

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



**UÇUCU ORGANİK GAZLAR İLE FOSFAT İÇEREN KALIKSEREN
İNCE FİLMLEİN DİFÜZYON ETKİLEŞİMİNİN İNCELENMESİ**

TUBA İLBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İnci ÇAPAN (Tez Danışmanı)
Doç. Dr. Sibel ŞEN
Dr. Öğr. Üyesi Gülay İNLEK

BALIKESİR, OCAK - 2022

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Uçucu Organik Gazlar İle Fosfat İçeren Kalikseren İnce Filmlerin Difüzyon Etkileşiminin İncelenmesi**” 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.

Tuba İLBİ

ÖZET

UÇUCU ORGANİK GAZLAR İLE FOSFAT İÇEREN KALIKSEREN İNCE FİLMLERİNİN DİFÜZYON ETKİLEŞİMİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUBA İLBİ

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. İNCİ ÇAPAN)

BALIKESİR, OCAK - 2022

Bu çalışmada, uçucu organik gazlar ile etkileşen ince filmlerin difüzyon etkileşimi araştırılmıştır. İncelenmek üzere fosfor içeren kalikseren maddeler seçilmiştir. Çalışmada uçucu organik gaz moleküllerinin etkileşmesi için kalikseren maddeler Langmuir-Blodgett ince film üretim tekniği ile nano boyutlarda üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin karakterizasyonu Yüzey Plazmon Rezonans Tekniği ve UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile yapılmıştır. Üretilen ince filmlerinin uçucu organik gazlar ile etkileşim özellikleri Yüzey Plazmon Rezonansı tekniği kullanılarak incelenmiştir. İnce filmlerin kinetik süreçleri modellenerek difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon modeli yüzeyde hızlı etkileşim bölgesi olan 1. Bölge ve ince filmin içerisine nüfuz etme şeklinde gerçekleşen yavaş etkileşme bölgesi olan 2. Bölge olmak üzere sınıflandırılmıştır. Fosfor içeren iki farklı kalikseren malzeme kullanılarak üretilen ince filmlerin difüzyon katsayıları Fick'in 2. Yasası kullanılarak her iki bölge için de hesaplanmıştır ve difüzyon katsayıları birinci bölge etkileşimi için $0,31 \times 10^{-22} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ - $73,62 \times 10^{-22} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ aralığında iken, ikinci etkileşme bölgesi için $0,10 \times 10^{-24} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ - $301,30 \times 10^{-24} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ aralığında belirlenmiştir. İkinci etkileşme bölgesi için daha düşük difüzyon katsayısı değerleri bu bölge için etkileşimin ilk bölgeye göre daha yavaş olduğunu göstermektedir. En yüksek difüzyon katsayısına sahip olan uçucu organik gazlar iki farklı etkileşme bölgesi için ayrı ayrı tespit edilmiş ve gaz etkileşme mekanizması bakımından incelenmiştir. Gaz etkileşme mekanizmasında yüzey etkileşimi bakımından gaz moleküllerinin dipol momentleri; ince filmin içine nüfuz etme etkileşimi bakımından gaz moleküllerinin kırılma indislerinin etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Difüzyon katsayısı, gaz algılayıcı, kalikseren, uçucu organik gazlar

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE DIFFUSION INTERACTION OF THE VOLATILE ORGANIC GASES AND PHOSPHATE CONTAINING CALIXARENE THIN FILMS

MSC THESIS

TUBA İLBI

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. İNCİ ÇAPAN)

BALIKESİR, JANUARY - 2022

This study exhibits the diffusion of thin films interacting with volatile organic gases. Phosphorus-containing calixarene materials were used and produced in nano sizes by using Langmuir-Blodgett thin film fabrication technique. Surface Plasmon Resonance Technique and UV-Visible Spectroscopy were used to produce thin films. The interaction properties of the produced thin films with volatile organic gases were investigated by the Surface Plasmon Resonance technique. Diffusion coefficients were calculated by modelling the kinetic responses of the films. The diffusion model is classified as Region 1, which is the fast interaction region with the surface. Region 2 is the slow interaction region to influence into the thin film. Diffusion coefficients of the films prepared using phosphate containing two different calixarene molecules were calculated for both regions using Ficks' 2nd law and the diffusion coefficients for the first region of the interaction were found to be between $0,31 \times 10^{-22}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) - $73,62 \times 10^{-22}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) while the diffusion coefficients for the second region of the interaction were between $0,10 \times 10^{-24}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) - $301,30 \times 10^{-24}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Lower diffusion coefficient values for the second interaction region indicate that the interaction is slower than for the first region. The volatile organic gases with the highest diffusion coefficient were determined for both two different interaction regions and investigated in terms of gas interaction mechanism. Dipole moments of the gas molecules are effective in terms of the surface interaction while the refractive indexes of the gas molecules were effective in terms of the penetrating interaction into the thin film structure.

KEYWORDS: Diffusion coefficients, gas sensor, calixarene, volatile organic compounds

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	3
2.1 Kalikseren Malzemeler	3
2.2 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Tekniği.....	4
2.3 Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Tekniği	8
2.4 Fick Yasası ve Difüzyon Modeli	10
2.5 WINSPALL Yazılımı	12
3. DENEYSEL KISIM	13
3.1 M12 ve M13 İnce Filmlerinin İzoterm Grafikleri.....	13
3.2 M12 ve M13 İnce Film Transfer Grafikleri.....	15
3.3 M12 ve M13 İnce Filmlerinin UV-Görünür Bölge Sonuçları	16
3.4 M12 ve M13 İnce Filmlerinin SPR Eğrisi Grafikleri	18
3.5 M12 ve M13 İnce Filmlerinin SPR Eğrilerinin WINSPALL Yazılımı ile Değerlendirilmesi.....	19
3.5.1 M12 İnce Filmine Ait SPR Eğrisi Analizi	19
3.5.2 M13 İnce Filmine Ait SPR Eğrisi Analizi	21
3.6 M12 ve M13 İnce Filmlerinin Kinetik Çalışmaları	22
3.7 Fick Yasasının Uygulanması	26
3.8 Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması	31
4. SONUÇ VE YORUMLAR	34
5. KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Kaliks[4]aren ortho difosfat esterlerinin sentez şeması ve elde edilen M12 ve M13 moleküllerinin kimyasal yapısı .i: $AlCl_3$, Fenol, Toluen; ii: Trietilamin, $C_4H_{10}O_3PCl$, Kloroform.	4
Şekil 2.2: Bir amfifilik molekülün şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.3: Çift vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi. Sağ üst köşede tekne ile üretilmesi mümkün olan ince film tipleri bulunmaktadır.	6
Şekil 2.4: İdeal izoterm grafiğinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.5: SPR sistemi ve gaz odasının şematik gösterimi (Kretchmann Konfigürasyonu). .	9
Şekil 2.6: Yansıyan ışığın normalle yaptığı açıya bağlı olarak yansıyan ışık şiddetinin değişimi.....	10
Şekil 3.1: M12 maddesine ait izoterm grafiği.	14
Şekil 3.2: M13 maddesine ait izoterm grafiği.	14
Şekil 3.3: 23 tabaka M12 LB ince filmine ait transfer grafiği.	15
Şekil 3.4: 23 tabaka M13 LB ince filmine ait transfer grafiği.	16
Şekil 3.5: M12 çözeltisi ve 23 tabakalı M12 LB ince filmine ait UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	17
Şekil 3.6: M13 çözeltisi ve 23 tabakalı M13 LB ince filmine ait UV-Görünür Bölge Spektrumu.....	17
Şekil 3.7: M12 LB ince filmine ait SPR eğrisi.....	18
Şekil 3.8: M13 LB ince filmine ait SPR eğrisi.....	19
Şekil 3.9: Üzerine M12 LB ince filmi üretilen altın yüzey için elde edilen uyum grafiği..	20
Şekil 3.10: Altın yüzey üzerine üretilen M12 LB ince filmine ait uyum grafiği.	20
Şekil 3.11: Üzerine M13 LB ince filmi üretilen altın yüzey için elde edilen uyum grafiği.	21
Şekil 3.12: Altın yüzey üzerine üretilen M13 LB ince filmine ait uyum grafiği.	22
Şekil 3.13: 23 tabakalı M12 ince filminin kloroform gazı ile etkileşimi.	23
Şekil 3.14: 23 tabakalı M13 ince filminin kloroform gazı ile etkileşimi.	24
Şekil 3.15: Zamana bağlı normalize yansıyan ışık şiddetine değişimlerinin oluşturulması süreci.....	25
Şekil 3.16: M12 ince filminin diklorometan uçucu organik gazının %20 - %100 doymuş konsantrasyonları için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranının değişimi.	26
Şekil 3.17: M12 LB ince filminin benzen molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.	27
Şekil 3.18: M12 LB ince filminin kloroform molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.	27
Şekil 3.19: M12 LB ince filminin diklorometan molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.	28
Şekil 3.20: M12 LB ince filminin toluen molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.	28
Şekil 3.21: M13 LB ince filminin benzen molekülleri için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.....	29
Şekil 3.22: M13 LB ince filminin kloroform molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.	29

Şekil 3.23: M13 LB ince filminin diklorometan molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.	30
Şekil 3.24: M13 LB ince filminin toluen molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti değişimi.....	30



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: M12 ve M13 maddelerine ait çözeltilerin bilgileri.....	13
Tablo 3.2: M12 ince filmine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.....	31
Tablo 3.3: M13 ince filmine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.....	32



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımı yönlendiren, bana her aşamada rehber olan, engin fikirleriyle yetişme ve gelişme katkıda bulunan, bilimsel yaklaşımı kendisinden öğrendiğim ve kendisinin yüksek lisans öğrencisi olduğum için kendimi çok şanslı hissettiğim sayın danışman hocam Prof. Dr. İnci ÇAPAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddelerin teminini sağlayan Doç. Dr. Mevlüt BAYRAKÇI'ya teşekkür ederim.

Tez aşamasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Senem KAYRAL'a ve Halime SALKIM'a, öğrencim Aleyna ÖZCAN'a, kuzenim Burak Berk GÜLTEKİN'e ve öğrenim hayatım boyunca emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim canım aileme teşekkür ederim.

Balıkesir, 2022

Tuba İlbi

1. GİRİŞ

Uçucu organik bileşikler, oda sıcaklığında kolay buharlaşan, çevremizde ve endüstride yaygın olarak bulunan, insan sağlığına ve ozon tabakasına zararlı karbon bazlı kimyasal organik bileşiklerdir. Uçucu organik bileşiklerin, kapalı ortamlarda bulunma seviyeleri değişkenlik gösterir. İç ortam havasında bulunan organik bileşikler kimyasal yapılarına göre, fiziksel özelliklerine göre, potansiyel sağlık etkilerine göre sınıflandırılır. Dünya Sağlık Örgütüne göre organik bileşikler kaynama noktalarına göre Çok Uçucu Organik Bileşikler (VVOC), Uçucu Organik Bileşikler (VOC), Yarı Uçucu Organik Bileşikler (SVOC), Partikül Maddeler ile Birleşmiş Organik Bileşikler (POM) olarak sınıflandırılır [1]. İç ortam havasında bulunan organik bileşikler bazı parafinleri, benzenden naftaline kadar geniş bileşikler kapsar ve kaynama noktaları düşük olduğu için oda atmosferinde buhar halinde bulunurlar. Toluen, aseton, etil alkol, benzen, ksilen, diklorometan, propanol, methanol, kloroform uçucu organik gazlara örnek olarak verilebilir.

İnce filmler teknolojide çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Çeşitli ince film üretim teknikleri ile kalınlıkları mikrometre ile nanometre mertebesi aralığında değişen ince filmler üretilmektedir. Kullanılan ince film üretim tekniklerinden biri de Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim tekniğidir. LB ince filmler moleküler düzenleri ve kalınlıkları değiştirilebilen nanometre boyutundaki filmlerdir. Bu sebeple de fizik, kimya, biyoloji alanlarında kullanılırlar. Ayrıca fizikte optik ve elektrik dalında kullanılırlar. Piroelektrik özellikteki LB filmler sıcaklık değişimine duyarlı oldukları için uzay araştırmaları, askeri alanlarda ve sanayide sensör şeklinde kullanılmaktadır [2]. Aynı şekilde yangın alarmları, gece görüntüleme cihazları LB filmler kullanılarak üretilmektedir. Ayrıca LB filmler elektronik devrelerde kapasitör olarak kullanılmaktadır [3]. Son yüzyılda çevre kirliliğinin artması ile LB ince filmler gaz sensörü uygulamasında kullanılmaktadır [4].

Kalikseren maddeler (makromoleküler konaklar) yapısal gevşeklikleri sebebiyle konuk moleküllerle kompleks yapan makrosiklik bileşiklerdir. Kaliks[n]arenlerin mükemmel LB film oluşturucu malzemeler olduğu literatürde bilinmektedir. Kalikserenler organik çözücülerde az çözünmelerine rağmen suda çözünmemektedirler ve su yüzeyinde düzenli bir yayılım göstererek LB ince filmleri olarak kolayca aktarılabilirler. Kalikserenler boşlukları içindeki belirli iyonları veya küçük molekülleri bağlayabilir ve diğer türlere karşı yüksek oranda gözenekli ve düzgün bir LB ince film üretmek için uçucu organik bileşikler

gibi gaza duyarlı bir molekülün içine gömülebildiği gözlenmektedir. Katı yüzeye ince tabakalar halinde transfer edilebilmektedirler. Kaliksereenler ayrıca simetrik ve simetrik olmayan yapıda LB ince film üretiminde kullanılmaktadır. Elektriksel iletkenlik özellikleri uygundur. Kaliksereen ince filmler düzenli ve birbiriyle özdeş çok katlı LB filmlerin üretilmesine katkı sağlar [5].

Organik ince filmlerin hangi gaza duyarlı olduğu seçilen (LB) ince film maddesinin kimyasal yapısına bağlıdır. Moleküler boşluk içeren ince film malzemeleri bu boşluk içerisine gaz molekülünün nüfuz etmesine olanak tanır. Uçucu organik gazlar ile ince film etkileşimi gaz moleküllerinin ince film yüzeyine tutunması (yüzey etkileşmesi) ve ince filmin içine nüfuz etmesi (difüzyon) şeklinde olur. Difüzyon; maddelerin çok yoğun ortamdan az yoğun ortama doğru geçmesidir. Bu harekete moleküllerin kinetik enerjisi sebep olur ve bu durum iki ortamın yoğunlukları eşit olana kadar devam eder.

Bu çalışmada uçucu organik gazlar ile fosfat içeren kaliksereen ince filmlerin difüzyon etkileşiminin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla bu tezin ikinci bölümü olan method ve yöntem kısmında kullanılan kaliksereen moleküller, bu moleküllerin katı alttaş üzerine aktarılabilmesi için kullanılan LB ince film üretim tekniği, Yüzey Plazmon Rezonans Tekniği, Fick yasası, difüzyon modeli ve WINSPALL yazılımı açıklanmıştır.

Tezin üçüncü bölümünde tüm deneysel sonuçlar ve hesaplamalar verilmiştir. İnce film üretimi için gerekli olan çözelti hazırlama aşaması, bu çözeltilere ait olan izoterm grafikleri yorumlanarak uygun LB ince film üretim koşullarının nasıl tespit edildiği açıklanmıştır. İnce film üretimine ait transfer grafikleri verilmiştir. Üretilen ince filmlerin UV-Görünür Bölge Spektrumları ve Yüzey Plazmon Rezonansı yöntemi ile yapılan karakterizasyonlarına ait sonuçlar yorumlanmıştır. İnce filmlerin gaz molekülleri ile etkileşimine ait kinetik grafikler yine bu bölümde yer almaktadır. Bu kinetik veriye Fick'in difüzyon denkleminin uygulanması ve difüzyon katsayılarının hesaplanmasına dair tüm sonuçlar verilmiştir.

