

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



**PERİLENDİİMİD TÜREVİ MOLEKÜLLERİN  
LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLM  
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CANSU ÖZKAYA**

**BALIKESİR, ARALIK - 2014**

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



**PERİLENDİİMİD TÜREVİ MOLEKÜLLERİN  
LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLM  
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CANSU ÖZKAYA**

**BALIKESİR, ARALIK - 2014**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Cansu ÖZKAYA tarafından hazırlanan "PERİLENDİİMİD TÜREVİ MOLEKÜLLERİN LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLM KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 24.12.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Rifat ÇAPAN

Üye  
Prof. Dr. Asuman AYDIN

Üye  
Yard. Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

## ÖZET

**PERİLENDİİMİD TÜREVİ MOLEKÜLLERİN LANGMUIR-BLODGETT  
(LB) İNCE FİLM KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
CANSU ÖZKAYA  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RİFAT ÇAPAN)**

**BALIKESİR, 2014**

Perilendiimid türevi Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri altın kaplı cam alıtış üzerine LB ince film üretim tekniği kullanılarak üretilmiştir. İnce film maddeleri olarak, ilk kez sentezlenmiş olan N,N'-(L-alanin t-butilester)-3,4:9,10-perilendiimid (C1) ve N,N'-(L-glutamikasit t-butilester)-3,4:9,10-perilendiimid (C2) kullanılmıştır. Kaplanan her tabakanın üretilebilirliği Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu filmlerin çeşitli uçucu organik buharlara (aseton, benzen, diklorometan, etanol, kloroform, karbon tetraklorür, metanol ve toluen) karşı optik gaz algılama özellikleri SPR yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. C1 ve C2 ince film maddeleriyle üretilen LB filmler, gaz algılayıcı sensör olarak tasarlanmış ve bu tez kapsamında bunlara ait tepki süreleri, seçicilikleri, tekrarlanabilir performansları ve farklı konsantrasyonlardaki tepkileri incelenmiştir. C1 maddesinin diklorometan, benzen ve kloroform buharlarına karşı duyarlılıklarının yüksek olduğu diğer buharlara düşük olduğu görülmüştür. Bu buharlara karşı hızlı tepki ve geri dönüşüm göstermektedir. C2 maddesi ise aseton ve kloroforma karşı seçicilik gösterirken diğer buharlara tepkisi çok düşük olmuştur. Sonuç olarak seçilmiş olan her iki maddeden LB ince film üretiminin gerçekleşeceği ve oda sıcaklığında belli buharlara karşı sensör maddesi olarak kullanılacağı ortaya çıkmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Langmuir-Blodgett İnce Film, Yüzey Plazmon Rezonans, Gaz Algılama, Perilendiimid

## **ABSTRACT**

### **THE ANALYZING OF LANGMUIR-BLODGETT (LB) THIN FILM CHARACTERIZATION OF PERYLENE-DIIMIDE MOLECULES**

**MSC THESIS**

**CANSU ÖZKAYA**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**PHYSICS**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. RİFAT ÇAPAN)**

**BALIKESİR, 2014**

Derivatives of perylenediimide have been used to produce Langmuir-Blodgett (LB) thin films on gold-coated glass substrates. The novel N,N'-(L-glutamic acid t-butylester)-3,4:9,10-perylenediimide (C1) and N,N'-(L-alanine t-butylester)-3,4:9,10-perylenediimide (C2) have been used as thin film materials. The producibility of each coated layer has been characterized using Surface Plasmon Resonance (SPR) method. These films have been investigated using SPR method towards various organic vapors (acetone, benzene, dichloromethane, ethanol, chloroform, carbon tetrachloride, methanol, and toluene). LB thin films which were fabricated using C1 and C2 has been design as gas sensors and their response times, selectivity, reproducibility performances have been investigated within the scope of this thesis. It has been suggested that C1 material has high sensitivity towards dichloromethane, benzene and chloroform vapors, poor sensibility towards other vapors. C2 material was selective towards acetone and chloroform, where it has poor response towards other vapors. Therefore, it is evident that the LB thin films that are produced both materials can be used as sensor materials at room temperature against specific vapors.

**KEYWORDS:** Langmuir-Blodgett Thin Film, Surface Plasmon Resonance (SPR), Gas Detection, Perylenediimide

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>iv</b>
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. LANGMUIR-BLODGETT(LB) İNCE FİLM TEKNİĞİ.....</b>	<b>7</b>
2.1 LB İnce Film Tekniğinin Tarihçesi.....	7
2.2 LB İnce Film Maddeleri.....	8
2.3 LB İnce Film Teknesi.....	9
2.4 Organik Maddelerin Langmuir Özellikleri ve Yüzey Basıncının Ölçülmesi.....	12
2.5 Yüzey Basınç-Alan (İzoterm) Grafiği.....	15
2.6 LB İnce Film Üretimi.....	16
2.6.1 Tek Katlı LB İnce Filmleri.....	17
2.6.2 Çok Katlı LB İnce Filmleri.....	18
2.7 LB İnce Film Tekniğinin Bazı Önemli Kullanım Alanları.....	20
<b>3. LB İNCE FİLM KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....</b>	<b>23</b>
3.1 Yüzey Plazmon Rezonans Metodu.....	23
3.1.1 Kinetik Ölçümler.....	26
<b>4. YÖNTEM VE SONUÇLAR.....</b>	<b>29</b>
4.1 Giriş.....	29
4.2 Perilendiimid Maddeleri.....	29
4.3 Langmuir Özellikleri ve İzoterm Grafiği.....	31
4.4 C1 Maddesinin İzoterm Grafiği.....	32
4.5 Altın Kaplı Cam Üzerine Transfer İşlemi.....	33
4.6 C1 Maddesine Ait SPR Eğrileri.....	34
4.7 Kinetik Ölçümler.....	37
4.7.1 Tepki Süreleri ve Miktarları.....	37
4.7.2 Doymuş Organik Buhar Konsantrasyonları.....	44
4.8 C2 Maddesine Ait İzoterm Grafiği.....	54
4.9 C2 Maddesinin İnce Film Transferi.....	55
4.10 C2 Maddesine Ait SPR Eğrileri.....	56
4.11 C2 LB İnce Filmi İçin Kinetik Ölçümler.....	58
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>68</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>70</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Sterik asit molekülü sunumu.....	8
Şekil 2.2: (a) Tek vagonlu LB ince film teknesi A: tekne, B: sabit bariyer, C: hareketli bariyer, D: basınç sensörü, E: hareketli motor, F: alttaş, G: su kuyusu, (b) LB ince film teknesi, (c) Çift vagonlu LB ince film teknesi A: tekne, C: hareketli bariyer, G: su kuyusu, H: basınç sensörü, I: alttaş döndürücü .....	11
Şekil 2.3: Wilhelmy metodu.....	13
Şekil 2.4: Kromatografi kağıdı (a) Ön yüzü, (b) Yan yüzü.....	14
Şekil 2.5: İdeal bir izoterm grafiğinde faz geçişlerinin gözlenmesi (a) Gaz fazı, (b) Sıvı faz, (c) Katı faz, (d) Dağılma.....	16
Şekil 2.6: LB ince film üretim tekniği A: tek tabaka, B: alttaş, C: hareketli bariyer.....	17
Şekil 2.7: Transfer süreci (a) Su-ince tabaka-hava doğrultusunda, (b) Hava-ince tabaka-su doğrultusunda.....	18
Şekil 2.8: LB film tipleri (a) X-tipi, (b) Z-tipi, (c) Y-tipi, (d) AL-tipi.....	19
Şekil 3.1: Kretschmann konfigürasyonunda yüzey plazmonlarının oluşumu.....	24
Şekil 3.2: Prizma esaslı SPR sisteminin tasarımı.....	25
Şekil 3.3: SPR sistemi.....	27
Şekil 3.4: Kinetik ölçüm alma prensibi.....	28
Şekil 4.1: C1 ve C2 maddesinin kimyasal gösterimi.....	30
Şekil 4.2: C1 maddesine ait izoterm grafikleri.....	32
Şekil 4.3: C1 maddesine ait 2 tabaka transfer grafiği.....	34
Şekil 4.4: Film kaplanmamış altın kaplı camın SPR eğrisi.....	35
Şekil 4.5: 2 tabaka kaplı C1 ince filminin SPR eğrisi.....	35
Şekil 4.6: C1 ince LB filmine ait SPR eğrileri.....	36
Şekil 4.7: C1 LB ince filmine ait tabaka sayısına bağlı açı kayması grafiği.....	37
Şekil 4.8: Aseton buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	38
Şekil 4.9: Benzen buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	38
Şekil 4.10: Diklorometan buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	39
Şekil 4.11: Etanol buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	39
Şekil 4.12: Kloroform buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	40
Şekil 4.13: Karbon tetraklorür buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	40
Şekil 4.14: Metanol buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	41
Şekil 4.15: Toluen buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	41
Şekil 4.16: Tepki ve geri dönüşüm analiz grafiği.....	42
Şekil 4.17: Tepki miktarı analiz grafiği.....	42
Şekil 4.18: Aseton buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	44
Şekil 4.19: Benzen buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	45
Şekil 4.20: Diklorometan buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	45
Şekil 4.21: Etanol buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	46
Şekil 4.22: Kloroform buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	46
Şekil 4.23: Karbon tetraklorür buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	47
Şekil 4.24: Metanol buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.....	47
Şekil 4.25: Toluen buharı ile C1 ince LB filmin etkileşimi.....	48
Şekil 4.26: Konsantrasyona bağlı kinetik grafiği.....	48

Şekil 4.27: Aseton buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.....	49
Şekil 4.28: Benzen buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.....	50
Şekil 4.29: Diklorometan buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.....	50
Şekil 4.30: Etanol buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.....	51
Şekil 4.31: Kloroform buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.....	51
Şekil 4.32: Karbon tetraklorür buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.....	52
Şekil 4.33: Metanol buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.....	52
Şekil 4.34: Toluen buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.....	53
Şekil 4.35: C2 maddesine ait izoterm grafikleri.....	54
Şekil 4.36: C2 maddesine ait 2 tabaka transfer grafiği.....	55
Şekil 4.37: Film kaplanmamış altın kaplı camın SPR eğrisi.....	56
Şekil 4.38: 2 tabaka kaplı C2 ince film SPR eğrisi.....	57
Şekil 4.39: C2 LB ince filmine ait SPR eğrileri.....	57
Şekil 4.40: C2 LB ince filmine ait tabaka sayısına bağlı açı kayması grafiği.....	58
Şekil 4.41: Aseton buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	59
Şekil 4.42: Benzen buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	61
Şekil 4.43: Diklorometan buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	60
Şekil 4.44: Etanol buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	60
Şekil 4.45: Kloroform buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	61
Şekil 4.46: Karbon tetraklorür buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	61
Şekil 4.47: Metanol buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	62
Şekil 4.48: Toluen buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	62
Şekil 4.49: Aseton buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	63
Şekil 4.50: Benzen buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	63
Şekil 4.51: Diklorometan buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	64
Şekil 4.52: Etanol buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	64
Şekil 4.53: Kloroform buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	65
Şekil 4.54: Karbon tetraklorür buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	65
Şekil 4.55: Metanol buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	66
Şekil 4.56: Toluen buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.....	66



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Zararlı organik buharların fiziksel özellikleri.....	1
<b>Tablo 4.1:</b> C1 ve C2 çözeltilerine ait veriler.....	31
<b>Tablo 4.2:</b> C1 maddesinin izoterm grafiğinden elde edilen faz aralıkları.....	33
<b>Tablo 4.3:</b> C1 LB ince filmine ait SPR verileri.....	36
<b>Tablo 4.4:</b> C1 LB ince filmin kinetik ölçüm veri analizi.....	43
<b>Tablo 4.5:</b> Konsantrasyona bağlı eğim değerler.....	53
<b>Tablo 4.6:</b> C2 maddesinin izoterm grafiğinden elde edilen faz aralıkları.....	54
<b>Tablo 4.7:</b> C2 LB ince filmine ait SPR verileri.....	58

## ÖNSÖZ

Bilgi ve tecrübesiyle yolumu aydınlatan, zamanını ve emeğini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Rifat Çapan'a yardımları ve hoşgörüsü için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Donanımıyla her daim yol gösteren, desteğine inandığım değerli hocam Prof. Dr. Matem Erdoğan'a ve çalışmalarım boyunca bana rehber olan Doç. Dr. İnci Çapan'a teşekkür ederim. Tez kapsamındaki maddelerin teminini sağlayan Yard. Doç. Dr. Funda Yükrük'e teşekkür ediyorum.

Her daim yanımda olduklarını hissettiren canım aileme, uçsuz bucaksız sevgilerinden dolayı minnettarım.

# 1. GİRİŞ

Uçucu organik bileşikler (Volatile Organic Compounds, VOCs) endüstride ve günlük yaşamda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin buharları kolaylıkla alev alabilir, insan sağlığını tehdit eder ve ozon tabakasına zarar verir [1]. Ayrıca küresel ısınmaya, toprak, yer altı suyu ve hava kirliliklerine sebebiyet vererek alerjik duyarlılık, bebeklerde ve çocuklarda bağışıklığı etkileme veya astma gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır [2]. Bu sebeple VOCs'ların dedekte edilmesi canlı sağlığının ve çevrenin korunmasında önem teşkil eden bir konudur. Tez sürecinde incelenmek üzere canlı yaşamı ve çevre için zararlı olan VOCs'lar arasından, fiziksel özellikleri Tablo 1.1'de verilen aseton, benzen, diklorometan, etanol, kloroform, karbon tetraklorür, metanol ve toluen buharları seçilmiştir [3].

**Tablo 1.1:** Zararlı organik buharların fiziksel özellikleri.

Organik buhar	Molekül formülü	Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	Yoğunluğu (g cm <sup>-3</sup> )	Erime noktası (°C)	Buharlaştırma noktası (°C)
Aseton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	0,791	-95	56
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	0,8765	5,5	80,1
Diklorometan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	1,33	-96,7	39,6
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	0,789	-114	78,37
Kloroform	CHCl <sub>3</sub>	119,38	1,48	-63,5	61,2
Karbon tetraklorür	CCl <sub>4</sub>	153,84	1,585	23	77
Metanol	CH <sub>4</sub> O	32,04	0,7918	-97,6	64,7
Toluen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92,14	0,8669	-93	110,6

Hızlı gelişen endüstriyle beraber aseton gibi uçucu bileşiklere maruz kalınması, insan sağlığı ve güvenliği için ciddi bir problem haline gelmiştir. Özellikle iyi bir çözücü ve organik sentezler için ham madde olarak yaygın kullanılan aseton, kolay buharlaşır ve konsantrasyonu 450 mg m<sup>-3</sup> (173 ppm)'den yüksek olduğu zaman gözlerin ve sinir sisteminin zarar görmesine neden olur [4]. Önemli bir kimyasal materyal olan aseton buharının, çevreye vereceği zararın azaltılabilmesi için

izlenmesi gerekir [5]. Bunun yanı sıra insan nefesindeki aseton buharı tip-1 diyabet için bir biyo göstergedir [4,5]. Sağlıklı bireylerin nefesindeki aseton konsantrasyonu 0,8 ppm'den daha düşük iken, diyabet hastaları için bu değer 1,8 ppm'den daha yüksektir [4]. Bu nedenle hızlı ve seçici aseton sensörleri son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Önemli bir endüstriyel kimyasal olan benzen, yaygın olarak tıbbi ilaçlarda ve kimya sanayinde kullanılır. Çok sayıda epidemiyolojik, klinik ve laboratuvar verisi, aplastik anemi, lösemi ve kemik iliği yetmezliği gibi rahatsızlıkların benzene maruz kalma ile bağlantılı olduğunu açıklar. Yüksek konsantrasyondaki benzene aşırı maruz kalınması, merkezi sinir sistemi rahatsızlıkları, rehabet, baş dönmesi, baş ağrısı, tremor, bilinç kaybı, kas koordinasyon bozukluğu gibi rahatsızlıklara ek olarak, solunum durması gibi ölümcül vakalara da neden olur [6].

Diklorometan (DCM) yaygın olarak endüstriyel çözücü olarak kullanılır. Lipofilik bir uçucu kimyasal olan DCM hoş kokulu, renksiz ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunur [7]. Boya sökücü olarak kullanılmasının yanında metal temizliğinde de işlevseldir. Çoğunlukla solunum yoluyla maruz kalınır; bilinç kaybı, solunum durması, komaya girme, hipoksi gibi nörolojik sorunların ötesinde ölüme bile sebebiyet verebilir [8].

Yüksek seçicilikteki alkol sensörleri biyomedikal, kimya ve gıda endüstrisinde, şarap analizi kontrolünde kullanılmaktadır [9]. Ayrıca nefes analizinde, parfüm, boya ve medikal endüstrisi gibi bazı uygulamalarda etanol kontrolü ve takibi önemlidir [10]. Etanol laboratuvarlarda çözücü olarak da kullanılır. Ancak etanolün yaygın olarak kullanımı çevre kirliliği sorunu yaratabilir. Daha da ötesi temas durumunda deride ve gözde tahrişe sebep olurken, bulantı ve kusma gibi etkiler de görülebilir. Etanole uzun süre maruz kalınması ölümcül etkilere neden olabilir, karaciğer, böbrek ve kalbe zarar verir [10].

Renksiz, hoş kokulu, yoğun bir sıvı olan kloroform oldukça tehlikelidir. Önceleri yaygın olarak anesteziye kullanılan kloroform, günümüzde ilaç endüstrisinde, boya üretiminde ve böcek ilaçlarında kullanılmaktadır. Sağlık açısından son derece tehlikeli olan kloroform buharı merkezi sinir sistemine zarar verir. Kısa bir süre için yaklaşık 1000 ppm miktarına maruz kalmak, baş dönmesi,

bitkinlik ve baş ağrısı gibi belirtilere neden olabilir. Kronik olarak kloroforma maruz kalmak karaciğere ve böbreklere zarar verirken, deriyle teması durumunda yaralara neden olur [11].

Önemli bir VOCs olan karbon tetraklorür, organik çözücü olarak yaygın kullanıma sahiptir. Endüstride kullanımına olan ilginin artması, çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir. VOCs'lar arasında karbon tetraklorür, toksik ve kanserojen madde olarak bilinir. Düşük konsantrasyonda dahi karaciğer ve böbreklere zarar verir [12].

Kolay buharlaşan, alev alabilen, renksiz bir sıvı olan metanol önemli bir ham madde olarak yaygın şekilde organik sentezde, antifiriz, boya ve otomobillerde kullanılır. Metanol özellikle vücudun dolaşım sistemine ve sinir sistemine zarar verir [13].

Zararlı bir uçucu organik bileşik olan toluen, çoğunlukla çözücü olarak kullanılır. Organik kimya endüstrisinde de önemli bir ham maddedir. Uzun süreli maruz kalınması genetik mutasyona, kansere sebebiyet verebilir ve sağlığı olumsuz etkiler. İngiltere Sağlık Koruma Ajansı (HPA)'nın standartlarına göre toluen buharına maruz kalma limiti 8 saat boyunca 50 ppm ( $191 \text{ mg m}^{-3}$ )'dir [14].

Yüksek hassasiyeti ve kararlılığı sebebiyle biyo ve kimyasal sensör çalışmalarında kullanılan, Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) tekniği çeşitli kimyasal gazların gözlenmesinde ve dedekte edilmesinde işlev görmektedir. Böylelikle hem canlıların birincil hakkı olan kaliteli nefes alabilme koşulları sağlanırken hem de özellikle sanayide bu tür buharların sebebiyet verebileceği ölümcül kazalar en aza indirgenir, hatta önlenir. En temel hakkımız olan sağlıklı yaşam, pozitif yönde ivmelenen bilim sayesinde korunabilmektedir.

1913 yılında Kardos tarafından keşfedilen perilenlerin ilk uygulama alanları tekstil olup, sonraki dönemlerde yüksek performanslı pigmentler olarak kullanılmışlardır [15]. Yüksek konsantrasyonda su içinde kümeleşen perilen kromoforlarının yüksek floresans kuantum verimine sahip oldukları gösterilmiştir [16]. Organik bileşikler arasında perilen ve türevlerinin geniş kullanım alanına sahip oldukları bilinmektedir. Örneğin, optoelektronik materyallerde, güneş enerjisi

dönüşümlerinde, organik ışık yayan diyotlarda ve Schottky diyotlarda potansiyel kullanım alanı bulmuşlardır [17].

Önceleri tekne boyaları olarak bilinen perilen boyaları hala pigment olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise perilen pigmentleri, fonksiyonel boyalar olarak da kullanılmaktadır. Perilen pigmentlerinin elektrofotografide organik fotoreseptörler ve fotovoltaj devreler için uygulanmasına ilişkin çok sayıda çalışma mevcuttur ve yeni geliştirilen diğer pek çok uygulama, pigmentlerin güçlü floresans özelliklerinden doğmaktadır [18]. Yüksek renk dayanımı ve ısı kararlılığı sayesinde endüstride geniş kullanım alanı edinen perilen pigmentleri günümüzde çoğunlukla otomotiv boya renklendiricilerinde, sentetik liflerde ve mühendislik reçinelerde kullanılmaktadır [19]. Görünür ışık için yüksek absorpsiyon kapasitesi sayesinde perilenler ve onların türevleri boya kimyası içinde kapsamlı olarak incelenmektedir. Yüksek kuantum verimi ile yüksek kimyasal ve termal kararlılıkta olmaları da araştırmalarını sağlayan diğer faktörlerdir. Fotokimyada, fotofizikte, organik güneş pillerinde, fotovoltaj cihazlarda, boya lazerlerde, moleküler anahtar ve tellerde, fotoreaktif ince filmlerde, ışığa duyarlı ince filmlerde ve organik nanoaygıtlarda kullanım alanına sahiptirler [20].

PTCDA (perilen-3,4:9,10-tetrakarboksilik asit dianhidrid- $C_{24}H_8O_6$ ) molekülü, perilen molekülünün her bir yanına bir anhidrid fonksiyonel grubu eklenmesiyle elde edilen bir perilen türevi olup, perilendiimidler bu molekülden sentezlenir [21]. Perilendiimidlerin kümeli yapısından kaynaklanan düşük çözünürlükte olma karakterleri kullanımlarını sınırlayan bir etkidir [22]. Organik çözücüler içinde düşük çözünürlüğe sahip olmaları sebebiyle, onların malzeme biliminde kullanılmalarını kısıtlayan sorun, uzun kuyruk veya kırlangıç kuyruk yapısıyla çözümler. Dallı (ağaca benzer) kırlangıç kuyruk yapısı, perilendiimidlerin organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğünü artırır [23]. Çeşitli alanlarda aktif bileşikler olarak incelenen perilendiimid türevleri, biyokimyasal uygulamalarda, canlı hücre boyamalarında ve parmak izi tespitinde kullanılmaktadırlar [15]. Perilendiimid molekülleri mükemmel fotokimyasal kararlılığa ve yük transferi özelliklerine sahip olmalarının yanı sıra görünür bölge ile yakın infrared spektrali arasında oldukça büyük optik absorpsiyon gösterirler ve kuantum verimliliği yüksek floresans ışık yayarlar [24]. Çoklu örneklemeyle perilendiimidler; organik ışık yayan diyotlarda,

floresans kimyasal sensörlerde, sıvı kristal ekranlarda, organik güneş pillerinde ve organik alan etkili transistörlerde kullanılırlar [25]. Perilendiimid molekülünün bir diğer uygulama alanı, gaz sensörünün algılayıcı tabakaları olarak kullanımınıdır [20]. Literatürde gaz sensör maddesi olarak kullanılan maddeler arasında perilendiimid türevlerine ait çalışmalar sınırlı sayıda yer almaktadır. LB ince film tekniği kullanılarak üretilen Perilen/PMMA ince filmlerin NO<sub>2</sub> gazına ve perilen maddesi türevlerine ait ince filmlerin N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gazına karşı hassasiyeti araştırılmıştır [26]. Literatürde kullanılan diğer perilen maddelerinin bazıları şunlardır; N,N'-Bis(propyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide), N,N'-Bis(neopentyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide), PDI12 kod isimli perilen türevi, N-hexyl-3,4:9,10-perylenetetracarboxylic diimide (HPTCNH), 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI), N,N'(glycine t-butylester)-3,4:9,10-perylendiimide, N,N'(bicyclohexyl) 3,4:9,10-perylendiimide ve 1,7-dibromo-N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide [26].

Bu tez çalışmasında, perilendiimid türevi olan iki adet maddenin ince film özellikleri ve bu maddelerin oda sıcaklığındaki organik buharlara karşı bir uygulamasının olup olmadığı araştırılmıştır.

Bu tez sürecinde incelenen konular bölümler halinde verilmiştir. Bölüm 2'de Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniğinin keşfine kadar tarihte hangi süreçlerden geçildiğine dair yapılan özetten sonra film kaplama işleminin gerçekleşmesi için kullanılan maddelerin sahip olması gereken özellikler tanımlanmıştır. Langmuir özellikleri olarak isimlendirilen organik maddelerin su yüzeyindeki davranışları, yüzey basıncının ölçülmesinde kullanılan Langmuir denge metodu ve Wilhelmy plate metodu bu bölümde yer almıştır. Yüzey basıncının alana göre değişimi (izoterm) grafiğinden faz geçişleri tanımlanmış ve tek katlı veya çok katlı LB ince film üretim koşulları detaylandırılmıştır.

Bölüm 3'de LB ince film karakterizasyon tekniklerinden birisi olan Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) metoduna ve SPR ile yapılan sensör çalışmalarındaki kinetik ölçümlere ait teorik bilgiler anlatılmıştır.

N,N'-(L-alanin t-butilester)-3,4:9,10-perilendiimid (C1) ve N,N'-(L-glutamikasit t-butilester)-3,4:9,10-perilendiimid (C2) organik maddeleri kaplama

işlemi için seçilen LB ince film maddeleri olup, su yüzeyindeki davranışlarının incelenmesi ve yüzey basıncının alana göre değişimini gösteren izoterm grafiğinin elde edilmesi, yorumlanması, katı faz aralığının belirlenmesi ve bu maddelerin altın kaplı cam üzerine transferi Bölüm 4'de anlatılmıştır. Üretilen filmlere ait SPR eğrileri ve bu filmlerin çeşitli organik buharlara karşı verdikleri tepkiyi ölçen kinetik çalışmalar da bu bölümde detaylandırılmıştır.

Bölüm 5, tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların analizi ve elde edilen grafiklerin yorumu ve kullanılan ince filmlerin gaz sensörlerinde kullanılıp kullanılmayacağını (performans düzeyleri) belirten sonuç ve tartışma kısmını kapsamaktadır.



## 2. LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLM TEKİNİĞİ

### 2.1 LB İnce Film Tekniğinin Tarihçesi

Amerikan devlet adamı Benjamin Franklin'in 1774 yılında İngiliz Krallığına, Clapham gölünde gerçekleştirdiği gözlemleri rapor etmesiyle Langmuir-Blodgett filmlerinin tarihi başladı. Franklin bu raporunda, rüzgarlı bir günde halka açık ve oldukça büyük olan Clapham gölüne getirdiği bir şişe yağdan, çok küçük bir miktarını suya dökmesi sonucu yaptığı gözlemden bahsetmiştir [27]. Yağın miktarı, bir çay kaşığından fazla olmamasına rağmen şaşırtıcı bir çabuklukla birkaç metre karelik alana yayıldığını, zamanla kuytu köşelere kadar ilerlediğini, gölün dörtte birinin, cam gibi görüldüğünü açıklamıştır. Eğer bir çay kaşığı dolusu (2 ml) yağ yarım hektarlık alanı kaplıyorsa, Franklin su yüzeyindeki tabakanın kalınlığının 2 nm olması gerektiğini hesaplamıştır. Benjamin Franklin tarafından gerçekleştirilen tüm bu gözlemler ve hesaplamalar sonucunda hava-su ara yüzeyinde düzenli bir "ince yağ tabakası" olduğu bulunmuştur.

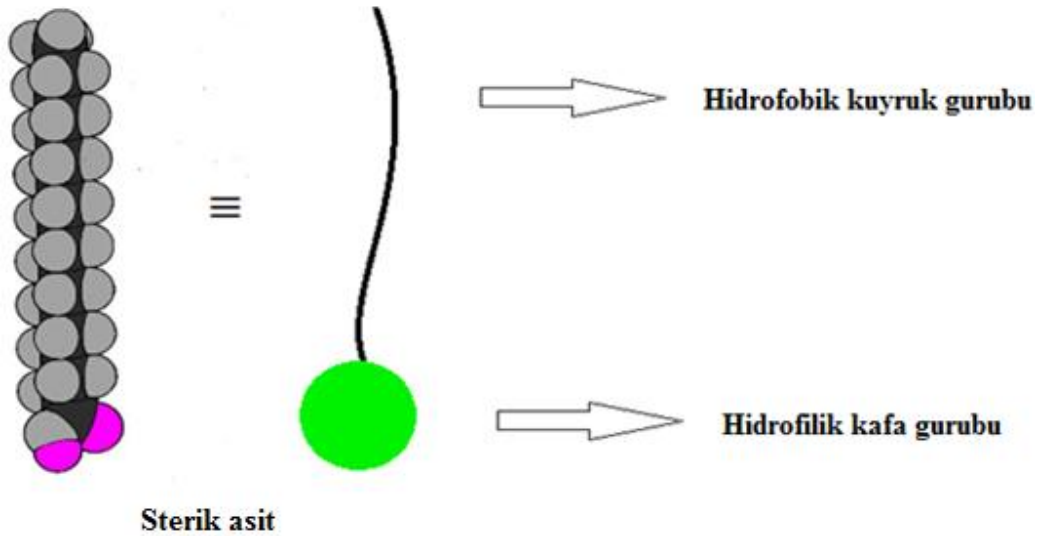
19. yüzyılda Alman ev hanımı Agnes Pockles, temel bir yüzey dengesi kullanarak yabancı maddelerin suyun yüzey gerilimine etkisini evinin mutfağında bulunan lavaboyu kullanarak keşfetti [27]. Bu sayede Langmuir teknesine öncül oldu. Ayrıca ilk yüzey basınç-alan (izoterm) grafikleri Agnes Pockles tarafından yayınlanmıştır [27].

