μl , b) 150 μl ve c) 200 μl için π -A izoterm grafikleri.

Tablo 4.9: C4P4 tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μl)	Sıkıştırma	Gaz fazı (mN m^{-1})	Sıvı faz (mN m^{-1})	Katı faz (mN m^{-1})	Dağılıma (mN m^{-1})
C4P4	100	1. sıkıştırma	~0-4	~4-16	~16-24	~24-25
		2. sıkıştırma	~0-4	~4-16	~16-31	-
		3. sıkıştırma	~0-4	~4-16	~16-36	~36-37
	150	1. sıkıştırma	~0-7	~7-20	~20-30	~30-31
		2. sıkıştırma	~0-4	~4-15	~15-29	~29-30
		3. sıkıştırma	~0-4	~4-15	~15-37	-
	200	1. sıkıştırma	~0-5	~5-14	~14-23	~23-33
		2. sıkıştırma	~0-5	~5-14	~14-23	~23-28
		3. sıkıştırma	~0-5	~5-14	~14-23	-

Elde edilen izotermelerde gaz, sıvı ve katı faz geçişleri gözlenirken 100 μl için 2. sıkıştırma, 150 μl ve 200 μl için 3. sıkıştırmalarda dağılıma gözlenmemiştir. Tablo 4.10'da teorik moleküler alan değerinin kıyaslanacağı deneysel a_0 değerleri verilmiştir. Buna göre, bariyer sıkıştırma sayısı arttıkça deneysel molekül başına düşen alan değerlerinin azaldığı görülmektedir. 100 ve 150 μl için 2. sıkıştırma, 200 μl için ise 1. sıkıştırmada teorik değer ile deneysel değerler birbirine yaklaşmaktadır. Şekil 4.17'de C4P4 tek tabakaya ait sıkıştırılabilirlik modülüne karşın moleküler alan grafikleri gösterilmiştir. Tablo 4.10'da C4P4 tek tabaka için 91.22 mN m^{-1} ile 159.98 mN m^{-1} arası hesaplanan ve LC durumuna karşılık gelen maksimum C_s^{-1} değerleri verilmiştir. 100 μl C4P4 tek tabakanın C_s^{-1} -A eğrisi maksimumlarının tekrarlanan sıkıştırma ile daha yüksek moleküler alana doğru kaydığı Şekil 4.17 (a)'da görülmektedir. 150 μl (Şekil 4.17 (b)) ve 200 μl (Şekil 4.17 (c)) hacim değerleri için elde edilen eğrilerin keskin ve çoklu maksimumlara sahip olmalarının nedeni π -A izotermelerinin belirgin bükülme bölgelerinin bulunmasından kaynaklandığı söylenebilir [91]. Diğer tüm maddeler için yapılan tek tabakanın başlangıç dizilimine dönemediği ve kümelenme eğilimi gösterdiği yorumu, C4P4 için de geçerlidir.



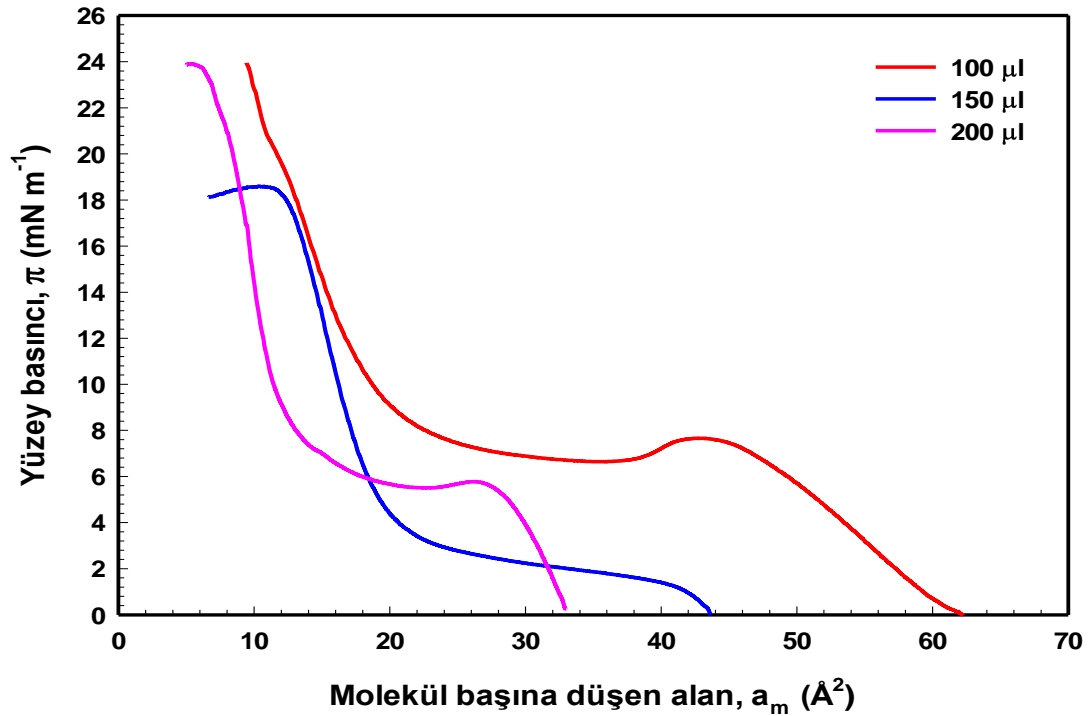
Şekil 4.17: C4P4 tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μl , b) 150 μl , c) 200 μl ve d) Farklı hacim değerlerinde.

Tablo 4.10: C4P4 tek tabakaya ait karakteristik parametreler.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μl)	Sıkıştırma	Teorik molekül başına düşen alan (Å^2)	C_s^{-1} (mN m^{-1})	Sıvı faz durumu	Deneysel molekül başına düşen alan (Å^2)
C4P4	100	1. sıkıştırma	21.48	91.22	LC	37.25
		2. sıkıştırma		111.94	LC	22.26
		3. sıkıştırma		159.98	LC	20.11
	150	1. sıkıştırma		112.65	LC	31.75
		2. sıkıştırma		120.72	LC	13.80
		3. sıkıştırma		153.49	LC	13.63
	200	1. sıkıştırma		95.38	LC	28.35
		2. sıkıştırma		130.10	LC	9.79
		3. sıkıştırma		102.76	LC	9.64

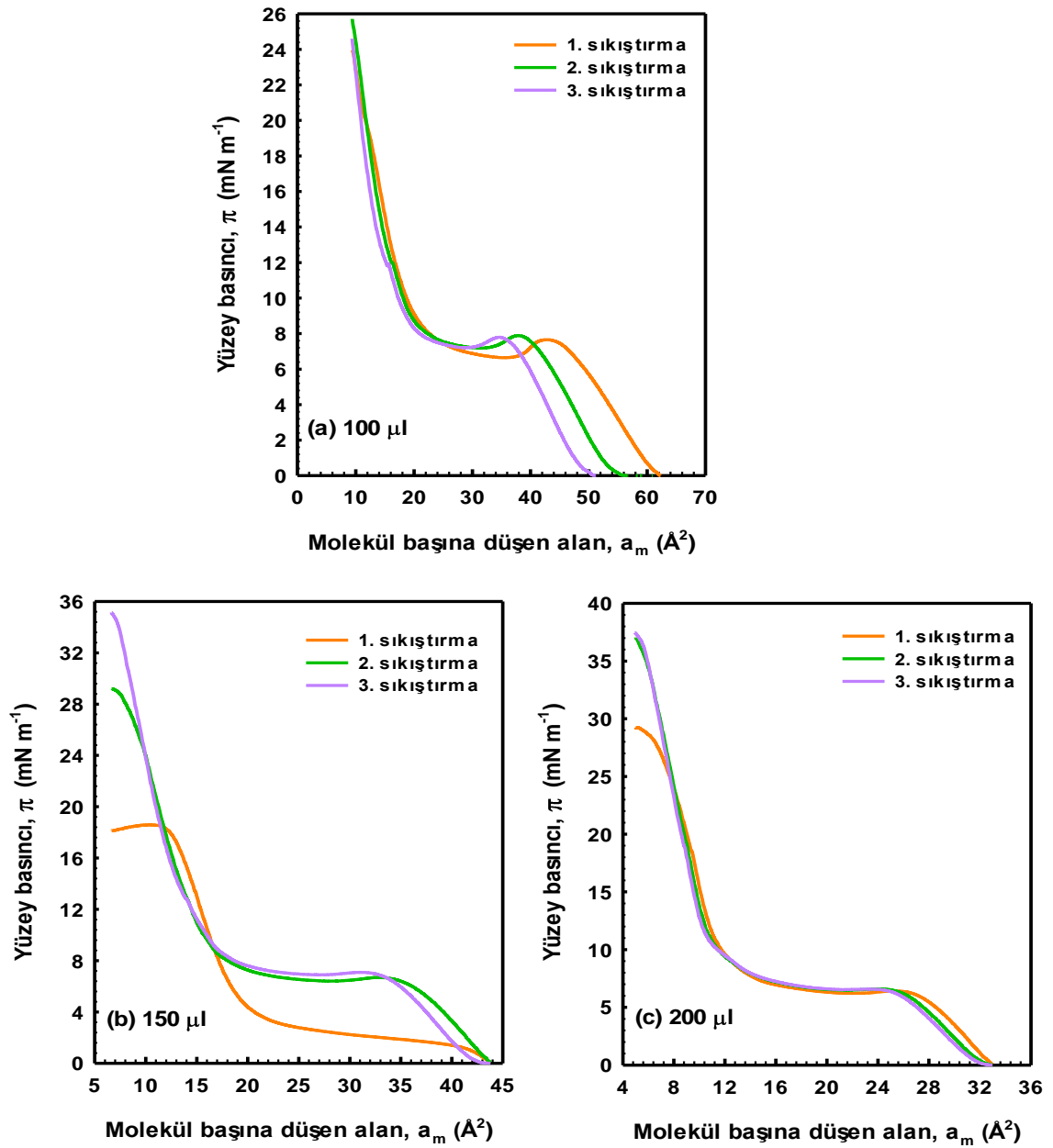
4.7 C4P2 Maddesinin Langmuir Özellikleri

692.18 g mol⁻¹ molekül ağırlığında C4P2 molekülünün izoterm eğrileri 100, 150 ve 200 μl çözelti (1 mg ml⁻¹) hacimlerindeki tek tabakalar için elde edilmiş ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Çözelti hacmi arttıkça hava-su ara yüzeyinde bulunan tek tabaka moleküllerinin sayısının artmasından dolayı izoterm eğrileri daha düşük moleküler alana doğru kaymaktadırlar.



Şekil 4.18: C4P2 tek tabakaya ait π -A izotermeleri.

Her bir seri ve hacim değeri için gerçekleştirilen, tek tabakanın su yüzeyinden uzaklaştırılmadan ardı ardına üç kez sıkıştırılması sonucu elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4.19'da verilmiştir. 100, 150 ve 200 μl C4P2 tek tabaka izotermelerinden belirlenen a_0 değerlerinde, tekrarlanan sıkıştırma sonucu eğrilerin a_0 değerlerinde kaymalar meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.19). 100 μl C4P2 tek tabakasının 1. ve 3. sıkıştırılmalarına ait a_0 değerleri arasındaki fark 4.57 \AA^2 , 150 μl için 5.41 \AA^2 ve 200 μl için 1.58 \AA^2 olarak hesaplanmıştır.



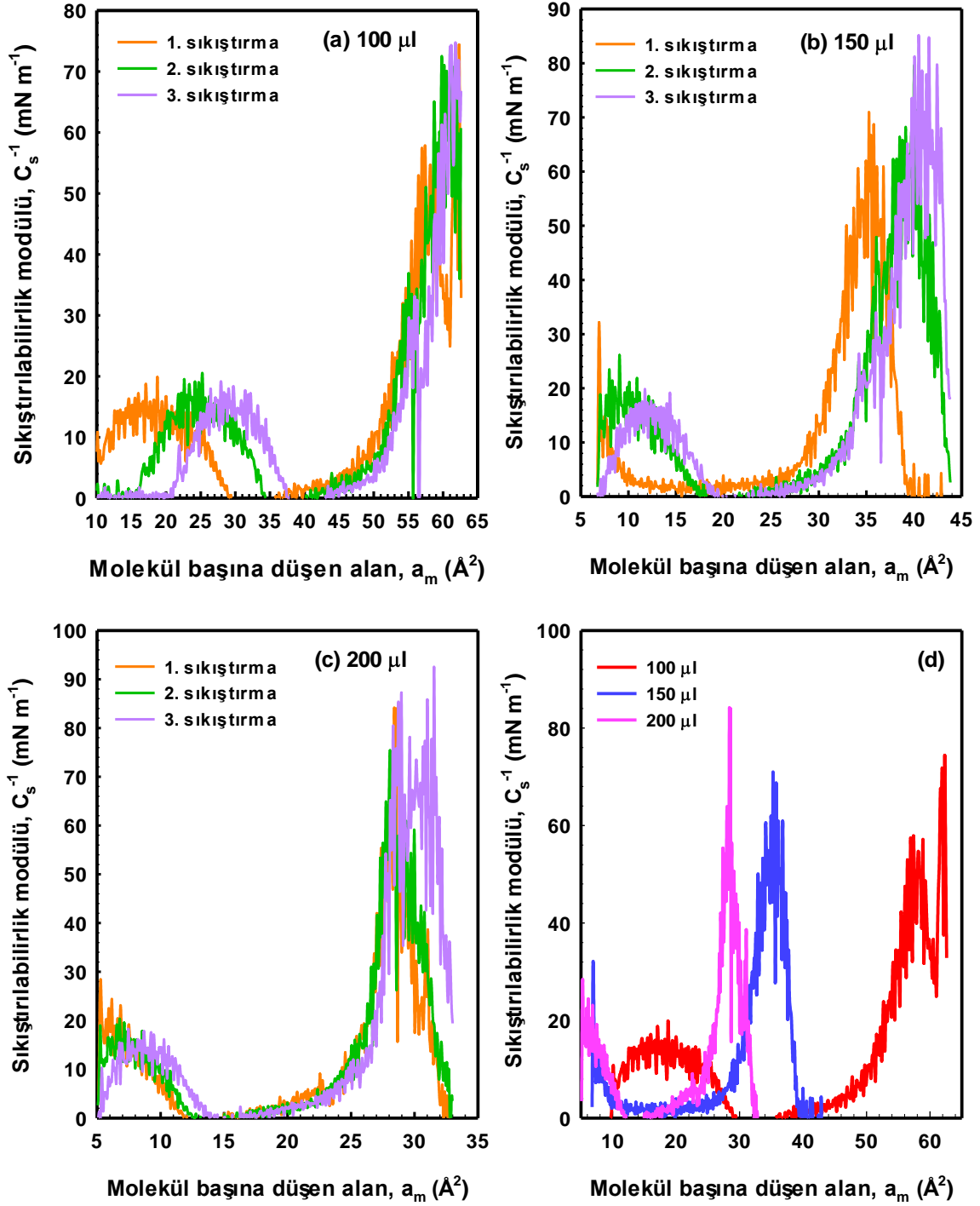
Şekil 4.19: C4P2 tek tabakaya ait a) 100 μl , b) 150 μl ve c) 200 μl için π -A izoterm grafikleri.

π -A izoterm eğrileri incelenerek faz geçişleri Tablo 4.11’de verilmiştir. Farklı hacimlerde alınan izoterm eğrilerinde gaz, sıvı ve katı faz geçişleri gözlenirken, 150 μ l çözelti serpilmesi sonrası su yüzeyindeki tek tabakanın 1. sıkıştırılmasıyla elde edilen izoterm eğrisinde dağılma gözlenmiştir.

Tablo 4.11: C4P2 tek tabakasına ait faz geçiş bölgeleri.

Molekül adı	Çözelti hacmi (μ l)	Sıkıştırma	Gaz fazı (mN m^{-1})	Sıvı faz (mN m^{-1})	Katı faz (mN m^{-1})	Dağılma (mN m^{-1})
C4P2	100	1. sıkıştırma	$\sim 0-2$	$\sim 2-8$	$\sim 8-24$	
		2. sıkıştırma	$\sim 0-2$	$\sim 2-8$	$\sim 8-26$	-
		3. sıkıştırma	$\sim 0-2$	$\sim 2-8$	$\sim 8-24$	-
	150	1. sıkıştırma	$\sim 0-1$	$\sim 1-4$	$\sim 4-17$	$\sim 17-18$
		2. sıkıştırma	$\sim 0-6$	$\sim 6-9$	$\sim 9-29$	-
		3. sıkıştırma	$\sim 0-7$	$\sim 7-9$	$\sim 9-36$	-
	200	1. sıkıştırma	$\sim 0-7$	$\sim 7-9$	$\sim 9-37$	-
		2. sıkıştırma	$\sim 0-7$	$\sim 7-9$	$\sim 9-37$	-
		3. sıkıştırma	$\sim 0-7$	$\sim 7-9$	$\sim 9-29$	-

Tablo 4.12’de C4P2 tek tabakasına ait izoterm grafiklerinden belirlenen a_0 değerleri incelendiğinde, 200 μ l tek tabaka moleküllerinin tekrarlı sıkıştırılmaları sonucunda başlangıç dizilimlerine yakın pozisyonlarda kümelenebildikleri söylenebilir. C4P2 tek tabakasına ait x-ekseninde moleküler alan değerleri, y-ekseninde ise sıkıştırılabilirlik modülü değerlerinin yer aldığı grafikler Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Farklı hacimlerdeki C4P2 tek tabaka için 70.91 mN m^{-1} ile 92.24 mN m^{-1} arası hesaplanan ve LC durumunu işaret eden maksimum C_s^{-1} değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.20’de farklı hacimlerdeki C4P2 tek tabakanın C_s^{-1} -A grafik eğrisi maksimumlarına karşılık gelen sıkıştırılabilirlik modülü değerlerinin tekrarlanan sıkıştırma ile daha yüksek moleküler alana doğru kaydığı görülmektedir. C4P4 tek tabaka için yapılan yorumun aynısı C4P2 için de geçerli olup farklı hacim değerleri için çizdirilen C_s^{-1} -A eğrilerinin keskin ve çoklu maksimumlara sahip olmalarının nedeni π -A izotermelerinin belirgin bükülme bölgelerinin bulunmasıdır [91].



şekil 4.20: C4P2 tek tabakaya ait moleküler alanın fonksiyonu olarak sıkıştırılabilirlik modülü eğrileri, a) 100 μl , b) 150 μl , c) 200 μl ve d) Farklı hacim değerlerinde.

Tablo 4.12: C4P2 tek tabakaya ait karakteristik parametreler.

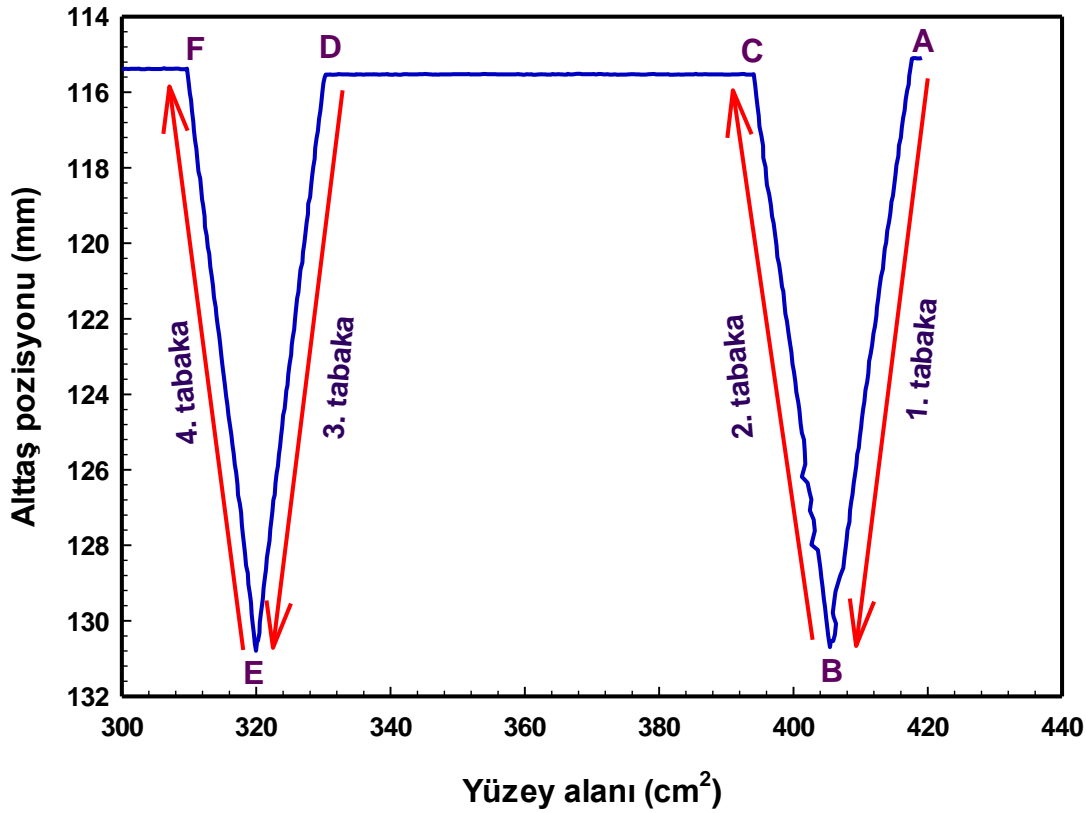
Molekül adı	Çözelti hacmi (μl)	Sıkıştırma	Teorik molekül başına düşen alan (\AA^2)	C_s^{-1} (mN m^{-1})	Sıvı faz durumu	Deneysel molekül başına düşen alan (\AA^2)
C4P2	100	1. sıkıştırma	21.48	70.94	LC	26.70
		2. sıkıştırma		72.09	LC	24.42
		3. sıkıştırma		74.05	LC	22.13
	150	1. sıkıştırma		70.91	LC	21.92
		2. sıkıştırma		77.05	LC	19.22
		3. sıkıştırma		84.78	LC	16.51
	200	1. sıkıştırma		81.44	LC	13.89
		2. sıkıştırma		75.18	LC	12.58
		3. sıkıştırma		92.24	LC	12.31

4.8 Transfer Çalışmaları

Hava-su ara yüzeyindeki tek tabaka moleküllerin katı alttaş üzerine transfer edilerek çok tabakalı LB ince film üretimi için NIMA 622 model LB teknesi kullanılmıştır. Kloroform içerisinde çözünen kaliks[4]aren moleküllerin 1 mg ml^{-1} konsantrasyonunda hazırlanan çözeltileri su-hava ara yüzeyinde organize edildikten sonra, her bir madde için izoterm eğrileri yardımıyla belirlenen Tablo 4.1, Tablo 4.3, Tablo 4.5, Tablo 4.7, Tablo 4.9 ve Tablo 4.11'deki transfer için uygun basınç değerleri katı faz aralıklarından belirlenmiştir. DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 için sırasıyla 20 mN m^{-1} , 18 mN m^{-1} , 12 mN m^{-1} , 15 mN m^{-1} , 16 mN m^{-1} ve 12 mN m^{-1} olarak seçilmiştir. Tez kapsamında kullanılan bu maddelerden simetrik yapıya sahip Y-tipi LB ince filmleri üretilmiştir. Y-tipi üretimi Bölüm 2 Şekil 2.5'de verilmiştir. Transfer işlemi, katı alttaş havadan suya ve sudan havaya olacak şekilde bir motor yardımıyla hareket ettirilerek gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde transfer hızı 25 mm dk^{-1} olarak belirlenmiştir. Transfer işleminde kullanılan alttaşlar UV-görünür ölçümleri için kuartz cam, SPR ölçümleri için 50 nm kalınlığına sahip altın kaplanmış cam yüzeydir. Transfer işleminin gerçekleşip, gerçekleşmediği ve filmin düzenli bir yapıya sahip olup olmadığı, belirtilen bu karakterizasyon yöntemleriyle test edilmiştir.

LB teknesinde üretim aşaması esnasında, alttaş pozisyonuna karşı yüzey alandaki azalmayı gösteren LB ince film transfer eğrileri, hava-su ara yüzeyinde yüzen tek tabakanın alttaşa transfer olup olmadığını göstermesi açısından önemlidir. C4P2T transfer işlemi

esnasındaki dört tabaka için alttaş pozisyonuna karşılık yüzey alan değişimine ait grafik Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21: C4P2T tek tabakasının kuartz cam üzerine ilk dört tabaka transfer grafiği.

A noktasında, alttaşın su yüzeyindeki tek tabakaya temas etmesiyle transfer işlemi gerçekleşirken yüzey alanı da azalmaya başlıyor. Bu işlem B noktasına kadar devam ediyor. B noktasında alttaş tamamen su ortamı içerisinde bulunuyor. B noktasından C noktasına kadar olan süreçte, alttaş su ortamından hava ortamına doğru hareket ediyor. C noktasında alttaş tamamen su ortamından ayrılmaktadır. C noktasından D noktasına kadar geçen süreçte alttaşın pozisyonu sabit kalırken, bariyerin su yüzeyindeki tek tabakayı sıkıştırmaya devam ettiği gözlenmektedir. Bunun nedeni, transfer sürecinde su yüzeyinden alltaşa transfer edilen moleküllerin sayısının azalması sebebiyle bariyerin başlangıçta seçilen transfer basıncına ulaşması için molekülleri sıkıştırmasıdır. D noktasında ise 1. tabakanın transfer işleminde gerçekleşen adımlar tekrarlanarak, 3. tabaka transferi için alttaşın su-hava ara yüzeyindeki tek tabakaya teması ve transfer işlemi ile başlar. E noktasında alttaş tamamen suyun içinde bulunurken F noktasında ise tamamen suyun dışındadır. Şekil 4.21 LB ince tabakanın transfer aşamalarını göstermektedir. Bu transfer işlemi DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddeleri için 10 tabaka transfer

işlemi tamamlanana kadar uygulanmıştır. Transfer işleminin düzenli bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğini net olarak ifade edilmesi için Denklem 4.2 ile tanımlanan transfer oranı (TR) hesabının yapılması gereklidir.

$$TR = \frac{A_1}{A_2} \quad (4.2)$$

Burada, A_1 : su yüzeyindeki tek tabakaya ait alandaki azalma, A_2 : alttaş üzerine transfer olan tek tabakanın kapladığı alan olarak tanımlanır. LB ince filmleri için TR parametresi $0 \leq TR \leq 1$ aralığındadır. Düzenli bir LB film için bu aralık 0.9-1 olarak kabul edilir. Bu tez kapsamında kullanılan kaliks[4]aren maddelerine ait hesaplanan TR değerleri Tablo 4.13’de verilmiştir.

Tablo 4.13: Kaliks[4]aren maddelerine ait transfer oranları.

Madde	Tabaka sayısı	A_1 (cm ²)	A_2 (cm ²)	TR	Ortalama değer
DPC4	1. tabaka	3.4	3.5	0.97	0.98
	2. tabaka	3.5		1	
	3. tabaka	3.4		0.97	
	4. tabaka	3.5		1	
	5. tabaka	3.5		1	
	6. tabaka	3.4		0.97	
	7. tabaka	3		0.97	
	8. tabaka	3.4		0.97	
	9. tabaka	3.4		0.97	
	10. tabaka	3.5		1	
C4P2T	1. tabaka	3.6	3.6	1	0.99
	2. tabaka	3.6		1	
	3. tabaka	3.5		0.97	
	4. tabaka	3.5		0.97	
	5. tabaka	3.5		0.97	
	6. tabaka	3.5		0.97	
	7. tabaka	3.5		0.97	
	8. tabaka	3.6		1	
	9. tabaka	3.6		1	
	10. tabaka	3.6		1	
C4P4T	1. tabaka	3.4	3.6	0.94	0.83
	2. tabaka	3.3		0.92	
	3. tabaka	3		0.83	
	4. tabaka	3.1		0.86	
	5. tabaka	3		0.83	
	6. tabaka	2.9		0.81	
	7. tabaka	2.9		0.81	
	8. tabaka	2.9		0.81	
	9. tabaka	2.7		0.75	
	10. tabaka	2.8		0.78	

Tablo 4.13: (Devam)

Madde	Tabaka sayısı	A ₁ (cm ²)	A ₂ (cm ²)	TR	Ortalama değer
C4F2T	1. tabaka	5	5.2	0.96	0.97
	2. tabaka	5.2		1	
	3. tabaka	5.2		1	
	4. tabaka	5.2		1	
	5. tabaka	5		0.96	
	6. tabaka	5		0.96	
	7. tabaka	5.1		0.98	
	8. tabaka	5.1		0.98	
	9. tabaka	5		0.96	
	10. tabaka	5		0.96	
C4P4	1. tabaka	5	5	1	0.99
	2. tabaka	5		1	
	3. tabaka	5		1	
	4. tabaka	5		1	
	5. tabaka	4.6		0.96	
	6. tabaka	4.6		0.96	
	7. tabaka	5		1	
	8. tabaka	5		1	
	9. tabaka	5		1	
	10. tabaka	5		1	
C4P2	1. tabaka	2.5	3.5	0.71	0.86
	2. tabaka	3.3		0.94	
	3. tabaka	2		0.60	
	4. tabaka	3		0.86	
	5. tabaka	3.2		0.91	
	6. tabaka	3.1		0.89	
	7. tabaka	3.4		0.97	
	8. tabaka	3.2		0.91	
	9. tabaka	3		0.86	
	10. tabaka	3.3		0.94	

Elde edilen her madde için farklı TR değerleri elde edilmiştir. Literatürdeki kaliks[n]aren çalışmalarında hesaplanan transfer oranı değerleri de 0.9 civarı ve üzerindedir. Örneğin, Capan ve grubu tarafından yapılan çalışmada calix[8]acid materyalinin LB ince film üretimi sonucu transfer oranı değerini 0.95 olarak hesaplanmıştır [45]. Acikbas ve çalışma arkadaşları tarafından 25,27-(Dipropylmorpholinoacetamido)-26,28-dihydroxycalix[4]arene LB ince film materyali için transfer oranını 0.95 bulunmuştur [47]. Liu ve çalışma grubunun gerçekleştirdiği LB ince film üretimi deneylerindeki transfer oranı 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-bis (2-aminoethoxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arene materyali için 0.90 değeri elde edilmiştir [97]. Literatürdeki bu çalışmalardan da görülebileceği gibi $TR \geq 0.90$ 'un üzerindeki değerler için LB ince film tabakalarının düzenli bir şekilde transfer olduğunu ifade etmektedir. Elde edilen sonuçlardan $TR \geq 0.90$ değerine sahip olan DPC4, C4P2T, C4F2T ve C4P4 maddelerinin altın kaplı alttaşlara düzenli bir şekilde transfer olarak, LB film üretimi için daha uygun malzemeler olduğu

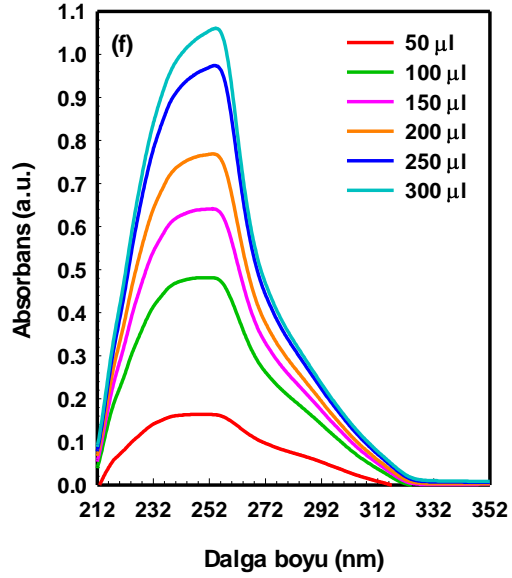
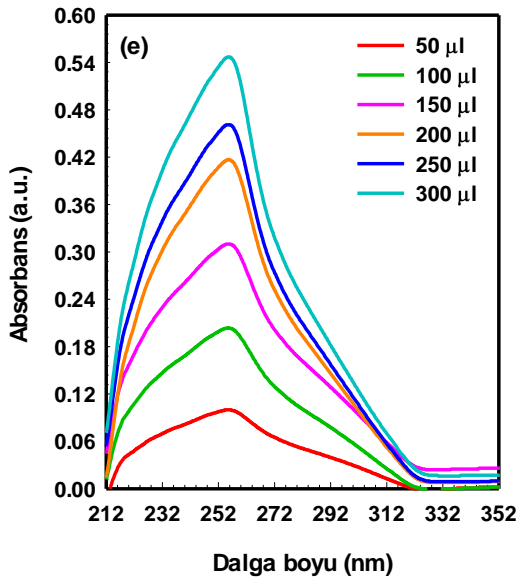
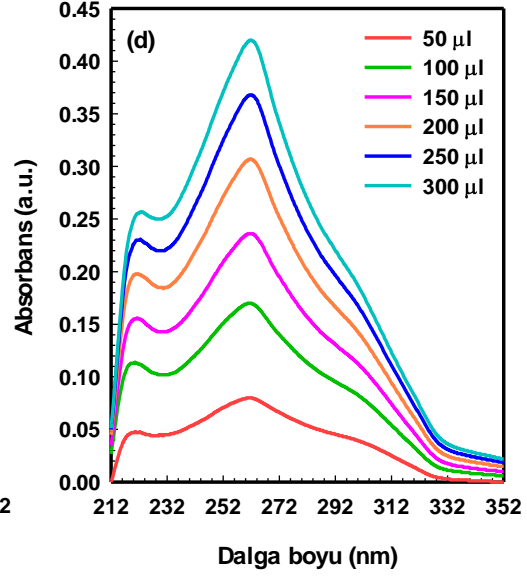
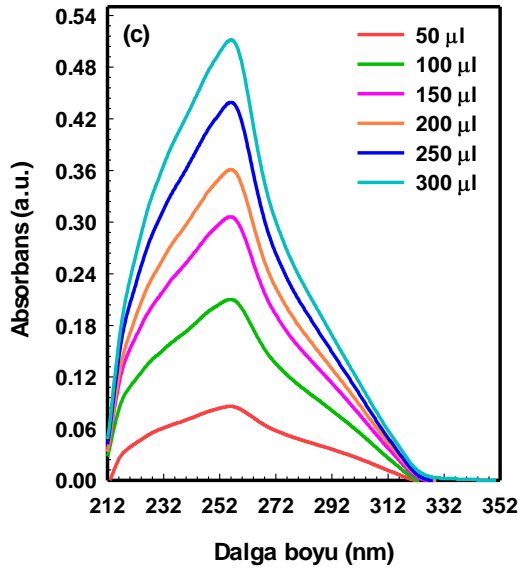
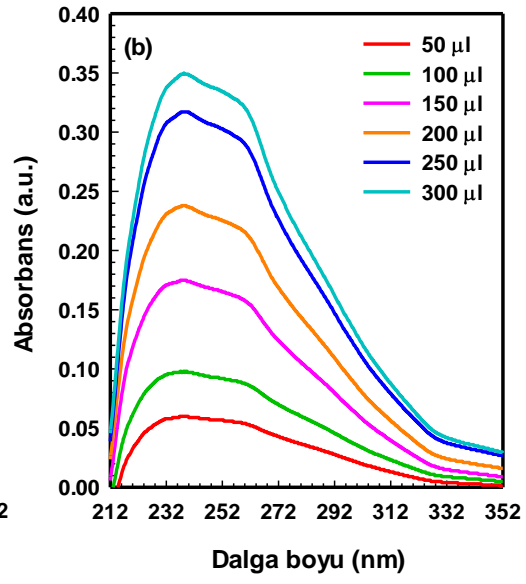
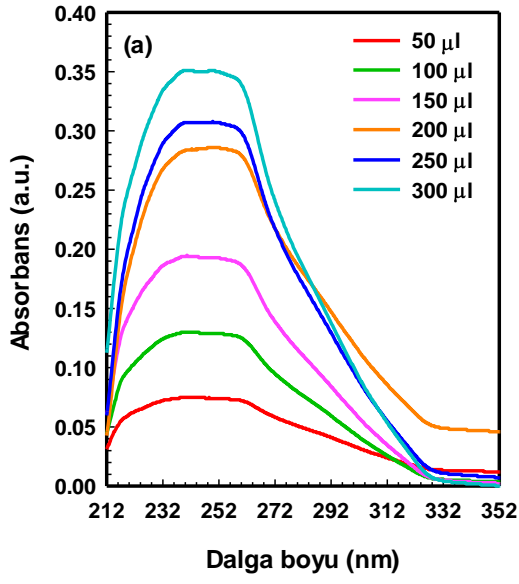
ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan, C4P4T ve C4P2 maddeleri için $TR < 0.90$ şeklinde elde edilmiştir. Bu değerler belirlenen ideal sınırlar içinde olmasa da C4P4T ve C4P2 maddelerinin alttaş üzerine transferinin mümkün olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Benzer bir durum Nabok ve arkadaşları tarafından, C-4-RA maddesi için TR değeri 0.87 olarak elde edilmiştir [98].

Her ne kadar transfer işlemi LB film üretimi esansında NIMA 622 LB teknesi ile kontrol edilse de, bu maddelerin kuartz cam ve altın kaplı cam üzerine tabaka tabaka transfer işlemi UV-görünür spektroskopisi ve SPR spektroskopisi yöntemleriyle de desteklenmesi gereklidir. Bu tez kapsamında Bölüm 4.3'de UV-görünür spektroskopi ve Bölüm 5.1'de SPR spektroskopi sonuçları verilmiştir.

4.9 UV-görünür Ölçümleri

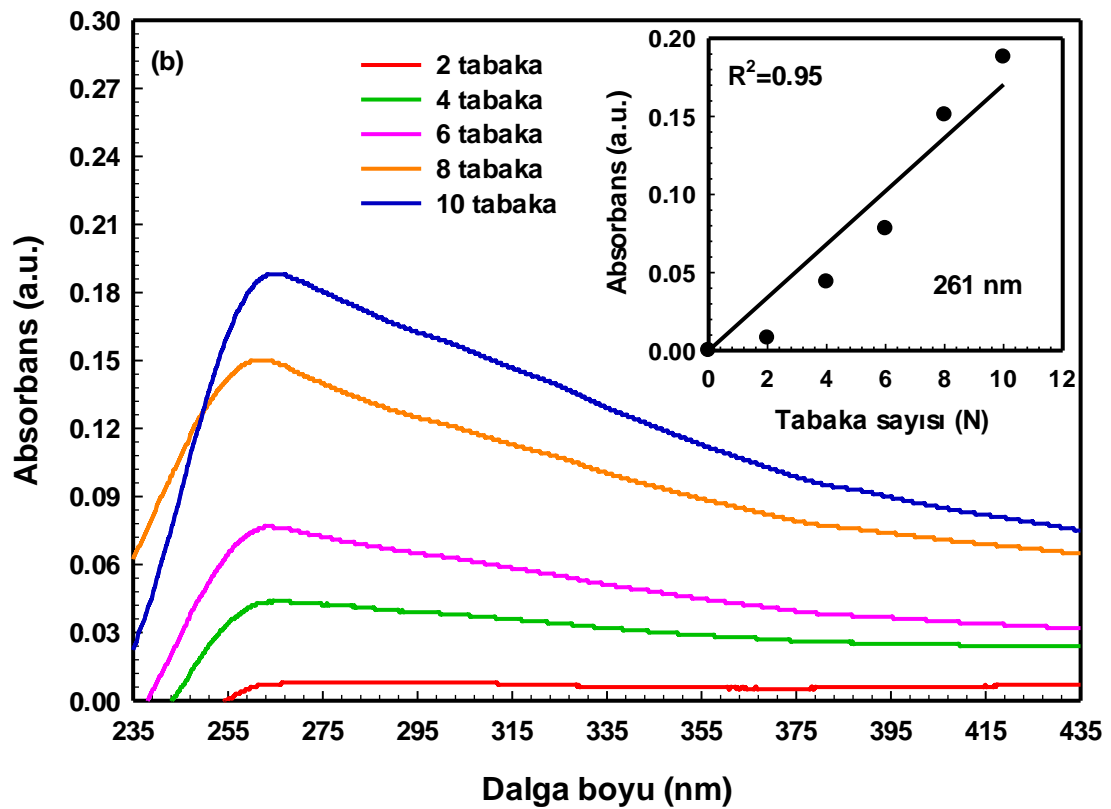
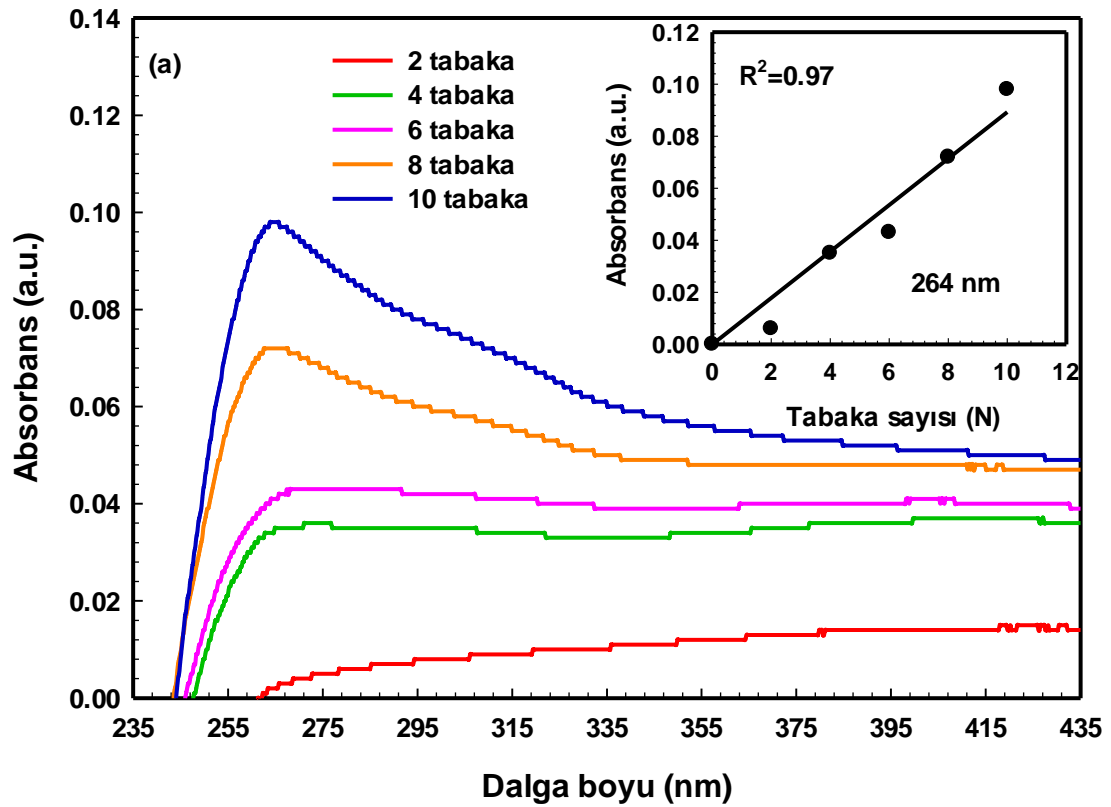
UV-görünür spektroskopisi, i) kaliks[4]aren türevi çözelti absorpsiyon spektrumlarının elde edilmesi ii) LB ince filminin alttaş üzerine transfer işleminin takip edilmesinde kullanılmıştır. UV-görünür spektroskopisine ait ölçüm detayları Bölüm 3.1'de verilmiştir.

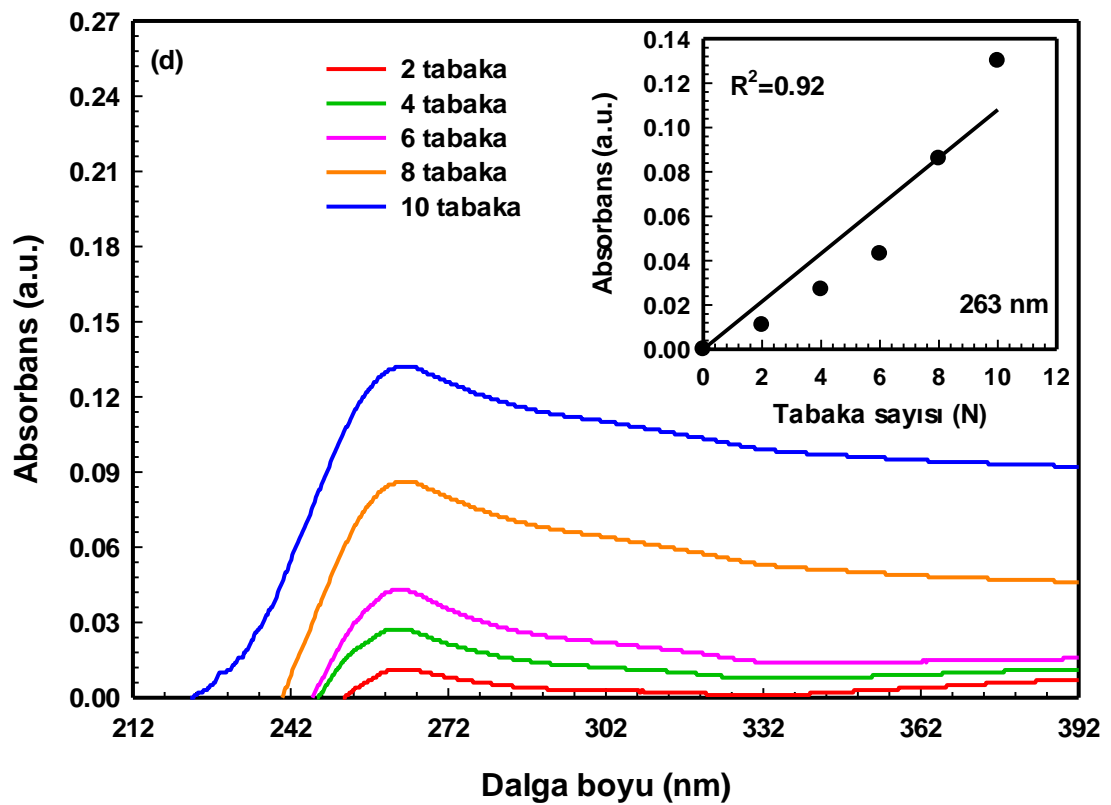
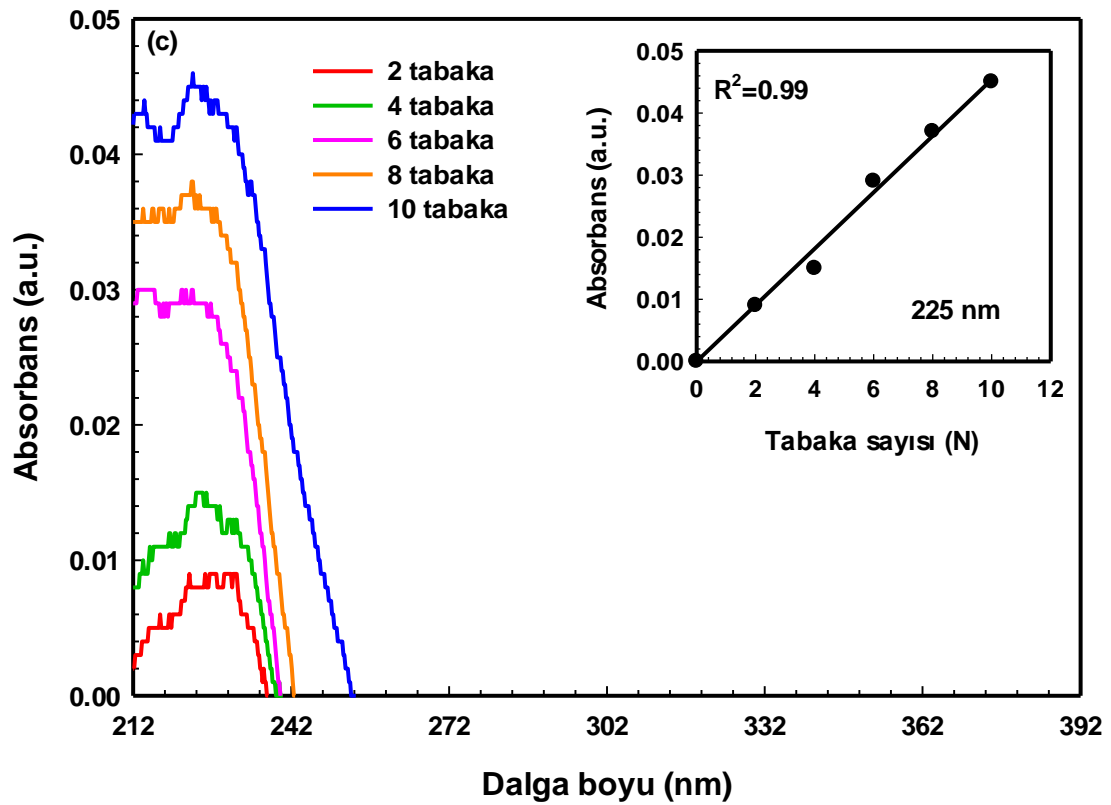
DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddeleri kloroform içerisinde 1 mg ml^{-1} oranında hazırlanmıştır. 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 μl hacim değerlerindeki bu çözeltilere ait UV-görünür ölçümleri kuartz küvet yardımıyla alınmıştır. Şekil 4.22'de DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 moleküllerinin kloroform çözeltisindeki UV-görünür absorpsiyon spektrumları verilmiştir.

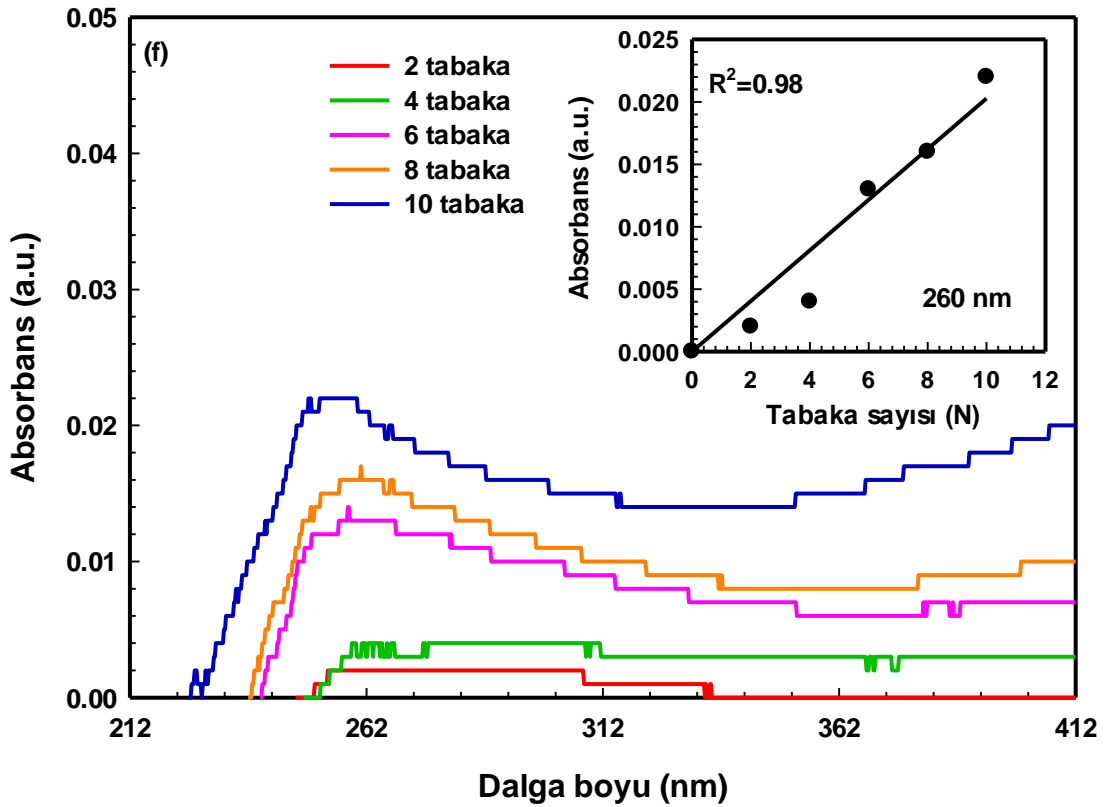
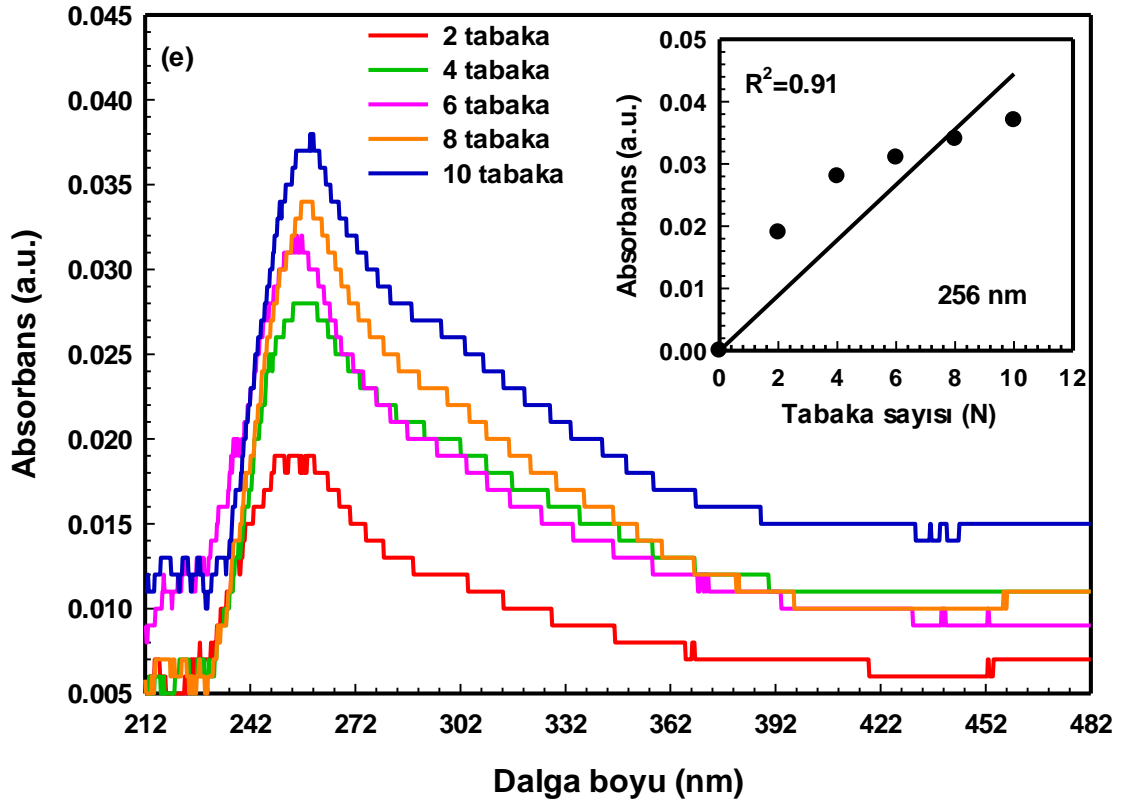


Şekil 4.22: Kloroform çözeltilerine ait UV-görünür grafikleri, a) DPC4, b) C4F2T, c) C4P4T, d) C4P2T, e) C4P4 ve f) C4P2.