Tezin sonuç kısmında elde edilen bulgular yorumlanarak özetlenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

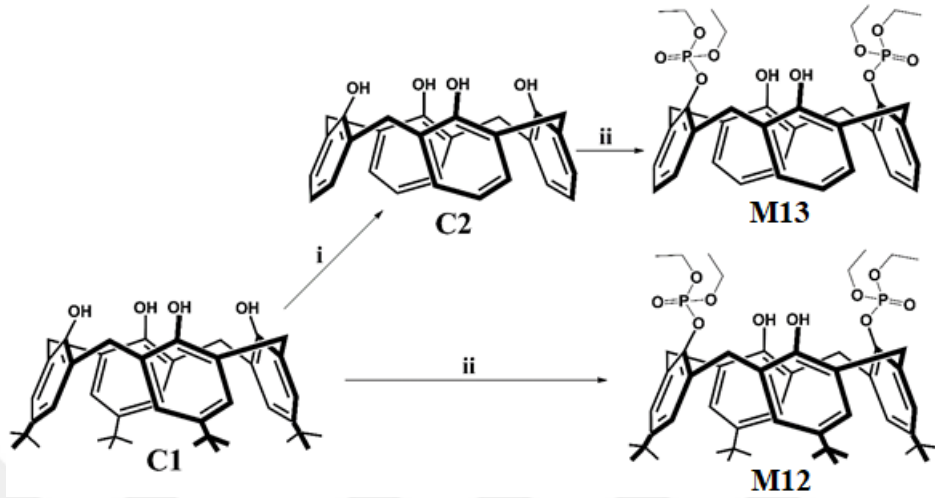
Bu bölümde sırasıyla kullanılan kimyasal malzeme tanıtılarak; bu madde ile üretilen ince filmlerin üretim parametreleri ve karakterizasyonları, bu filmlerin uçucu organik gazlara maruz bırakılması ile elde edilen kinetik grafikler ve kinetik datanın modellenerek difüzyon katsayılarının hesaplanması süreci açıklanmıştır. Elde edilen deneysel veriler listelenmiştir.

2.1 Kalikseren Malzemeler

Kalikserenler, boyutları kaliks halkasındaki monomerlerin sayısına bağlı olan bir boşluğu kapatmak için döngüsel olarak birleştirilmiş fenolik monomerler içeren döngüsel sepet şekilli moleküllerdir. Bu moleküller metilen köprüsü kurarak fenolik monomerleri birbirine bağlar ve hidrofobik boşluk oluşturur ve bu fenol halkalarına bağlı olarak da üç farklı şekilde sentezlenebilir: Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren, kaliks[8]aren. Kalikserenler içindeki boşluklar, farklı boyutlardaki, moleküler gazların gereksinimlerine göre değişmektedirler. Kalikserenler erime noktaları yüksek, organik çözücülerde az çözünen, suda ve bazik ortamda çözünmeyen, kolay türevlenebilen bileşiklerdir [3].

İnce filmlerde kullanılan kimyasal etken maddelerin gaz molekülleriyle yaptığı etkileşimler duyarlılık ve seçiciliğe etki eder. Kalikserenlerin, boşluklu yapıda olmaları sebebiyle gaz molekülleri bu boşluklarda yerleşim sağlar. Sentetik esneklik ve konak misafir etkileşimi açısından kalikserenler, çeşitli potansiyel uygulamalar için kullanılır. Kalikserenlerin temel şekli üst ve alt kenar merkezli bir halkaya sahip sepet şekline benzer ve bu özellikleri nedeniyle konak moleküller olarak hareket edebilmektedirler. Küçük moleküller ve konuk iyonlar açısından farklı seçiciliğe sahip çeşitli türevler hazırlanabilmek amacıyla üst ve/veya alt kenarları değiştirmek kolaydır. Halkalı esnek yapıli oligomer bileşiklerdir ve karakterize edilmeleri kolaydır. Literatürde farklı kalikseren sensör tipleri yer almaktadır. Kalikserenler elektrik alana karşı duyarlıdır. Organik moleküller ile kompleks yapabilirler. Piezoelektrik kuvars kristal kalikseren sensörleri, gaz fazında olan uçucu organik bileşikleri (VOC's) incelemek için kullanılmaktadır. Simetrik ve simetrik olmayan LB ince filmler elektriksel ölçümler için bir avantaj sağlamaktadır. Kalikseren LB filmleri kutuplanmaya ve elektrik alana karşı hassastır [6].

Bu çalışmada kullanılan kalikseren ortho fosfonato diester türevi maddelerin sentez şeması ve kimyasal yapısı Şekil 2.1 ile verilmiş ve kullanılan bu maddeler M12 ve M13 olarak isimlendirilmişlerdir.

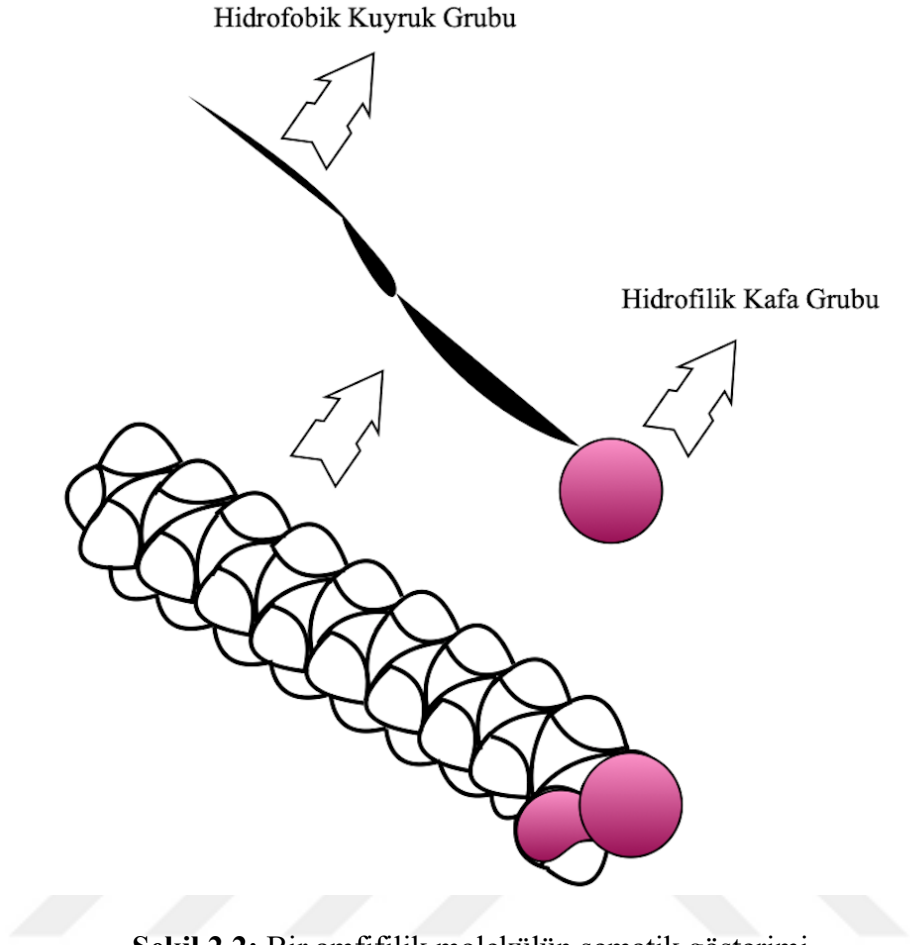


Şekil 2.1: Kaliks[4]aren ortho difosfat esterlerinin sentez şeması ve elde edilen M12 ve M13 moleküllerinin kimyasal yapısı .i: AlCl₃, Fenol, Toluen; ii: Trietilamin, C₄H₁₀O₃PCl, Kloroform.

Bileşik M12 ve M13'ün sentez prosedürü ve kimyasal yapısı literatürde M. Bayrakçı ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada verilmiştir [7].

2.2 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Tekniği

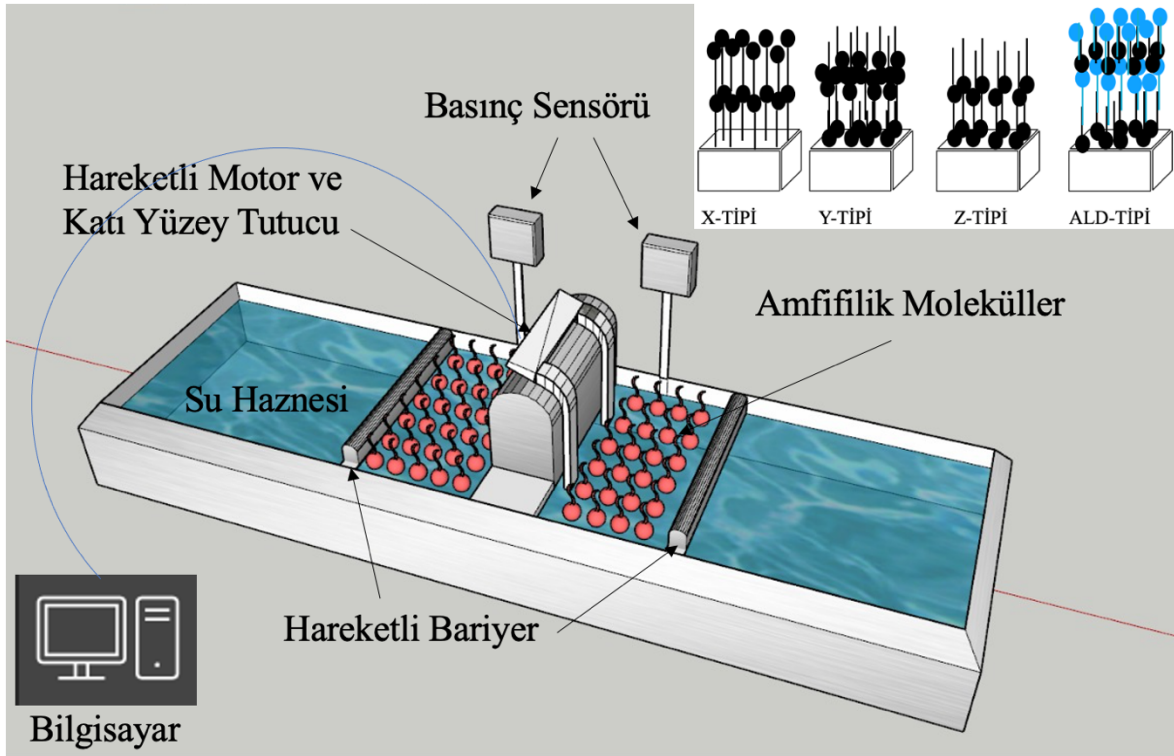
LB ince filmler su yüzeyinde bulunan çeşitli amfifilik (suda çözünmeyen), tek katlı ve çok katlı organik moleküllerin katı bir alttaş üzerine aktarılmasıyla üretilir. Bu yöntemle LB ince film üretim tekniği adı verilir. LB ince film tekniğinin kullanılmasındaki en büyük avantaj ince film üretiminde filmlerin moleküler düzenlerinin kontrol edilebilir olmasıdır [8]. LB ince film moleküllerinin suyu seven (hidrofilik) polar kafa kısmının su molekülleri tarafından çekilip, suyu sevmeyen (hidrofobik) apolar kuyruk kısmının itilmesi Langmuir karakteristik özellikleri hakkında bilgi verir. LB ince film maddeleri her iki grubu içerisinde barındırdığı için amfifilik moleküller olup su ve hava arasında yüzmektedirler. Şekil 2.2 ile bir amfifilik molekülün yapısı şematik olarak verilmiştir. LB ince film maddelerine amfifilik olan yağ asitleri (alkol, ester, amin), kalikseren, fitalosayn, polimerler vb. örnek olarak verilebilir. Bu maddelere çeşitli fonksiyonel gruplar eklenerek LB ince film üretim tekniği için uygun moleküller sentezlenebilmektedir [9].



Şekil 2.2: Bir amfifilik molekülün şematik gösterimi

LB ince film teknesi su yüzeyindeki amfifilik moleküllerin, tek katman şeklinde sıkıştırılıp yüzey davranışlarının incelenmesi ya da alttaş üzerine tekli veya çoklu tabakaları yerleştirme amacıyla kullanılmaktadır. Günümüzde bilgisayar kontrollü tek vagonlu veya çift vagonlu LB ince film tekneleri kullanılmaktadır. Çift vagonlu LB ince film üretim teknesinin şematik gösterimi Şekil 2.3 ile verilmiştir. Şekil içerisinde sağ üst köşede LB ince film üretim teknesi kullanılarak üretilen ince film tipleri gösterilmiştir. LB ince film tekneleri hareketli bariyer, mikro terazi ve alttaş tutucudan oluşur. Tekne ve bariyerler hidroforobik maddeden (PTFE) üretilmektedir. Hareketli bariyerler su yüzey alanının belirlenmesini, yüzey basıncının kontrolünü ve su yüzeyinde bulunan amfifilik moleküllerin sıkıştırılmasını sağlar. Bariyerlerin açık ve kapalı olduğu durumlar su yüzeyinin maksimum ve minimum alana sahip olduğu durumları göstermektedir. Mikro terazi basınç sensörüne asılı olan kromatografi kâğıdı sayesinde yüzey basıncını ölçer. Alttaş bir motora bağlı olup dik yukarı ve aşağı 90 derecelik (tek vagonlu) veya 360 derece dönebilen (çift vagonlu) katı yüzey tutucu ile su-ince tabaka-hava arasında hareket ederek su yüzeyindeki moleküllerin alttaş

transfer edilmesini sağlar. Tüm sistem bilgisayar kontrollü olarak çalışmaktadır. Bu çalışmada NİMA 622 model LB ince film teknesi kullanılmıştır [9].

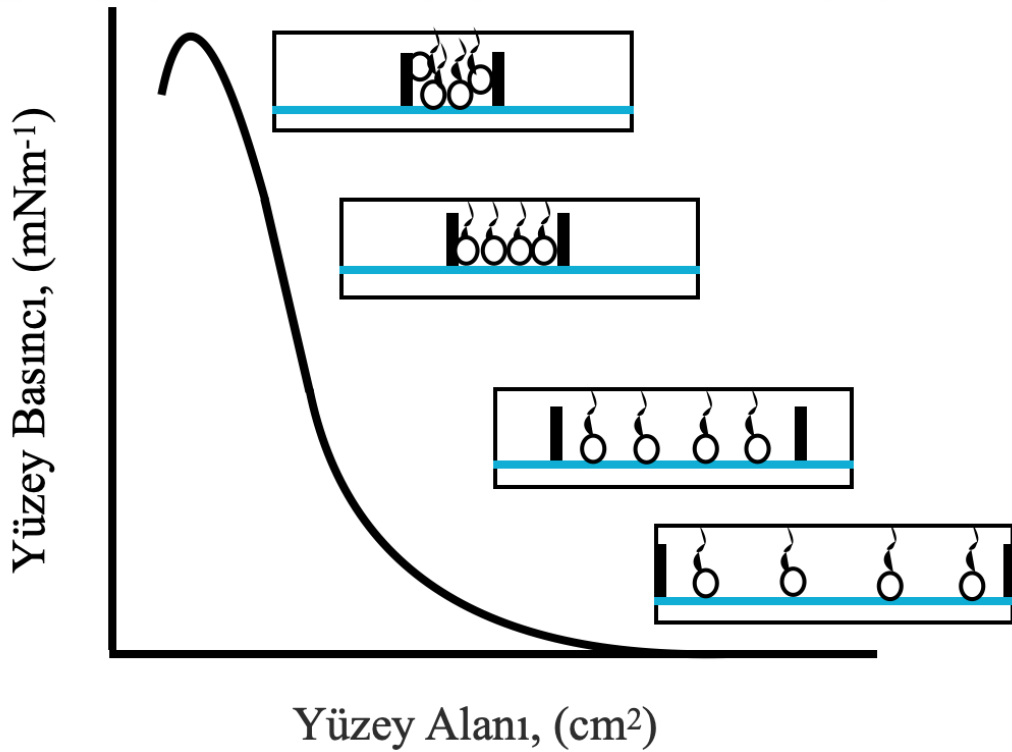


Şekil 2.3: Çift vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi. Sağ üst köşede tekne ile üretilmesi mümkün olan ince film tipleri bulunmaktadır.