20. yüzyılda Amerikan kimyacı ve fizikçi Irving Langmuir, su yüzeyinde yüzen tek tabakalar üzerine ilk kez sistematik çalışmalar yapan ve moleküler düzeydeki tek tabaka yapılarına modern bir anlayış getiren ilk kişidir [27]. Su yüzeyinde yüzen tek tabakaların incelenmesi "Langmuir özellikleri" olarak anılıyor. Langmuir bu çalışmaları sayesinde 1932 yılında Nobel ödülü almıştır. Ayrıca tek tabakaların hava-su ara yüzeyinden katı bir alttaş üzerine transfer edilebileceğini gösteren ilk kişidir. Birlikte çalıştığı asistanı Katherine Blodgett onun çalışmalarını daha ileriye götürerek birçok tek tabakanın aynı alttaş üzerine eklenerek istenilen her kalınlıkta çok tabakalı film üretilebileceğini gösterdi [27]. Böylece LB ince film üretim tekniği ilk kez Irving Langmuir ve Katherine Blodgett tarafından geliştirilmiş

oldu [28]. Her kalınlıkta kaplanabilen tek tabakalar Őimdi Langmuir-Blodgett filmleri olarak bilinmektedir.

## 2.2 LB İnce Film Maddeleri

LB tekniğinin temel fikri, katı faza kadar sıkıŐtırılmıŐ amfifilik moleküllerin daldırılıp çıkarma hareketi yardımıyla su yüzeyinden katı bir alttaŐa transfer edilmesidir [29]. Bir hidrofilik (suyu seven) polar baş ve bir hidrofobik (suyu sevmeyen) apolar kuyruk kısmından oluşan moleküller “amfifilik moleküller” olarak adlandırılırlar ve suda znmezler. LB filmleri çeşitli amfifilik moleküllerden üretilebilir. Bu tip moleküllere verilecek en tipik örnek yağ asitleridir. Bu moleküllerin genel kimyasal formülü  $(CH_3-(CH_2)_n-COOH)$  Şeklinde olup  $CH_3-(CH_2)_n$  kısmı hidrokarbon zinciridir [30]. Yağ asidine basit bir örnek olarak, lineer alkil zinciri  $(C_nH_{2n+1})$  ve bir karboksili asit grubundan  $(-CO_2H)$  meydana gelen sterik asit  $(C_{17}H_{35}CO_2H)$  verilebilir [27]. Sterik asit molekülü Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1:** Sterik asit molekülü sunumu.

Su ile etkileşim içinde olan bu tip moleküllerin su yüzeyinde yzebilmelerinin sebebi, polar kafa grubu ile polar su moleküllerinin çekici yönde etkileşme yaparak kafa gurubunu su içerisine çekmeye çalıŐırken, hidrofobik zincir guruplarının su molekülleri ile itici etkileşmesi sonucu kuyruk guruplarının sudan uzaklaŐmaya çalıŐması ile açıklanabilir. Her iki gurubu içerisinde bulunduran

amfifilik molekül bu sayede su-hava ara yüzeyinde yüzmeye başlayacaktır. LB film maddesi olarak yağ asitlerinin yanında, benzen ve bileşiklerini içeren aromatik bileşikler de kullanılmaktadır [30]. Benzen halkasına hidrofilik ve hidrofobik grupların eklenmesiyle LB film tekniğine uygun moleküller üretilebilmektedir [31]. Örneğin benzen halkasına  $-COOH$ ,  $-OH$  veya  $-CH_2$ ,  $-CH_3$  gibi polar gruplar bağlanarak amfifilik moleküller elde edilmektedir [28].

### 2.3 LB İnce Film Teknesi

LB filmlerine olan ilginin artması, önceleri elle kontrol edilen mekanizmaların geliştirilmesine, tekne üzerinde tasarımlar yapılmasına ve daha iyi kontrol sistemleri geliştirilmesine neden olmuştur [27]. İlk kullanılan metal tekneler (örneğin pirinç), metal iyonlarının tekne içindeki sıvıya geçmesi sorununu doğurdu. Bunu önlemek amacıyla bir süre bal mumuyla kaplanmış cam tekneler kullanılsa da en sonunda tekne yapımında kullanılmak üzere teflon (polytetrafluoroethylene) (PTFE) materyali seçildi. Teflon hidrofobik bir soygazdır ve günümüzde LB tekneleri için en yaygın olarak kullanılan maddedir.

LB teknesini kullanarak, tek veya daha fazla amfifilik tek tabakanın katı bir yüzeye transferi gerçekleştirilebilir, yüzey gerilimi ve yüzey basıncı ölçülebilir, izoterm grafiği alınabilir. Günümüzde LB ince film üretimi için tek ve\veya çift vagonlu LB ince film teknesi kullanılmaktadır. Tek vagonlu LB ince film teknesi, su yüzeyi üzerinde yüzen moleküllerin incelenmesi için ilk kez Langmuir tarafından geliştirilmiştir.









Tekne ve bariyerler genellikle teflondan üretilmektedir. Hareketli bariyer sayesinde yüzey basıncı kontrol edilebilir, suyun yüzey alanı belirlenebilir ve su yüzeyinde yüzen amfifilik moleküller ince film üretiminin gerçekleştiği katı faz aralığına kadar sıkıştırılabilir. Tekne üzerinde maksimum alana ulaşmak için bariyerin tamamen açık konumda, minimum alana ulaşmak için ise bariyerin tamamen kapalı konumda olması gerekir. Bir motora bağlı olan bu bariyerin hareketi, bilgisayar ile kontrol edilmektedir. Hassas bir mikroterazi olan basınç sensörüne asılı durumdaki kromatografi kağıdı ile yüzey basıncı ölçülür.

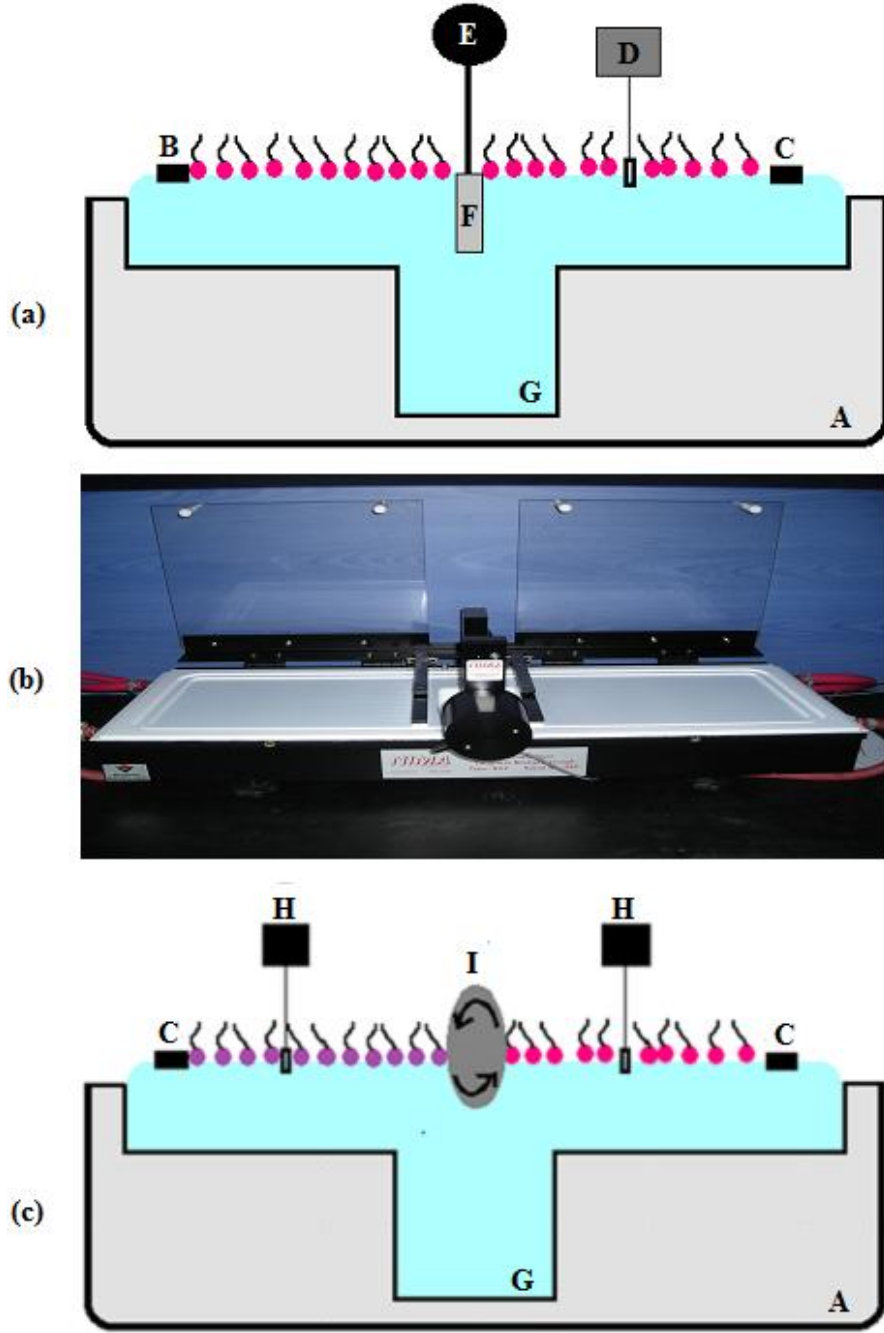
Şekil 2.2 (a)'daki gibi motora bağlı alttaşın, daldırılıp çıkarılma hareketi boyunca LB film kaplanması gerçekleşmektedir.

Çift vagonlu LB ince film teknesi, daha kolay ve çok daha kısa sürede iki farklı madde kullanılarak simetrik olmayan LB filmleri üretebilmek için geliştirilmiştir (Şekil 2.2 (b)). Çünkü pyroelektrik, piezoelektrik [32] ve non-lineer optik [33] gibi bazı uygulamalarda LB filmlerin simetrik olmayan yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Alternate layer LB film teknesi olarak da isimlendirilen çift vagonlu LB film teknesinin iki kısımdan oluşması iki farklı madde kullanılarak gerçekleştirilen LB ince film üretimini mümkün kılmaktadır. LB film tiplerinin her biri çift vagonlu LB film teknesi yardımıyla üretilmektedir.

Şekil 2.2 (c)'de çift vagonlu LB film teknesi gösterilmiştir. Teknenin ortasında, tekneyi iki ayrı kısma ayıran ve iki vagona serpilen molekülün birbirine karışmasını engelleyen sabit bariyer üzerine, istenilen hızda ve yönde 360° dönebilen örnek tutucu yerleştirilmiştir. Her iki vagona da birbirinden bağımsız olarak bilgisayar sistemiyle kontrol edilebilen hareketli bariyer ve basınç sensörü bulunmaktadır. Böylelikle iki kısmın da bariyer hızı, yüzey alanı ve yüzey basıncı

ayarlanabilmektedir. Sonuç olarak farklı  ve  maddeleri kullanılarak

    ... veya     ... yapısında anti-simetrik LB ince filmleri çift vagonlu LB film teknesinde üretilir.

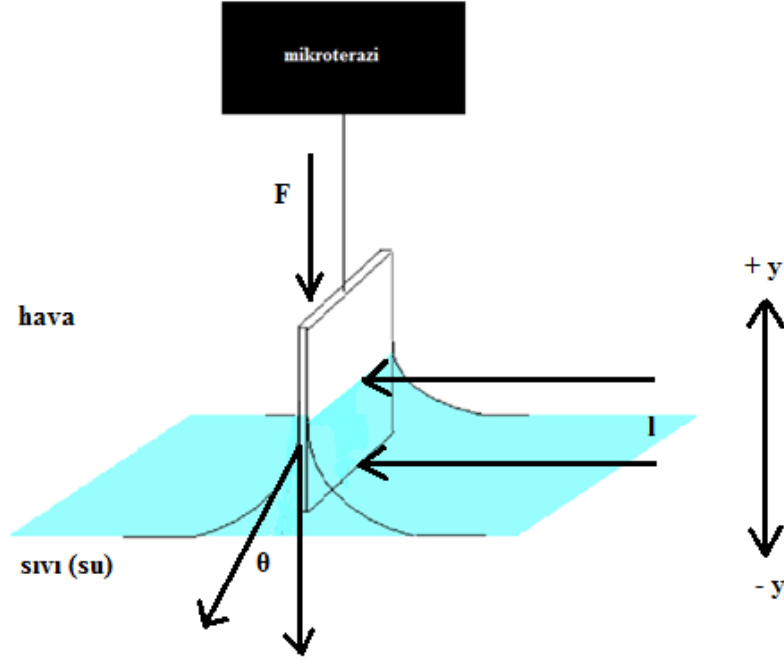


**Şekil 2.2:** (a) Tek vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi  
 A: tekne, B: sabit bariyer, C: hareketli bariyer,  
 D: basınç sensörü, E: hareketli motor, F: altaş,  
 G: su kuyusu,  
 (b) Çift vagonlu LB ince film teknesinin fotoğrafı,  
 (c) Çift vagonlu LB ince film teknesi A: tekne,  
 C: hareketli bariyer, G: su kuyusu, H: basınç sensörü,  
 I: altaş döndürücü .

## 2.4 Organik Maddelerin Langmuir Özellikleri ve Yüzey Basıncının Ölçülmesi

Langmuir özellikleri olarak isimlendirilen tek tabaka moleküllerin su yüzeyindeki davranışları, yüzey alanı (A)-yüzey basıncı ( $\Pi$ ) değişiminden elde edilen  $\Pi$ -A diyagramı (izoterm grafiği) ile incelenir. Ayrıca izoterm grafiği sayesinde faz geçişleri irdelenir, LB ince film üretimi için uygun basınç değer(ler)i saptanır.

Yüzey basıncı ölçümü için iki farklı yaklaşım vardır. Bunlar, Langmuir denge ve Wilhelmy plate metodudur. İki metodun da hassasiyeti  $10^{-3}$  mN m<sup>-1</sup> mertebesinde [34]. Langmuir denge metodu yüzey basınç değerine dair mutlak sonuç sağlamasına rağmen kullanımı oldukça zordur. İki parçadan oluşan sistemin birbirinden ayrılması ve parçaların temizliği kullanım esnasında ortaya çıkan güçlükleridir. Günümüzde yaygın olarak Wilhelmy plate metodu kullanılmaktadır. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi mikroteraziye asılı olan kromatografi kağıdının pozisyonu, yüzeyi tek tabakayla örtülü suyun içine yarısı girecek konumda küçük bir aparat yardımıyla kolaylıkla ayarlanabilir. Kromatografi kağıdı üzerine, (-) y doğrultusunda yerçekimi kuvveti ve yüzey gerilimi kuvveti etki ederken (+) y doğrultusunda ise suyun kaldırma kuvveti etki etmektedir.



Şekil 2.3: Wilhelmy metodu.

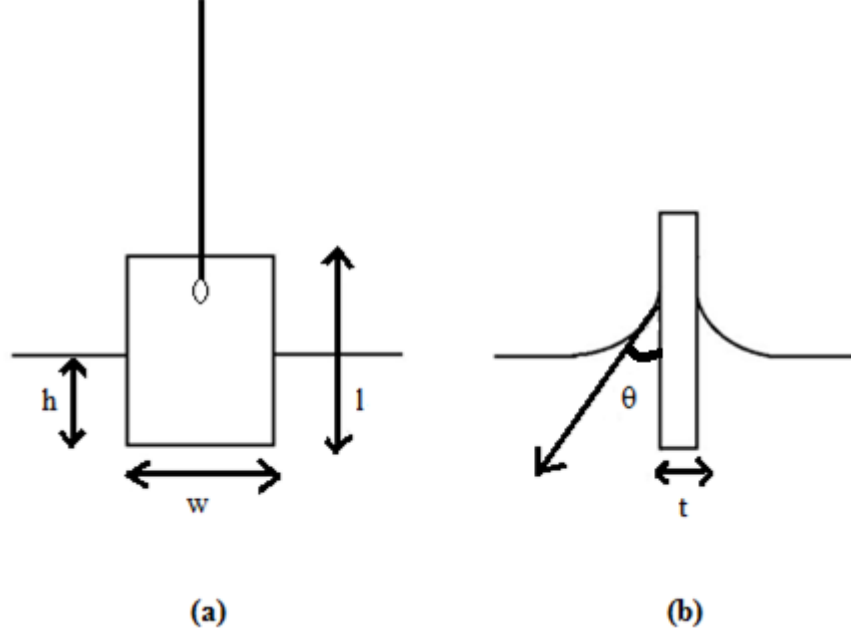
Bir sıvının molekülleri arasında, moleküllerin her yöne doğru çekilmesini sağlayan kohezyon kuvvetleri vardır. Bununla beraber, moleküllerin yüzeyinde, örneğin, hava ile temas eden yüzeylerinde, moleküller kohezyon kuvveti ile sıvının içine doğru çekilir ve hava ile temas eden yüzeyin küçülmesine, küre şekline gelmesine neden olur [35]. Böylece gösterdikleri yüzey minimumdur. Sıvının yüzeyini küçültme gayretine, yani sıvının yüzey alanını  $1 \text{ cm}^2$  genişletmek için gerekli enerjiye yüzey gerilimi denir ve sıvı kütlesinin şekli kendisine etki eden kuvvetlerin bir sonucudur. Bir sıvının yüzeyi genişletilirse, molekülleri yeni yüzeye itmek için bir iş yapılmış olur. Bunun için de bir enerji harcamak gerekir. Bu da  $\text{erg cm}^{-2}$  veya  $\text{dyn cm}^{-1}$  olarak ifade edilir [35].

Şekil 2.4'de verilen kromatografi kağıdına etki eden net kuvvet (F), Denklem (2.1)'de şu şekilde tanımlanır.

$$F = \rho_w g l w t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (2.1)$$

$\rho_w$  : kromatografi kağıdının yoğunluğu,  $g$  : yerçekimi ivmesi,  $l$  : kromatografi kağıdının uzun kenarının uzunluğu,  $w$  : kromatografi kağıdının kısa kenarının uzunluğu,  $t$  : kromatografi kağıdının kalınlığı,  $\gamma$  : sıvının yüzey gerilimi,  $\theta$  : sıvının

kromatografi kağıdıyla yaptığı değme açısı,  $\rho_L$  : sıvının yoğunluğu,  $h$ : kromatografi kağıdının sıvı içine batma derinliğidir.



Şekil 2.4: Kromatografi kağıdı (a) Ön yüzü, (b) Yan yüzü.

Kromatografi kağıdı, sıvı tarafından tamamen ıslatılabilecek maddeden seçilirse,  $\theta = 0$  şartı sağlanır. Islanma problemini en aza indirmek için seçilecek malzemeler arasında kuartz, cam, mika ve platin başarıyla yer almasına rağmen en etkili olanı temiz filtre kağıdıdır. Bu durumda, kuvvetteki değişim  $\Delta F$  ise;

$$\Delta F = 2\Delta\gamma(t + w) \quad (2.2)$$

şeklindedir.

$\Delta\gamma$ : yüzey gerilimindeki değişiktir ve  $\Delta\gamma = \gamma^l - \gamma$  ile gösterilir.

$\gamma^l$  saf suyun 20 °C'deki yüzey gerilimi olup, değeri 73 mN m<sup>-1</sup>dir [36].  $\Delta\gamma$ 'nın notasyonu  $\Pi$  şeklindedir.

Kromatografi kağıdının kalınlığı, genişliğinden çok çok küçük olduğunda ( $t \ll w$ ) kalınlık ihmal edilebilir. Bu durumda kuvvetteki değişim;

$$\Pi = \Delta F/2w \quad (2.3)$$



olarak bulunur.

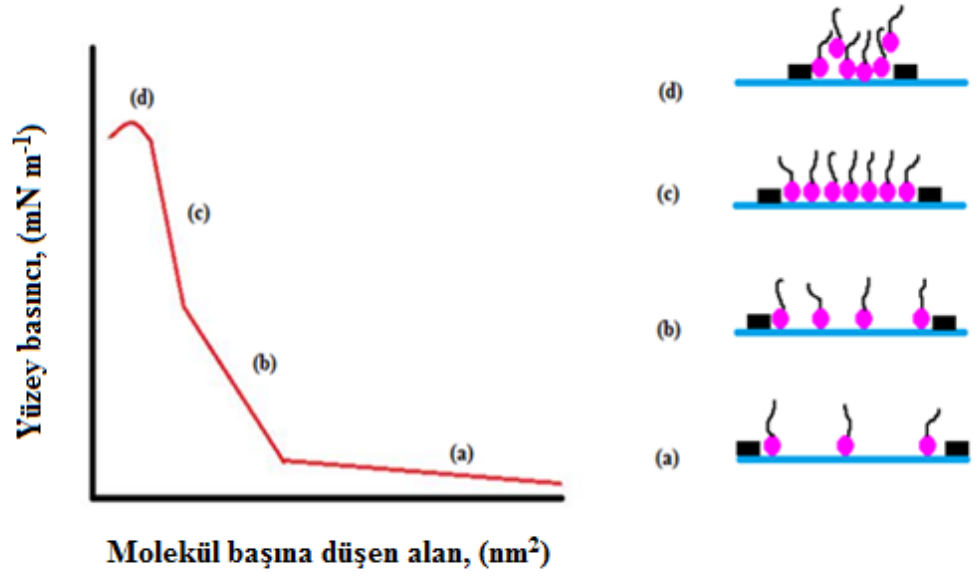
Su yüzeyinde bulunan tek tabaka moleküllerin, kromatografi kağıdına transfer olmaması ve buna ek olarak kromatografi kağıdının su ile yaptığı değme açısının belirlenmesi ve deney esnasında değışmemesi önem arz eden noktalardır.

## 2.5 Yüzey Basınç-Alan (İzoterm) Grafiği

Teorik olarak izoterm grafiği Şekil 2.5'de verilmiş olup, su yüzeyindeki tek tabakanın hareketli bariyer sayesinde sıkıştırılması sırasında faz geçişlerinin gözlenmesi ve transfer işlemi için uygun basınç aralığının belirlenmesi ilkesine dayanır. Hareketli bariyer sisteminin görevi, moleküller arası etkileşimi arttırarak su yüzeyinde daha düzenli bir yapı oluşturmaktır. Tüm bu sürecin sonunda gözlenen diyagram izoterm grafiği olup, su yüzeyindeki ince film maddesinin Langmuir özelliklerini irdeleyebilmemize olanak sunar. LB teknesindeki bariyerler tamamen açıkken, yüzey alanının maksimum değerini işaret ettiği, moleküller arası etkileşimin en alt seviyede olduğu durum gaz fazı olarak isimlendirilir.

Bariyer hareketiyle eş zamanlı olarak alanın azaltılmasıyla moleküller arası uzaklık azalır ve moleküler etkileşim artar. Dolayısıyla yüzey basıncının arttığı bu durum sıvı faz olarak adlandırılır. Su yüzeyinde ince tabakanın hareketli bariyerler ile sıkıştırılması eşliğinde moleküller arası etkileşimin artmasıyla düzenli bir yapının oluşmaya başladığı ve yüzey basıncının gaz ve sıvı fazlara nazaran çok daha yüksek bir değere ulaştığı bu süreç, katı faz olarak adlandırılır. Genellikle transfer işlemi için uygun basınç değerleri bu aralıktan seçilir. Katı faz aralığında yüzey basıncının hızlı bir şekilde artmasına rağmen, yüzey alanı neredeyse sabit kalır.

Katı faz gözlendikten sonra devam eden tek tabaka sıkıştırma işleminin neticesinde, düzenli yapının bozulmasından dolayı LB film üretiminin mümkün olmadığı dağılma durumu gözlenir. Katı faz durumunda elde edilen molekül başına düşen alan Denklem (2.4) ile hesaplanır.



**Şekil 2.5:** İdeal bir izoterm grafiğinde faz geçişlerinin gözlenmesi  
(a) Gaz fazı, (b) Sıvı faz, (c) Katı faz, (d) Dağılma.

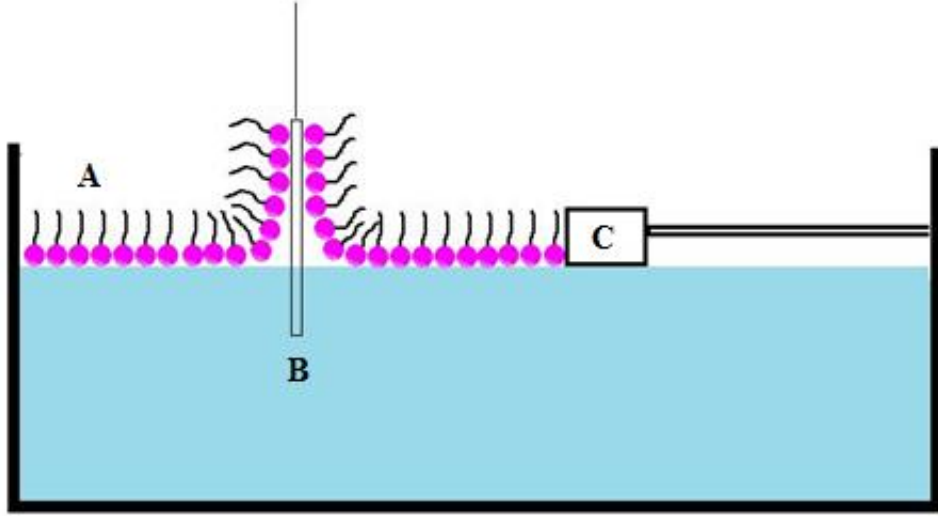
$$a = \frac{AM_w}{cN_A V} \quad (2.4)$$

$a$ : molekül başına düşen alan,  $A$ : su yüzeyi alanındaki azalma,  $M_w$ : maddenin molekül ağırlığı,  $c$ : su yüzeyine serpilmiş çözeltinin konsantrasyonu,  $N_A$ : avogadro sayısı,  $V$ : su yüzeyine serpilmiş çözeltinin hacmidir.

## 2.6 LB İnce Film Üretimi

Ultra ince (nanometre mertebesinde) organik LB filmleri, su yüzeyindeki tek tabakanın katı bir yüzeye tek veya çok katlı transferi şeklindedir. Şekil 2.6 su-hava ara yüzeyinde yüzen bir tek tabakanın transfer işlemini göstermektedir. Hareketli bariyer tek tabakayı sıkıştırırken, altta ile tek tabaka arasındaki çekim kuvvetleri yardımıyla tek tabaka altta transfer olmaktadır. Bu ince filmleri ilgi çekici kılacak özellikleri ise, kontrol edilebilir kalınlıkları, muntazam yüzeyleri ve yüksek düzeydeki oryantasyonlarıdır [37]. Katı yüzey olarak genellikle cam, silikon, mika

veya kuartz gibi nesnelere kullanılır [38]. Su yüzeyindeki ince tabakanın düzenli yapıya ulaşmasını sağlayan hareketli bariyerlerin, izoterm grafiğinden belirlenen katı faz aralığına kadar sıkıştırılması aşamasının ardından belirlenen uygun basınç değerinin, transfer işlemi sırasında sabit kalması düzenli yapının değişmezliği açısından oldukça önemlidir.

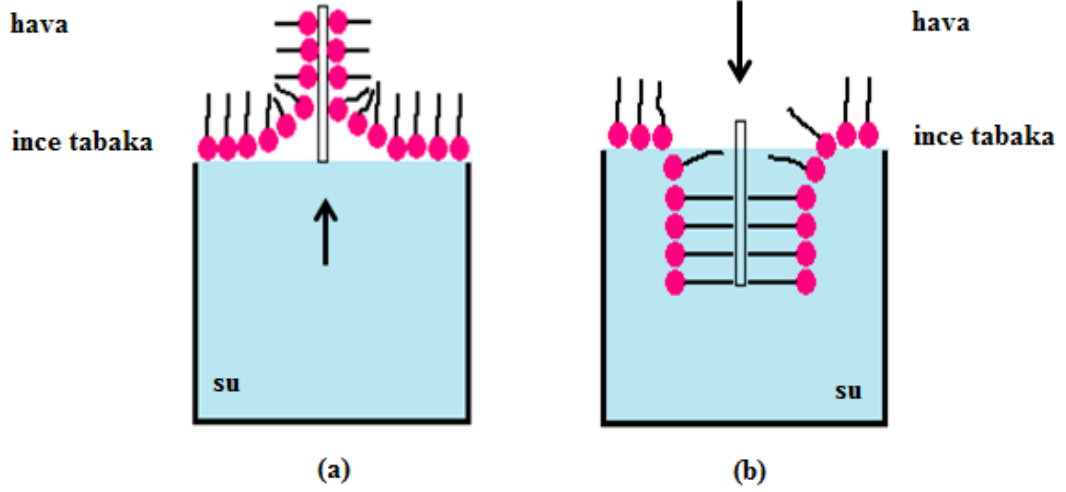


**Şekil 2.6:** LB ince film üretim tekniği A: tek tabaka, B: alttaş, C: hareketli bariyer.

### 2.6.1 Tek Katlı LB İnce Filmleri

Tek tabaka LB ince film üretimi, alttaşın hidrofilik veya hidrofobik özelliğine göre, su-ince tabaka-hava ya da hava-ince tabaka-su doğrultusunda gerçekleştirilmektedir. Örneğin hidrofilik bir alttaş üzerine tek tabaka (monolayer) transferinde izlememiz gereken doğrultu su-ince tabaka-hava olacaktır.

Eğer katı yüzeyimiz altın kaplı cam gibi hidrofobik özellikteyse bu durumda hava-ince tabaka-su rotası takip edilir. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi hidrofilik alttaş ile amfifilik molekülün hidrofilik kafa grubu etkileşirken, hidrofobik alttaş ile hidrofobik zincir kısmı etkileşmektedir.