UV-görünür spektrumlarından da gözleendiği gibi çözelti absorpsiyonları, moleküller arası π - π^* geçişlerine karşılık gelen [99], 212-352 nm aralığında gözlenmiş olup, kaliks[n]aren maddelerinin karakteristik UV-görünür geçişleriyle uyum içindedir [100-102]. Absorpsiyon bantları DPC4 için 246 nm, C4P2T için 240 nm, C4P4T için 255 nm, C4F2T için 260 nm, C4P4 için 254 nm ve C4P2 için 252 nm değerlerinde gözlenmiştir. Guo ve grubu tarafından kullanılan amino thiadiazole calix[4]arene (AMT-CA)'nın absorpsiyon bantı 241 nm olarak bulunmuştur [103]. Halay ve grubunun incelemiştir olduğu triazine-bearing calix[4]arene kloroform çözeltisinin UV-görünür spektrumuna ait absorpsiyon piki 250 nm'de elde edilmiştir [104]. Diğer bir çalışmada 5,27-(Dipropylmorpholinoacetamido)-26,28-dihydroxycalix[4]arene maddesi için 253 nm'de [105] ve calix[8]arene-octa-acid molekülünde ise 280 nm [45] elde edilmiştir. Şekil 4.22'deki UV-görünür spektrumları incelendiğinde, tüm spektrumların yaklaşık 212 ile 332 nm aralığında değiştiği (a), (b) ve (f)'deki spektrumların birbirine daha benzer olduğu, bunlardan (b)'deki spektrumda maksimum değerinin sağ tarafında ek bir pik (shoulder) oluştuğu gözlenmiştir. (c), (d) ve (e)'deki maksimumların tepe noktalarına doğru biraz daha daraldığı (d)'de ise sola doğru bir pik oluştuğu açıkça görülmektedir. (c)'deki grafikte tabaka sayılarına bağlı absorpsiyon pik yaptığı dalga boyu diğer LB ince filmlere kıyasla daha düşük olmasının sebebi fonksiyonel grubundaki benzen halkasındaki N atomunun konumu olabilir. F. Liu ve çalışma grubunun kaliks[4]aren türevi 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-bis (2-aminoethoxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arene LB filmlerine ait UV-görünür spektrumlarında 200-280 nm aralığında pik gözlenmiştir [97]. Bunun yanında, tez kapsamında incelenen tüm maddeler için çözelti konsantrasyonları arttıkça absorpsiyon maksimumlarının da arttığı görülmektedir. Bu ilişkiden yola çıkarak, LB ince film üretimi aşamasında UV-görünür spektrometresi transfer işlemini kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Transfer işleminin ($TR \geq 0.90$) olması durumunda film kalınlığına karşı absorpsiyon değeri arasında doğrusal bir ilişki elde edilir. Tez kapsamında LB ince filmlerin UV-görünür ölçümlerinde tek tabakanın transfer edileceği kuartz cam alttaş olarak kullanılmıştır. Şekil 4.23 kuartz cam üzerine transfer edilen 2 tabakadan 10 tabakaya kadar LB ince filmlerine ait absorpsiyon spektrumları DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddeleri için verilmiştir.







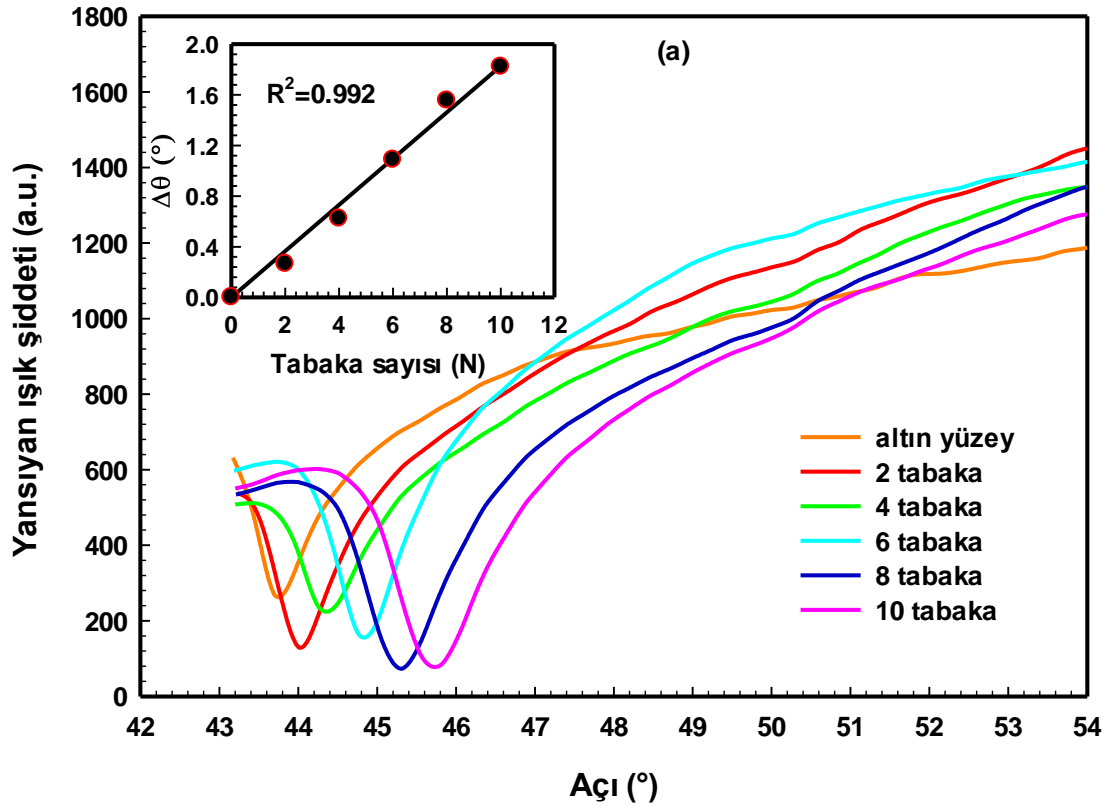
Şekil 4.23: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 için tabaka sayısına bağlı UV-görünür spektrumları.

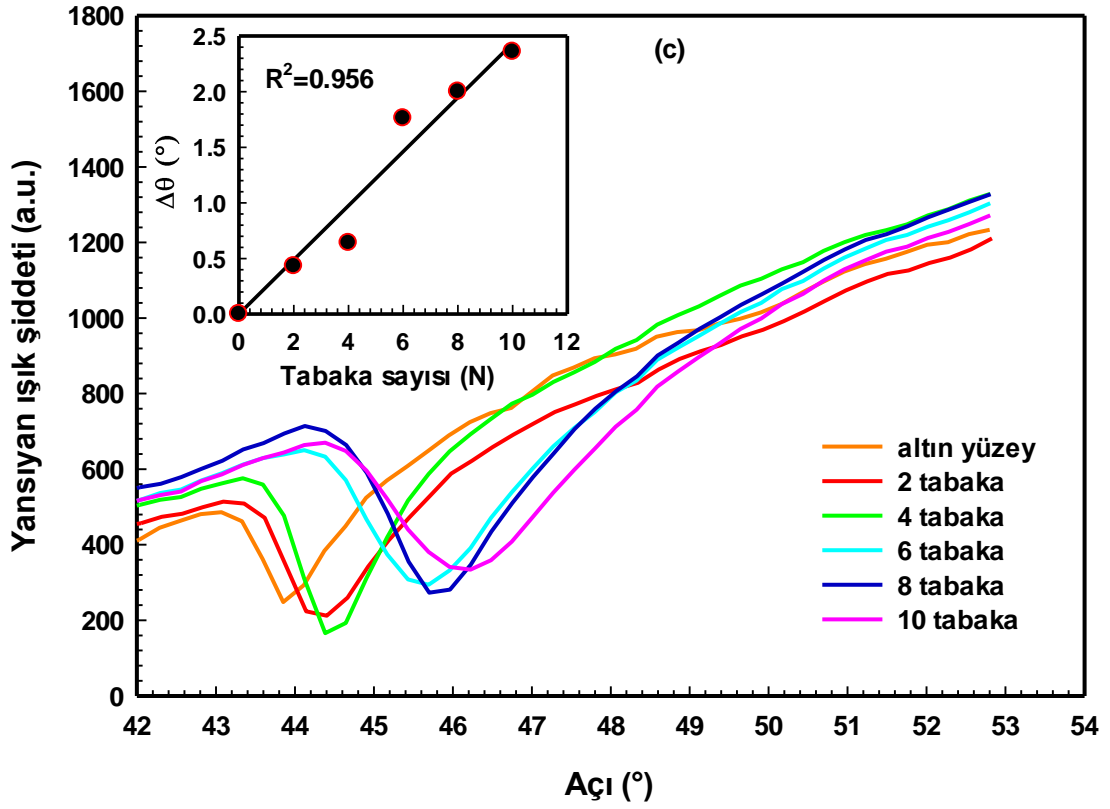
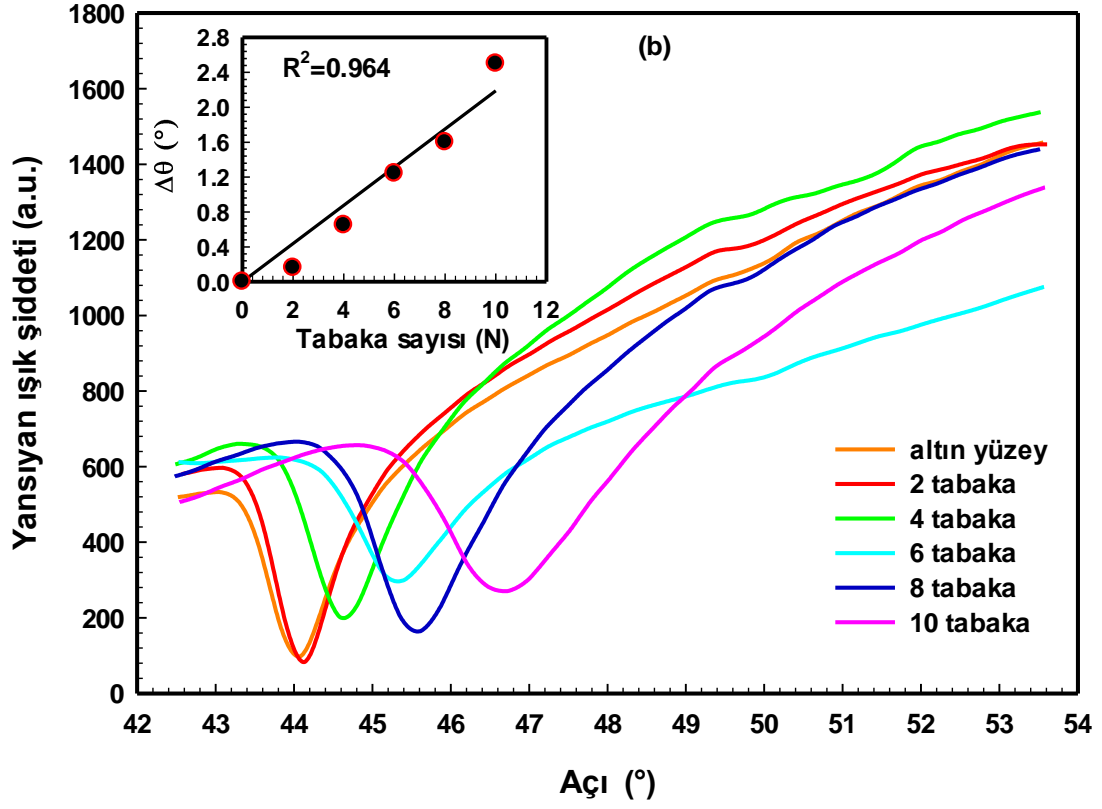
Sonuç olarak, tüm maddeler için elde edilen spektrumlardan görülebileceği gibi kuartz cam yüzey üzerine transfer edilen tabaka sayısı arttıkça, absorbands miktarı da artmaktadır. Bu grafiklerin içerisinde verilen grafikler, absorbandsdaki maksimum pik değerini kullanarak, tabaka sayısı başına düşen absorbands değişimini vermektedir. Tespit edilen maksimum pik değerleri her bir madde için Şekil 4.23’de içerideki grafiklerde belirtilmiştir. Tüm maddeler için elde edilen doğrusal değişime ait R^2 değerleri incelendiğinde, tüm maddelerin kuartz cam üzerine transfer işleminin düzenli bir şekilde gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu tez kapsamında kullanılan tüm maddelerin LB ince filmlerine ait UV-görünür spektrumlarının absorpsiyon bantlarında, kloroform çözeltilerine ait spektrumları ile kıyaslandığında kırmızıya kayma gözlenmiştir. LB ince filmlerin absorpsiyon bantlarındaki kayma, film oluşumu sırasında meydana gelen bir tür moleküler kümelenmenin sonucu olarak açıklanmıştır [97, 45, 105]. Tabaka sayısı arttığında absorpsiyon şiddetinin de doğrusal bir şekilde arttığı açıkça görülmektedir. Absorbansın kalınlığa bağlı doğrusal ilişkisi, DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddeleri için düzenli ve homojen LB filmlerin üretilebileceği şeklinde yorumlanabilir.

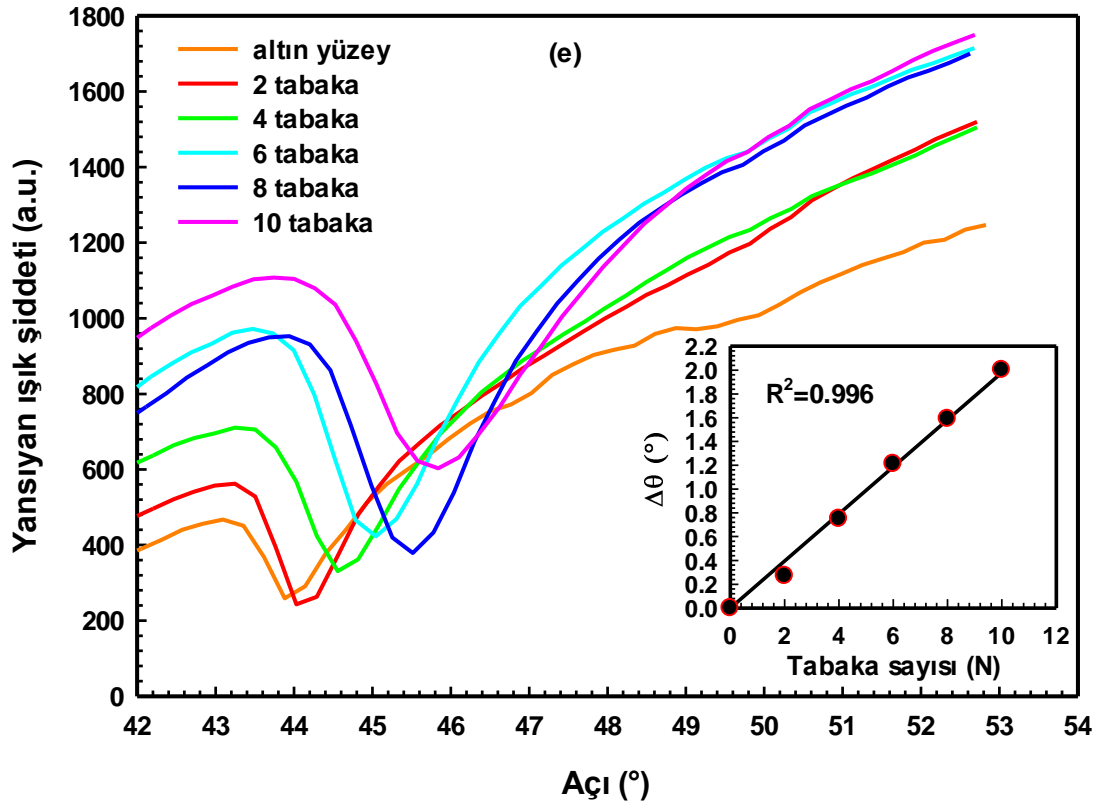
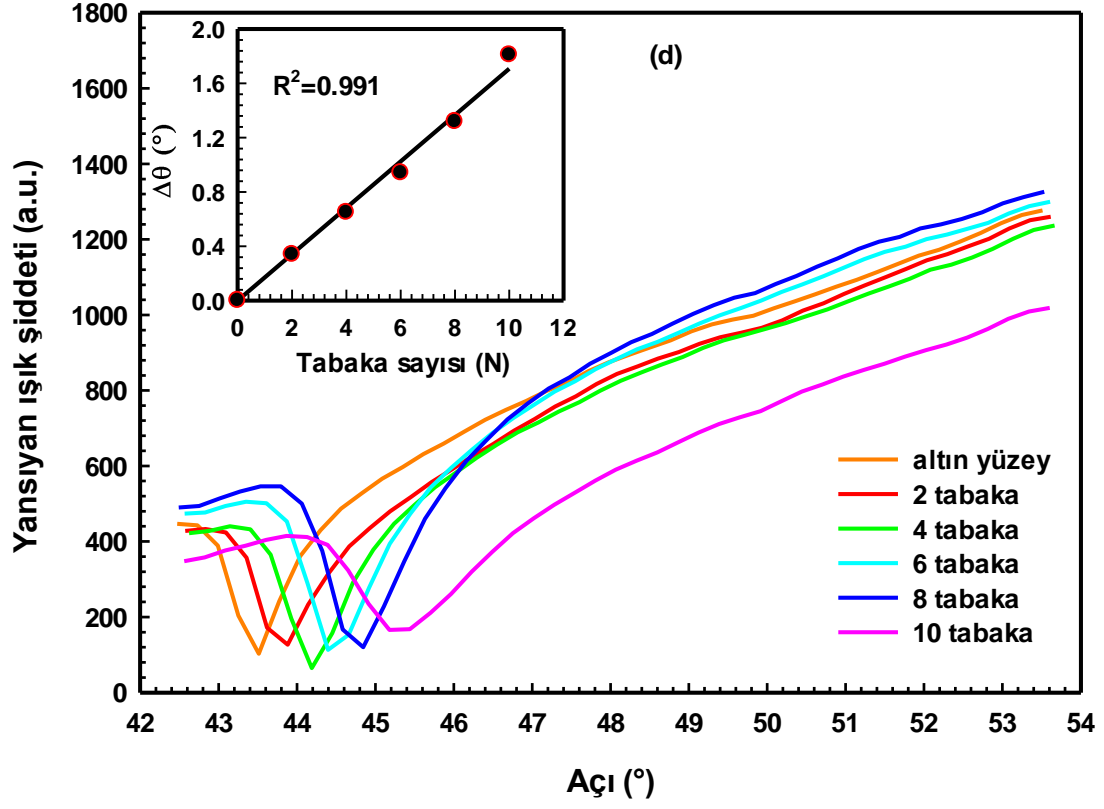
5. KALİKS[4]AREN LB FİMLERİNDE ORGANİK BUHAR SENSÖR KARAKTERİSTİĞİ

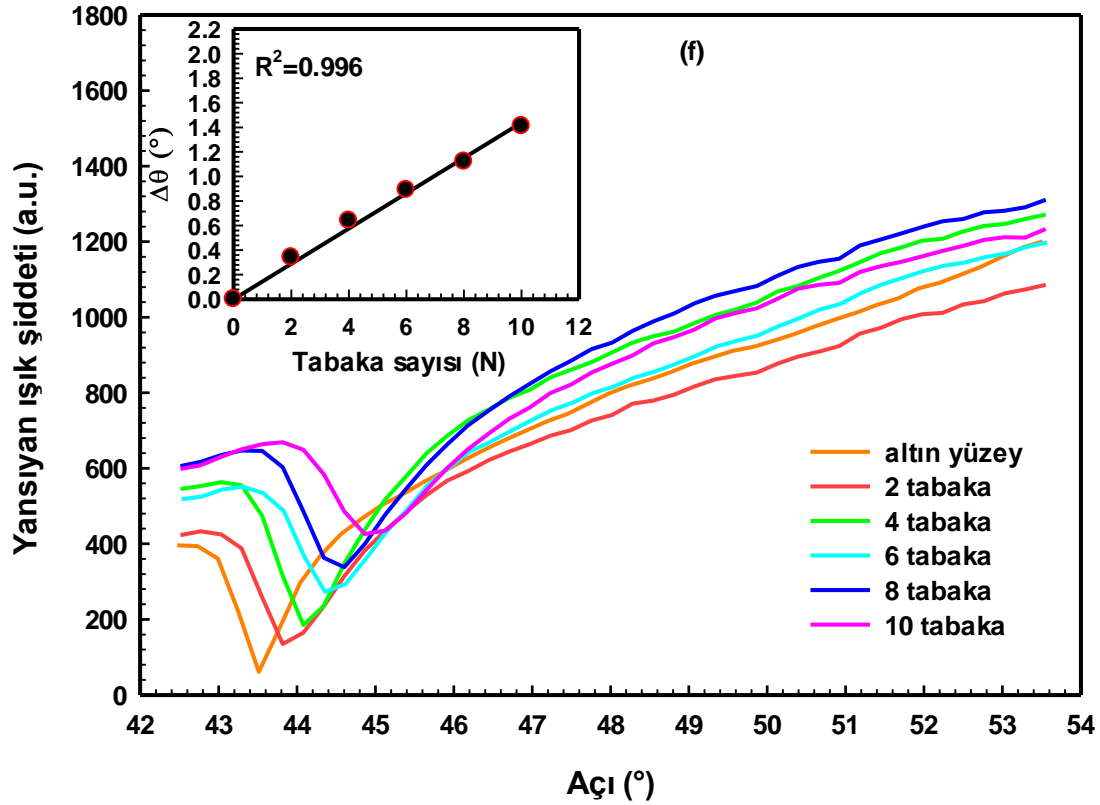
5.1 SPR Eğrileri

SPR ölçümlerine ait teorik bilgiler ve ölçüm sistemi ile ilgili detaylar Bölüm 3.2’de verilmiştir. Biosuplar 6 SPR spektrometre sistemi kullanılarak, ince filmlerin transfer işlemlerinin takip edilmesi, kalınlık ve kırılma indislerinin ölçülmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kırılma indisi $n= 1.517$ olan bir prizma üzerine yerleştirilmiş olan cam-50 nm Au kaplama-kaliks[4]aren LB ince film örnekleri yerleştirilmiştir. SPR ölçümleri, 2 tabakadan 10 tabakaya kadar her iki LB film tabaka kaplama sonrası alınmıştır. Bu işlem tez kapsamında kullanılan DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddeleri için tekrarlanmıştır. Her bir madde için elde edilen SPR grafikleri Şekil 5.1 verilmiştir.









Şekil 5.1: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 LB ince filmlerine ait SPR eğrileri. İçerideki grafik: $\Delta\theta$ ile N arasındaki değişim grafiği.

Altaş üzerine kaplanan her iki tabaka sonrası, yüzeyin kırılma indisi ve kalınlığındaki değişikliklerden dolayı SPR minimumundaki açı kaymasına neden olacaktır. Şekil 5.1’de elde edilen grafiklerden de görüldüğü gibi SPR eğrilerinin x-ekseninde pozitif yönde açı değerinde kaymalar meydana gelmiştir. Elde edilen SPR deneysel sonuçlarından, DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddeleri için LB ince film tabakalarının hava-su ara yüzeyinden altın kaplı cam altaşlar üzerine transfer edilmesinin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Altın yüzey üzerindeki ince film tabaka sayısı (N) arttıkça yüzey plazmonlarının SPR rezonans açısındaki kayma değeri ($\Delta\theta = \Delta\theta_{\text{film}} - \Delta\theta_{\text{altın}}$) film kalınlığına ve filmin düzenli olarak transfer olabilmesine bağlı olarak artmıştır. Eğer altın yüzey üzerine ince film tabakalarının transfer işlemi gerçekleşmemiş olsaydı, SPR minimum açısında herhangi bir kayma gözlenemezdi. SPR eğrilerindeki bu kaymaların transfer işlemi esnasında ince film tabakalarındaki kalınlığa bağlı olarak düzenli bir şekilde katı yüzeye transfer olup olmadığı incelenmelidir. Bu durumda, N ile $\Delta\theta$ arasındaki ilişki irdelenmelidir. Eğer bu ilişki lineer olarak gerçekleşiyorsa, bu durum LB ince film tabakalarının transfer işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 5.1’in içerisindeki N ile $\Delta\theta$ arasındaki ilişki her bir madde için ayrı ayrı hesaplanmış ve

grafiklerde verilmiştir. DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 LB ince film tabakalarının altın kaplı cam üzerine transferinin lineer bir ilişkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Tüm grafiklerden elde edilen R^2 değerleri 0.95-0.99 aralığında elde edilmiştir. Bu sonuç transfer işleminin düzenli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatürde farklı kalıks[n]aren maddeleri [51, 106, 49] kullanılarak yapılan çalışmalarla uyum içerindedir.

SPR ölçümleri, transfer işleminin yanında ince filmlerin kırılma indisi ve kalınlıklarının hesaplanma işlemlerinde de kullanılır [107]. Bölüm 3.2.2’de teorik detayları verilen SPR eğrilerinin Fresnel denklemleri kullanılarak yazılmış WINSPALL [45] yazılımı aracılığıyla ve Şekil 5.1’deki deneysel SPR eğrileri kullanılarak, DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 LB filmlerine ait kırılma indisi ve kalınlık değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan n ve d değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

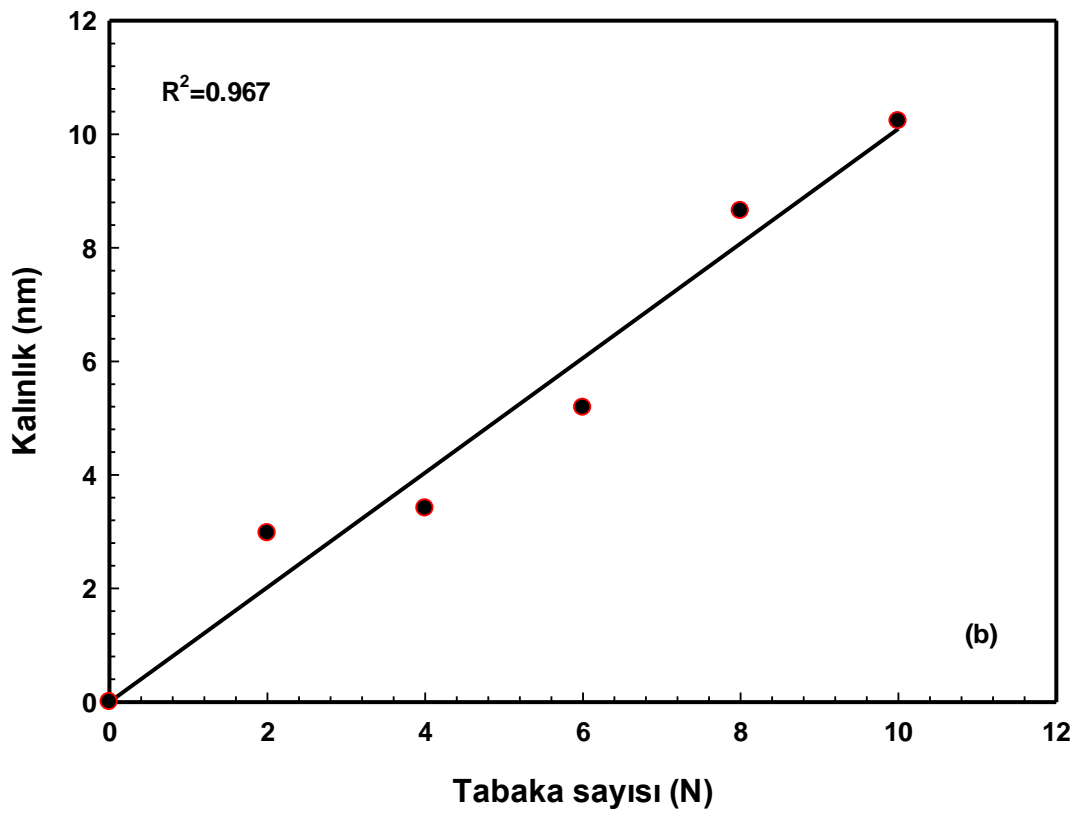
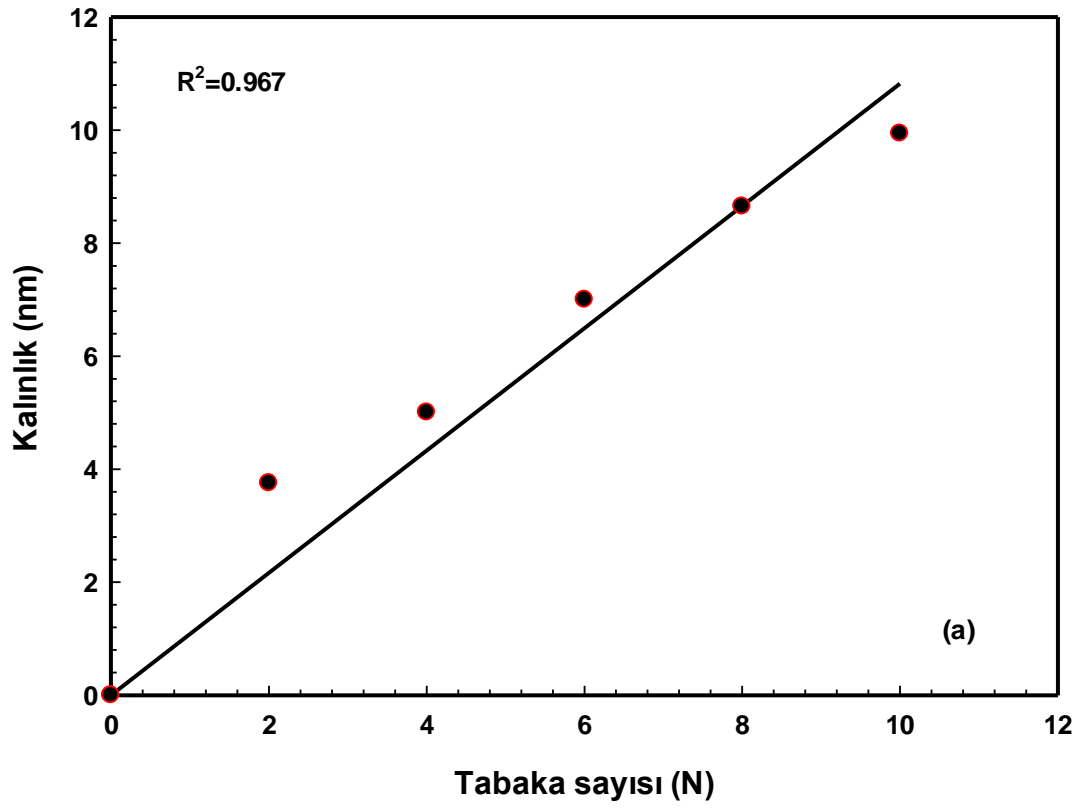
Tablo 5.1: Kaliks[4]aren LB ince film tabakalarına ait kalınlık ve kırılma indisi değerleri.

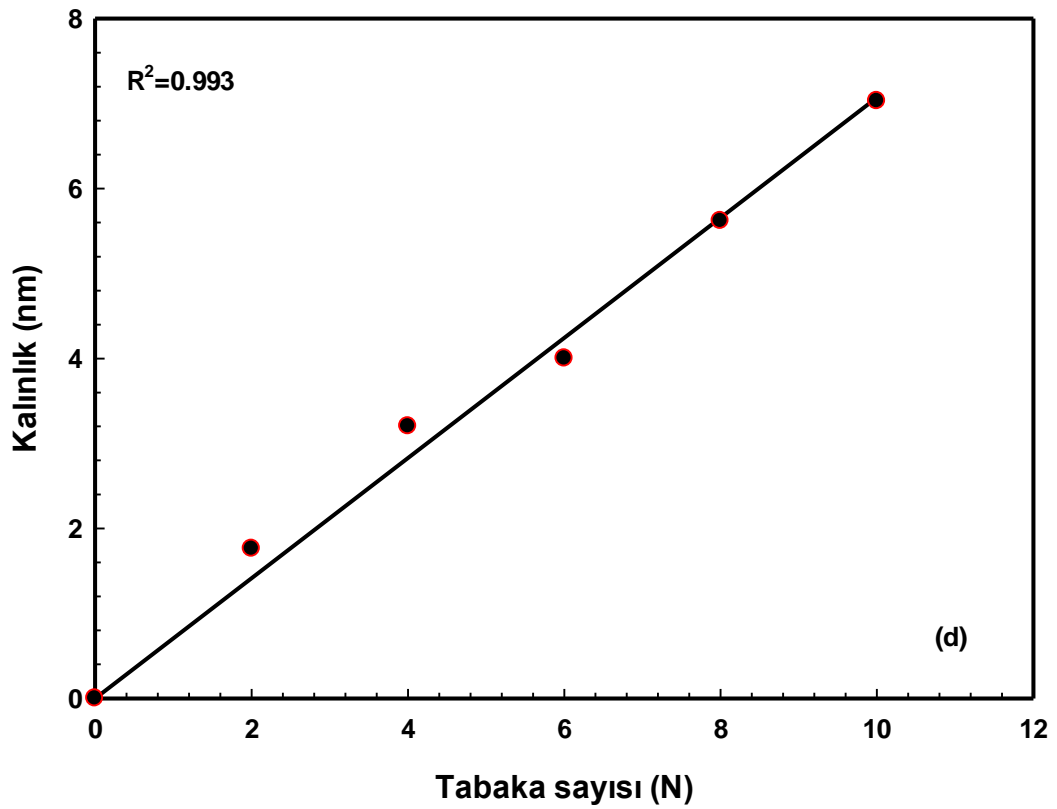
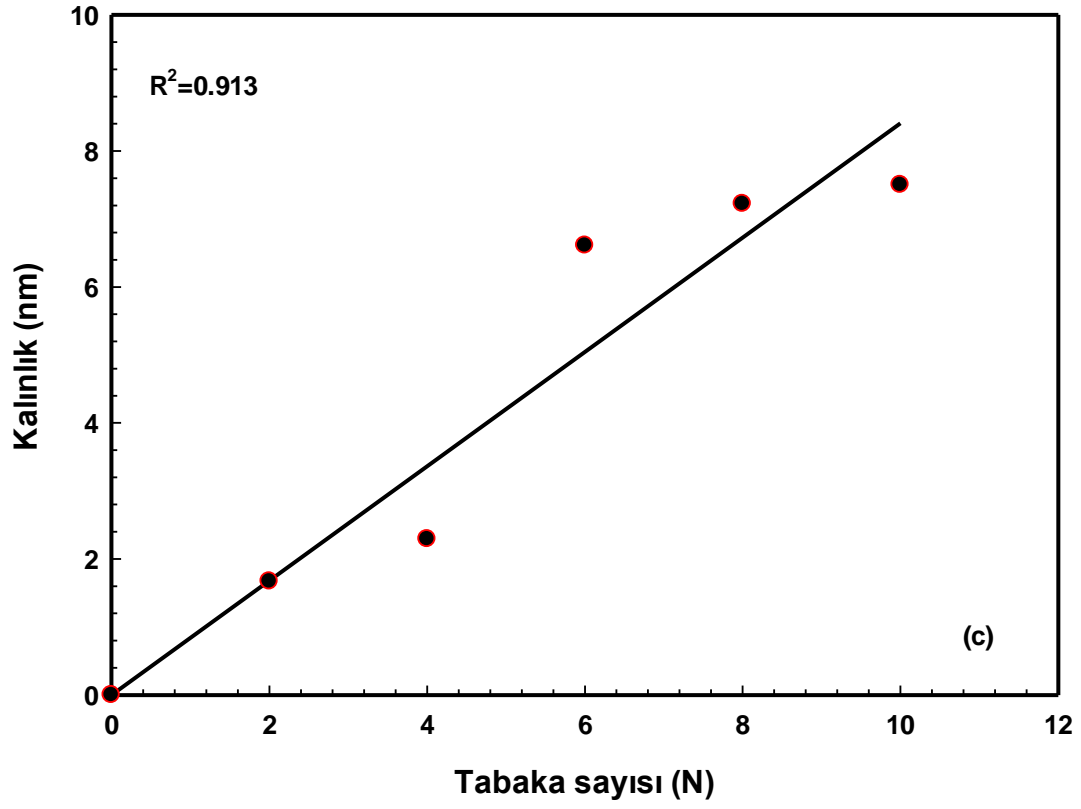
Madde	Tabaka sayısı (N)	$\Delta\theta=(\theta_{\text{film}}-\theta_{\text{altın}})$ (°)	Kalınlık (d) (nm)	Kırılma indisi (n)
DPC4	2	0.27	3.75	1.50
	4	0.62	5	1.54
	6	1.09	7	1.57
	8	1.56	8.65	1.60
	10	1.82	9.94	1.63
C4P2T	2	0.16	2.97	1.53
	4	0.65	3.41	1.55
	6	1.24	5.18	1.58
	8	1.60	6.65	1.64
	10	2.50	10.23	1.67
C4P4T	2	0.43	1.67	1.46
	4	0.64	2.29	1.49
	6	1.76	6.61	1.54
	8	2	7.22	1.57
	10	2.36	7.50	1.60
C4F2T	2	0.34	1.76	1.5
	4	0.65	3.2	1.52
	6	0.94	4	1.54
	8	1.32	5.62	1.56
	10	1.81	7.03	1.61
C4P4	2	0.27	1.02	1.46
	4	0.75	2.72	1.5
	6	1.21	4.49	1.52
	8	1.59	6.19	1.55
	10	2	7.4	1.58
C4P2	2	0.34	2.12	1.50
	4	0.64	2.89	1.53
	6	0.89	3.82	1.59
	8	1.12	4.35	1.61
	10	1.41	5.10	1.63

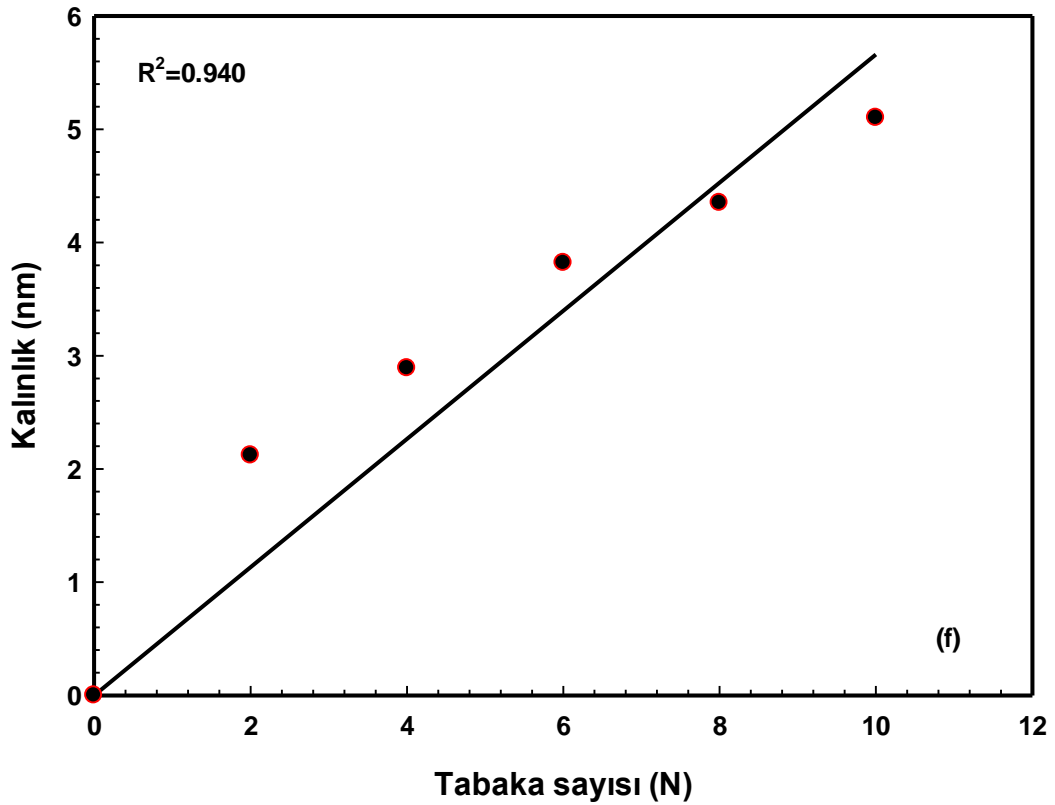
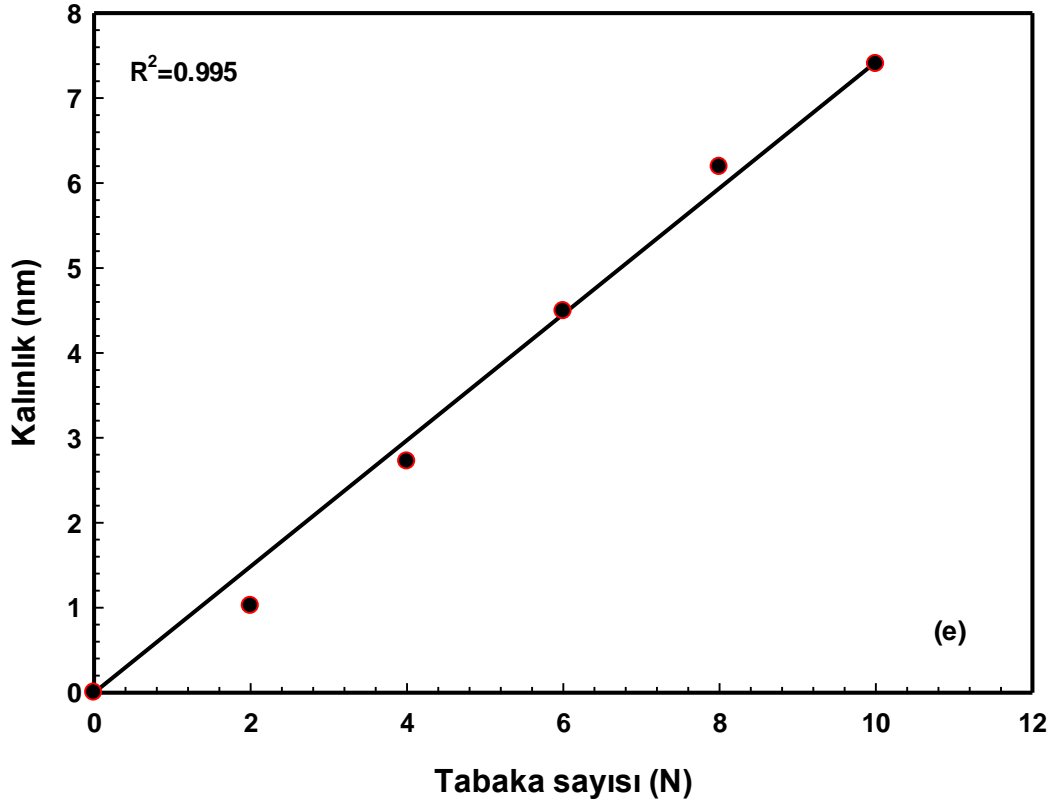
Burada θ_{film} : transfer işlemi yapıldıktan sonra alınan SPR eğrisindeki minimuma karşı gelen açı değeri, $\theta_{\text{altın}}$: transfer işlemi yapılmadan sadece altın yüzey için alınan SPR eğrisindeki minimuma karşı gelen açı değeri olarak verilmiştir. Altın yüzey üzerindeki ortamın özelliklerinin değişmesi, örneğin yüzeye molekül tutunması (tabaka sayısının artması veya konuk molekülleri) durumunda rezonans açısı değişmekte ve ortamın kırılma indisine son derece duyarlıdır. Tablo 5.1’de kaliks[4]aren maddelerine ait SPR eğrisi analiz

verileri incelendiğinde tabaka sayısı artışına bağlı rezonans açısı değişimi, kalınlık ve kırılma indisi değerlerinde artış görülmektedir. Bu durum, LB ince film transfer sürecinin başarıyla gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır. Çalışılan altı farklı madde kaliks[4]aren türevi olmasına ve eşit tabaka sayılarında üretilmelerine rağmen farklı kalınlık ve kırılma indisi değerlerine sahip olmalarının sebebi özgün fonksiyonel gruplarıdır.

Her bir tek tabaka için ortalama film kalınlıkları, SPR eğri verilerinden, WINSPALL ile teorik olarak hesaplanmıştır. Tüm LB ince filmlerin kalınlıklarının, tabaka sayısı ile orantılı bir biçimde arttığını gösteren grafik Şekil 5.2’de verilmiştir. Film kalınlığı ve kırılma indisi, tabaka sayısına bağlı olarak lineer bir şekilde artmaktadır. Elde edilen bu lineer ilişki, benzer şekilde yapılan şu çalışmalarda C-4-RA [108], 25,27-(Dipropylmorpholinoacetamido)-26,28-dihydroxycalix[4]arene [47] ve C11TEA [44] maddeleri için de elde edilmiştir. Şekil 5.2’de elde edilen lineer ilişkiye eğim kullanılarak, DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 LB filmlerin tabaka kalınlığı için sırasıyla 1.08 nm, 1.01 nm, 0.84 nm, 0.71 nm, 0.74 nm, 0.57 nm olarak elde edilmiştir. Kaliksaren ailesine ait ince filmlerin ortalama kalınlık değerlerinin ve optik özelliklerinin farklılık göstermesinin nedeni olarak, alt ve üst fonksiyonel gruplarının çeşitliliğinden kaynaklı moleküler yapılarına ek olarak alttaş üzerine oryantasyonları da düşünülebilir [96]. SPR eğrilerinin fit edilmesi ile DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 LB ince filmleri için kırılma indisi ortalama değerleri sırasıyla 1.57 ± 0.05 , 1.59 ± 0.06 , 1.53 ± 0.06 , 1.55 ± 0.04 , 1.52 ± 0.05 , 1.57 ± 0.05 olarak hesaplanmıştır. Diğer çalışmalar, farklı kaliksaren ince filmlerin kırılma indisi değerlerini 1.53 ile 1.44 [109] 1.49 ile 1.60 [110], 1.56 ile 1.58 [111] ve 1.47 ile 1.70 [112] arasında elde edilmiştir. Sonuç olarak DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 tek tabakalarının altın kaplı cam üzerine başarıyla aktarıldığı, transfer işleminin tabaka sayısına göre bir lineer ilişki gösterdiği, bu filmlere ait kalınlık ve kırılma indisleri tez kapsamında aydınlatılmıştır.







Şekil 5.2: a) DPC4, b) C4P2T, c) C4P4T, d) C4F2T, e) C4P4 ve f) C4P2 LB ince filmlerine ait tabaka sayısının fonksiyonu olarak kalınlık grafikleri.

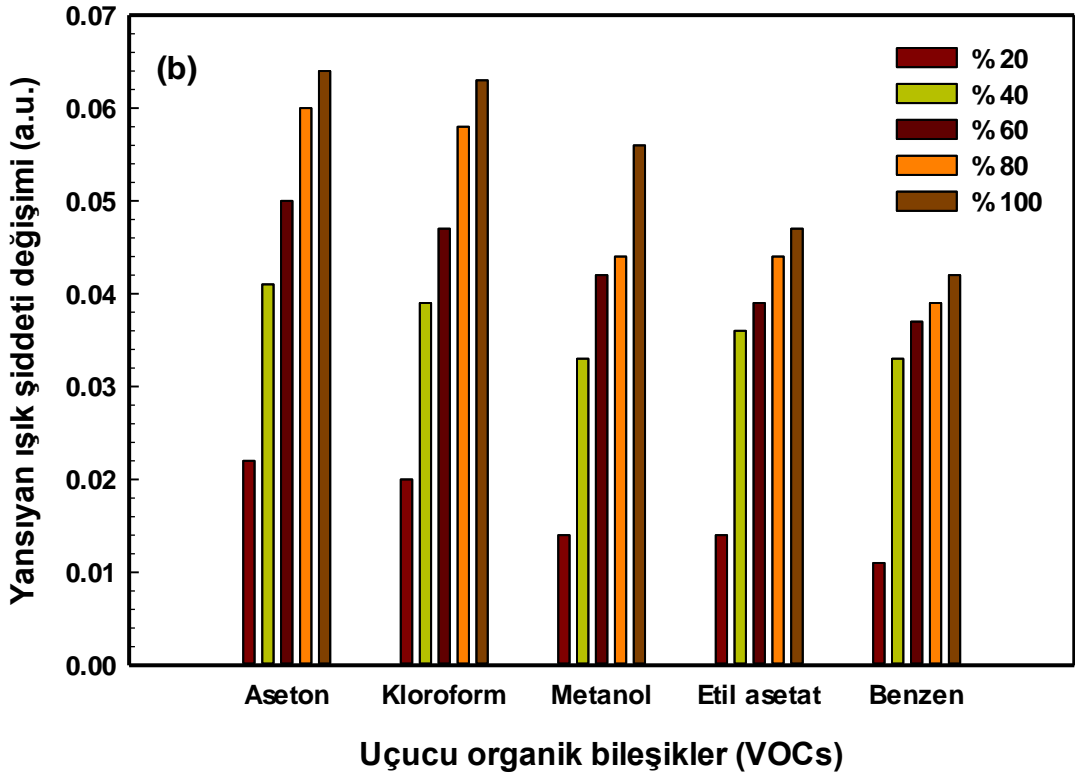
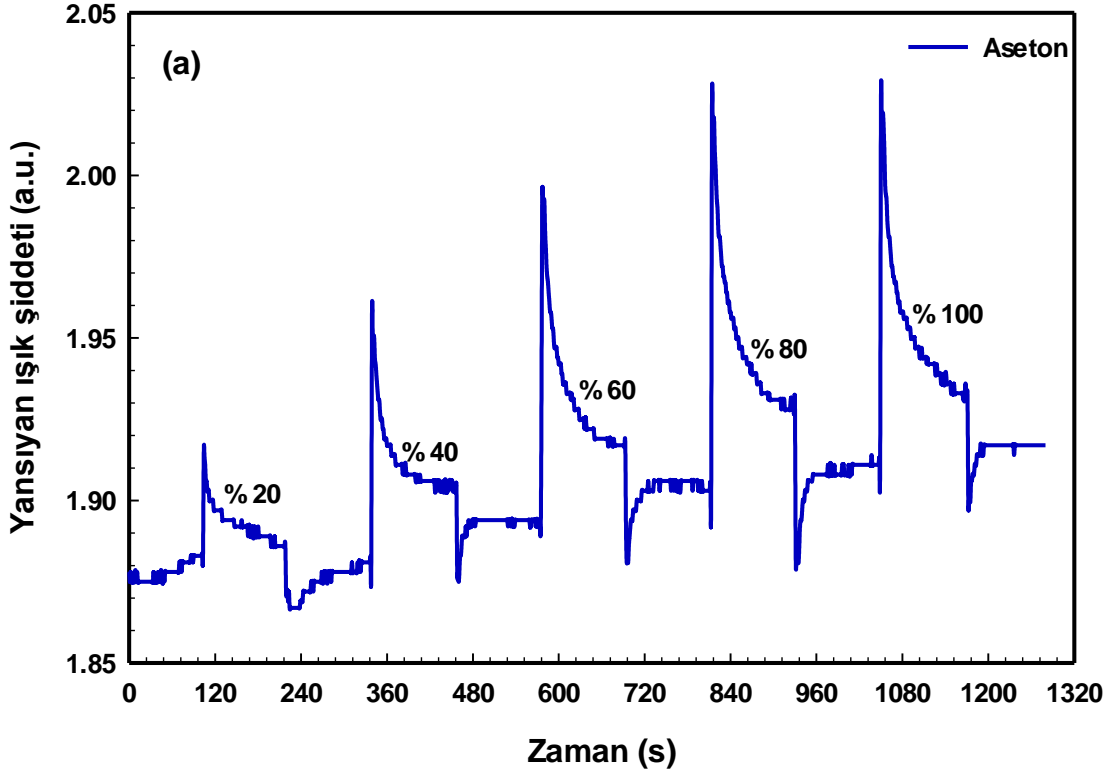
5.2 Organik Buharlar İçin Zamana Bağlı Kinetik Ölçümler

Supramoleküller kullanılarak üretilen ince filmlerin, VOCs algılamada kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri “konak-konuk” etkileşimlerinin sensör hassasiyetini önemli ölçüde arttırmasıdır [113-115]. Tez kapsamında, kaliks[4]aren türevi LB ince filmlerin sensör özellikleri, gerçek zamanlı SPR kinetik ölçüm sonuçlarının analiz edilmesiyle araştırılmıştır. Bu kısımda gerçekleştirilen kinetik ölçümler, zamanın fonksiyonu olarak yansıyan ışık şiddetindeki değişimlerin ölçülmesi şeklindedir. Gaz hücresine yerleştirilen LB ince filmi için temiz hava ortamında 0-120 s arasındaki SPR sistemindeki yansıyan ışık şiddeti ölçümü ile bir referans ölçümü yapılır. 120. saniyede gaz hücresine seçilen VOC buharlarından birisi enjekte edilerek, LB ince film sensör materyalinin zamana bağlı yansıyan ışık şiddetindeki değişiminin, 2 dakikalık bir süre ile ölçümü yapılır. 240. saniyede gaz hücresine temiz hava enjekte edilerek organik buhar ortamdaki uzaklaştırılır ve fotodedektör tepkisinin referans tepkisine geri dönüp dönmediği takip edilir. Aynı işlem her 2 dakikalık süre içerisinde birçok defa tekrarlanarak, LB sensör özelliklerinin benzerlik gösterip göstermediği takip edilir. Kinetik ölçümleri, sensörün kararlılığı, ölçümün tekrarlanabilirliği, tepki miktarı, tepki ve geri dönüşüm süreleri gibi birçok sensör özelliklerinin aydınlatılması açısından oldukça önemlidir.