Çift vagonlu LB ince film teknesi kullanılarak simetrik ve simetrik olmayan LB ince filmleri üretilmektedir. Ortasında sabit bir bariyer ile birbirinden ayrılmış iki bölmeden ve bu bölmelerde birbirinden bağımsız bariyerlerden oluşan sistemde iki farklı madde kullanılarak çok katlı LB ince film üretimi sağlanabilmektedir. LB ince filmleri tek katlı ve/veya çok katlı olarak üretilmektedir. Tek katlı LB ince filmler su yüzeyindeki tek katlı ince tabakanın alttaş üzerine yukarıdan aşağı ya da aşağıdan yukarı hareket ederek ince filmlere transfer edilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Tek katlı ince filmlerin tekrarlanması şeklinde çok katlı ince filmler, alttaş istenilen şekilde hareket edebildiği için farklı moleküler düzenlerde üretilmektedir (X-tipi LB film, Y-tipi LB film, Z-tipi LB film, Değişken tabakalı LB film) [4].

Organik maddelerin su yüzeyindeki davranışlarına LB özellikleri denir ve yüzey alan/yüzey basınç değişimi ile elde edilen izoterm grafiklerine göre su yüzeyindeki organik ince film madde moleküllerinin katı bir yüzeye (alttaş) transfer edilmesi için uygun olan yüzey basınç

değeri ve faz geçişleri belirlenmektedir. Şekil 2.4 ile ideal bir izoterm grafiği şematik olarak verilmiştir. LB ince film maddeleri uygun çözücü içinde çözüldükten sonra LB film teknelerindeki saf su üzerine enjektör yardımıyla serpilir. LB teknesinde bariyerler tamamen açıkken yüzey alanı maksimumdur ve moleküller arası etkileşim en azdır. Basınç değerinin sabit olduğu duruma gaz fazı denir. Bariyerlerin kapanmaya başlamasıyla yüzey alanı azalır ve moleküller arası etkileşim artar. Yüzey basınç değerinin arttığı durum sıvı faz olarak adlandırılmaktadır. Bariyerlerin molekülleri sıkıştırmaya devam ettiği moleküller arası etkileşimin ve basınç değerinin hızla arttığı faz katı faz durumudur. Bariyerlerin molekülleri sıkıştırmaya devam etmesiyle düzenli yapının bozulması dağılma faz durumu olarak adlandırılır [10].



Şekil 2.4: İdeal izoterm grafiğinin şematik gösterimi

LB ince film transfer işlemi genellikle katı faz aralığında gerçekleştirilir. Çünkü yüzey basıncı hızlı bir şekilde artarken yüzey alanı neredeyse sabit kalmaktadır. Molekül başına düşen yüzey alanı denklem (2.1) ile hesaplanmaktadır [11].

$$\alpha = \frac{AM_W}{cN_A V} \quad (2.1)$$

α : Molekül başına düşen alanı, A : Su yüzeyi alanındaki azalmayı, M_w : Maddenin molekül ağırlığını, c : Su yüzeyine serpilen çözeltinin konsantrasyonunu, N_A : Avogadro sayısını, V : Su yüzeyine serpilen çözeltinin hacmini temsil etmektedir.

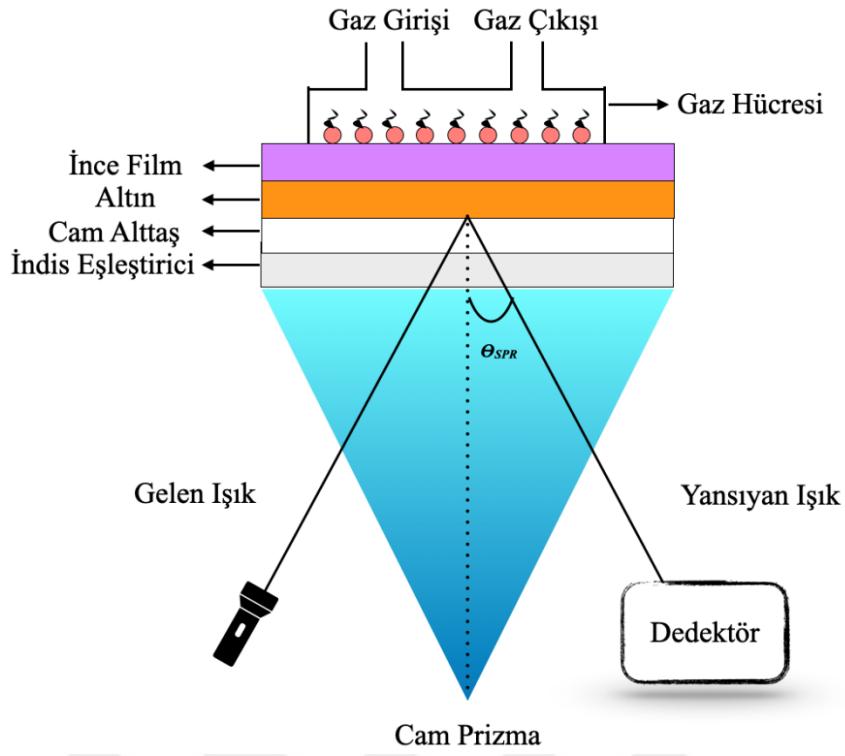
LB ince film madde moleküllerinin alttaş üzerine transferinin gerçekleşip gerçekleşmediği ya da ne kadarının transfer olduğu denklem (2.2) ile hesaplanmaktadır. Transfer oranının 1 olması LB ince film transferinin mükemmel olduğu 0 olması ise transferin gerçekleşmediği anlamına gelmektedir [12].

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (2.2)$$

Burada; τ : Transfer oranını, A_L : Su yüzeyi üzerindeki moleküllerin kapladığı alandaki azalmayı, A_S : Moleküllerin alttaş üzerinde kapladığı alanı temsil etmektedir.

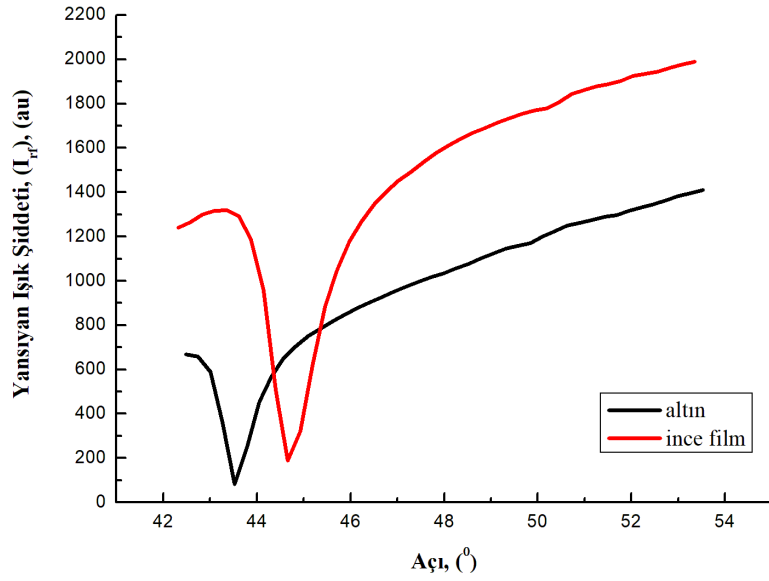
2.3 Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Tekniği

Bu çalışmada, Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Tekniği, LB ince filmlerin karakterizasyon ve gaz sensör özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Yüzey plazmonu, dielektrik sabitleri zıt olan iki ortamın ara yüzeyinde oluşan elektromanyetik alan yük yoğunluğu salınımıdır. Metal yüzeydeki tam iç yansıma sonucu düzlemsel kutuplanmış ışık ile elde edilmektedir. Yüzeye gelen fotonun elektrik alanı ile yüzeyin serbest elektronları etkileşip ışığın enerji ve momentumları (yüzey plazmonları) metal yüzeye aktarılmaktadır. Yüzey plazmonlarının gözlemlenmesi için prizma esaslı SPR (Kretschmann), grating esaslı SPR ve optik dalga yönlendirici esaslı SPR sistemleri kullanılabilir [4]. En çok kullanılan ve bu çalışmada da tercih edilen Kretschmann konfigürasyonunun SPR oluşumu, SPR sisteminde kullanılan gaz hücresi ile birlikte Şekil 2.5 ile şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.5: SPR sistemi ve gaz odasının şematik gösterimi (Kretschmann Konfigürasyonu)

Şekil 2.5 ile şematik olarak verilen prizma etkileşimli Kretschmann modelinde de gösterildiği gibi polarize ışık demeti (He-Ne lazer) çok iyi iletken bir metal (altın, gümüş, bakır vb.) madde üzerine kaplanmış altın-ince film ara yüzeyine ulaşarak iç tam yansıma ile detektöre yansımaktadır. İndis eşleştirici, cam ve prizma arasında optik bağlantı kurmaktadır. Belirli şartlarda ışık fotonları ile taşınan enerji metal yüzeyde bulunan plazmona aktarılmaktadır. Elektromanyetik dalgalar ile metal atomları belirli bir frekans değerinde rezonansa girmektedir ve maksimum enerji soğurulmaktadır (yüzey plazmon rezonansı). θ_{SPR} ise rezonans açısı olarak isimlendirilmekte olup yansıyan ışık yoğunluğunun keskin bir şekilde azalarak minimum yansımanın gerçekleştiği geliş açısıdır [13].



Şekil 2.6: Yansıyan ışığın normale yaptığı açığa bağlı olarak yansıyan ışık şiddetinin değişimi

Şekil 2.6 ile bir metal yüzeyin SPR eğrisi ile bu metal yüzey üzerine üretilmiş olan ince filmin SPR eğrisi verilmiştir. LB ince filmin rezonans açısı değerinin metal yüzey ile kıyaslandığında sağa -daha büyük açılara- doğru kaydığı görülmektedir. SPR eğrileri LB ince filmler için kalınlık (d) ve kırılma indisi (n) hakkında bilgi vermektedir. Rezonans açısındaki değişimin hangi parametrelere bağlı olduğunu belirten eşitlik denklem 2.3 ile verilmiştir.

$$\Delta\theta = \frac{(2\pi/\lambda)(|\varepsilon_m|\varepsilon_i)^{3/2}d}{n_p \cos\theta (|\varepsilon_m| - \varepsilon_i)^2 \varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (2.3)$$

Burada; λ : Işığın dalga boyunu, $|\varepsilon_m|$: Metal filmin kompleks dielektrik sabitinin büyüklüğünü, ε_i : Ortamın dielektrik sabitini, n_p : Prizmanın kırıcılık indisi, d : LB ince filmin kalınlığını, θ : Işığın gelme açısını temsil etmektedir.

2.4 Fick Yasası ve Difüzyon Modeli

Hava ortamındaki uçucu organik gazların LB ince filmle etkileşimi difüzyon etkisiyle gerçekleşmektedir. Difüzyon kinetik bir olaydır ve moleküllerin difüzyonu Fick yasaları kullanılarak hesaplanabilmektedir [14, 15]. Fick'in 2. difüzyon yasasına göre sabit bir

difüzyon katsayısı varsayılarak çözülrse zaman içindeki konsantrasyon değişimi için Eşitlik 2.4 elde edilir.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{X}{\alpha_0} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n} \sin \frac{n\pi x}{\alpha_0} \exp - \left(\frac{Dn^2\pi^2}{\alpha_0^2} \right) \quad (2.4)$$

Burada; α_0 : İnce filmin kalınlığı, D : Difüzyon katsayısı, C ve C_0 : sıfır ve t zamanında difüzyon konsantrasyonu, X : C 'nin ölçüldüğü mesafedir. Konsantrasyon terimleri difüzyon miktarı olan kütle ile değiştirilmek istendiğinde Eşitlik 2.5 kullanılır.

$$M = \int_V C dV \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5 bir düzlem hacim elemanı olarak kabul edilip Eşitlik 2.4 de düzenlendiğinde Eşitlik 2.6 elde edilir.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 D\pi^2}{\alpha_0^2} t \right) \quad (2.6)$$

M_t ve M_{∞} sırasıyla herhangi bir t anında ve sonsuz olarak kabul edilebilecek uzun bir zaman sonra difüzyon miktarını göstermektedir. Eşitlik (2.6) basitleştirilmiş forma indirgenendiğinde Eşitlik (2.7) elde edilir. Bu eşitlik erken zaman denklemi olarak kabul edilmektedir. Eşitliğin sağ ve sol tarafları göz önüne alındığında M_t/M_{∞} büyüklüğüne bağlı olarak $t^{1/2}$ değişimine ait grafiğin eğimi difüzyon katsayılarının hesaplanması amacıyla kullanılmaktadır [16].

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi\alpha_0^2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Bu çalışmada ince filmlerin uçucu organik gazlar ile etkileşimi Yüzey Plazmon Rezonansı yöntemi ile incelendiği için kinetik etkileşimin zamana bağlı değişimi yansıyan ışık şiddet I_{rf} cinsinden ölçülmüştür. Uçucu organik gazlar ince filmin içerisine nüfuz etmeye başladığında ince filmin geçirgenliğinin artması nedeniyle yansıyan ışık şiddetinde bir azalma olduğu düşünöldüğünden Eşitlik (2.7), Eşitlik (2.8) şeklinde ifade edilmelidir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \left(\frac{I_{rf}(t)}{I_{rf}(\infty)} \right)^{-1} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi a_0^2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Difüzyon katsayılarının hesaplanabilmesi için Eşitlik (2.8)'den de anlaşıldığı üzere filmlerin kalınlık değerleri kullanılmaktadır.

2.5 WINSPALL Yazılımı

Bölüm 2.4'de açıklandığı gibi difüzyon katsayılarının hesaplanabilmesi için ince filmlerin kalınlık değerlerinin biliniyor olması gerekir. Nano boyutlarda üretilmiş olan bu ince filmlerin kalınlık değerlerinin belirlenmesi için WINSPALL yazılım programı kullanılmıştır. WINSPALL, optik çok katmanlı sistemlerin optik yansıtıcılığını hesaplayan PC tabanlı bir yazılımdır. Fresnel denklemlerine ve matris formalizmine dayanan bir simülasyon programıdır [17]. Yüzey plazmon deneylerini analiz etmek için kullanılabilir. WINSPALL, Wolfgang Knoll ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir.

Bu çalışmada WINSPALL programı deneysel olarak elde edilen altın kaplı altaş üzerine üretilen LB ince filmlerin SPR eğrilerinin modellenmesi ile ince filmlerin kalınlıklarının hesaplanması için kullanılmıştır.

3. DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada M12 ve M13 olarak adlandırılan kimyasal maddeler kullanılarak 23 tabaka LB ince film üretilmiştir. Bu ince filmlerin üretim aşamaları ile ilgili olarak 3.1 bölümünde izoterm grafikleri, 3.2 bölümünde ince filmlere ait transfer grafikleri ve ince filmlerin karakterizasyonu ile ilgili olarak 3.3 bölümünde UV-Görünür Bölge sonuçları verilmiştir.