**Şekil 2.7:** Transfer süreci (a) Su-ince tabaka-hava doğrultusunda, (b) Hava-ince tabaka-su doğrultusunda.

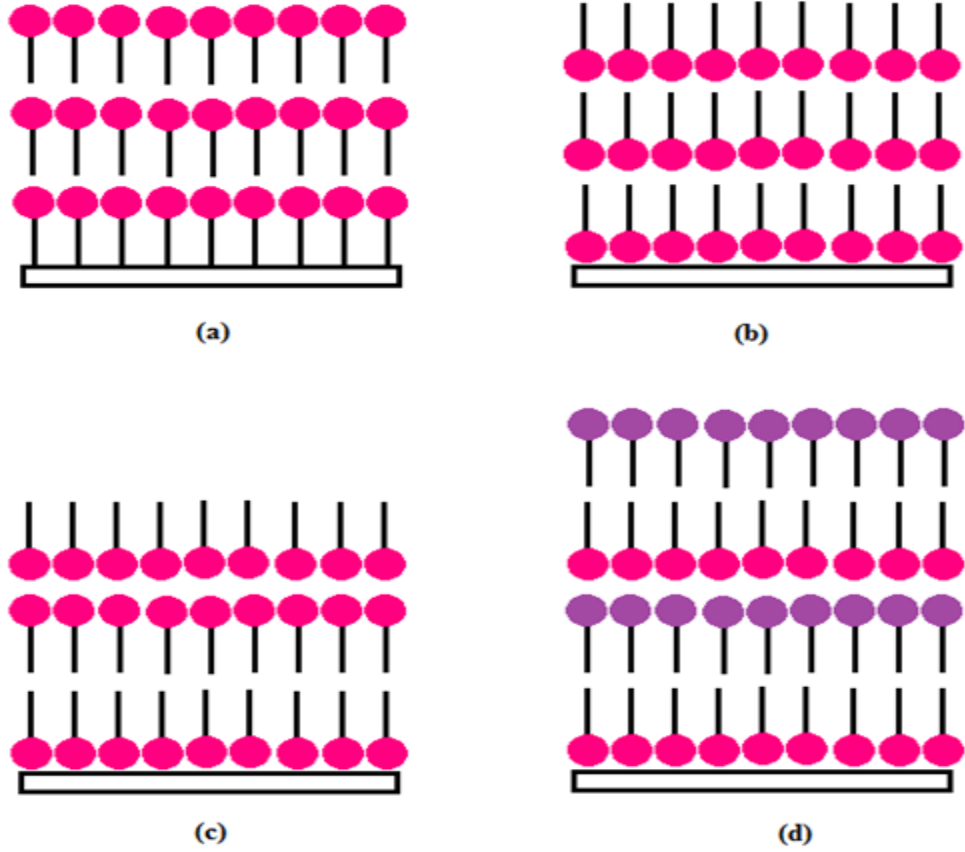
### 2.6.2 Çok Katlı LB İnce Filmleri

Çok katlı LB ince film üretimi, hava-ince tabaka-su veya su-ince tabaka-hava doğrultusundaki hareketin tekrarlanması ilkesine dayanır ve X-tipi, Y-tipi, Z-tipi ve alternate layer tipi (AL-tipi) olmak üzere dört farklı çeşidi vardır. Bu sayede simetrik veya simetrik olmayan organik ince filmleri üretilmektedir.

Tek katlı LB ince film üretimi kısmında detaylandırılan, katı yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik olması durumunda farklılık gösteren doğrultuda transfer işleminin tekrarlanması, çok katlı LB ince film üretimi X-tipi ve Z-tipi şeklindedir. Şekil 2.8 (a)'da görüldüğü gibi, alttaşın hava-ince tabaka-su doğrultusundaki hareketiyle X-tipi LB ince film üretimi sadece suya girerken gerçekleşir. Şekil 2.8 (b)'de görüldüğü üzere, Z-tipi LB ince film üretimi su-ince tabaka hava doğrultusunda sudan çıkarken gerçekleşir.

Y-tipi LB ince film üretimi X-tipi ve Z-tipi LB film üretiminin ardı ardına tekrarlanması prensibine dayanmaktadır. Yani alttaş hava-ince tabaka-su doğrultusunda suya daldırılırken transfer gerçekleşirken, su-ince tabaka-hava doğrultusunda sudan çıkarken ise ikinci katın transferi Şekil 2.8 (c)'de görüldüğü gibi gerçekleşmektedir. Bu işlemin tekrarlanmasıyla çok katlı Y-tipi LB ince filmi üretilir. LB teknesinin bir vagonuna A molekülü diğer vagonuna ise B molekülü

serpilmesi işleminin ardından alttaşın su-ince tabaka-hava doğrultusunda maddesiyle kaplanmasının ardından hava-ince tabaka-su doğrultusunda maddesiyle kaplanması sürecinin, alttaşın 360° hareketiyle devam etmesi neticesinde ... yapısında AL-tipi çok katlı LB film üretimi gerçekleşir (Şekil 2.8 (d)).



Şekil 2.8: LB film tipleri (a) X-tipi, (b) Z-tipi, (c) Y-tipi, (d) AL-tipi.

Y-tipi LB filmleri simetrik yapıya sahipken, X-tipi, Z-tipi ve AL-tipi LB filmleri simetrik olmayan yapıya sahiptirler. Çok katlı LB film üretimi esnasında ilk tabakanın alttaşına transfer hızının daha düşük olması tercih edilir. Çünkü ilk tabakanın düzenli olması sonraki tabakaların da düzenli olmasını sağlar. Aksi takdirde üst üste eklenen diğer tabakaların düzenli yapıda olmalarından söz edilemez.

LB filmlerinde ince tabakanın yüzeye transfer olup olmadığını ve transfer oranını belirlemek için Langmuir ve arkadaşları tarafından ifade edilen bir denklem kullanılır [28]. Bu denklem transfer oranı olarak bilinir ve eşitlik (2.5) ile tanımlanır.

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (2.5)$$

$\tau$ : transfer oranı,  $A_L$  : su yüzeyi üzerindeki moleküllerin kapladığı alandaki azalma,  $A_S$ : moleküllerin alttaş üzerinde kapladığı alandır.

$\tau =1$  ise transfer edilen ince tabakanın mükemmel olduğunu,  $\tau=0$  ise transferin gerçekleşmediğini,  $0,9 < \tau < 1$  aralığındaki transfer oranları dışında kalan oranlar filmlerin homojenliğinin düşük olduğunu ifade eder.

## 2.7 LB İnce Film Tekniğinin Bazı Önemli Kullanım Alanları

Fizik, kimya, biyoloji, optik, moleküler ve biyomoleküler gibi birçok alanda LB teknolojisinin yeri aşikardır. Biyolojik membranların simülasyonu için lipit çok tabaka LB filmleri kullanılır ve son zamanlardaki en ilgi çekici sonuçlardan biri, mükemmel derecede düzenli protein ve DNA LB filmlerinin üretilmesidir. Bu yöndeki çalışmalar belki de etkin suni biyolojik sistemlerin yaratılmasına yol açabilir. LB filmleri homojen yapı, üretim kolaylığı gibi avantajlarından ötürü büyük ölçüde bilim ve teknolojide kullanılmaktadır. Yumuşak X-ray saçılması için monokromatörlerde, sıvı kristal ekranlarda (LCD), elektron ve ışık litografi için yüksek kararlı dirençlerde, incelik standartlarında, optik ve manyetik diskler için moleküler yağlayıcılarda, yüksek kapasiteli elektriksel kondansatörlerde, vb. kullanılmaktadır. Son zamanlarda mikroelektronik devrelerde kullanılmaya başlanan LB filmlerinden yararlanarak alan etkili transistörler (FET), sensör ve biyosensörler üretilmeye başlandı. Ayrıca LB filmleri, termal ışınım için ileri teknoloji pyroelektrik dedektör sistemleri tasarımları gibi daha pek çok kullanım alanına sahiptir [39].

Sensör çağı 1970'lerde başlamış, o zamandan günümüze güvenli, sağlık için tehdit oluşturmayan, kullanım kolaylığı sağlayan, çevreye duyarlı, enerji tasarrufu sağlayan gaz sensörleri geliştirilmiştir [40]. Yaşadığımız atmosfer çok farklı türde, doğal ve yapay kimyasal barındırıyor. Bazıları yaşamımız için önemli olmasına rağmen birçoğu zararlı olmaktadır [40]. Milyonda bir birim (ppm) veya milyarda bir birim (ppb) konsantrasyonundaki zararlı gazlar çevrenin kirlenmesi için yeterlidir [41]. Oksijen gibi önemli gazların uygun seviyede atmosferde bulunması sağlanmalı, fakat tehlikeli gazlar belirli seviyenin altında kontrolde tutulmalıdır.

Gaz algılama teknolojisi, yaygın kullanım alanları nedeniyle büyük önem kazanmıştır. Bu alanlara verilecek bazı örnekler şunlardır; endüstriyel üretim (örneğin, madenlerde metan gazı tespiti), otomotiv sanayi (örneğin, araçlardan yayılan kirletici gazların dedekte edilmesi), tıp alanındaki uygulamalar (örneğin, insan koku duyusu sistemi için elektronik burun simülasyonu), kapalı mekan hava denetimi (örneğin, karbonmonoksit dedektesi), çevresel çalışmalar (örneğin, sera gazı takibi) gibi birçok örnek verilebilir [42].

Gaz sensörleri, eş zamanlı olarak, çevreden kimyasal bilgi almamız için gerekli bir cihazdır [40]. Ortamdaki gaz molekülleri cihazın sensör maddesiyle etkileştiğinde, sensör maddesinin fiziksel veya kimyasal özelliklerinde değişiklikler oluşur ve bu durum elektronik birime aktarılır [43,44]. Algılanan sinyal, ses veya ışık ya da her iki şekilde ortama uyarı verir.

Gaz algılama metotlarının veya gaz sensörlerinin performansını değerlendirmek için dikkate alınması gereken bazı parametreler vardır [42]: Bunlar şu şekilde verilebilir.

- (i) Hassasiyet: minimum konsantrasyon hacmindeki hedef gazın algılanması,
- (ii) Seçicilik: bir gaz karışımı arasında spesifik bir gazı tanıma kabiliyeti,
- (iii) Tepki zamanı: gaz konsantrasyonu belli bir seviyeye ulaştığı an uyarı sinyalinin devreye girme süresi,
- (iv) Enerji tüketimi,
- (v) Geri dönebilirlik: dedekte işleminin ardından, algılama materyallerinin başlangıç koşullarına geri dönebilmesi,
- (vi) Soğurma kapasitesi,
- (vii) Üretim maliyeti: üretiminin basit ve maliyetinin düşük olması,
- (viii) Çalışma ömrü, şeklinde özetlenebilir. Bunların yanında sensörler işlevsel olarak istikrarlı ve güvenli olmalı, farklı gazları algılayabilmelidirler. Böylelikle ortamda çok sayıda dedektör bulundurma gereksinimi olmayacak, tek bir cihaz ile farklı gazların tespiti sağlanmış olacaktır. Sensörlerin tepki ve geri dönme zamanlarının kısa olması tercih edilir [42].

Gaz algılayıcı cihazların performansını arttırmak için seçici ve hassas algılayıcı materyal kullanımına gereksinim vardır. Kompleks olmamaları, sentez maliyetinin düşük olması, geçtiğimiz on yıldan beri gaz algılayıcı materyal olarak organik malzemelerin kullanımı artmıştır [45]. Bu tez kapsamında da perilendiimid türevi organik ince filmlerin sensör maddesi olarak kullanılıp kullanılmayacağına dair çalışmalar yapılmış ve sonuçlar Bölüm 5'de yorumlanmıştır.



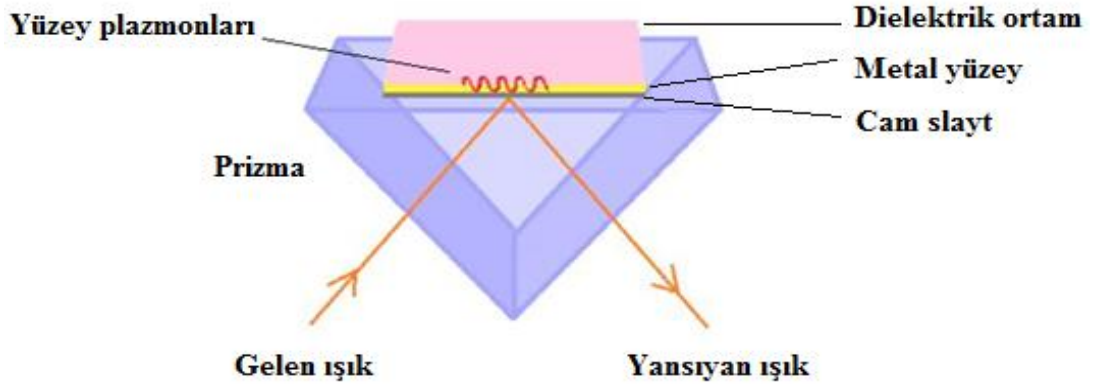
### 3. LB İNCE FİLM KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

#### 3.1 Yüzey Plazmon Rezonans Metodu

Yüzey plazmon rezonans (Surface Plasmon Resonance, SPR) metodunun ilk temelleri 1902 yılında Wood tarafından ortaya atılmıştır [46]. Wood, polarize ışığı bir ayna yüzeyine yönlendirdiğinde yansıyan ışıkta anormal bir şekilde aydınlık ve karanlık bölgeler elde etmiştir. Bu olayın fiziksel yorumu ilk olarak Rayleigh, ardından Fano tarafından yapılmıştır. Ancak tam olarak anlaşılması 1968'de Otto ve aynı yıl Kretschmann adlı iki bilim adamının yüzey plazmonları olgusunu açıklamasına kadar mümkün olmamıştır. SPR yöntemi kullanılarak elde edilen veriler ilk kez 1982 yılında Nylander ve Liedberg tarafından yayınlanmıştır. 1990'da ticari amaçla kullanılmaya başlanan SPR spektrometresine, ilerleyen yıllarda ilginin artmasıyla birlikte bugün moleküler etkileşimlerin irdelenmesinde geniş bir kullanım alanı bulmuştur [47].

Fiziksel bir süreç olan SPR, monokromatik p-polarize ışığın toplam iç yansıma (Total Incident Reflection, TIR) koşulları altında metal filme çarpmasıyla yüzeydeki etkileşimden meydana gelir. Metal ile farklı dielektrik sabite sahip bir ortamın ara yüzeyinde oluşan yük yoğunluğu dalgalanması yüzey plazmonları adıyla betimlenir. İnce film kaplı metal yüzeye belirli açıda gönderilen ışık (genellikle HeNe lazer) yüzey plazmonlarıyla etkileşir ve bu etkileşme SPR metodunun temelini oluşturur.

Prizma esaslı SPR, grating esaslı SPR ve optik dalga yönlendirici esaslı SPR olmak üzere yüzey plazmonları oluşturmak için üç farklı optik sistem kullanılmaktadır [48]. Bu üç konfigürasyon da aynı amaca hizmet etmek için tasarlanmıştır. En çok kullanılanları prizma esaslı SPR sistemleridir ve “Kretschmann konfigürasyonu” olarak adlandırılır. Kretschmann konfigürasyonunda yüzey plazmonlarının oluşumu Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.1:** Kretschmann konfigürasyonunda yüze plazmonlarının oluşumu.

Kırılma indisi yoğun olan bir ortamdan, kırılma indisi daha az yoğun olan bir ortama kritik açıdan daha büyük bir açı değeriyle gönderilen ışık tam yansımaya uğrar. Kritik açıdan daha büyük açı değeriinde gelen ışığı metal filme gönderdiğimizde ışığın bir kısmı yansır, diğer bir kısmı ise absorblanır. Bu andaki açı değeri yüze plazmon rezonans açısı ( $\theta_{spr}$ ) olarak tanımlanır.

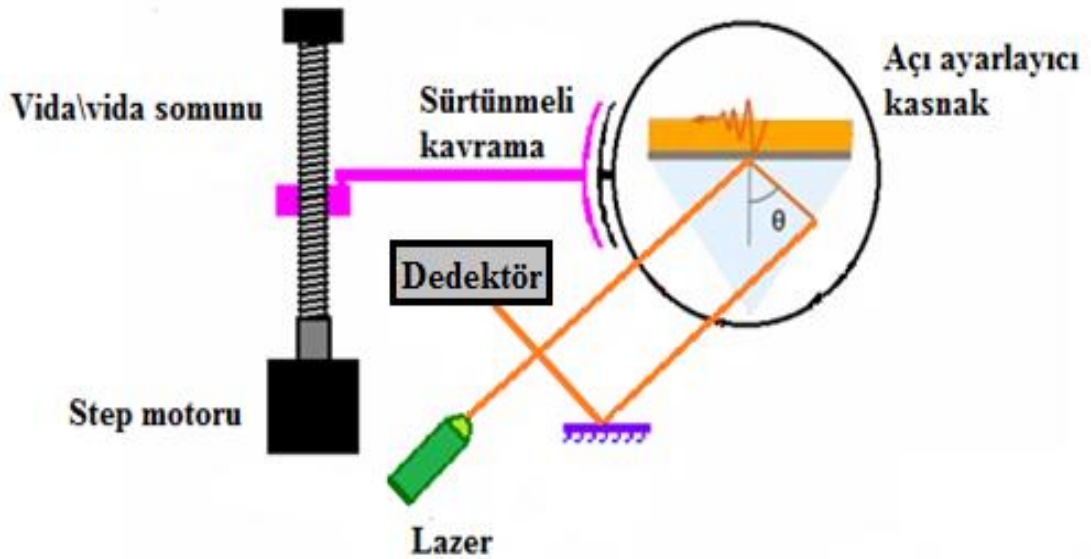
Işığın metal filme gönderilmesiyle enerji yüze plazmonlarına aktarılır. Yüze plazmonlarının frekansı, gelen ışığın frekansı ile eşleştğinde rezonans oluşur ve gelen ışığın bir kısmı veya tamamı absorblanarak yansıyan ışığın şiddetinde bir azalmaya neden olur. Bu duruma dalma (dip) adı verilir. Eğer yüzeyin bileşiminde herhangi bir değışim olursa yansıyan ışığın açısı değışir. Bu değışim yüzeyde meydana gelen değışim miktarıyla orantılıdır. Bu temel bilgiden hareketle günümüzde farklı moleküller arasındaki etkileşimleri belirleyen, oldukça seçici ve duyarlı SPR sensör sistemleri geliştirilmiştir.

Metaldeki serbest elektron gazı gibi ortak yük yoğunluğu salınımları olan plazmonların yerinin tam olarak bilinmesine rağmen onların manyetik alan kuvvetleri, hem metalde hem de dielektrik ortamda üssel olarak azalarak ilerler [44,50]. Metal dielektrik ara yüzeyindeki yüze plazmon rezonansı, dielektrik sabiti ve metal filmin kalınlığına son derece duyarlıdır. Dolayısıyla SPR ölçümleri sırasında metal-dielektrik ortam ara yüzeyinde meydana gelecek çok küçük değışiklikler rezonans açısında sapmaya neden olacaktır. Metal yüzeye ince film transferi, bu ara yüzeyde değışiklik oluşturma sürecinde önemli rol oynar. Metal yüzey, kırılma indisi ve kalınlık değışimi SPR açısında kaymaya sebebiyet veren

parametrelerdir. Değerini tayin ettiğimiz altın kaplı camın rezonans açısında, ince tabaka transferinden sonra, sapmanın gerçekleşip gerçekleşmediğini görmemiz ince film üretim takibi sağlar ve bu kontrol her tabakadan sonra yapılır.

SPR için kullanılan metal, ışık ile uygun dalga boyunda rezonansa girebilecek iletim bandı elektronlarına sahip olmalıdır. Ayrıca atmosferik nedenler ile oluşabilecek oksitler ve sülfürler, rezonansı engelleyeceğinden seçilen metal yüzeyin saf olması önemlidir. Altın, gümüş, bakır, alüminyum, sodyum ve indiyum tercih edilen metaller arasında yer almasına karşın, altın en yaygın kullanılanıdır [46]. Çünkü altın metali yakın IR spektrum bölgesinde oldukça güçlü ve kolay ölçülebilen rezonans sinyali vermesinin yanında, oksidasyona ve diğer atmosferik kirlenmelere karşı oldukça direnç gösterir. Ayrıca üzerinde çeşitli türde bağlı molekülleri barındıracak kadar reaktif olması tercih edilmesini arttıran sebeplerdir. Diğer metallerin altın kadar kullanışlı olmamasının nedenlerini sıralamak gerekirse; indiyumun maliyetinin yüksek olması, sodyumun oldukça reaktif olması, gümüşün ise yeteri kadar dirençli olmamasıdır [44].

Tez kapsamında, şematik olarak gösterimi Şekil 3.2’de verilen yüzey plazmon rezonans spektrometresi olarak (BIOSUPLAR 6) SPR sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Prizma esaslı SPR sisteminin tasarımı.

Sensör cip (1-1,2 mm inceliğinde plazmon sağlayıcı altın kaplı cam) prizmanın kullanılan üst kısmına yerleştirilmeden önce bir damla index eşleştirici (immersion oil) sürülür. Bu esnada altın kaplı cam ile prizma arasında hava boşlukları kalmamış olmasına özen gösterilmelidir. Ölçüm boyunca p-polarize edilmiş ışık, sensör çip yüzeyine yönlendirilir ve rezonans eğrisi olarak adlandırılan açığa bağlı yansıyan ışık şiddeti kaydedilir.

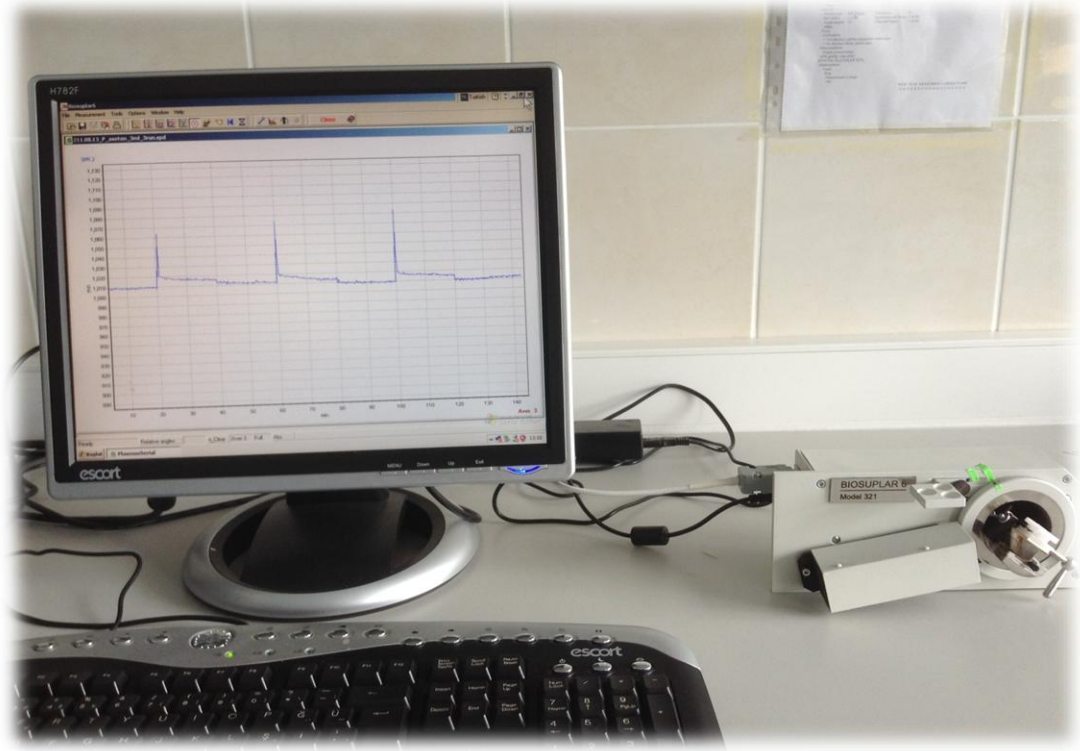
Bir yüzeyi yansıtıcı metal tabakayla kaplı olan prizma, dönebilen açı ayarlayıcı kaskın üzerine monte edilir. Motorlu prizma aparatı lineer hareketli vida/vida somunu, vidaya bağlı kol, prizmanın dönen yuvası ve step motorundan oluşur [50]. Döner prizma yuvası ile gelen açı değerini, kasnağı kullanarak, manuel veya otomatik olarak ayarlamamıza olanak sağlar. Step motoru vidayı döndürdüğü zaman vida, kol ve sürtünmeli kavrama yardımıyla prizma yuvasını döndürür. Motorun bir adımının sonucunda, prizma takriben 10 açısal saniye döner [50]. Motorun adım sayısı sonucuna bağlı olan non-lineer prizma rotasyonu için düzeltme, program yardımıyla yapılır. Prizmanın maksimum dönme aralığı  $17^{\circ}$  ve dönme yönü gelen açının daha düşük olduğu değerden daha yüksek olduğu açı değerine doğrudur [50].

Korner yansıtıcılı prizma kullanıldığında, polarize ışık, lazer güç kontrolü için kullanılan yarı saydam cam tabaka içinden geçer, prizmadan da geçerek altın kaplı cama ulaşır. Nokta ışığın yeri prizma ekseninde tayin edilir. Dolayısıyla yansıyan ışık prizmadan belirdiğinde, gelen ışığa paralel olarak görünür ve pozisyonu yaklaşık olarak prizmanın dönme açısından bağımsızdır. Son olarak ışık fotodiyota çarptığında yansıyan ışık şiddeti ölçülür. Açığa karşı, gelen ışık şiddeti uygun bir bilgisayar programı yardımıyla elektronik ortama aktarılır.

### **3.1.1 Kinetik Ölçümler**

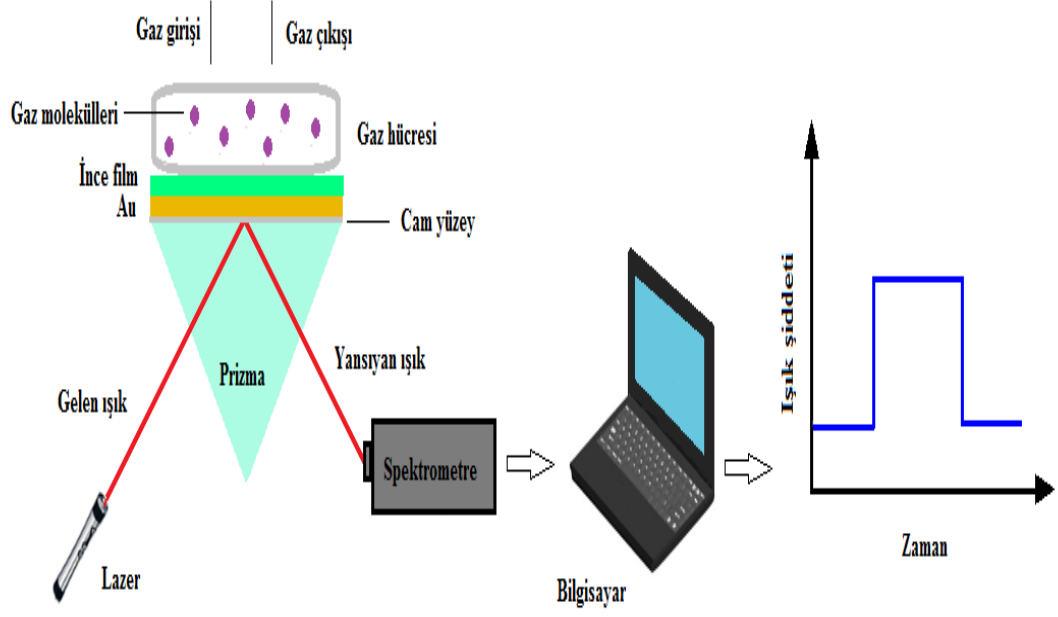
Uçucu organik bileşiklere karşı hassasiyetinin çok küçük düzeylerde bile gözlenebilmesinin yanında gerçek zamanlı ölçüm performansı gösterebilmesi SPR sisteminin kinetik ölçümler için kullanılmasının sağladığı avantajıdır [1]. SPR tekniği kullanılarak kinetik ölçüm alma prensibi, gelme açısı rezonans açısı civarında sabit tutularak, ince filmin gaz ile etkileşmesi ve geri dönüşümü sürecinde yansıyan

ışık şiddetinin zamana bağlı irdelenmesi temeline dayanmaktadır [44]. SPR ölçüm sistemi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.3:** SPR sistemi.

(BIOSUPLAR 6) SPR sisteminde ölçüm almak için, düşük güçteki bir lazer (630-670 nm) ışık kaynağı kullanılır. Cam bir yarı silindirik prizma ( $n=1,515$ ) yuvasına monte edilir. Üzeri çok ince ( $\pm 50$  nm) homojen altın tabaka ile kaplı olan cam yüzey, prizmanın üzerine yerleştirilmeden önce index eşleştirici sıvıdan bir damla prizmanın üzerine damlatılır ki prizma ile örnekler arasında optik kontak kurulabilsin. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi üzerinde gaz giriş çıkışının sağlanması için iki kanal bulunan plastik bir hücre kinetik ölçüm almak için kullanılır. SPR sistem ayarlarını, ölçümlerini ve veri alımını kontrol etmek amacıyla BIOSUPLAR 6 yazılımı kullanılır.



**Şekil 3.4:** Kinetik ölçüm alma prensibi.

SPR ölçüm sistemini kullanarak, gaz hücresinin içine giren organik buhardan kaynaklı yansıyan ışık şiddetindeki değişim, zamana bağlı olarak kayıt edilir. Bu tez kapsamındaki kinetik ölçümler organik buharlara ve organik buhar olmaksızın enjekte edilen kuru havaya karşı zamana bağlı olarak, yansıyan ışık şiddetindeki değişimlerin gözlenmesi şeklindedir.