Tez kapsamında araştırılan kinetik çalışmalar için, cam yüzey üzerine 50 nm kalınlığında kaplanmış altın yüzey üzerine 10 tabaka DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2LB ince filmleri kullanılmıştır. Aseton, benzen, etil asetat, kloroform ve metanol organik buharları, % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 farklı konsantrasyon oranlarında 500 µl Hamilton şırınga kullanılarak gaz hücresine enjekte edilmiştir. Örneğin % 20 konsantrasyona sahip organik buhar için 500 µl hacmindeki şırıngada 100 µl organik buhar ve 400 µl temiz hava karışımı bulunmaktadır. % 40 konsantrasyona sahip organik buhar için 500 µl hacmindeki şırıngada 200 µl organik buhar ve 300 µl temiz hava karışımı bulunmaktadır. % 100 konsantrasyona sahip organik buhar için ise 500 µl şırınga içerisinde 500 µl organik buhar bulunmaktadır.

5.2.1 DPC4 LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri

Şekil 5.3 (a)'da farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan DPC4 LB ince film sensör materyalinin kinetik ölçüm grafiği verilmiştir.

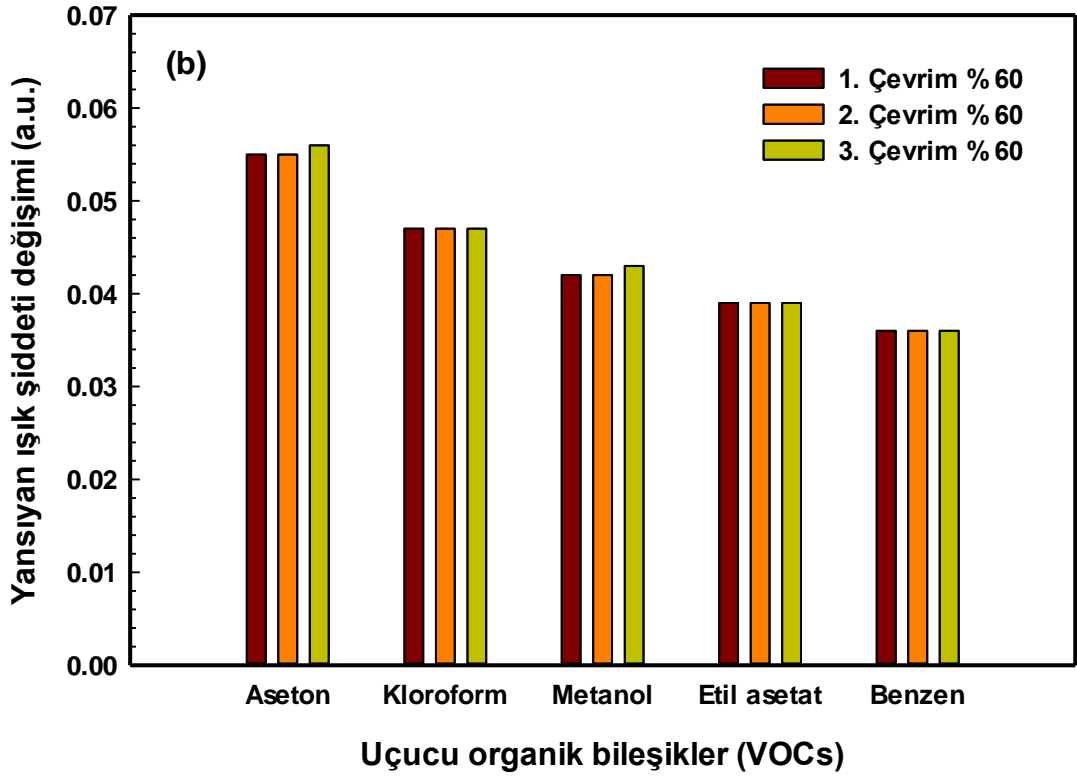
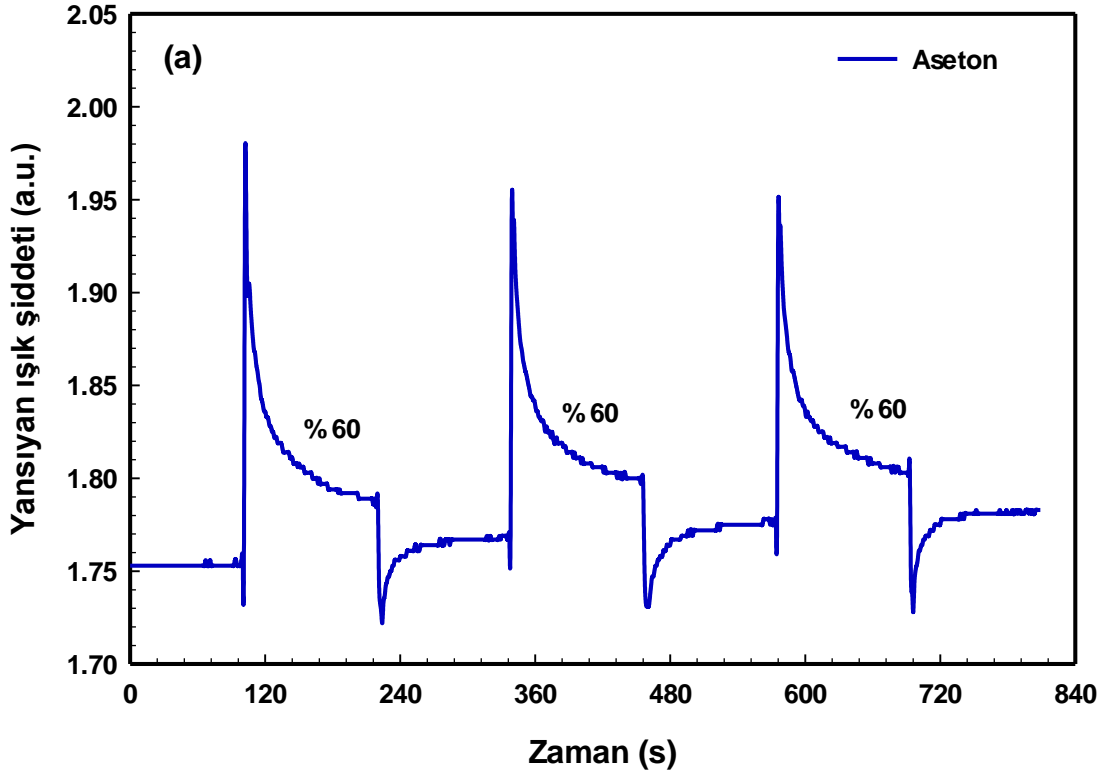


Şekil 5.3: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan DPC4 LB ince filmine ait kinetik grafiği, b) DPC4 LB ince filmine ait farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki değişimi grafiği.

Konsantrasyon miktarı arttıkça yansıyan ışık şiddetinin arttığı ve organik buharın temiz hava ile gaz hücresinden uzaklaştırılmasıyla yansıyan ışık şiddeti değerinin referans ışık

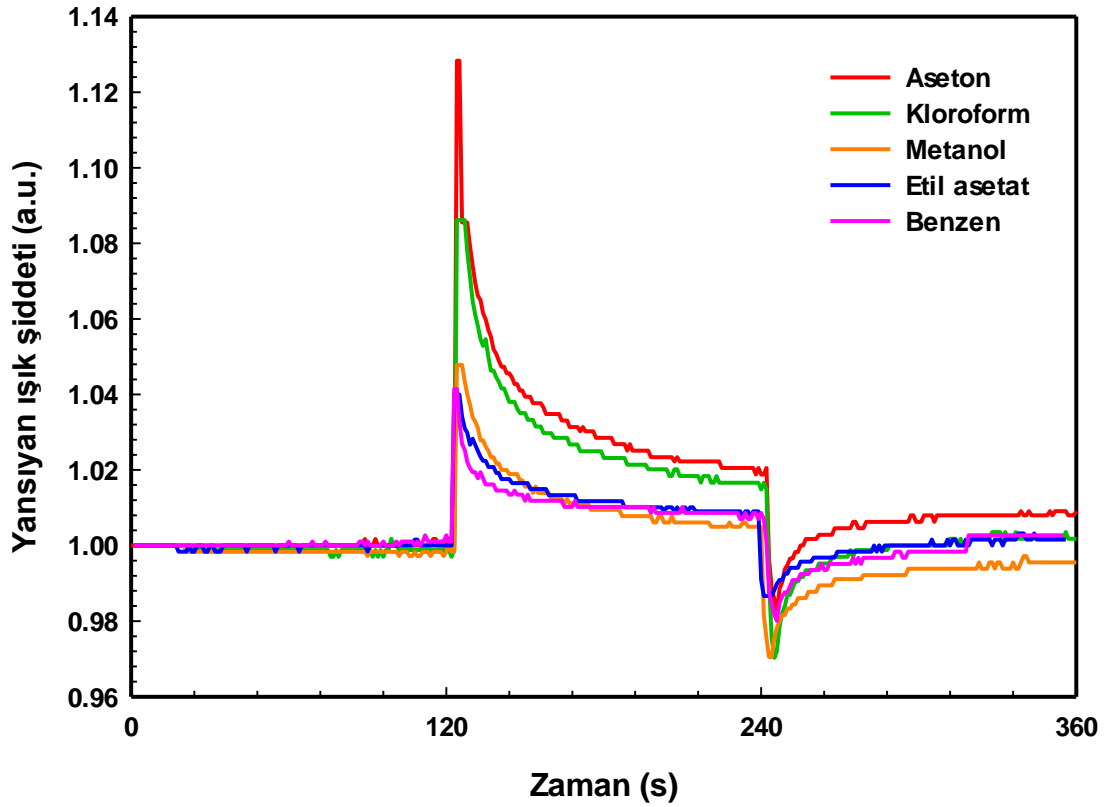
şiddetine döndüğü Şekil 5.3 (a)'daki kinetik ölçüm sonucundan elde edilmiştir. VOC molekülleri ile ince film molekülleri arasındaki etkileşimlerden olan, zayıf Van der Waals kuvvetleri aracılığı ile gerçekleştiği ve bu etkileşimin konsantrasyona bağlı olarak geri dönüşümlü olduğu literatürde yapılan çalışmalarda bulunmuştur [116-119]. Bu sebeple, gaz hücresine temiz hava enjekte edildiğinde, organik buhar molekülleri LB film sensör hücresinden uzaklaşır ve yansıyan ışık şiddeti eğer bu etkileşimin tamamı geri dönüşümlü ise referans sinyaline geri döner. DPC4 LB ince film sensörünün kinetik çalışmalar için seçilen diğer organik buharlara karşı gösterdiği tepki değişimleri Şekil 5.3 (b)'de verilmiştir. Diğer organik buharlar için de benzer şekilde konsantrasyon değeri arttıkça, yansıyan ışık şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Aseton, kloroform ve metanol buharları için konsantrasyona bağlı hassasiyetlerinin etil asetat ve benzen göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu üç buhara karşı verdiği tepkilerin birbirlerine çok yakın olması, aynı ortamda bu VOC buharlarının olması durumunda DPC4 LB ince film sensör materyalinin seçiciliğinin olamayacağı şeklinde yorumlanabilir. Bununla birlikte, etil asetat ve benzen buharlarının farklı konsantrasyonlarına karşı DPC4 LB ince film sensör materyalinin ortaya koyduğu performansı daha düşük tepkiler şeklinde ölçülmüş olsa da bunlara karşı belli oranda hassasiyet gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu durum, DPC4 LB ince film sensör materyalinin seçicilik özelliğini kısıtlamaktadır. DPC4 LB ince film sensör materyalinin organik buharlara karşı gösterdiği ışık şiddeti değişimi sıralaması göz önüne alındığında, bunun konsantrasyon değişimlerine gösterdikleri algılama performansı ile paralel olduğu görülmektedir.

SPR kinetik ölçümlerinde, amfifilik kaliksaren LB ince filmi organik buharlarla etkileştiğinde, sensör tepkisine neden olan diğer bir etkileşme olarak, organik buhar molekülleri ile boşluklu taç yapısına sahip kaliks[n]aren yapısı arasında konak-konuk etkileşimleri olduğu bilinmektedir. Bu etkileşme sonucunda, LB sensör tabakasının kalınlık ve kırılma indisi gibi optik parametrelerin değiştiği ve bunun geri dönüşümlü olduğu tespit edilmiştir [108, 110]. DPC4 LB ince film sensör materyali % 60 oranında aseton buharına maruz bırakılmıştır. Kinetik ölçümlerin ardışık olarak üç kez tekrarlanması ile elde edilen yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı grafiği Şekil 5.4 (a)'da verilmiştir. Bu üç çevrimin benzer yansıyan ışık şiddetine sahip olmaları DPC4 LB ince film sensör materyalinin aseton buharına karşı tekrarlanabilir karaktere sahip olduğunun bulgusudur. DPC4 LB ince filminin % 60 sabit konsantrasyondaki aseton, kloroform, metanol, etil asetat ve benzen organik buharlara karşı tepki değişim grafikleri de Şekil 5.4 (b) ile verilmiştir.



Şekil 5.4: a) % 60 sabit konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan DPC4 LB ince filmine ait kinetik grafiği, b) DPC4 LB ince filmine ait % 60 sabit konsantrasyonlardaki organik buharlara karşı tepki değişimi grafiği.

Şekil 5.4 (b)'de verilen buharlar ile gerçekleştirilen ölçümlerde de ardışık üç çevrim tepki miktarlarının benzerlik gösterdiği hatta kloroform, etil asetat ve benzenin kendisine ait üç çevriminin tepki miktarlarının eşit olduğu belirlenmiştir. Aseton ve metanol buharlarının son çevrimlerinde 0.001 değerinde ihmal edilebilecek kadar küçük bir tepki farklı vardır. DPC4 LB ince film sensör materyalinin organik buharlara karşı verdiği yansıyan ışık şiddetini kıyaslamak amacıyla zamana karşı çizdirilen kinetik ölçümlerine ait grafik Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.5: DPC4 LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.

Tez kapsamında seçilen beş farklı organik buharın LB sensör materyalinin farklı tepkileri göstermesinin nedenlerinden birisi, organik buhar molekülleri ve LB film sensör maddesi arasındaki farklı Van der Waals kuvvetleri olabilir. Grafiklerdeki yansıyan ışık şiddeti değerinin hızlı bir şekilde artmasının diğer bir nedeni ise organik buharların kaliksaren LB film sensör maddesinin taç yapısı içerisindeki boşlukları kullanarak konak-konuk etkileşmesi yapması şeklinde açıklanabilir [120-122]. DPC4 sensör materyalinin asetona karşı en yüksek tepkiye sahip olduğu ve seçiciliği açıkça görülmektedir. Diğer tepkiler sırasıyla kloroform, metanol, etil asetat ve benzen olarak sıralanmıştır. Sensör materyalinin organik buharla etkileşmeye başlayıp tepe noktasına ulaştığı ana kadar geçen

zaman “tepki süresi”, ortama temiz hava enjekte edilmeye başladığı andan LB film sensör tepkisinin başlangıç (referans) seviyesine döndüğü zamana kadar geçen süre ise “geri dönüşüm süresi” olarak adlandırılır. DPC4 LB ince film sensör materyaline ait tepki ve geri dönüşüm süreleri Tablo 5.2’de verilmiştir. DPC4 LB ince film sensör materyali için bu süreler saniye mertebesinde olup, hızlı, geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir özelliktedir. I_0 referans sinyaline karşılık gelen ışık şiddeti ve I_1 yansıyan ışık şiddeti olmak üzere ΔI ifadesini şu şekilde tanımlayalım

$$\Delta I = (I_1 - I_0) \quad (5.1)$$

Yapılan her bir kinetik ölçüm deneylerinden elde edilen sonuçlara göre ΔI değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Organik buharlara karşı verilen tepkinin ortalama değeri (\bar{I}) şu şekilde tanımlanır:

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta I_i}{n} \pm \sigma \quad (5.2)$$

Burada n ölçüm sayısı, σ ise standart sapma olup,

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta I_i - \bar{I})^2}{(n-1)}} \quad (5.3)$$

denklemleri ile elde edilir. DPC4 LB ince film sensör materyaline ait tüm kinetik data analizleri Tablo 5.2’de özetlenmiştir.

Tablo 5.2: DPC4 LB ince filmine ait kinetik ölçümlerin analizi.

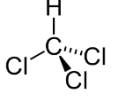
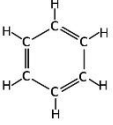
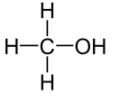
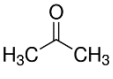
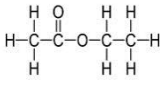
LB ince film	VOCs	Hacim yüzdesi	Çevrim	Tepki süresi (s)	Geri dönüşüm süresi (s)	I ₀ (a.u.)	I ₁ (a.u.)	ΔI (a.u.)	\bar{I}
DPC4	Aseton	% 60	1	3	3	1.753	1.808	0.055	0.055± 0.0007
		% 60	2	3	3	1.767	1.822	0.055	
		% 60	3	2	2	1.775	1.831	0.056	
	Kloroform	% 60	1	3	3	1.681	1.728	0.047	0.047
		% 60	2	4	4	1.686	1.733	0.047	
		% 60	3	4	3	1.692	1.739	0.047	
	Metanol	% 60	1	2	3	1.794	1.836	0.042	0.042± 0.0007
		% 60	2	3	3	1.789	1.831	0.042	
		% 60	3	3	3	1.783	1.825	0.043	
	Etil asetat	% 60	1	3	3	1.875	1.914	0.039	0.039± 0.0007
		% 60	2	4	4	1.878	1.917	0.039	
		% 60	3	4	3	1.881	1.919	0.038	
	Benzen	% 60	1	2	2	1.856	1.892	0.036	0.036
		% 60	2	2	3	1.861	1.897	0.036	
		% 60	3	2	2	1.864	1.900	0.036	

LB ince film ve organik buhar molekülleri arasındaki etkileşme mekanizmasına ek olarak, sensör materyalinin moleküler yapısı ile organik buharlar arasında şu etkileşmelerin de sensör mekanizmasının performansını arttırdığı bilinmektedir. Bunlardan bazıları π - π etkileşimleri [123], konak-konuk etkileşimleri [124], Van der Waals kuvvetleri [125-127] dipol-dipol [128] ve hidrojen bağlanma etkileşimidir [127]. Amfifilik kaliks[4]aren molekülünün kovalent bağlı hidrofilik hidroksil grubu (lower rim) ve hidrofobik alkil grubu (upper rim) olmak üzere iki ayrı bileşeni vardır. Polar fonksiyonel grup içeren kaliks[4]aren LB sensör materyallerinin organik buhar molekülleri ile adsorpsiyon süreci yüzeyin polar doğasından kaynaklanmaktadır [129].

Organik buhar molekülünün polaritesi [123], boyutu ve yapısı kaliksarenin taç yapısına hangi derinlikte nüfuz edebileceğini ve konak-konuk moleküllerinin kimyası aralarındaki moleküler etkileşimin doğasını belirler [130]. Dolayısıyla sensör materyalinin seçici özellik taşımasına da etken olmaktadır. DPC4 LB ince filmi, diğer organik buharlar ile kıyaslandığında asetona ve kloroform buharlarına karşı daha yüksek tepkiler göstermiştir ki bu da sensör materyali olarak seçici özellik taşıdığına bir bulgusudur.

Kaliks[4]aren molekülünün alkil fonksiyonel grubu ile aseton buharı molekülünün oksijen (O) atomu arasındaki elektrostatik çekim hidrojen bağı oluşumuna izin verir [131]. Benzer etkileşim, kloroform buharı molekülünün klor (Cl) atomu [123], metanol buharı molekülünün oksijen atomu [132] ve etil asetat buharı molekülüne ait oksijen atomu ile kaliks[4]aren molekülünün alkil fonksiyonel grubu arasında görülen hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanmaktadır [133]. Gaz molekülleri konjüge çift bağı özelliğine sahipse etkileşim baskın olarak π - π etkileşimleri ile gerçekleşebilir [134]. Aromatik bileşikler ailesinin bir üyesi olan benzenin LB film sensör mekanizmasındaki etkisi, konjüge aromatik yapıya sahip kaliks[4]aren molekülü arasındaki π - π etkileşimidir [135]. Kovalent bağı içermeyen bu zayıf etkileşimler (Van der Waals kuvveti ve hidrojen bağı gibi) ile konuk (VOCs) molekülü kolaylıkla konak (kaliksaren) molekülün taç yapısından serbest kalabildiğinden yansıyan ışık şiddeti geri dönüşümlüdür [130, 136, 31]. Kaliksaren, porfirin, fitolasiyanin gibi makrosiklik bileşikler ve organik buhar molekülleri arasındaki etkileşimler, buhar moleküllerinin yapısına da büyük ölçüde bağlıdır [137]. Organik buharların boyut, simetri ve şekil gibi moleküler yapıları makrosiklik bileşikler ile etkileşimlerinde önemli rol oynamaktadır. Aseton gibi düzlemsel bir yapıya ve yüksek derecede simetriye sahip gaz molekülleri, moleküler gövdelerinin büyük bir kısmının makrosiklik moleküller ile temas etmesi nedeniyle optimum bir etkileşimde bulunarak yüksek bir algılama hassasiyetine yol açabilir [138]. Organik buharlara ait fiziksel özellikler Tablo 5.3'de verilmiştir.

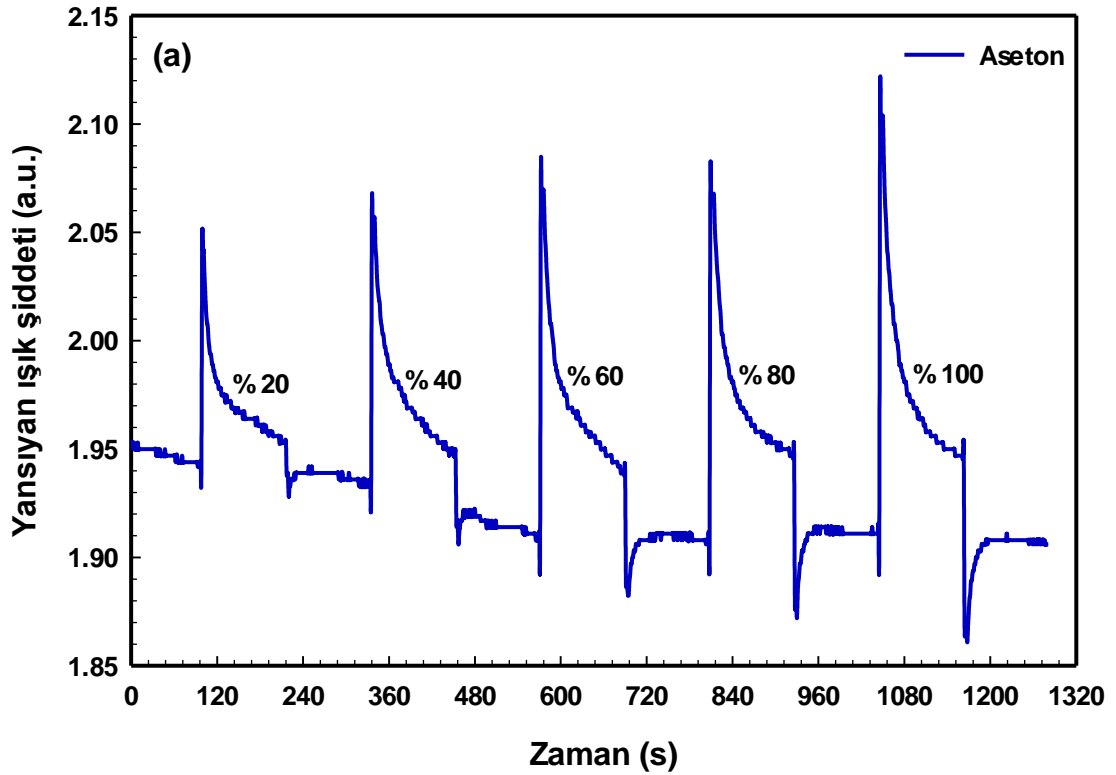
Tablo 5.3: Organik buharların fiziksel özellikleri.

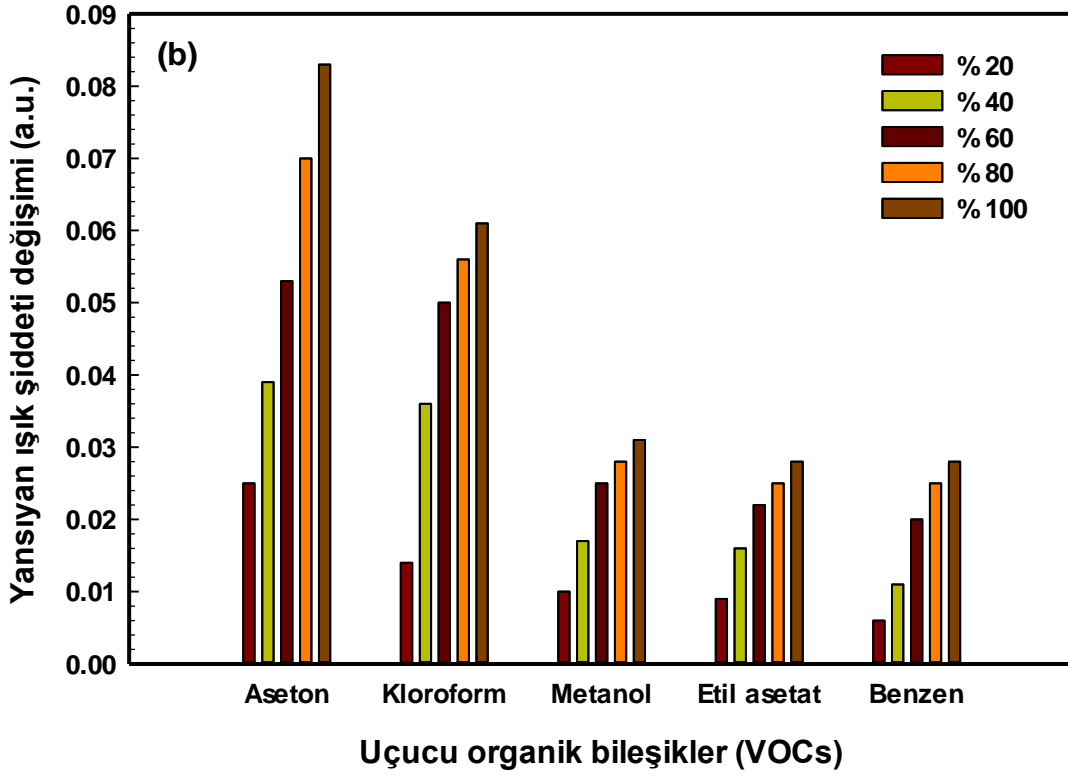
Organik grup	VOCs	Molar hacim (cm ³ mol ⁻¹)	Buhar basıncı (bar, 20 °C)	Viskozite (cP, 25 °C)	Dipol moment (D)
Haloalkan	Kloroform 	80.700	0.210	0.536	1.080
Aromatik	Benzen 	86.360	0.100	0.608	0.000
Alkol	Metanol 	40.700	0.130	0.545	1.700
Keton	Aseton 	74.000	0.306	0.295	2.910
Ester	Etil asetat 	97.800	0.097	0.426	1.880

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen kinetik çalışma sonuçlarına göre, DPC4 organik molekülün aseton buharına karşı verdiği tepkinin, kloroform buharına karşı verilen tepkiden daha yüksek olmasının nedeni, kloroformun tetrahedral yapısı ile kıyaslandığında asetonun düzlemsel trigonal yapıya sahip olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca, tez kapsamında seçilen diğer organik buharlar ile karşılaştırıldığında asetonun dipol momentinin ve buhar basıncının en büyük, viskozitesinin ise en küçük değere sahip olması DPC4 LB ince film sensör materyalinin taç yapısına kolaylıkla nüfuz ederek en yüksek fotodedektör tepkisine neden olduğu yönünde değerlendirilmektedir. DPC4 LB sensör materyalinin organik buharlara karşı verdiği tepkileri buhar basıncı değerleri ile kıyasladığımızda yansıyan ışık şiddeti sıralamasıyla neredeyse uyuşmaktadır. Etil asetat benzen buharı ile kıyaslandığında, benzenin buhar basıncı ve viskozitesinin yüksek olmasına karşın dipol momentini sıfırdır. Burada etil asetat ile LB ince film sensör materyali arasında dipol-dipol etkileşmesinin sensör tepki miktarına katkı sağladığı şeklinde değerlendirilmiştir.

5.2.2 C4P2T LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri

Şekil 5.6 (a)'da farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4P2T LB ince film sensör materyalinin kinetik ölçüm grafiği verilmiştir. Konsantrasyon miktarı arttıkça yansıyan ışık şiddetinin arttığı ve organik buharın temiz hava ile gaz hücresinden uzaklaştırılmasıyla yansıyan ışık şiddetinin referans değerine geri döndüğü kinetik ölçüm grafiğinden görülmektedir. C4P2T LB ince film sensörünün farklı organik buharlara karşı gösterdiği tepki değişim grafikleri de Şekil 5.6 (b) ile verilmiştir.



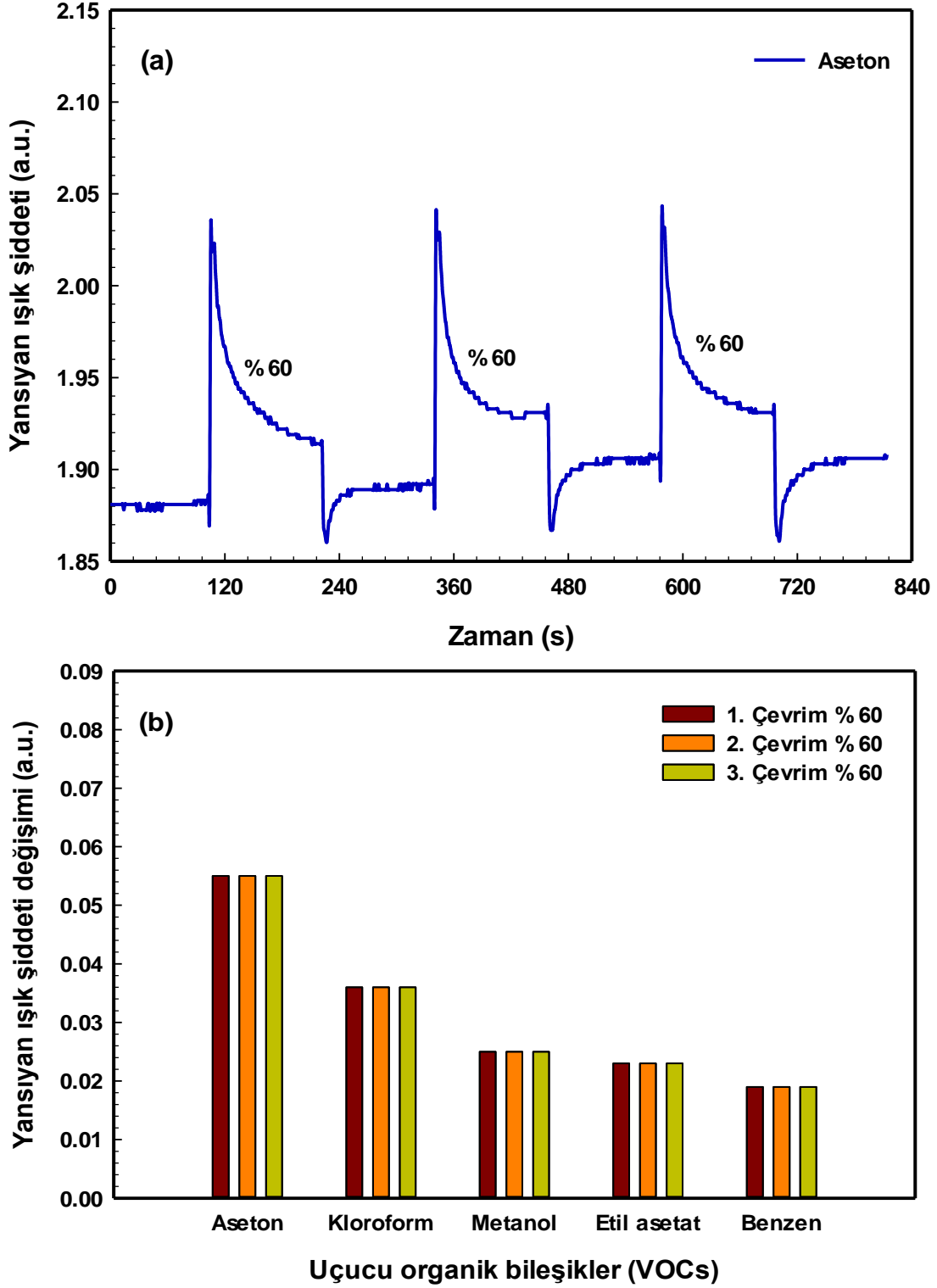


Şekil 5.6: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4P2T LB ince filmine ait kinetik grafiği, b) C4P2T LB ince filminin farklı konsantrasyonlardaki organik buharlara karşı tepki grafiği.

Aseton buharında olduğu gibi diğer organik buharlar için de konsantrasyon değeri arttıkça yansıyan ışık şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyona bağlı bu artışın oransal olarak aseton ve kloroform buharlarında daha fazla olduğu Şekil 5.6'dan net olarak görülmektedir. Aynı konsantrasyon değerlerinde C4P2T LB ince film sensör materyalinin metanol, etil asetat ve benzene kıyasla aseton ve kloroform buharlarına karşı gösterdiği yansıyan ışık şiddeti değışimi değerleri de daha yüksektir.

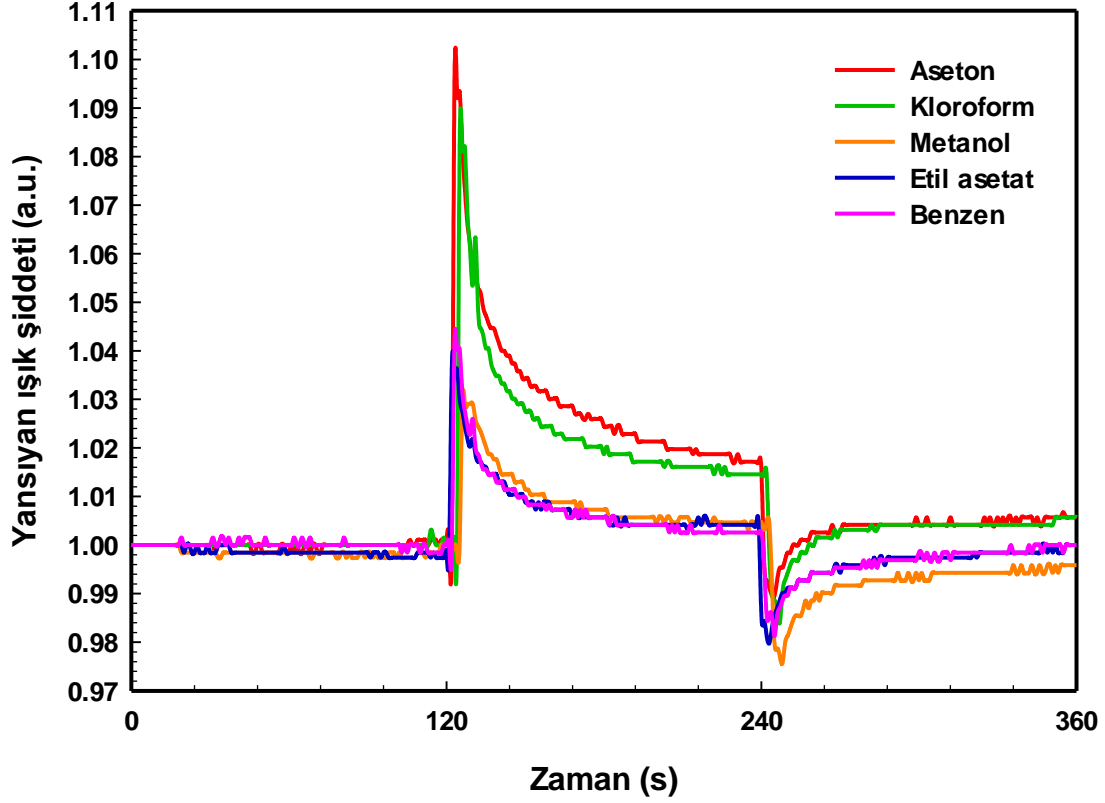
C4P2T LB ince film sensör materyalinin % 60 sabit hacim değerinde aseton buharına ardışık olarak üç kez maruz bırakılmasıyla, yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı grafiği Şekil 5.7 (a)'da verilmiştir. Bu üç çevrimin aynı yansıyan ışık şiddeti değerine sahip olmaları ve elde edilen ölçümlerin birbirinin benzeri olması C4P2T LB ince film sensör materyalinin aseton buharına karşı tekrarlanabilir sensör özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. C4P2T LB ince filminin % 60 sabit konsantrasyondaki diğer organik buharlara karşı tepki değışimi, Şekil 5.7 (b)'de verilmiştir. Diğer buharlar ile gerçekleştirilen üç çevrim ölçümlerinde de aynı davranışı sergilemiştir. Aseton, kloroform, metanol, etil asetat ve benzenin sabit konsantrasyonda tekrarlanan ölçüm sonuçlarının aynı

tepki değerine sahip olduğu analiz edilmiştir. Bu sonuçlar C4P2T LB ince film sensör materyalinin son derece kararlı ve güvenilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.7: a) % 60 konsantrasyona sahip aseton buharı ile C4P2T LB ince filmi sensör etkileşimine ait kinetik grafiği, b) C4P2T LB ince filminin % 60 konsantrasyonundaki organik buharlara karşı tepki grafiği.

C4P2T LB ince film sensör materyalinin organik buharlara karşı verdiği tepkiyi kıyaslayabilmek amacıyla, ışık şiddetinin zamana karşı kinetik grafiği Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8: C4P2T LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.

Şekil 5.8'deki kinetik eğrileri incelendiğinde C4P4T LB ince film sensör materyalinin aseton ve kloroform buharlarına diğer VOC'lara kıyasla daha yüksek tepki verdiği görülmektedir. Metanol, etil asetat ve benzen buharları ile etkileşimi sonucu elde edilen kinetik grafiğinden okunan yansıyan ışık şiddeti değerleri arasında oldukça küçük farklar vardır. C4P4T LB ince film moleküllerinin aseton ve kloroform molekülleri ile seçici etkileşimde bulunduğu yorumu yapılabilir.

C4P2T LB ince film sensör materyaline ait tepki ve geri dönüşüm zamanları Tablo 5.4'de verilmiştir. C4P2T LB ince film sensör materyalinin hızlı, tersinir ve tekrarlanabilir özellikte olup, tepki ve geri dönüşüm süreleri saniyeler mertebesinde. Bu sensör materyaline ait tüm kinetik veri analizleri de Tablo 5.4'de verilmiştir. Tez kapsamında organik buhar ölçümleri değerlendirildiğinde, asetonun dipol momentinin ve buhar basıncının en büyük, viskozitesinin ise en küçük değere sahip olması C4P2T LB sensör

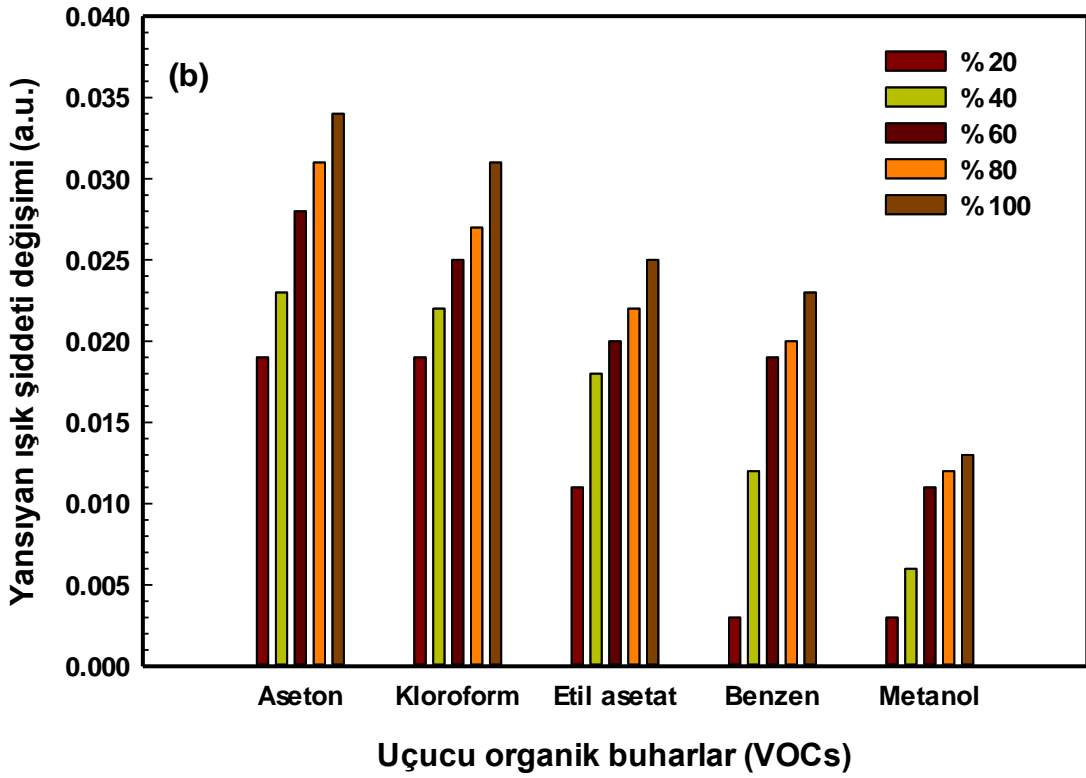
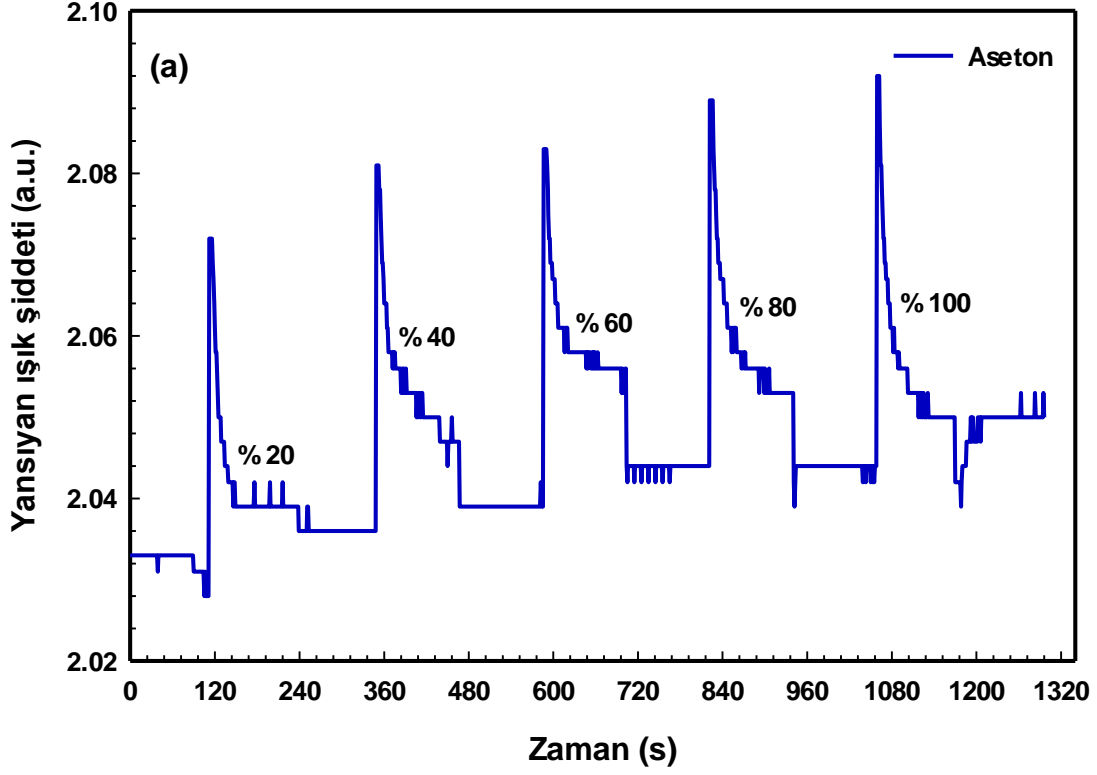
materyalinin taç yapısına kolaylıkla nüfuz ederek en yüksek yansıyan ışık şiddeti değişimi değerine sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir. C4P2T LB sensör materyalinin organik buharlara karşı verdiği tepkiler sırasıyla aseton>kloroform>metanol>etil asetat>benzen şeklinde sıralansa da Tablo 5.4'deki tepki miktarları arasında metanol, etil asetat ve benzen için ihmal edilebilecek farklar mevcuttur. Bu durumun nedeni olarak, Etil asetat, metanol ve benzenin buhar basıncı değerlerin birbirine yakın olması olabilir.

Tablo 5.4: C4P2T LB ince filmine ait kinetik ölçüm data analizi.

LB ince film	VOCs	Hacim yüzdesi	Çevrim	Tepki süresi (s)	Geri dönüşüm süresi (s)	I ₀ (a.u.)	I ₁ (a.u.)	ΔI (a.u.)	\bar{I}
C4P2T	Aseton	% 60	1	3	3	1.881	1.936	0.055	0.055
		% 60	2	3	3	1.889	1.944	0.055	
		% 60	3	3	3	1.906	1.961	0.055	
	Kloroform	% 60	1	2	2	1.925	1.961	0.036	0.036
		% 60	2	2	2	1.933	1.969	0.036	
		% 60	3	2	2	1.942	1.978	0.036	
	Metanol	% 60	1	2	3	1.894	1.869	0.025	0.025
		% 60	2	3	3	1.888	1.864	0.025	
		% 60	3	2	2	1.883	1.858	0.025	
	Etil asetat	% 60	1	3	3	1.708	1.731	0.023	0.023
		% 60	2	2	2	1.708	1.731	0.023	
		% 60	3	2	2	1.708	1.731	0.023	
	Benzen	% 60	1	3	3	1.903	1.922	0.019	0.019
		% 60	2	2	2	1.900	1.919	0.019	
		% 60	3	3	2	1.900	1.919	0.019	

5.2.3 C4P4T LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri

% 20-% 100 arasındaki farklı konsantrasyonlarda aseton buharı ile etkileşime giren C4P4T LB ince film sensörüne ait kinetik ölçüm grafiği Şekil 5.9 (a)'da verilmiştir. Konsantrasyon miktarının artmasıyla birlikte, yansıyan ışık şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Aynı deneysel ölçüm diğer organik buharlar içinde yapılmış ve SPR kinetik değişimleri Şekil 5.9 (b)'de verilmiştir.

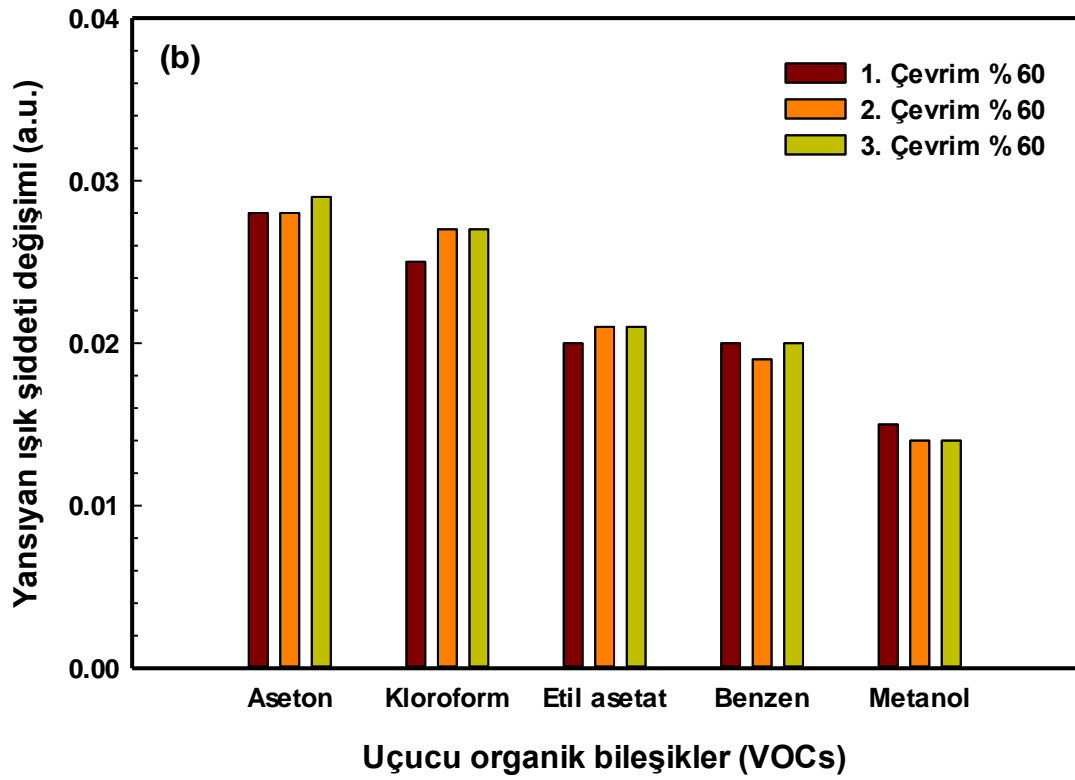
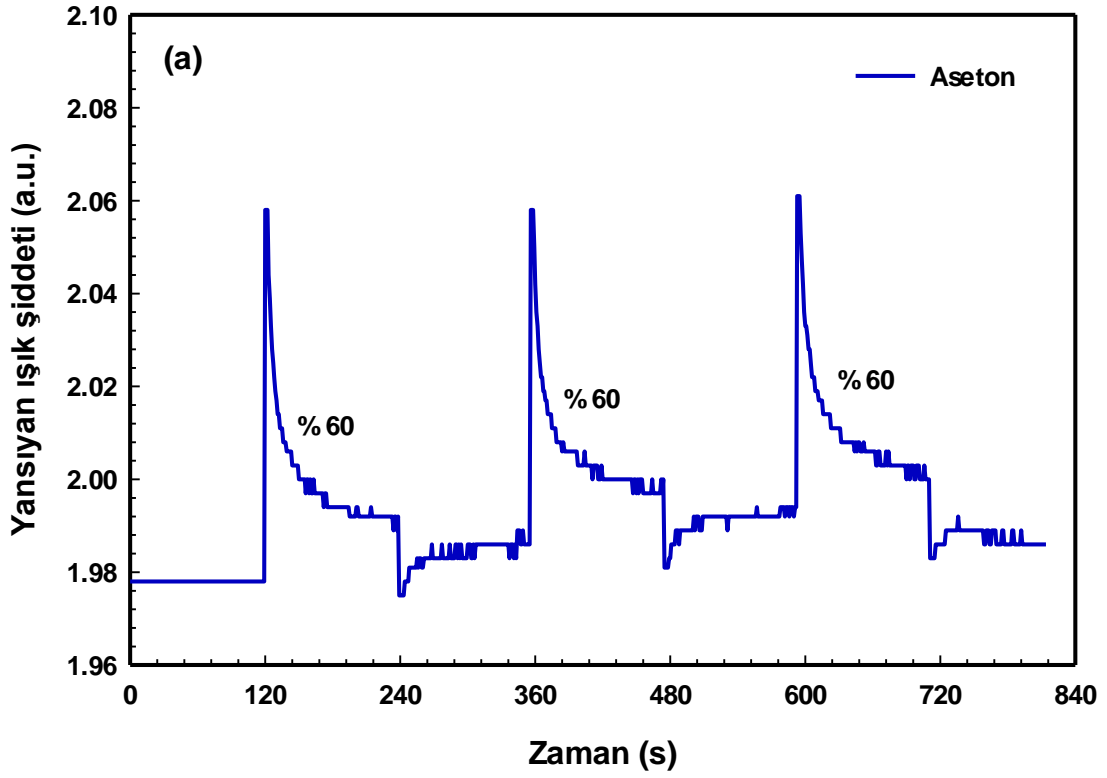


Şekil 5.9: a) Farklı konsantrasyonlarda aseton buharı ile C4P4T LB ince film etkileşimi b) C4P4T LB ince film sensörünün farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı yansıyan ışık şiddeti değişimleri.