Bu ince filmlerin SPR eğrileri bölüm 3.4 ile verilmiş, ince film kalınlıklarının hesaplanmasına dair WINSPALL çalışmaları bölüm 3.5 ile verilmiştir. İnce filmlerin zararlı gazlar ile etkileşimine dair kinetik çalışmalar bölüm 3.6 ile verilmiştir. Gazın ince film ile etkileştiği zaman aralığı içerisinde difüzyon etkileşiminin modellendiği süreç bölüm 3.7 ile açıklanmıştır. Bölüm 3.8 ile hesaplanan difüzyon katsayılarının verilmesi ve yorumlanmasından oluşmaktadır.

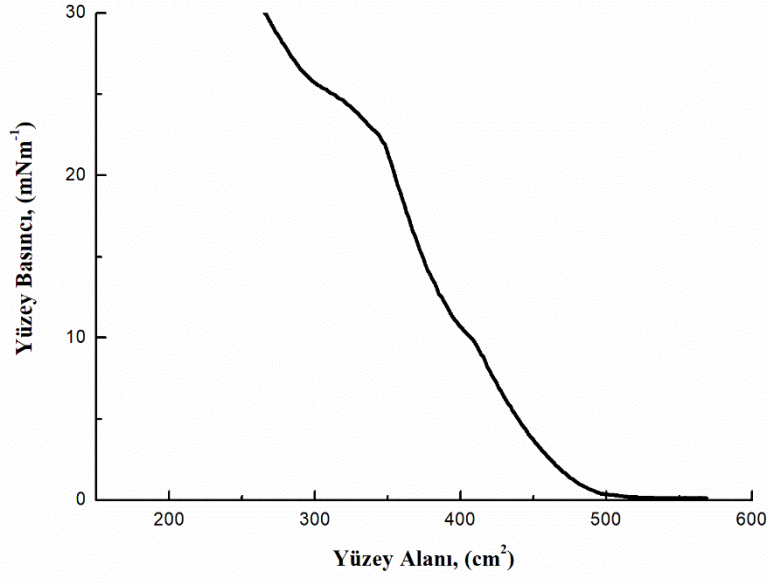
3.1 M12 ve M13 İnce Filmlerinin İzoterm Grafikleri

M12 ve M13 maddeleri kullanılarak maddelerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının incelenmesi amacıyla izoterm grafikleri incelenmiştir. Bu amaçla maddelerin kloroform çözücüsü ile çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasına ait bilgiler Tablo 3.1 ile verilmiştir.

Tablo 3.1: M12 ve M13 maddelerine ait çözeltilerin bilgileri.

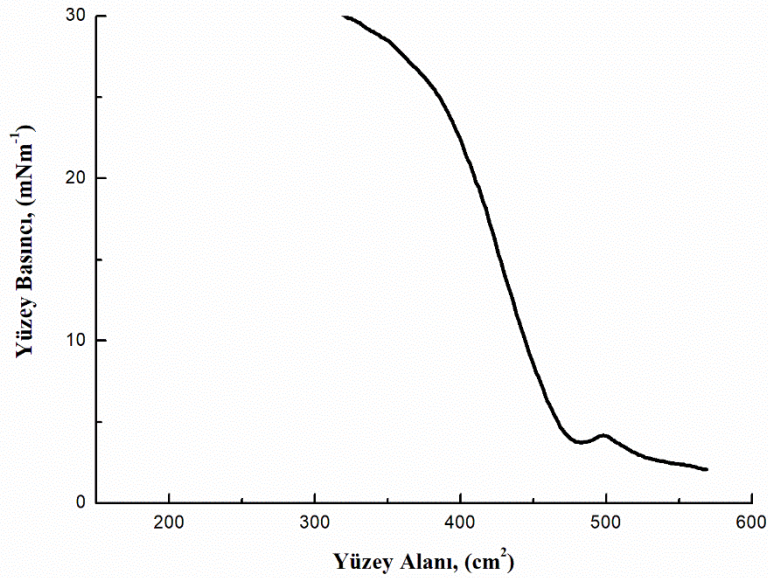
	Kullanılan madde miktarı (mg)	Kullanılan çözücü hacmi (ml)	Çözelti konsantrasyonu (mg/ml)
M12	10	10	1
M13	10	10	1

Elde edilen çözeltilerden 40 mikrolitre miktarında enjektör yardımıyla su-hava ara yüzeyine serpilerek izoterm grafikleri elde edilmiştir. M12 ve M13 maddelerine ait izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 ile verilmiştir.



Şekil 3.1: M12 maddesine ait izoterm grafiği.

Şekil 3.1’de verilen M12 maddesine ait izoterm grafiğine göre elde edilen faz durumları (0-2) mN/m aralığı gaz fazına, (2-9) mN/m sıvı fazına, (9-22) mN/m katı fazına karşılık gelmektedir.

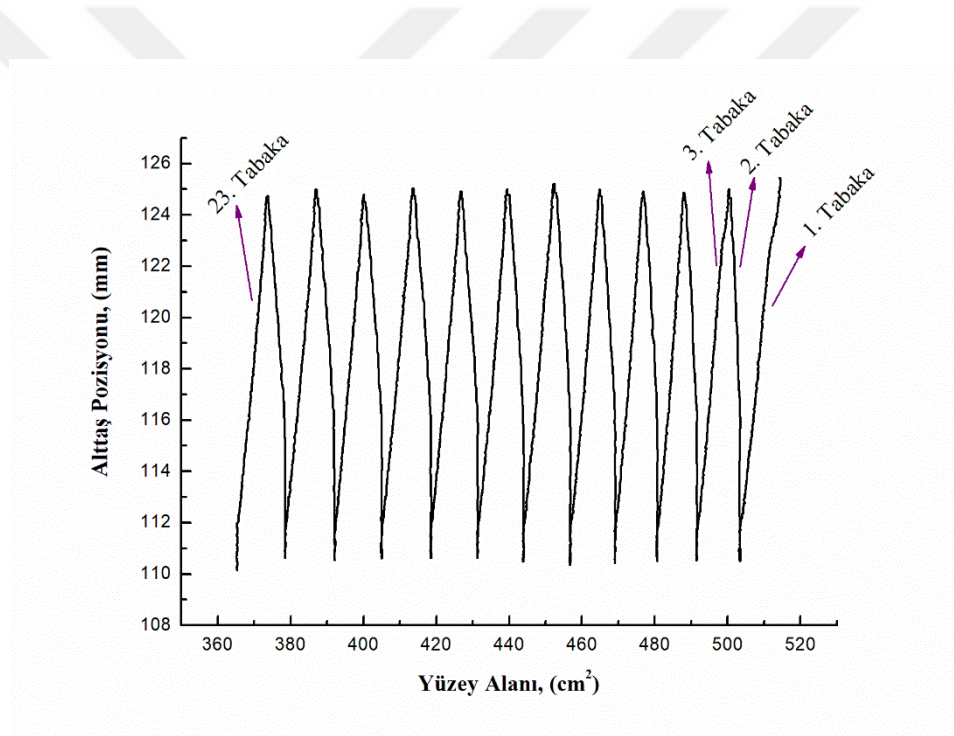


Şekil 3.2: M13 maddesine ait izoterm grafiği.

Şekil 3.2’de verilen M13 maddesine ait izoterm grafiğine göre elde edilen faz durumları (2-4) mN/m aralığı gaz fazına, (4-12) mN/m sıvı fazına, (12-25) mN/m katı fazına karşılık gelmektedir. Katı faz yüzey basınç üst değeri üzerindeki değerler her iki izoterm grafiği için de dağılma fazını işaret etmektedir. Bu nedenle ince filmlerin katı faz aralığına karşılık gelen 19 mN/m⁻¹ yüzey basınç değerinde üretilmesine karar verilmiştir.

3.2 M12 ve M13 İnce Film Transfer Grafikleri

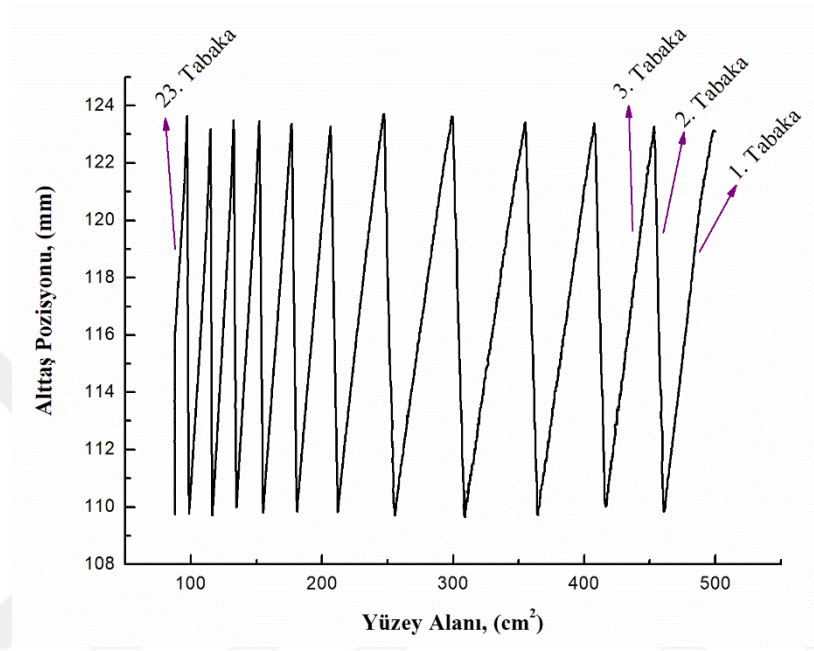
İnce filmler 19 mN/m⁻¹ sabit yüzey basıncı değerinde üretilmiştir. Bu üretime ait transfer grafikleri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 ile sırasıyla M12 ve M13 maddeleri için verilmiştir. Transfer grafiklerinde film üretimiyle birlikte azalan yüzey alanına karşılık olarak hareketli olan alttaşın konumu görülmektedir.



Şekil 3.3: 23 tabaka M12 LB ince filmine ait transfer grafiği.

Şekil 3.3 ile alttaş üzerine üretilen 23 tabaka M12 LB ince film transfer grafiği gösterilmiştir. İlk tabakanın transferi, yüzey alan değeri 510 cm² iken alttaşın su yüzeyinden yukarıya doğru hareket etmesi ve bu esnada ince filmin yüzeye transfer olması ile gerçekleşmektedir. Transfer sırasında moleküllerin alttaş üzerine transferi yüzey basıncının azalmasına neden olduğundan bilgisayar kontrollü bariyerler yavaşça kapanarak yüzey alanını küçültmek suretiyle yüzey basıncını sabit değerde tutma görevini gerçekleştirmektedirler. İkinci tabaka transferi için alttaş bu kez hava ortamından su yüzeyine doğru hareket ederken benzer

şekilde molekülün alttaş üzerine transferi nedeniyle yüzey alanındaki küçülme ve beraberinde bariyerlerin kapanması gerçekleşmektedir. Bu işlem ardışık olarak 23 kez gerçekleştirilerek son tabakanın transferi öncesinde yüzey alan değeri 365 cm² değerine kadar azalmış ve ince filmin üretimi süreci son tabakanın da transfer edilmesi ile birlikte gerçekleşmiştir.

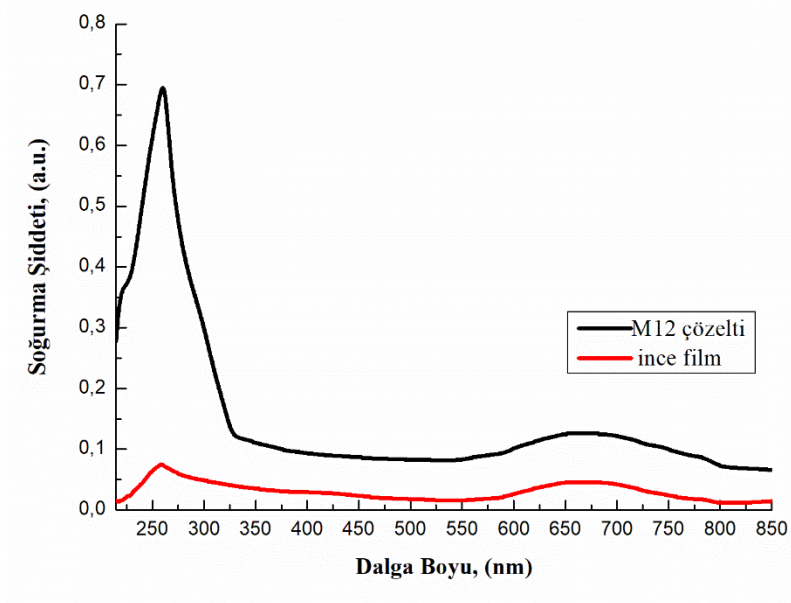


Şekil 3.4: 23 tabaka M13 LB ince filmine ait transfer grafiği.

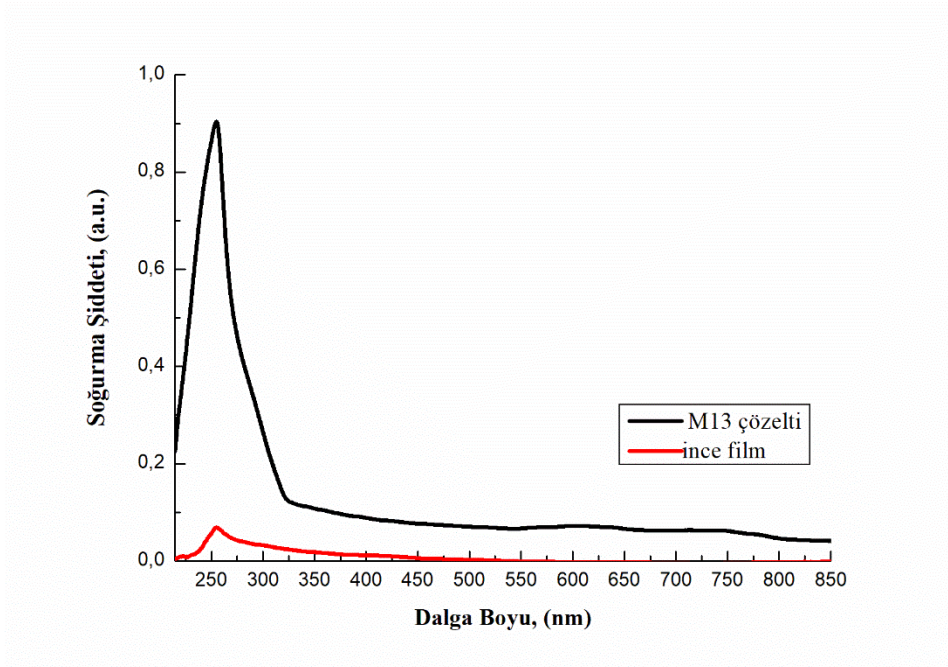
Şekil 3.4 ile alttaş üzerine üretilen 23 tabaka M13 LB ince film transfer grafiği gösterilmiştir. Şekil 3.4 de verilen M13 LB ince filmine ait transfer işlemi, M12 LB ince filminin transfer işlemine benzer şekilde, ilk tabaka, alttaş su ortamından hava ortamına aşağıdan yukarıya hareket edecek şekilde gerçekleşmiş, ikinci tabaka ise hava ortamından su ortamına yukarıdan aşağıya hareket edecek şekilde üretilmiştir. Bu işlem ardarda tekrarlanarak 23 tabaka LB ince filmin transfer işlemi tamamlanmıştır. M12 ve M13 LB ince filmleri için transfer oranının düzenli birçok katlı tabaka oluşturma bakımından kabul edilebilir değerde olduğu görülmüştür.

3.3 M12 ve M13 İnce Filmlerinin UV-Görünür Bölge Sonuçları

Üretilen LB ince filmlerin kalitesinin belirlenmesi amacıyla UV-Görünür Bölge Spektroskopisi kullanılmıştır. LB ince filmlere ait UV-Görünür Bölge Spektrumları Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 ile sırasıyla M12 ve M13 maddeleri için verilmiştir.