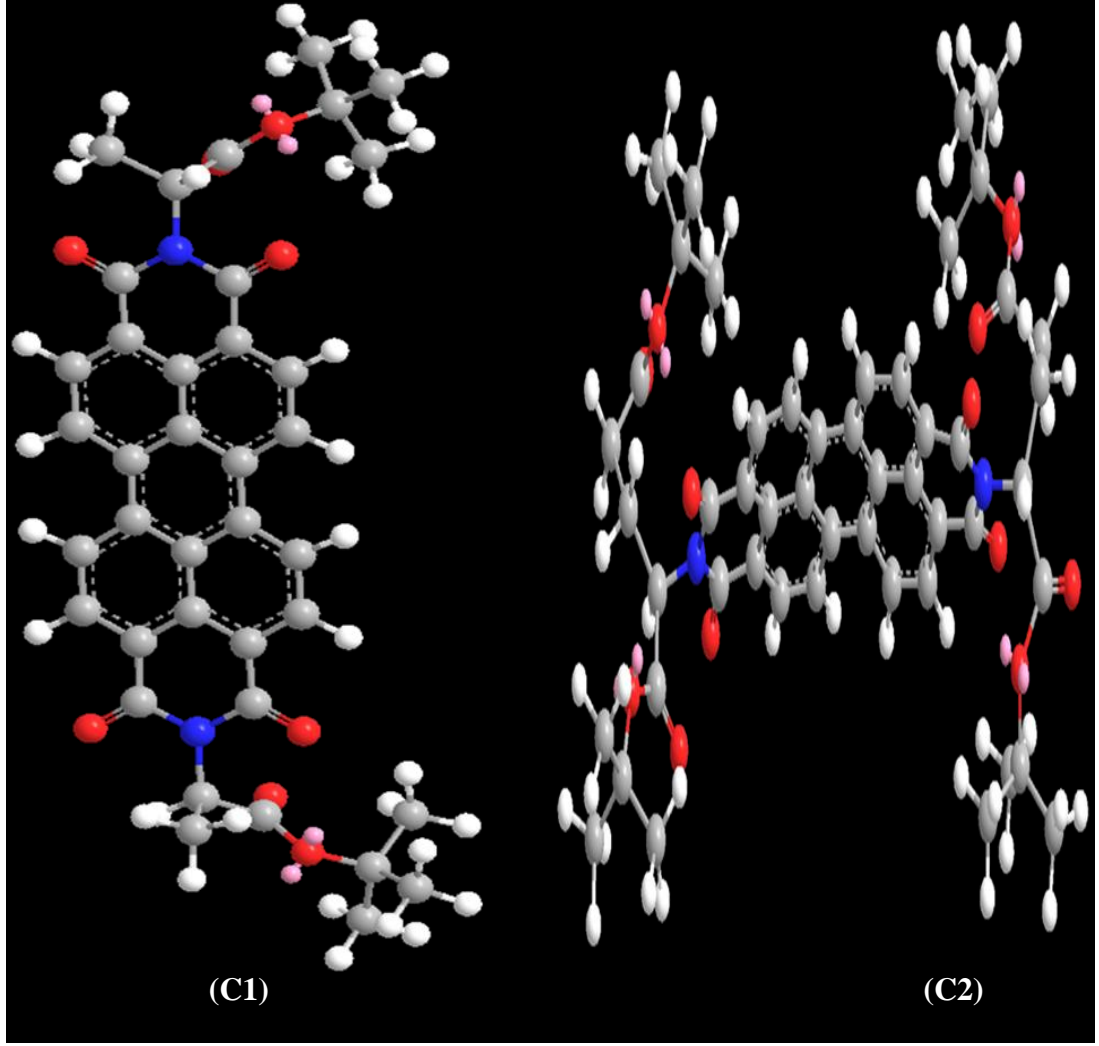
## 4. YÖNTEM VE SONUÇLAR

### 4.1 Giriş

Bu bölümde iki farklı perilendiimid türevine ait Langmuir özellikleri, izoterm grafiği yardımıyla irdelenmiş ve aynı ölçümlerden uygun basınç değeri tespit edilmiştir. Bu maddelere ait Y-tipi LB ince filmler Bölüm 2.6.2'de detayları verilen LB tekniği yöntemiyle, altın kaplı cam yüzey üzerine transfer edilmiştir. Üretilen ince filmler Bölüm 3'de anlatılan SPR tekniği kullanılarak incelenmiş ve SPR eğrileri elde edilmiştir. Bu filmlerin çeşitli organik buharlara karşı tepkilerini saptamak amacıyla SPR kinetik ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek yorumlanmış ve iki madde ile VOCs etkileşimleri kıyaslanmıştır.

### 4.2 Perilendiimid Maddeleri

Şekil 4.1'de kimyasal gösterimleri verilen N,N'-(L-alanin t-butilester)-3,4:9,10-perilendiimid (C1) ve N,N'-(L-glutamikasit t-butilester)-3,4:9,10-perilendiimid (C2) organik maddeleri Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yard. Doç. Dr. Funda Yükrük tarafından sentezlenmiştir. Maddelerin sentezlerine ait detaylı bilgilere şu kaynakçalardan ulaşılabilir [51,52]. Bu maddelere ait ince film ve sensör çalışmaları ilk kez bu tez kapsamında araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda ince film maddesi olarak kullanılmak üzere bu iki organik madde 5 ml kloroformda çözünerek iki ayrı çözelti oluşturulmuş, altın kaplı cam üzerine transfer işlemleri gerçekleştirilerek üretilen ince filmlerin karakterizasyonları incelenmiştir.



**Şekil 4.1:** C1 ve C2 maddesinin kimyasal gösterimi.

C1 ve C2 çözeltilerinin hazırlanacağı balon jöjelerin temizliğini sağlamak amacıyla içerisine kloroform eklenerek 15 dakika karıştırılmış ve kloroform boşaltılmıştır. Aynı işlem bir kez daha uygulanıp kloroformun buharlaşması için beklenerek balon jöjeler kullanıma hazır duruma getirilmiştir. Tablo 4.1’de belirtilen miktarlarda, C1 ve C2 maddeleri kloroform çözücüsünde balon jöjelerde hazırlanmıştır. Homojenlik sağlamak için ~ 15 dakika boyunca Bandelin Sonorex marka ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır.



**Tablo 4.1:** C1 ve C2 çözeltilerine ait veriler.

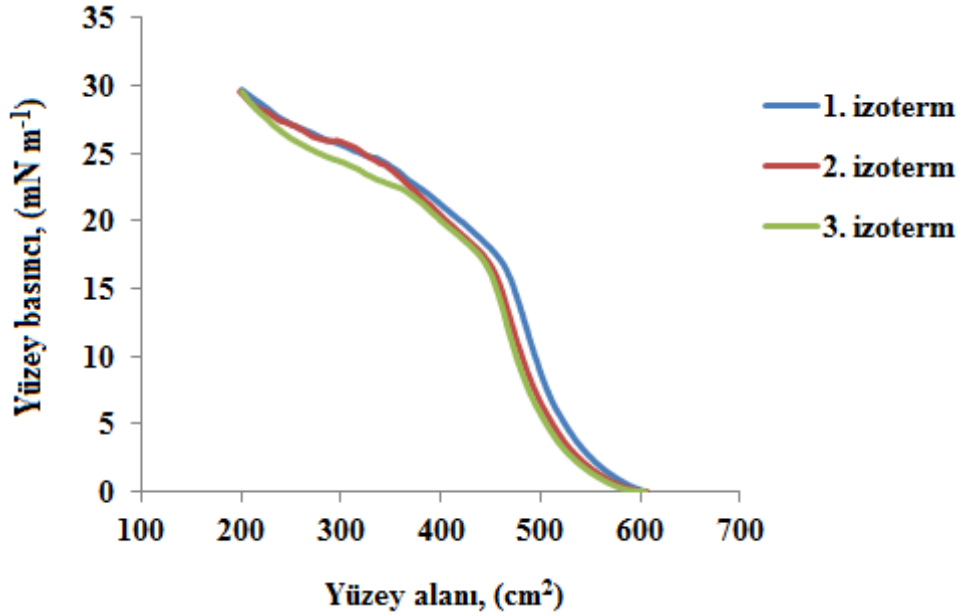
Kullanılan madde	Kullanılan çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözücü miktarı (ml)	Konsantrasyon oranı (mg ml <sup>-1</sup> )
C1	Kloroform	2,6	5	0,52
C2		2,5		0,50

### 4.3 Langmuir Özellikleri ve İzoterm Grafiği

Bölüm 4.2'de anlatılan yöntem ile hazırlanan çözeltiler kullanılarak, C1 ve C2 maddelerinin su yüzeyindeki davranışları bu bölümde incelenmiştir. Film kaplama sürecinin ön koşulu olan izoterm grafiğinin elde edilmesi öncesi LB ince film teknesinin, temizliği ve hazırlanması gerekir. Tekneye ait olan aparatlar toz tutmaz bir peçeteye kloroform damlatılması yardımıyla temizlenir. LB film teknesi, en az üç kere tekrarlanmak suretiyle saf suyla temizlenir ve boşaltılır. Sonrasında tekne 3 defa kloroform ile 3 defa da izopropil alkol ile temizlenir. Tekrar saf su ile temizlenip, tekne tamamen saf su ile doldurulur. Basınç sensörünün yerleştirilmesi ve kromatografi kağıdının takılmasından sonra LB film teknesindeki suyun yüzey temizliği yapılır. Hareketli bariyer önce maksimum sonra minimum yüzey alanına sahip olacak şekilde açılıp kapatılır. Bu esnada basınç sensör göstergesindeki değeri takip edilir. Suyun üzerinde yabancı partiküller olması durumunda, yüzey alanının açık ve kapalı olduğu andaki basınç değerleri birbirinden farklı olacaktır. Bu durumda yapılması gereken teknedeki suyun yüzeyinde, temizlik işleminin tekrarlanmasıdır. Yüzey basıncı değerinin sabit kalması sağlandığında bariyer açılarak yüzey alanı maksimum konuma getirilir. 15 dk boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmış çözelti, mikrolitrelik şırınga vasıtasıyla belirli miktarda alınarak dikkatli bir şekilde su yüzeyine serpilir. Çözelti içerisindeki kloroformun uçması için yaklaşık 15-20 dakika beklendikten sonra izoterm grafiği alma işlemine geçilir. Bilgisayar yardımıyla yüzey alanı yavaş yavaş azaltılır ve yüzey basınç değeri takip edilir. Sonuç olarak yüzey alan-basınç (izoterm) grafiği elde edilir.

#### 4.4 C1 Maddesinin İzoterm Grafiği

0,52 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonuna sahip C1 çözeltisinden, Hamilton mikrolitrelik şırınga yardımıyla 100 µl çekilerek, hareketli bariyerin maksimum konumda olduğu ve temizliği kontrol edilmiş teknedeki su yüzeyine yavaş yavaş damlalar halinde serpidi. Kloroformun buharlaşması için beklenen ~ 15 dakikanın ardından, bilgisayar yardımıyla ilk izoterm grafiği elde edildi. Hareketli bariyerin tekrar açılması ve takriben 10 dakikalık bir sürenin ardından 2. izoterm grafiği alındı. Son olarak aynı işlem takip edilerek 3. izoterm grafikleri gözlemlendi. C1 maddesine ait izoterm grafiği Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: C1 maddesine ait izoterm grafikleri.

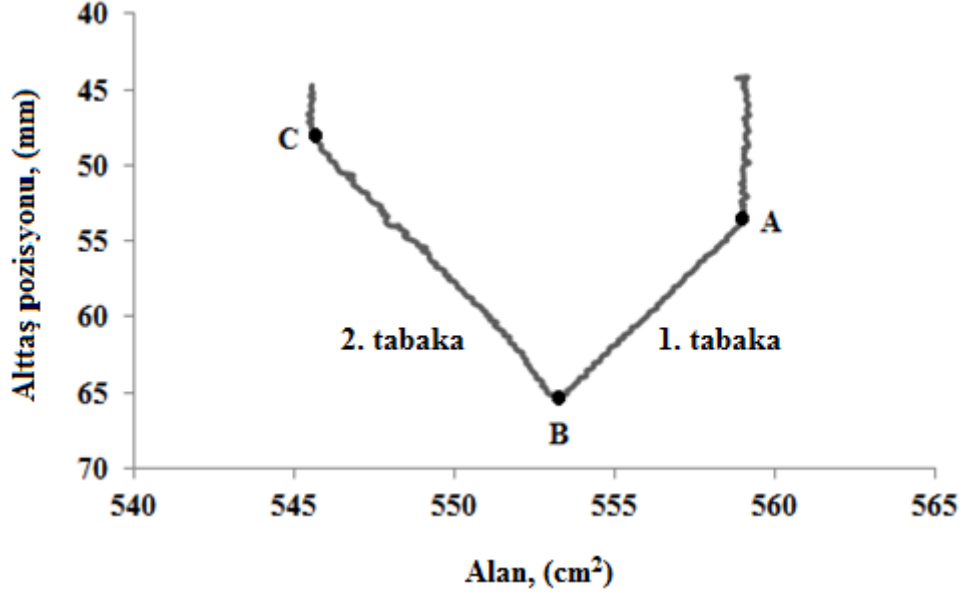
C1 maddesinden elde edilen izoterm grafiklerinde gaz, sıvı, katı fazlar ve dağılma gözlenmiştir. Faz aralıkları Tablo 4.2'de özetlenmiştir. Her üç izoterm eğrisinden belirlenen faz geçişlerinin birbiriyle uyumlu olması, bariyerlerin sıkıştırıldıktan sonra tekrar açılıp kapandığında su yüzeyindeki ince tabakanın ilk konumdaki düzenine geri dönebiliyor olmasından kaynaklanır. Bu grafiklerden, tek tabakanın geri dönüşümlü olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

**Tablo 4.2:** C1 maddesinin izoterm grafiğinden elde edilen faz aralıkları.

	Gaz fazı (mN m <sup>-1</sup> )	Sıvı faz (mN m <sup>-1</sup> )	Katı faz (mN m <sup>-1</sup> )	Dağılma (mN m <sup>-1</sup> )
C1	~ 0-1	~ 1-5	~ 5-17	~ 17-21

#### 4.5 Altın Kaplı Cam Üzerine Transfer İşlemi

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalarda, su yüzeyindeki tek tabakanın transfer edileceği alttaş olarak altın kaplı cam seçilmiştir. Transfer işlemi için hazır duruma getirilen LB film teknesinin, alttaşı tutacak üniteye altın kaplı cam yerleştirilir. Hareketli bariyer açık iken su yüzeyine 0,52 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonunda 100 µl C1 çözeltisi serpilerek, 15 dakika boyunca kloroformun buharlaşması beklendi. İzoterm grafiğinden, ince film transferi için en ideal aralık olan katı faz tespit edilmiştir. Bu nedenle C1 maddesi için hedef basıncımız olarak saptanan 15 mN m<sup>-1</sup> basınç değeri seçilmiştir. Hareketli bariyerin su yüzeyindeki molekülleri bu basınç değerine kadar sıkıştırmasına izin verildi. Altın kaplı camın, moleküllerin üzerine tutunduğu yüzeyinin hidrofobik olması nedeniyle, transfer işlemi yukarıdan aşağıya doğru tekrarlanan rotada üst üste 20 tabaka kaplama işlemi gerçekleştirildi. Şekil 4.3'de görüldüğü üzere A noktasında altın kaplı cam su yüzeyindeki ince film tabakası ile temasa başlar ve B noktasında altın kaplı cam tamamen suyun içine girer. Böylelikle AB noktaları arasında 1. tabaka transferi yukarıdan aşağıya doğru tamamlanır. B noktasında, altın kaplı camın aşağıdan yukarıya doğru hareketiyle, C noktasında altın kaplı cam tamamen suyun içinden çıkınca 2. tabakanın transferi tamamlanır. Bu işlemin tekrarlanmasıyla istenilen sayıda tabakaya sahip LB ince filmleri üretilebilir. Bu esnada transfer işlemi, yüzey alan değişimi gözlenerek takip edildi. Şekil 4.3 iki ince tabakanın, transfer esnasındaki yüzey alanındaki azalmayı göstermektedir. Transfer işlemi devam ederken yüzey alanının homojen bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, su yüzeyi üzerinde yüzen ince tabakanın altın yüzeye kaplandığı şekilde yorumlanır.



**Şekil 4.3:** C1 maddesine ait 2 tabaka transfer grafiği.

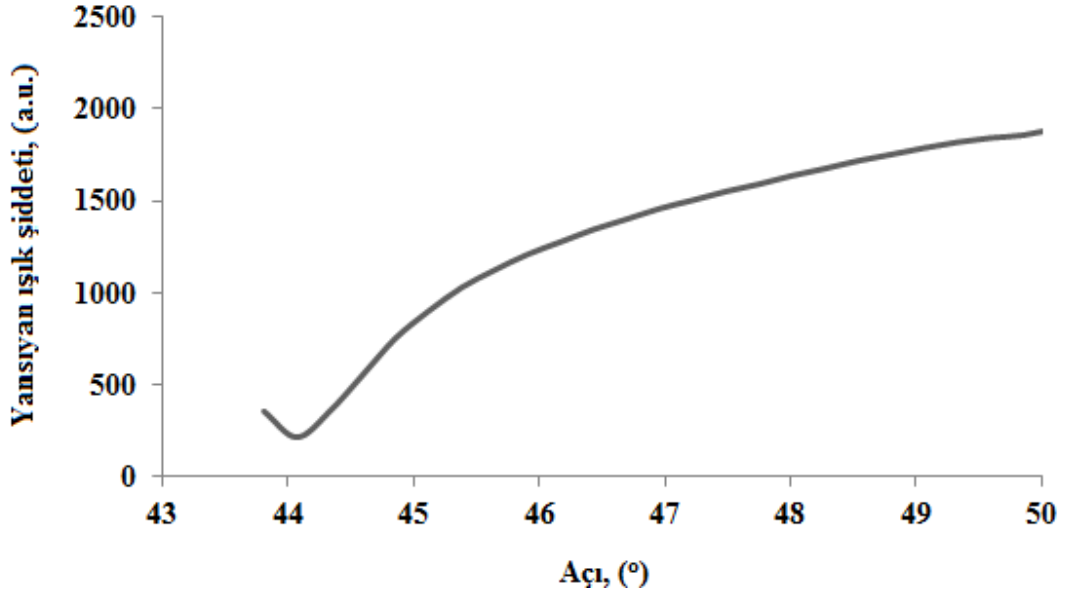
Bölüm 2.6.2'de ve Denklem (2.5) ile tanımlanan transfer oranı Şekil 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu sonuç C1 maddesinin LB film maddesi olarak kullanılabilmesi şeklinde özetlenebilir.

#### 4.6 C1 Maddesine Ait SPR Eğrileri

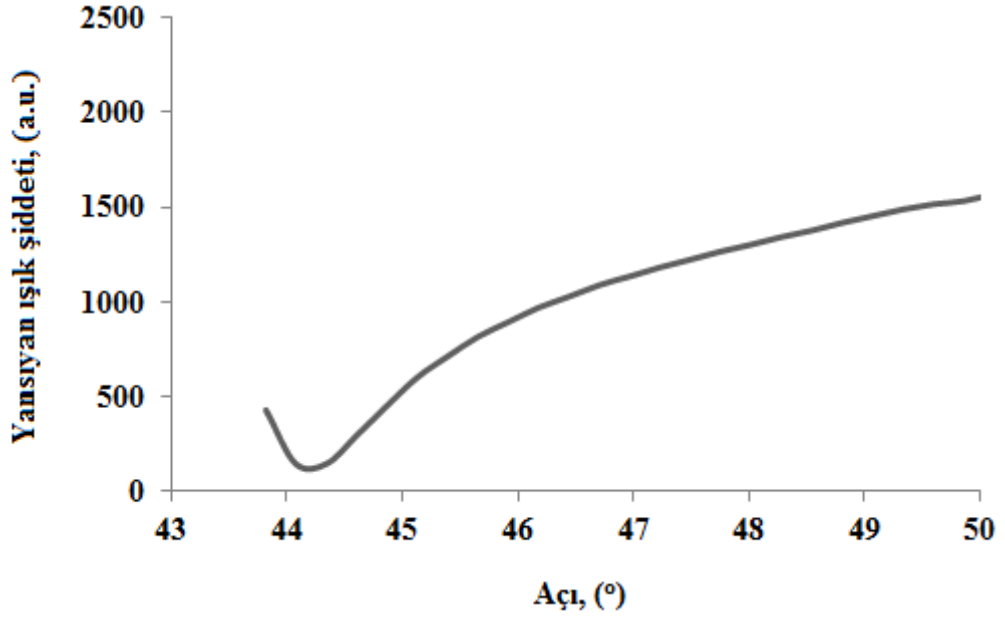
Yansıyan ışık şiddeti farkına bağlı, açı değişimi olarak nitelendirilebileceğimiz rezonans eğrilerinin elde edilmesinde referans olarak film kaplanmamış, altın kaplı camın SPR eğrisi alındı. İki tabaka transfer işlemi sonrası, SPR eğrileri tekrar alınmıştır. Böylelikle SPR spektroskopisi sayesinde tez kapsamındaki çalışmalarda önem arz eden, ince filmin düzenli ve homojen yapısını irdeleme imkanı bulunmuştur.

SPR spektrometresinin ana parçalarından biri olan prizmanın yüzeyi kloroform ile temizledikten sonra yuvasına yerleştirildi, altın kaplı camın yüzeyine bir damla index eşleştirici sıvı damlatılmış ve altın kaplı cam prizma üzerindeki yuvasına monte edilmiştir. BIOSUPLAR 6 yazılımı kullanılarak SPR eğrileri kayıt edilmiştir. Kırılma indisi ve kalınlık değişimi rezonans açısında kaymaya neden olan etmenlerdir. Altın kaplı cam üzerine ince film transferi, metal dielektrik ara yüzeyinde değişikliğe sebebiyet veren parametrelerdir. Şekil 4.4'de film

kaplanmamış altın kaplı camın SPR açısı  $44,08^\circ$  iken, Şekil 4.5'de 2 tabaka C1 LB ince filminin SPR açısı  $44,3^\circ$ 'dir.



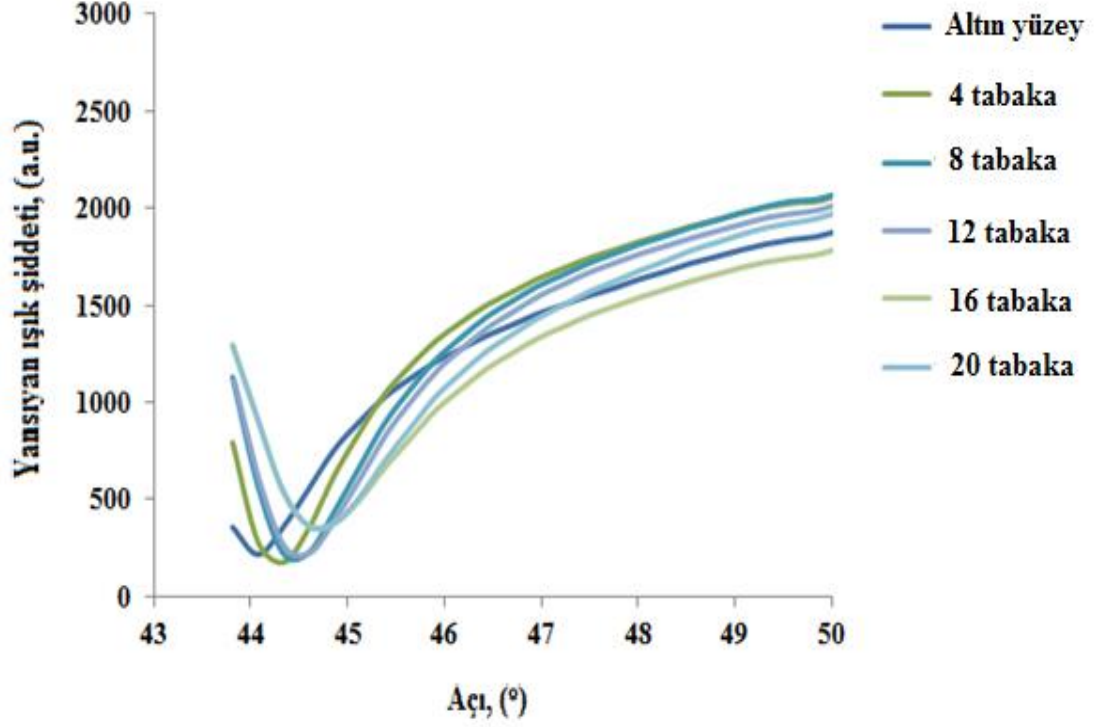
Şekil 4.4: Film kaplanmamış altın kaplı camın SPR eğrisi.



Şekil 4.5: 2 tabaka kaplı C1 ince filminin SPR eğrisi.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi tabaka sayısı arttıkça açı değerindeki artış gözlenmiş olup, maksimum değer öngörüldüğü üzere 20 tabaka kaplı olan ince filmine aittir. Tablo 4.3'de 2-20 tabaka arası LB ince filmlerine ait SPR açısı kayması

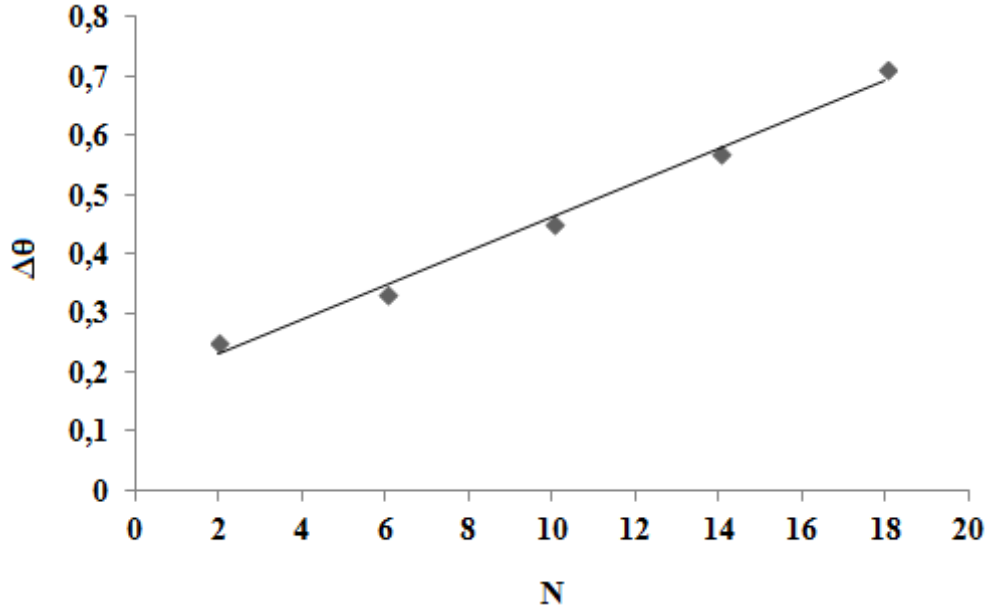
değerleri doğrultusunda tabaka sayısına bağlı açı kayması grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. En büyük açı kayması, beklendiği gibi  $0,73^\circ$  ile 20 tabaka C1 LB ince filmine aittir.



Şekil 4.6: C1 LB ince filmine ait SPR eğrileri.

Tablo 4.3: C1 LB ince filmine ait SPR verileri.

N	$\Delta\theta=(\theta_{\text{film}}-\theta_{\text{altın}})$
2	0,25
4	0,27
6	0,33
8	0,43
10	0,45
12	0,48
14	0,57
16	0,68
18	0,71
20	0,73



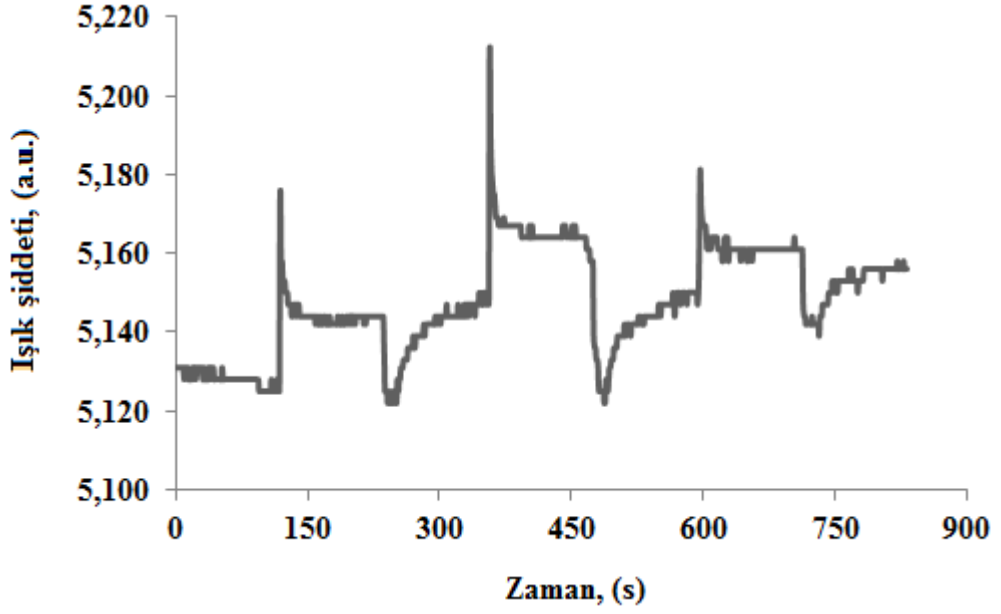
Şekil 4.7: C1 LB ince filmine ait tabaka sayısına bağlı açı kayması grafiği.

## 4.7 Kinetik Ölçümler

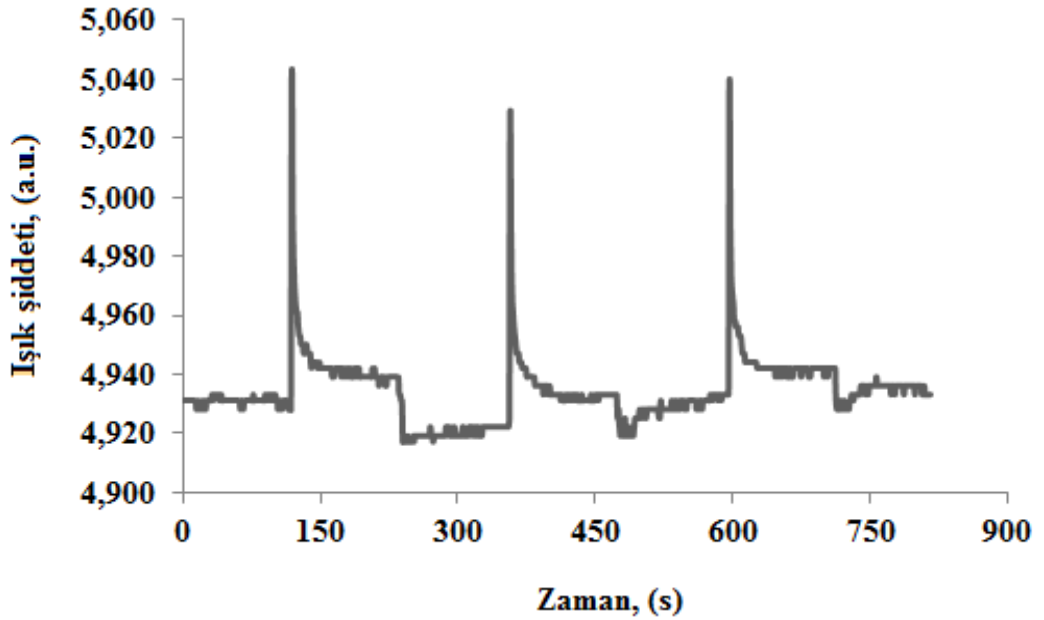
### 4.7.1 Tepki Süreleri ve Miktarları

Gelen ışığın, ince filmin organik buhar ile etkileşmesi sürecindeki farkının zamana bağlı değişimiyle elde edilen grafik “kinetik çalışmalar” kapsamında incelenmektedir. Tez kapsamındaki kinetik çalışmalar iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç olarak C1 maddesine ait LB film kuru hava ortamında 120 s bırakılmıştır. 3 ml doymuş buhar konsantrasyonu 120'nci saniyede gaz hücresine gönderilmiş ve 120 s etkileşmesi için bu hücrede bırakılmıştır. 240'ıncı saniyede ise gaz hücresine temiz hava enjekte edilerek organik buharın gaz hücresinden uzaklaştırılması sağlanmıştır. 360'ıncı saniyede 3 ml doymuş buhar konsantrasyonundaki organik buharın ince film ile etkileşmesi sağlanırken, 480'inci saniyede temiz havayla buharın gaz hücresinden uzaklaşması sağlanmıştır. Benzer işlem 3'üncü kez tekrarlanmıştır. 3 ml sabit değer kullanılarak art arda üç kez buhar enjekte etme işleminin amacı sensörün tekrar kullanılabilir olup olmadığının tespit edilmesidir. Elde edilen kinetik grafikleri Şekil 4.8-4.15'de verilmiştir. Her iki aşamada da sekiz farklı organik buhar (aseton, benzen, diklorometan, etanol,

kloroform, karbon tetraklorür, metanol ve toluen) kullanmak suretiyle C1 ince filmi için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

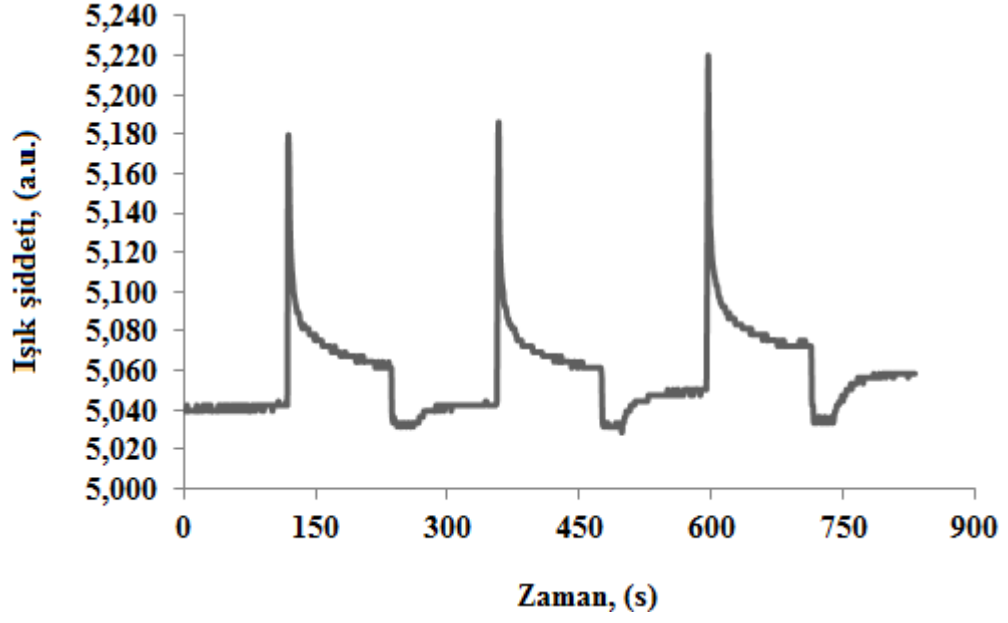


Şekil 4.8: Aseton buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.