Tüm organik buharlar için konsantrasyon değeri arttıkça yansıyan ışık şiddeti de artmaktadır. C4P4T LB ince film sensör materyalinin aseton ve kloroform buharlarına

yüksek tepkiler gösterdiği görülmektedir. C4P4T LB ince film sensörü metanol buharına karşı bir tepki göstermekle birlikte, diğer buharlara göre daha düşük olduğu deney sonuçlarından görülmektedir. Bu durum C4P4T LB ince film sensörünün metanol buharına karşı seçiciliği yüksek bir madde olarak kullanılamayacağı şeklinde yorumlanmıştır.

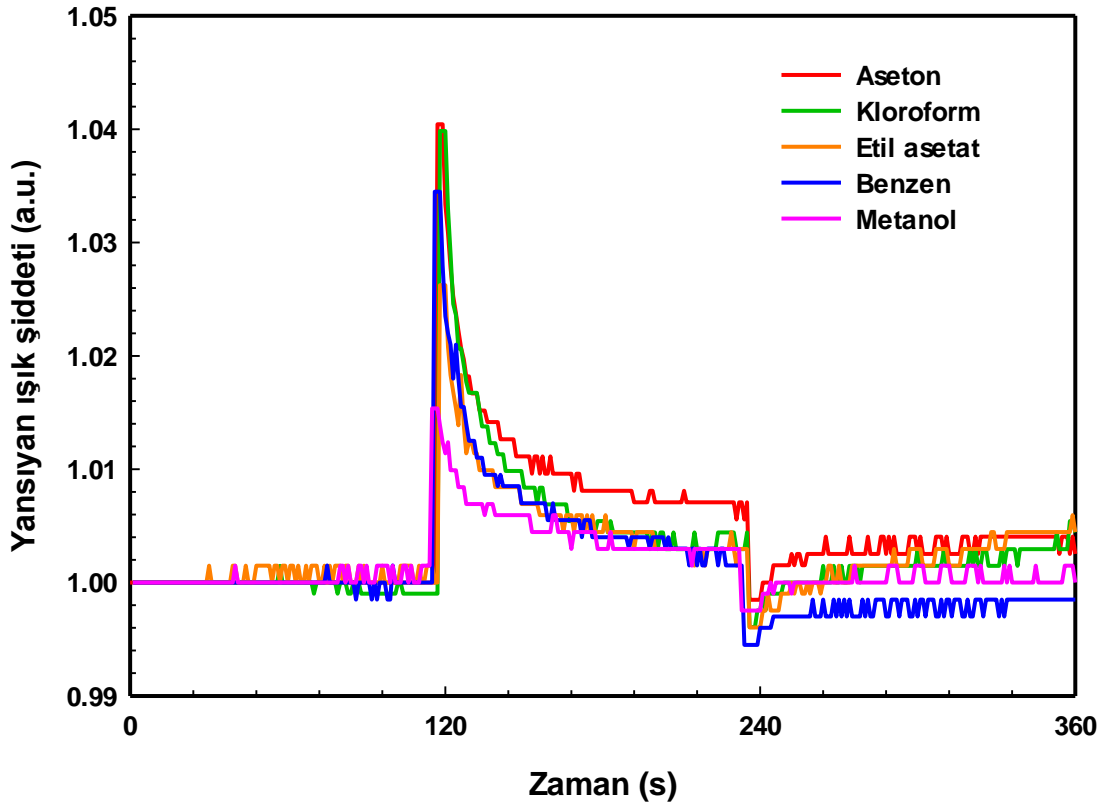
C4P4T LB ince film sensör materyalinin % 60 sabit hacim yüzdesinde, aseton buharına karşı ardışık şekilde üç kez ölçülmüştür. Yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı değişimi Şekil 5.10 (a)'da verilmiştir. Bu üç çevrimin yansıyan ışık şiddeti değişimleri birbirleri ile benzerlik göstermektedir. Bu durum C4P4T LB ince film sensör materyalinin aseton buharına karşı tekrarlanabilir özelliğe sahip olduğunu belirtir. Bu çalışmanın devamında yapılan, C4P4T LB ince filminin farklı organik buharlara olan tepkisi Şekil 5.10 (b)'deki grafik ile verilmiştir. Bu ölçümlerde % 60 sabit hacim yüzdesi seçilip, üç çevrim ile elde edilmiştir.



Şekil 5.10: a) % 60 konsantrasyonuna sahip aseton buharının C4P4T LB ince filmi ile etkileşimi b) C4P4T LB ince film sensörünün farklı organik buharlara karşı yansıyan ışık şiddeti değerleri.

Bu ölçümlerde C4P4T LB ince film sensör materyalinin tez kapsamında kullanılan tüm organik buharlar için tekrarlanabilir özellikte olduğu gözlenmiştir. Aseton, etil asetat, benzen ve metanole ait çevrim gruplarında 0.001 olup, kloroform için bu fark 0.002'dir. Bu farkların ihmal edilebilecek kadar küçük değerlerde olması C4P4T LB ince film sensör materyalinin oldukça kararlı ölçüm sonuçları verdiği şeklinde açıklanabilir.

C4P4T LB ince film sensör materyalinin organik buharlara karşı verdiği yansıyan ışık şiddetini mukayese edebilmek amacıyla zamana karşı değişimi Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11: C4P4T LB ince filmi için yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı değişimi.

Şekil 5.11 incelendiğinde, aseton ve kloroform buharlarına karşı C4P4T LB ince filminin daha duyarlı olduğu görülmektedir. Etil asetat ve benzene karşı çok yakın yansıyan ışık şiddeti tepkisine sahip olan C4P4T LB ince film sensör materyali, diğer buharlar ile kıyaslandığında metanol buharı molekülleri ile daha düşük etkileşimde bulunmuştur.

C4P4T LB ince film sensör materyaline SPR kinetik ölçümlerinden elde edilen grafiklerin analizleri Tablo 5.5 ile özetlenmiştir.

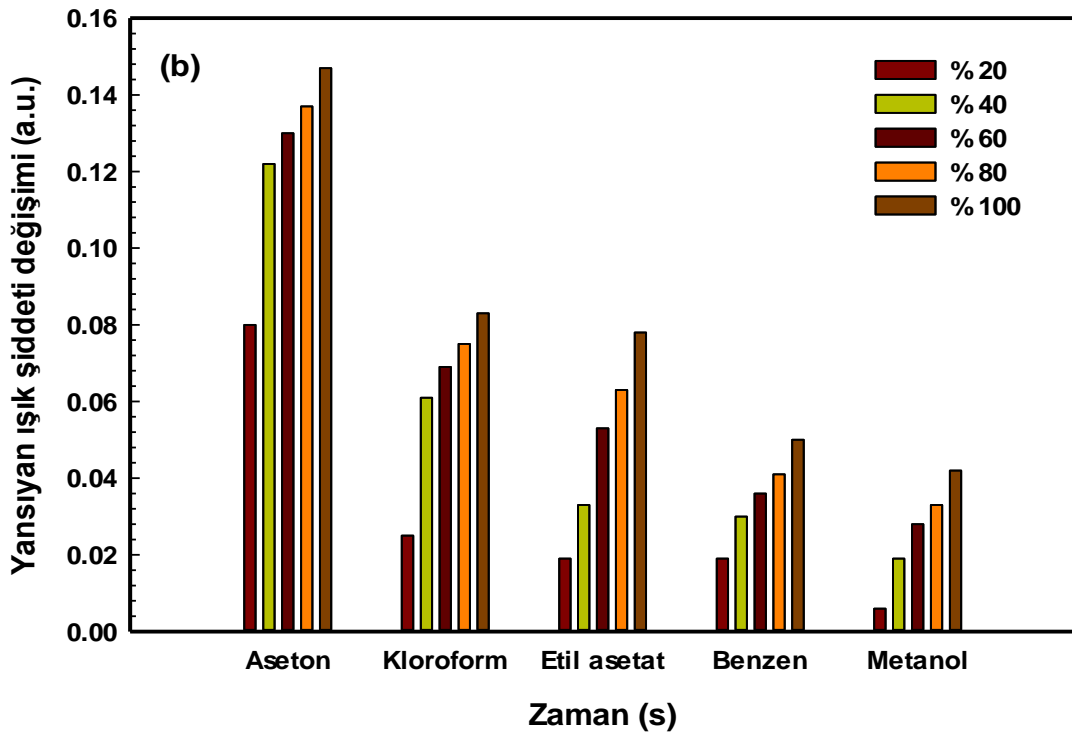
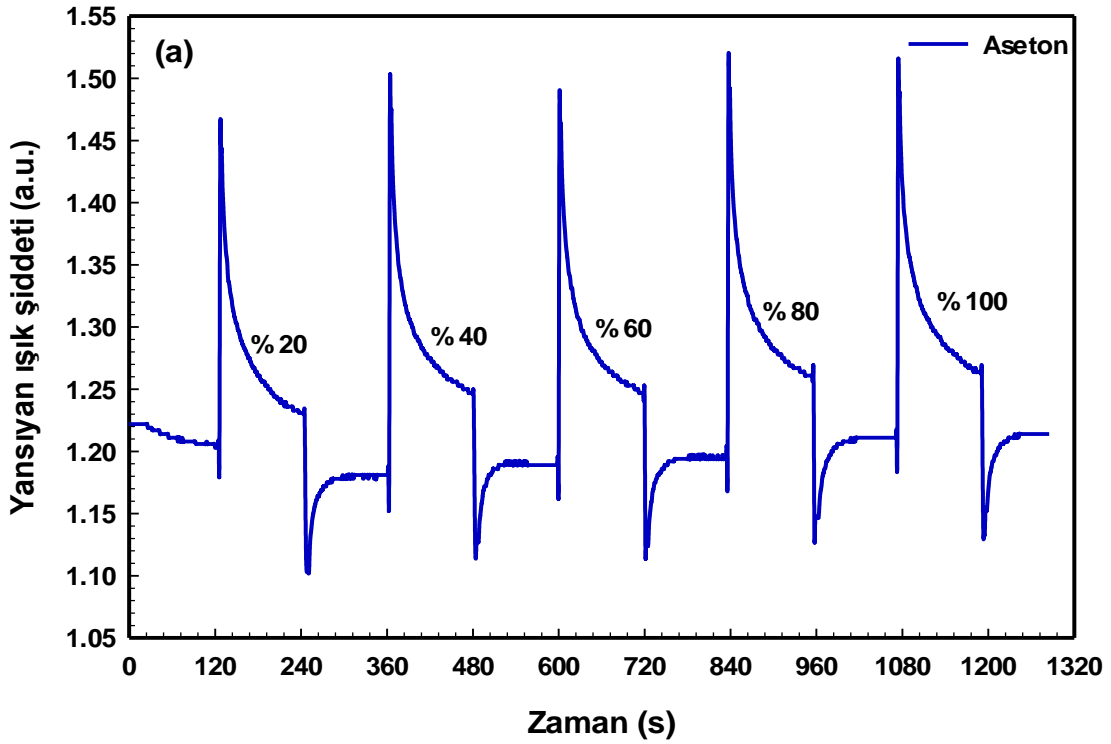
Tablo 5.5: C4P4T LB ince filmine ait SPR kinetik ölçümlerine ait data analizi.

LB ince film	VOCs	Hacim yüzdesi	Çevrim	Tepki süresi (s)	Geri dönüşüm süresi (s)	I ₀ (a.u.)	I ₁ (a.u.)	ΔI (a.u.)	\bar{I}
C4P4T	Aseton	% 60	1	2	2	1.978	2.006	0.028	0.028± 0.0007
		% 60	2	2	2	1.986	2.014	0.028	
		% 60	3	2	2	1.992	2.021	0.029	
	Kloroform	% 60	1	2	3	2.031	2.056	0.025	0.026± 0.001
		% 60	2	3	2	2.042	2.069	0.027	
		% 60	3	3	2	2.053	2.080	0.027	
	Etil asetat	% 60	1	2	2	2.019	2.039	0.020	0.021± 0.0007
		% 60	2	2	2	2.028	2.049	0.021	
		% 60	3	3	2	2.039	2.060	0.021	
	Benzen	% 60	1	2	3	1.994	2.014	0.020	0.020± 0.0007
		% 60	2	2	3	2.000	2.019	0.019	
		% 60	3	2	2	1.997	2.017	0.020	
	Metanol	% 60	1	2	2	2.022	2.033	0.011	0.011± 0.0007
		% 60	2	2	2	2.019	2.031	0.012	
		% 60	3	2	2	2.025	2.036	0.011	

Tablo 5.1 incelendiğinde tepki ve geri dönüşüm sürelerinin tüm VOC buharları için saniyeler mertebesinde olduğu, belli oranda algılama kabiliyetine sahip olduğu ve kendini yenileyebilir nitelikte olduğu gözlenmiştir. Bu kısımda kullanılan organik buharlardan asetonun dipol momentinin en yüksek, buhar basıncının büyük, viskozite değerinin küçük değerlere sahip olması nedeniyle C4P4T LB ince film sensörünün çok katlı yapısı içerisine rahatlıkla nüfuz edebileceği değerlendirilmiştir. Aynı şekilde yüksek buhar basıncı değerine sahip kloroform buharı, C4P4T LB ince film sensör materyali ile daha rahat etkileşime girmiştir. Ayrıca elde edilen SPR tepkilerinde, organik buharın ve sensör materyalinin kimyasal doğası (polaritesi, kimyasal yapısı ve hacmi vb) [123] ve benzen buharı ile π - π etkileşiminin de mümkün olacağı literatürdeki yapılan benzer çalışmalar ile desteklenebilir [139].

5.2.4 C4F2T LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri

Farklı konsantrasyonlardaki organik buharlarla etkileşime giren C4F2T LB ince film sensör materyalinin kinetik ölçüm grafiği Şekil 5.12' de verilmiştir.

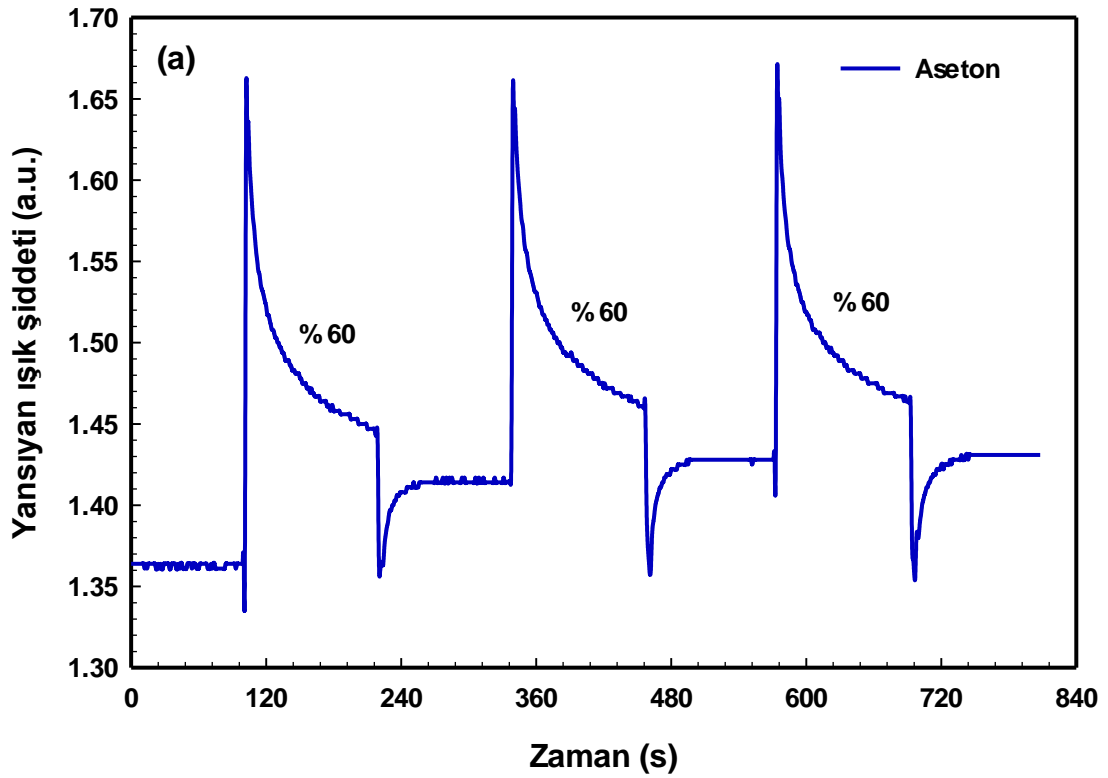


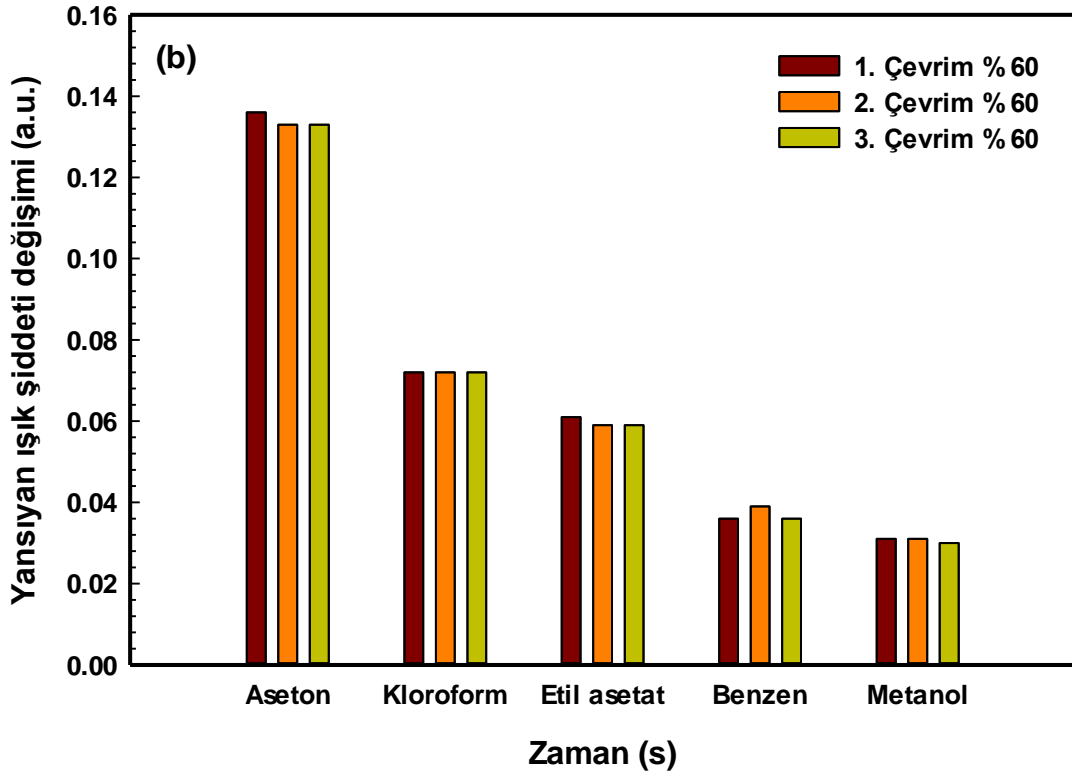
Şekil 5.12: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4F2T LB ince filminin kinetik grafiği, b) C4F2T LB ince filminin farklı konsantrasyonlardaki organik bileşklere karşı tepki grafiği.

Şekil 5.12. (a) aseton buharı için yansıyan ışık şiddeti değerinin buhar konsantrasyonu ile artış gösterdiği ve aseton buharının ortamdan uzaklaştırılması sonrasında büyük bir düşüşün ardından ışık şiddetinin referans değerine geri döndüğü gözlenmiştir. Diğer organik buharlara maruz bırakılan C4F2T LB ince film sensör materyaline ait ışık şiddeti

değişimi değerleri Şekil 5.12 (b)'de verilmiştir. C4F2T LB ince film sensör materyali tez kapsamında çalışılan tüm organik buharlara tepki vermekle birlikte, en yüksek tepki aseton buharı için elde edilmiştir. Tüm buharı ait farklı konsantrasyon yüzdelere karşı tepkileri de geri dönüşümlü olmuştur. C4F2T LB ince film sensör materyalinin, benzen ve metanol buharlarına karşı daha düşük yansıyan ışık şiddeti değişimi değerleri göstermiş olması, bu maddenin seçicilik konusunda bu organik buharlara karşı kullanılmasının uygun olmayacağı şeklinde değerlendirilmiştir. Kloroform ve etil asetatın farklı hacim yüzdelere karşı gösterdiği hassasiyetin birbirine yakın olması ise aynı ortamda bulunan bu iki organik buharı algılamasının mümkün olduğunu ancak seçiciliği konusunda net bir sonuç veremeyeceği şeklinde yorumlanabilir.

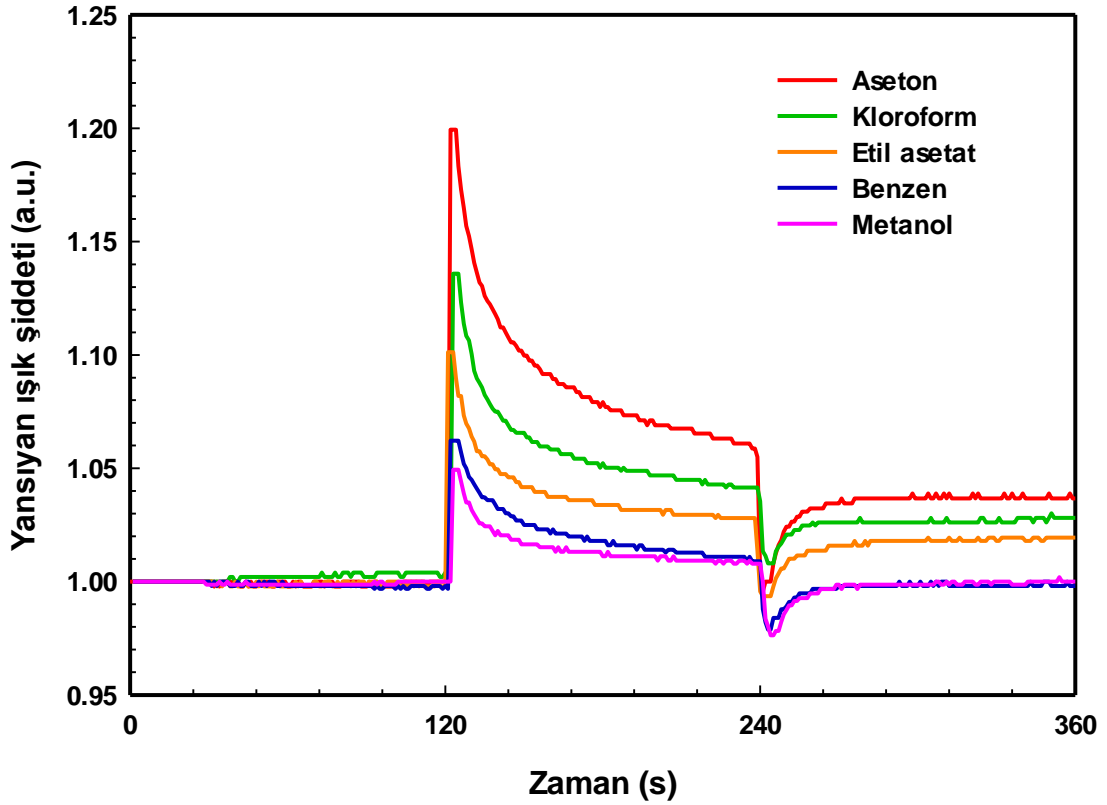
C4F2T LB ince film sensör materyalinin aseton buharına karşı tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için % 60 sabit hacim oranında üç çevrim SPR kinetik eğrisi ardışık olarak alınmış ve yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı değişimi Şekil 5.13 (a)'da verilmiştir. C4F2T LB ince filminin, % 60 sabit konsantrasyonda tez kapsamındaki diğer organik buharlara karşı, yansıyan ışık şiddetindeki değişim grafiği Şekil 5.13 (b)'de verilmiştir.





Şekil 5.13: a) % 60 konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4F2T LB ince filminin kinetik grafiği, b) C4F2T LB ince filminin % 60 konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.

Aseton buharı kullanılarak elde edilen ardışık üç çevrimin birbiri ile benzer olması C4F2T LB ince filminin geri dönüşümlü ve çok kullanımlı bir sensör olabileceğini göstermektedir. Şekil 5.13 (b)'de verilen diğer organik buharlarla yapılan ölçümlerde de aseton buharındaki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Her bir organik buharın kendi çevrim grubu arasında analiz edilen yansıyan ışık şiddeti değişimi farkları ihmal edilebilecek kadar küçük olup, kloroform ile yapılan deneylerde C4F2T LB ince film sensör materyaline ait tepkilerin her üç çevrim için tamamen aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum C4F2T LB ince film sensör maddesinin kloroform buharı ile etkileşmesinde oldukça kararlı olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Şekil 5.14, C4F2T LB ince film sensör materyalinin kullanılan organik buharlar ile etkileşimine ait kıyaslamayı vermektedir.



Şekil 5.14: C4F2T LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.

Şekil 5.14'deki C4F2T LB ince filminin organik buharlar ile etkileşimi sonucu elde edilen kinetik grafiğindeki eğriler kıyaslanacak olursa, aseton, kloroform ve etil asetat buharları ile oldukça etkileştiği açıkça görülmektedir. C4F2T LB ince film moleküllerinin benzen ve metanol buharlarına ait moleküller ile daha az etkileşimde bulunduğu doğrudur fakat bu durumda bile tez kapsamında kinetik çalışmalar için kullanılan diğer LB ince film sensörleri ile kıyasladığımızda C4F2T LB ince filmi güçlü sensör özelliklerine sahiptir. SPR kinetik grafiklerine ait analiz edilen değerler Tablo 5.6'da verilmiştir.

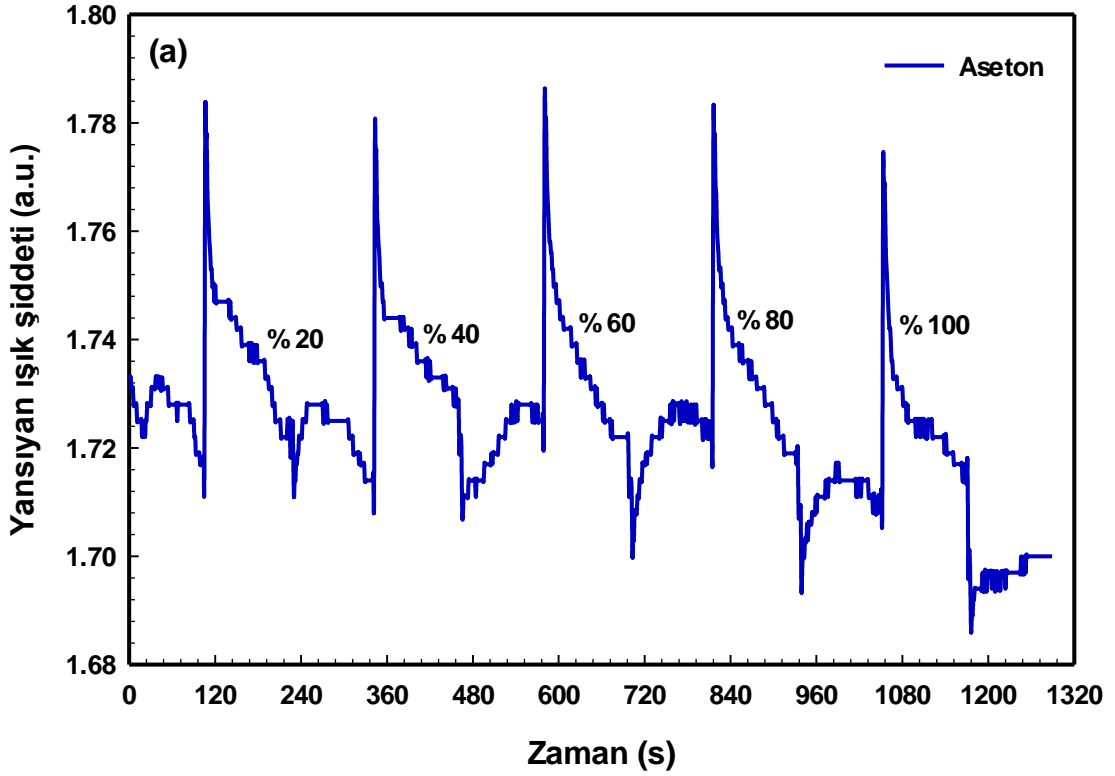
Tablo 5.6: C4F2T LB ince filmine ait kinetik ölçüm data analizi.

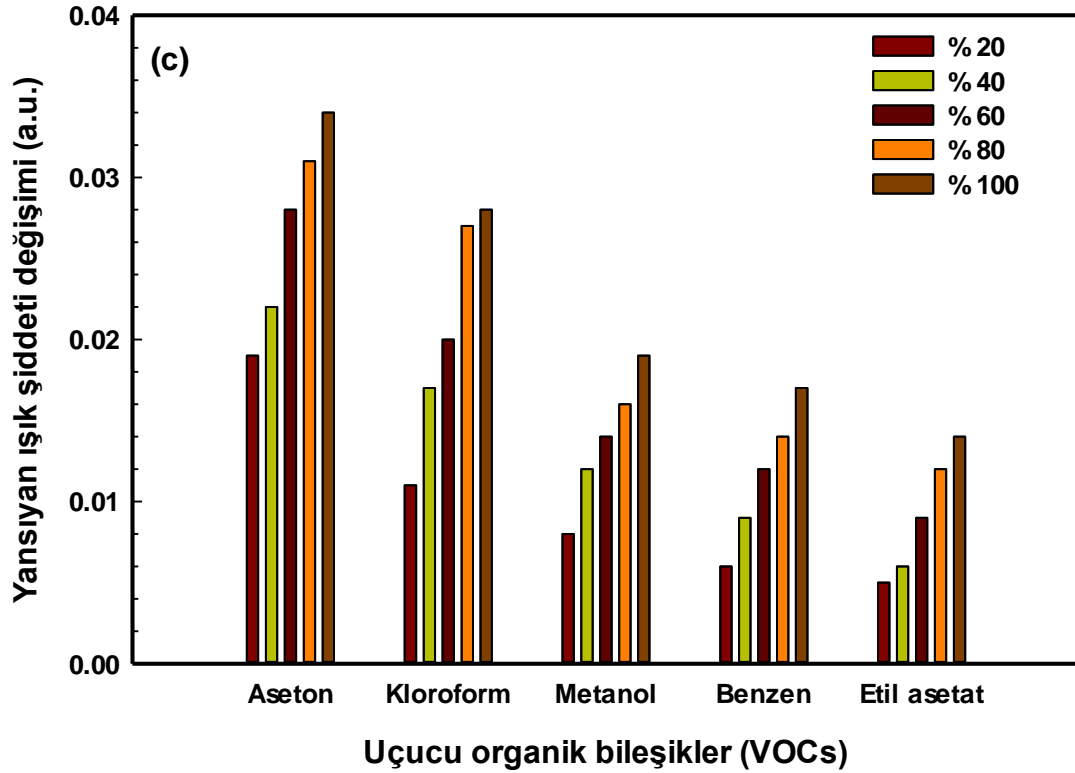
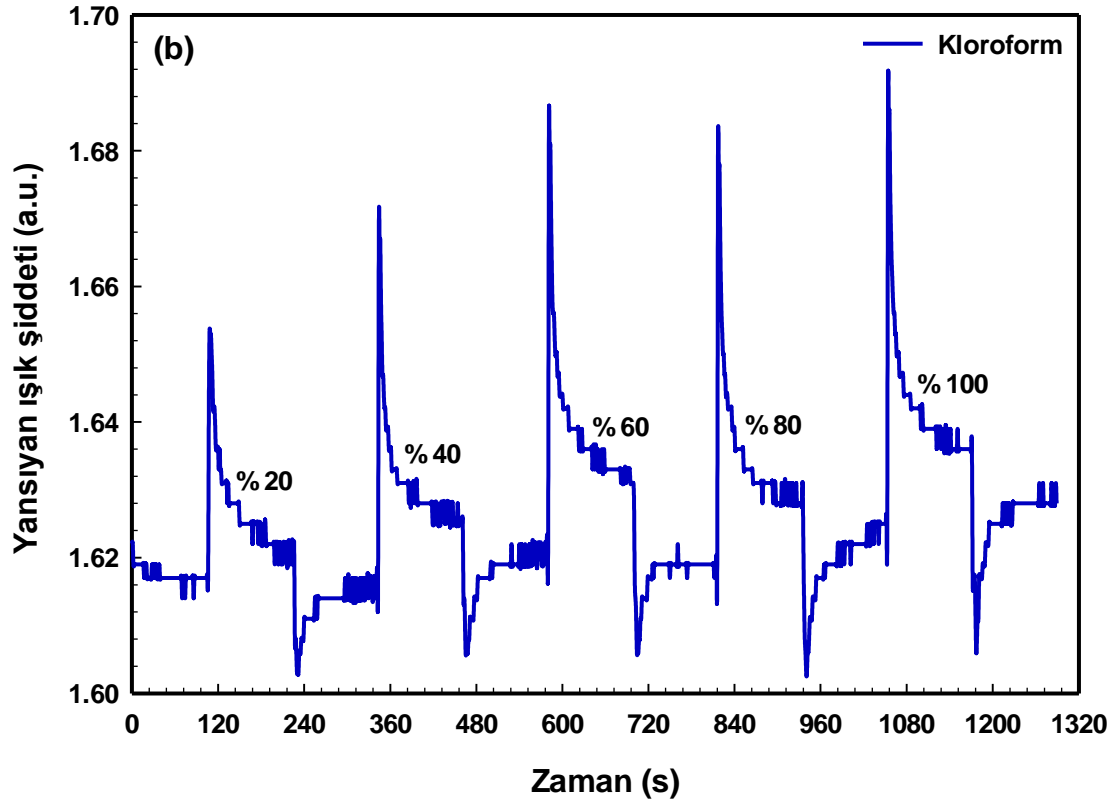
LB ince film	VOCs	Hacim yüzdesi	Çevrim	Tepki süresi (s)	Geri dönüşüm süresi (s)	I ₀ (a.u.)	I ₁ (a.u.)	ΔI (a.u.)	\bar{I}
C4F2T	Aseton	% 60	1	3	3	1.364	1.500	0.136	0.134± 0.002
		% 60	2	3	3	1.414	1.547	0.133	
		% 60	3	3	3	1.428	1.561	0.133	
	Kloroform	% 60	1	4	4	1.500	1.572	0.072	0.072± 0.0007
		% 60	2	4	4	1.536	1.608	0.072	
		% 60	3	4	4	1.542	1.615	0.073	
	Etil asetat	% 60	1	1	1	1.384	1.445	0.061	0.060± 0.001
		% 60	2	1	1	1.419	1.478	0.059	
		% 60	3	1	1	1.425	1.484	0.059	
	Benzen	% 60	1	1	2	1.558	1.594	0.036	0.037± 0.002
		% 60	2	2	3	1.558	1.597	0.039	
		% 60	3	2	2	1.558	1.594	0.036	
	Metanol	% 60	1	3	3	1.519	1.550	0.031	0.031± 0.0007
		% 60	2	2	2	1.519	1.550	0.031	
		% 60	3	2	2	1.514	1.544	0.030	

Tablo 5.6’da verilen tepki-geri dönüşüm süreleri ve tepki miktarları değerlendirildiğinde, C4F2T LB ince filminin hızlı, tersinir ve tekrarlanabilir sensör özellikleri taşıdığı anlaşılmaktadır. Bu tez kapsamında seçilen organik buharlar kendi aralarında kıyaslandığında asetonun dipol momentinin ve buhar basıncının en büyük, viskozitesinin ise en küçük değere sahip olması nedeniyle, aseton buharının C4F2T maddesindeki taç yapısına kolaylıkla nüfuz ettiği ve bunun sonucunda da en yüksek fotodedektör tepkisine sahip olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Asetondan sonra en yüksek buhar basıncına sahip kloroform, etil asetat, benzen ve metanol şeklinde sıralanmaktadır. Etil asetat buharı, benzen ve metanol ile kıyaslandığında daha yüksek dipol momente ve daha düşük viskoziteye sahiptir. Tablo 5.3’de verilen fiziksel özellikleri incelendiğinde metanol buharı moleküllerinin C4F2T molekülüne, benzene kıyasla, kolaylıkla nüfuz edebileceği düşünülebilir. Bununla birlikte konjuge taç yapısına sahip C4F2T maddesi ve benzen molekülü arasında, sahip oldukları aromatik halkalar nedeniyle, π - π etkileşimleri mümkündür. Bu nedenle benzene ait fotodedektör tepkisinin metanol buharının tepkisinden daha yüksek olduğu şeklinde değerlendirilmiştir [140].

5.2.5 C4P4 LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri

Şekil 5.15 (a)'da % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 konsantrasyon yüzdelerindeki aseton buharı, Şekil 5.15 (b)'de kloroform buharı ile etkileşen C4P4 LB ince film sensör materyalinin kinetik ölçüm grafiği verilmiştir. Aseton buharının konsantrasyon miktarıyla birlikte yansıyan ışık şiddetinin orantılı olmasa da arttığı görülürken, organik buhar gaz hücresinden uzaklaştırıldığında yansıyan ışık şiddeti değerinin referans hattına kolaylıkla dönemediği kinetik verilerinden görülmektedir. Kloroform buharının gaz hücresine gönderilip uzaklaştırılmasının ardından, yansıyan ışık şiddetinin neredeyse referans sinyali değerine dönebildiği görülmektedir. Zamanın fonksiyonu olarak yansıyan ışık şiddeti değişimlerinin C4P4 LB ince film sensör materyaline ait grafiği Şekil 5.15 (c)'de gösterilmiştir.

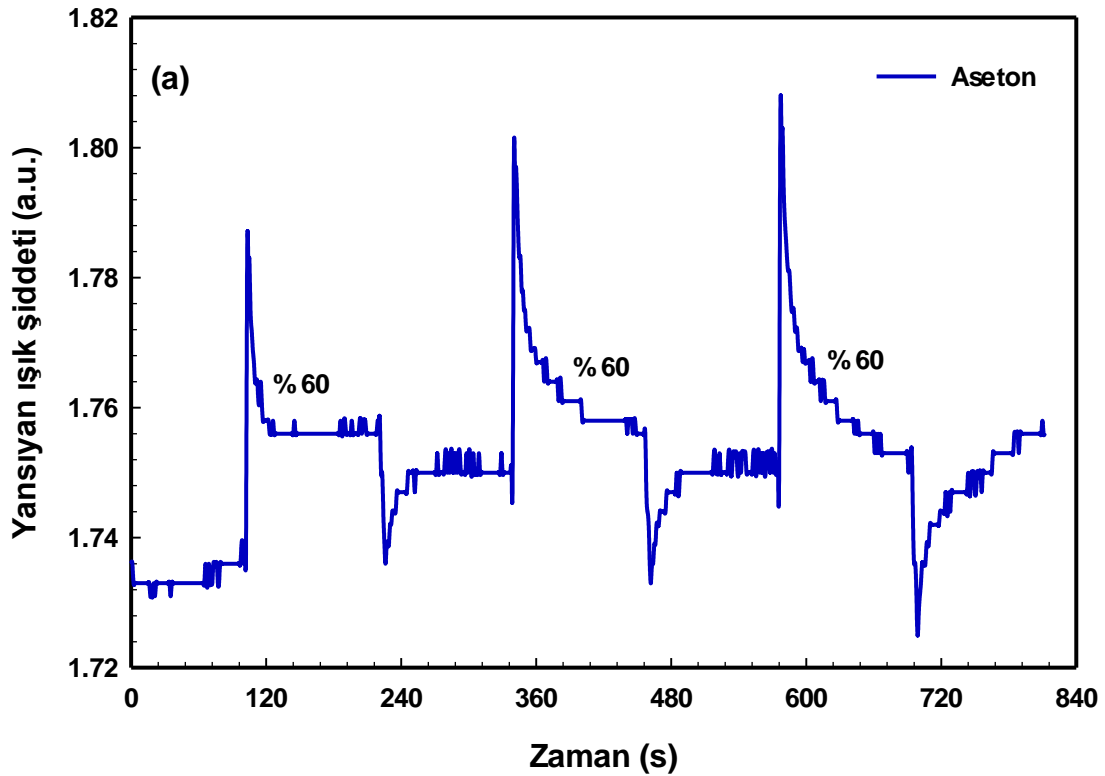


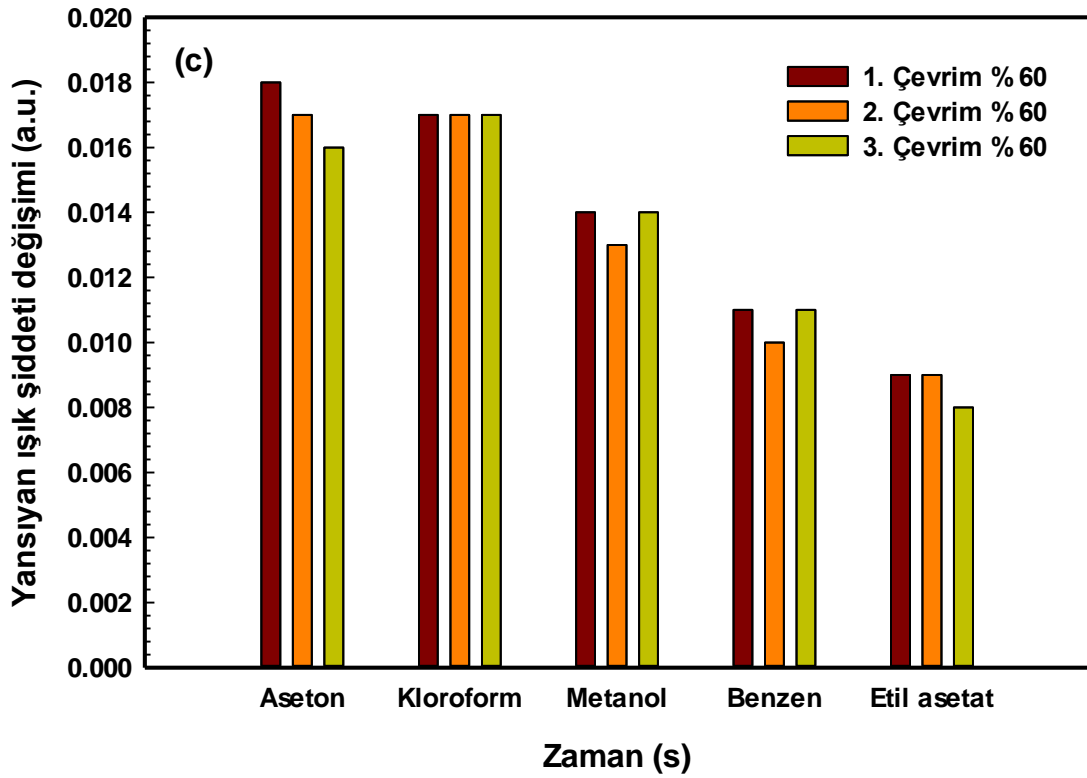
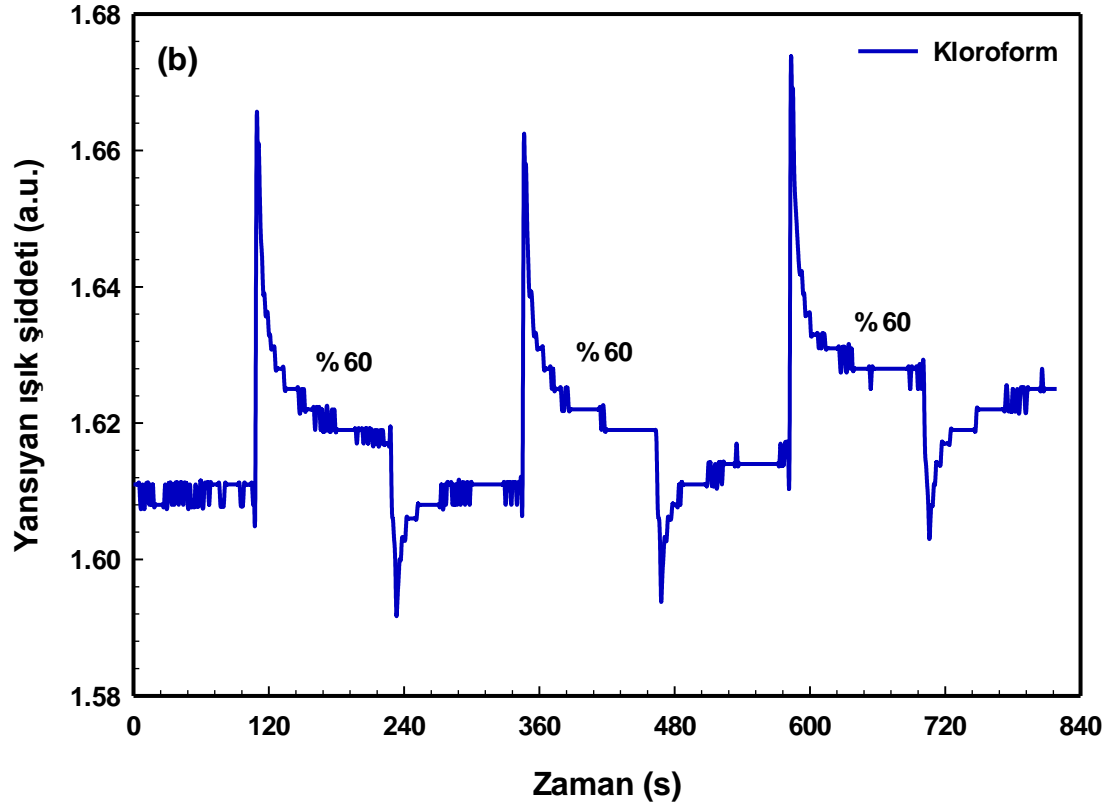


Şekil 5.15: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton, b) Farklı konsantrasyonlardaki kloroform buharına maruz bırakılan C4P4 LB ince filminin kinetik grafiği, c) C4P4 LB ince filminin farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.

Konsantrasyon yüzdeleri arttıkça her bir organik buhara ait tepki miktarı da artmaktadır. C4P4 LB ince film sensör materyalinin, yansıyan ışık şiddeti değişim değerleri, etkileşimde bulunduğu organik buharlar arasında kıyaslandığında, aseton ve kloroform buharlarına karşı bir miktar tepki vermesine rağmen metanol, benzen ve etil asetatın farklı buhar yüzdelerine çok düşük tepkiler göstermiştir.

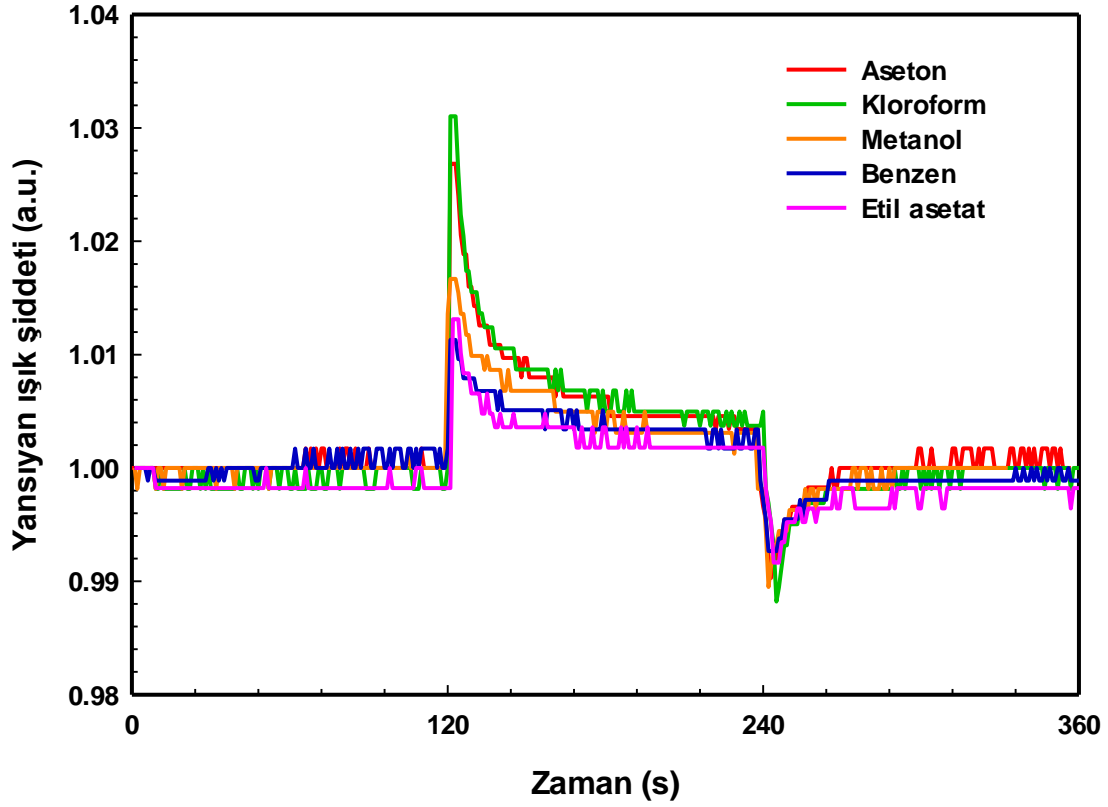
C4P4 LB ince film sensör maddesi için, % 60 sabit hacim yüzdesinde aseton buharına karşı ardışık üç kez alınan SPR kinetik ölçüm grafiği Şekil 5.16 (a)'da, % 60 sabit hacim yüzdesinde kloroform buharına karşı tekrarlı SPR kinetik ölçüm grafiği Şekil 5.16 (b)'de verilmiştir. Grafikler değerlendirildiğinde, her ne kadar çevrimler birbirine benzerlik gösterse de ölçümlerde bir miktar gürültü veya ufak sapmalar görülmektedir. Bu durum sensör ölçümlerinde istenmeyen bir özelliktir. Ayrıca geri dönüşüm tepkilerinde de tam bir kararlılık olmadığı şeklinde değerlendirilmiştir. Buna rağmen elde edilen bu SPR grafikleri önceki bölümlerde takip edilen yöntemler kullanılarak analiz edilmiştir. C4P4 LB ince filminin % 60 konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği Şekil 5.16 (c)'de verilmiştir.





Şekil 5.16: a) % 60 konsantrasyonlardaki aseton buharına, b) % 60 konsantrasyonlardaki kloroform buharına maruz bırakılan C4P4 LB ince filminin kinetik grafiği, c) C4P4 LB ince filminin % 60 konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.

C4P4 LB ince film sensör materyalinin organik buharlar ile etkileşimini, yansıyan ışık şiddeti değeri ile mukayese edebilmek için zamana karşı çizdirilen SPR kinetik grafikleri Şekil 5.17’de verilmiştir.