Şekil 3.5: M12 çözeltisi ve 23 tabakalı M12 LB ince filmine ait UV-Görünür Bölge Spektrumu



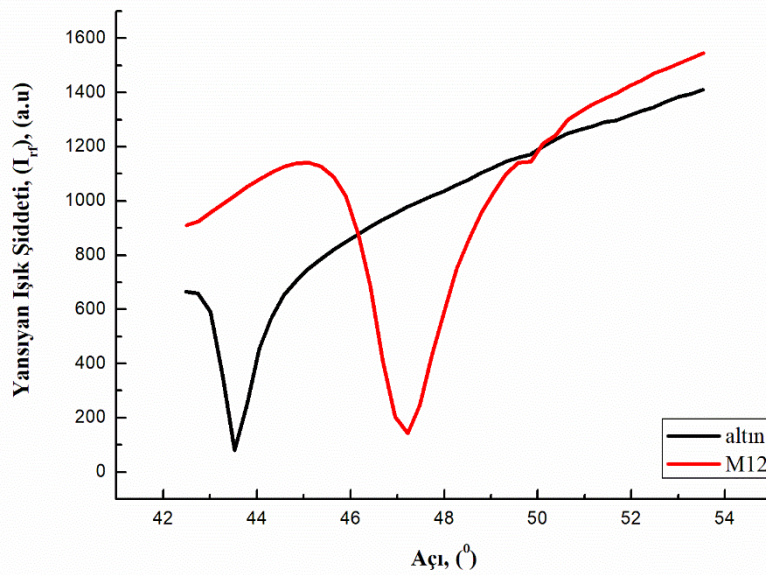
Şekil 3.6: M13 çözeltisi ve 23 tabakalı M13 LB ince filmine ait UV-Görünür Bölge Spektrumu

M12 çözeltisi için kaydedilen UV-Görünür Bölge Spektrumunda 260 nm ve 668 nm değerlerinde maksimum absorpsiyon şiddetleri elde edilmektedir. M12 LB ince filmi için benzer ölçüm yapıldığında maksimum absorpsiyon şiddetleri aynı değerlerde (260 nm ve 668 nm) tespit edilmiştir. Benzer bir şekilde M13 çözeltisi için 255 nm değerinde

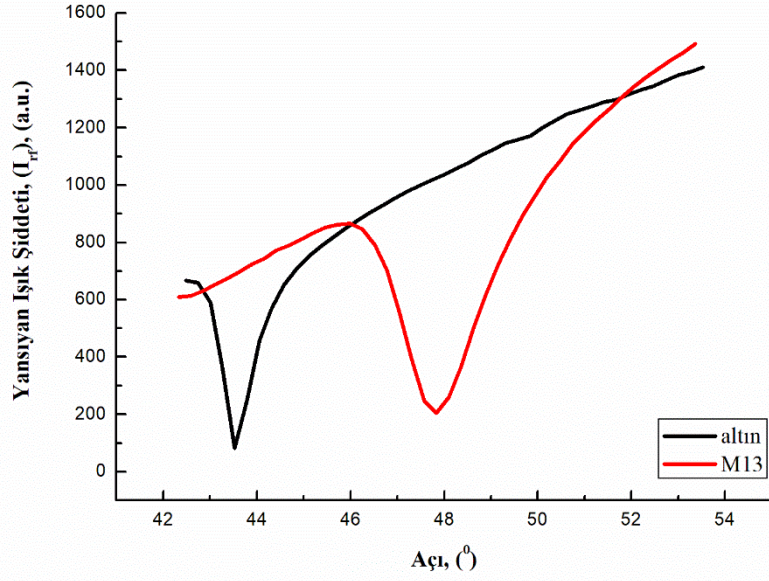
gözlemlenen maksimum absorpsiyon şiddeti, M13 LB ince filmi için de 255 nm değerinde gözlenmiştir. Bu olgu, E. Halay ve arkadaşları tarafından yapılan kaliksere temelli bir çalışmada benzer şekilde tespit edilmiş karakteristik bir davranış olarak ortaya çıkmaktadır [18].

3.4 M12 ve M13 İnce Filmlerinin SPR Eğrisi Grafikleri

SPR eğrileri bir yüzeyin üzerinden yansıyan ışık şiddetinin geliş açısına bağlı olarak değişimini gösteren eğrilerdir. Işık şiddeti rezonans açısı ismi verilen θ_{spr} değerinde minimum değerine ulaşır. Bu minimum açı değeri ince filmin kalınlığına ve optik özelliklerine bağlı olarak değişim gösterir ve tezin 2.3 Bölümünde Eşitlik (2.3) ile verilmiştir. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 ile sırasıyla M12 ve M13 LB ince filmlerine ait olan SPR eğrileri bu ince filmlerin üzerine transfer edildikleri altın altaşlara ait SPR eğrileri ile birlikte verilmiştir. Yaklaşık olarak 50 nm kalınlığında altın tabaka ile kaplanmış olan altaşlara ait SPR eğrileri $43,40^\circ$ lik rezonans açısı değerine sahiptirler. Bu değer bu altın altaş için karakteristik bir değerdir [19]. M12 LB ince filmine ait rezonans açısı $47,20^\circ$ ve M13 ince filmine ait rezonans açısı $47,70^\circ$ değerinde gerçekleşmiştir. Rezonans açısında ince film üretimi ile birlikte gerçekleşen sağa kayma altın altaş üzerine ince film üretiminin başarıyla gerçekleştirildiğinin bir göstergesidir. Bu SPR eğrileri kullanılarak, WINSPALL yazılımı yardımıyla ince film kalınlıklarının belirlenmesi mümkün olmaktadır.



Şekil 3.7: M12 LB ince filmine ait SPR eğrisi.



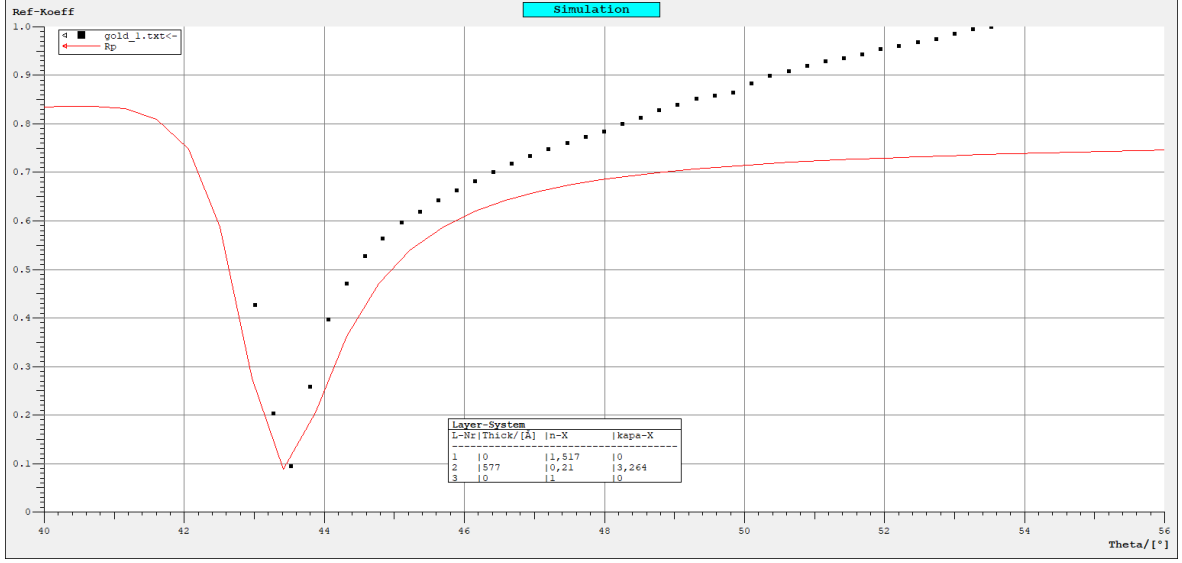
Şekil 3.8: M13 LB ince filmine ait SPR eğrisi.

3.5 M12 ve M13 İnce Filmlerinin SPR Eğrilerinin WINSPALL Yazılımı ile Değerlendirilmesi

WINSPALL yazılımı bölüm 2.5’de tanıtılmıştı. Bu simülasyon programı mevcut deneysel veriler kullanılarak modellenen sistem için optik sabitlerin ve kalınlığın hesaplanmasını mümkün kılmaktadır [20, 21].

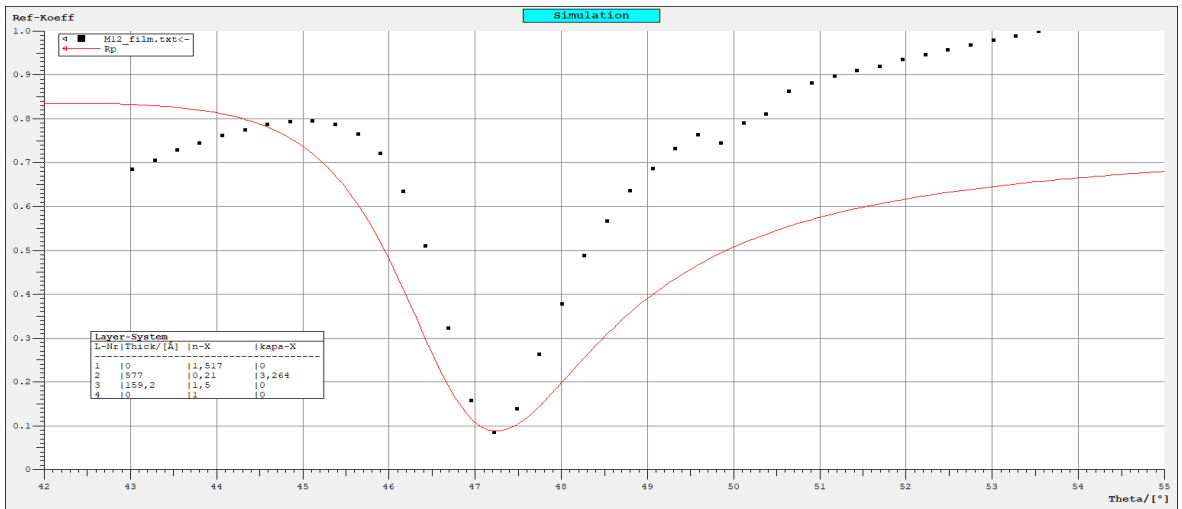
3.5.1 M12 İnce Filmine Ait SPR Eğrisi Analizi

Şekil 3.9 ile üzerine M12 LB ince filmi üretilmeden önce kullanılan altın alttaşa ait uyum grafiği verilmiştir. WINSPALL yazılımına, altın alttaşa ait deneysel SPR eğrisi verileri tanıtılmıştır. Şekilde, elde edilen deneysel SPR eğrisi verileri siyah noktalar ile ve yazılıma özel olan modelleme kullanılarak oluşturulan uyum eğrisi kırmızı düz çizgi ile gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Üzerine M12 LB ince filmi üretilen altın yüzey için elde edilen uyum grafiği.

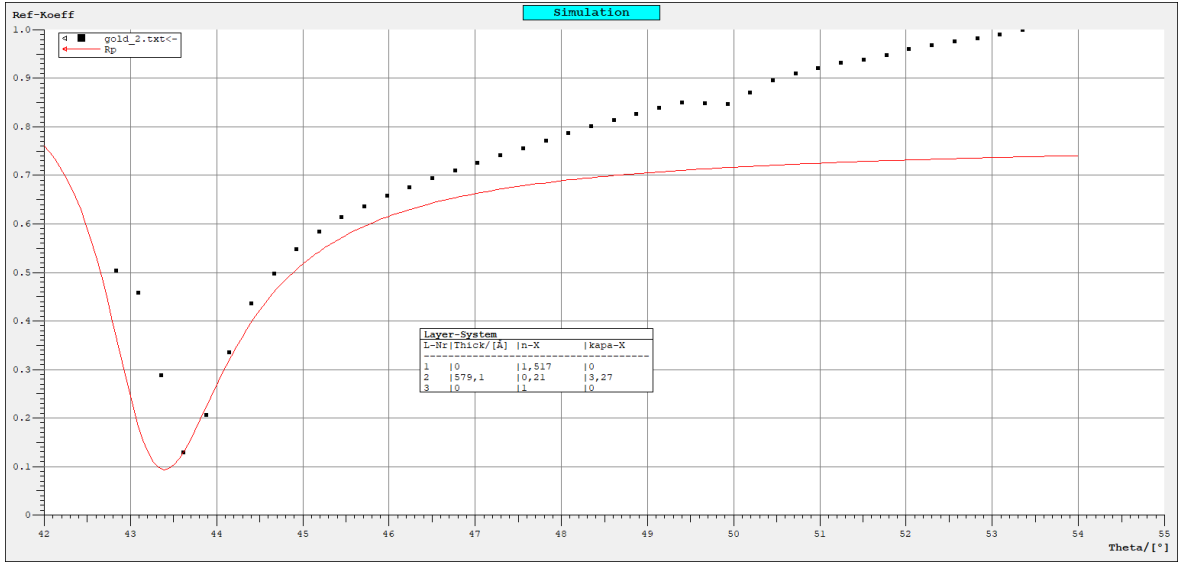
Oluşturulan model cam / altın yüzey / hava katmanları için optik sabitler n ve k ile kalınlık değerlerini içermektedir. Bu uyum modelinde altının kırılma indisi (n) (0,21) ve sönüm katsayısı (k) (3,264) değerleri sabit büyüklükler olarak sisteme tanıtılıp altın yüzeyin kalınlığı 57,7 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu altın yüzey kalınlığı ve optik sabitlerin değerleri, M12 LB ince filmi için oluşturulan model olan cam / altın yüzey / LB ince film / hava sisteminde kullanılarak uyum gerçekleştirilmiştir. Bu uyuma ait grafik Şekil 3.10 ile verilmiştir. Model oluşturulduktan sonra altın yüzey için elde edilmiş olan sabitler modele tanıtılmıştır. Kaliksereen LB ince film tabakası için değerinin $n=1,5$ ve $k=0$ olduğu daha önceki çalışmalar ile belirlenmiş olan kırılma indisi ve sönüm katsayısı değeri modele tanıtılarak M12 ince filminin kalınlığı 15,9 nm olarak belirlenmiştir [22].



Şekil 3.10: Altın yüzey üzerine üretilen M12 LB ince filmine ait uyum grafiği.