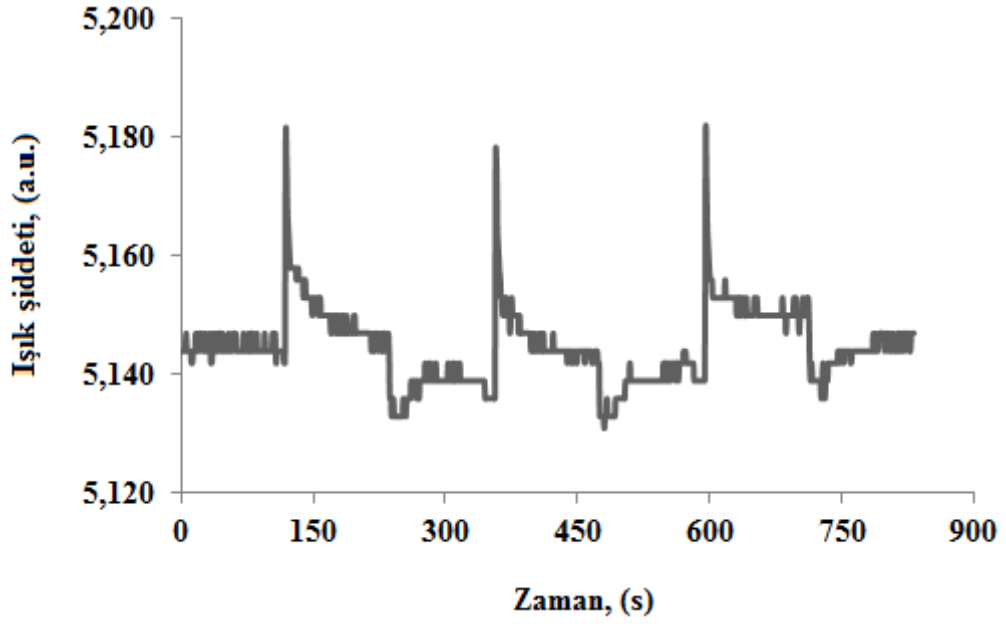


Şekil 4.9: Benzen buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.

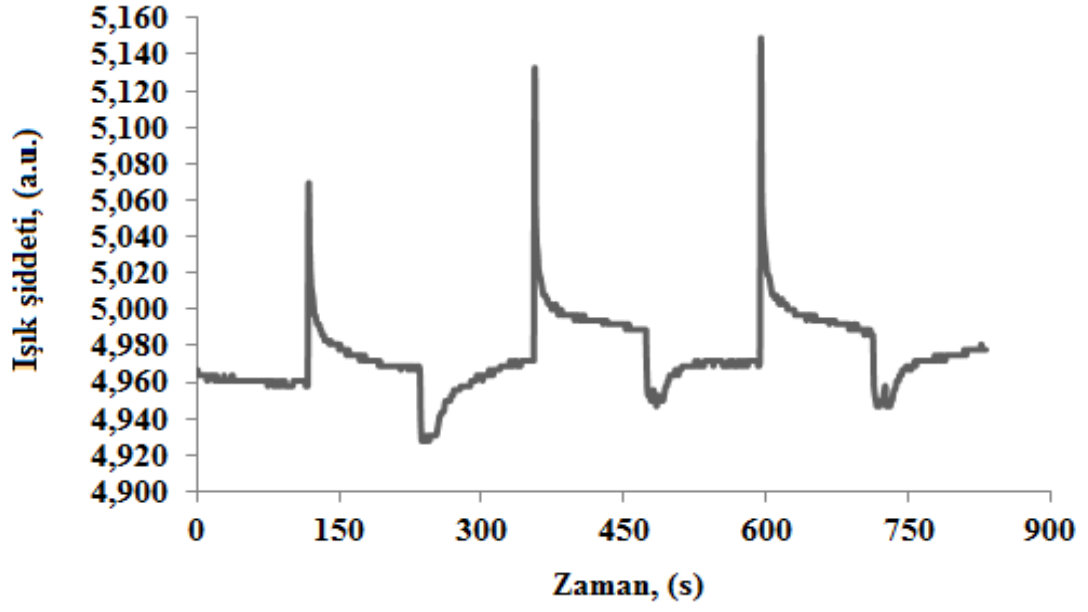




Şekil 4.10: Diklorometan buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.



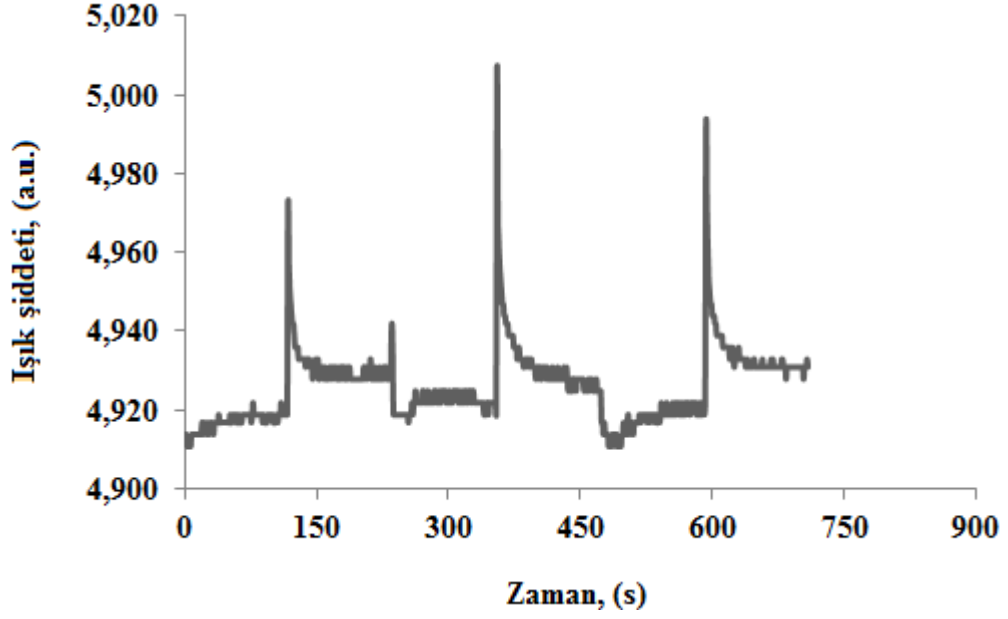
Şekil 4.11: Etanol buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.



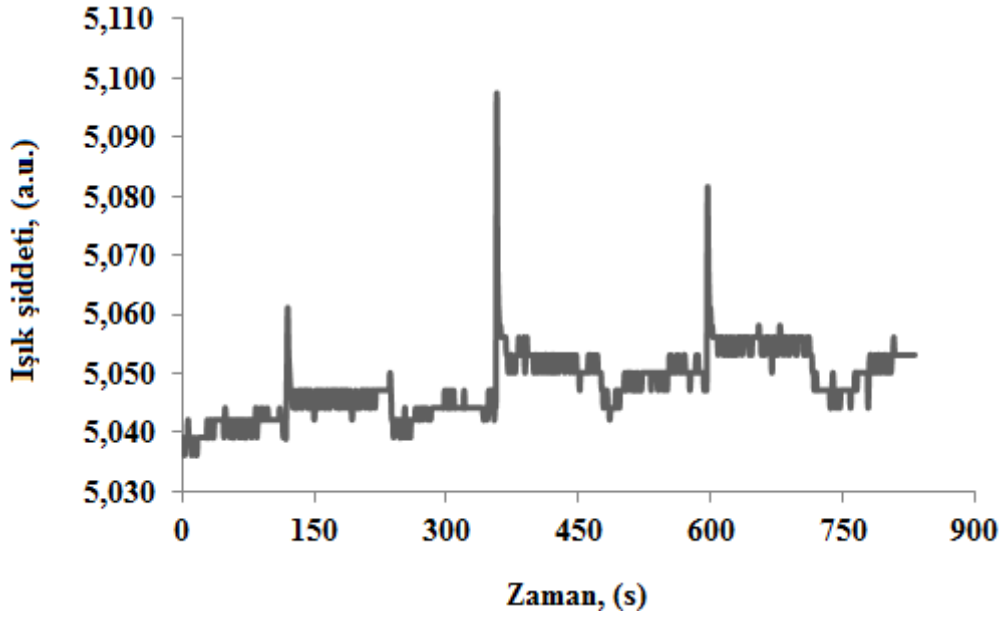
Şekil 4.12: Kloroform buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.13: Karbon tetraklorür buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.



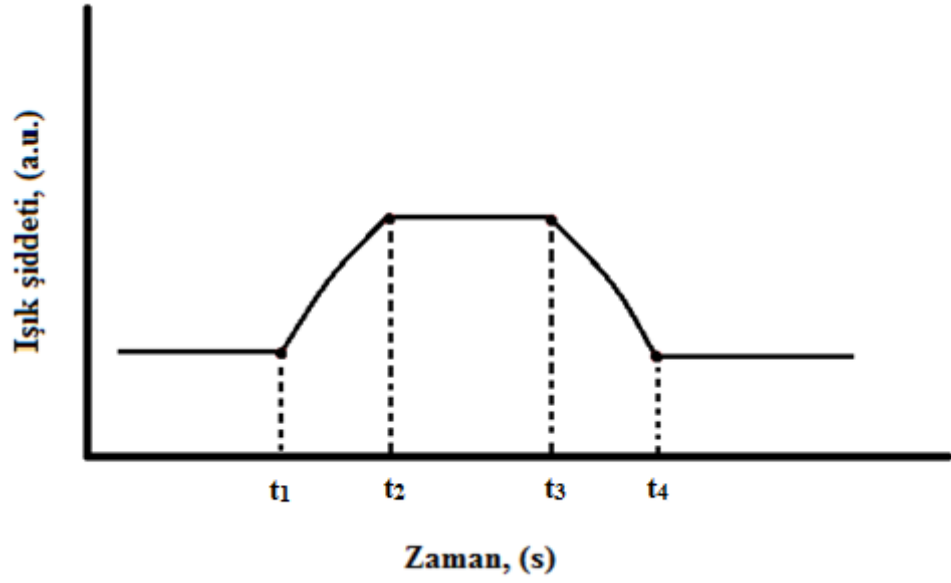
Şekil 4.14: Metanol buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.15: Toluen buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.

C1 LB ince filminin 1. aşamasındaki kinetik ölçümlerinden elde edilen grafiklerin tepki zamanları, geri dönüşüm zamanları ve tepki miktarları belirlenmiştir. Şekil 4.8-4.15'de verilen grafiklere ait tepki süresi, geri dönüşüm süresi ve tepki miktarlarının analizleri, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de sembolik olarak

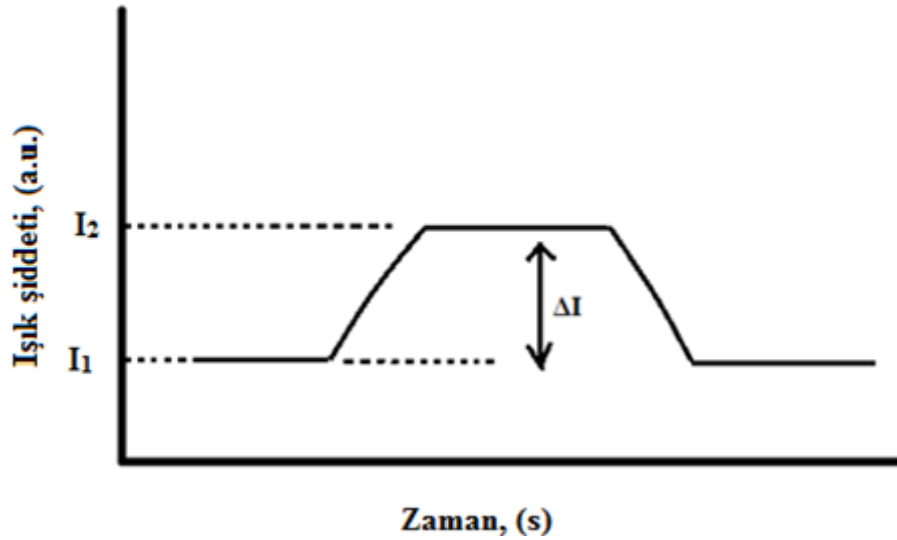
gösterilmiştir. Bu veriler kullanılarak ışık şiddeti farklarının aritmetik ortalaması alınarak standart sapması hesaplanmıştır ve detayları Tablo 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.16: Tepki ve geri dönüşüm analiz grafiği.

$$\text{Tepki zamanı } (\Delta t) = t_2 - t_1 \quad (4.1)$$

$$\text{Geri dönüşüm zamanı } (\Delta t) = t_4 - t_3 \quad (4.2)$$



Şekil 4.17: Tepki miktarı analiz grafiği.

$$\text{Tepki } (\Delta I) = I_2 - I_1 \quad (4.3)$$

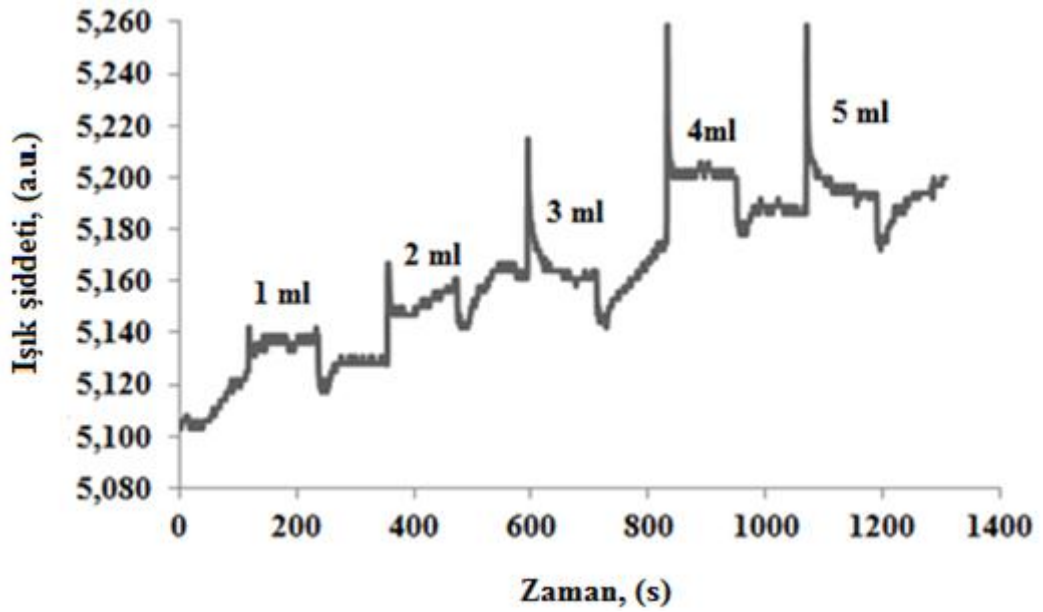
**Tablo 4.4:** C1 LB ince filmin kinetik ölçüm veri analizi.

VOCs	Çevrim	Tepki zamanı (s)	Geri dönüşüm zamanı (s)	I <sub>0</sub> (a.u.)	I <sub>1</sub> (a.u.)	$\Delta I$ [I <sub>1</sub> -I <sub>0</sub> ] (a.u.)	$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta I_i}{n}$	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta I_i - \bar{I})^2}{(n-1)}}$
Aseton	1	1,846	2,664	5,123	5,159	0,036	0,031	0,007
	2	2,757	2,266	5,147	5,182	0,035		
	3	2,956	1,949	5,147	5,170	0,023		
Benzen	1	2,323	2,992	4,927	4,986	0,059	0,031	0,020
	2	2,217	3,193	4,922	4,956	0,034		
	3	2,652	2,797	4,932	4,970	0,038		
Diklorometan	1	3,760	1,832	5,042	5,127	0,085	0,091	0,010
	2	2,886	2,631	5,042	5,129	0,087		
	3	2,634	2,941	5,050	5,153	0,103		
Etanol	1	3,241	2,244	5,142	5,167	0,025	0,026	0,001
	2	3,487	2,991	5,136	5,164	0,028		
	3	2,960	2,581	5,139	5,164	0,025		
Kloroform	1	2,675	2,939	4,959	5,019	0,060	0,066	0,019
	2	2,360	2,025	4,972	5,024	0,052		
	3	2,045	3,017	4,973	5,060	0,087		
Karbon tetraklorür	1	2,326	2,180	5,083	5,108	0,025	0,025	0,006
	2	1,811	1,270	5,089	5,119	0,030		
	3	2,383	1,977	5,089	5,108	0,019		
Metanol	1	2,867	1,386	4,912	4,950	0,038	0,043	0,007
	2	2,407	2,891	4,919	4,970	0,051		
	3	2,270	2,280	4,918	4,958	0,040		
Toluen	1	2,212	2,204	5,039	5,052	0,013	0,020	0,007
	2	2,227	1,849	5,044	5,071	0,027		
	3	2,048	2,339	5,067	5,067	0,021		

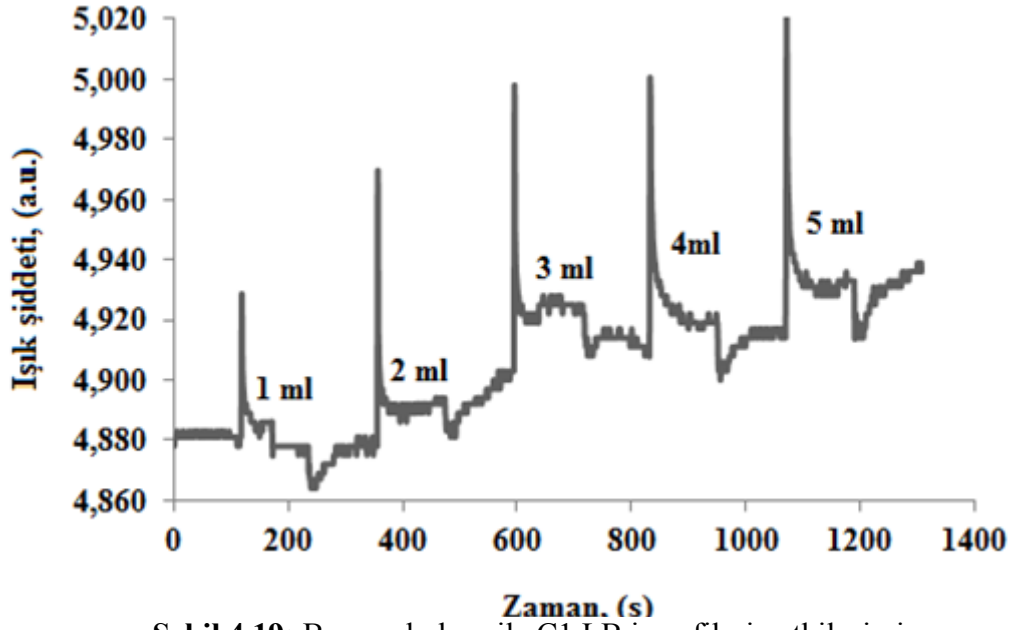
Tablo 4.4'deki sayısal veriler doğrultusunda 1. aşamada gerçekleştirilen kinetik ölçümler sonucunda C1 LB ince filmi ile diklorometan buharının en yüksek etkileşime sahip olduğu görülmektedir. Karbon tetraklorür ve toluen buharları ile çok düşük etkileşim içinde bulunması, C1 LB ince filminin sensör maddesi olarak kullanımında seçici özellik göstereceğini belirtmektedir. Tepki süreleri incelendiğinde 3. çevrimde ilk 2 çevrime göre küçük de olsa bir artış olmuştur. Bunun sebebi olarak, tekrar sayısının artmasıyla verimin azalacağı söylenebilir. Geri dönüşüm zamanlarında ise 3. çevrimdeki azalma ise sistem çalışıkça toparlanma performansının arttığı şeklinde yorumlanabilir.

#### 4.7.2 Doymuş Organik Buhar Konsantrasyonları

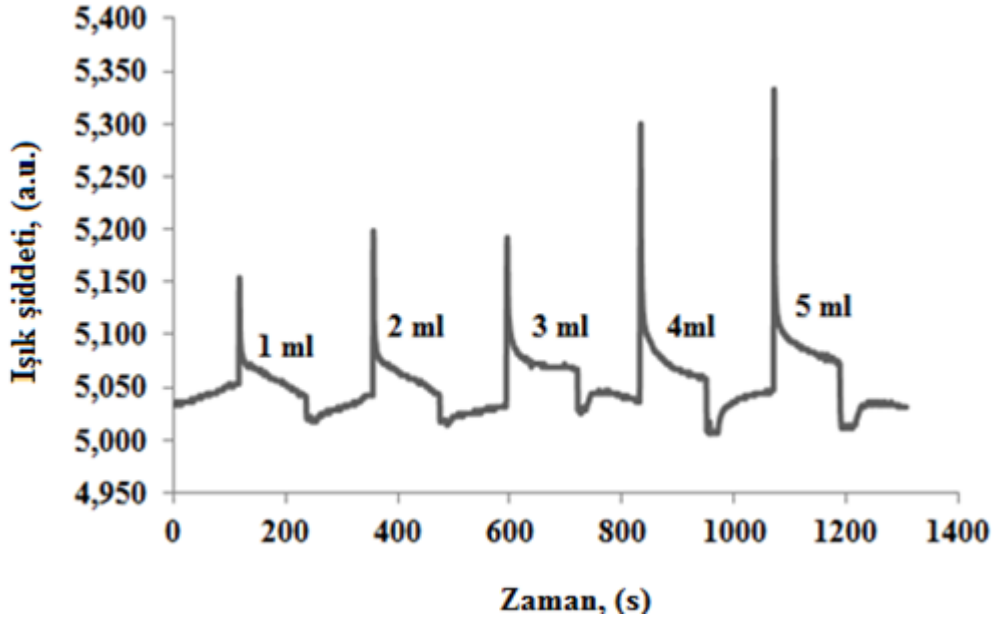
İkinci aşamada kuru hava ortamında C1 maddesine ait LB film 120 s bırakılmıştır. 1 ml hacmindeki doymuş buhar konsantrasyonuna sahip organik buhar 120'nci saniyede gaz hücresine gönderilmiş ve 120 s etkileşmesi için bu hücrede bırakılmıştır. 240'uncü saniyede ise gaz hücresine temiz hava enjekte edilerek organik buharın gaz hücresinden uzaklaşması sağlanmıştır. Benzer işlem, 360'uncü saniyede 2 ml organik buharın ince film ile etkileşmesi sağlanırken, 480'uncü saniyede temiz havayla, buharın gaz hücresinden uzaklaşması sağlanmıştır. Organik buhar gönderip, temiz hava enjekte etme işlemi aynı yöntemler tekrarlanarak 3 ml, 4 ml ve 5 ml buharlar için de kinetik grafiği elde edilmiştir. Elde edilen kinetik grafikler Şekil 4.18-4.25'de verilmiştir. Bu aşama sekiz farklı organik buhar (aseton, benzen, diklorometan, etanol, kloroform, karbon tetraklorür, metanol ve toluen) ile tekrarlanmak suretiyle C1 ince filmi için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



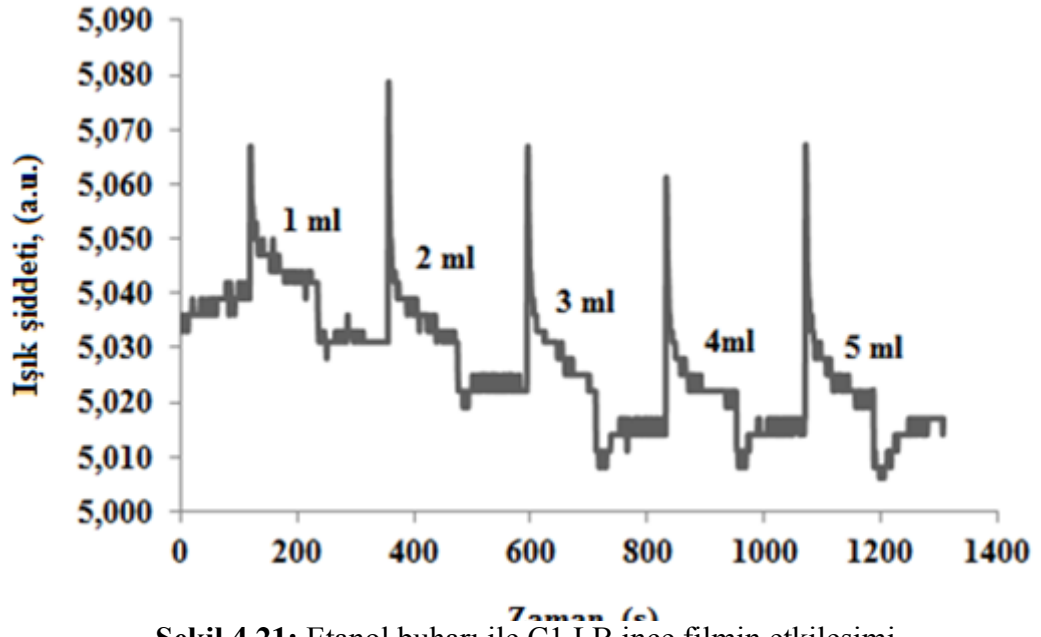
Şekil 4.18: Aseton buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.



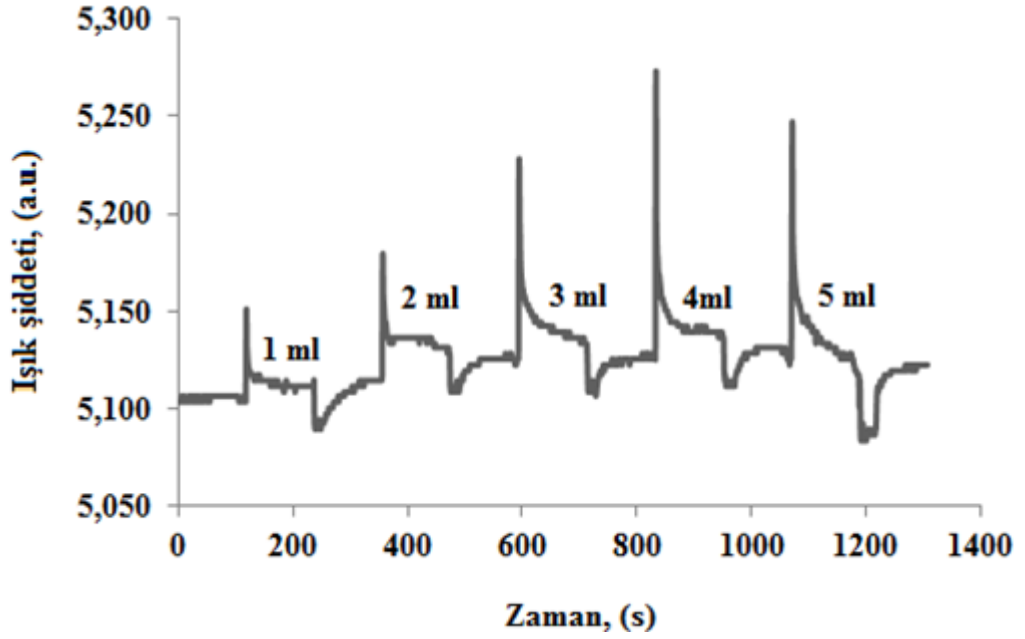
Şekil 4.19: Benzen buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.20: Diklorometan buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.