Şekil 5.17: C4P4 LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.

C4P4 LB sensör materyalinin organik buharlara karşı verdiği tepkileri karşılaştırsak, aseton ve kloroform buharına eşit tepkiler göstermiştir. Daha düşük etkileşimde bulunduğu buharlar ise metanol, benzen ve etil asetat olmuştur. C4P4 LB ince film materyalinin bu üç buhara karşı gösterdiği yansıyan ışık şiddeti değişimleri hemen hemen aynıdır.

% 60 sabit konsantrasyon yüzdesi ile gerçekleştirilen SPR kinetik grafiklerinin analizinden elde edilen tepki miktarları, tepki ve geri dönüşüm süreleri Tablo 5.7’de verilmiştir. Bu değerler 1-4 saniye arasında değişmektedir ve bu da C4P4LB ince film sensör materyalinin hızlı, tersinir ve tekrarlanabilir özellikte olduğunun bir kanıtıdır. C4P4 LB ince film sensör materyaline ait ışık şiddeti değişim değerleri de Tablo 5.7’de mevcuttur. Kinetik deneyler için seçilmiş olan diğer organik buharlar ile kıyaslandığında asetonun dipol momentinin ve buhar basıncının en büyük, viskozitesinin ise en küçük değere sahip olmasından dolayı

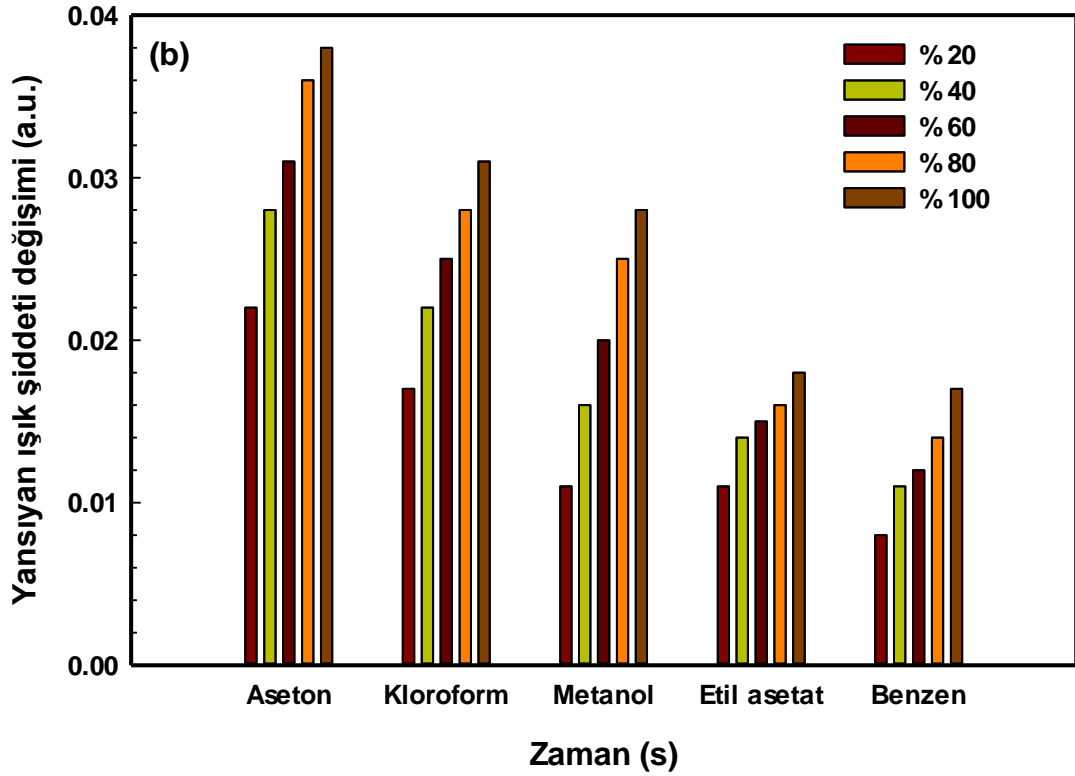
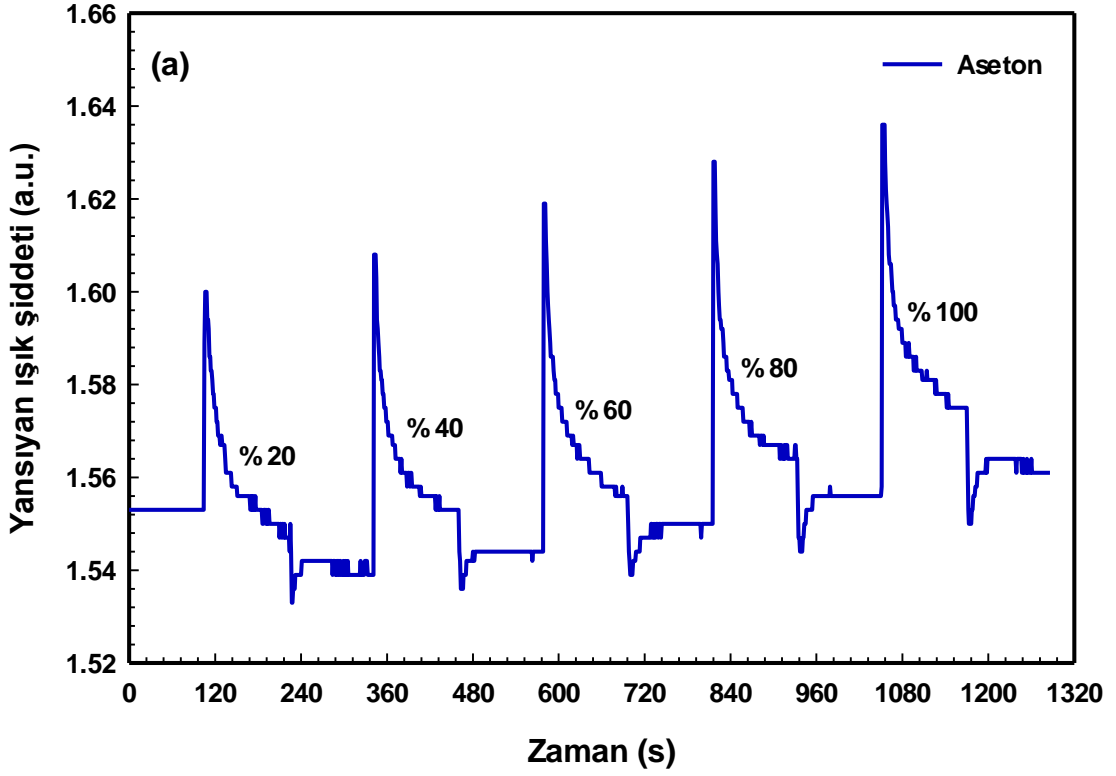
C4P4 LB sensör materyalinin taç yapısına daha rahat nüfuz etmiş olabilir. Kloroform buharının da yüksek buhar basıncı değerine sahip olma özelliği C4P4 LB ince film molekülü ile etkileşimini kolaylaştırmış olabilir.

Tablo 5.7: C4P4 LB ince filmine ait kinetik ölçüm data analizi.

LB ince film	VOCs	Hacim yüzdesi	Çevrim	Tepki süresi (s)	Geri dönüşüm süresi (s)	I_0 (a.u.)	I_1 (a.u.)	ΔI (a.u.)	\bar{I}
C4P4	Aseton	% 60	1	3	4	1.736	1.754	0.018	0.017± 0.001
		% 60	2	3	4	1.750	1.767	0.017	
		% 60	3	3	4	1.750	1.766	0.016	
	Kloroform	% 60	1	4	4	1.611	1.628	0.017	0.017
		% 60	2	3	3	1.611	1.628	0.017	
		% 60	3	3	3	1.614	1.631	0.017	
	Metanol	% 60	1	4	3	1.686	1.700	0.014	0.014± 0.0007
		% 60	2	3	3	1.681	1.694	0.013	
		% 60	3	3	4	1.682	1.696	0.014	
	Benzen	% 60	1	3	3	1.769	1.780	0.011	0.011± 0.0007
		% 60	2	2	3	1.767	1.777	0.010	
		% 60	3	3	4	1.767	1.778	0.011	
	Etil asetat	% 60	1	4	3	1.672	1.681	0.009	0.009± 0.0007
		% 60	2	3	2	1.672	1.681	0.009	
		% 60	3	2	2	1.692	1.700	0.008	

5.2.6 C4P2 LB İnce Film Sensörüne Ait Kinetik Ölçümleri

Aseton buharı kullanılarak farklı konsantrasyon değerlerine karşı C4P2 LB ince film sensörünün SPR kinetik ölçümleri Şekil 5.18 (a)'da verilmiştir. Konsantrasyon yüzdesi arttıkça yansıyan ışık şiddeti değerleri de artmaktadır. Temiz hava ile aseton buharının ortamdaki uzaklaştırılmasıyla ışık şiddetinin geri dönüşümlü olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.18 (b)' ise C4P2 LB ince film sensör materyalinin diğer organik buharlara karşı gösterdiği ışık şiddeti değişimleri verilmiştir.

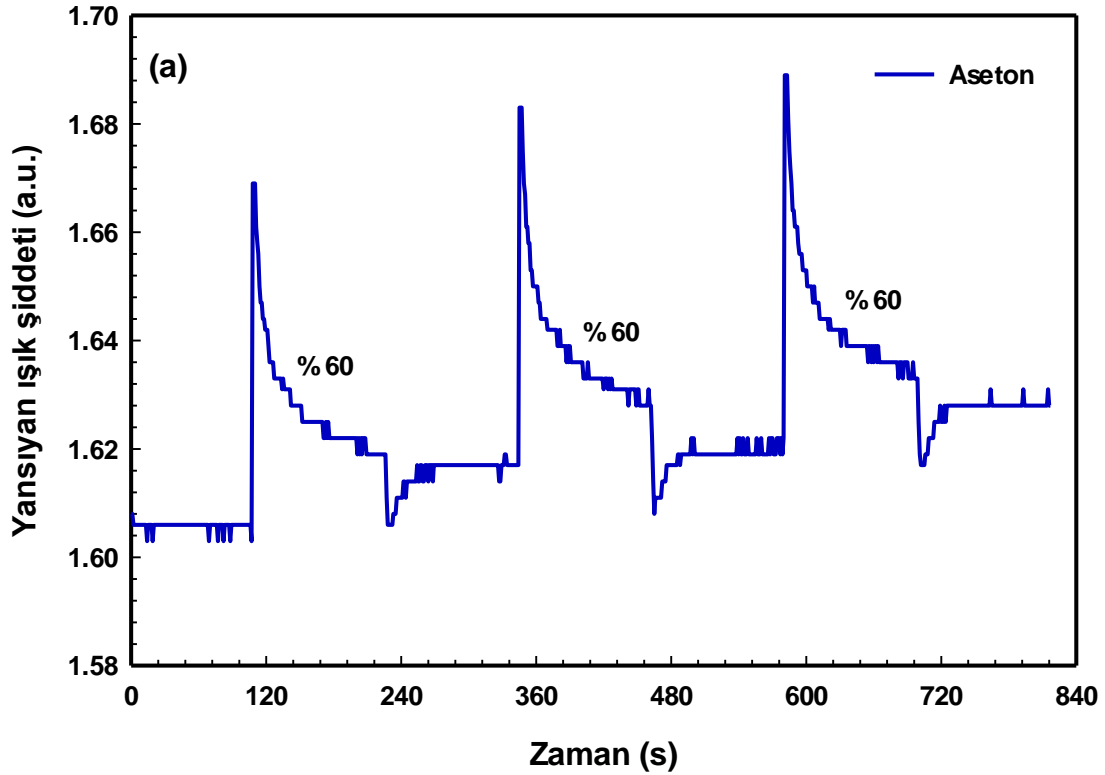


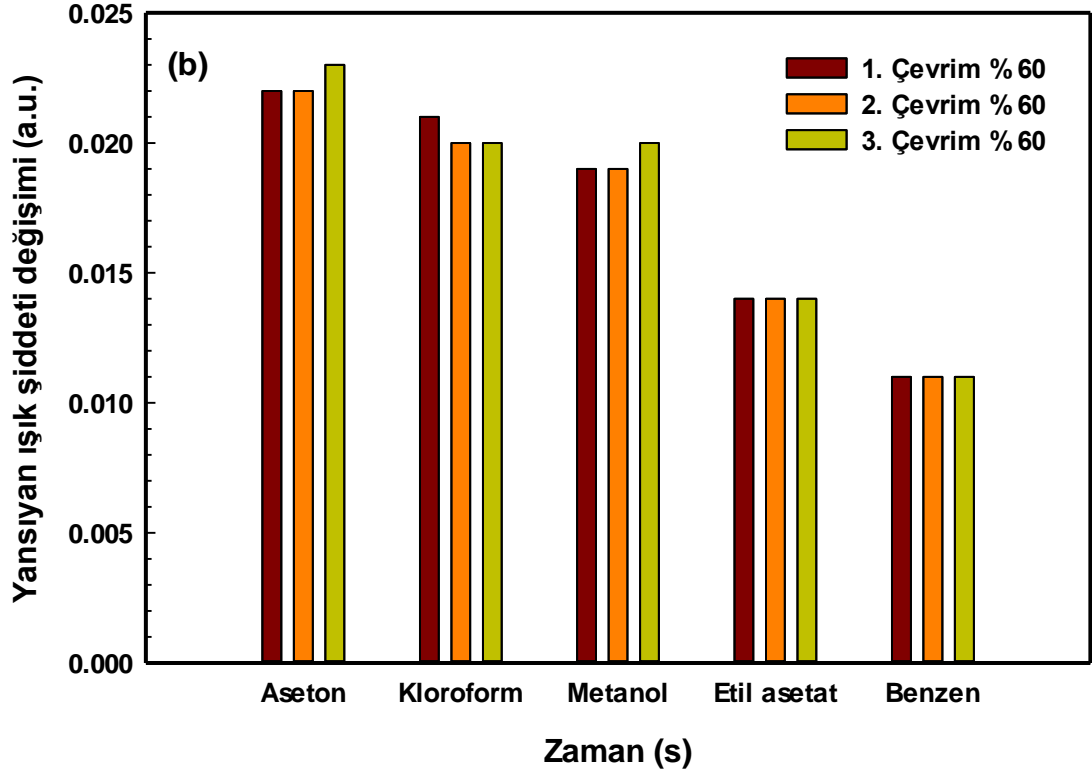
Şekil 5.18: a) Farklı konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4P2 LB ince filminin kinetik grafiği, b) C4P2 LB ince filminin farklı konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.

SPR kinetik grafiklerinin analizi sonucu, C4P2 LB ince film sensör materyalinin tüm organik buharlara geri dönüşümlü ve yenilenebilir tepki verdiği, en yüksek tepkinin aseton

buharına olduğu ve en düşük etkileşimde bulunduğu buharın ise benzen olduğu şeklinde özetlenebilir.

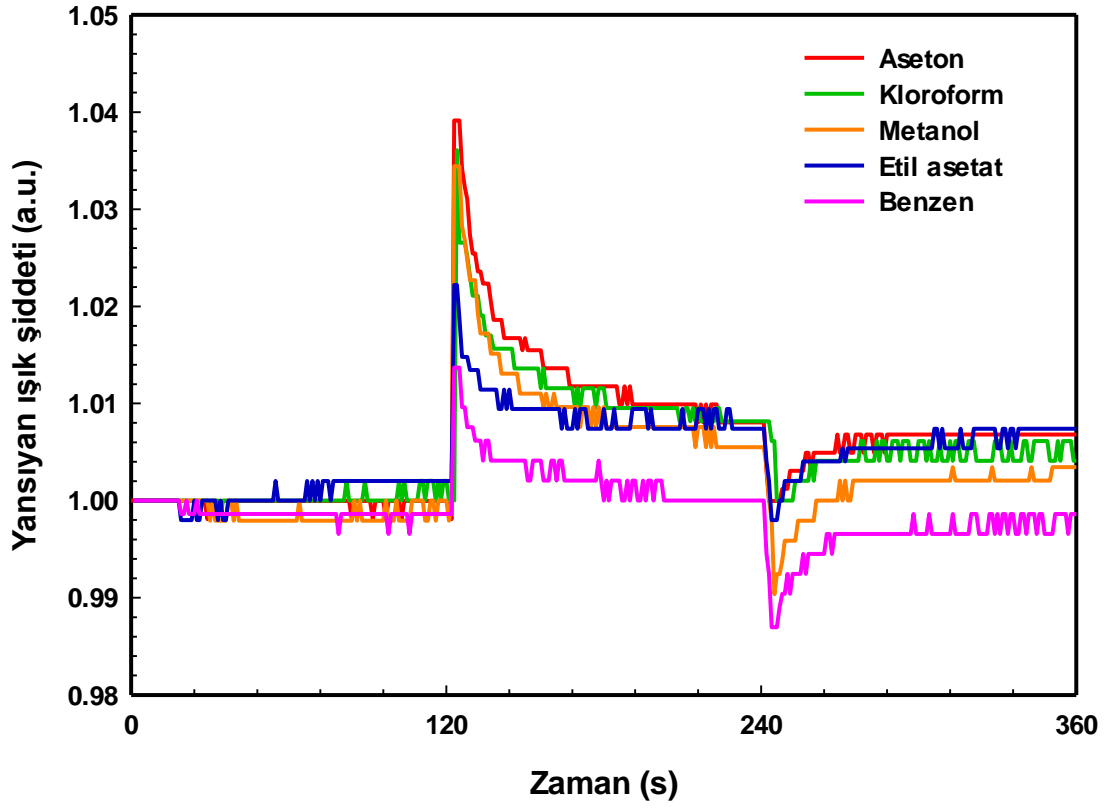
Diğer bölümlerde olduğu gibi C4P2 LB ince film sensör materyalinin % 60 sabit hacim oranında aseton buharına ardışık üç kez maruz bırakılarak SPR kinetik ölçümleri elde edilmiş ve Şekil 5.19 (a)'da verilmiştir. Her bir SPR grafiğindeki benzerlik bu üç çevrimin C4P2 LB ince film sensör materyalinin aseton buharına karşı tekrarlanabilir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. C4P2LB ince filminin % 60 sabit konsantrasyondaki diğer organik buharlara karşı ışık şiddeti değişimi grafiği ise Şekil 5.19 (b)'de verilmiştir. Diğer buharlar ile gerçekleştirilen ölçümlerde de tekrarlanan çevrimlerin ışık şiddeti değişimi değerlerinin benzerlik gösterdiği sonucu elde edilmiştir.





Şekil 5.19: a) % 60 konsantrasyonlardaki aseton buharına maruz bırakılan C4P2 LB ince filminin kinetik grafiği, b) C4P2 LB ince filminin % 60 konsantrasyonlardaki organik bileşiklere karşı tepki grafiği.

Şekil 5.20’de verilen grafik C4P2 LB ince film sensör materyali için zamanın fonksiyonu olarak ışık şiddetini göstermektedir.



Şekil 5.20: C4P2 LB ince filminin organik buharlara karşı tepkisi.

Şekil 5.20 incelendiğinde, büyük farklar gözlenmemekle beraber, aseton ve kloroform buharlarına karşı daha yüksek tepkiler ölçülmüştür. SPR kinetik grafiklerinin analiz edilmesi sonuçları kullanılarak, C4P2 LB ince film sensör materyaline ait sensör özellikleri değerleri Tablo 5.8’de verilmiştir.

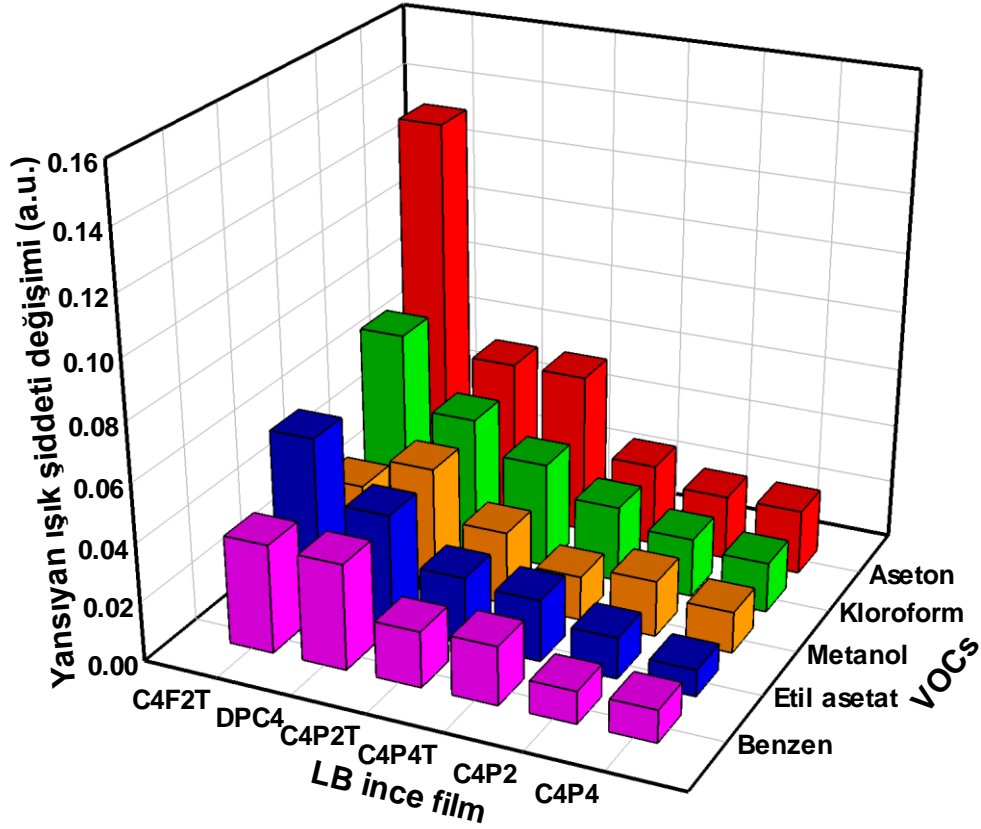
Tablo 5.8: C4P2 LB ince filmine ait kinetik ölçüm data analizi.

LB ince film	VOCs	Hacim yüzdesi	Çevrim	Tepki süresi (s)	Geri dönüşüm süresi (s)	I ₀ (a.u.)	I ₁ (a.u.)	ΔI (a.u.)	\bar{I}
C4P2	Aseton	% 60	1	4	4	1.606	1.639	0.033	0.033± 0.0007
		% 60	2	3	3	1.617	1.650	0.033	
		% 60	3	3	4	1.619	1.653	0.034	
	Kloroform	% 60	1	4	4	1.469	1.496	0.027	0.026± 0.001
		% 60	2	4	4	1.475	1.500	0.025	
		% 60	3	3	4	1.481	1.506	0.025	
	Metanol	% 60	1	2	2	1.450	1.469	0.019	0.019± 0.0007
		%60	2	3	2	1.456	1.475	0.019	
		% 60	3	2	3	1.458	1.478	0.020	
	Etil asetat	% 60	1	4	4	1.489	1.503	0.014	0.014
		% 60	2	4	4	1.497	1.511	0.014	
		% 60	3	4	3	1.497	1.511	0.014	
	Benzen	% 60	1	4	4	1.456	1.467	0.011	0.011
		% 60	2	4	3	1.453	1.464	0.011	
		% 60	3	4	3	1.456	1.467	0.011	

Tablo 5.8'deki değerlerden, C4P2 LB ince film sensör materyalinin hızlı, tersinir ve tekrarlanabilir sensör materyali olarak kullanılabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. C4P2 LB sensör materyalinin organik buharlara karşı verdiği tepkileri buhar basıncı değerleri ile kıyasladığımızda fotodedektörün verdiği tepki sırasıyla asetona>kloroform>metanol>etil asetat≈benzen şeklinde değişmektedir. Organik buharlara verilen tepkiler kendi aralarında kıyaslandığında asetonun dipol momentinin ve buhar basıncının en büyük olması, viskozitesinin en küçük değere sahip olması C4P2 LB sensör materyalinin içerisine kolaylıkla nüfuz edebilmesini sağlamıştır.

5.3 Kinetik Ölçümlerine Ait Değerlendirmeler

Tez kapsamındaki kinetik çalışmalarda kullanılan DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 LB ince film sensör materyallerinin organik buharlara karşı gösterdikleri tepkilere ait grafik Şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5.21: LB ince filmlerin % 60 konsantrasyondaki organik buharlara karşı tepkileri.

Grafikte verilen sonuçlardan tüm kaliks[4]aren sensör materyallerinin farklı organik buharlara karşı, farklı fotodedektör tepkilerine sahip olmaları onların bu buharlara karşı belli oranda seçici karaktere sahip olduğu şeklinde yorumlanır. Tüm maddeler aseton buharına yüksek tepkiler göstermiş ve bu maddelerin aseton buharına karşı bir seçiciliği olduğu yapılan deneylerde gözlenmiştir. Aseton buharına karşı tepki miktarları kıyaslandığında, C4F2T maddesine ait tepki miktarının yaklaşık 3 kat daha fazla olduğu ve bunun da C4F2T maddesinin hassasiyetinin diğer maddelere göre daha yüksek olduğu şeklinde yorumlanabilir. C4F2T maddesi metanol buharı haricindeki diğer tüm organik buharlara başta aseton buharı olmak üzere en yüksek tepkiyi vermiştir. Bölüm 4’de verilen Şekil 4.2’de DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddelerine ait iki boyutlu kimyasal yapıları kıyaslandığında DPC4, C4P2T ve C4P4T moleküllerinin fonksiyonel grubundaki N atomlarının farklı konumlandırılması, sensör özelliklerinde farklılık göstermelerine etken olabilir. Hidroksil grupları (R-OH) bulunmayan C4P4 ve C4P2 moleküllerinin fonksiyonel grubundaki N atomlarının konumu organik buharlar ile kimyasal etkileşiminde farklı etkiler yaratmış olabilir. C4F2T molekülünü tez kapsamındaki diğer sensör materyallerinden ayıran özelliği, alkil (C_nH_{2n+1}) fonksiyonel

grubunda bulunan O atomu, Şekil 5.21’da görülen en yüksek yansıyan ışık şiddeti değerinin nedeni olarak yorumlanabilir. Çünkü geri dönüşümlü fotodedektör tepkileri hem organik buharın hem de sensör materyalinin kimyasal doğasına (örneğin, polaritesi, kimyasal yapısı ve hacmi) bağlıdır [123, 141]. Şekil 5.21 incelendiğinde, tez kapsamında sensör özellikleri araştırılan kaliks[4]aren türevi organik materyallerin VOC’lara gösterdiği yüksek tepkiler, aseton ve kloroform buharlarına karşıdır. İnce filmler kullanılarak yapılan benzer çalışmalar da elde edilen bu sonuçları desteklemektedir [68, 106, 142-145]. Bununla birlikte sensörlerin bu tür davranışları, malzemenin kimyasal yapısı ile organik buhar arasındaki etkileşim ile açıklanabilir. Organik ince film maddeleri ve VOCs buharları arasında, H-bağlanma yeteneği, π - π etkileşimi, konak-konuk etkileşimi ve VOC’ların fiziksel parametrelerinin buhar algılama sürecinde önemli rol oynadığı iyi bilinmektedir [104]. Etkileşim mekanizmaları için, adsorpsiyon sırasındaki yansıyan ışık şiddeti tepkisinin dipol-dipol veya bir hidrojen bağlanma etkileşiminden kaynaklandığı öne sürülmüştür [146]. Para substituentlerin çıkarılması gibi kaliksaren iskelesindeki yapısal değişiklikler moleküler etkileşimleri etkilemektedir [146]. Ozmen ve grubunun çalışmalarında olduğu gibi [144], para pozisyonunda tert butil grupları mevcut olmayan C4P4 ve C4P2 LB ince film sensör materyallerin moleküler etkileşimi genel olarak daha azdır. Deney sonuçları, tez kapsamında kullanılan tüm LB ince filmlerinin tüm buharlara yanıt verdiğini göstermiştir. Asetonun metil grupları ile kaliksarenin aromatik halkaları arasındaki C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri açısından [147], aseton buharının en yüksek verimli tepkiyi gösterdiği oldukça açıktır. Bu C-H $\cdots\pi$ etkileşiminden kaynaklanan yakın temaslar, zayıf etkileşimler kapsamında yer alan hidrojen bağı olarak açıklanabilir [148, 149]. Farklı formülasyonlarına rağmen, konak kaliksaren ile konuk aseton arasında yaygın olarak gözlemlenen C-H $\cdots\pi$ etkileşimleri kaliksaren-aseton sistemi için moleküler tanıma mekanizması olarak önemini göstermektedir. Asetondan sonra en yüksek tepkiye sahip kloroform için CH₂ $\cdots\pi$ etkileşimli bir konuk tanıma mekanizmasına dayalı olarak, konak kaliksarenlerin daha seçici olduğu değerlendirilmektedir [150].

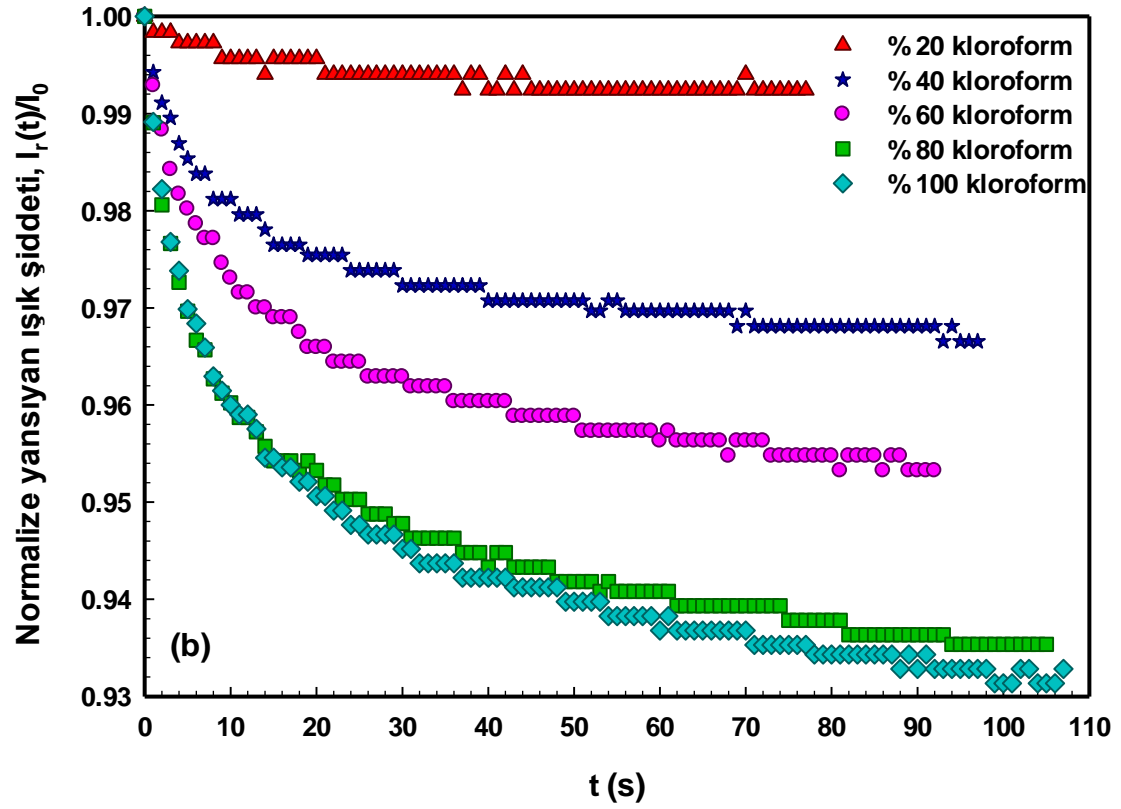
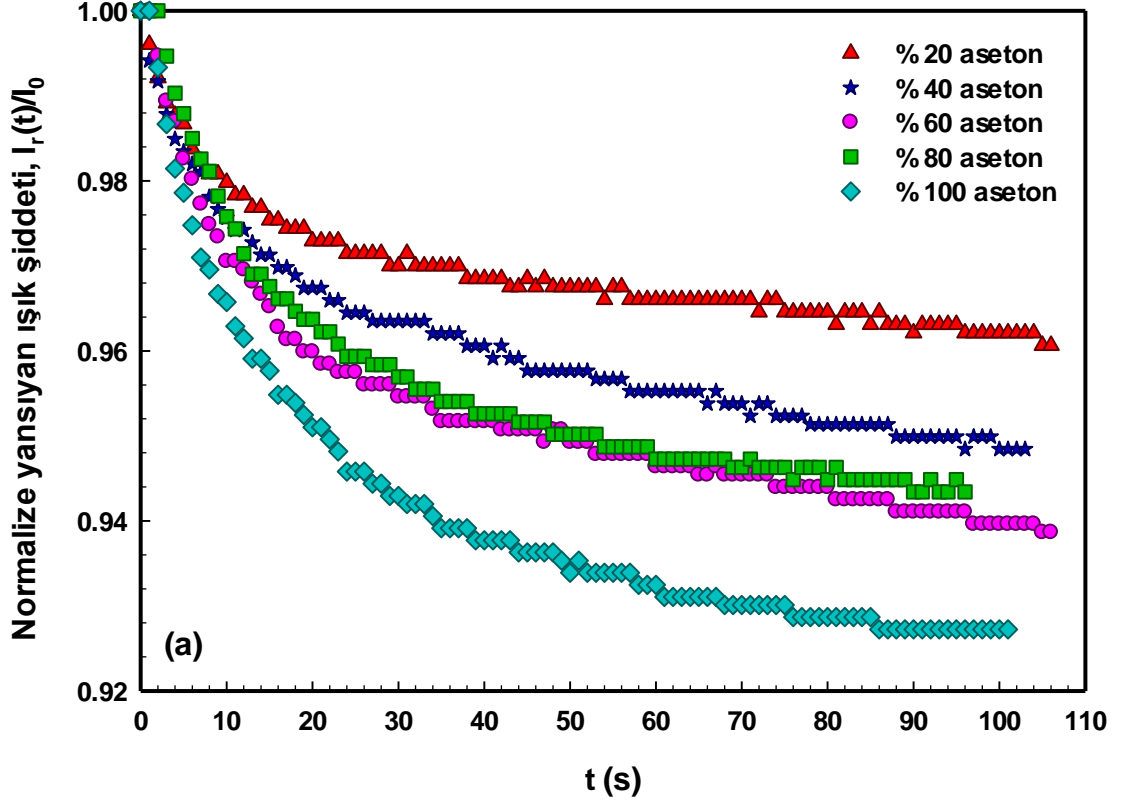
Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, bu çalışmada kullanılan kaliksaren maddelerinin SPR VOCs sensörleri için hassas tabakalar olarak kullanılabilmesi ve sensör araştırmalarında umut verici malzemeler olduğu sonucuna ulaşabiliriz. Bu maddelere ilerideki sentez çalışmaları ile farklı üst ve alt fonksiyonel grupların eklenmesi veya çıkarılması yoluyla sensör performanslarının artırılabilmesinin mümkün olduğu görülmüştür.

6. KALİKS[4]AREN LB FİLMERİ İÇİN DİFÜZYON ETKİLEŞME DİNAMİĞİ

Bölüm 3.2.3'de detayları verildiği gibi SPR kinetik ölçüm aşamasında SPR minimumunda belirlenen açı değeri sabit tutularak, LB filminin hava ortamında zamana bağlı olarak ışık şiddeti ölçümü alınır. Bu ölçüm değeri hava ortamı için SPR referans değerini oluşturur. Hemen sonrasındaki aşama ise gaz hücresine organik buhar enjekte edilerek, zamana bağımlı ölçüm alınmaya devam edilir. Organik buhar ile LB ince filmi arasında oluşacak tepkiye göre ışık şiddetindeki değişimler gözlenir. Bu değişimlerde ilk olarak yüzey adsorpsiyonu etkisi gözlenir. Daha sonra, eğer organik buhar LB ince film tabakaları arasına girebiliyorsa, difüzyon etkileşimi gerçekleşir. Bu etkileşimlerin şematik bir diyagramı Bölüm 3.2.3'de bulunan Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Difüzyon işlemi sırasında yansıyan ışığın şiddeti, LB ince filme nüfuz eden organik moleküllerden dolayı azalır. Bu etkileşimler dinamik süreçler, yüzey adsorpsiyonu ve desorpsiyon olarak üç farklı aşama ile açıklanabilir. Yüzey adsorpsiyonu ve desorpsiyonundaki molekül sayısı birbirine eşit olduğunda, organik buhar molekülleri ile LB ince film etkileşimi doygunluğa ulaşır. Son olarak, üçüncü aşamada, organik buhar molekülleri SPR hücresine hava enjekte edilmesiyle ortamdan uzaklaştırılır. Tüm buhar moleküllerinin uzaklaşmasıyla birlikte yansıyan ışık şiddeti, referans çizgisi değerine tekrar döner. LB ince film sensör materyalinin difüzyon katsayıları, sensör difüzyon mekanizmasının anlaşılması ve performans parametrelerinin elde edilmesi için önemli bilgiler içerir. Difüzyon mekanizmasının açıklanmasında molar hacim, buhar basıncı, dipol moment ve viskozite gibi fiziksel parametrelerin, LB ince film sensör maddesi ve organik buhar molekülleri arasındaki difüzyon sürecinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir [151].

6.1 DPC4 LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci

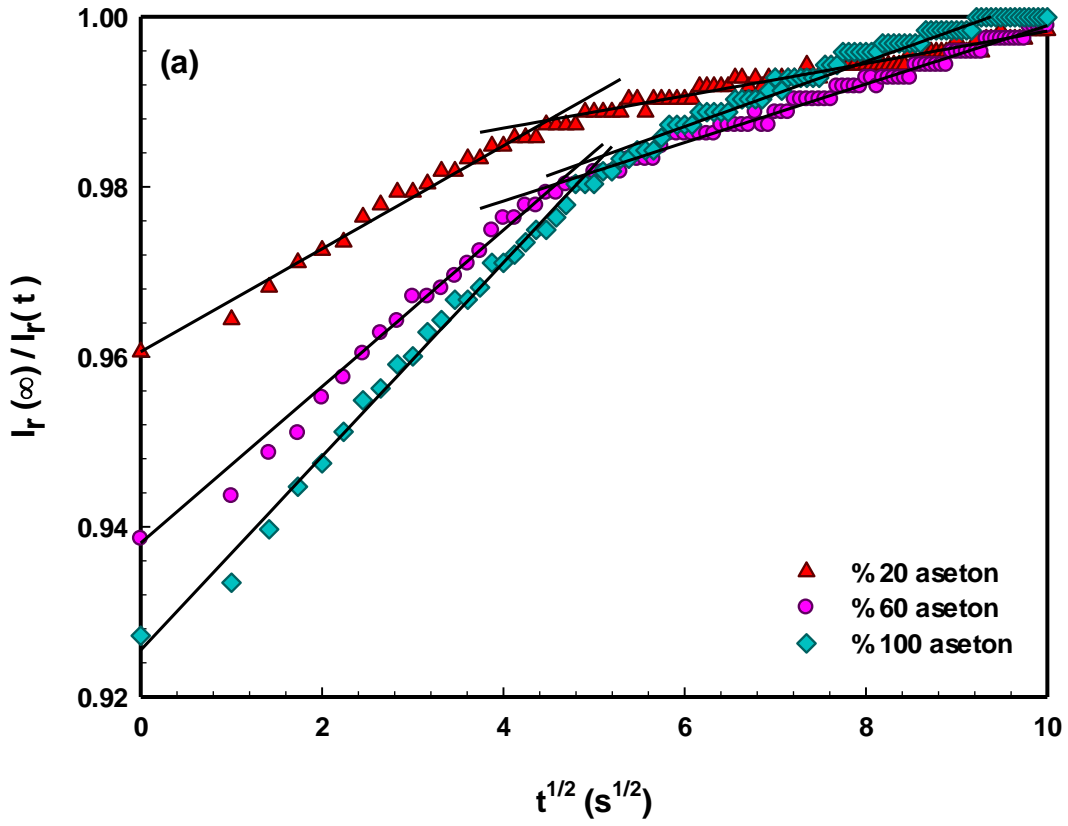
Organik buharlar ve temiz hava ile seyreltilerek oluşturulan farklı yüzde oranları (% 20 - % 100) aralığında seçilen değerler için, difüzyon verileri zamana karşı yansıyan ışık şiddetinin ölçümleri ile elde edilmiştir. Bölüm 5.2'de verilmiş olan Şekil 5.3 (a)'dan yararlanarak, DPC4 LB ince filminin aseton ve kloroform buharları için yansıyan ışık şiddetindeki değişim, aseton için Şekil 6.1 (a)'da, kloroform için Şekil 6.1 (b)'de difüzyon süresinin bir fonksiyonu olarak verilmiştir.

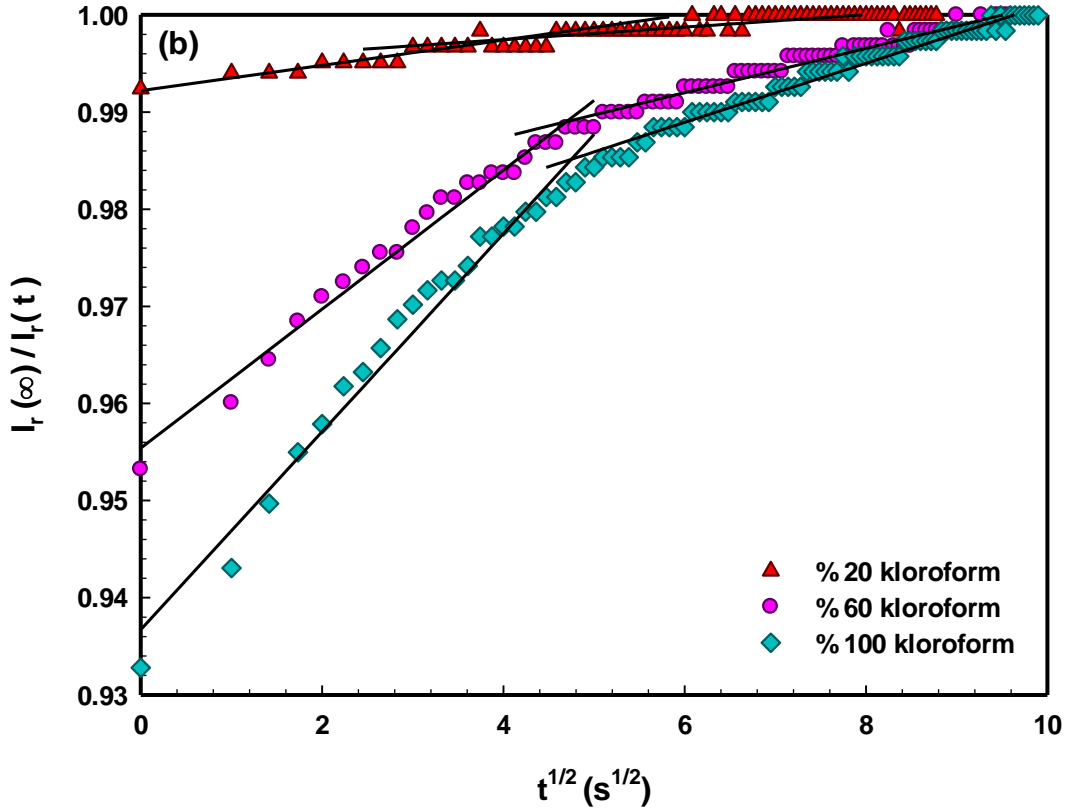


Şekil 6.1: DPC4 LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.

Deneysel verilerin birbirleri ile kıyaslanabilmesi için, y-ekseni normalize edilmiş ışık şiddeti şeklinde düzenlenmiştir. Normalize edilmiş ışık şiddeti değerinin, zamana karşı değişimi üstel bir fonksiyona bağlı olarak azalmaktadır. Gaz hücresinde doymuş buhar yüzdesi arttıkça yansıyan ışık şiddetindeki üstel azalmanın daha hızlı olduğu Şekil 6.1'deki her iki şekilden görülmektedir.

Aseton ve kloroform buharları için, DPC4 LB filmine ait normalize edilmiş yansıyan ışık şiddeti oranı ile zamanın karekökü arasındaki değişim Şekil 6.2 (a) ve (b)'de verilmiştir.





Şekil 6.2: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için DPC4 LB ince filmine ait I_{∞}/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.

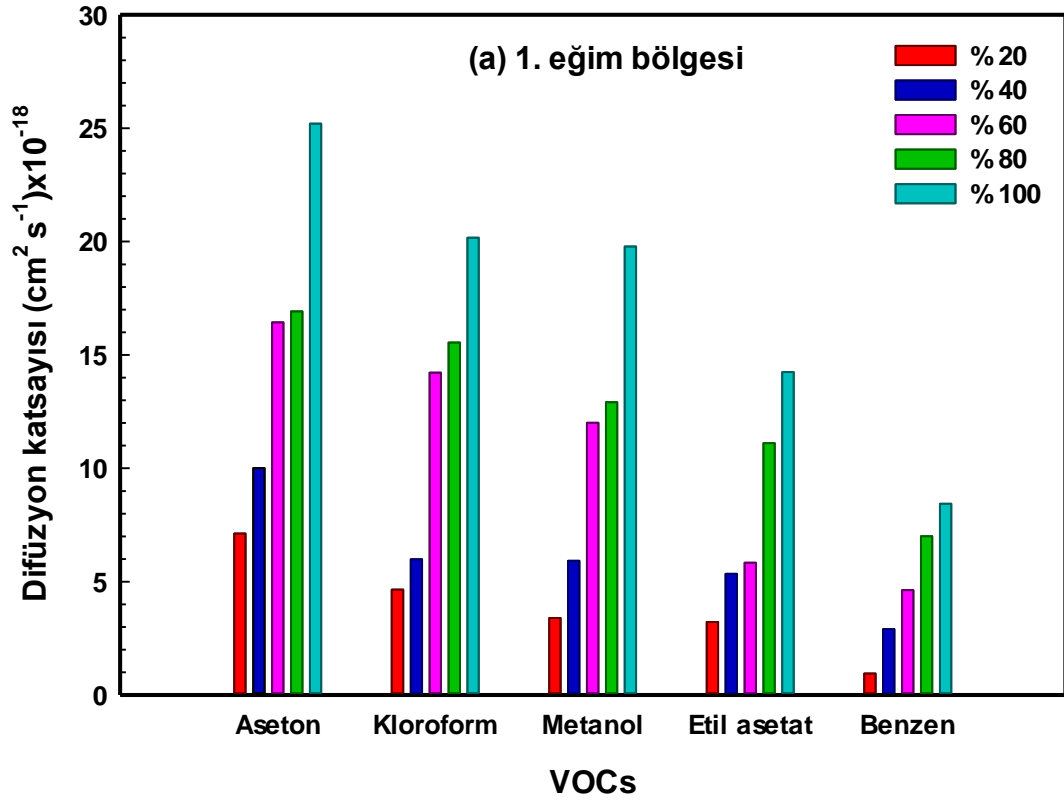
Difüzyon etkileşmesi sürecinde, iki farklı eğim gözlenmiştir. Birinci eğim süresi boyunca, organik buhar gaz hücresine gönderildiğinde LB ince film yüzeyi ile ilk teması yaptığından dolayı hızlı yüzey adsorpsiyon etkileşmesi meydana gelmektedir. İkinci eğim bölgesinde ise organik buhar molekülleri, LB ince film tabakaları içerisine girerek, burada fiziksel ve/veya kimyasal etkileşmeler yoluyla LB ince film yapısı içerisine difüz ederler. Bu difüzyon işlemi, hassas LB ince film maddesi ile organik moleküller arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşmelere bağlı olarak geri dönüşümlü veya dönüşümsüz olabilir. Bu etkileşmeler buhar basıncı, molar hacim, viskozite vb. [152, 153] gibi fiziksel özelliklere bağlı etkisinin yanında, konak-konuk, hidrojen bağı, Van der Waals vb. kimyasal etkileşmeler [154] şeklinde karşımıza çıkarlar. Fick yasası, difüzyon sürecinin analiz edilmesinde ve difüzyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılan en etkin yaklaşımlardan birisidir. Gaz hücresindeki doymuş buhar moleküllerinin yüzde miktarı arttığında LB ince filmine nüfuz eden madde miktarı, her iki eğim bölgesinde de artacaktır. Her iki eğim bölgesi için, bu doğrusal ilişkidenden difüzyon katsayıları Denklem 3.11 kullanılarak elde edilmiştir. Farklı uçucu organik bileşiklere maruz bırakılan DPC4 LB ince filmine ait difüzyon katsayıları Tablo 6.1'de belirtilmiştir.

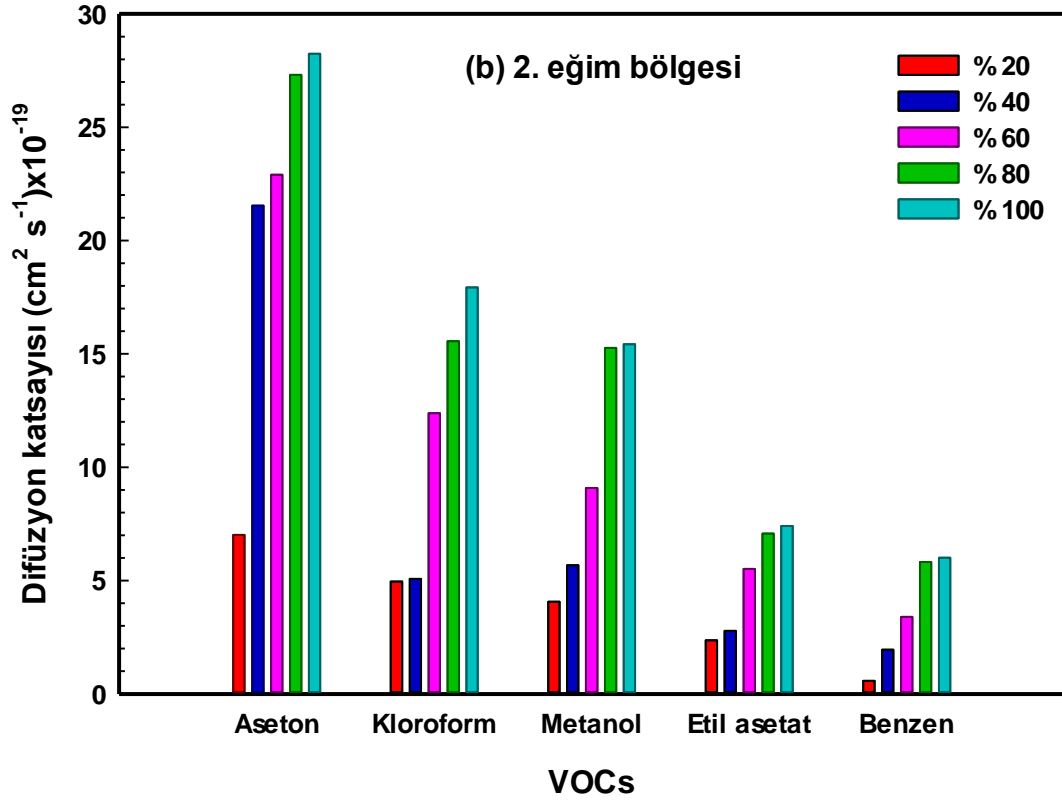
Tablo 6.1: DPC4 LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.

DPC4	VOCs	Çevrim	Birinci eğim bölgesi (yüzeysel adsorpsiyonu) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-18}$	İkinci eğim bölgesi (difüzyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-19}$
	Aseton	% 20		7.1245
% 40			10.0111	21.5380
% 60			16.4390	22.8990
% 80			16.9200	27.3140
% 100			25.2000	28.2430
Kloroform	% 20		4.6493	4.9564
	% 40		5.9903	5.0762
	% 60		14.2180	12.3840
	% 80		15.5500	15.5560
	% 100		20.1740	17.9260
Metanol	% 20		3.3973	4.0684
	% 40		5.9211	5.6798
	% 60		12.0130	9.0827
	% 80		12.9130	15.2650
	% 100		19.7800	15.4200
Etil asetat	% 20		3.2192	2.3667
	% 40		5.3471	2.7815
	% 60		5.8421	5.5164
	% 80		11.1140	7.0730
	% 100		14.2440	7.4026
Benzen	% 20		0.9494	0.5779
	% 40		2.9059	1.9511
	% 60		4.6288	3.4037
	% 80		7.0033	5.8248
	% 100		8.4377	6.0118

Şekil 6.3'de aseton, kloroform, metanol, etil asetat ve benzen doymuş organik buharlarına maruz bırakılan DPC4 LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri, birinci ve ikinci eğim bölgeleri için verilmiştir. Her iki bölge için difüzyon katsayılarının, gaz hücresindeki doymuş organik buhar yüzdesine bağlı olduğu görülmektedir. Molar hacimleri daha yüksek olan doymuş organik buharların LB ince filmi ile etkileşiminde, difüzyonun etkileşimini yavaşlatdığı anlaşılmaktadır. Doymuş aseton buharının LB ince film yapısına difüzyon miktarının, diğer buharlardan daha yüksek düzeyde olduğu gözlenmiştir. Bunun

doymuş organik buharın dipol momentini ve molar hacmi ile ilişkili olduğu değerlendirilmiştir [47]. Tablo 5.3’de verilen değerler incelendiğinde, aseton buharı düşük molar hacmine, en yüksek dipol momente ve buhar basıncına sahiptir. Benzen buharının yüksek molar hacmine sahip olması, dipol momentinin sıfır ve en yüksek viskozite değerine sahip olmasından dolayı genellikle LB ince filmine difüzyonları daha düşük düzeydedir. En yüksek molar hacmine ve en düşük buhar basıncına sahip olan etil asetat buharının DPC4 LB ince film yapısına difüz etmesinin daha zor olduğu elde edilen sonuçlardan görülmektedir.