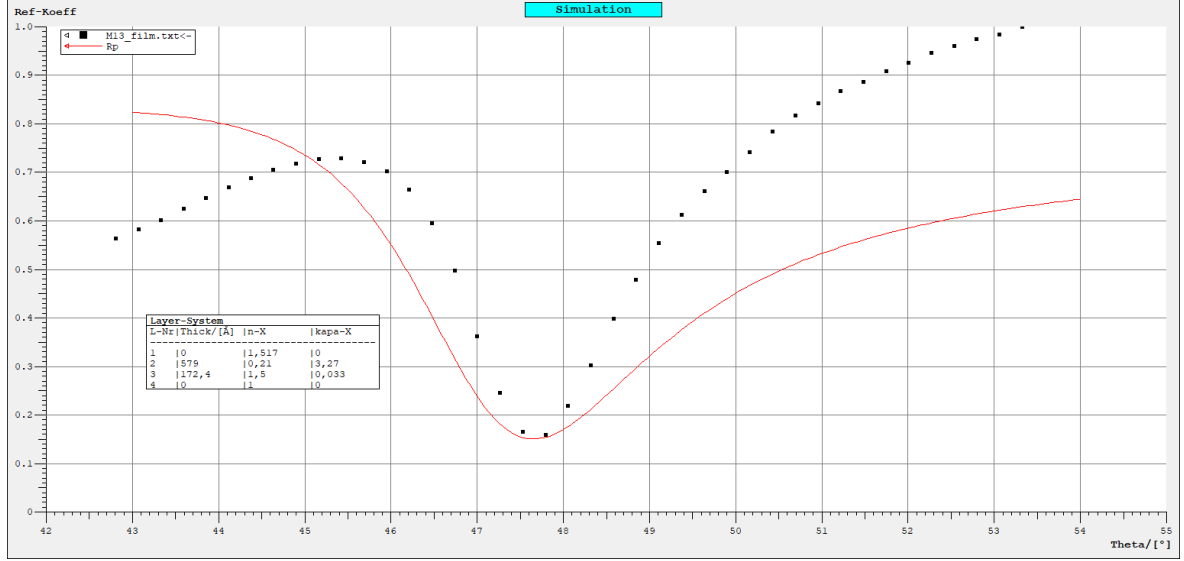
3.5.2 M13 İnce Filmine Ait SPR Eğrisi Analizi

Bölüm 3.5.1’de M12 LB ince filminin üzerine oluşturulduğu altın yüzeye ait SPR eğrisi ve bu yüzey üzerine üretilen M12 LB ince filmine ait SPR eğrisinin WINSPALL yazılımı yardımı ile modellenerek kalınlık ve optik sabitlerin tespiti için kullanımı yöntemi açıklanmıştı. Benzer işlem M13 LB ince filmi için de tekrarlanmıştır. Şekil 3.11 ile üzerine M13 LB ince filmi üretilmeden önce kullanılan altın altaşa ait uyum grafiği verilmiştir. Bu uyum grafiği ile altın altaşa ait kalınlık değeri 57,9 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.11: Üzerine M13 LB ince filmi üretilen altın yüzey için elde edilen uyum grafiği.

Şekil 3.12 ile verilen M13 LB ince filmine ait SPR eğrisi uyumu, bu altın yüzey kalınlığı ve optik sabitlerin değerleri M13 LB ince filmi için oluşturulan model olan cam / altın yüzey / LB ince film / hava sisteminde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. M13 LB ince filmine ait kalınlık değeri 17,2 nm olarak belirlenmiştir.



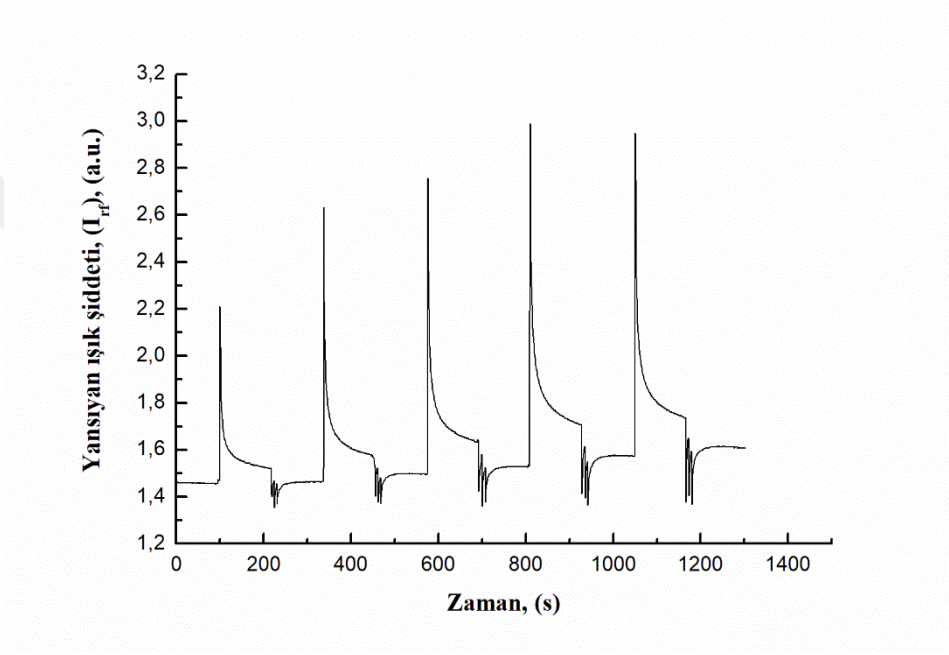
Şekil 3.12: Altın yüzey üzerine üretilen M13 LB ince filmine ait uyum grafiği.

M12 ve M13 LB ince filmlerinin WINSPALL yazılımı kullanılarak tahmin edilen bu kalınlık değerleri difüzyon katsayısı hesaplamalarında kullanılmıştır.

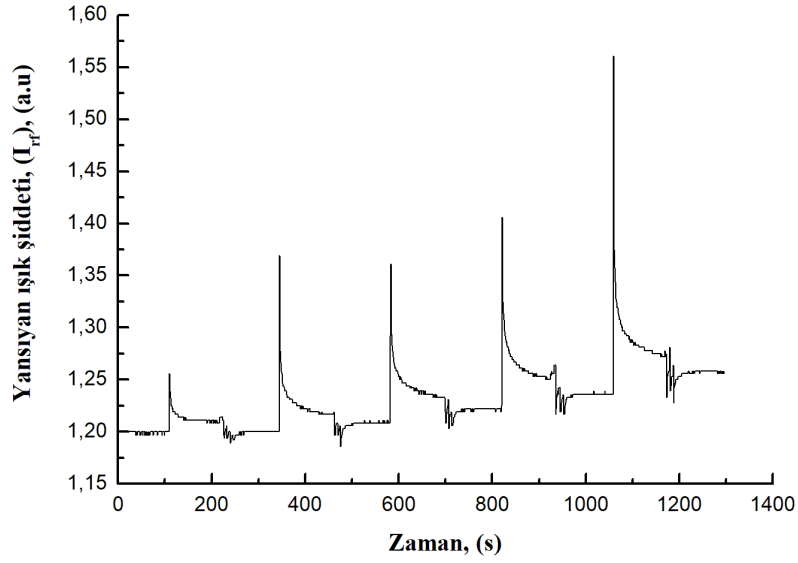
3.6 M12 ve M13 İnce Filmlerinin Kinetik Çalışmaları

Altaş üzerine LB ince film üretim tekniği kullanılarak 23 tabaka olarak oluşturulan M12 ve M13 maddelerinin uçucu organik gazlar ile etkileşimleri incelenmiştir. M12 ve M13 maddeleri kullanılarak üretilen LB ince filmlerinin, metanol, diklorometan, kloroform, benzen ve toluen gazları ile kinetik etkileşimleri Yüzey Plazmon Rezonansı yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.13 ve Şekil 3.14 ile sırasıyla 23 tabakalı M12 ve M13 LB ince filmlerinin kloroform gazı ile etkileşimine ait kinetik çalışmalar (yansıyan ışık şiddetinde zamana bağlı değişim) verilmiştir. M12 ve M13 maddeleri kullanılarak üretilen LB ince filmlerin kinetik çalışmaları şu yöntemle gerçekleştirilmiştir: zaman bağlı olarak alınan bu ölçümde ilk 120 saniye boyunca yansıyan ışık şiddetinin sabit olduğundan emin olduktan sonra 120. saniyede doymuş uçucu organik gaz buharının hacimce %20'lik miktarı gaz hücresine enjekte edilmiş ve izleyen 120 saniye boyunca yansıyan ışık şiddeti miktarı kaydedilmiş, 240. saniye itibariyle gaz hücresinin uçucu organik gaz buharından temizlenmesi amacıyla gaz hücresine hava enjekte edilmiştir. Bu işlem ardarda doymuş uçucu organik gaz buharının %40, %60, %80 ve %100'lük değerleri için tekrar edilmiştir. Artan doymuş uçucu organik gaz buharı miktarı için yansıyan ışık şiddetinde artış gözlemlenmektedir. Gaz hücresi uçucu organik gaz moleküllerinden hava ile temizlendiğinde yansıyan ışık şiddetinin eski değerine geri döndüğü görülmektedir. Bu

durum gaz algılayıcının geri dönüşümlü olduğunun bir göstergesidir. Bu çalışmada incelenen LB ince filmler ile uçucu organik gaz moleküllerinin birbirleriyle zayıf kuvvetler (Van der Waals, Hidrojen bağı gibi) yardımıyla etkileşim gerçekleştirdiği geri dönüşümlü olan kinetik çalışmalardan görülmektedir. Kloroform molekülü için verilen Şekil 3.13 ve 3.14'e benzer olarak belirtilen diğer uçucu organik gazlar için de kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Benzer davranış diğer uçucu organik gaz molekülleri ile de gözlemlenmiştir.

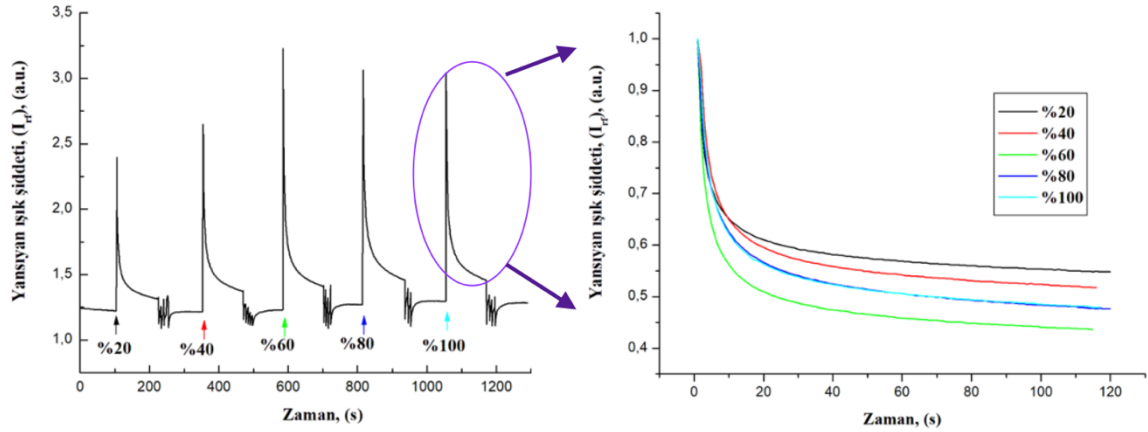


Şekil 3.13: 23 tabakalı M12 ince filminin kloroform gazı ile etkileşimi.



Şekil 3.14: 23 tabakalı M13 ince filminin kloroform gazı ile etkileşimi.

Elde edilen her bir kinetik çalışmada gaz hücresi içerisine gazın enjekte edildiği andan gaz hücresinin hava ile tekrar temizlendiği ana kadar geçen 120 saniye boyunca organik uçucu gaz molekülleri ile ince filmin etkileştiği düşünülerek difüzyon süreci bu zaman aralığı içerisinde modellenmiştir. Şekil 3.15 ile deneysel verinin nasıl değerlendirildiği M12 ince filminin diklorometan gaz molekülleri ile etkileşimine dair kinetik grafiği kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere, 120 s. boyunca süren %20-%100 doymuş uçucu organik buhar etkileşimine dair beş etkileşim sürecine ait veriler, kinetik çalışma verisi içerisinde alınmıştır. Bu verilerin yansıyan ışık şiddeti değerleri birbirinden farklı olduğu için yansıyan ışık şiddeti 1'e normalize edilerek Şekil 3.15 ile gösterilen zamana bağlı normalize yansıyan ışık şiddeti grafikleri elde edilmiştir.

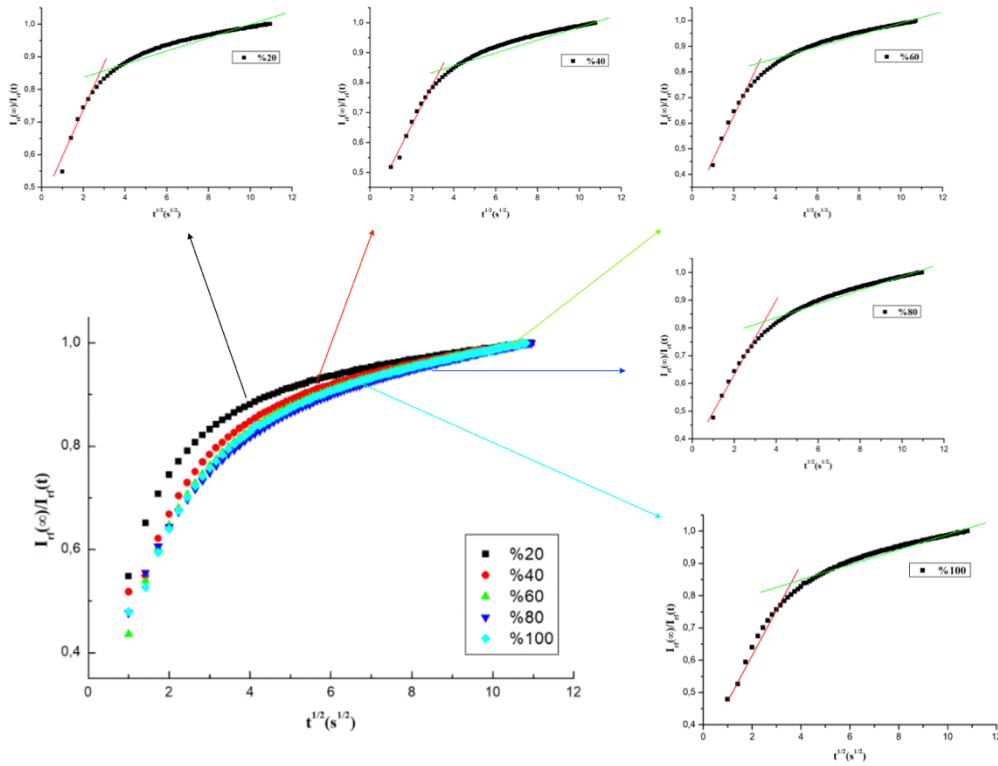


Şekil 3.15: Zamana bağlı normalize yansıyan ışık şiddetine değişimlerinin oluşturulması süreci.

Elde edilen bu data difüzyon katsayılarının Eşitlik (2.8)'in kullanılması için bu hali ile uygun bulunmamaktadır. Bu nedenle Eşitlik (2.8)'de bulunan $I_{rf}(\infty)/I_{rf}(t)$ ifadesi, mevcut olan deneysel verinin, $I_{rf}(\infty)$ değeri olarak kabul edilen 120 saniyelik etkileşimin son anlarındaki değerlere karşılık gelen deneysel değerlere bölünmesi yoluyla elde edilmiştir. Bu değerlerin $t^{1/2}$ değerine bağlı olarak çizdirildiğinde Eşitlik (2.8)'de önerildiği üzere grafiğin eğimi kullanılarak difüzyon katsayılarının hesaplanması mümkün olmaktadır. Difüzyon katsayısı hesabı için bu grafiğin kullanımının açıklanması amacıyla Şekil 3.16 verilmiştir. Şekil 3.16'da diklorometan gazının %20-%100 doymuş buharlarının M12 ince filmi ile etkileşimine dair $I_{rf}(\infty)/I_{rf}(t)$ değerinin $t^{1/2}$ 'ye göre değişimi bulunmaktadır. Bu değişim ile, grafikten tek eğim elde etmek mümkün görünmemektedir. Bunun nedeni, gaz etkileşim mekanizması üzerinde bir araştırma yapıldığında tahmin edilebilir.