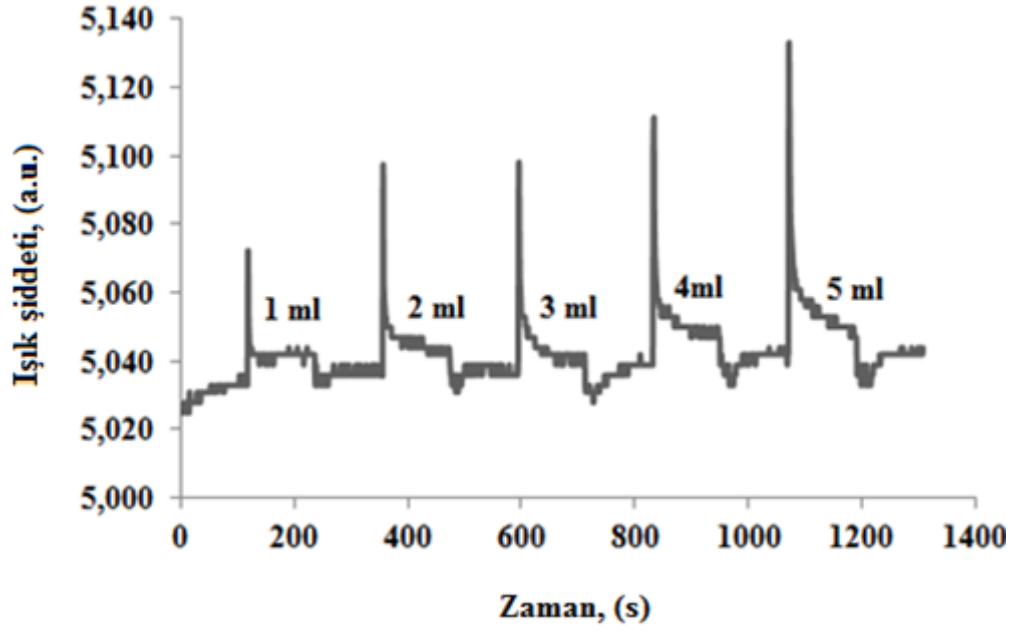


Şekil 4.21: Etanol buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.

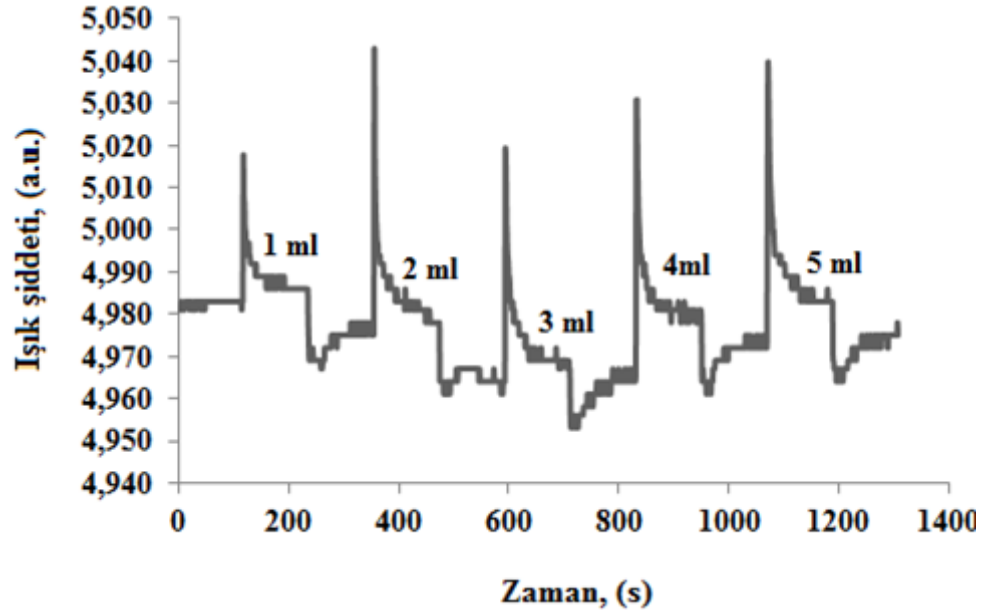


Şekil 4.22: Kloroform buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.

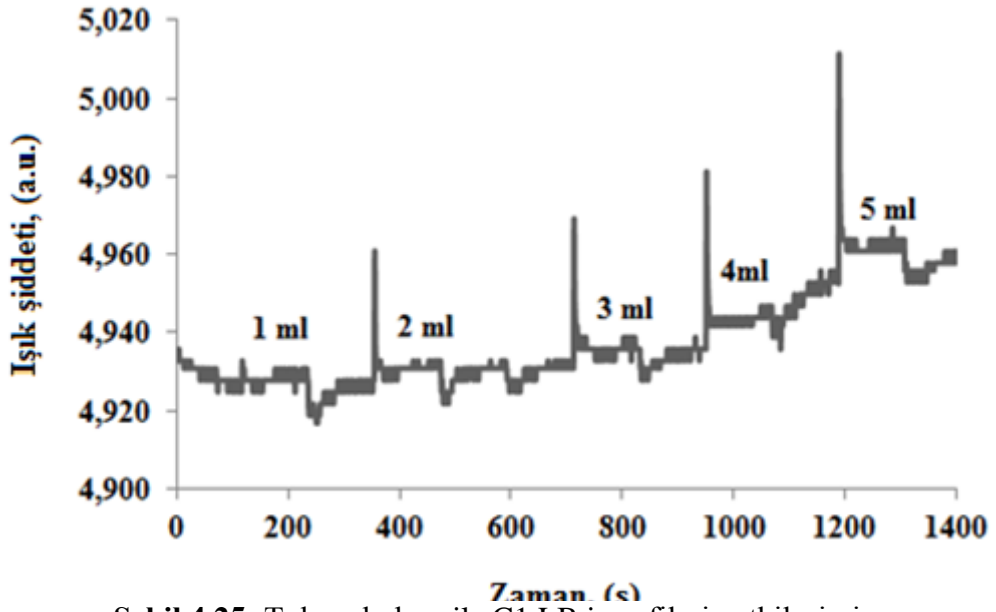




Şekil 4.23: Karbon tetraklorür buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.

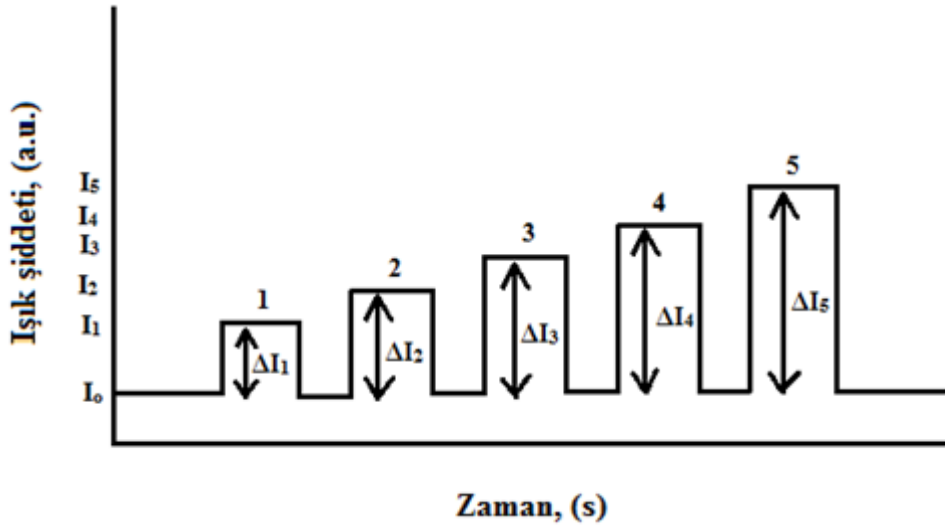


Şekil 4.24: Metanol buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.25: Toluene buharı ile C1 LB ince filmin etkileşimi.

Şekil 4.26'da doymuş buhar konsantrasyonu kinetik grafiğinin şematik gösterimi verilmiştir. İdeal bir durumda buhar konsantrasyonları ile sensör tepkisi orantılı olarak artar.



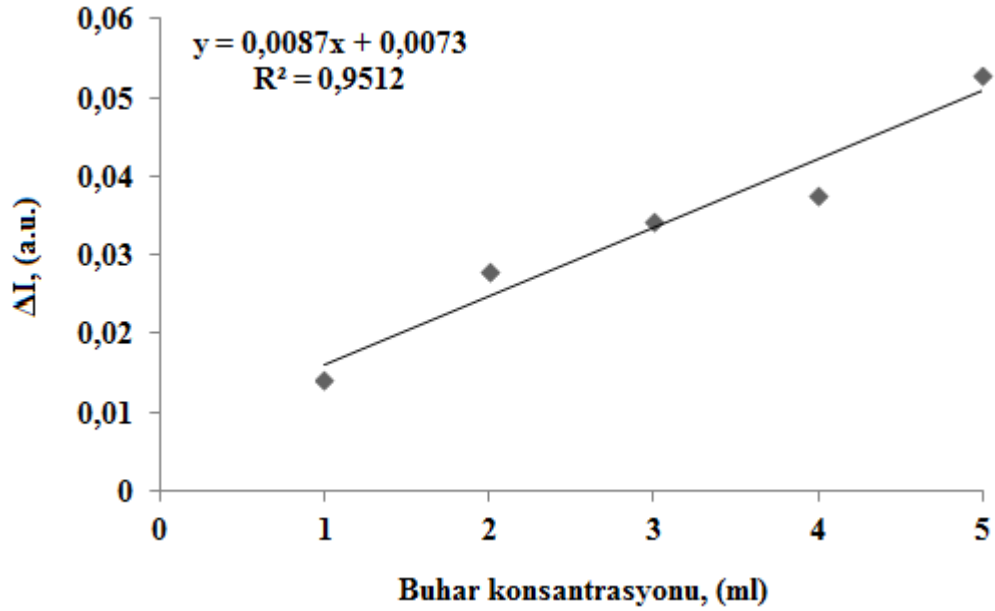
Şekil 4.26:Konsantrasyona bağlı kinetik grafiği.

Tepki miktarı ise 1. durum için Denklem (4.4) de verildiği şekilde hesaplanır;

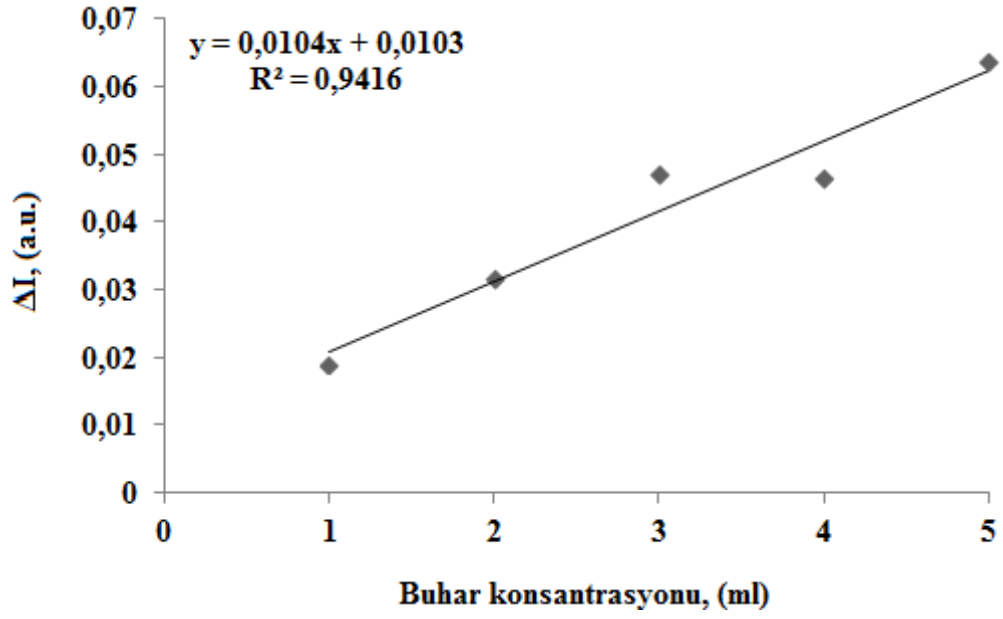
$$\Delta I_1 = I_1 - I_0 \quad (4.4)$$

Diğer konsantrasyon değerleri de benzer şekilde bulunur. C1 LB ince filminin 2. aşama kinetik ölçüm grafiklerinden 5 çevrim için tepki ( $\Delta I$ ) miktarları Denklem (4.4) yardımıyla hesaplanmıştır. Öngörüldüğü üzere en düşük tepki 1 ml konsantrasyonunda gönderilen buharlara verilirken, konsantrasyon arttıkça tepki de artmıştır. En yüksek tepki 5 ml konsantrasyonundaki buharlara olmuştur.

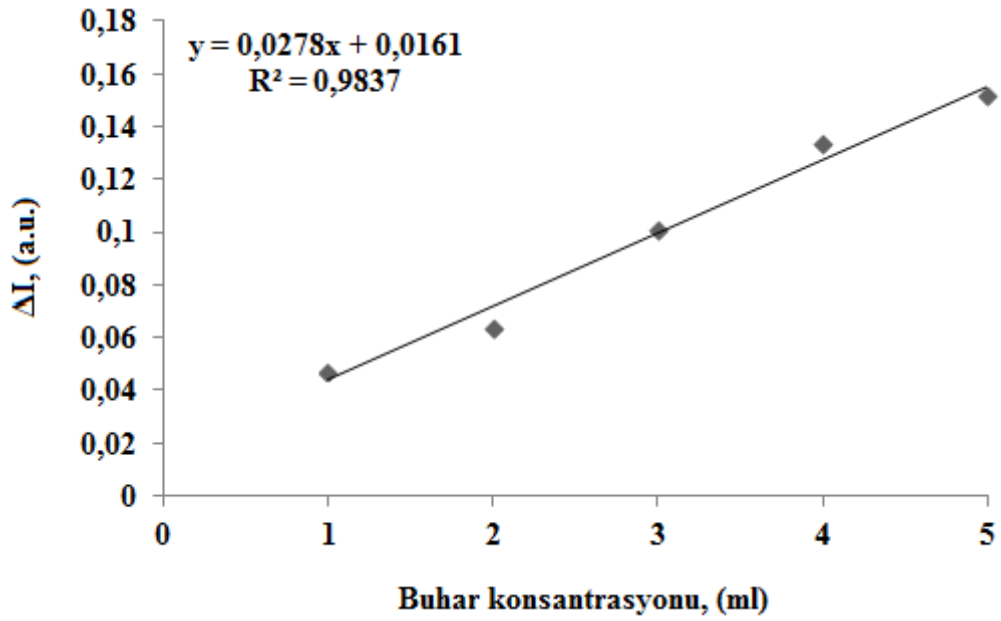
Konsantrasyona bağlı kinetik grafikleri Şekil 4.27-4.34 arasında verilmiştir. Bu kinetik grafikleri kullanılarak tepki miktarına karşı konsantrasyon grafiği çizdirilebilir. Elde edilen bu grafiğin eğimi organik buhar ve sensör maddesi arasındaki ilişkiyi gösterir.



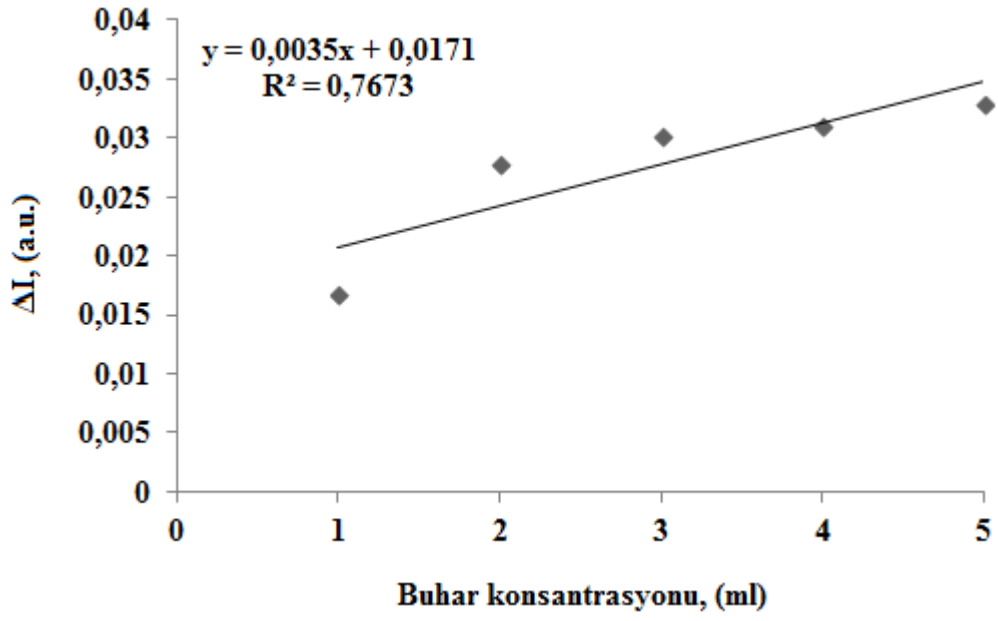
Şekil 4.27: Aseton buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.



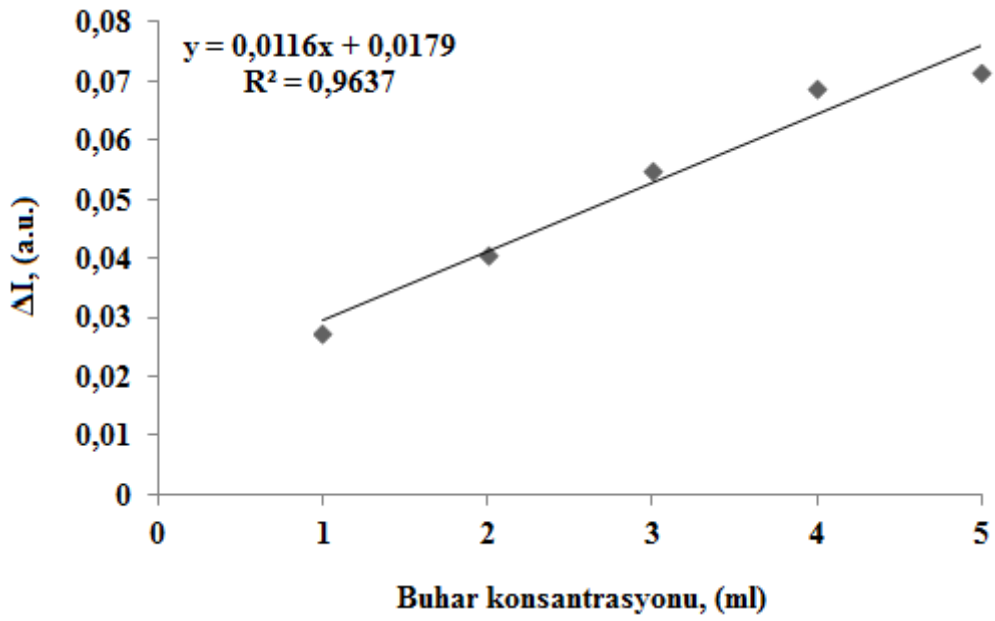
Şekil 4.28: Benzen buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.



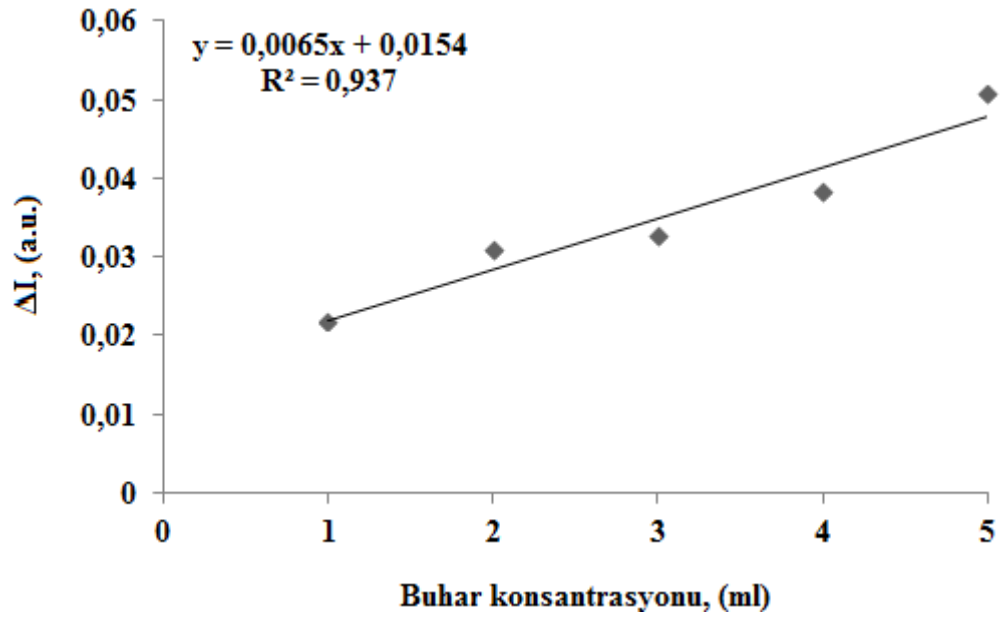
Şekil 4.29: Diklorometan buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.



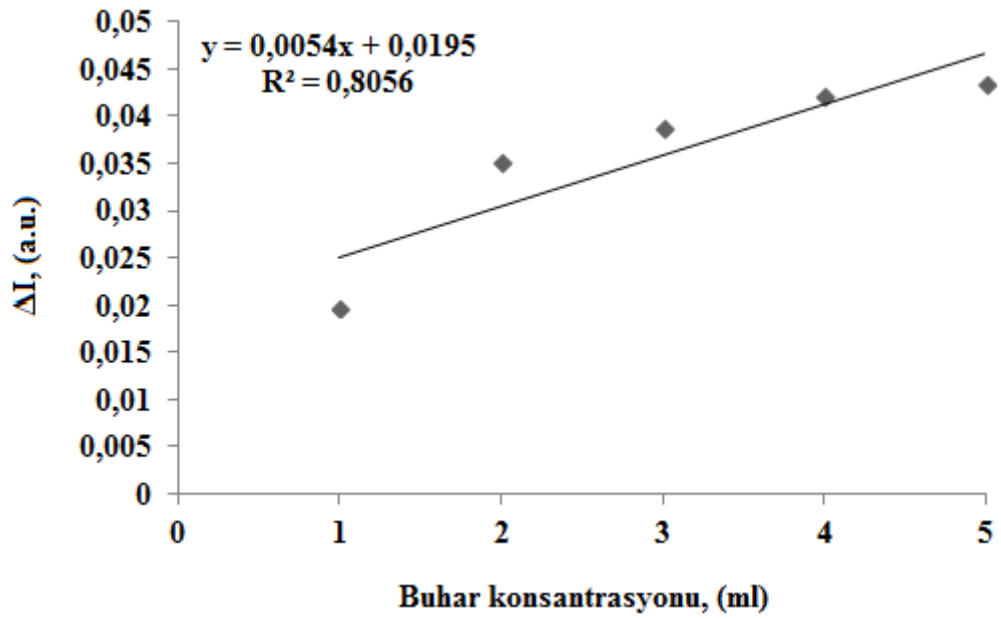
Şekil 4.30: Etanol buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.



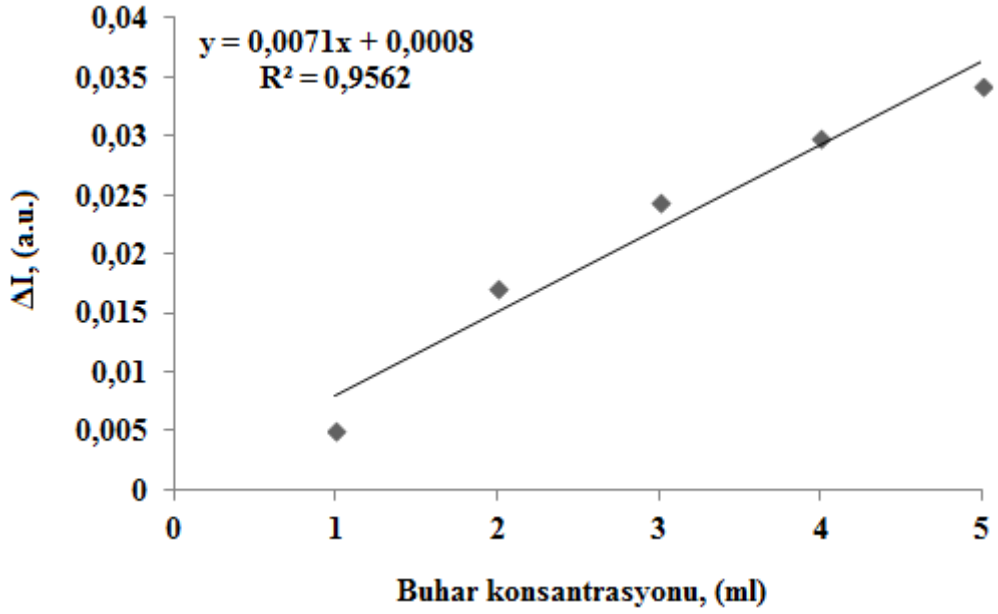
Şekil 4.31: Kloroform buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.



Şekil 4.32: Karbon tetraklorür buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.



Şekil 4.33: Metanol buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.



**Şekil 4.34:** Toluen buharı konsantrasyonuna bağlı tepki grafiği.

Eğimin sıfıra eşit olması durumunda, sensör maddesinin VOCs ile etkileşme yapmadığı sonucuna varılır. Eğimin artması etkileşmenin arttığının göstergesidir. Bu nedenle Şekil 4.27-4.34 arasında verilen grafiklerde her bir buhara karşı C1 LB film ve VOCs etkileşmeleri incelenmiş ve Tablo 4.5'de eğim değerleri verilmiştir.

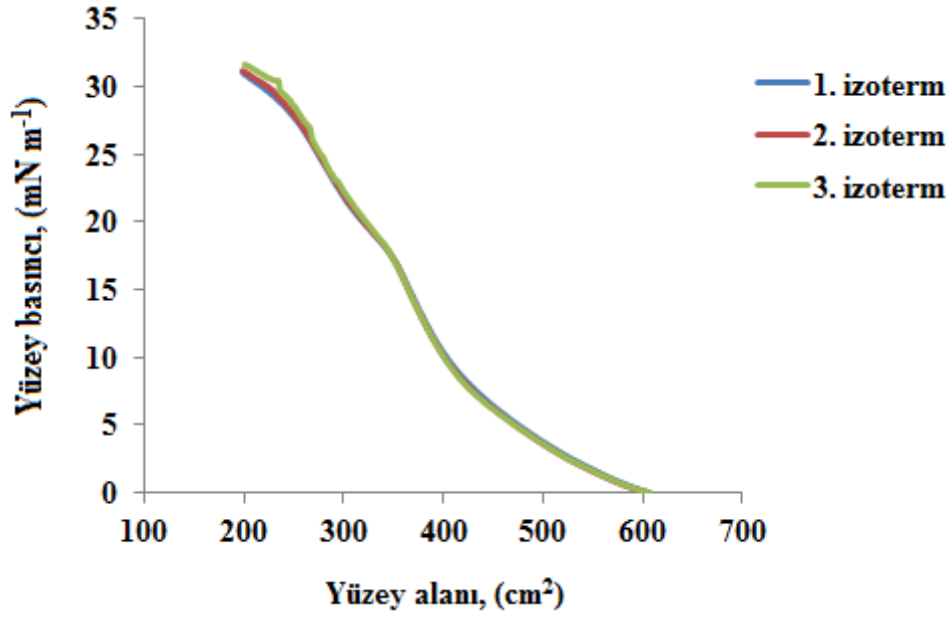
**Tablo 4.5:** Konsantrasyona bağlı eğim değerleri.

VOCs	Eğim×10 <sup>-3</sup>
Aseton	9,7
Benzen	1,2
Diklorometan	26,1
Etanol	4,0
Kloroform	11,0
Karbon tetraklorür	7,2
Metanol	5,9
Toluen	7,3

Diklorometan, benzen ve kloroform buhar konsantrasyonlarına bağlı tepki grafikleri incelendiğinde artışın neredeyse lineer olduğu görülmektedir. Sayısal verilerden en yüksek tepkinin diklorometan buharına karşı olduğu gözlenmiştir.

#### 4.8 C2 Maddesine Ait İzoterm Grafiği

0,50 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonuna sahip C2 çözeltisinden mikrolitrelik Hamilton şırınga yardımıyla 100 µl çekilerek, yüzey alanının maksimum olduğu LB teknesindeki temiz su yüzeyi üzerine enjekte edildi. Kloroformun buharlaşması için beklenen yaklaşık 15 dakikanın ardından, ilk izoterm grafiği elde edildi. Hareketli bariyerin tekrar açılması ve ~ 10 dakikalık bir bekleme süresini takiben 2. izoterm grafiği alındı ve benzer işlem yapılarak 3. izoterm grafiği de Şekil 4.35'deki gibi kayıt edildi. C2 maddesinden elde edilen izoterm grafiklerinde gaz, sıvı, katı fazlar ve dağılma durumu gözlenmiştir. Faz aralıkları Tablo 4.6'da belirtilmiştir. Her üç izoterm eğrisi birebir örtüşmüştür. C2 maddesine ait moleküller su yüzeyinde rahatça organize olmakta ve kontrol edilebilmektedir.



Şekil 4.35: C2 maddesine ait izoterm grafikleri.

Tablo 4.6: C2 maddesinin izoterm grafiğinden elde edilen faz aralıkları.

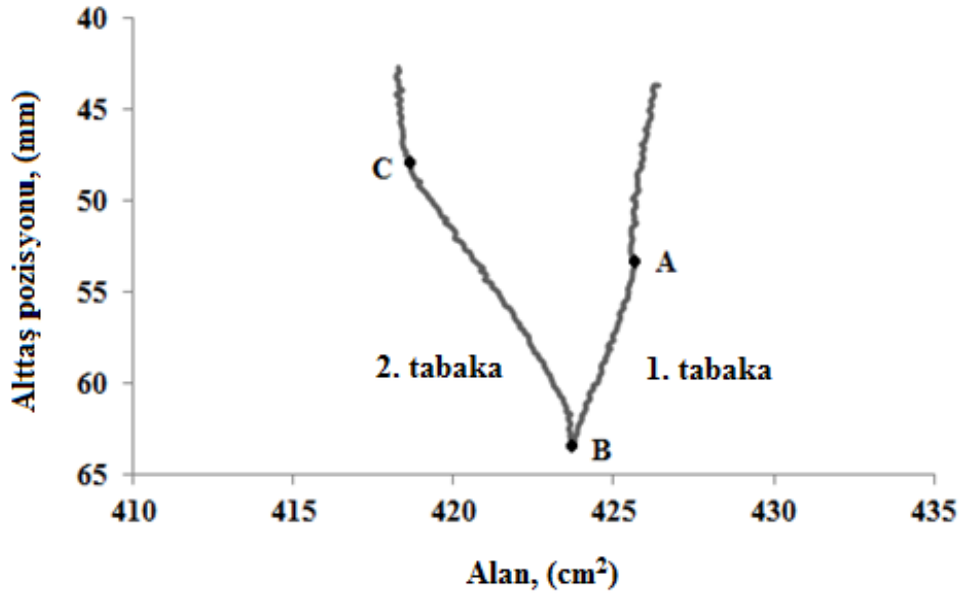
	Gaz fazı (mN m <sup>-1</sup> )	Sıvı faz (mN m <sup>-1</sup> )	Katı faz (mN m <sup>-1</sup> )	Dağılma (mN m <sup>-1</sup> )
C2	~ 0-1	~ 1-7	~ 7-17	~ 17-32



#### 4.9 C2 Maddesinin İnce Film Transferi

Hareketli bariyer sistemi açık konumunda iken su yüzeyine  $0,50 \text{ mg ml}^{-1}$  konsantrasyonunda  $100 \text{ } \mu\text{l}$  C2 çözeltisi eklenerek 15 dakika boyunca kloroformun buharlaşması beklendi. Transfer işlemi için hazır duruma getirilen teknenin alttaş tutucusuna altın kaplı cam yerleştirildi.