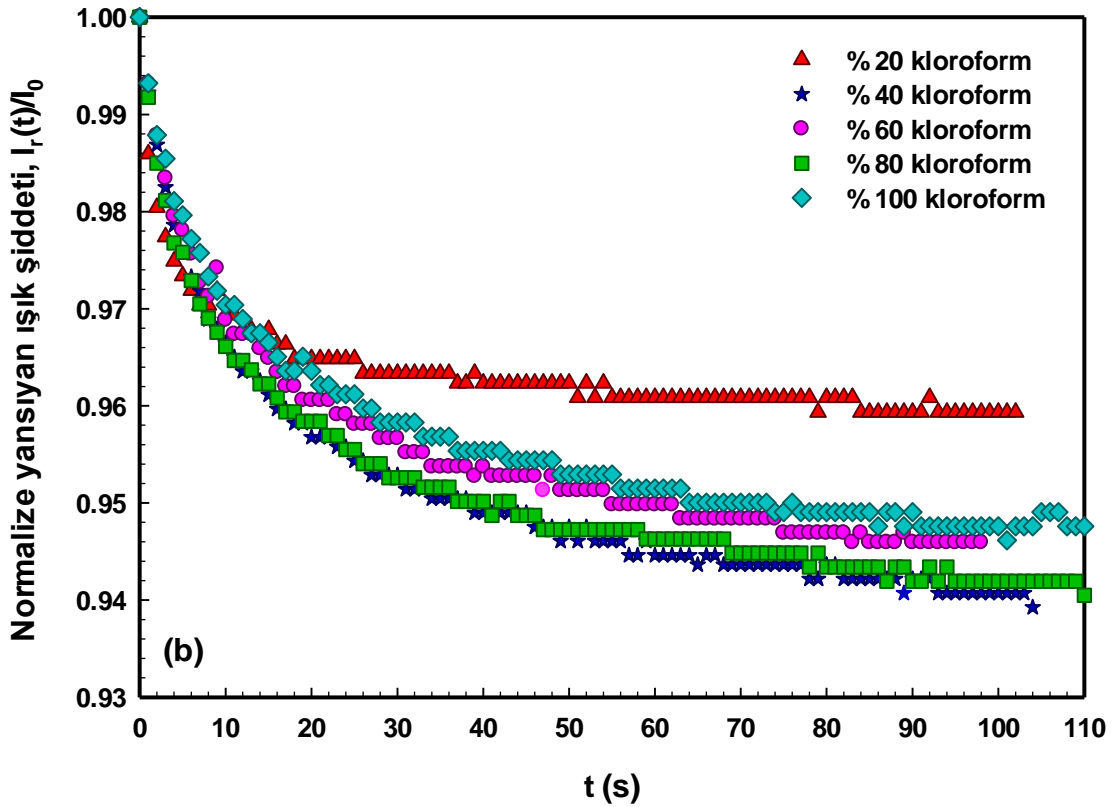
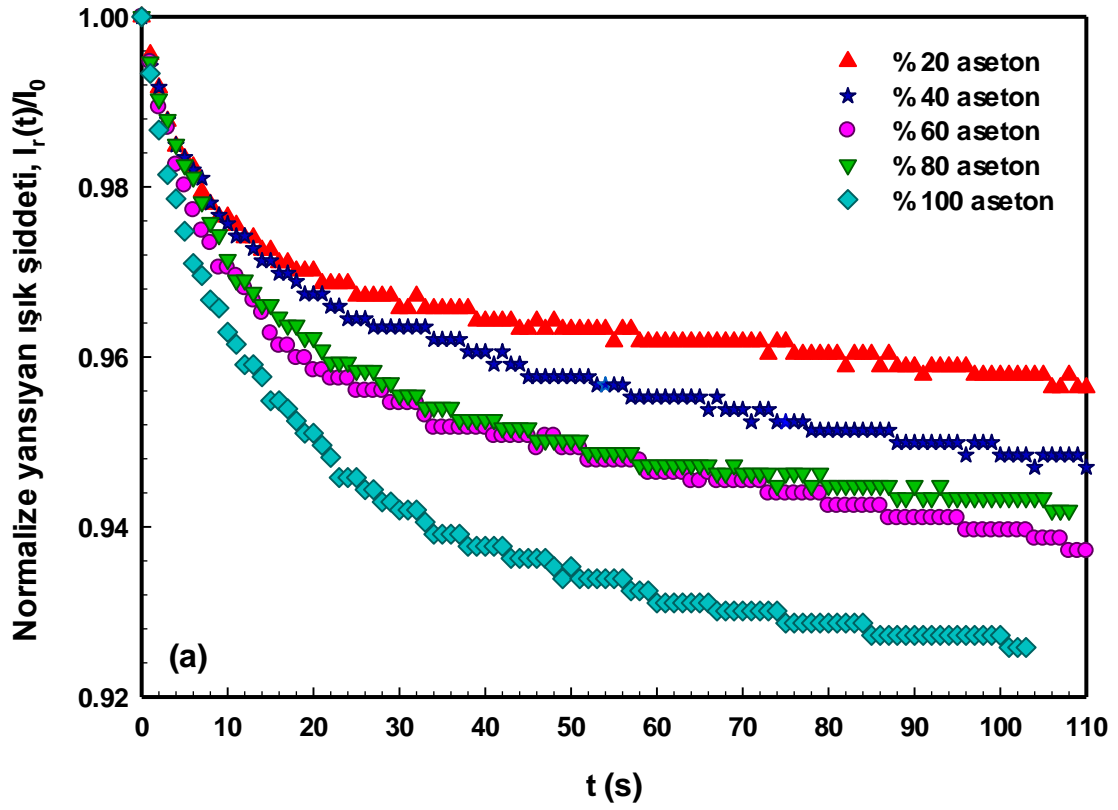




Şekil 6.3: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan DPC4 LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.

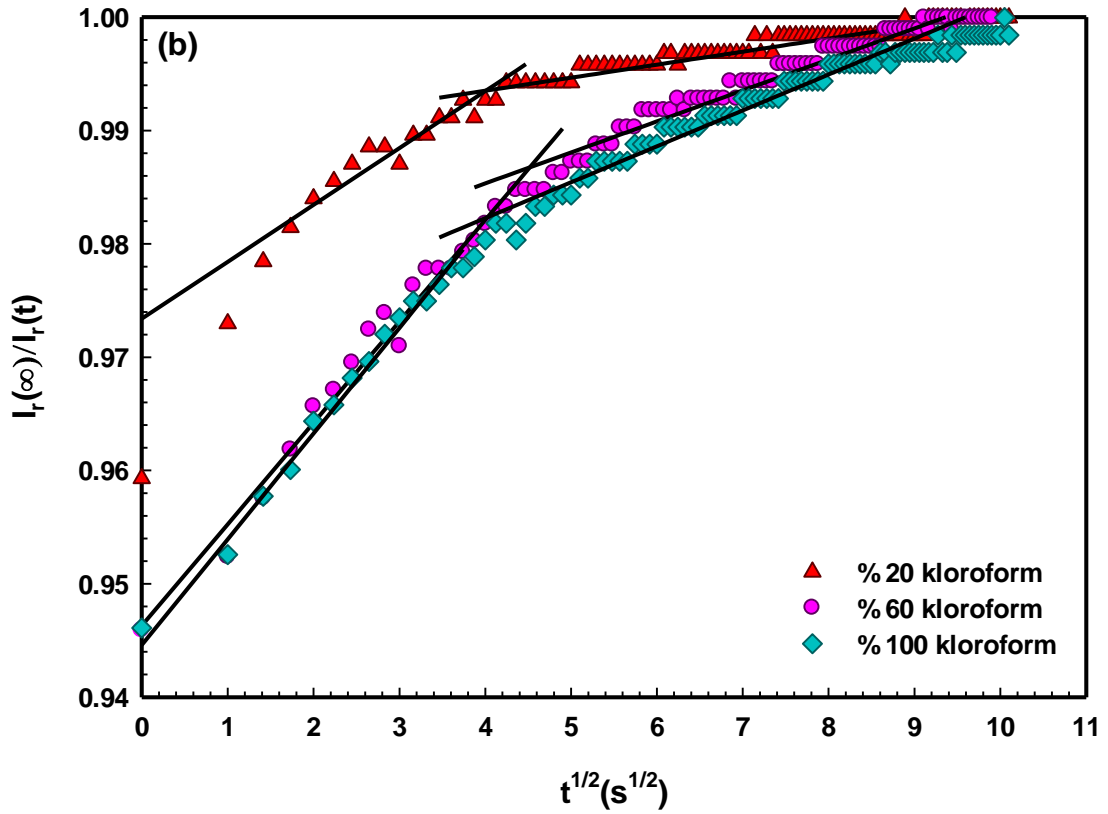
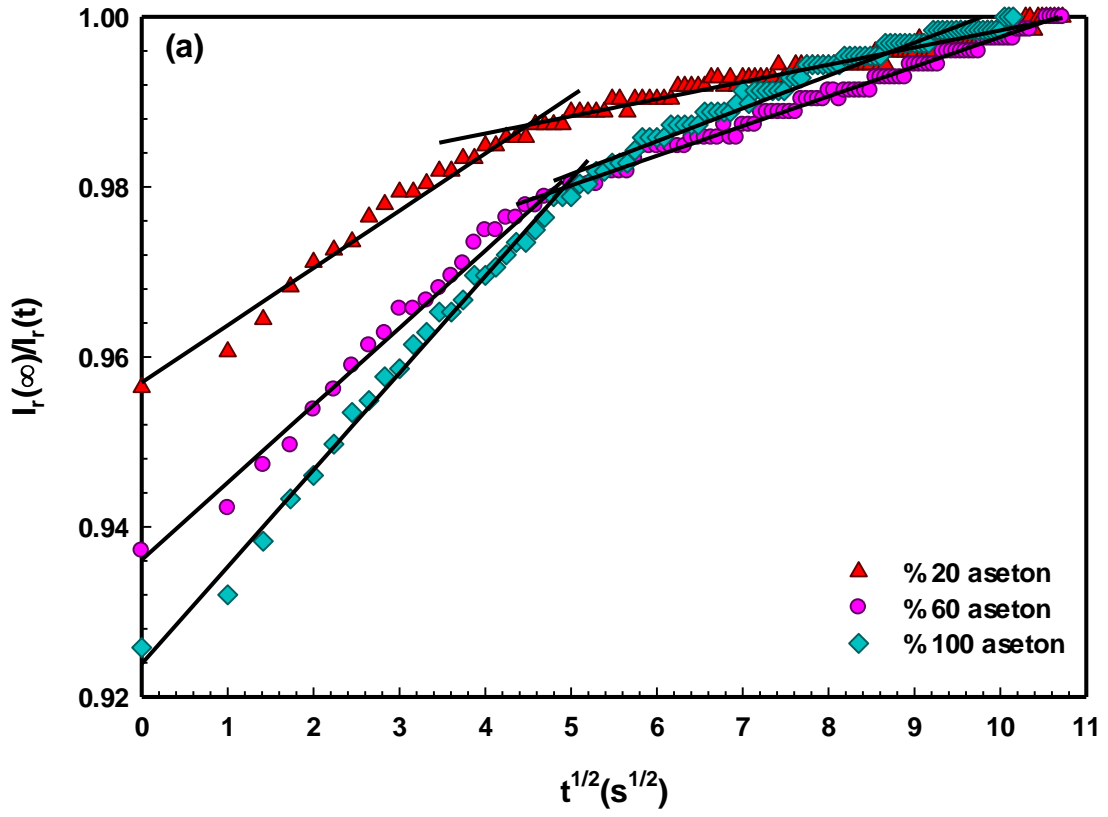
6.2 C4P2T LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci

C4P2T LB ince filmi ile aseton buharı arasındaki etkileşmeye ait normalize yansıyan ışık şiddetinin, difüzyon süresine bağlı grafiği Şekil 6.4 (a)'da verilmiştir. Kloroform buharı ile yapılan etkileşme de Şekil 6.4 (b)'de gösterilmiştir.



Şekil 6.4: C4P2T LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.

C4P2T için I_{∞}/I_r 'nin normalize değerine karşı zamanın karekökü grafiği sırasıyla aseton ve kloroform buharları için Şekil 6.5 (a), (b)'de verilmiştir.



Şekil 6.5: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4P2T LB ince filmine ait I_∞/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.

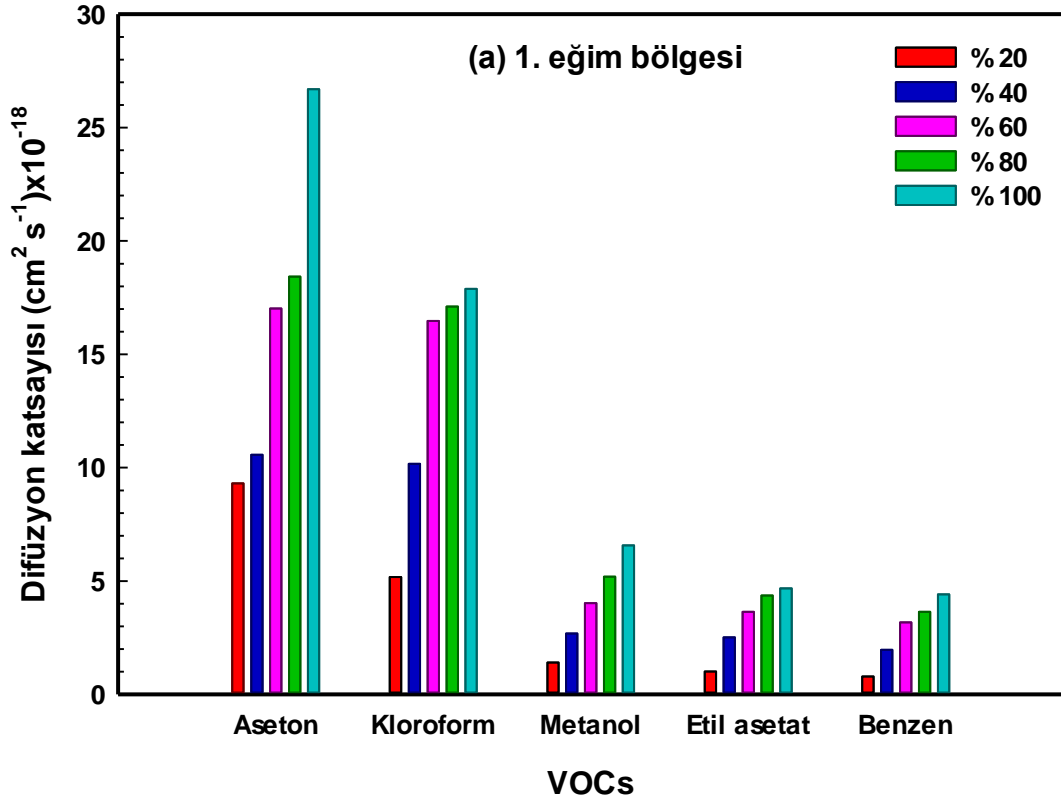
C4P2T LB ince filminin farklı uçucu organik bileşikler ile etkileşimine ait difüzyon katsayıları hesaplanmış ve Tablo 6.2’de verilmiştir.

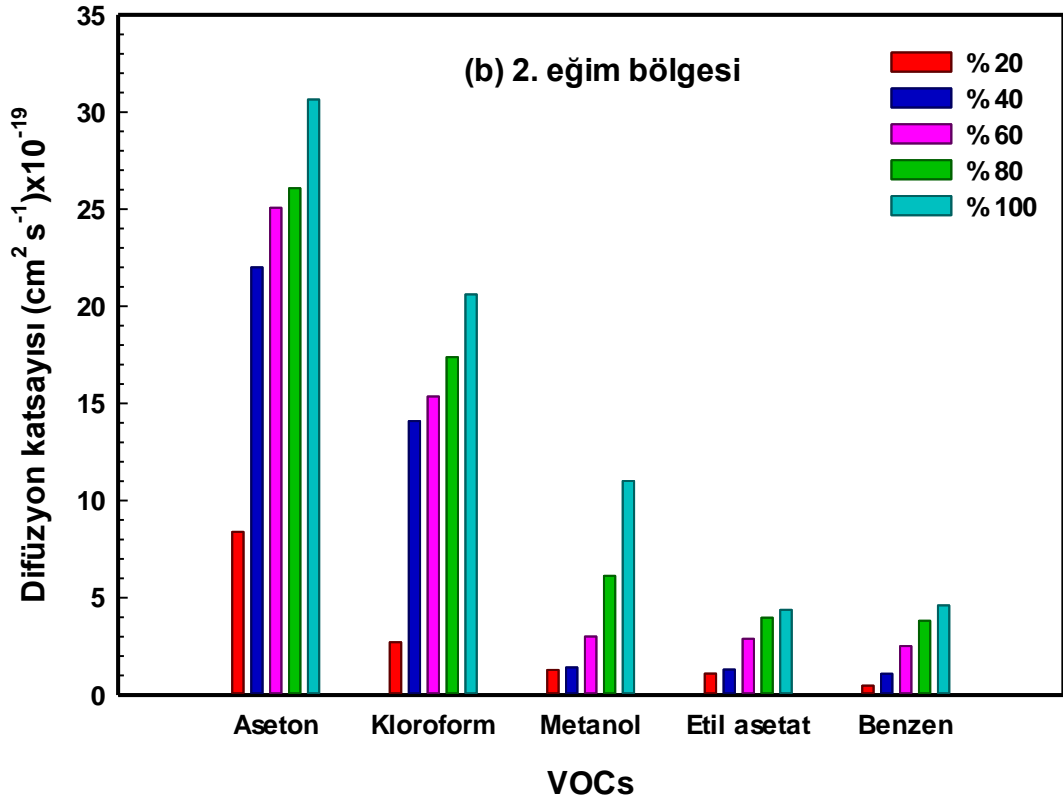
Tablo 6.2: C4P2T LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.

C4P2T	VOCs	Çevrim	Birinci eğim bölgesi (yüzey adsorpsiyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-18}$	İkinci eğim bölgesi (difüzyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-19}$
	Aseton	% 20		9.3110
% 40			10.5720	22.0020
% 60			17.0210	25.0700
% 80			18.4320	26.0720
% 100			26.6910	30.6440
Kloroform	% 20		5.1780	2.7096
	% 40		10.1720	14.0930
	% 60		16.4700	15.3570
	% 80		17.1070	17.3780
	% 100		17.8880	20.6130
Metanol	% 20		1.4116	1.2914
	% 40		2.6924	1.4148
	% 60		4.0255	3.0115
	% 80		5.1949	6.1270
	% 100		6.5765	11.0120
Etil asetat	% 20		1.0079	1.1031
	% 40		2.5220	1.3048
	% 60		3.6414	2.8899
	% 80		4.3638	3.9750
	% 100		4.6789	4.3851
Benzen	% 20		0.7915	0.4818
	% 40		1.9704	1.0915
	% 60		3.1779	2.5168
	% 80		3.6431	3.8144
	% 100		4.4182	4.6112

Organik buharlara maruz bırakılan C4P2T LB ince filmine ait difüzyon katsayıları sırasıyla birinci ve ikinci eğim bölgeleri için **Şekil 6.6 (a), (b)**’deki grafiklerde verilmiştir. Düşük molar hacmi, yüksek dipol moment ve buhar basıncına sahip aseton buharının, C4P2T LB ince filminin boşluklu taç yapısına kolaylıkla nüfuz edebildiği şeklinde değerlendirilmiştir.

Kloroform buharı için eğim değerleri aseton buharından daha düşük olarak elde edilmiştir. Metanol, etil asetat ve benzen buharlarında ise daha düşük difüzyon katsayıları bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda, organik buhar moleküllerinin fiziksel parametreleri, C4P4T LB ince film tabakalarını oluşturan moleküller ile buhar molekülleri arasındaki difüzyon sürecini önemli oranda etkilemektedir.

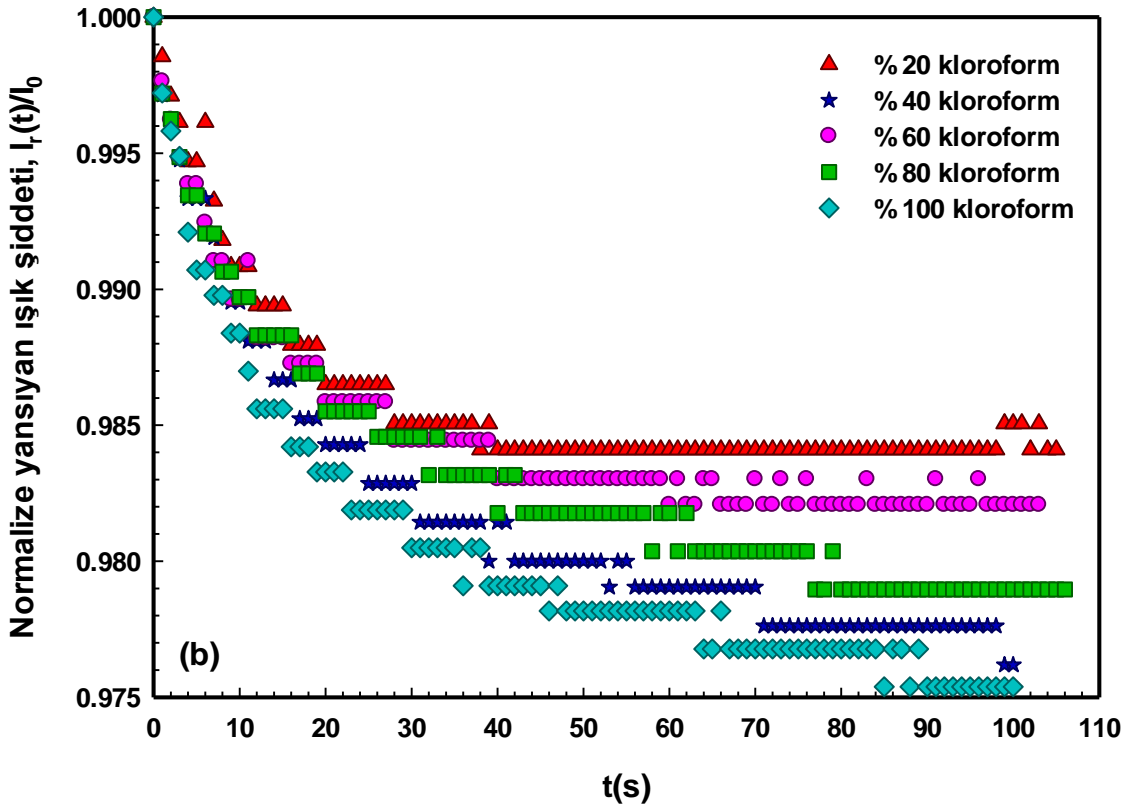
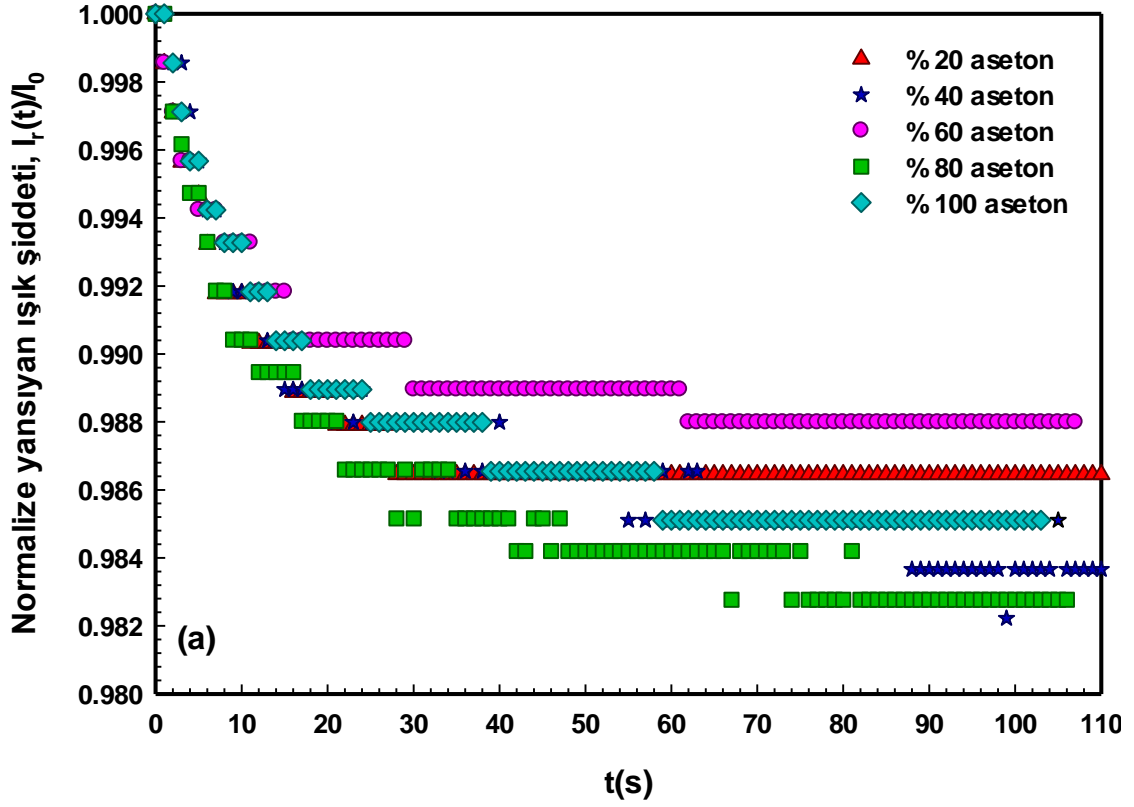




Şekil 6.6: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4P2T LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.

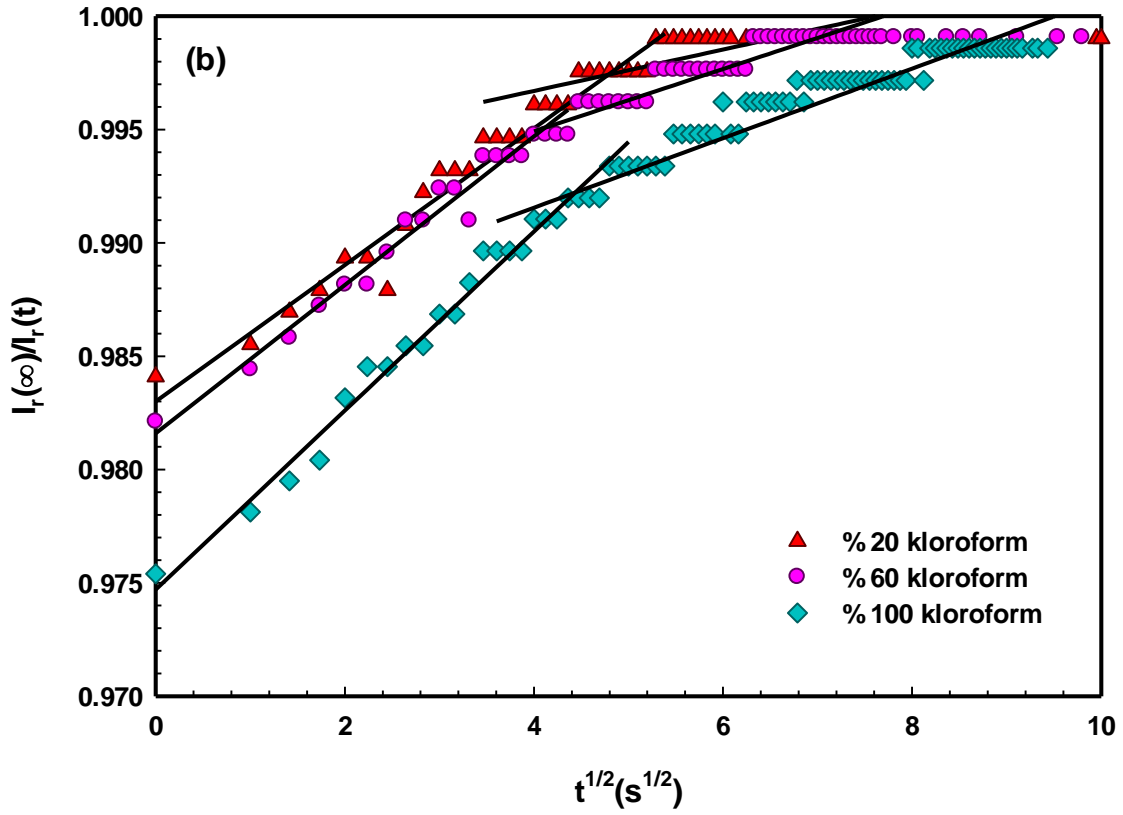
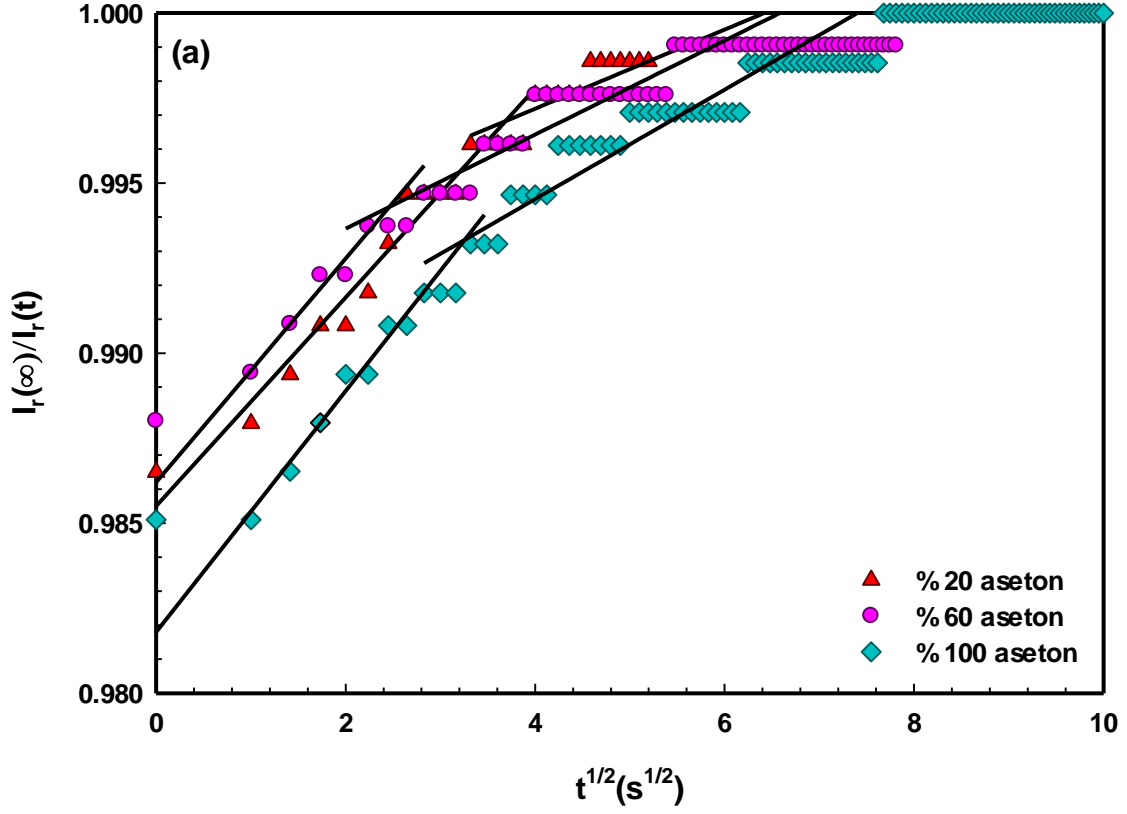
6.3 C4P4T LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci

Aseton ve kloroform buharları kullanılarak C4P4T LB ince filmi için incelenen difüzyon sürecinin zamana bağlı olarak normalize yansıyan ışık şiddeti değişimi Şekil 6.7’de gösterilmiştir.



Şekil 6.7: C4P4T LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.

Zamanın karekökü ile I_{∞}/I_r değeri arasındaki ilişki aseton buharı için Şekil 6.8 (a)'da, kloroform buharı için Şekil 6.8 (b)'de verilmiştir.



Şekil 6.8: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4P4T LB ince filmine ait I_∞/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.

C4P4T LB ince filminin tez kapsamında kullanılan VOCs buharları ile etkileşimlerine ait hesaplanan difüzyon katsayıları Tablo 6.3’de verilmiştir.

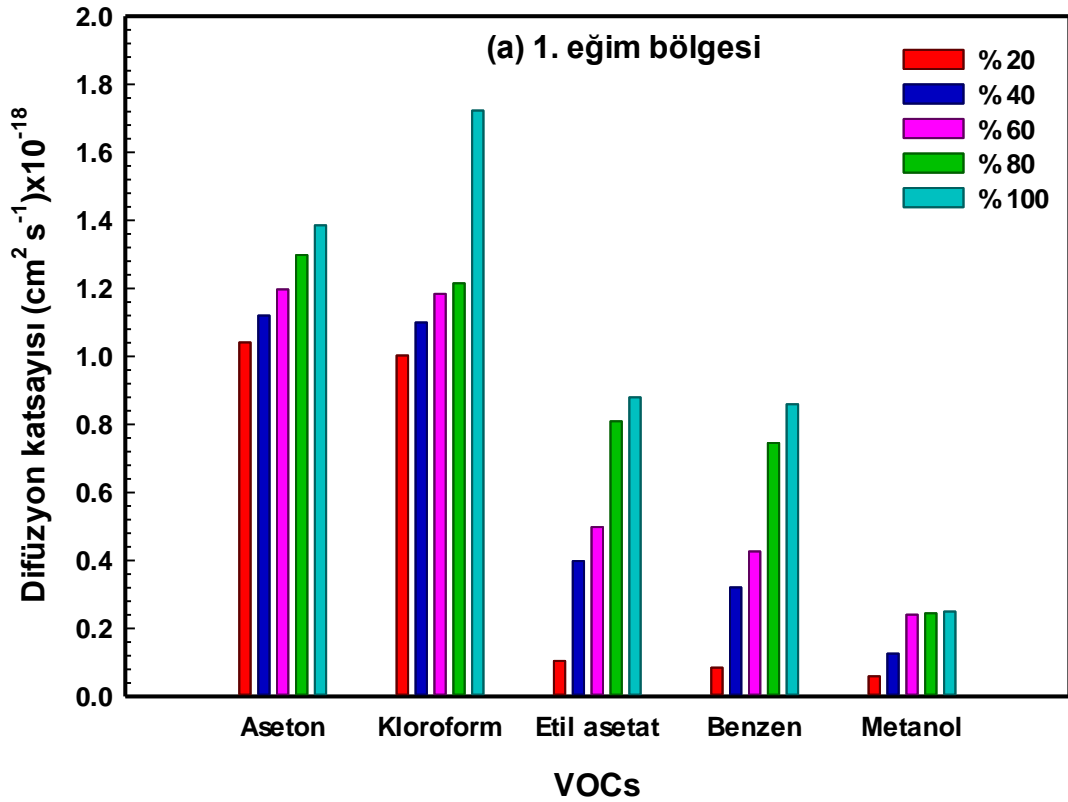
Tablo 6.3: C4P4T LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.

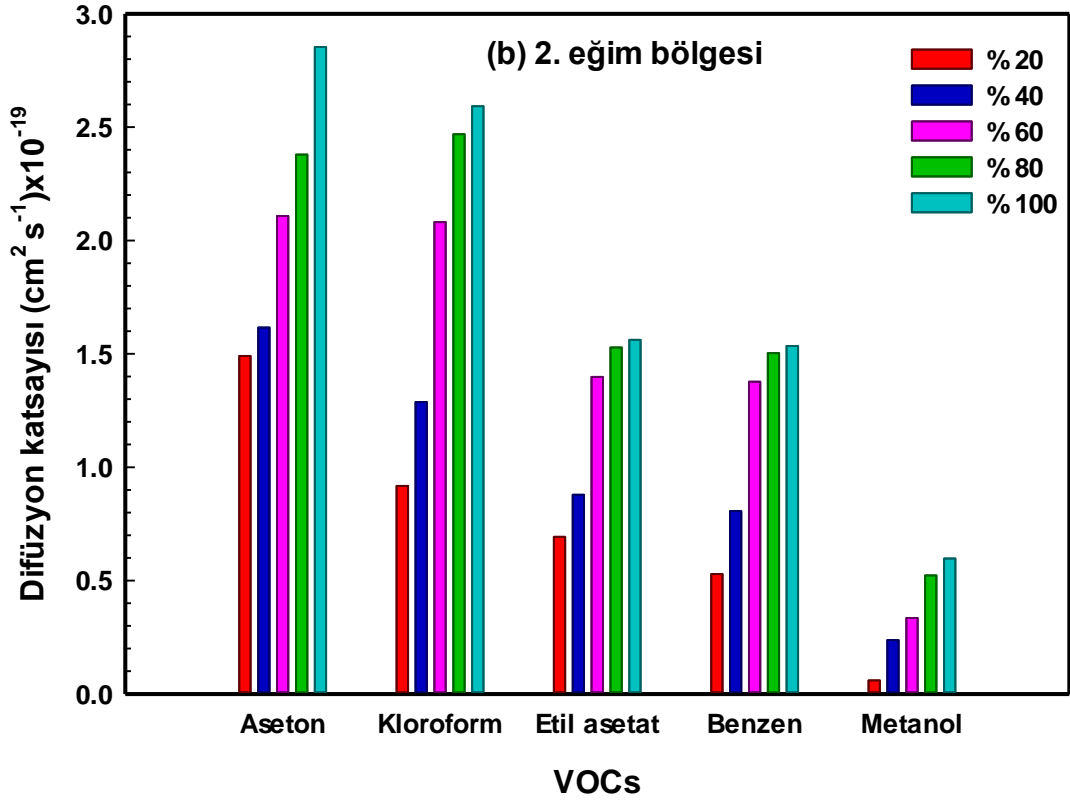
C4P4T	VOCs	Çevrim	Birinci eğim bölgesi (yüzey adsorpsiyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-18}$	İkinci eğim bölgesi (difüzyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-19}$
	Aseton	% 20		1.0412
% 40			1.1203	1.6157
% 60			1.1971	2.1078
% 80			1.2979	2.3793
% 100			1.3855	2.8533
Kloroform	% 20		1.0027	0.9176
	% 40		1.0997	1.2871
	% 60		1.1842	2.0810
	% 80		1.2153	2.4686
	% 100		1.7232	2.5922
Etil asetat	% 20		0.1049	0.6930
	% 40		0.3982	0.8781
	% 60		0.4982	1.3984
	% 80		0.8092	1.5280
	% 100		0.8798	1.5617
Benzen	% 20		0.0849	0.5289
	% 40		0.3207	0.8065
	% 60		0.4262	1.3771
	% 80		0.7456	1.5037
	% 100		0.8593	1.5347
Metanol	% 20		0.0596	0.0598
	% 40		0.1262	0.2375
	% 60		0.2410	0.3347
	% 80		0.2446	0.5229
	% 100		0.2496	0.5977

Birinci ve ikinci bölge difüzyon katsayısı değerleri, her bir uçucu organik bileşik için elde edilmiş ve Şekil 6.9 (a), (b)’deki grafik ile verilmiştir. Birinci eğim bölgesinde % 100 konsantrasyon değeri için kloroform buharı, diğer buharlardan daha yüksek bir difüzyon katsayısına sahip iken, diğer yüzde oranlarında aseton ve kloroformun yaklaşık eşit

değerlerde difüzyon katsayılarına sahip olduğu belirlenmiştir. Benzer durum etil asetat ve benzen buharları için de gözlenmiş, en küçük difüzyon katsayısı metanol buharı için bulunmuştur. İkinci eğim bölgesinde düşük konsantrasyon değerleri için aseton buharı daha yüksek difüzyon katsayısı değerlerine sahipken, konsantrasyon yüzdesi arttıkça kloroform buharı ile difüzyon katsayısı değerleri benzerlik göstermektedir. En küçük difüzyon katsayısı değerleri metanol buharına aittir.

Sonuç olarak difüzyon etkileşimindeki en önemli faktörlerin C4P4T LB ince filmin kimyasal yapısına, tabakaların içerisine nüfuz edebilme kapasitesine ve organik buharların Tablo 5.3’de verilen fiziksel parametrelerine bağlı olduğu ortaya çıkmıştır.

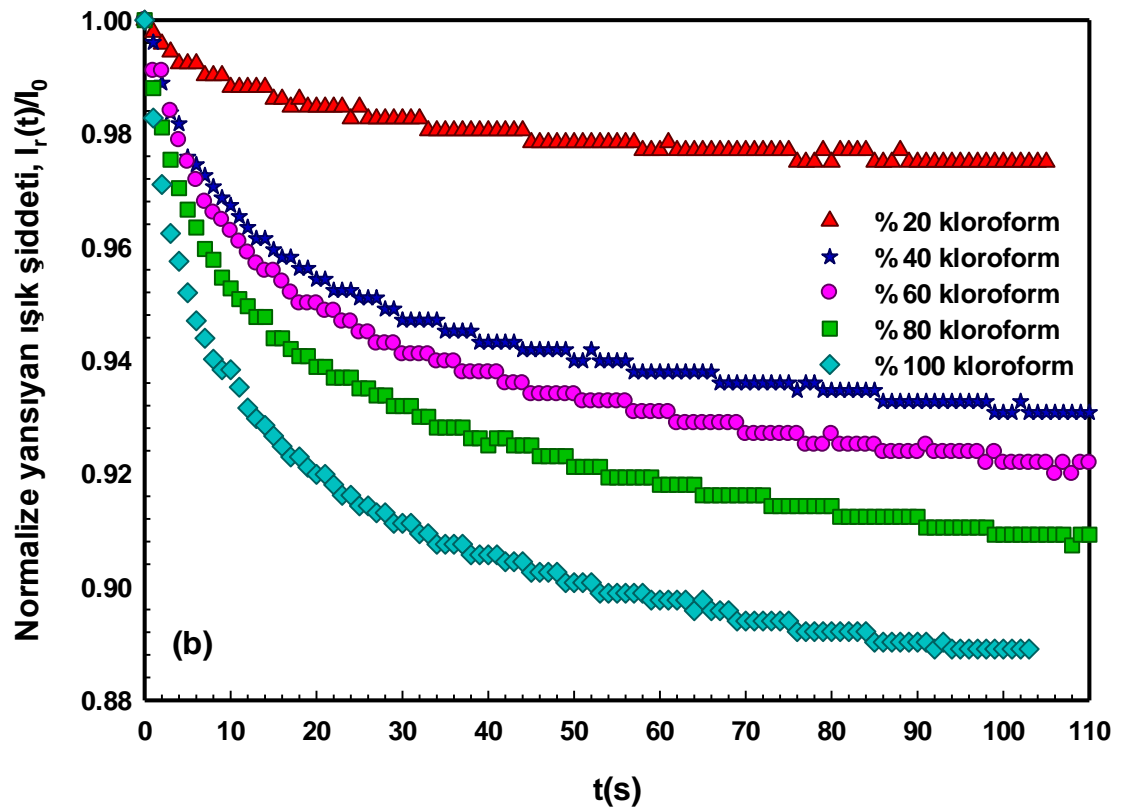
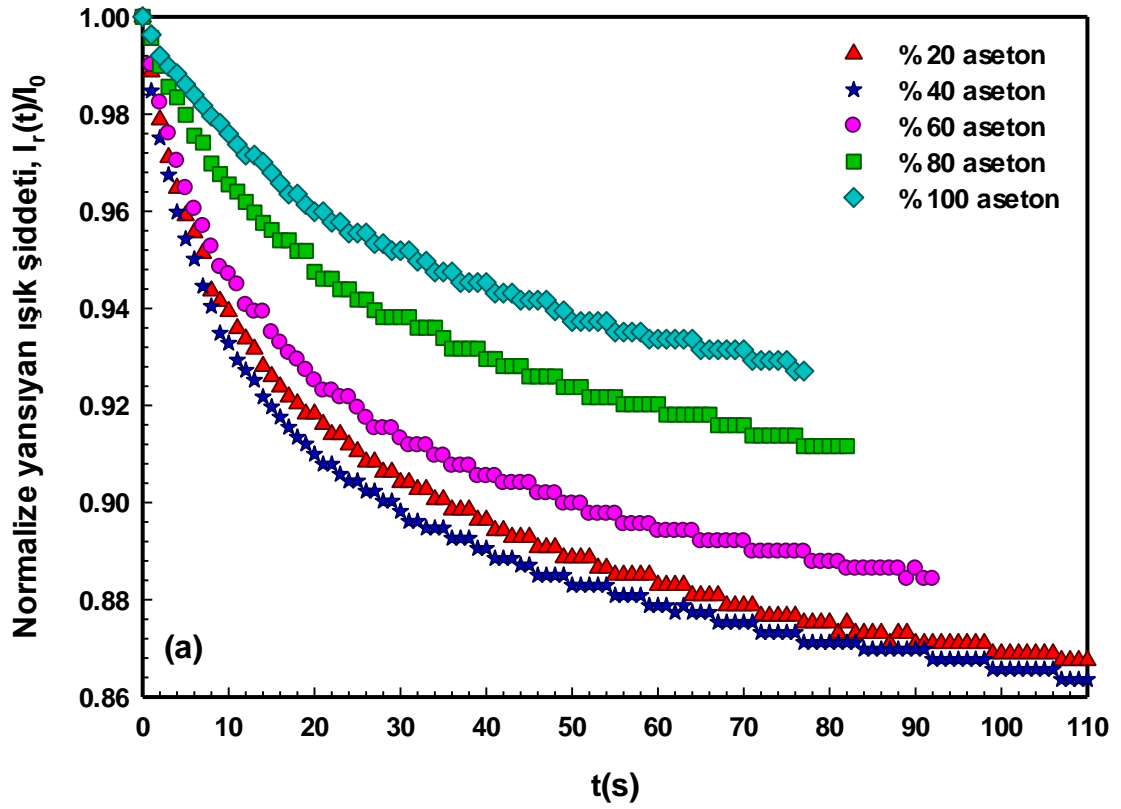




Şekil 6.9: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4P4T LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.

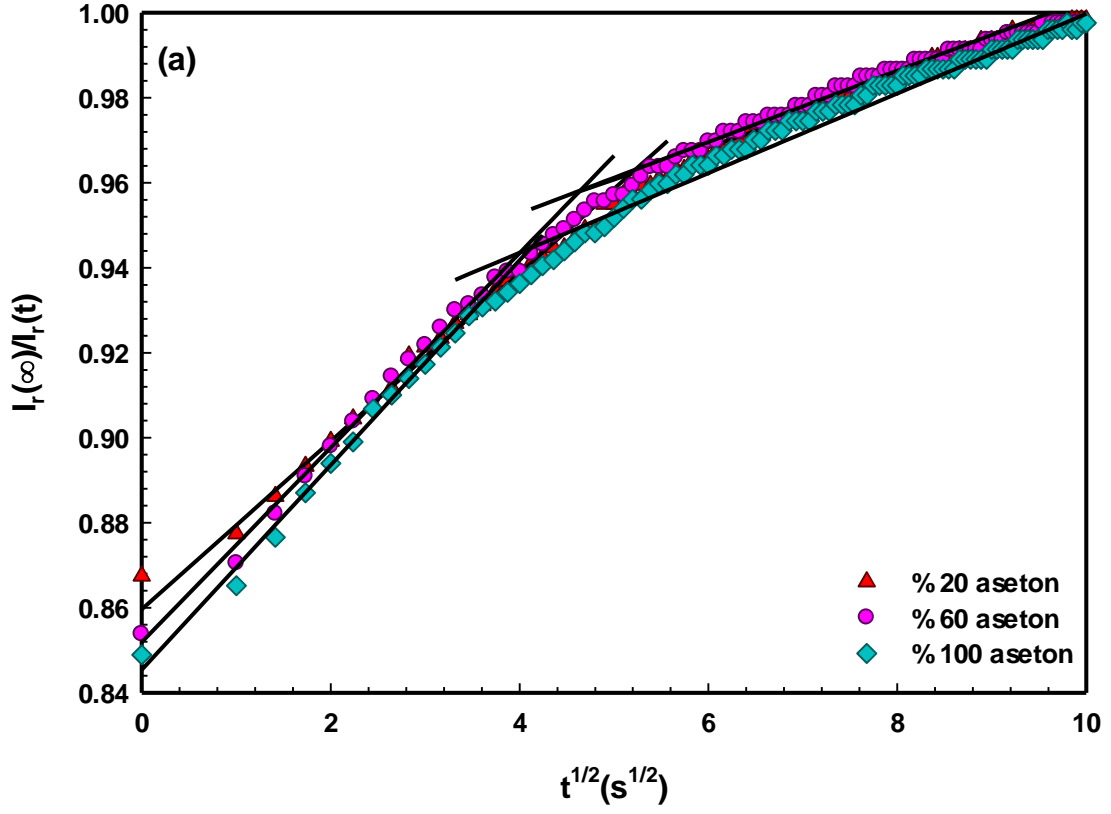
6.4 C4F2T LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci

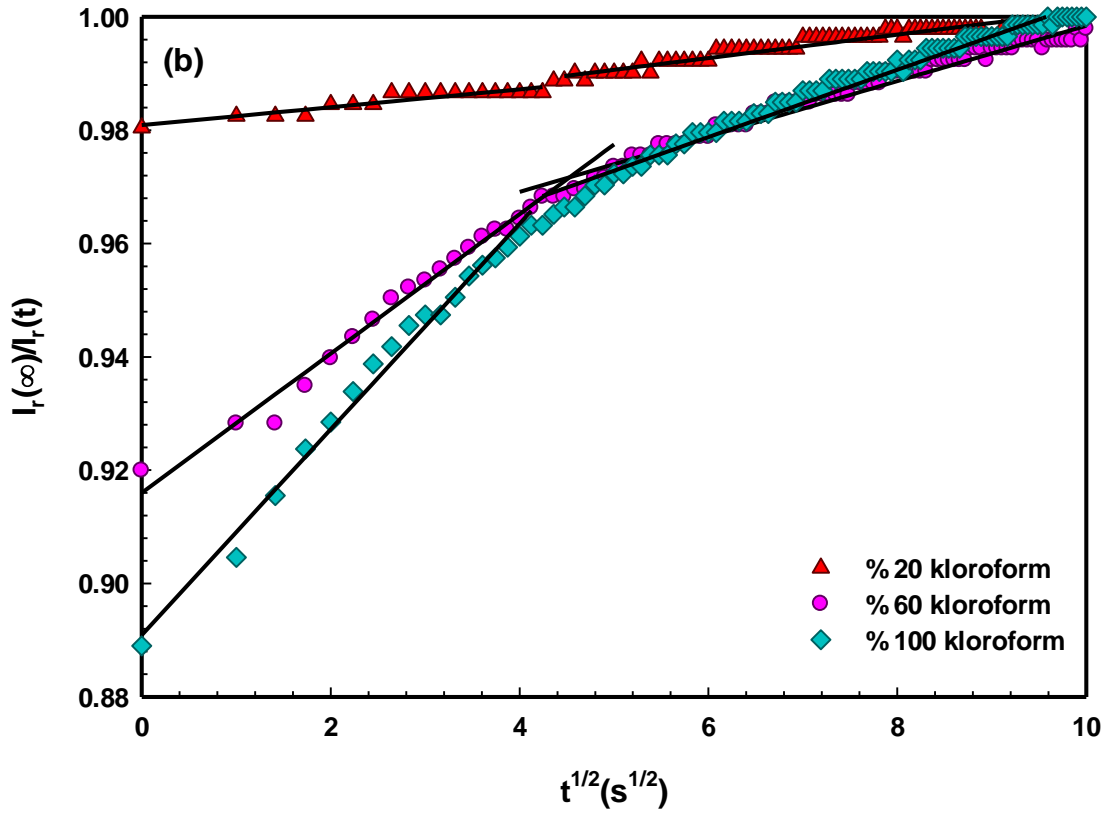
Difüzyon süreci deneylerinden elde edilen aseton buharı için Şekil 6.10 (a), kloroform buharı için Şekil 6.10 (b)'de C4F2T LB ince filmine ait zamana karşı normalize yansıyan ışık şiddeti grafiği verilmiştir.