Gaz molekülleri ile ince filmin etkileşimine dair mekanizmanın iki aşamalı bir gaz etkileşim mekanizması olduğu bilinmektedir [23]. Bu mekanizmaya göre gaz molekülleri ince film ile önce yüzey etkileşimi (adsorpsiyon) ve bunu takip eden ince filmin içerisine nüfus etme şeklinde etkileşmektedir. İlk aşama olan yüzey etkileşimi gaz moleküllerinin ince filmin yüzey katmanı ile hızlı etkileşimini ve ikinci aşama olan filmin içerisine nüfus etme aşaması ise filmin yapısındaki boşlukları gaz moleküllerinin doldurması şeklinde tanımlanabilir. Bu bilgi bu çalışmada LB ince filmlerin uçucu organik gaz molekülleriyle etkileşimi sırasında Şekil 3.16 ile verilen değişimi açıklamaktadır. 120 saniye süren etkileşim boyunca yaklaşık olarak 0-12 saniye boyunca sürdüğü kabul edilen ve birinci aşama etkileşim olarak

isimlendirilen yüzey etkileşimi bölgesi için M12 ve M13 LB ince filmleri için 1. Bölge difüzyon katsayıları Şekil 3.16’da da gösterilmiş olan lineer doğruların eğimleri kullanılarak hesaplanmıştır. 120 saniye süren etkileşimin 12-120 saniye aralığını kapsadığı düşünülen ve ikinci aşama etkileşim olarak isimlendirilen uçucu organik gaz moleküllerinin LB ince filmlerin içerisine nüfus etmesi etkileşimi bölgesi için M12 ve M13 LB ince filmleri için 2. Bölge difüzyon katsayıları ayrıca hesaplanmıştır. Bu bölge için difüzyon katsayıları 12-120 saniye aralığındaki bölge için Şekil 3.16’daki grafikte gösterilen lineer doğruların eğimleri kullanılarak hesaplanmıştır. Benzer yaklaşımın literatürde kullanıldığı görülmüştür [24, 25].

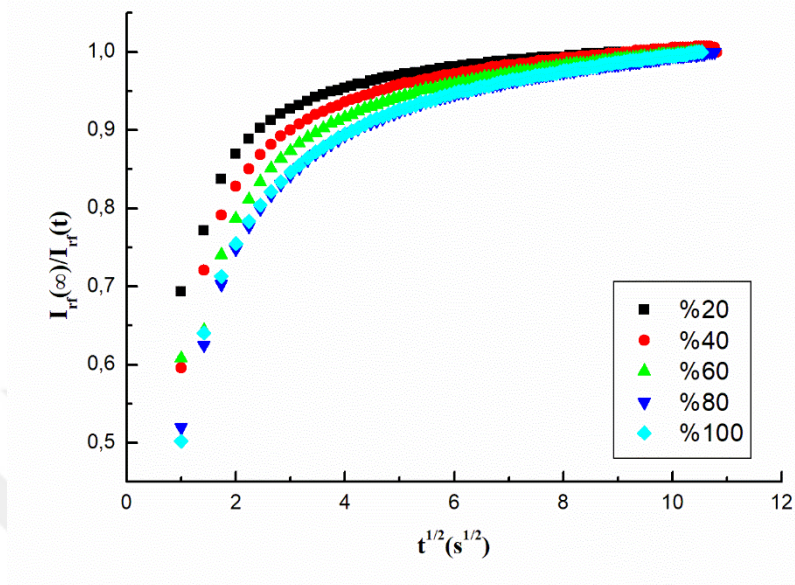


Şekil 3.16: M12 ince filminin diklorometan uçucu organik gazının %20 - %100 doymuş konsantrasyonları için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranının değişimi.

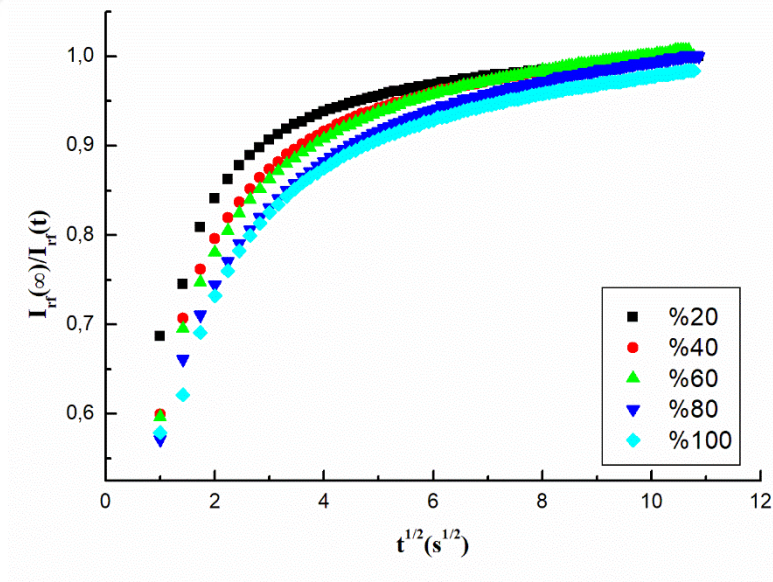
3.7 Fick Yasasının Uygulanması

Bir önceki bölümde açıklandığı üzere Fick yasasının deneysel kinetik verilere uygulanması için Şekil 3.16’da örnek olarak gösterildiği gibi kinetik verinin uçucu organik gaz molekülleri ile LB ince filmleri arasında etkileşimin gerçekleştiği 120 saniyelik süreçlere ait kısmı alınarak, bu zaman aralıkları için $I_{rf}(\infty) / I_{rf}(t)$ değerlerinin zamanın kareköküne bağlı değişimleri her bir uçucu organik gaz molekülü için elde edilmiştir. Elde edilen grafikler

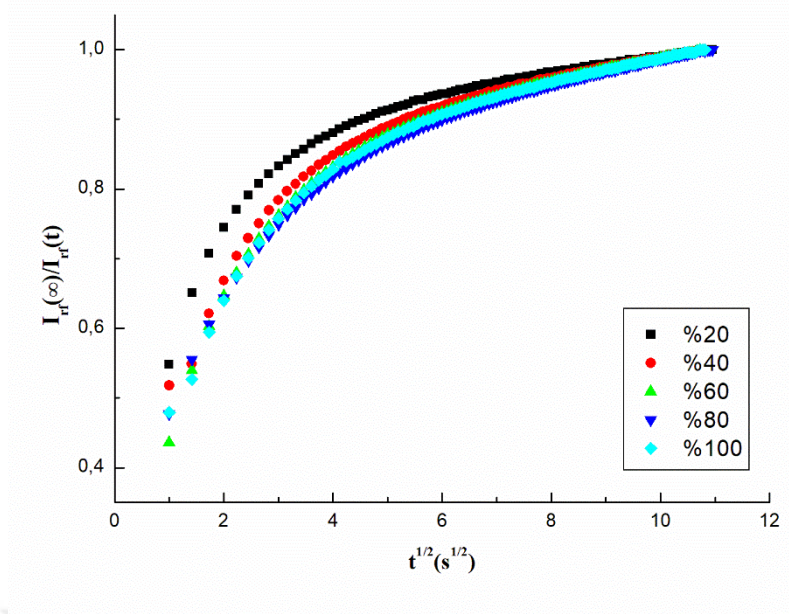
Şekil 3.17 ile başlayarak Şekil 3.26'ya kadar M12 ve M13 LB ince filmlerinin benzen, kloroform, diklorometan, metanol ve toluen gazlarının doymuş buharlarının hacimce %20-%100'lük miktarları için verilmiştir.



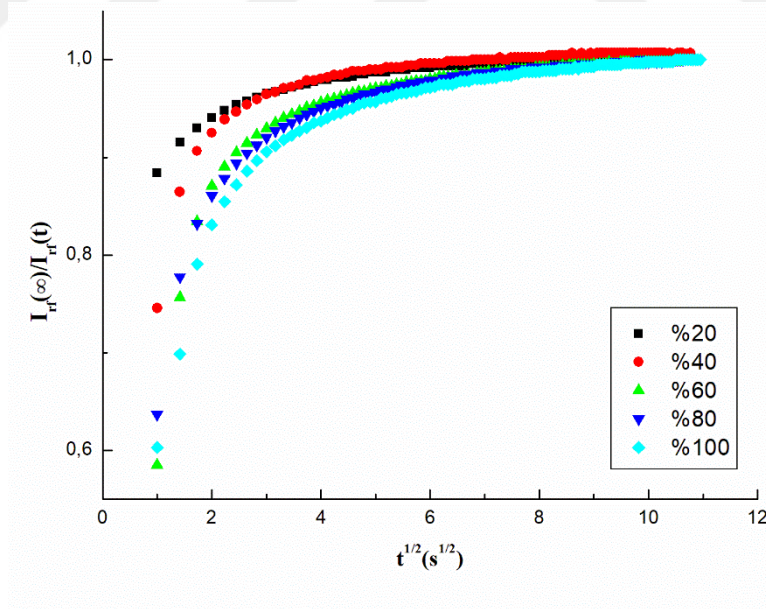
Şekil 3.17: M12 LB ince filminin benzen molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.



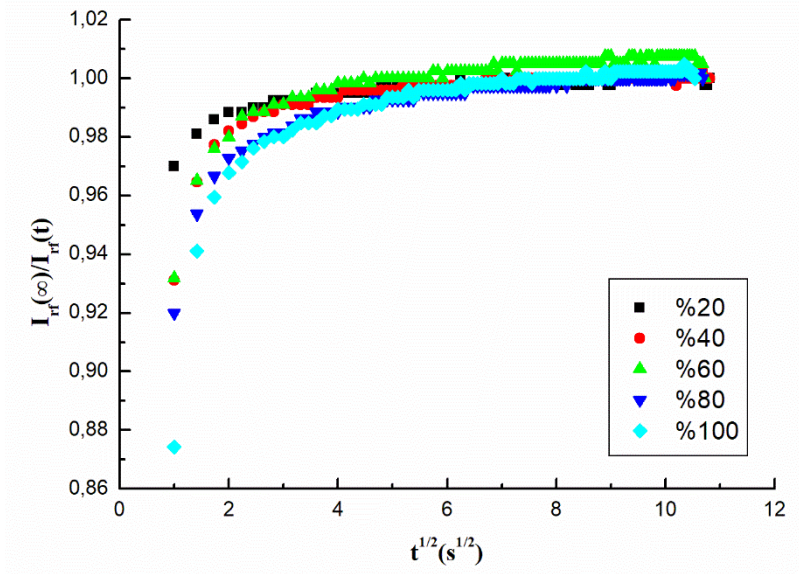
Şekil 3.18: M12 LB ince filminin kloroform molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.



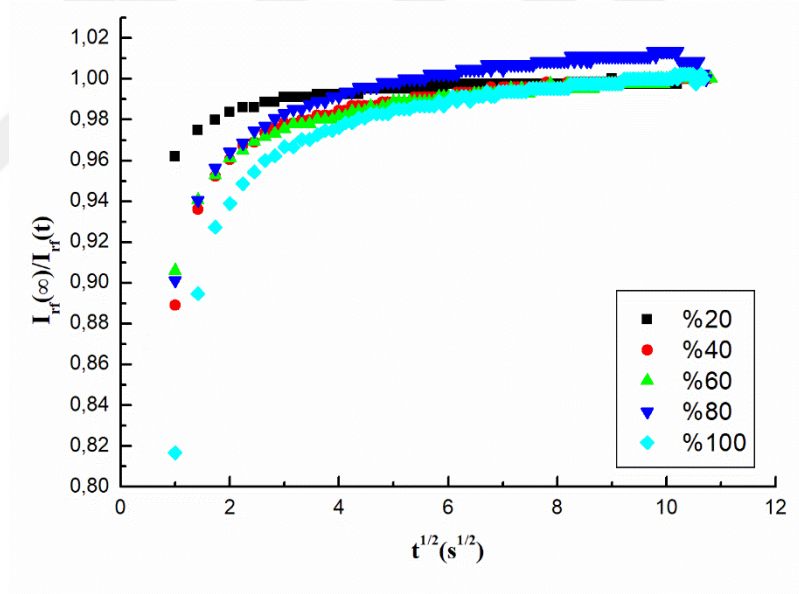
Şekil 3.19: M12 LB ince filminin diklorometan molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.



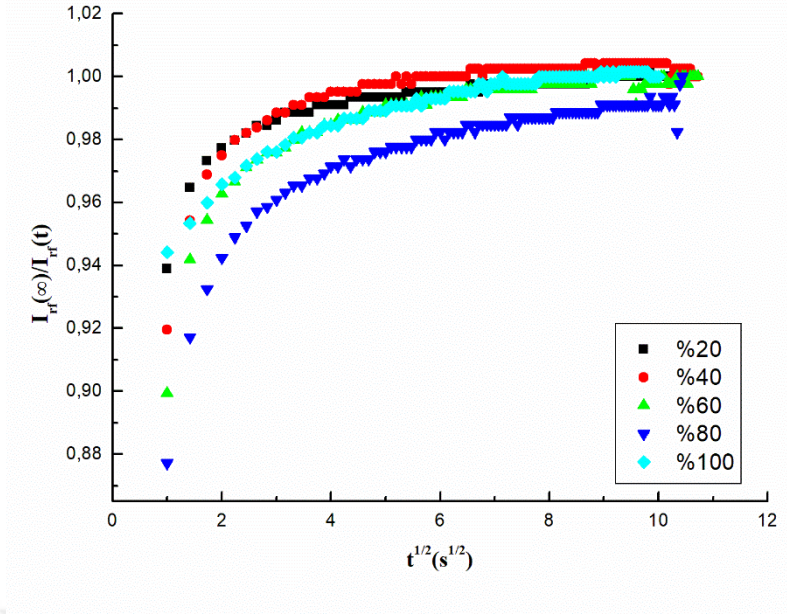
Şekil 3.20: M12 LB ince filminin toluen molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.



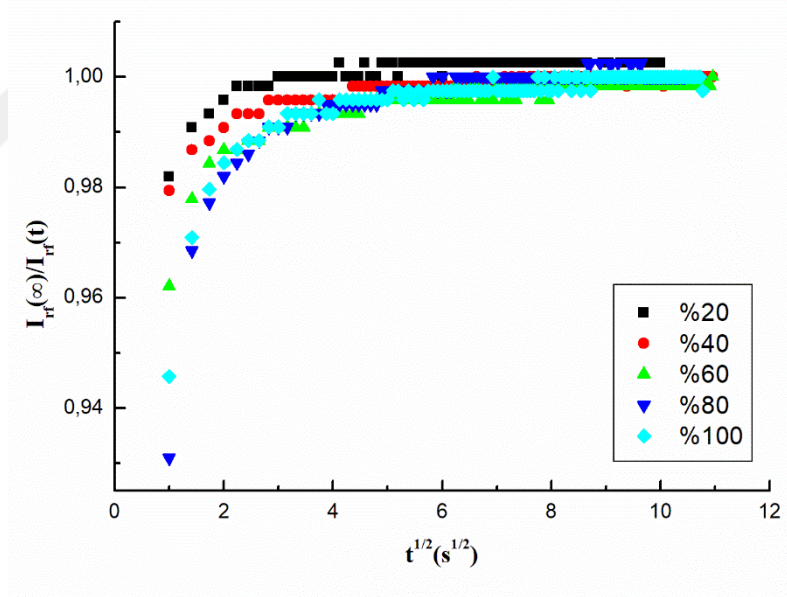
Şekil 3.21: M13 LB ince filminin benzen molekülleri için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.



Şekil 3.22: M13 LB ince filminin kloroform molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.



Şekil 3.23: M13 LB ince filminin diklorometan molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi.



Şekil 3.24: M13 LB ince filminin toluen molekülleri ile etkileşimi için zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti değişimi.

3.8 Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

Şekil 3.17 - Şekil 3.24’de M12 ve M13 LB ince filmlerinin toluen, diklorometan, kloroform ve benzen uçucu organik gazları için verilen zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranı değişimi grafikleri kullanılarak difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları, bir önceki bölümde açıklandığı gibi ilk etkileşim olan yüzey etkileşimi ve ikinci etkileşim olan ince filmin iç bölgelerine nüfus etme etkileşimi için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Elde edilen difüzyon katsayıları Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 ile sırasıyla M12 ve M13 ince filmlerinin birinci ve ikinci difüzyon bölgeleri için verilmiştir. Difüzyon katsayılarının birinci etkileşim bölgesi olarak ilk 0-12 saniye aralığındaki yüzey etkileşimine dair değerleri $0,31 \times 10^{-22} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ - $73,62 \times 10^{-22} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ aralığında ve ikinci etkileşim bölgesi olarak 12-120 saniye aralığındaki ince filmin derinlerine nüfus etme etkileşimine dair değerleri $0,10 \times 10^{-24} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ - $301,30 \times 10^{-24} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1})$ aralığında elde edilmiştir. Kalikseren ince filmler için bu aralık daha önceki çalışmalarda da benzer mertebelerde elde edilmiştir [26].