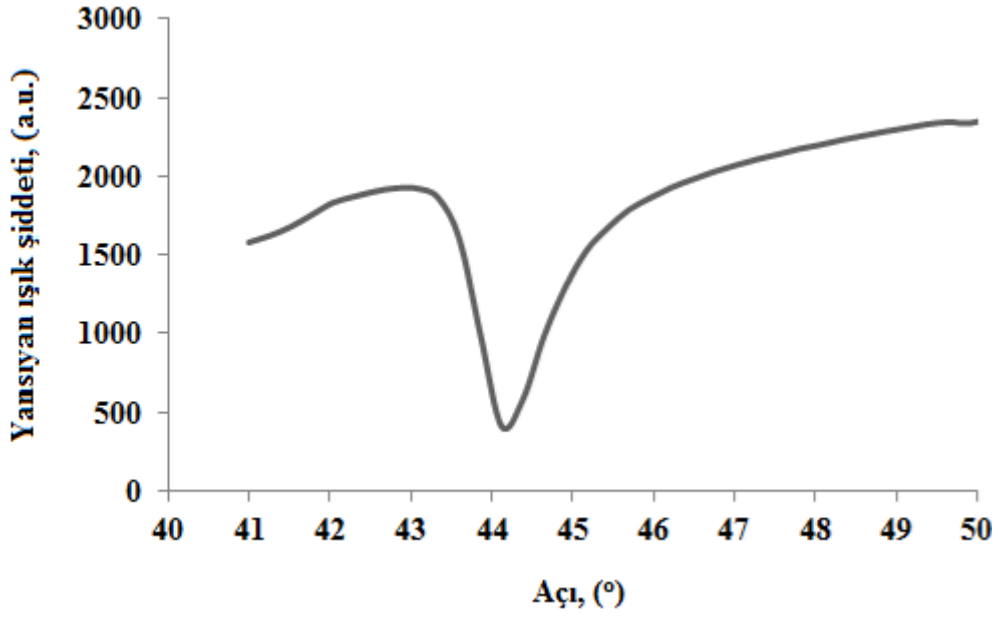
Şekil 4.36'daki alınan izoterm grafiği kullanılarak LB ince film transferi için basınç değeri olarak  $15 \text{ mN m}^{-1}$  tespit edildi. Altın kaplı camın hidrofobik özellik göstermesi nedeniyle Şekil 4.38'de görüldüğü gibi transfer işlemi A noktasından başlayıp, yukarıdan aşağıya doğru, B noktasına kadar 1 tabaka transferi tamamlanmıştır. Zıt yöndeki hareketle 2. tabakanın transferi, aşağıdan yukarıya doğru, B noktasında başlayıp C noktasında tamamlanmıştır. Tekrarlanan benzer süreç sonunda 20 tabaka kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki tabaka kaplama işleminin ardından SPR eğrileri alınarak transfer işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği kontrol edilmiştir. Transfer işlemi boyunca yüzey alanının homojen bir şekilde azalmasının sonucunda, su yüzeyi üzerindeki ince filmin altın kaplı cam üzerine ince tabakalar halinde aktarıldığı anlaşılmaktadır.



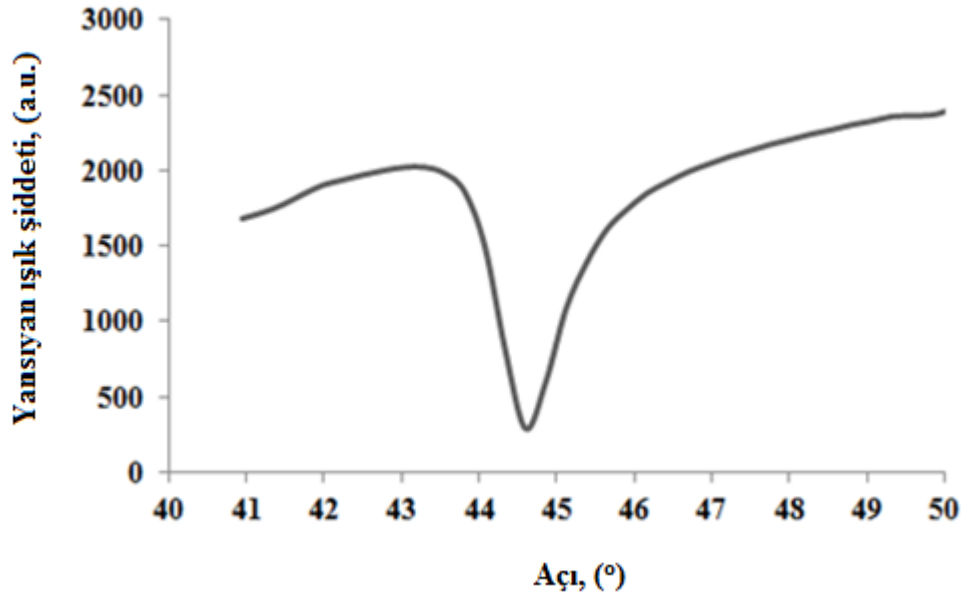
Şekil 4.36: C2 maddesine ait 2 tabaka transfer grafiği.

#### 4.10 C2 Maddesine Ait SPR Eğrileri

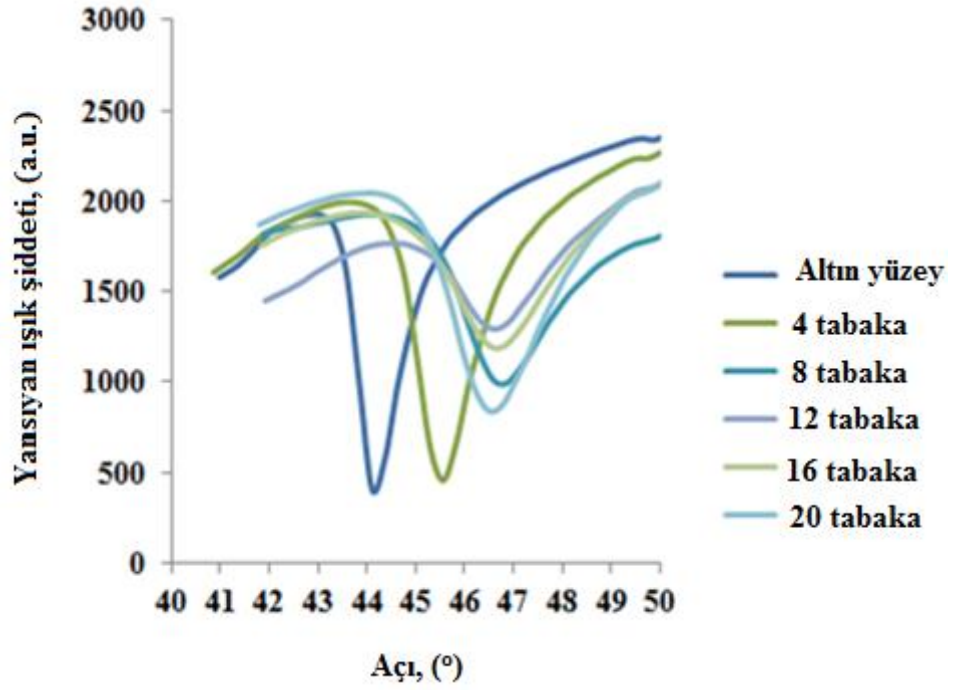
Bölüm 4.6'da C1 için yapılan işlemin benzeri burada C2 maddesi için tekrarlanmıştır. Prizma temizliğinin ardından C2 maddesi ile üretilmiş olan LB film prizma üzerine yerleştirilmiştir. Altın kaplı cam yüzeye farklı tabaka kalınlıklarında üretilen C2 LB filmine ait SPR eğrileri Şekil 4.37-4.39'da verilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi tabaka sayısı arttıkça açı değerindeki kaymalar da artmıştır. Tablo 4.7 'de 2-20 tabaka arası C2 ince filmlerine ait SPR açı kaymaları verilmiştir. Tabaka sayısına karşılık açı kayması grafiği Şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.37: Film kaplanmamış altın kaplı camın SPR eğrisi.



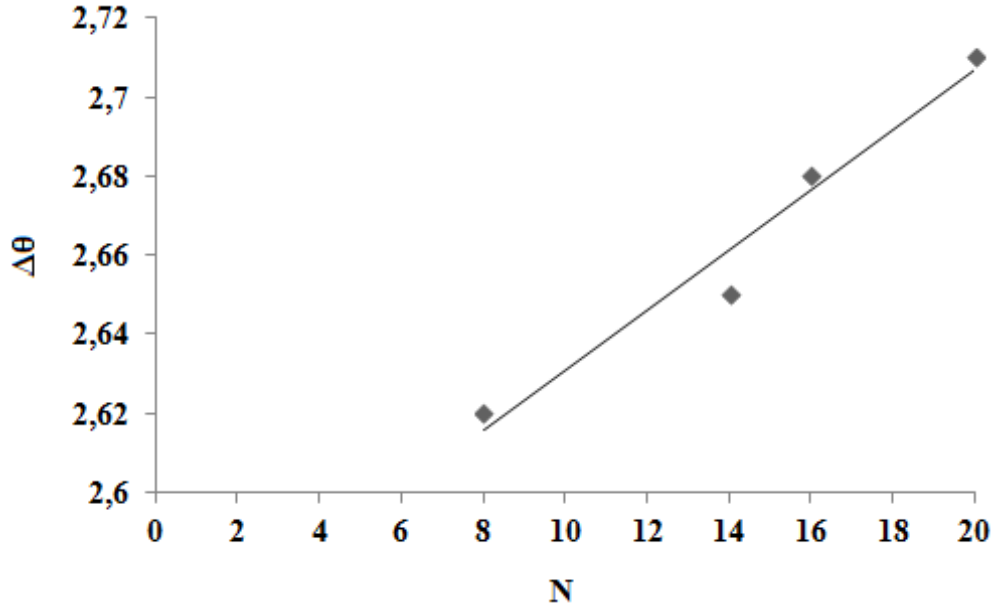
Şekil 4.38: 2 tabaka kaplı C2 ince film SPR eğrisi.



Şekil 4.39: C2 LB ince filmine ait SPR eğrileri.

**Tablo 4.7:** C2 LB ince filmine ait SPR verileri.

N	$\Delta\theta=(\theta_{\text{film}}-\theta_{\text{altın}})$
2	0,47
4	1,46
6	2,22
8	2,62
10	2,64
12	2,65
14	2,67
16	2,68
18	2,70
20	2,71

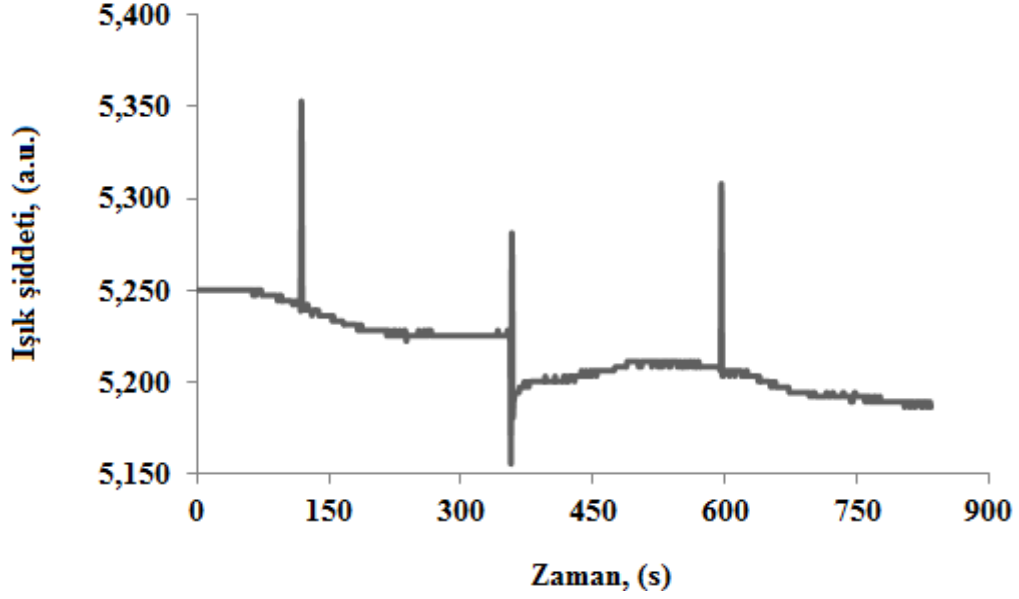


**Şekil 4.40:** C2 LB ince filmine ait tabaka sayısına bağlı açı kayması grafiği.

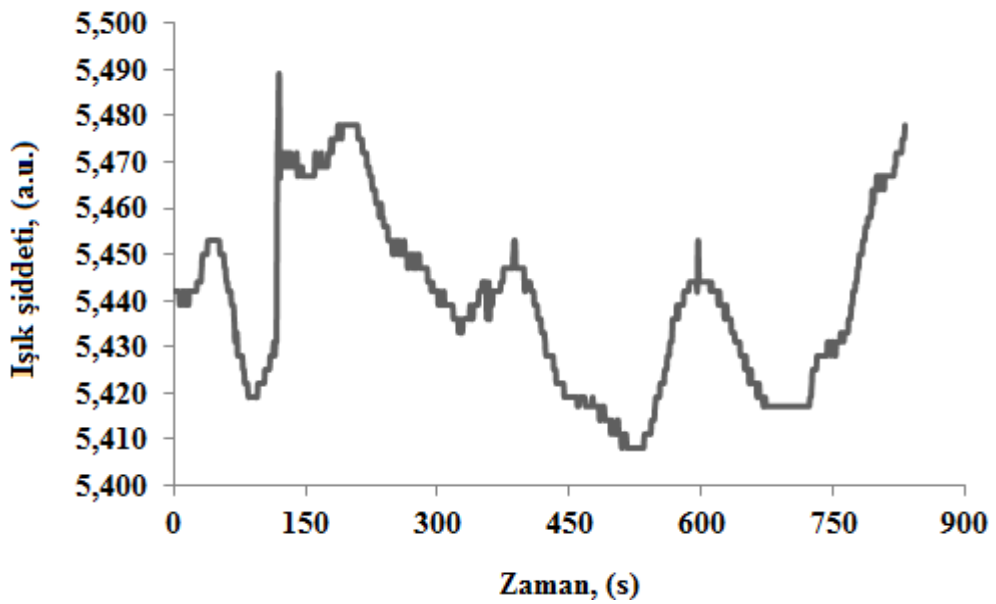
#### 4.11 C2 LB İnce Filmi İçin Kinetik Ölçümler

Bu çalışmada, LB teknesi kullanılarak  $0,50 \text{ mg ml}^{-1}$  konsantrasyonunda  $100 \text{ } \mu\text{l}$  çözelti ile altın kaplı cama gerçekleştirilen transfer işlemiyle elde edilen C2 LB ince film kullanılmıştır. Bölüm 4.7.1 'de detayları verilmiş olan ölçümlere benzer

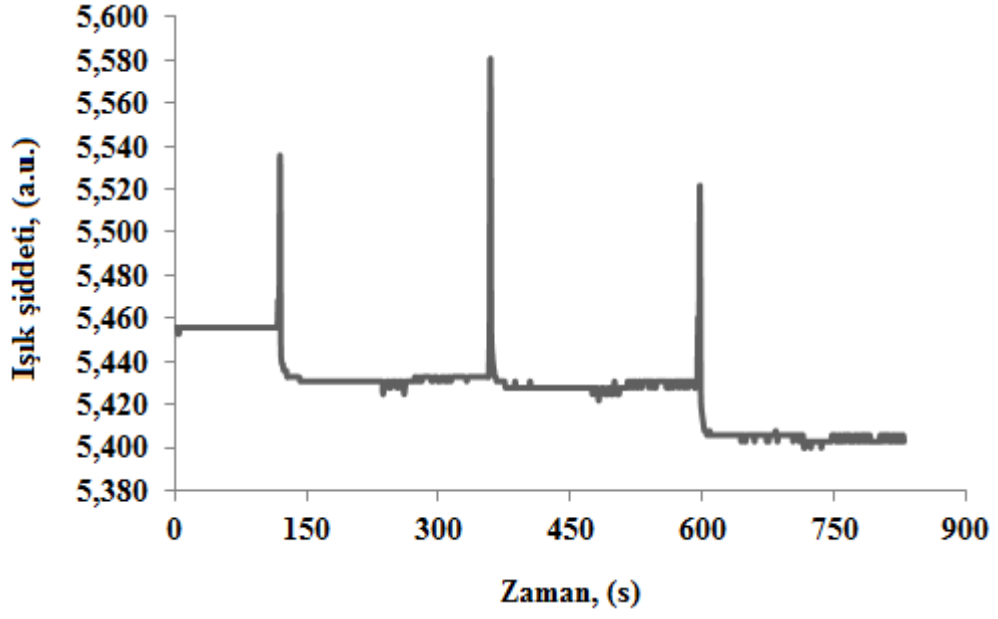
şekilde C2 LB ince film için de elde edildi. İlk 120 s kuru hava ortamındaki C2 LB ince filmine 120'nci saniyede 3 ml hacmindeki organik buhar, 240'ıncı saniyede tekrar kuru hava enjekte edildi. 360'ıncı saniyede 3 ml organik buharın ince film ile etkileşmesi sağlanırken, 480'ınci saniyede temiz havayla buharın gaz hücresinden uzaklaşması sağlandı. Benzer işlem 3'üncü kez tekrarlanmıştır. Bu aşamadaki kinetik grafikleri Şekil 4.41-4.48'de verilmiştir.



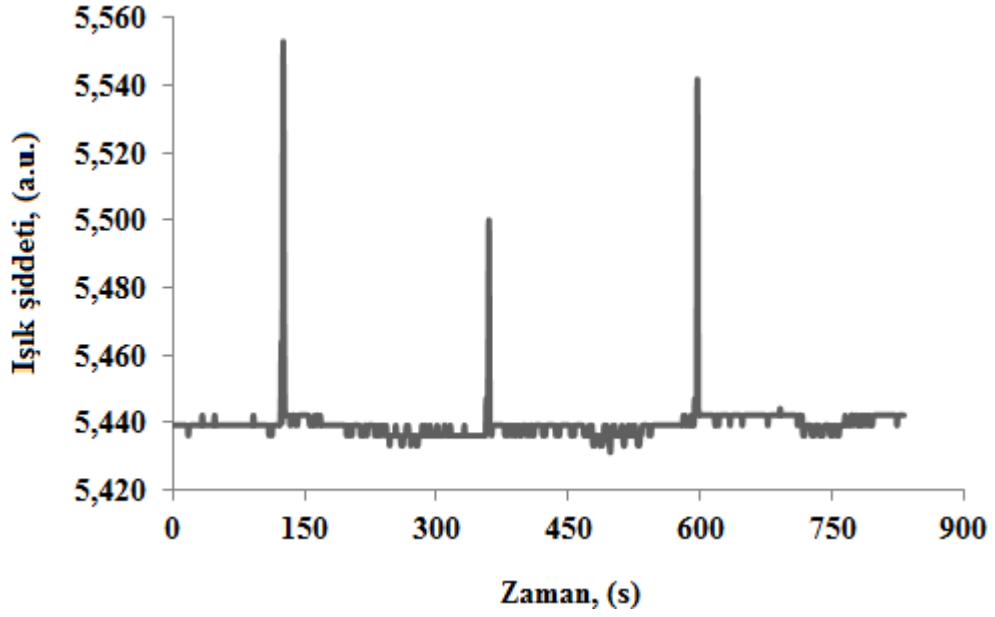
Şekil 4.41: Aseton buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



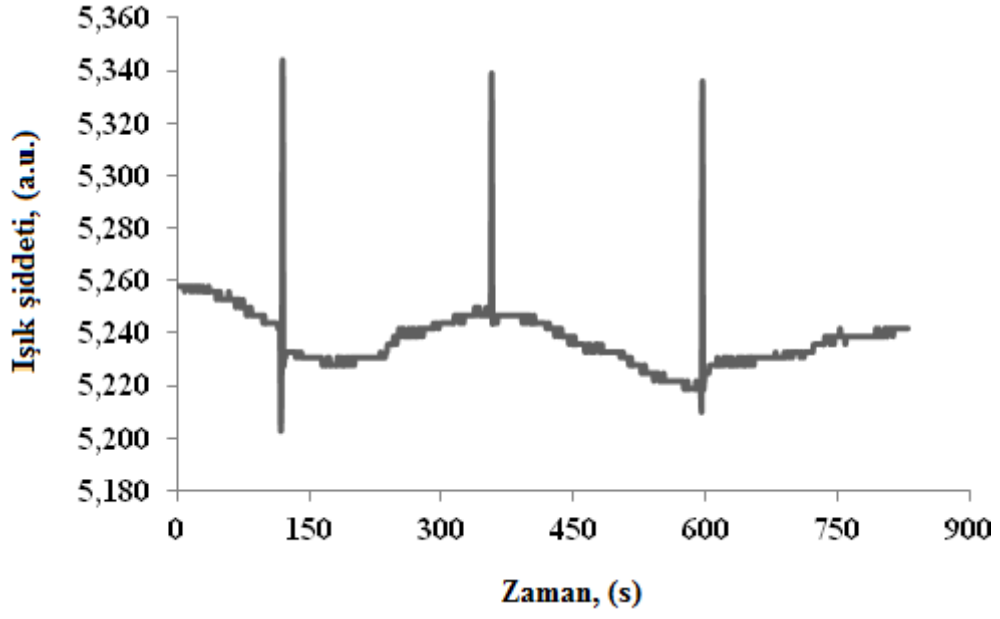
Şekil 4.42: Benzen buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



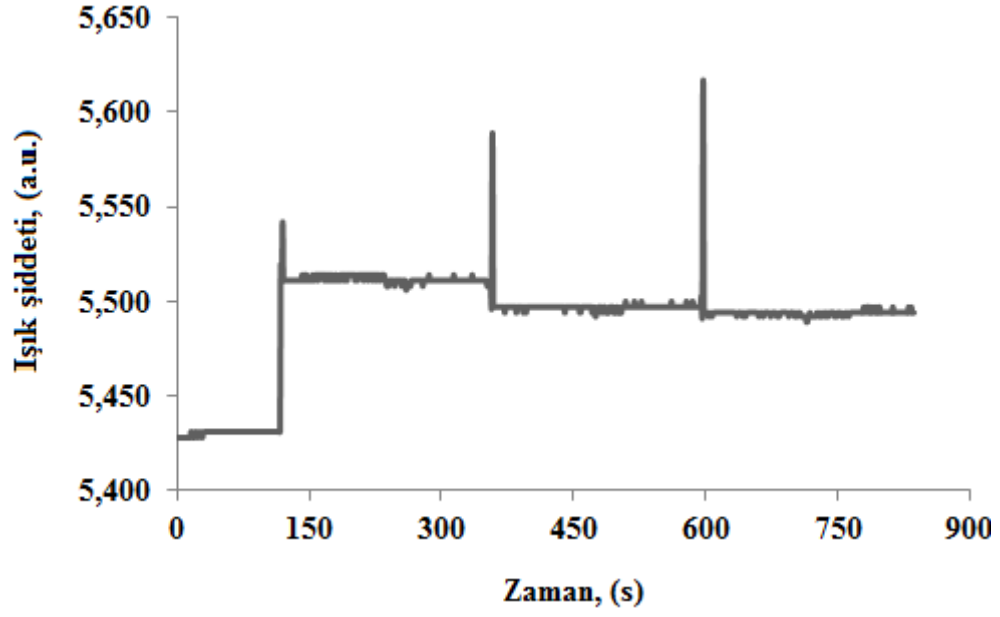
Şekil 4.43: Diklorometan buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



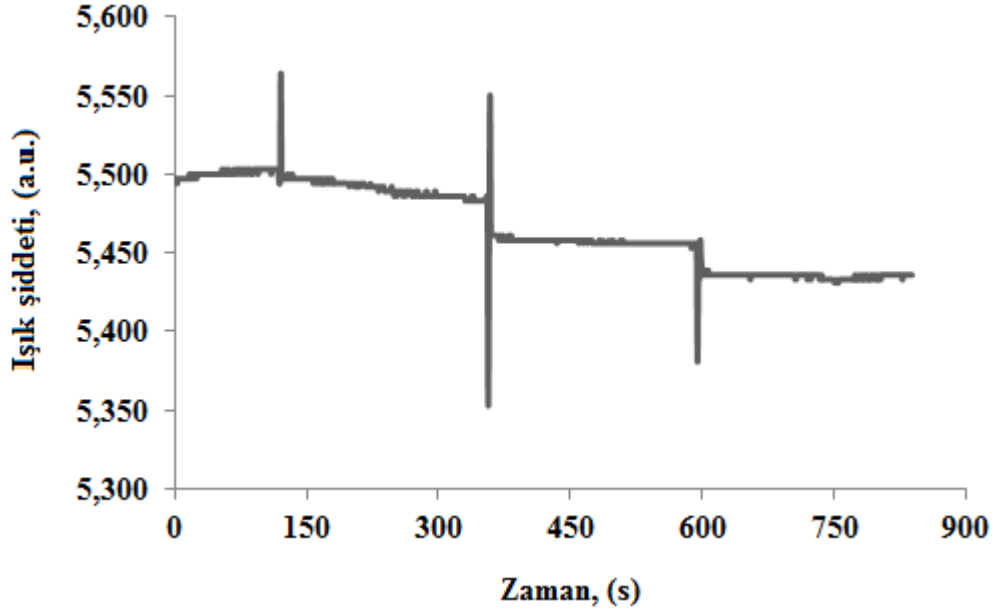
Şekil 4.44: Etanol buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



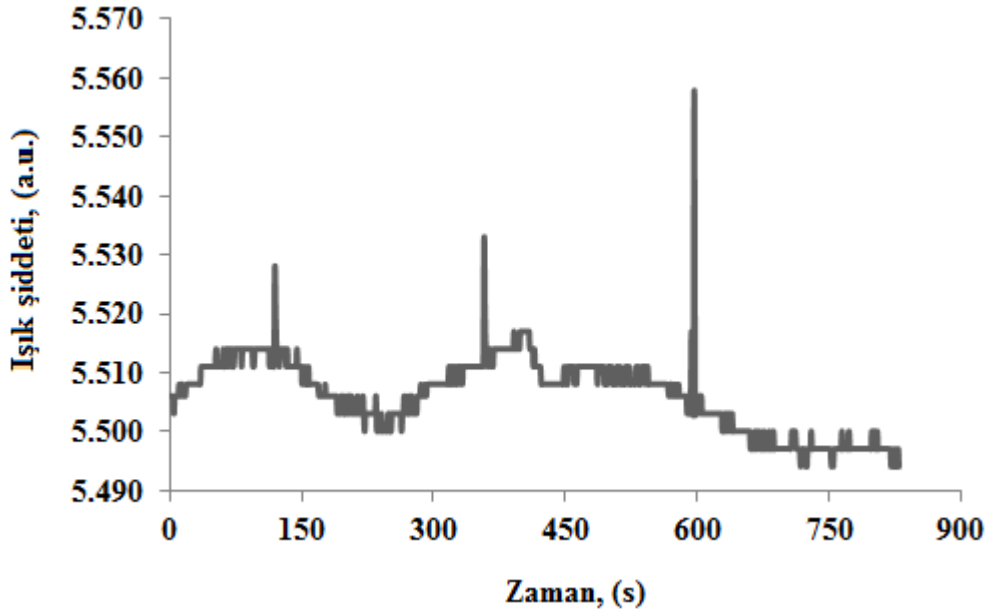
Şekil 4.45: Kloroform buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.46: Karbon tetraklorür buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.47: Metanol buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.

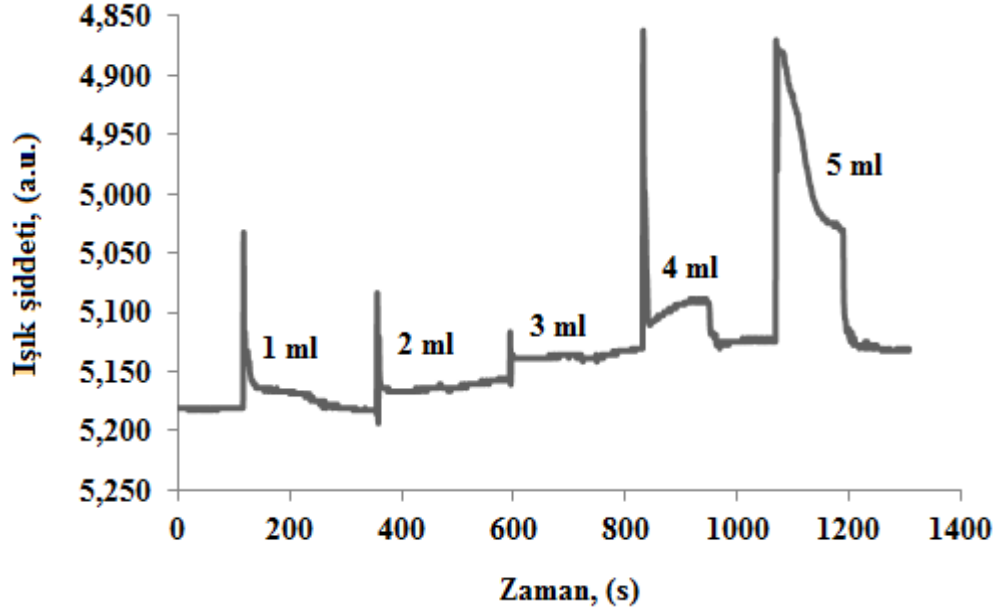


Şekil 4.48: Toluen buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.