Şekil 6.10: C4F2T LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.

Şekil 6.11 (a), (b) ise zamanın kareköküne karşı normalize edilmiş yansıyan ışık şiddeti oranı grafikleridir. Grafikte görüldüğü gibi difüzyon süreçleri iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci ve ikinci eğim bölgeleri yapılan fitlerle gösterilmiştir.





Şekil 6.11: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4F2T LB ince filmine ait I_∞/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.

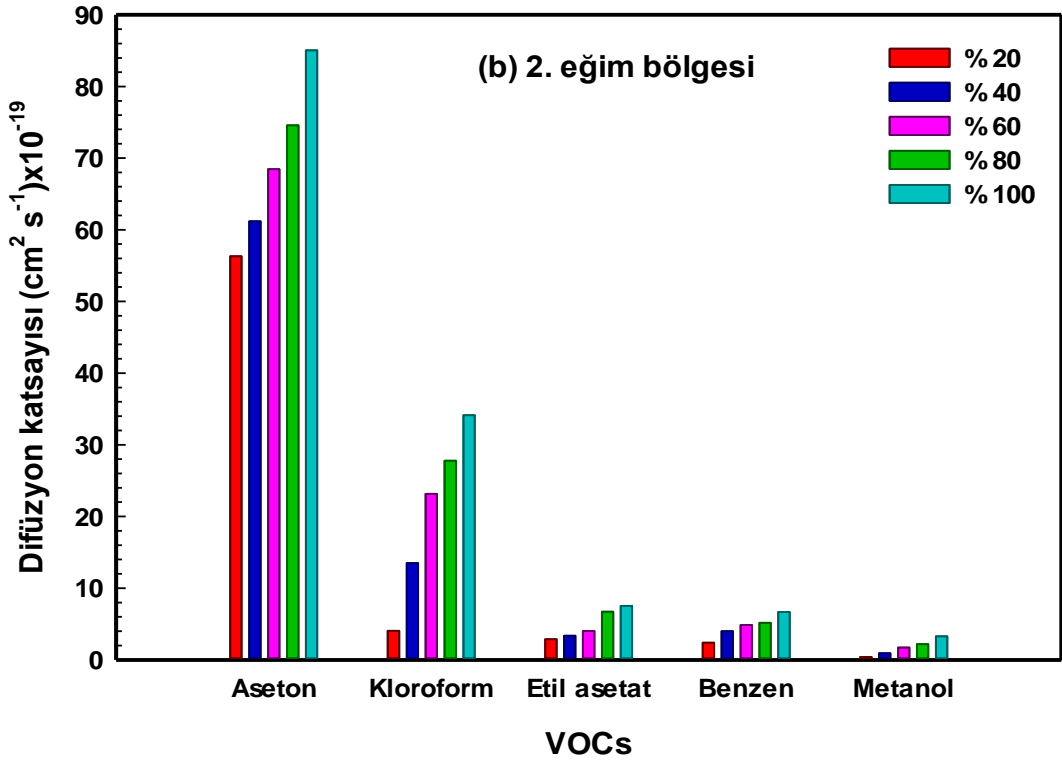
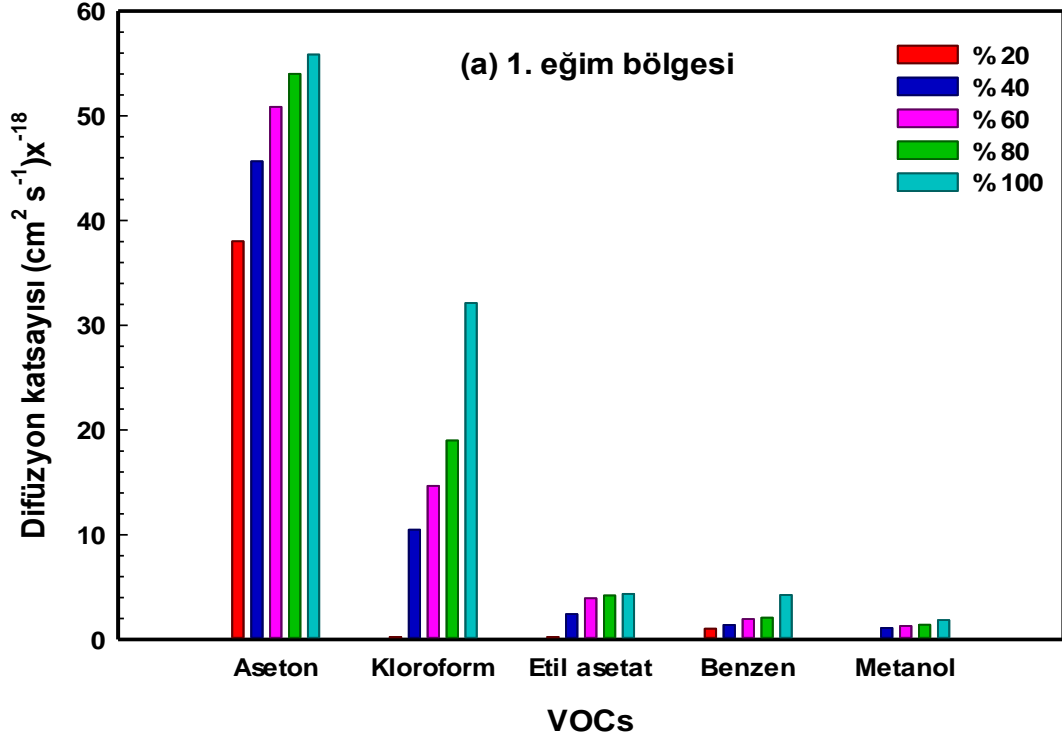
Tablo 6.4 ise tez kapsamında kullanılan diğer organik buharları da içerecek şekilde, C4F2T LB ince filme ait difüzyon katsayılarını göstermektedir.

Tablo 6.4: C4F2T LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.

C4F2T	VOCs	Çevrim	Birinci eğim bölgesi (yüzey adsorpsiyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-18}$	İkinci eğim bölgesi (difüzyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-19}$
	Aseton	% 20		38.0230
% 40			45.6710	61.1820
% 60			50.8620	68.4430
% 80			54.0190	74.5730
% 100			55.8650	85.0570
Kloroform	% 20		0.2428	4.0565
	% 40		10.4900	13.4910
	% 60		14.6730	23.1660
	% 80		19.0100	27.7780
	% 100		32.1260	34.1360
Etil asetat	% 20		0.2381	2.8747
	% 40		2.4260	3.3702
	% 60		3.9339	4.0161
	% 80		4.2056	6.7265
	% 100		4.3679	7.5286
Benzen	% 20		1.0451	2.4111
	% 40		1.3950	3.9984
	% 60		1.9570	4.8735
	% 80		2.0932	5.1673
	% 100		4.2596	6.6760
Metanol	% 20		0.0631	0.3949
	% 40		1.1066	0.9288
	% 60		1.3005	1.7229
	% 80		1.4146	2.2056
	% 100		1.8468	3.2954

C4F2T LB ince filmi ile etkileşen organik buharların birinci ve ikinci eğim bölgeleri difüzyon katsayıları Şekil 6.12’de verilmiştir. Birinci ve ikinci eğim bölgeleri için aseton buharının C4F2T LB ince filmine difüzyonu sonucu elde edilen katsayı değerleri, diğer buharlara kıyasla oldukça yüksektir. % 20 konsantrasyonda kloroform buharının difüzyonu oldukça düşük olduğu için Şekil 6.12 (a)’daki birinci eğim bölgesi grafiğinde okunamamaktadır. Ancak artan konsantrasyon yüzdelerinde kloroform buharının yüksek difüzyon katsayı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. % 20 konsantrasyonda etil asetat

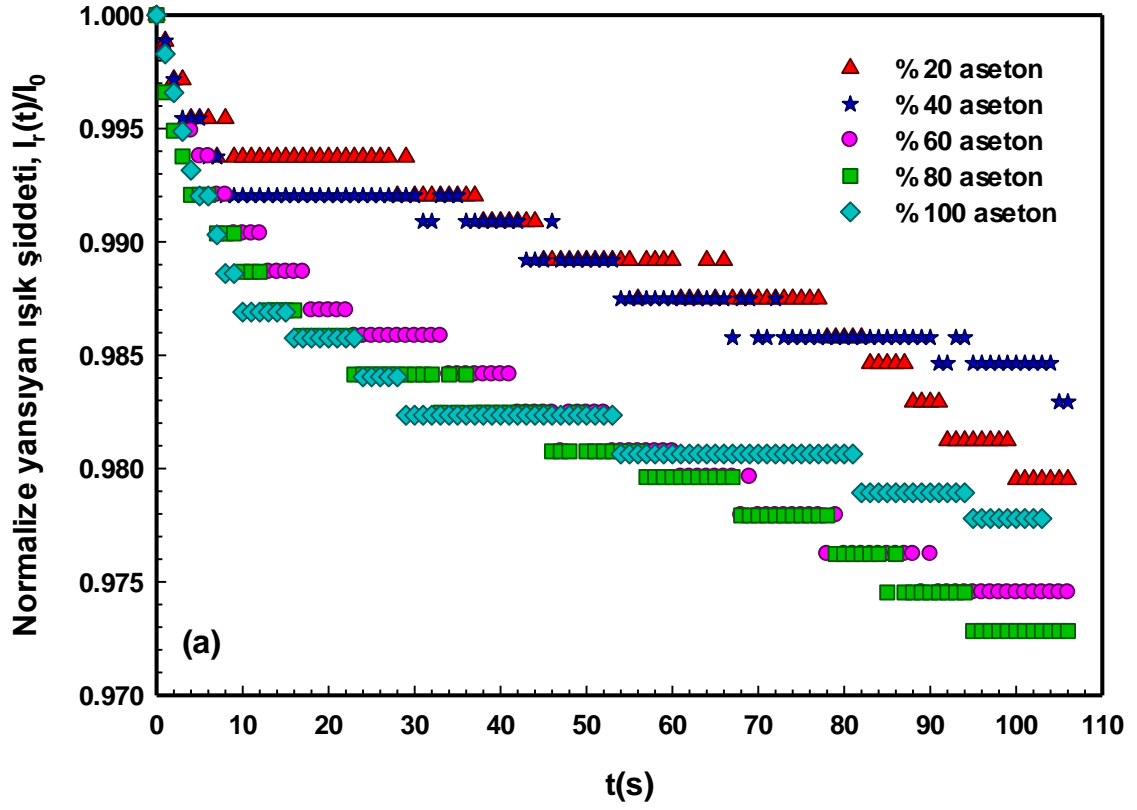
ve metanol buharlarının difüzyonları da grafikten okunamayacak kadar küçük değerdedir. Tüm konsantrasyonlar için en düşük difüzyon katsayı değerleri metanol buharı için hesaplanmıştır.

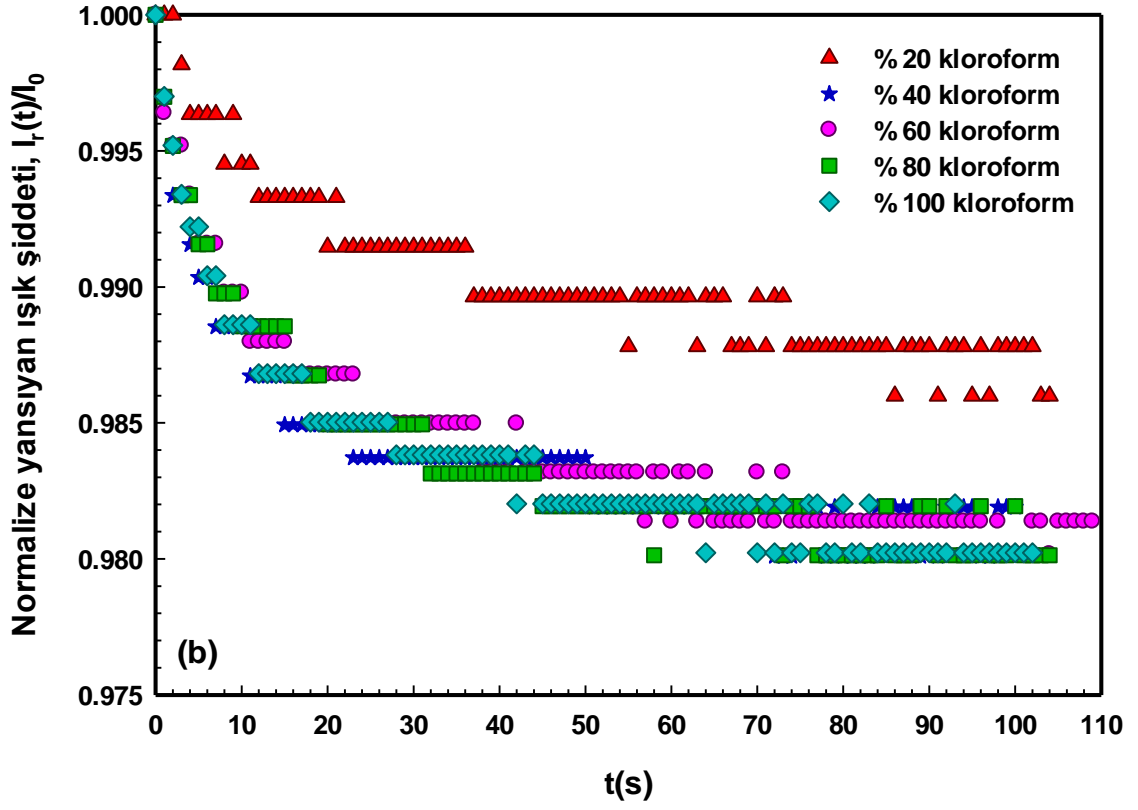


Şekil 6.12: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4F2T LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.

6.5 C4P4 LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci

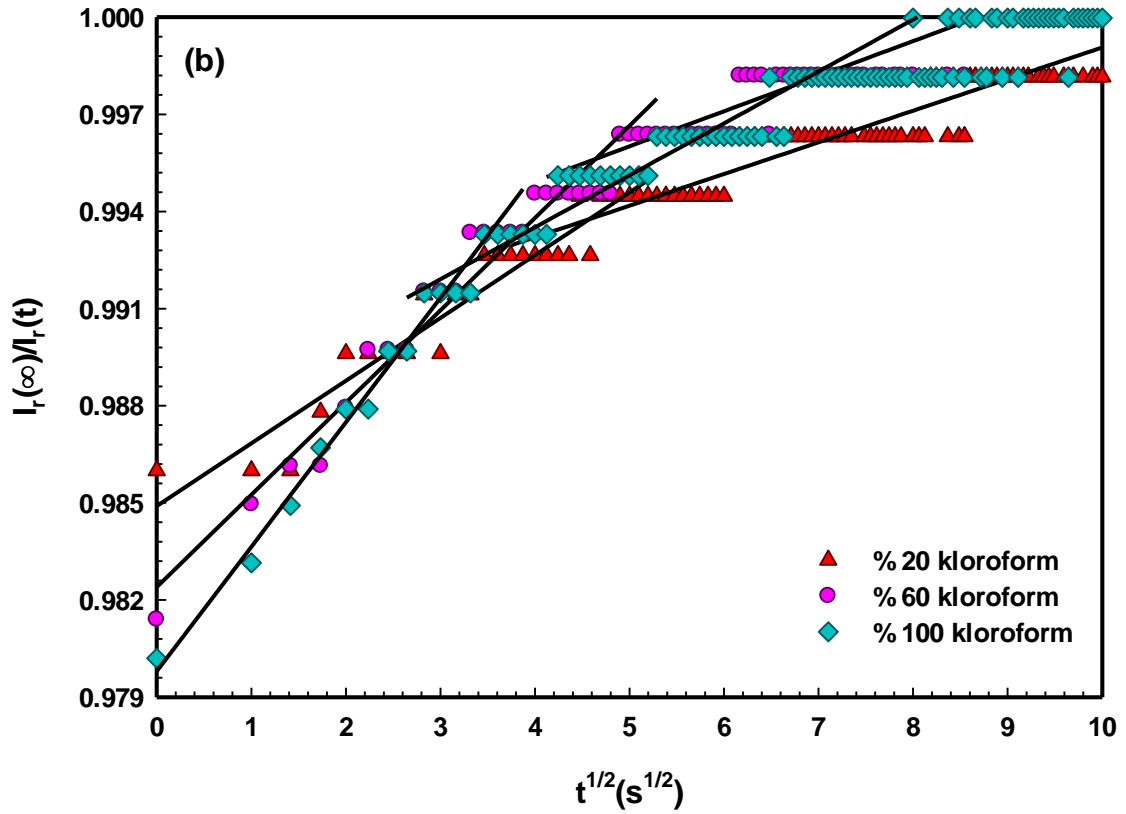
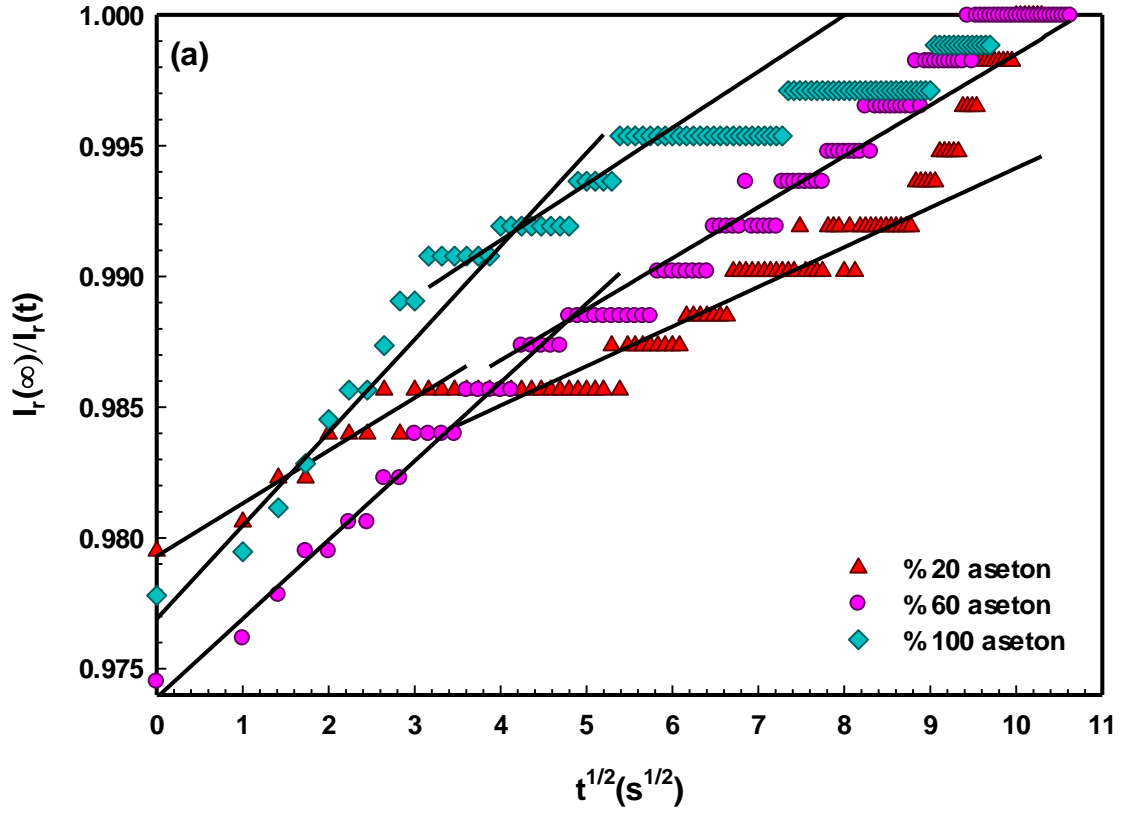
Şekil 6.13 (a), (b)'deki grafik aseton ve kloroform buharlarına karşı C4P4 LB ince filmine ait zamanın fonksiyonu olarak normalize yansıyan ışık şiddetini göstermektedir. Bu madde için elde edilen sonuçlar eksponansiyel bir azalma gösteriyor olsa da, diğer maddelere göre bu değişim biraz farklılık göstermektedir.





Şekil 6.13: C4P4 LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.

Zamanın karekökü değerine karşı normalize yansıyan ışık şiddeti oranı grafikleri de Şekil 6.14 'de verilmiştir.



Şekil 6.14: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4P4 LB ince filmine ait I_∞/I_r 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.

Tablo 6.5’de uçucu organik bileşiklerin C4P4 LB ince filmi ile etkileşimleri sonucu hesaplanmış olan difüzyon katsayıları bulunmaktadır.

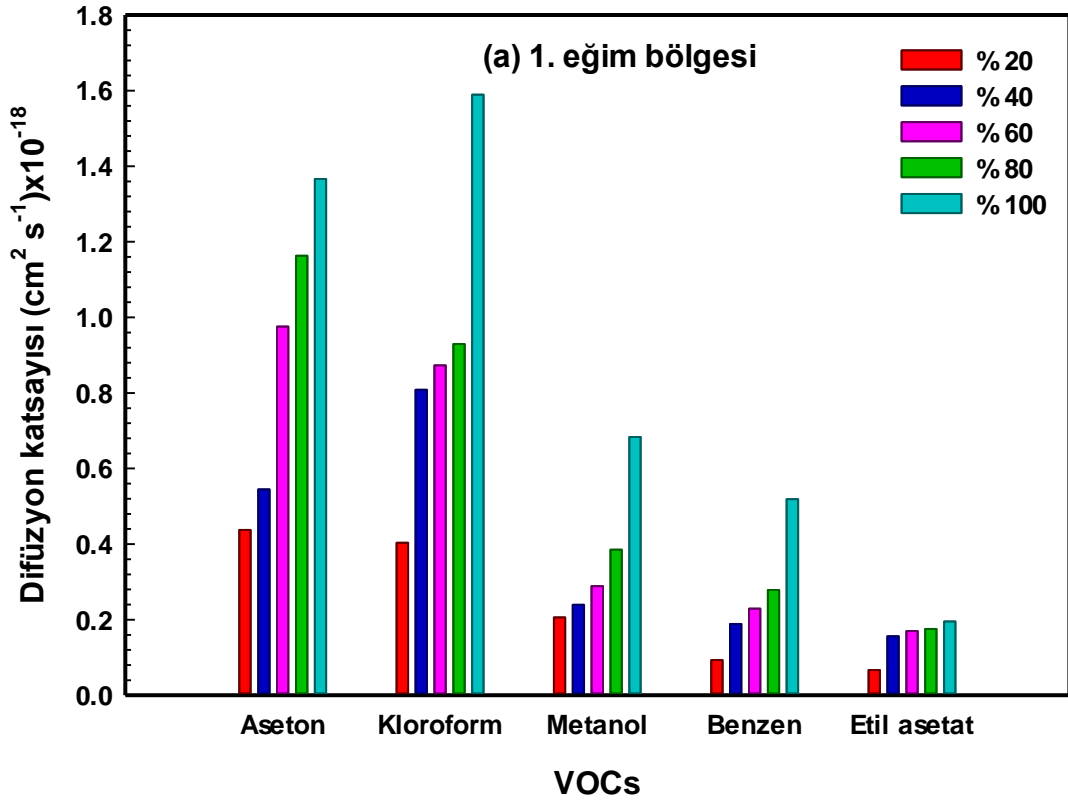
Tablo 6.5: C4P4LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.

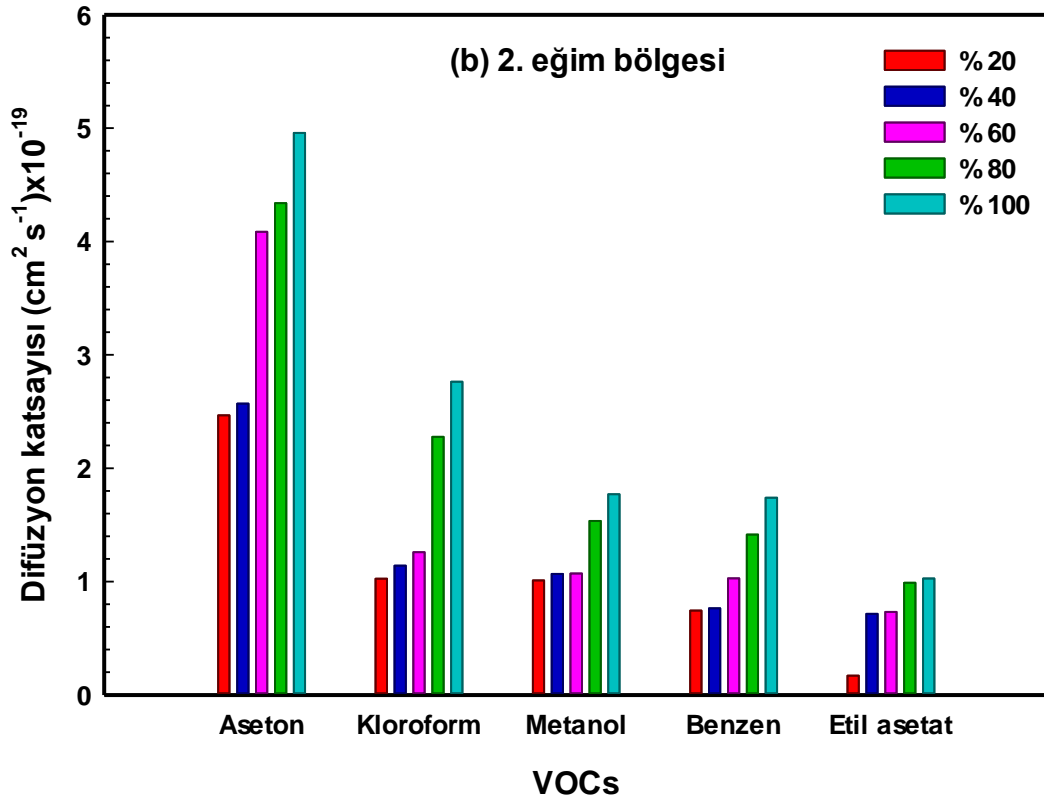
C4P4	VOCs	Çevrim	Birinci eğim bölgesi (yüzey adsorpsiyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-18}$	İkinci eğim bölgesi (difüzyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-19}$
	Aseton	% 20		0.4379
% 40			0.5450	2.5699
% 60			0.9755	4.0860
% 80			1.1634	4.3383
% 100			1.3662	4.9575
Kloroform	% 20		0.4038	1.0248
	% 40		0.8086	1.1399
	% 60		0.8730	1.2595
	% 80		0.9293	2.2763
	% 100		1.5892	2.7628
Metanol	% 20		0.2059	1.0100
	% 40		0.2393	1.0685
	% 60		0.2887	1.0714
	% 80		0.3854	1.5357
	% 100		0.6838	1.7709
Benzen	% 20		0.0932	0.7436
	% 40		0.1888	0.7638
	% 60		0.2295	1.0284
	% 80		0.2789	1.4143
	% 100		0.5190	1.7402
Etil asetat	% 20		0.0666	0.1700
	% 40		0.1560	0.7151
	% 60		0.1699	0.7327
	% 80		0.1755	0.9905
	% 100		0.1954	1.0274

Herbir organik buhar için birinci ve ikinci eğim bölgelerine ait hesaplanmış olan difüzyon katsayılarına ait karşılaştırmalı grafik Şekil 6.15 ile verilmiştir. Birinci eğim bölgesinde, aseton ve kloroform buharlarının C4P4 LB ince film sensör materyaline difüzyonları

benzerdir. En düşük difüzyon katsayısı değerleri ise etil asetat buharına aittir. İkinci eğim bölgesinde ise tüm konsantrasyon yüzdelerinde dahi en yüksek difüzyon katsayısı değerleri aseton buharınınındır. Etil asetat buharının ikinci eğim bölgesinde de C4P4 LB ince filmi tabakalarına kolaylıkla difüzyonunu gerçekleştirmediği, katsayı değerlerinden açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak, Tablo 5.3'deki fiziksel parametrelerin, kullanılan maddenin kimyasal yapısının ve çok katlı LB film tabakalarının düzenli yapısının difüzyon etkileşmesinde önemli parametreler olara karşımıza çıktığı elde edilen deneysel verilerden anlaşılmaktadır.

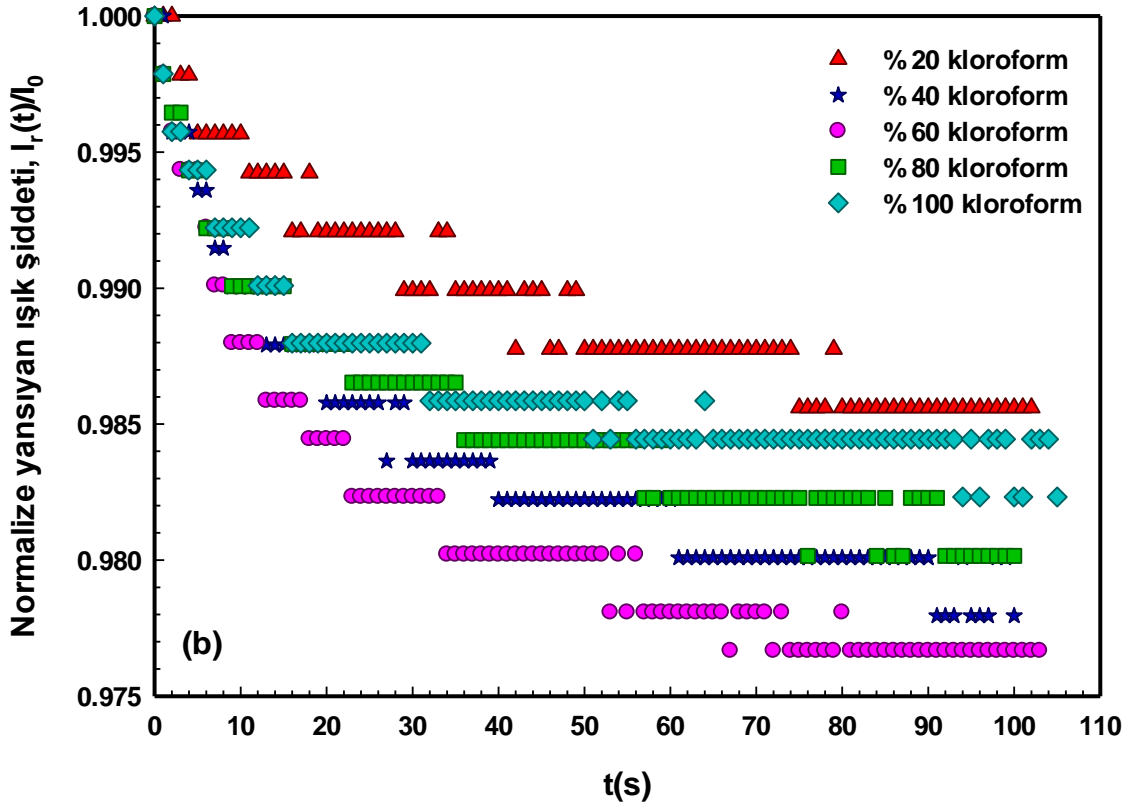
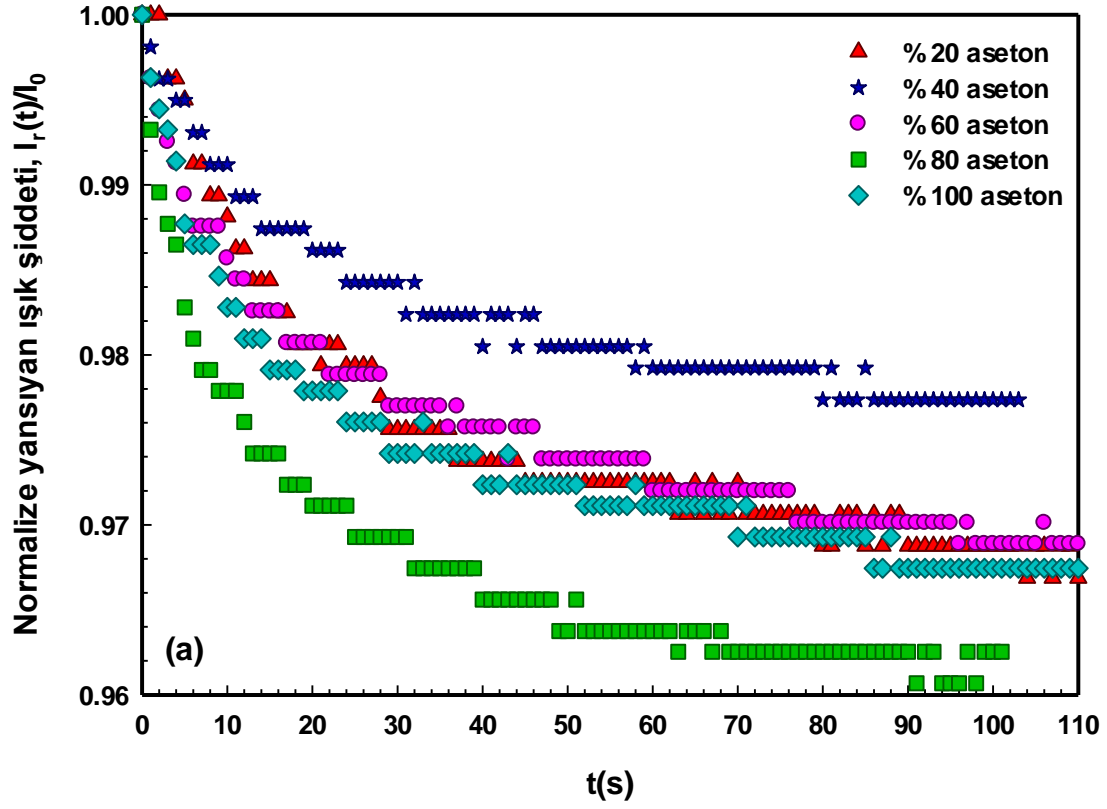




Şekil 6.15: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4P4 LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.

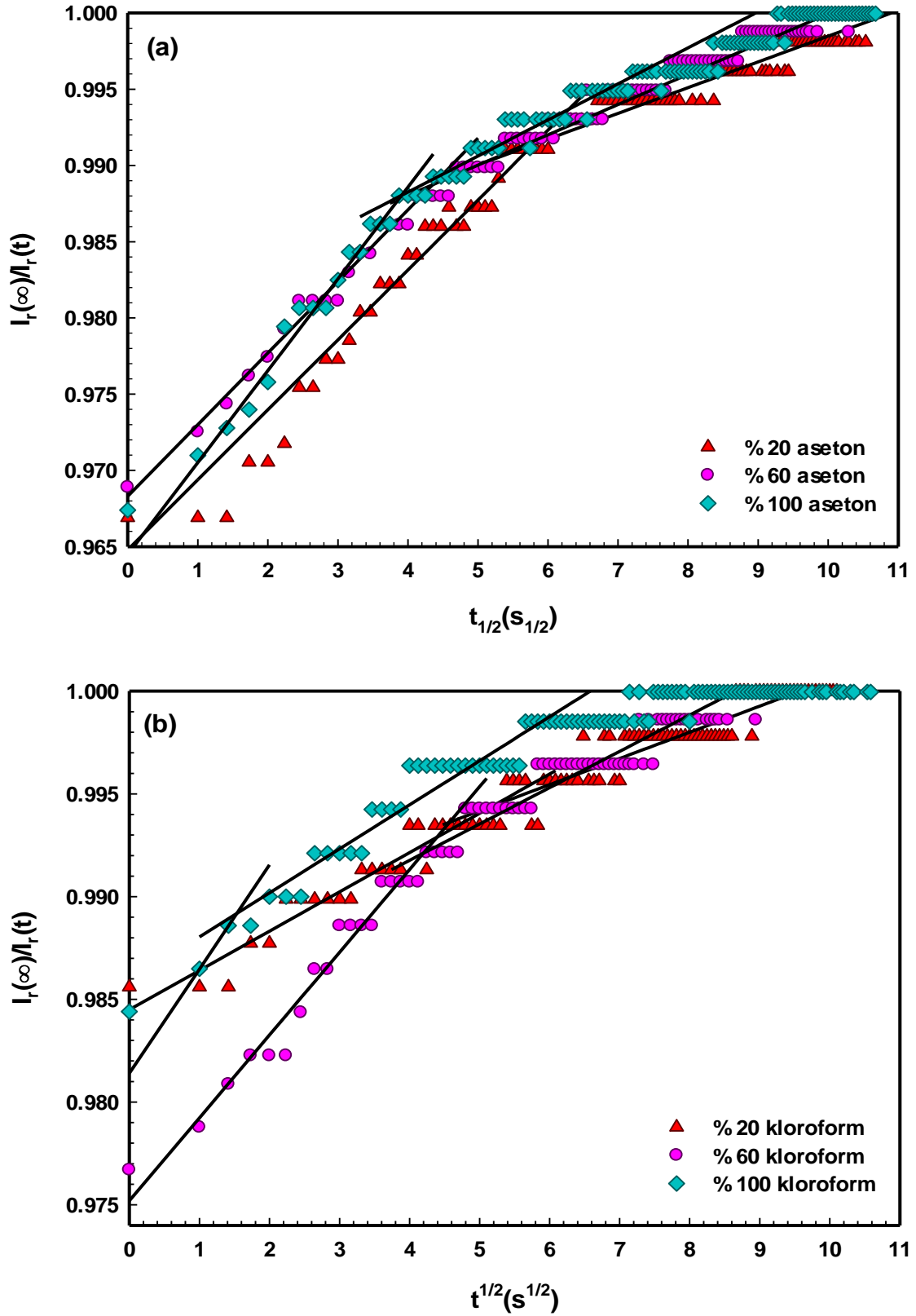
6.6 C4P2 LB İnce Film Sensörüne Ait Difüzyon Süreci

C4P2 LB ince filmine ait zamanın fonksiyonu olarak normalize edilmiş yansıyan ışık şiddeti grafikleri aseton buharı için Şekil 6.16 (a) ve kloroform buharı için Şekil 6.16 (b)'de gösterilmiştir.



Şekil 6.16: C4P2 LB ince filmi için normalize yansıyan ışık şiddetinin, zamana karşı değişimi grafiği (a) Aseton buharı, (b) Kloroform buharı.

Şekil 6.17 ile aseton ve kloroform buharlarına maruz bırakılan C4P2 LB ince filmine ait zamanın kareköküne karşı normalize yansıyan ışık şiddeti oranının grafikleri verilmiştir.



Şekil 6.17: % 20, % 60 ve % 100 doymuş (a) Aseton ve (b) Kloroform buharları için C4P2 LB ince filmine ait I_∞/I_{rf} 'nin normalize değerine karşı $t^{1/2}$ grafiği.

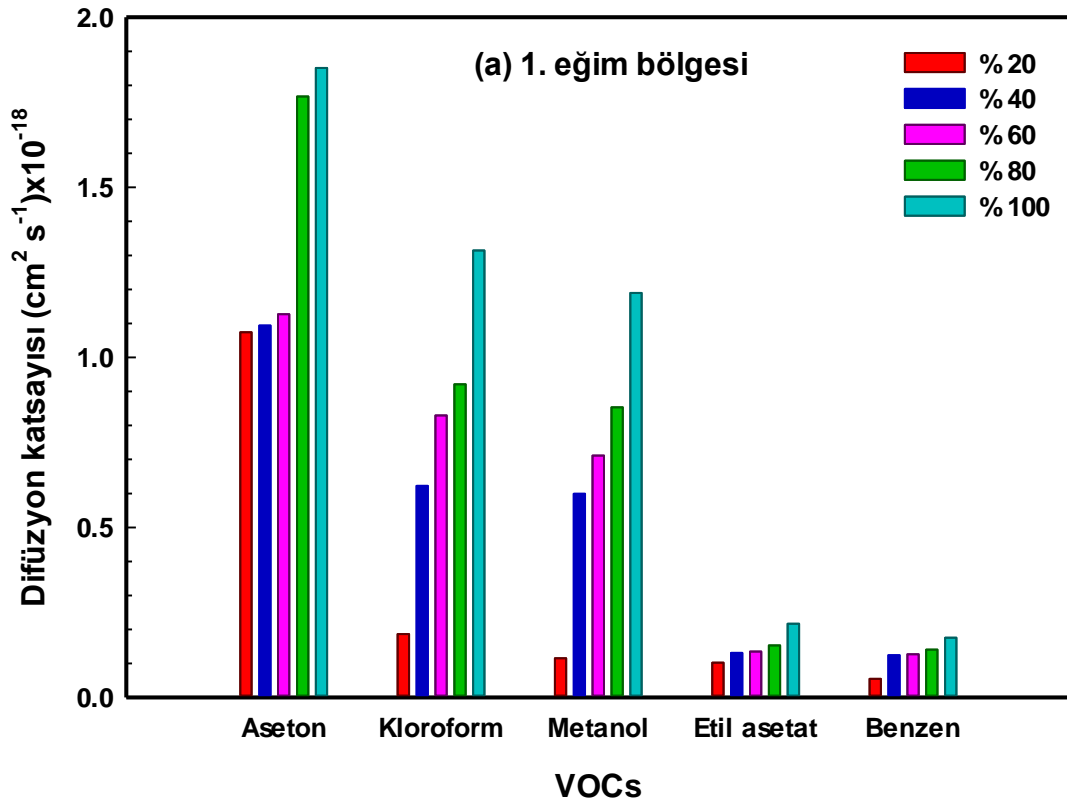
C4P2 LB ince filminin organik buharlara karşı gösterdiği tepkilerin analizleri sonucu hesaplanan difüzyon katsayıları Tablo 6.6'da yer almaktadır.

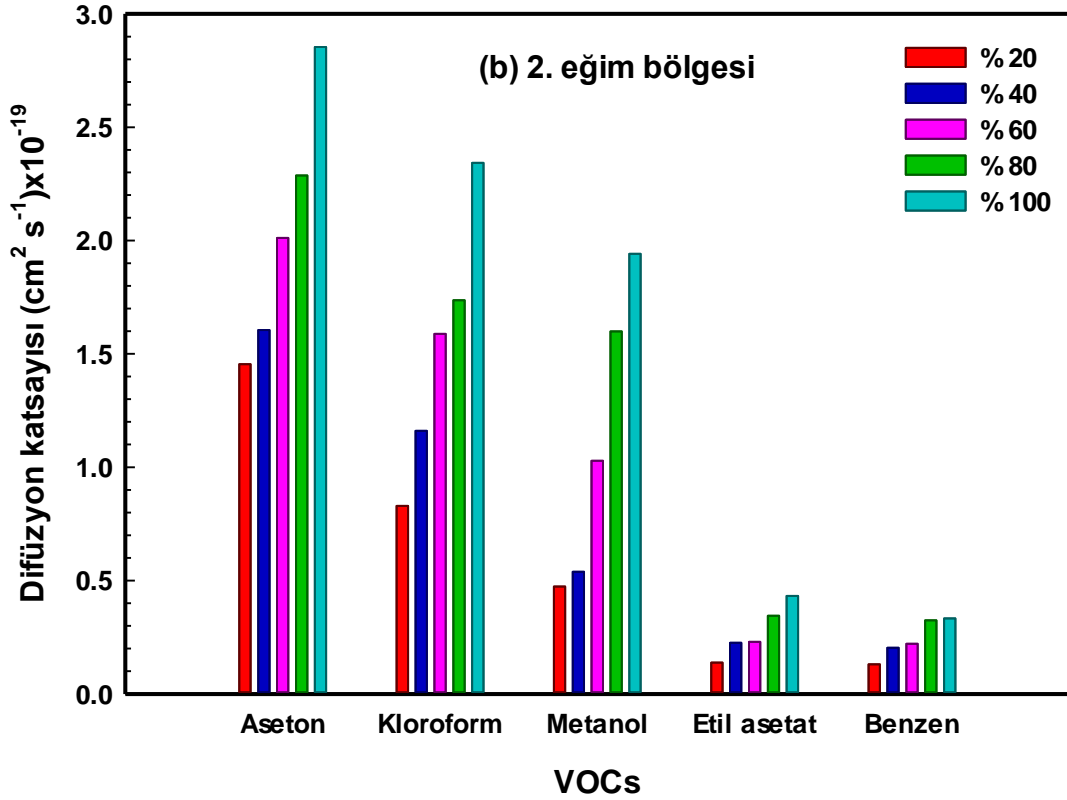
Tablo 6.6: C4P2 LB ince filmine ait difüzyon katsayı değerleri.

C4P2	VOCs	Çevrim	Birinci eğim bölgesi (yüzey adsorpsiyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-18}$	İkinci eğim bölgesi (difüzyon) $D_s(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times 10^{-19}$
	Aseton	% 20		1.0740
% 40			1.0938	1.6048
% 60			1.1270	2.0113
% 80			1.7669	2.2868
% 100			1.8510	2.8541
Kloroform	% 20		0.1865	0.8295
	% 40		0.6222	1.1605
	% 60		0.8295	1.5878
	% 80		0.9210	1.7366
	% 100		1.3144	2.3429
Metanol	% 20		0.1154	0.4738
	% 40		0.5990	0.5386
	% 60		0.7117	1.0280
	% 80		0.8533	1.5994
	% 100		1.1899	1.9408
Etil asetat	% 20		0.1023	0.1384
	% 40		0.1311	0.2255
	% 60		0.1352	0.2302
	% 80		0.1535	0.3448
	% 100		0.2172	0.4319
Benzen	% 20		0.0551	0.1312
	% 40		0.1247	0.2037
	% 60		0.1273	0.2214
	% 80		0.1406	0.3248
	% 100		0.1760	0.3331

Şekil 6.18'de C4P2 LB ince filminin maruz bırakıldığı tüm uçucu organik bileşikler için birinci eğim ve ikinci eğim bölgesine ait difüzyon katsayıları verilmiştir. Bu difüzyon katsayıları incelendiğinde, aseton buharı moleküllerinin C4P2 LB ince filmine en iyi

şekilde nüfuz edebildiği görülürken, benzen buharı için durum farklılık göstermiştir. Organik buharlar ile LB ince filmler arasındaki bu farklı etkileşimler VOCs fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır [155]. Tablo 5.3 göz önüne alındığında aseton molekülü en yüksek dipol momente sahipken, benzen molekülünün dipol momenti değeri sıfırdır. Aseton molekülü en düşük viskoziteye sahipken, benzen molekülü en yüksek viskozite değerine sahiptir. Tüm bu fiziksel parametreler, aseton buharına ait moleküllerin C4P2 LB ince film tabakalarının boşluklu kimyasal yapısına tutunup daha derinlere nüfuz edebilmesini sağlarken, benzen molekülünün etkileşimi yüzey adsorpsiyonu ile sınırlı kalmaktadır. Ek olarak, aseton buharının molar hacminin benzen buharından küçük olması, konak-konuk etkileşimlerinde aseton molekülünü daha avantajlı duruma getirmiştir.



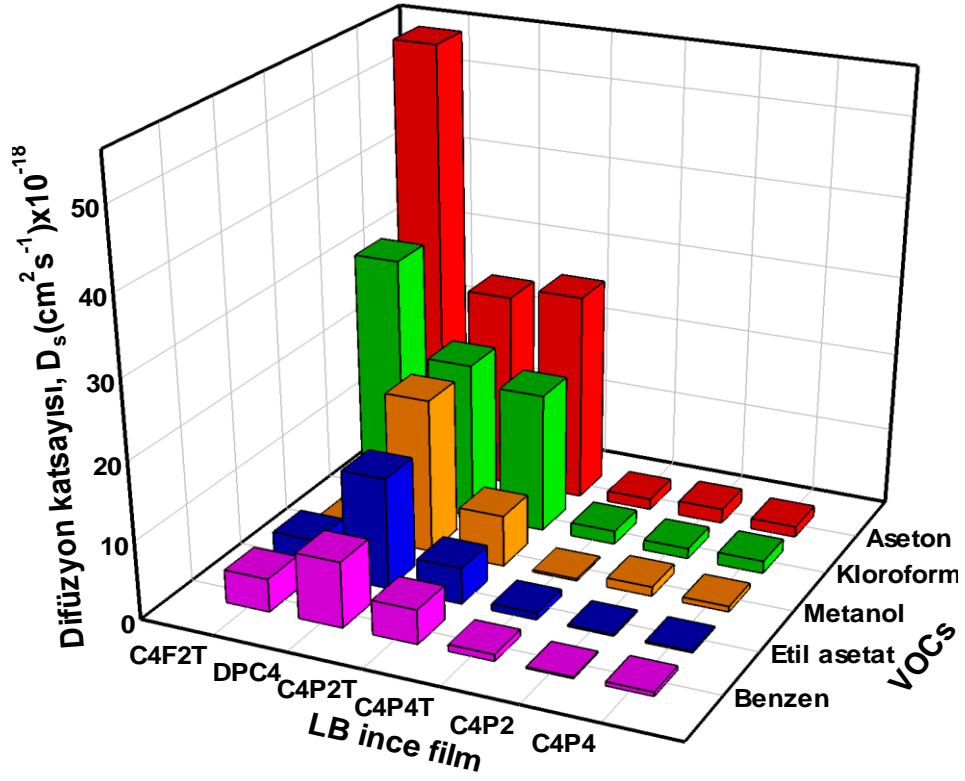


Şekil 6.18: Doymuş organik buharlara maruz bırakılan C4P2 LB ince filmine ait difüzyon katsayısı değerleri a) Birinci eğim bölgesi, b) İkinci eğim bölgesi.

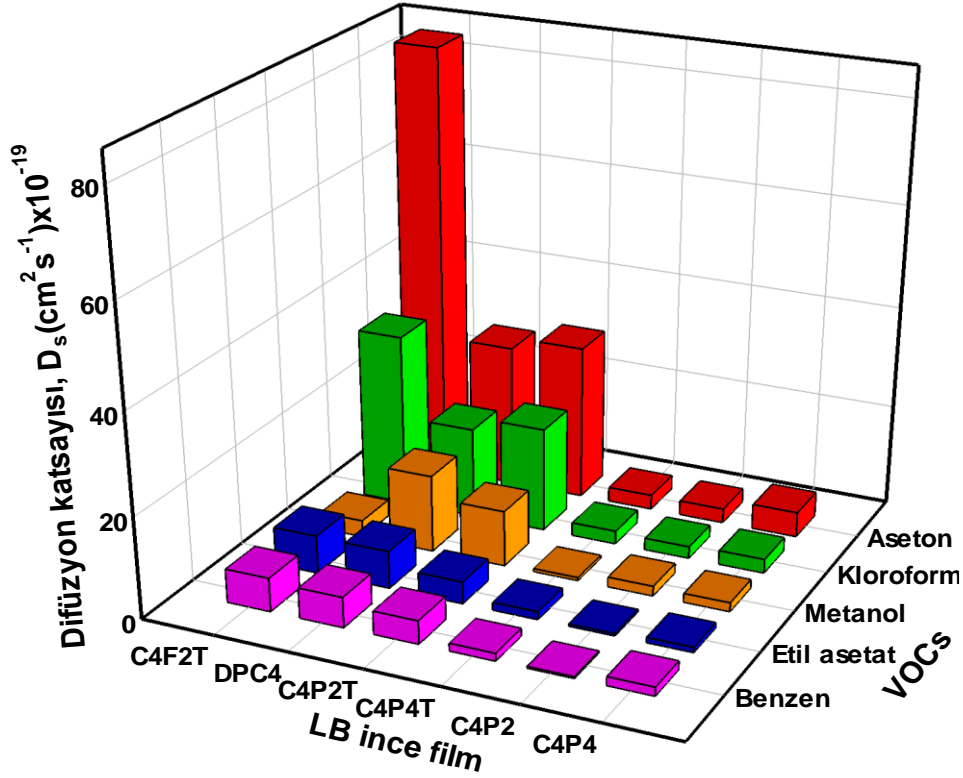
6.7 Kaliks[4]aren Maddelerinin Buharlara Olan Tepkisinin Karşılaştırılması

Sonuç olarak, difüzyon sürecine organik buharların fiziksel özelliklerinin yanısıra sensör maddesinin kimyasal yapısı da etki etmektedir. Bu sebeple tez kapsamındaki her bir sensör maddesi birbirinden farklı difüzyonlara sahiptir. Şekil 6.19'da % 100 konsantrasyonda organik buharlara maruz bırakılan LB ince filmlerine ait birinci eğim bölgesi için difüzyon katsayısı değerlerini gösteren grafik mevcuttur. Şekil 6.20 ise tez kapsamındaki kullanılan kaliks[4]aren sensör materyallerine ait % 100 konsantrasyondaki çeşitli organik buharlar ile etkileşimi sonucu analiz edilen ikinci eğim bölgesindeki difüzyon katsayılarını göstermektedir. Organik buharların sensör materyalleri ile etkileşimleri sonucu analiz edilen, yansıyan ışık şiddeti değişimi değerleri sıralamasının mevcut olduğu Tablo 5.2, Tablo 5.4, Tablo 5.5, Tablo 5.6, Tablo 5.7 ve Tablo 5.8 ile difüzyon katsayı sıralamalarının bulunduğu Tablo 6.1, Tablo 6.2, Tablo 6.3, Tablo 6.4, Tablo 6.5 ve Tablo 6.6 her bir sensör materyali için benzerlik göstermektedir. Tablo 5.3'de mevcut olan organik buharlara ait fiziksel özellik parametreleri doğrultusunda her bir kaliks[4]aren sensör materyaline ait en büyük değere sahip difüzyon katsayılarının aseton buharına ait olduğu

ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni olarak organik buharlar arasında en düşük viskozite değerinin yanında en yüksek buhar basıncı ve dipol momentine sahip olmasıdır. Tüm buharlar arasında ikinci yüksek difüzyon katsayı değerlerine sahip olan ise kloroform buharıdır. Aseton ve kloroform buharlarının difüzyon katsayılarının farklı olsa da diğer buharlardan daha yüksek olması yönündeki eğilim, her bir LB ince film sensör materyali için geçerlidir. Fiziksel özellikleri kıyaslandığında asetondan sonra en yüksek buhar basıncı ve en düşük viskozite değerine sahip olan organik buhar kloroform buharıdır. Aseton ve kloroform buharlarının kaliks[4]aren ince film sensör materyallerine difüz etme kapasitelerinin yüksek olduğu ve bu sebeple diğer buharlara kıyasla daha büyük difüzyon katsayı değerlerine sahip olduklarına dair yayınlar da literatürde mevcuttur [47, 104, 156]. Diğer taraftan buharların difüzyon etkileşmesinde farklılık göstermesindeki bir etken de LB ince film materyalinin kimyasal yapılarında farklılık olmasıdır. Tez kapsamındaki LB ince film materyallerinin aril kısımları (yani kavitenin boyutu ve şekli) birbiriyle örtüşmesine rağmen, sahip oldukları alt ve üst fonksiyonel gruplarındaki farklılık difüzyon etkileşmesinde önemli bir rol oynamıştır.