Tablo 3.2: M12 ince filmine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

	Gaz	D-Benzen	D-Toluen	D-Diklorometan	D-Kloroform
	%	$\times 10^{-22} \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\times 10^{-22} \text{(cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$\times 10^{-22} \text{(cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$\times 10^{-22} \text{(cm}^2 \text{ s}^{-1})$
1.Bölge	20	4,56	2,70	6,10	6,78
	40	6,82	2,52	5,78	9,49
	60	10,41	14,74	15,86	63,19
	80	6,11	3,43	7,64	11,08
	100	12,60	7,26	15,26	51,90
		D-Benzen	D-Toluen	D-Diklorometan	D-Kloroform
		$\times 10^{-24} \text{(cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$\times 10^{-24} \text{(cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$\times 10^{-24} \text{(cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$\times 10^{-24} \text{(cm}^2 \text{ s}^{-1})$
2.Bölge	20	51,60	7,77	196,30	52,20
	40	100,20	20,70	208,80	103,20
	60	108,30	46,50	249,20	82,40
	80	121,10	51,90	301,30	182,30
	100	148,60	70,70	279,40	186,00

Tablo 3.3: M13 ince filmine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

	Gaz %	D-Benzen x10⁻²²(cm² s⁻¹)	D-Toluen x10⁻²²(cm² s⁻¹)	D-Diklorometan x10⁻²²(cm² s⁻¹)	D-Kloroform x10⁻²²(cm² s⁻¹)
1.Bölge	20	0,64	0,40	5,84	0,94
	40	7,59	0,31	10,12	16,00
	60	11,52	1,31	45,57	11,37
	80	7,75	5,46	12,73	9,68
	100	26,59	3,79	1,33	73,62
		D-Benzen x10⁻²⁴(cm² s⁻¹)	D-Toluen x10⁻²⁴(cm² s⁻¹)	D-Diklorometan x10⁻²⁴(cm² s⁻¹)	D-Kloroform x10⁻²⁴(cm² s⁻¹)
2.Bölge	20	0,58	0,10	2,92	1,10
	40	1,43	0,16	4,93	5,00
	60	1,99	0,69	3,69	5,93
	80	3,57	1,07	13,20	8,44
	100	6,79	0,51	5,71	26,20

Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 incelendiğinde M12 maddesi kullanılarak üretilen LB ince filmlerin difüzyon katsayısı değerlerinin M13 maddesi kullanılarak üretilen LB ince filmlere kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, ince filmlerin her ikisinin de aynı koşullar altında (aynı konsantrasyona sahip çözelti, aynı tabaka sayısı gibi) üretildiği gözönüne alındığında, iki farklı madde kullanılarak üretilen LB ince filmlerin difüzyon katsayıları arasındaki farkın, kimyasal yapı farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kullanılan kimyasal maddelere fonksiyonel gruplar eklenmesi ile birlikte gaz algılama özelliklerinde farklılıklar ortaya çıkması literatürde sıkça gözlenen bir durumdur [27, 29]. Difüzyon katsayıları iki etkileşim bölgesi için ayrı ayrı değerlendirilmelidir. Öncelikle birinci bölgede M12 ve M13 LB ince filmlerinin Tablo 3.2'ye göre M12 maddesi kullanılarak üretilen LB ince film ile kloroform, diklorometan, benzen ve toluen gazlarının etkileşimine dair yapılan difüzyon çalışmalarında birinci bölge olan yüzey etkileşimi bölgesi için hesaplanan difüzyon katsayıları kloroform>diklorometan>benzen>toluen sıralamasına sahiptir.

Aynı ilişki M13 maddesi kullanılarak üretilen LB ince film için Tablo 3.3 yardımı ile incelendiğinde, birinci bölge için kloroform > diklorometan > benzen > toluen şeklinde bir

sıralama gözlenmektedir. Bu ilişki bu gaz moleküllerinin dipol momenti değerleri ile ilişkilendirilmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde gaz moleküllerinin dipol momenti değerlerinin gaz etkileşme mekanizmaları üzerinde etkili olduğu bilgisi birçok çalışmada görülmüştür [30, 31]. Kloroform (1.15 D) ve diklorometan (1.6 D) moleküllerinin, benzen (0 D) ve toluene (0.36 D) moleküllerine göre daha yüksek olan dipol momentleri nedeniyle M12 ve M13 LB ince filmlerinin birinci bölge etkileşiminde yüksek difüzyon katsayısına sebep olduğu düşünülmektedir.

M12 maddesi kullanılarak üretilen LB ince film ile kloroform, diklorometan, benzen ve toluen gazlarının etkileşimine dair yapılan difüzyon çalışmalarında ikinci bölge olan difüzyon etkileşimi bölgesi için hesaplanan difüzyon katsayıları diklorometan > kloroform > benzen > toluen şeklinde sıralanmaktadır. M13 maddesinin ikinci bölge etkileşimine dair hesaplanan difüzyon katsayıları da benzer şekilde kloroform > diklorometan > benzen > toluen sıralamasına sahiptir. Bu sıralama gazların ince filmin içerisine nüfuz etme durumu da göz önüne alındığında yansıyan ışık şiddetindeki değişimin ince filmin optik parametrelerinin değişimine bağlı olduğu düşünülürse ince filmin içerisine nüfuz ederek ince filmin kırılma indisini değişime uğratabilecek etkinin gaz moleküllerinin kırılma indisi olduğu düşünülmektedir. Literatürde bu etki A. V. Nabok ve çalışma arkadaşları tarafından açıklanmıştır [32]. Kalikseren ince filmlerin kırılma indisi 1.5 olarak belirlenmiş ve bu çalışmada bu değer kullanılmıştır. Gaz moleküllerinin kırılma indisleri, diklorometan için 1.424, kloroform için 1.445, benzen için 1.495 ve toluen için 1.497 büyüklükleri ile belirli olan kırılma indisi değerleri, kalikseren ince filmin değeri 1.5 olan kırılma indisine ne kadar yakın ise difüzyon katsayısının o kadar düştüğü görülmektedir. Bu durum ikinci bölge etkileşmesi sırasında gaz moleküllerinin ince film içerisindeki moleküler boşlukları doldurarak ince filmin 1.5 olan kırılma indisini değiştirmesi ve buna bağlı optik tepkinin elde edilmesi olarak açıklanabilir.

4. SONUÇ VE YORUMLAR

Bu çalışmanın temel amacı fosfat içeren kaliksereen maddelerin gaz etkileşim mekanizmalarının difüzyon katsayıları yardımıyla incelenmesidir. Fosfat içeren iki adet kaliksereen madde kullanılarak çok katmanlı Langmuir-Blodgett ince filmler üretilmiştir. İnce filmler UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ve Yüzey Plazmon Rezonansı Tekniği ile karakterize edilmiş ve bu filmlerin uçucu organik gaz molekülleri ile etkileşmesinin incelenebilmesi için yine Yüzey Plazmon Rezonansı tekniği kullanılmıştır.

İnce filmlerin uçucu organik gaz molekülleri ile etkileşimi kinetik bir süreç olup Fick'in 2. Yasası kullanılarak modellenmiş ve her bir gaz molekülü için difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Etkileşim için gaz moleküllerinin doymuş konsantrasyonunun %20 - %100 aralığında değerleri kullanılmıştır. Difüzyon modeli yüzeyde hızlı etkileşim bölgesi olan 1. Bölge ve ince filmin içerisine nüfuz etme şeklinde gerçekleşen yavaş etkileşme bölgesi olan 2. Bölge olmak üzere sınıflandırılmıştır. Difüzyon katsayıları birinci bölge etkileşimi için $0,31 \times 10^{-22}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) - $73,62 \times 10^{-22}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) aralığında iken, yavaş etkileşme bölgesi için $0,10 \times 10^{-24}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) - $301,30 \times 10^{-24}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) aralığında belirlenmiştir.

İki farklı kaliksereen maddesi kullanılarak üretilen LB ince filmler arasındaki difüzyon katsayıları farklılığı, maddelerin fonksiyonel grupları arasındaki farka bağlanmıştır. İkinci etkileşme bölgesi için daha düşük difüzyon katsayısı değerleri bu bölge için etkileşimin ilk bölgeye göre daha yavaş olduğunu göstermektedir. En yüksek difüzyon katsayısına sahip olan uçucu organik gazlar kloroform ve diklorometan olarak tespit edilmiştir. Daha düşük difüzyon katsayısına sahip olan gazlar ise benzen ve toluen olarak belirlenmiştir. Gaz etkileşme mekanizması önce hızlı bir yüzey etkileşimi ve bunu takip eden gaz moleküllerinin ince filmin içerisine nüfuz etme şeklinde olduğu için birinci bölgeye ait olan difüzyon katsayıları yüksek dipol momente sahip olan kloroform ve diklorometan gazları için dipol etkileşimi şeklinde değerlendirilmiş ve ikinci bölgeye ait olan etkileşim gaz moleküllerinin sahip olduğu ince filme göre daha farklı kırılma indisleri ile açıklanmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] W. I. A. Quality, Organic Pollutants, EURO Reports Studies 111. Copenhagen: World Health Organization, 1989.
- [2] B. İlhan, “Merkez metal atomu içeren ve içermeyen oktakis ftalosiyanın maddeleri kullanılarak üretilen ince filmlerin uçucu organik buharlar ile etkileşme özellikleri”, Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2015.
- [3] Z. Özbek, “Kalikseren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri”, Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2007.
- [4] İ. Çapan, “Kendiliğinden yığılma ve dönel kaplama yöntemleri ile üretilen organik ince filmlerin gaz algılayıcı özelliklerinin belirlenmesi”, Doktora tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2008.
- [5] N. Zeybek, et al., "Developing of the calixarene based diamide chemical sensor chip for detection of aromatic hydrocarbons vapors", *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 23, no. 1, pp. 291-300, Jan. 2021.
- [6] M. Ozmen, Z. Ozbek, M. Bayrakci, S. Ertul, M. Ersoz & R. Capan, “Preparation of Langmuir–Blodgett thin films of calix [6] arenes and p-tert butyl group effect on their gas sensing properties”, *Applied Surface Science*, vol.359, pp. 364-371, 2015.
- [7] M. Bayrakci, S. Ertul, M Yilmaz, “Phase Solubility Studies of Poorly Soluble Drug Molecules by Using O-Phosphorylated Calixarenes as Drug-Solubilizing Agents” *J. Chem. Eng.*, vol. 57, no. 1, pp. 233–239, 2012.
- [8] S. Chen, “Langmuir-Blodgett fabrication of two dimensional robust cross-linked nanoparticle assemblies”, *Langmuir*, vol. 17, pp. 2878-2884, Aug. 2001, doi.org/10.1021/la001728w.
- [9] İ. Çapan Başaran, “Organik ince filmlerin Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ile üretilmesi”, Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2003.
- [10] D. Çaycı, “Porfirin Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerin gaz etkileşme ve yüzey özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi”, Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2010.
- [11] C. Özkaya, “Perilendiimid türevi moleküllerin Langmuir-Blodgett (LB) ince film karakterizasyonunun incelenmesi”, Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2015.

- [12] İ. Altıparmak, “Porfirin tabanlı üretilmiş Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerde organik buharların difüzyon katsayılarının hesaplanması”, Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2019.
- [13] N. E. Duran, “Spin kaplama yöntemi ile üretilen bakır katkılı ftalosiyanın organik ince filmlerinin gaz etkileşimi ve optik özelliklerinin incelenmesi”, Doktora tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2018.
- [14] N. Kasai, I. Sugimoto, M. Nakamura, “Discrimination of odorants of definite concentrations by using plasma-organic-film-coated QCR sensors”, *Sensors and Actuators B*, vol. 65 pp.114-119, 2000.
- [15] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, London, 1970.
- [16] M. Erdoğan, İ. Çapan, C. Tarimci, & A.K. Hassan “Modeling of vapor sorption in polymeric film studied by surface plasmon resonance spectroscopy”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 323, no. 2, pp. 235-241, 2008.
- [17] Z. Özbek, “Organik ince filmlerin gaz sensör karakterizasyonu ve kinetik mekanizmalarının incelenmesi”, Doktora tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2011.
- [18] E. Halay, Y. Acikbas, R. Capan, S. Bozkurt, M. Erdogan, 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.
- [19] A.Nooke, et al., “On the application of gold based SPR sensors for the detection of hazardous gases, *Sensors Actuators B*”, vol. 149, pp. 194-198, 2010.
- [20] A. E. Komlev, R V Dyukin and E S Shutova, “The method of controlling the thickness of the deposited film on the basis of the surface plasmon resonance effect”, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 872 012042, 2017.
- [21] L. Ji, Y. Chen, Y. J. Yuan, “Investigation of surface plasmon resonance phenomena by finite element analysis and Fresnel calculation”, *Sensors and Actuators B*, vol. 198, pp. 82-86, 2014.
- [22] A.K. Hassan, A.K. Ray, A.V. Nabok, T. Wilkop, “Kinetic studies of BTEX vapour adsorption onto surfaces of calix-4-resorcinarene films”, *Applied Surface Science*, vol. 182, pp. 1.49-54, 2000.
- [23] L. Valli, “Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 116, pp. 13-44, 2005.
- [24] C. Ozkaya, R. Capan, M. Erdogan, M. Bayrakci, M.Ozmen & Y. Acikbas, “Fabrication of picoline amide-based calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin film for volatile organic

- vapor sensing application”, *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, , vol. 710, no. 1, pp. 49-65, 2020.
- [25] Y. Yu, Qingyan Ma, Ji-bin Zhang, Guan-bin Liu, “Electrospun SiO₂ aerogel/polyacrylonitrile composited nanofibers with enhanced adsorption performance of volatile organic compounds”, *Applied Surface Science*, vol. 512, pp .145697, 2020.
- [26] E. Halay, et al., “Calix[4]arene triazine conjugate intermediate: optical properties and gas sensing responses against aromatic hydrocarbons in Langmuir–Blodgett films”, *Research on Chemical Intermediates*, vol. 46, pp. 4433-4445, 2020.
- [27] 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 SENSORS JOURNAL*, vol. 19, no. 3, Feb. 1, 2019.
- [28] C. Özbek, S. Okur, Ö. Mermer, M. Kurt, S. Sayın, M. Yılmaz, “Effect of Fe doping on the CO gas sensing of functional calixarene molecules measured with quartz crystal microbalance technique”, *Sensors and Actuators*, vol. 215, pp. 464-470, 2015.
- [29] N. Elmas Duran, İ. Çapan, “Macrocycle Ring And Peripheral Group Sizes-Dependent Vapor Sensing Property Of Copper Phthalocyanine Thin Films”, *Surface Review and Letters*, vol. 27, No. 11, 2050006, 2020.
- [30] İ. 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 SENSORS JOURNAL*, vol. 19, no. 3, Feb. 1, 2019.
- [31] C. Ozkaya, R.Capan, M. Erdogan, M. Bayrakci, M. Ozmen & Y. Acikbas, “Fabrication of picoline amide-based calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin film for volatile organic vapor sensing application”, *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, vol. 710, no. 1, pp. 49-65.
- [32] Alexey V. Nabok, Aseel K. Hassan and Asim K. Ray, “Condensation of organic vapours within nanoporous calixarene thin films”, *J. Mater. Chem.*, vol. 10, pp. 189-194, 2000.