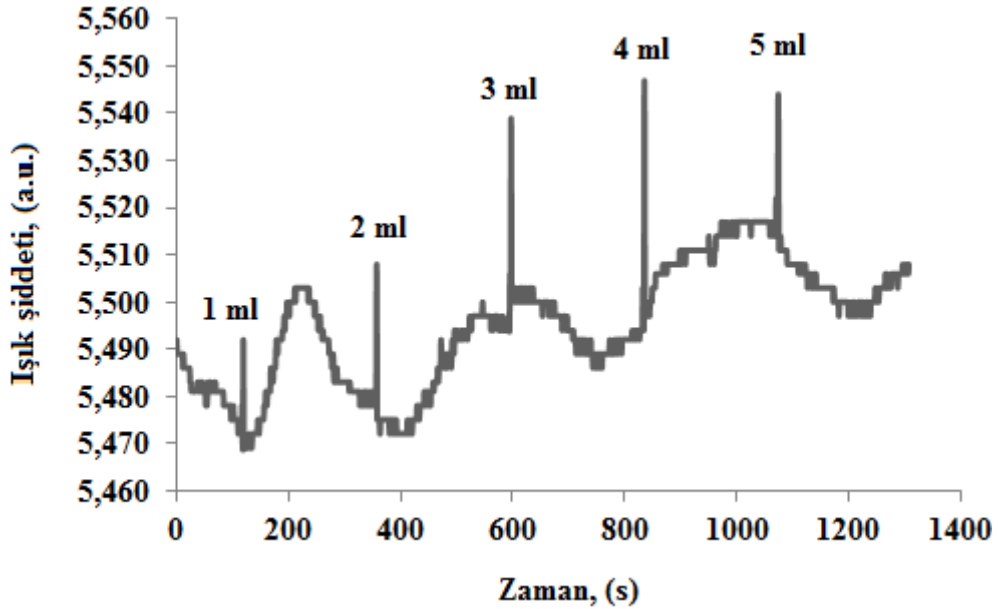
Bölüm 4.7.2'de anlatılan aşamalar C2 LB ince filmi için de uygulanmıştır. 120 saniye kuru hava ortamında bırakılan ince filme 120'nci saniyede 1 ml hacmindeki doymuş buhar konsantrasyonuna sahip organik buhar gönderilmiştir. 240'ıncı saniyede gaz hücresine temiz hava enjekte edilerek organik buharın gaz hücresinden uzaklaşması sağlanmıştır. 2 ml organik buhar 360'ıncı saniyede ince



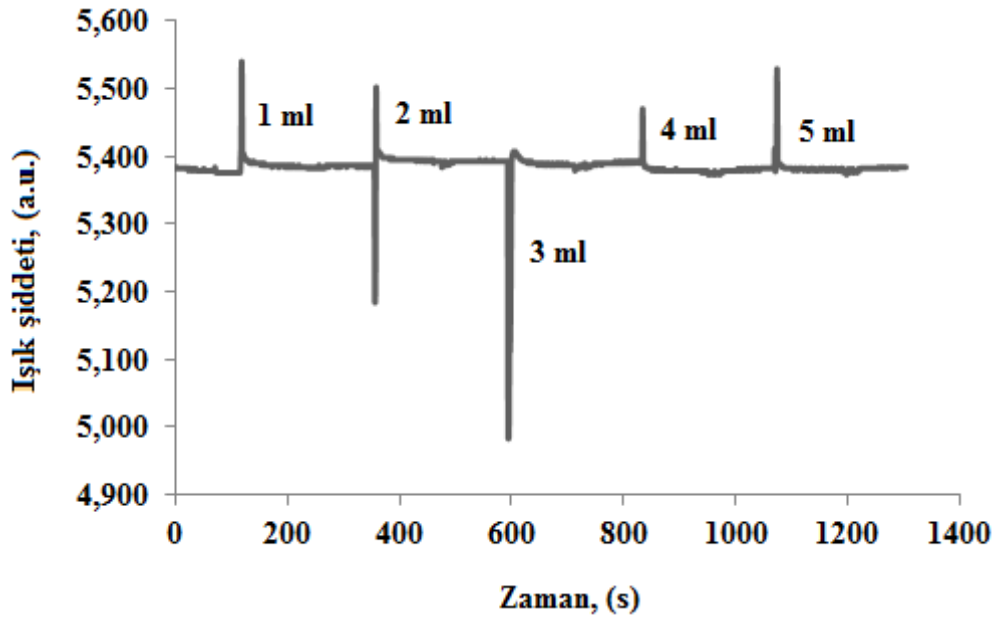
filme gönderilmiştir. 480'inci saniyede temiz havayla, buharın gaz hücresinden uzaklaşması sağlanmıştır. Benzer işlemler 3 ml, 4 ml ve 5 ml buharlar için de tekrarlanarak Şekil 4.49-4.56'da verilen kinetik grafikleri elde edilmiştir.



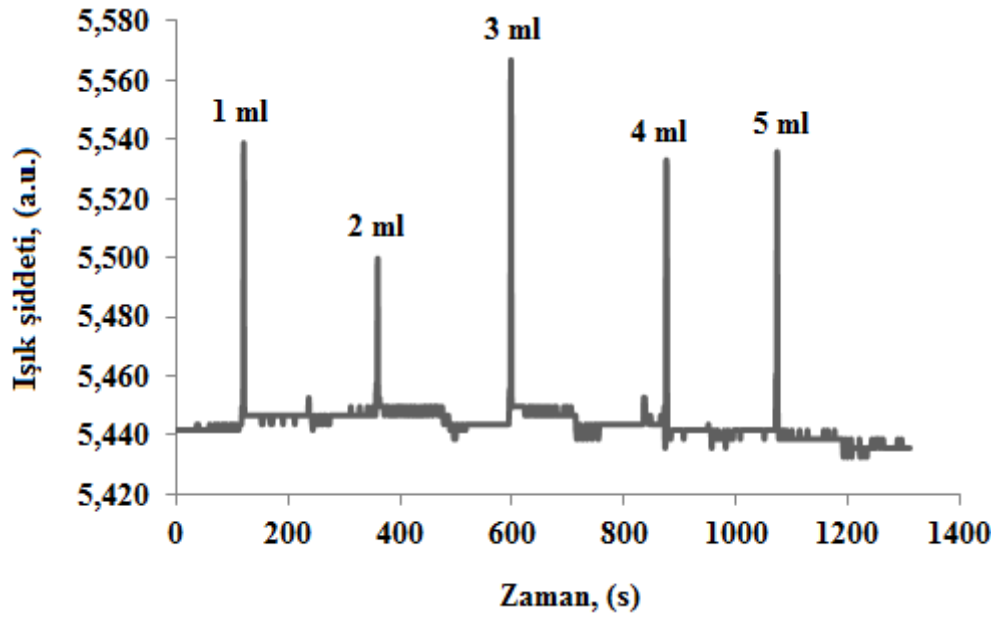
Şekil 4.49: Aseton buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



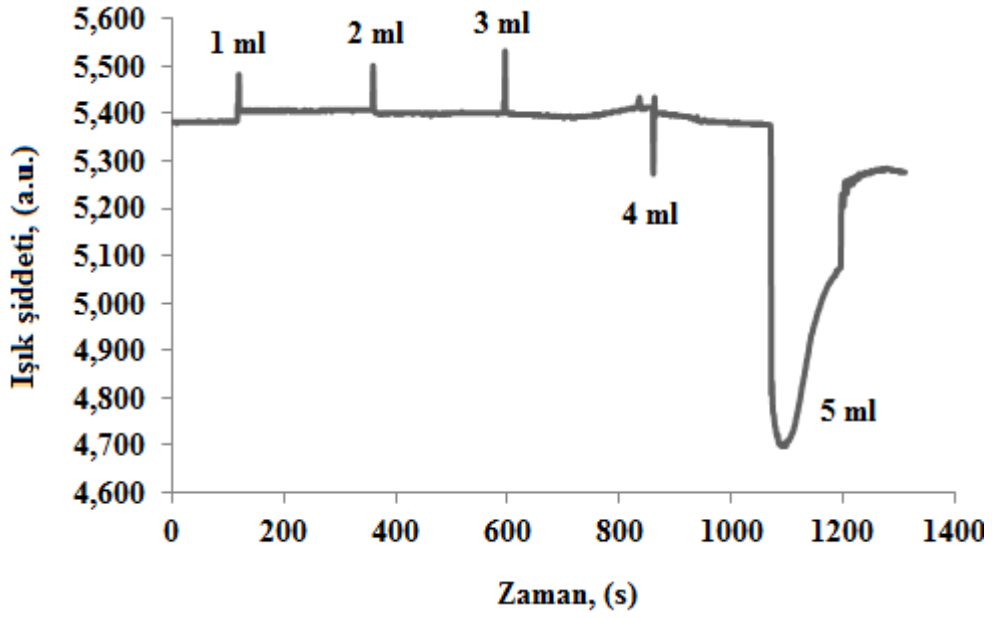
Şekil 4.50: Benzen buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



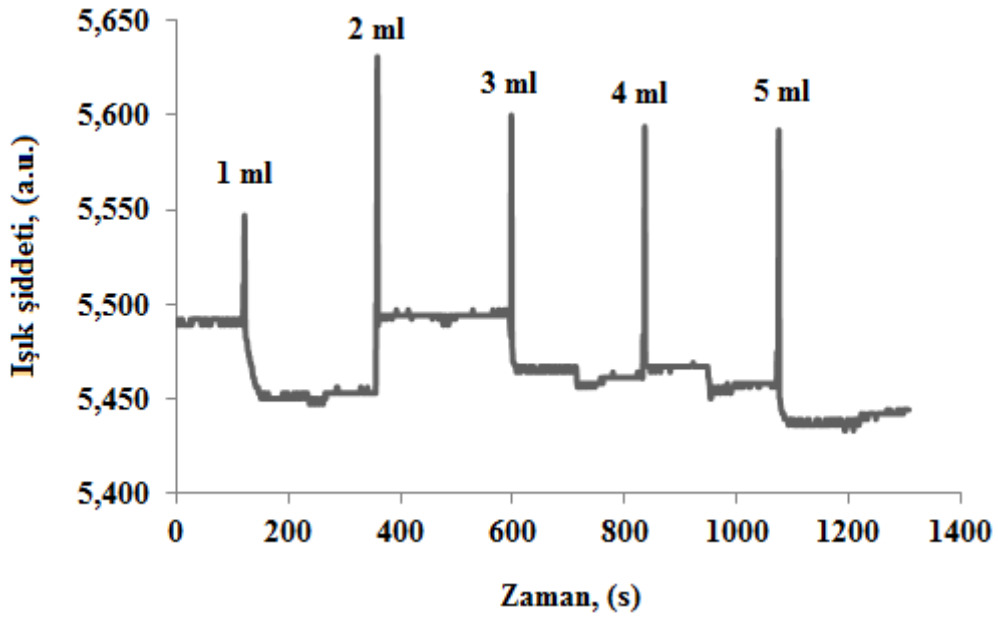
Şekil 4.51: Diklorometan buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



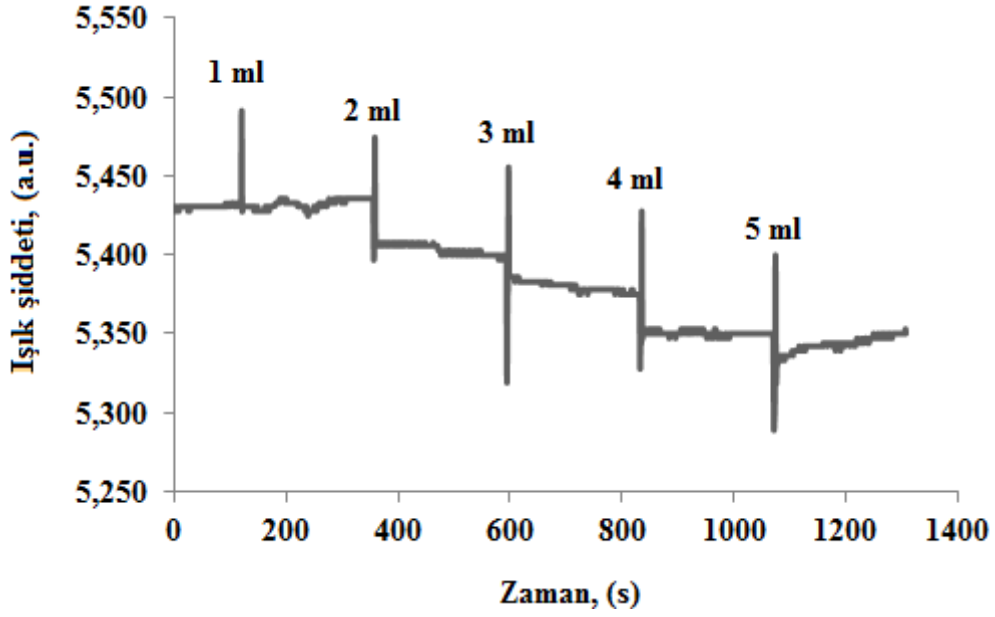
Şekil 4.52: Etanol buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



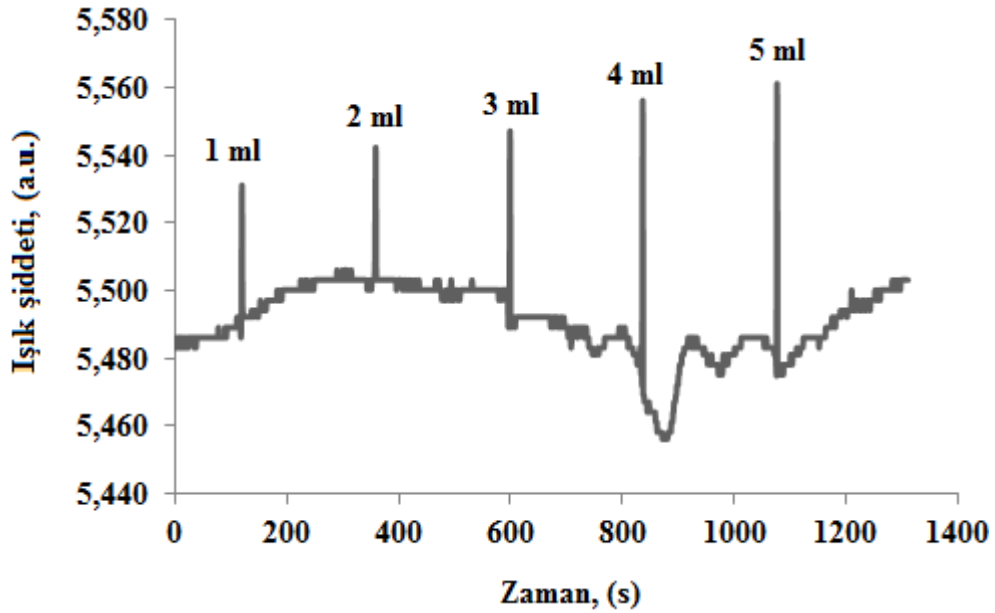
Şekil 4.53: Kloroform buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.54: Karbon tetraklorür buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.55: Metanol buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.



Şekil 4.56: Toluen buharı ile C2 LB ince filmin etkileşimi.

Benzen, diklorometan, etanol, karbon tetraklorür, metanol, toluen ve düşük konsantrasyondaki aseton ve kloroform buharına yeterince tepki vermeyen C2 LB ince filmi 4 ml ve 5 ml konsantrasyonundaki aseton buharına ve 5 ml konsantrasyonundaki kloroform buharına yüksek tepki vermiştir. C2 maddesi yüksek

orandaki aseton ve kloroform buharını dedekte ederken, düşük konsantrasyon değerlerinde ayırıcılığı dūşmektedir.

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yard. Doç. Dr. Funda Yükrük tarafından sentezlenen N,N'-(L-alanin t-butilester)-3,4:9,10-perilenediimid (C1) ve N,N'-(L-glutamikasıit t-butilester)-3,4:9,10-perilenediimid (C2) organik maddelerinden LB ince film oluşturulması ve bu filmin organik buharlara karşı hassasiyetinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak kloroform seçilmiş ve Langmuir özellikleri Alternate Layer Nima 622 model LB teknesi kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen izoterm grafiklerinden, transfer için hedef basınç değeri her iki organik madde için  $15 \text{ mN m}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Transferin gerçekleşeceği altaş, her iki organik madde için de altın kaplı cam olarak belirlenmiştir. Y-tipi LB ince film üretim metoduyla katı faz aralığında belirlenen  $15 \text{ mN m}^{-1}$  basınç değerinde 2-20 tabaka arasında kaplama işlemleri gerçekleştirilerek LB ince filmler üretilmiştir.

Işık geliş açısı değişimine bağlı yansıyan ışık değişimi olarak ifade edebileceğimiz SPR eğrileri sayesinde C1 ve C2 organik maddelerinden elde edilen ince filmlerin, düzenli ve homojen yapıda oldukları, elde edilen SPR eğrilerinden gözlenmiştir. Her iki tabaka üretiminden sonra alınan SPR eğrilerinde açı kayması tespit edilmiştir. Bu değerler doğrultusunda, C1 ve C2 LB ince filmlerine ait tabaka sayısına bağlı açı kayması grafikleri elde edilmiştir.

LB ince filmin, organik buhar ile etkileşmesi sürecinde ışık şiddeti farkının zamana bağlı değişimiyle elde edilen kinetik grafikleri için aseton, benzen, diklorometan, etanol, kloroform, karbon tetraklorür, metanol ve toluen organik buharları kullanılmıştır. Tez kapsamında kullanılan organik maddelerinin birer gaz algılayıcı numunesi olarak kullanılıp kullanılmayacağı sonucu kinetik grafiklerinden yorumlanmıştır. İdeal bir gaz sensöründe bazı özelliklerin bulunması talep edilir. Kimyasal seçiciliğinin yüksek olması, geri dönüşümlü bir tepkiye sahip olması, gaza karşı tepkinin hızlı ve kendini yenileme süresinin kısa olması, çok küçük konsantrasyondaki gazları dahi tespit edecek düzeyde hassas olması istenilen özelliklerden bazılarıdır.

C1 ince filminin incelenen organik buharlar ile etkileşiminde gazın gönderildiği anda 1-4 s gibi kısa bir zaman aralığında hızlı ve yüksek bir tepki gözlenirken, geri dönüşüm ise 1-4 s arasında gerçekleşmektedir. Organik buhar konsantrasyonu artırıldığında grafikten gözlenen tepki de artmıştır. Eşit konsantrasyonda belirli sürelerde gönderilen organik buhara verilen tepkilerin ise eşdeğer olduğu gözlenmiştir. VOCs ortamdan uzaklaştırıldığı anda sensör maddelerinin başlangıç konumuna döndüğü görülmüştür. Ayrıca diklorometan, benzen, kloroform buharlarına yüksek, etanol ve metanol buharlarına düşük tepkiler vermesinden dolayı C1 LB ince filminin VOCs'lara karşı seçici karakterde olduğu söylenebilir. Bu veriler ışığında C1 maddesi kullanılarak üretilecek bir gaz algılayıcının son derece işlevsel olacağı, geri dönüşümlü olmasından dolayı da tekrar tekrar kullanılabilceği gözlenmiştir.

C2 ince filminin organik buharlar ile etkileşiminde kinetik grafiklerinden yola çıkarak yapılacak yorum, 4 ml ve üzeri konsantrasyonlardaki aseton buharı ile 5 ml ve üzeri kloroform buharına karşı iyi tepki verdiğiidir. C2 ince filmi kullanılarak tasarlanan aseton ve kloroform algılayıcı gaz sensörü olumlu performans gösterecektir.

Bu tez çalışmasında elde edilen verilerden N,N'-(L-alanin t-butilester)-3,4:9,10-perilendiimid ve N,N'-(L-glutamikisit t-butilester)-3,4:9,10-perilendiimid maddeleri LB ince film maddeleri olarak kullanılabilir. Alttaş üzerine düzenli organize olmuş tek ve çok katlı LB ince filmler üretilir. Bu filmlerden C1 maddesi diklorometan, kloroform gibi birkaç organik buhar için, C2 maddesi ise yüksek konsantrasyonda aseton ve kloroform buharı için oda sıcaklığında gerçekleştirilen gaz sensör çalışmalarında veya uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Gelecekteki çalışmalarda, C1 ve C2 LB ince filmlerinin kalınlık ve kırılma indisi hesaplamaları yapılabilir. Organik buhar ile LB ince film arasındaki difüzyon gibi kinetik özellikleri incelenebilir. C1 ve C2 maddeleri kullanılarak üretilen farklı tabaka sayılarına sahip filmler ile kinetik ölçümler gerçekleştirilerek sensör performansının film kalınlığıyla bağlantılı olup olmadığının tespiti sağlanabilir. Spin kaplama metodu kullanılarak üretilen C1 ve C2 ince filmlerinin üretim kaliteleri LB ince filmleri ile karşılaştırılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Özbek, Z., Erdoğan, M. and Çapan, R., “Swelling behavior of pyrene-labelled polystyrene LB thin film exposed to various volatile organic vapors”, *Sensors and Actuators B*, 1996, 328-335, (2014).
- [2] Çapan, R., Özbek, Z., Göktaş, H., Şen, S., İnce, F.G., Özel, M.E., Stanciu, G.A. and Davis, F., “Characterization of Langmuir-Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors”, *Sensors and Actuators B*, 158, 235-240, (2011).
- [3] <http://tr.wikipedia.org/> ,(20.11.2014).
- [4] Jia, Q., Ji, H., Zhang, Y., Chen, Y., Sun, X. and Jin, Z., “Rapid and selective detection of acetone using hierarchical ZnO gas sensor for hazardous odor markers application”, *Journal of Hazardous Material*, 276, 262-270, (2014).
- [5] Feng, L., Xiangfeng, C., Yongping, D., Wangbing, Z., Wengi, S. and Liming, S., “Acetone gas sensors based on graphene-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite prepared by solvothermal method”, *Sensors and Actuators B*, 188, 469-474, (2013).
- [6] Vaishnav, V.S., Patel, S.G. and Panchal, J.N., “Development of ITO thin film sensor for detection of benzene”, *Sensor and Actuators B*, 206, 381-388, (2015).
- [7] Boerleider, R.Z., Olie, J.D.N., van Eijkeren, J.C.H., Bos, P.M.J., Hof, B.G.H., de Vries, I., Bessems, J.G.M., Meulenbelt, J. and Hunault, C.C., “Evaluation of three physiologically based pharmacokinetic modeling tools for emergency risks assessment after acute dichloromethane exposure”, *Toxicology Letters*, 232, 21-27, (2015).



- [8] Park, Y.H., Song, H.K., Lee, C.S. and Jee, J.G., "Fabrication and its characteristics of metal-loaded  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  thick-film gas sensor for detecting dichloromethane", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 818-823, (2008).
- [9] Qin, Y., G. Fan, G., Liu, K. and Hu, M., "Vanadium pentoxide hierarchical structure Networks for high performance ethanol gas sensor with dual working temperature characteristic", *Sensors and Actuators B*, 190, 141-148, (2014).
- [10] Bogheri, M., Hamedani, N.F., Mahjoub, A.R., Khodadi, A.A. and Mortazavi, Y., "High sensitive and selective ethanol sensor based on  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -loaded flower-like ZnO nanostructure", *Sensors and Actuators B*, 191, 283-290, (2014).
- [11] Perillo, P.M. and Rodriguez, D.F., "A room temperature chloroform sensor using  $\text{TiO}_2$  nanotubes", *Sensors and Actuators B*, 193, 263-266, (2014).
- [12] Luo, L., Chen, H., Zhang, L., Xu, K. and Lv, Y., "A cataluminescence gas sensor for carbon tetrachloride based on nanosized ZnS", *Analytica Chimica Acta*, 635, 183-187, (2009).
- [13] Zhu, Q., Zhang, Y.M., Zhang, J., Zhu, Z.Q. and Liu, Q.J., "A new and high response gas sensor for methanol using molecularly imprinted technique", *Sensors and Actuators B*, 207, 398-403, (2015).
- [14] Tang, W. and Wang, J., "Mechanism for toluene detection of flower-like ZnO sensors prepared by hydrothermal approach: Charge transfer", *Sensors and Actuators B*, 207, 66-73, (2015).
- [15] Kozma, E. and Catellani, M. "Perylene diimides based materials for organic solar cells", *Dyes and Pigments*, 98, 160-179, (2013).
- [16] Dincalp, H. and Icli, S., "Photoinduced electron transfer-catalyzed processes of sulfoamino perylene diimide under concentrated sun light", *Solar Energy*, 80, 332-46, (2006).

- [17] Yüksel, Ö. F., Tugluoglu, N., Safak, H., Nalcacigil, Z., Kus, M. and Karadeniz, S., “Analysis of temperature dependent electrical properties of Au/perylene-diimide/n-Si Schottky diodes”, *Thin Solid Films*, 534, 614-620, (2013).
- [18] Yukinori, N., “Synthesis and properties of perylene pigments”, *Progress in Organic Coatings*, 31, 43-49, (1997).
- [19] Centore, R., Ricciotti, L., Corella, A., Roviello, A., Causa, M., Barra, M., Ciccullo, F. and Cassinese, A., “Perylene diimides functionalized with N-thia diazole substituents: Synthesis and electronic properties in OFET devices”, *Organic Electronics*, 13, 2083-2093, (2012).
- [20] Acikbas, Y., Capan, R., Erdogan, M., and Yukruk, F., “Thin film characterization and vapor sensing properties of novel perylenediimide material”, *Sensor and Actuators B*, 160, 65-71, (2012).
- [21] Akçay, F., “Perilendiimid Türevlerinin Sentezlenerek Çeşitli Biyolojik Hedeflere Olan Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [22] Karapire, C., Zafer, C. and Icli, S., “Studies on photophysical and electrochemical properties of synthesized hydroxyl perylenediimides in nanostructured titania thin films”, *Synthetic Metals*, 145, 51-60, (2004).
- [23] Georgiev, N. I., Sakr, A. R. and Bojinov V. B., “Design and synthesis of novel fluorescence sensing perylene diimides based on photoinduced electron transfer”, *Dyes and Piments*, 91, 332-339, (2011).
- [24] Kozma, E., Kotowski, D., Catellani, M., Luzzati, S., Famulari, A. and Bertini, F., “Synthesis and characterization of new electron acceptor perylene diimide molecules for photovoltaic applications”, *Dyes and Pigments*, 99, 329-338, (2013).

- [25] Liang, Y., Wang, H., Wang, D., Liu, H. and Feng S., “The synthesis, morphology and liquid-crystalline property of polysiloxane-modified perylene derivative”, *Dyes and Pigments*, 95, 260-267, (2012).
- [26] Açıkbş, Y., “Perilendiimid Türevlerinin Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2012).
- [27] Roberts, G. G., *Langmuir-Blodgett Films*, New York: Plenum Press, (1990).
- [28] Petty, M. C., *Langmuir-Blodgett films an introduction*, Cambridge: Cambridge University Press, (1996).
- [29] Pockels, A., *Nature*, 43, 437, (1891).
- [30] Nabok, A., *Organic and Inorganic Nanostructures*, Boston: Artech House, (2005).
- [31] Hann, R.A., *Molecular Structure and Monolayer Properties, Langmuir-Blodgett Films*, Editor Roberts G., Plenum Press, New York, (1990).
- [32] Çapan, R., Başaran, İ., Richardson, T.H. and Lacey, D., “A theoretical model for the pyroelectric response in Langmuir–Blodgett films”, *Materials Science and Engineering C*, 22, 245-249, (2002).
- [33] Uzunoğlu, T., “II-VI Yarıiletken Nanoparçacık İçeren Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2008).
- [34] Munger, G. and Leblanc, R.M., ”New method of studying the low surface pressures of monolayer at air/water interface”, *Rev. Sci. Instrum.*, 51, 710-714, (1980).

- [35] Acartürk, F., Ağabayoğlu, İ., Çelebi, N., Değim, T., Doğanay, T., Takka, S. and Tırnaksız, F., *Modern Farmasötik Teknoloji*, Türkiye: Fersa Matbaacılık, (2007).
- [36] Çaycı, D., “Porfirin Langmuir Blodgett (LB) İnce Filmlerin Gaz Etkileşme ve Yüzey Özellikleri Arasındaki İlişkinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2010).
- [37] Osvaldo, N. and Oliveira, Jr., “Langmuir-Blodgett Films-Properties and Possible Applications”, *Brazilian Journal of Physics*, 22, 2, (1992).
- [38] Hussain, A. S., “Langmuir-Blodgett Films a unique tool molecular electronics [online]”, (06.09.2014), <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0908/0908.1814.pdf>.
- [39] Vainshtein, B.K. and Fridkin, V.M., *Modern Crystallography: Structure of Crystals*, vol 2, Berlin: Springer-Verlag, (1994).
- [40] Yamazoe, N., “Toward innovations of gas sensor technology”, *Sensors and Actuators B*, 108, 2-14, (2005).
- [41] Mittal, M. and Kumar, A., “Carbon nanotube (CNT) gas sensor for emissions from fossil fuel burning”, *Sensors and Actuators B*, 203, 349-362, (2014).
- [42] Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D. and Ning, H., “A survey on gas sensing technology”, *Sensors*, 12, 129635-9665, (2012).
- [43] Evyapan, M., “Bor İçerikli Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerinin ve Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2012).
- [44] Çapan, İ., “Kendiliğinden Yığılma ve Dönel Kaplama Yöntemleri ile Üretilen Organik İnce Filmlerin Gaz Algılayıcı Özelliklerinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).

- [45] Capan, İ., Tarımcı, Ç. and Capan, R., “Fabrication of Langmuir-Blodgett thin films of porphyrins and investigation on their gas sensing properties”, *Sensors and Actuators B*, 144, 126-130, (2010).
- [46] <http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf>, (09.02.2014).
- [47] Ayada, C., “SPR Yöntemi ile Hb D-Los Angeles’ın Gen Düzeyinde Tanısı”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Biyofizik Anabilim Dalı, Denizli, (2006).
- [48] <http://www.bionavis.com/technology/spr/>,(15.11.2014).
- [49] Erdoğan, M., Çapan, R. and Davis, F., “Swelling behaviour of calixarene film exposed to various organic vapours by surface plasmon resonance technique”, *Sensors and Actuators B*, 145, 66-70, (2010).
- [50] BIO-SUPLAR 3 User's manual, (2005).
- [51] Keskin, T., “Perilendiimid Türevlerinin Sentezlenerek İlaç Direnç ve Hedef Mekanizmaları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, (2011).
- [52] Keskin, T., Isgor, B.S, Isgor, Y.G and Yukrık, F., “Evaluation of perylenediimide derivatives for potential therapeutic benefits on cancer chemotherapy”, *Chemical Biology & Drug Design*, 80, 675-681, (2012).
- [53] <http://www.toolboxtopics.com/>, (12.11.2014).