Şekil 6.19: % 100 konsantrasyonda organik buharlara maruz bırakılan LB ince filmlerine ait birinci eğim bölgesi için difüzyon katsayısı değerleri.



Şekil 6.20: % 100 konsantrasyonda organik buharlara maruz bırakılan LB ince filmlerine ait ikinci eğim bölgesi için difüzyon katsayısı değerleri.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, ana gövdesi aynı olan ve kenarlarına farklı gruplar eklenmiş olan kaliks[n]aren ailesine ait 6 farklı molekülün ilk kez Langmuir-Blodgett ince film özellikleri, organik buhar tespitinde sensör materyali olarak kullanılıp kullanılamayacağına aydınlatılması amaçlanmıştır. Kod numaraları DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 olan maddelerin Langmuir özelliklerinin incelenmesi amacıyla elde edilen izoterm eğrilerinden yararlanılarak molekül başına düşen alan değerleri hesaplanmış, a_0 değerleri analiz edilmiştir. π -A izoterm grafiğinden elde edilen verilerinin birinci türevinden, sıkıştırılabilirlik modülü değerleri de ilk kez bu tez kapsamında çalışılmıştır. Su yüzeyindeki tek tabakaların katı bir alttaş üzerine LB ince film tekniği ile transfer işlemi gerçekleştirilerek, LB ince film sensör materyali olarak kullanılabilme potansiyelleri UV-görünür ve SPR teknikleri yardımıyla karakterize edilmiştir.

1 mg ml⁻¹ konsantrasyonundaki tek tabakaların transfer edileceği alttaşlar UV-görünür ölçümleri için kuartz cam, SPR ölçümleri için 50 nm kalınlığına sahip altın kaplı cam olarak belirlenmiştir. UV-görünür spektroskopisi, LB ince film üretilebilirliğinin takibi ve çözelti absorpsiyonlarının maksimum değerlerinin elde edilmesinde kullanılmıştır. 2, 4, 6, 8 ve 10 tabaka LB ince filmlerin dalga boylarının fonksiyonu olarak absorpsiyonları Beer-Lambert Yasasına uygun bir şekilde analiz edilerek karakterize edilmiştir. Kullanılan tüm maddeler için tabaka sayısı ile absorpsiyon şiddeti arasındaki doğrusal ilişki, LB ince film üretimi için uygun olduğunu göstermiştir. Filmlerin homojenliği hakkında üretim esnasında elde edilen transfer oranı değerleri her bir madde için hesaplanmış ve her bir maddenin ne kadar homojen şekilde transfer olduğu kıyaslanmıştır.

SPR spektroskopisi kullanılarak su yüzeyindeki tek tabakaların altın kaplı cam yüzey üzerine transfer işlemi 2, 4, 6, 8 ve 10 tabakalar için tez kapsamında kullanılan tüm maddelerde, tabaka sayısı arttıkça rezonans açısının daha büyük değerlere kaydığı gözlenmiştir. Elde edilen SPR sonuçları tek tabakaların transfer işleminin altın kaplı cam üzerine transfer edildiği ve tabaka sayısı ile SPR eğrisine ait açı kayması arasındaki ilişkinin lineer olarak değiştiği gözlenmiştir. DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddelerinden üretilen LB ince filmlerin, kalınlık ve kırılma indisleri SPR eğrileri kullanılarak ve Winspall yazılımı yardımıyla hesaplanmıştır. Film kalınlığı ve kırılma

indisi değerleri ile tabaka sayısı arasında doğrusal bir ilişki olduğu da elde edilen sonuçlardan teyit edilmiştir.

DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 maddeleri kullanılarak hazırlanan SPR LB ince film sensörleri, farklı konsantrasyonlardaki aseton, benzen, etil asetat, kloroform ve metanol organik buharları ile etkileşime bırakılarak zamanın fonksiyonu olarak yansıyan ışık şiddeti değerleri elde edilmiştir. Buhar konsantrasyonlarının artmasına bağlı olarak yansıyan ışık şiddetinde de artış gözlenmiştir. SPR LB ince film sensör materyallerinin % 60 oranında organik buharlara maruz bırakılmasının ardından zamana bağlı ölçümler üç kez tekrarlanmış ve LB sensör materyalinin tekrarlanabilirlik kapasitesi ölçülmüştür. DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 SPR LB ince film sensörlerinde elde edilen sonuçlar, bu sensörlerin kendini yenileyebildiğini ve birden fazla kullanıma sahip olma potansiyeli olduğunu ortaya çıkarmıştır. LB ince film materyallerinin tepki ve geri dönüşüm süreleri SPR kinetik verilerden analiz edilmiştir. Bu sürelerin saniyeler mertebesinde olmaları, LB ince film sensör materyallerinin hızlı, geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir özelliğe sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 LB ince film sensör materyallerinin tez kapsamında seçilen VOC'lara tepki verdikleri ve farklı organik buharlara karşı gösterdiği tepkilerin farklılık göstermesi, bu maddelerin bazı organik buharlara karşı seçicilik özelliği taşıdıklarını göstermiştir. Bu durumun kullanılan malzemenin kimyasal yapısı ile organik buharlar arasındaki etkileşimden kaynaklandığı elde edilen sonuçlardan açıkça görölmektedir. Seçilen maddeler için sensör etkileşim mekanizmasında etken olan difüzyon sürecinin aydınlatılması da bu tez kapsamında ilk kez çalışılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki VOC'lara maruz bırakılan DPC4, C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 LB ince film sensör materyallerine ait zamanın fonksiyonu olarak yansıyan ışık şiddeti grafiği verileri ve Fick Yasası yardımıyla, difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Buhar konsantrasyonu arttıkça birinci ve ikinci eğim bölgelerine ait difüzyon katsayı değerlerinin de arttığı belirlenmiştir. Kaliks[4]aren türevi LB ince filmlerin sensör materyali olarak kullanıma uygun olmalarının yanında hassas, seçici, hızlı, geri dönüşümlü ve tekrar kullanılabilir olma gibi sensör özelliklerine sahip olduğu ve bu alanda kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan DPC4 [52], C4P2T, C4P4T, C4F2T, C4P4 ve C4P2 kaliks[4]aren türevi malzemelerin LB ince film üretimi için uygun olduğu ve SPR tabanlı

LB ince filmlerin sensör materyali olarak araştırılmasının sonucunda sensör uygulamaları için uygun malzemeler olduğu belirlenmiştir.

Bu maddeler kullanılarak ileride yapılabilecek çalışmalar arasında, film kalınlıklarının sensör özelliklerine etkisi, farklı tip LB film üretimi yapılarak simetrik veya asimetrik LB yapıların hazırlanması ve sensör performansını artıracak metal iyonların yapı içerisine eklenerek incelenmesi şeklinde özetlenebilir.

8. KAYNAKLAR

- [1] A. K. Manna, "Supramolecular chemistry-concepts and applications," *IJSR*, vol. 4, no. 4, pp. 2319-7064, 2015, Art. no. 29031502.
- [2] J-M. Lehn, "From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, pp. 151–160, 2007, doi: 10.1039/b616752g.
- [3] M. Inouye, "Functional dyes for molecular recognition: chromogenic and fluorescent receptors," in *Colorants for Non-Textile Applications*, Osaka, Japan: Elsevier, 2000, pp. 238-274, doi: 10.1016/B978-044482888-0/50037-4.
- [4] J-M. Lehn, "Perspectives in supramolecular chemistry-from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 29, pp. 1304-1319, 1990, doi.org/10.1002/anie.199013041.
- [5] C. A. Schalley, "Supramolecular chemistry goes gas phase: the mass spectrometric examination of noncovalent interactions in host-guest chemistry and molecular recognition," *Int. J. Mass Spectrom. Rev.*, vol. 194, no. 1, pp. 11–39, 2000, doi: 10.1016/S1387-3806(99)00243-2.
- [6] L. Prodi, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, V. Balzani, J. P. Desvergne and H. Bouas-Laurent, "Supramolecular photochemistry and photophysics: mutual inhibition of host and guest photochemistry and luminescence in the adduct of an anthraceno-crown Ether with $\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2^{2+}$," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 5, pp. 2080-2083, 1991, doi: 10.1021/j100158a032.
- [7] D. Gontero, M. Lessard-Viger, D. Brouard, A. G. Bracamonte, D. Boudreau and A. V. Veglia, "Smart multifunctional nanoparticles design as sensors and drug delivery systems based on supramolecular chemistry," *Microchem. J.*, vol. 130, pp. 316–328, 2017, doi: 10.1016/j.microc.2016.10.007.
- [8] K. Ariga, "Supramolecules," in *Biomaterials Nanoarchitectonics*, 1st ed. Tusukuba, Japan: Elsevier, 2016, pp. 295-329.
- [9] H. E. Toma, "Supramolecular chemistry and technology," *An. Acad. Bras. Ci.*, vol. 72, no. 1, pp. 5-26, 2000, doi: 10.1590/S0001-37652000000100002.
- [10] F. Zhao and M. Zhao, "Supramolecules: the chemical building blocks of the future," in *Recent Research Developments in Physics*, 1th ed. Trivandrum, India: Transworld Research Network, 2005, pp. 1-12.

- [11] V. Bhalla, "Supramolecular chemistry from molecule to molecular machines," *Resonance*, vol. 23, no. 3, pp. 277-290, 2018, doi: 10.1007/s12045-018-0617-z.
- [12] E. V. Anslyn, "Supramolecular analytical chemistry," *J. Org. Chem.*, vol. 72, no. 3, pp. 687-699, 2007, doi: 10.1021/jo0617971.
- [13] E. H. Witlicki, S. W. Hansen, M. Christensen, T. S. Hansen, S. D. Nygaard, J. O. Jeppesen, E. W. Wong, L. Jensen and A. H. Flood, "Determination of binding strengths of a host-guest complex using resonance raman scattering," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 34, pp. 9450-9457, 2009, doi: 10.1021/jp905202x.
- [14] G. Fukuhara, "Allosteric signal-amplification sensing with polymer-based supramolecular hosts," *J Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 93, pp. 127-143, 2019, doi: 10.1007/s10847-019-00881-2.
- [15] C. J. Pedersen, "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 26, pp. 7017-7036, 1967, doi:10.1021/ja01002a035.
- [16] D. J. Cram and J. M. Cram, "Host-guest chemistry," *Science*, vol. 183, no. 4127, pp. 803-809, 1974, doi: 10.1126/science.183.4127.803.
- [17] D. J. Cram, "The design of molecular hosts, guests, and their complexes," *J Incl. Phenom. Macro.*, vol. 240, pp. 760-767, 1988, Art. no. 3283937.
- [18] G. Wenz, "An overview of host-guest chemistry and its application to nonsteroidal anti-inflammatory drugs," *Rev. Clin. Drug Investig.*, vol. 19, pp. 21-25, 2000, doi: 10.2165/00044011-200019002-00003.
- [19] Y. Takashima and A. Harada, "Functioning via host-guest interactions," *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 87, pp. 313-330, 2017, doi:10.1007/s10847-017-0702-z.
- [20] H. Yang, B. Yuan, and X. Zhang, "Supramolecular chemistry at interfaces: host-guest interactions for fabricating multifunctional biointerfaces," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 2106-2115, 2014, doi: 10.1021/ar500105t.
- [21] C. J. Pedersen, "The discovery of crown ether," *Science*, vol. 241, no. 4861, pp. 536-540, 1988, doi: 10.1126/science.241.4865.536.
- [22] M. L. Bender and M. Komiyama, "Cyclodextrin Chemistry," 1th ed. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- [23] H. Deligöz and M. Yilmaz, "Selective extraction of Fe³⁺ by polymeric calix[4]arene tetraester," *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, vol: 32, pp. 2961-2964, 1994, doi:10.1002/pola.1994.080321518.

- [24] C. D. Gutsche, "Calixarenes in the nanoworld," Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2007.
- [25] C. D. Gutsche and R. Muthukrishnan, "Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produce by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with p-substituted phenols," *J. Org. Chem.*, vol. 43, no. 25, pp. 4905-4906, 1978, doi: 10.1021/jo00419a052.
- [26] J. Vicens and V. Boehmer, "Calixarenes: a versatile class of macrocyclic compounds," Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [27] C. D. Gutsche, "Calixarenes revisited," Cambridge, UK: R. Soc. Chem, 1998.
- [28] S. Yigiter, M. Bayrakçı, S. Ertul and M. Yılmaz, "Synthesis of novel silica gel immobilized-calix[4]arene amide ionophores and their anion binding abilities toward phosphate and chromate anions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, pp. 3831–3839, 2012, doi: 10.1002/app.35471.
- [29] J. Feng, G. Yang, Y. Mei, X. Cao, Y. Wang, H. Li and Q. Lu, "Macroscopic visual detection of phoxim by calix[4]arene-based host-guest chemistry," *Sens. Actuat. B*, vol. 271, pp. 264-270, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.05.107.
- [30] L. Tulli, and P. Shahgaldian, "Calixarenes and resorcinarenes at interfaces," in *Calixarenes and Beyond*, Switzerland: Springer, 2016, pp. 987–1010.
- [31] S. Kumar, S. Chawla and M. C. Zou, "Calixarenes based materials for gas sensing applications: a review," *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 88, pp. 129–158, 2017, doi: 10.1007/s10847-017-0728-2.
- [32] M. S. M. Azmi, M. F. F. Noorizhab, F. L. Supian and S. A. Malik, "A review of calixarene Langmuir-Blodgett thin film characteristics for nanosensor applications," *Defence S and T Technical Bulletin*, vol. 13, no. 2, pp. 205-216, 2020.
- [33] S. Su and J. Hu, "Ultrasound assisted low-concentration VOC sensing," *Sens. Actuat. B*, vol. 254, pp. 1234-1241, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.07.175.
- [34] K. Hirota, H. Sakai, M. Washio and T. Kojima, "Application of electron beams for the treatment of VOCs streams," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 1185-1191, 2004, doi: 10.1021/ie0340746.
- [35] D. Guo, D. Zhang, N. Li, L. Zhang and J. Yang, "Diabetes identification and classification by means of a breath analysis system," in *Medical Biometrics*, Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2010, pp. 52-63.

- [36] S. S. Likhodii, K. Musa and S. C. Cunnane, "Breath acetone as a measure of systemic ketosis assessed in a rat model of the ketogenic diet," *Clin. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 115–120, 2002, doi: 10.1093/clinchem/48.1.115.
- [37] X. Cao, Y. Tao, L. Li, Y. Liu, Y. Peng and J. Li, "An ethyl acetate sensor utilizing cataluminescence on Y₂O₃ nanoparticles," *Luminescence*, vol. 26, pp. 5-9, 2011, doi: 10.1002/bio.1174.
- [38] R. M. Vinci, M. Canfyn, B. D. Meulenaer, T. D. Schaetzen, I. V. Overmeire, J. D. Beer and J. V. Loco, "Determination of benzene in different food matrices by distillation and isotope dilution HS-GC/MS," *Anal. Chim. Acta.*, vol. 672, pp. 124-129, 2010, doi: 10.1016/j.aca.2010.04.053.
- [39] N. G.Pramod, S. N.Pandey and P. P.Sahay, "Structural, optical and methanol sensing properties of sprayed In₂O₃ nanoparticle thin films," *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. 4151-4158, 2012, doi:10.1016/j.ceramint.2012.01.075.
- [40] S. A. Hussain and D. Bhattacharjee, "Langmuir-Blodgett films a unique tool for molecular electronics," *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 23, no. 27, pp. 1–15, 2009.
- [41] K. B. Blodgett "Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 6, pp. 1007-1022, 1935.
- [42] A. C. Alves, C. Nunes, J. Lima and S. Reis, "Daunorubicin and doxorubicin molecular interplay with 2D membrane models," *Colloids Surf. B*, vol. 160, pp. 610–618, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfb.2017.09.058.
- [43] R. Capan, T. H. Richardson and D. Lacey, "The Langmuir properties of a mixed copolysiloxane monolayer," *Turk. J. Phys.*, vol. 25, pp. 445–449, 2001.
- [44] R. Capan, H. Göktas, Z. Özbek, S. Sen, M. E. Özel and F. Davis, "Langmuir–Blodgett thin film for chloroform detection," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 129–134, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.109.
- [45] R. Capan, Z. Özbek, H. Göktas, S. Sen, F. G. Ince, M. E. Özel, G.A. Stanciu, F. Davis, "Characterization of Langmuir-Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors," *Sens. Actuat. B*, vol. 148, pp. 358-365, 2010, doi:10.1016/j.snb.2010.05.066.
- [46] I. Capan, A. K. Hassan and R. R. Abbas, "Fabrication, characterization and gas sensing properties of gold nanoparticle and calixarene multilayers," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 31–36, 2017, doi: 10.1007/s12034-016-1336-2.
- [47] Y. Acikbas, S. Bozkurt, M. Erdogan, E. Halay, A. Siirt, and R. Capan, "Optical and vapor sensing properties of calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin films with host–

- guest principles,” *J. Macromol. Sci. A*, vol. 55, no. 7, pp. 526-532, 2018, doi: 10.1080/10601325.2018.1476824.
- [48] M. Erdogan, R. Capan and F. Davis, “Swelling behaviour of calixarene film exposed to various organic vapours by surface plasmon resonance technique,” *Sens. Actuat. B*, vol. 145, pp. 66–70, 2010, doi:10.1016/j.snb.2009.11.017.
- [49] A. K. Hassan, C. Goy and A. V. Nabok, “Interaction of volatile organic vapours with azo-calix[4]-resorcinarene and poly(9-vinylcarbazole) thin films using SPR measurements,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 24, pp. 9006–9011, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.11.078.
- [50] S. Sen, F. C. Onder, R. Capan and M. Ay, “A room temperature acetone sensor based on synthesized tetranitro-oxacalix[4]arenes: Thin film fabrication and sensing properties,” *Sens. Actuat. A*, vol. 315, pp. 112308, 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.112308.
- [51] E. Halay, S. Bozkurt, R. Capan, M. Erdogan, R. Unal and Y. Acikbas, “Calix[4]arene-triazine conjugate intermediate: optical properties and gas sensing responses against aromatic hydrocarbons in Langmuir–Blodgett films,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 46, pp. 4433–4445, 2020, doi: 10.1007/s11164-020-04213-9.
- [52] C. Ozkaya, R. Capan, M. Erdogan, M. Bayrakci, M. Ozmen and Y. Acikbas, “Fabrication of picoline amide-based calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin film for volatile organic vapor sensing application,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 710, no. 1, pp. 49–65, 2020, doi: 10.1080/15421406.2020.1829309.
- [53] T. Gündüz, *İnstrümental analiz*, Ankara: Bilge press, 1993.
- [54] J.-F. Koenig and D. Martel, “Applying UV–vis spectroscopy to step-by-step molecular self assembly on surface: Does it bring pertinent information?,” *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3865–3872, 2008, doi:10.1016/j.tsf.2007.07.137.
- [55] R. W. Wood, “On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum,” *Phil. Magm.*, vol. 4, pp. 396–402, 1902.
- [56] E. Kretschmann and H. Raether, “Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light,” *Z. Naturforsch. A*, vol. 23, no. 12, pp. 2135–2136, 1968, doi: 10.1515/ZNA-1968-1247.
- [57] A. Otto, “Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Z. Physik.*, vol. 216, no. 4, 1968, pp. 398-410. doi:10.1007/BF01391532.

- [58] I. Pockrand, J. D. Swalen, J. G. Gordon and M. R. Philpott, "Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies," *Surface Sci.*, vol. 74, no. 1, pp. 237–244, 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90283-2.
- [59] J. G. Gordon II and S. Ernst, "Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface," *Surface Sci.*, vol. 101, pp. 499–506, 1980, doi: 10.1016/0039-6028(80)90644-5.
- [60] J. Homola, S. S. Yee and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sens. Actuat. B*, vol. 54, pp. 3–15, 1999, doi: 10.1016/S0925-4005(98)00321-9.
- [61] H. H. Nguyen, J. Park, S. Kang and M. Kim, "Surface plasmon resonance: a versatile technique for biosensor applications," *Sensors*, vol. 15, pp. 10481-10510, 2015, doi:10.3390/s150510481.
- [62] K. Nagata and H. Handa, "*Real-time analysis of biomolecular interactions*," Japan: Springer 2000.
- [63] V. K. Laurinavichyute, S. Nizamov and V. M. Mirsky, "The role of anion adsorption in the effect of electrode potential on surface plasmon resonance response," *Chem. Phys. Chem.*, vol. 18 no. 12, pp. 1552-1560, 2017, doi: 10.1002/cphc.201601288.
- [64] Y. Wang, X. Shan, H. Wang, S. Wang and N. Tao, "Plasmonic imaging of surface electrochemical reactions of single gold nanowires," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 4, pp. 1376-1379, 2017, doi: 10.1021/jacs.6b10693.
- [65] N. Horn and M. Kreiter, "Plasmon spectroscopy: methods, pitfalls and How to avoid them," *Plasmonics*, vol. 5 no. 4, pp. 331-345, 2010, doi: 10.1007/s11468-010-9148-5.
- [66] D. Ricklin, "Surface plasmon resonance applications in drug discovery: with an emphasis on small molecule and low affinity systems," Doktora tezi, Basel Üniv., Basel, 2005, doi: 10.5451/unibas-003733597.
- [67] J. R. Sambles, G. W. Bradbery and F. Yang, "Optical excitation of surface plasmons: an introduction," *Contemp. Phys.*, vol. 32, pp. 173-183, 1991.
- [68] I. Capan, M. Bayrakci, M. Erdogan, and M. Ozmen, "Fabrication of thin films of phosphonated calix[4]arene bearing crown ether and their gas sensing properties," *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 3, 2019, doi: 10.1109/JSEN.2018.2878840.
- [69] R. Capan, A. K. Ray, A. K. Hassan and T. Tanrisever, "Poly(methyl methacrylate) films for organic vapour sensing," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 1115–1119, 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/9/309.

- [70] Y. Acikbas, F. Taktak, R. Capan, C. Tuncer, V. Bütün, and M. Erdogan, “An optical vapor sensor based on amphiphilic block copolymer Langmuir–Blodgett films,” *IEEE Sens. J.*, vol. 18, no. 13, 2018, doi: 10.1109/JSEN.2018.2833491.
- [71] Y. Huang, L. Fu, W. Zou, F. Zhang and Z. Wei, “Ammonia sensory properties based on single-crystalline micro/nanostructures of perylenediimide derivatives: core-substituted effect,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 21, pp. 10399-10404, 2011, doi: 10.1021/jp200735m.
- [72] I. Muzikante, V. Parra, R. Dobulans, E. Fonavs, J. Latvels and M. Bouvet, “A novel gas sensor transducer based on phthalocyanine heterojunction devices,” *Sensors*, vol. 7, no. 11, pp. 2984–2996, 2007, doi: 10.3390/s7112984.
- [73] Y. Acikbas, R. Capan, M. Erdogan and F. Yukruk, “Thin film characterization and vapor sensing properties of a novel perylenediimide material,” *Sens. Actuat. B*, vol. 160, no. 1, pp. 65–71, 2011, doi:10.1016/j.snb.2011.07.013.
- [74] P. M. Boltovets and B. A. Snopok, “Measurement uncertainty in analytical studies based on surface plasmon resonance,” *Talanta*, vol. 80, no. 2, pp. 466–472, 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2009.07.009.
- [75] J. Crank, “*The mathematics of diffusion*,” London: Oxford University Press., pp. 26-41, 1970.
- [76] M. Bayrakci, F. Ozcan and S. Ertul, “Synthesis of calixamide nanofibers by electrospinning and toxic anion binding to the fiber structures,” *Tetrahedron*, vol. 71, pp. 3404-3410, 2015, doi:10.1016/j.tet.2015.03.090.
- [77] S. Ertul, M. Bayrakci and M. Yilmaz, “Removal of chromate and phosphate anion from aqueous solutions using calix[4]aren receptors containing proton switchable units,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, pp. 1059–1065, 2010, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.121.
- [78] M. Bayrakci and S. Yigiter, “Synthesis of tetra-substituted calix[4]arene ionophores and their recognition studies toward toxic arsenate anions,” *Tetrahedron*, vol. 69, pp. 3218-3224, 2013, doi: 10.1016/j.tet.2013.02.050.
- [79] Y. H. Hifeda and G. W. Rayfield, “Evidence for first-order phase transitions in lipid and fatty acid monolayers,” *Langmuir*, vol. 8, no. 1, pp. 197-200, 1992, doi: 10.1021/la00037a036.
- [80] L. R. Arriaga, I. Lopez-Montero, J. Igenes-Mullol and F. Monroy, “Domain-growth kinetic origin of nonhorizontal phase coexistence plateaux in Langmuir monolayers:

- compression rigidity of a raft-like lipid distribution,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 13, pp. 4509-4520, 2010, doi: 10.1021/jp9118953.
- [81] E. Guzman, E. Santini, M. Ferrari, L. Liggieri, and F. Ravera, Effect of the incorporation of nanosized titanium dioxide on the interfacial properties of 1,2-dipalmitoyl-sn-glycerol-3-phosphocholine Langmuir monolayers,” *Langmuir*, vol. 33, pp. 10715-10725, 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02484.
- [82] J. K. Cox, K. Yu, B. Constantine, A. Eisenberg and R. B. Lennox, “Polystyrene-poly(ethylene oxide) diblock copolymers form well-defined surface aggregates at the air/water interface,” *Langmuir*, vol. 15, no. 22, pp. 7714-7718, 1999, doi: 10.1021/la9901940.
- [83] I. Capan, R. Capan, T. Tanrisever and S. Can, “Poly(methyl methacrylate) monolayers at the air–water interface,” *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 2468-2471, 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.03.026.
- [84] Y. Seo, J.-H. Im, J.-S. Lee, and J.-H. Kim, “Aggregation behaviors of a polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) diblock copolymer at the air/water interface,” *Macromolecules*, vol. 34, no. 14, pp. 4842-4851, 2001, doi: 10.1021/ma002119y.
- [85] A. Ładniak, M. Jurak and A. E. Wiącek, “Langmuir monolayer study of phospholipid DPPC on the titanium dioxide–chitosan–hyaluronic acid subphases,” *Adsorption*, vol. 25, pp. 469-476, 2019, doi.org/10.1007/s10450-019-00037-1.
- [86] E. Piosik, M. Kotkowiak, I. Korbecka, Z. Galewski and T. Martynski, “Photo-switching of a non-ionic azobenzene amphiphile in Langmuir and Langmuir–Blodgett films,” *Phys. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 23386-23396, 2017, doi: 10.1039/c7cp03514d.
- [87] G. C. M. Ruiz, M. A. E. Cruz, A. N. Faria, D. C. Zancanela, P. Ciancaglini and A. P. Ramos, “Biomimetic collagen/phospholipid coatings improve formation of hydroxyapatite nanoparticles on titanium,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 77, pp. 102-110, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.03.204.
- [88] B. Krajewska, P. Wydro and A. Jańczyk, “Probing the modes of antibacterial activity of chitosan. effects of pH and molecular weight on chitosan interactions with membrane lipids in Langmuir films,” *Biomacromolecules*, vol. 12, pp. 4144-4152, 2011, doi: 10.1021/bm2012295.
- [89] F. J. Pavinatto, A. Pavinatto, L. Caseli, D. S. dos Santos Jr., T. M. Nobre, M. E. D. Zaniquelli, and O. N. Oliveira Jr., “Interaction of chitosan with cell membrane models at the air-water interface,” *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 5, pp. 1633-1640, 2007, doi: 10.1021/bm0701550.

- [90] C. I. Camara, J. S. Riva, A.V. Juárez and L. M. Yudi “Interaction of chitosan and self-assembled distearoylphosphatidic acid molecules at liquid/liquid and air/water interfaces. Effect of temperature: Chitosan-Distearoylphosphatidic Acid Interaction,” *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 29, pp. 672-681, 2016, doi: 10.1002/poc.3642.
- [91] V. J. R. de Oliveira, E. A. da Silva, M. L. Braunger, H. Awada, H. de Santana, R. C. Hiorns, C. Lartigau-Dagron and C. de Almeida Olivati, “Molecular organization relationship of low-bandgap polymers at the airwater interface and in solid films,” *J. Mol. Liq.*, vol. 268, pp. 114-121, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.07.018.
- [92] Z.-W. Yu, J. Jin, and Y. Cao, “Characterization of the liquid-expanded to liquid-condensed phase transition of monolayers by means of compressibility,” *Langmuir*, vol. 18, pp. 4530-4531, 2002, doi: 10.1021/la011840.
- [93] S. Belegriou, J. Dorn, M. Kreiter, K. Kita-Tokarczyk, E.-K. Sinner and W. Meier, “Biomimetic supported membranes from amphiphilic block copolymers,” *Soft Matter*, vol. 6, pp. 179-186, 2010, doi: 10.1039/B917318H.
- [94] K. Dopierala, K. Bojakowska, J. Karasiewicz, H. Maciejewski and K. Prochaska, “Interfacial behaviour of cubic silsesquioxane and silica nanoparticles in Langmuir and Langmuir–Blodgett films,” *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 94934-94941, 2016, doi: 10.1039/c6ra18255k.
- [95] M. Jurak, A. E. Wiacek and K. Terpiłowski, “Properties of PEEK-supported films of biological substances prepared by the Langmuir-Blodgett technique,” *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 510, pp. 263-274, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.048.
- [96] G. de Miguel, J. M. Pedrosa, M. T. Martin-Romero, E. Munoz, T. H. Richardson, and L. Camacho, “Conformational changes of a calix[8]arene derivative at the air-water interface,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 9, pp. 3998-4006, 2005, doi: 10.1021/jp045857n.
- [97] F. Liu, G.-Y. Lu, W.-J. He, M.-H. Liu and L.-G. Zhu, “Supramolecular interaction of diamino calix[4]arene derivative with nucleotides at the air–water interface,” *Thin Solid Films*, vol. 414, no. 1, pp. 72–77, 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00433-9.
- [98] A.V. Nabok, A. K. Hassan, A. K. Ray, J. Travls, M. Hofton and A. Dalley, “Langmuir-Blodgett films of compositecalixarene/polyphenylsulphide compounds for ozone sensing,” *IET Sci. Meas. Technol.*, vol. 147, no. 4, pp. 153-157, 2000, doi: 10.1049/ip-smt:20000461.

- [99] C.-X. Yu, F.-L. Hu, J.-G. Song, J.-L. Zhang, S.-S. Liu, B.-X. Wang, H. Meng, L.-L. Liu, L.-F. Ma, "Ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets decorated with tetra-pyridyl calix[4]arene: design, synthesis and application in pesticide detection," *Sens. Actuat. B*, vol. 310, pp. 127819, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.127819.
- [100] R. Ebdelli, A. Rouis, R. Mlika, I. Bonnamour, H.B. Ouada and J. Davenas, "Photo-physical and complexation properties of chromogenic azo-calix[4]arene: application to the detection of Eu³⁺," *J. Mol. Struct.*, vol. 1006, pp. 210–215, 2011, doi:10.1016/j.molstruc.2011.09.010.
- [101] A. Rouis, M. Echabaane, N. Sakly, I. Bonnamour, H. B. Ouada, "Characterization of a sensitive and selective copper optode based on β -ketoimine modified calix[4]arene derivative," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 46, pp. 125–131, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2014.10.026.
- [102] Z. Ozbek, R. Capan, H. Goktas, S. Sen, F. G. Ince, M. E. Ozel and F. Davis, "Optical parameters of calix[4]arene films and their response to volatile organic vapors," *Sens. Actuat. B*, vol. 158, pp. 235-240, 2011, doi:10.1016/j.snb.2011.06.011.
- [103] Z.-H. Guo, Y.-Y. Li, C.-P. Ding, X.-J. Hu, Y. Wen, B. Wang, "A novel Pb²⁺-selective micellar self-assembled fluorescent chemosensor based on amino thiadiazole calix[4]arene derivative," *Inorg. Chem.*, vol. 103, pp. 43-46, 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2019.03.009.
- [104] E. Halay, Y. Acikbas, R. Capan, S. Bozkurt, M. Erdogan and R. Unal, "A novel triazine-bearing calix[4]arene: Design, synthesis and gas sensing affinity for volatile organic compounds," *Tetrahedron*, vol. 75, pp. 2521-2528, 2019, doi: 10.1016/j.tet.2019.03.027.
- [105] Y. Acikbas, S. Bozkurt, E. Halay, R. Capan, M. L. Guloglu, A. Sirit and M. Erdogan, "Fabrication and characterization of calix[4]arene Langmuir–Blodgett thin film for gas sensing applications," *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 89, pp. 77–84, 2017, doi: 10.1007/s10847-017-0732-6.
- [106] S. Sen, F. Davis, R. Capan, Z. Ozbek, M. E. Ozel and G. A. Stanciu, "A macrocyclic tetra-undecyl calix[4]resorcinarene thin film receptor for chemical vapour sensor applications," *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 98, pp. 237–247, 2020, doi: 10.1007/s10847-020-01024-8.

- [107] I. Capan and C. Ozkaya, "Characterization of octaethyl porphyrin thin films with application to determination of volatile organic compounds" *Anal. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 423–432, 2016, doi: 10.1080/00032719.2015.1055575.
- [108] A. V. Nabok, A. K. Hassan, A. K. Ray, O. Omar and V. I. Kalchenko, "Study of adsorption of some organic molecules in calix[4]resorcinolarene LB films by surface plasmon resonance," *Sens. Actuat. B*, vol. 45, pp. 115-121, 1997, doi: 10.1016/S0925-4005(97)00282-7.
- [109] M.-C. Oh, K.-J. Kim, and J.-H. Lee, "Polymeric waveguide biosensors with calixarene monolayer for detecting potassium ion concentration," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 25, 251104, 2006, doi: 10.1063/1.2408659.
- [110] A. K. Hassan, A. K Ray, A. V Nabok and F. Davis, "Spun films of novel calix[4]resorcinarene derivatives for benzene vapour sensing," *Sens. Actuat. B*, vol. 77, no. 3, pp. 638-641, 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00777-8.
- [111] Y. M. Shirshov, S. A. Zynio, E. P. Matsas, G. V. Beketov, A. V. Prokhorovich and E. F. Venger, "Optical parameters of thin calixarene films and their response to benzene, toluene and chloroform adsorption," *Supramol. Sci.*, vol. 4, pp. 491-499, 1997, doi: 10.1016/S0968-5677(97)00033-3.
- [112] Z. I. Katantseva, N. V. Lavrik, A. V. Nabok, O. P. Dimitriev, B. A. Nesterenko, V. I. Kalchenko, S. V. Vysotsky, L. N. Markovskiy and A. A. Marchenko, "Structure and electronic properties of Langmuir–Blodgett films of calixarene/fullerene composite," *Supramol. Sci.*, vol. 4, pp. 341–347, 1997, doi: 10.1016/S0968-5677(97)00014-X.
- [113] L. Pirondini and E. Dalcanale, "Molecular recognition at the gas–solid interface: a powerful tool for chemical sensing," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 5, pp. 695–706, 2007, doi: 10.1039/B516256B.
- [114] P. Sun, Y. Jiang, G. Xie, X. Du and J. Hu, "A room temperature supramolecular-based quartz crystal microbalance (QCM) methane gas sensor," *Sens. Actuat. B*, vol. 141, pp. 104–108, 2009, doi:10.1016/j.snb.2009.06.012.
- [115] M. Brutschy, D. Lubczyk, K. Mullen, and S. R. Waldvogel, "Surface pretreatment boosts the performance of supramolecular affinity materials on quartz crystal microbalances for sensor applications," *Anal. Chem.*, vol. 85, pp. 10526–30, 2013, doi: 10.1021/ac4025818.
- [116] Y. Lu, Y. Chang, N. Tang, H. Qu, J. Liu, W. Pang, H. Zhang, D. Zhang and X. Duan, "Detection of volatile organic compounds using microfabricated resonator array

- functionalized with supramolecular monolayers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 17893–17903, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b04385.
- [117] K. V. Kostyukevych, R. V. Khristosenko, A. S. Pavluchenko, A. A. Vakhula, Z. I. Kazantseva, I. A. Koshets and Y. M. Shirshov, “A nanostructural model of ethanol adsorption in thin calixarene films,” *Sens. Actuat. B*, vol. 223, pp. 470–480, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.09.123.
- [118] H. Richardson, R. A. Brook, F. Davis and C. A. Hunter, “The NO₂ gas sensing properties of calixarene/porphyrin mixed LB films,” *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 284–285, pp. 320–325, 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.11.076.
- [119] J. N. Wilde, J. Nagel and M. C. Petty, “Optical sensing of aromatic hydrocarbons using Langmuir–Blodgett films of a Schiff base co-ordination polymer,” *Thin Solid Films*, vol. 327, no. 1, pp. 726–729, 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(98)00751-2.
- [120] Y. Acikbas, R. Capan, M. Erdogan, L. Bulut and C. Soykan, “Optical characterization and swelling behavior of Langmuir–Blodgett thin films of a novel poly [(styrene(ST)-co-Glycidyl Methacrylate (GMA)],” *Sens. Actuat B*, vol. 241, pp. 1111–1120, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.10.025.
- [121] A. V. Nabok, A. K. Hassan and A. K. Ray, “Condensation of organic vapors within nanoporous calixarene thin films,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, pp. 189–194, 2000.
- [122] A. F. Holloway, A. Nabok, M. Thomson, A. K. Ray and T. Wilkop, “Impedance analysis of the thickness shear mode resonator for organic vapour sensing,” *Sens. Actuat. B*, vol. 99, pp. 355–360, 2004, doi: 10.1016/j.snb.2003.12.002.
- [123] T. V. Basova, C. Tasaltin, A. G. Gurek, M. A. Ebeoglu, Z. Z. Ozturk and V. Ahsen, “Mesomorphic phthalocyanine as chemically sensitive coatings for chemical sensors,” *Sens. Actuat. B*, vol. 96, pp. 70–75, 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00487-8.
- [124] F. G. Ince, H. Goktas, Z. Ozbek, R. Capan and F. Davis, “Plasma polymerized calixarene thin films and their sensing properties to chloroform vapors,” *Mol. Cryst.*, vol. 521, pp. 104–111, 2010, doi: 10.1080/15421401003715819.
- [125] C. D. Natale, D. Salimbeni, R. Paolesse, A. Macagnano and A. D’Amico, “Porphyrins-based opto-electronic nose for volatile compounds detection,” *Sens. Actuat. B*, vol. 65, pp. 220–226, 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00316-0.
- [126] F. I. Bohrer, A. Sharoni, C. Colesniuc, J. Park, I. K. Schuller, A. C. Kummel and W. C. Trogler, “Gas sensing mechanism in chemiresistive cobalt and metal-free phthalocyanine thin films,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 5640–5646, 2007, doi: 10.1021/ja0689379.

- [127] C. Huang, S. Barlow, and S. R. Marder, "Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics," *J. Org. Chem.*, vol. 76, pp. 2386-2407, 2011, doi: 10.1021/jo2001963.
- [128] I. Capan and B. Ilhan, "Gas sensing properties of mixed stearic acid/phthalocyanine LB thin films investigated using QCM and SPR," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 456-461, 2015.
- [129] J. K. Abraham, B. Philip, A. Witchhurch, V. K. Varadan and C. C. Reddy, "A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor," *Smart Mater. Struct.*, vol. 13, pp. 1045-1049, 2004, doi: 10.1088/0964-1726/13/5/010.
- [130] S. M. Toplis, S. W. James, F. Davis, S. P. J. Higson and R. P. Tatam, "Optical fibre long period grating based selective vapour sensing of volatile organic compounds," *Sens. Actuat. B*, vol. 143, pp. 629-634, 2010, doi: 10.1016/j.snb.2009.10.008.
- [131] Y. Huang, X. Liu, Q. Wang, J. Fu, L. Zhao, Z. Liu and D. Jin, "Highly responsive ethylenediamine vapor sensor based on a perylenediimide-camphorsulfonic acid complex via ionic self-assembly," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 7644-7651, 2017, doi: 10.1039/C7TC02580G.
- [132] T. V. Basova, E. Kol'tsov, A. K. Ray, A. K. Hassan, A. G. Gurek and V. Ahsen, "Liquid crystalline phthalocyanine spun films for organic vapour sensing," *Sens. Actuat. B*, vol. 113, pp. 127-134, 2006, doi.org/10.1016/j.snb.2005.02.038.
- [133] F. Temel and M. Tabakci, "Calix[4]arene coated QCM sensors for detection of VOC emissions: methylene chloride sensing studies," *Talanta*, vol. 153, pp. 221-227, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.03.026.
- [134] M. Biesaga, K. Pyrzynska and M. Trojanowicz, "Porphyrins in analytical chemistry: a review," *Talanta*, vol. 51, no. 2, pp. 209-224, Feb. 7, 2000, doi: 10.1016/S0039-9140(99)00291-X.
- [135] I. Capan, M. Erdogan, G. A. Stanciu, R. Hristu, and M. Goktepe, "The interaction between the gas sensing and surface morphology properties of LB thin films of porphyrins in terms of the adsorption kinetics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 136, pp. 1130-1136, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.08.064.
- [136] S. Korposh, F. Davis, S. W. James, T. Wang, S.-W. Lee, S. Higson and R. P. Tatam, "Detection of volatile organic compounds (VOCs) using an optical fibre long period grating with a calixarene anchored mesoporous thin film," *Proc. SPIE*, vol. 8794, pp. 131-146, 2013. doi: 10.1117/12.2026270.

- [137] A. A. Umar, M. M. Salleh and M. Yahaya, "Enriching the selectivity of metalloporphyrins chemical sensors by means of optical technique," *Sens. Actuat. B*, vol. 85, no. 3, 2002, pp. 191-196, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00105-3.
- [138] A. A. Umar, M. M. Saleh and M. Yahya, "Optical gas sensing selectivity property of ruthenium (II)-metalloporphyrins Langmuir-Blodgett films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 1, pp. 53-56, 2008, doi: 10.1016/j.cap.2007.04.006.
- [139] J. L. Casas-Hinestroza, M. Bueno, E. Ibáñez and A. Cifuentes, "Recent advances in mass spectrometry studies of non-covalent complexes of macrocycles - A review," *Anal. Chim. Acta.*, vol. 1081, pp. 32-50, Nov. 12, 2019, doi: 10.1016/j.aca.2019.06.029.
- [140] X.-L. Ni, X. Xiao, H. Cong, Q.-J. Zhu, S.-F. Xue, and Z. Tao, "Self-Assemblies based on the "outer-surface interactions" of cucurbit[n]urils: new opportunities for supramolecular architectures and Materials," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 1386–1395, 2014, doi: 10.1021/ar5000133.
- [141] I. A. Koshets, Z. I. Kazantseva, Y. M. Shirshov, S. A. Cherenok and V. I. Kalchenko, "Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors," *Sens. Actuat. B*, vol. 106, no. 1, 177–181, 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.05.054.
- [142] V. I. Kalchenko, I. A. Koshets, E. P. Matsas, O. N. Kopylov, A. Solovyov, Z. I. Kazantseva and Y. M. Shirshov, "Calixarene-based QCM sensors array and its response to volatile organic vapors," *Mater. Sci.*, vol. 20, no. 3, 73–88, 2002.
- [143] J. Hromadka, S. Korposh, M. Partridge, S. W. James, F. Davis, D. Crump and R. P. Tatam, "Volatile organic compounds sensing using optical fibre long period grating with mesoporous nano-scale coating," *Sensors*, vol. 17, no. 2, 2017, doi:10.3390/s17020205.
- [144] M. Ozmen, Z. Ozbek, S. Buyukcelebi, M. Bayrakci, S. Ertul, M. Ersoz and R. Capan, "Fabrication of Langmuir–Blodgett thin films of calix[4]arenes and their gas sensing properties: Investigation of upper rim para substituent effect," *Sens. Actuat. B*, vol. 190, pp. 502–511, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.09.008.
- [145] Z. Cao, Y.-L. Zheng, F.-C. Gong, S. Long, P. Chen and X.-C. He, "Recognition of alkyl ketone molecules based on thickness-shear-mode acoustic sensors with calixarene derivatives," *Microchem. J.*, vol. 86, no. 1, pp. 71–79, 2007, doi: 10.1016/j.microc.2006.11.001.
- [146] G. G. Talanova, V. S. Talanov, M. G. Gorbunova, H. S. Hwang and R. A. Bartsch, "Effect of upper rim para-alkyl substituents on extraction of alkali and alkaline earth

- metal cations by di-ionizable calix[4]arenes,” *J. Chem. Soc. Perkin-Trans. 2*, no. 12 pp. 2072–2077, 2002, doi: 10.1039/b207301c.
- [147] Z. Cao, K. Murayama, and K. Aoki, “Thickness-shear-mode acoustic wave sensor for acetone vapour coated with C-ethylcalix[4]resorcinarene and C–H··· π interactions as a molecular recognition mechanism,” *Anal. Chim. Acta.*, vol. 448, pp. 47–59, 2001, doi: 10.1016/S0003-2670(01)01325-3.
- [148] R. Ungaro and A. Pochini, “Molecular inclusion in functionalized macrocycles. Part 8. The crystal and molecular structure of calix[4]arene from phenol and its (1:1) and (3:1) acetone clathrates,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, vol. 11, 1984.
- [149] G. Lu, F. Liu, Y. Liu, W. He, Q. Li, and L. Zhu, “Crystal structure of the molecular inclusion complex of 5, 17-di-t-butyl-26, 28-disubstituted calix[4]arene with acetone (1:3),” *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 29, no. 10, pp. 1121–1125, 1999.
- [150] K. D. Schiebaum, A. Gerlach, W. Gopel, W. M. Muller, F. Vogtle, A. Dominik and H. J. Roth, “Surface and bulk interactions of organic molecules with calixarene layers,” *J. Anal. Chem.*, vol. 349, pp. 372–379, 1994.
- [151] Y. Acikbas, G. D. Tetik, L. Noory, S. Bozkurt, R. Capan, M. Erdogan and C. Ozkaya, “Improvement of sensing properties for polymer based gas sensors via host–guest principles,” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 96, pp. 315–323, 2020, doi: 10.1007/s10847-019-00974-y.
- [152] A. N. Kursunlu, Y. Acikbas, M. Ozmen, M. Erdogan and R. Capan, “Haloalkanes and aromatic hydrocarbons sensing using Langmuir-Blodgett thin film of pillar[5]arene-biphenylcarboxylic acid,” *Colloids Surf. A*, vol. 565, pp. 108–117, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.12.050.
- [153] K. Buyukkabasakal, S. Celik Acikbas, A. Deniz, Y. Acikbas, R. Capan, and M. Erdogan, “Chemical sensor properties and mathematical modeling of graphene oxide Langmuir-Blodgett thin films,” *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 20, 2019, doi: 10.1109/JSEN.2019.2926367.
- [154] Y. Acikbas, G. D. Tetik, C. Ozkaya, S. Bozkurt, R. Capan and M. Erdogan, “Developing of N-(4-methylpyrimidine-2-yl)methacrylamide Langmuir–Blodgett thin film chemical sensor via quartz crystal microbalance technique,” *Microsc. Res. Tech.*, vol. 83, pp. 1198–1207, 2020, doi.org/10.1002/jemt.23511.
- [155] C. Ozkaya, R. Capan, M. Erdogan, F. Ozcil, F. Yukruk, “N,N'-Bis(L-alanine tert-butylester)-3,4:9,10-Perylene Diimide Molecule for Volatile Organic Vapor

Detection,” *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 5, pp. 1057-1070, 2020, doi: 10.1039/D0ME00010H.

- [156] A. N. Sokolov, M. E. Roberts, O. B. Johnson, Y. Cao, and Z. Bao, “Induced sensitivity and selectivity in thin-film transistor sensors via calixarene layers,” *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 2349–2353, 2010, doi: 10.1002/adma.200903305.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cansu ÖZKAYA
Doğum tarihi ve yeri : 09.06.1989 Balıkesir
e-posta : cansuzky@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik	2015
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik	2012
Lise	Bahçelievler Lisesi	2007

Yayın Listesi

- [1] I. Capan and C. Ozkaya, “Characterization of octaethyl porphyrin thin films with application to determination of volatile organic compounds” *Anal. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 423–432, 2016, doi: 10.1080/00032719.2015.1055575.
- [2] Y. Acikbas, C. Ozkaya, S. Bozkurt, R. Çapan, M. Erdoğan and G. D. Tetik, “Organic vapor sensing properties and characterization of α -naphthylmethacrylate LB thin films,” *J. Macromol. Sci. A*, vol. 56, no. 9, pp. 845–853, 2019, doi: 10.1080/10601325.2019.1612253.
- [3] C. Ozkaya, R. Capan, M. Erdogan, F. Ozcil and F. Yukruk, “N,N'-Bis(L-alanine tert-butylester)-3,4:9,10-perylene diimide molecule for volatile organic vapor detection,” *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 5, pp. 1057-1070, 2020, doi: 10.1039/D0ME00010H.
- [4] C. Ozkaya, R. Capan, M. Erdogan, M. Bayrakci, M. Ozmen and Y. Acikbas, “Fabrication of picoline amide-based calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin film for volatile organic vapor sensing application,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 710, no. 1, pp. 49–65, 2020, doi: 10.1080/15421406.2020.1829309 [**Tezden türetilmiştir**].
- [5] Y. Acikbas, G. D. Tetik, L. Noory, S. Bozkurt, R. Capan, M. Erdogan and C. Ozkaya, “Improvement of sensing properties for polymer based gas sensors via host-guest principles,” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 96, pp. 315–323, 2020, doi: 10.1007/s10847-019-00974-y.
- [6] Y. Acikbas, G. D. Tetik, C. Ozkaya, S. Bozkurt, R. Capan and M. Erdogan, “Developing of N-(4-methylpyrimidine-2-yl)methacrylamide Langmuir-Blodgett thin film chemical sensor via quartz crystal microbalance technique,” *Microsc. Res. Tech.*, vol. 83, pp. 1198–1207, 2020, doi.org/10.1002/jemt.23511.
- [7] H. Abu-Ali, C. Ozkaya, F. Davis, N. Walch and A. Nabok, “Electrochemical aptasensor for detection of dopamine,” *Chemosensors*, vol. 8, 2020, doi:10.3390/chemosensors8020028.

- [8] N. Zeybek, Y. Acikbas, S. Bozkurt, A. Sirit, R. Çapan, M. Erdogan and C. Ozkaya, "Developing of the calixarene based diamide chemical sensor chip for detection of aromatic hydrocarbons' vapors," *J. BAUN Inst. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 1, pp. 291-300, 2021, doi:10.25092/baunfbed.850859.
- [9] M. Durmaz, Y. Acikbas, S. Bozkurt, R. Capan, M. Erdogan and C. Ozkaya, "A novel calix[4]arene thiourea decorated with 2-(2-Aminophenyl)benzothiazole moiety as highly selective chemical gas sensor for dichloromethane vapor," *ChemistrySelect*, vol. 6, pp. 4670–4676, 2021, doi: 10.1002/slct.202100631.
- [10] Yaser Acikbas, Matem Erdogan, Rifat Capan, Cansu Ozkaya, Yasemin Baygu, Nilgün Kabay, Yaşar Gök, "Preparation of Zinc (II) phthalocyanine-based LB thin film: Experimental characterization, the determination of some optical properties and the investigation of the optical sensing ability," *Optik*, vol. 245, pp. 167661, 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.167661.