

**T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM)
SENSÖRLERİN SIVILARDAKİ ZEHİRLİ
ORGANİK KİRLETİCİLERİN TESPİTİNDE
KULLANIMI**

**DİLEK ERBAHAR
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

GEBZE

2012

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM)
SENSÖRLERİN SIVILARDAKİ ZEHİRLİ
ORGANİK KİRLETİCİLERİN TESPİTİNDE
KULLANIMI

DİLEK ERBAHAR
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANLARI
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK
DOÇ. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2012



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/06/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Dilek Erbahar'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

Prof. Dr. Zefar Ziya ÖZTÜRK 

ÜYE

: Prof. Dr. Uğur YAHŞİ 

ÜYE

: Prof. Dr. M. Hasan SEYİTOĞLU 

ÜYE

: Prof. Dr. Sait Eren SAĞ 

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜRELLİ 

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM) SENSÖRLERİN SIVILARDAKİ ZEHİRLİ ORGANİK KİRLETİCİLERİN TESPİTİNDE KULLANIMI

YAZAR ADI: DİLEK ERBAHAR

Yapılan tez çalışması kapsamında su içerisinde bulunan düşük konsantrasyonlardaki zehirli organik bileşiklerin QCM kimyasal sensörler ile algılanması amaçlanmıştır. Bu sensörlerde algılayıcı molekül olarak özgün metal ftalosiyanin (MPc) moleküller kullanılmıştır. Ftalosiyaninlerin (Pc) merkez metal iyonlarının, süstitüe grup türlerinin, süstitüe grup pozisyonlarının ve süstitüe grup sayılarının değişmesinin, molekülde ve kristal yapıda yol açtığı fiziksel ve kimyasal değişimler incelenmiştir. Bu değişimler analite karşı duyarlılık ve seçicilik açısından önemlidir. Bu nedenle Pc seçimi yapılırken farklı süstitüsyon paternlerine ve farklı merkez atomlarına sahip moleküller seçilerek bu parametrelerin sensör cevaplarına etkisi araştırılmıştır.

Algılama mekanizmasının anlaşılması ve hesaplamalı yöntemlerle de modellenmesi tezin kapsamına girmektedir. *Ab initio* yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak metal ftalosiyanin algılayıcı bileşikleri üzerindeki analit moleküllerinin adsorbsiyon enerjileri ile su molekülünün adsorbsiyon enerjisi karşılaştırılmıştır ve su içerisinde bulunan QCM sensörlerin sensör cevapları modellenmiştir. Ayrıca bu sonuçlar öncül moleküler orbital teorisi ile yorumlanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, kimyasal kompozisyon kadar süstitüe gruplarının konfigürasyonlarının da sensör duyarlılığını etkilediği görülmüştür. Hesapsal sonuçlar deneysel sonuçları açıklamada oldukça başarılı olmuştur ve algılama mekanizması büyük ölçüde açıklığa kavuşturulmuştur.

SUMMARY

THESIS TITLE: QCM SENSORS OPERATING IN LIQUIDS FOR THE DETECTION OF TOXIC ORGANIC COMPOUNDS

AUTHOR: DİLEK ERBAHAR

In this thesis, QCM sensors are proposed as chemical sensors for the detection of low concentration level of organic compounds in water. Unique metal phthalocyanine (MPc) molecules are used as sensitive materials for QCM sensors. The choice of center atom, the type, position, and number of substituents are influential factors for the physical and chemical properties caused by molecule and the crystal structure of a phthalocyanine (Pc) molecule. These changes are important in terms of sensitivity and selectivity towards the analyte interaction. Therefore, when selecting a Pc, molecules with different substitution patterns and different central atoms selected and sensor responses of these parameters was investigated.

Understanding the sensing mechanism of Pcs and modelling with computational methods includes the scope of the thesis. The adsorption energies of water molecule to those of the analytes by using *Ab-initio* Density Functional Theory was compared to model the sensitivity of MPc-based sensors in aqueous environment and sensor responses of QCM sensors in water. Besides, these results are interpreted with the frontier molecular orbital theory.

As a result of the calculations, the chemical composition affects the sensitivity as well a sensor configuration. Computational results have been very successful to explain the experimental results and detection mechanism largely been clarified.

TEŞEKKÜR

Gerek iş yaşantımda gerekse yüksek öğrenimim süresince sabrını ve desteklerini esirgemeyen, tez çalışmam esnasında değerli fikirleri ile yol gösteren tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözülmesinde her türlü desteğini esirgemeyen, hafta sonları ve akşam saatlerinde bile her zaman vakit ayıran tez danışmanım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Savaş Berber'e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez izlemesi ve savunması esnasında değerleri zamanlarını ayırarak beni dinleyen, değerli görüşleri ile bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Ayşe Gül Gürek'e, Sayın Prof. Dr. Uğur Yahşi'ye, Sayın Prof. Dr. Sait Eren San'a ve Sayın Prof. Dr. Mirhasan Seyitsoy'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında ölçüm yaptığım maddelerimi tasarlayan, aldığım her güzel sonuçta benimle birlikte sevinen ve benim çalışma şevkimi bir kat daha artıran değerli hocam Sayın Prof. Dr. Vefa Ahsen'e benden yardımlarını hiç esirgemediği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek öğrenimim ve iş hayatımda her türlü desteğini benden esirgemeyen, bilimsel gelişimim açısından bana her türlü imkanı sağlayan, her zaman yanımda olan Sayın Doç. Dr. Emel Musluoğlu'na çok teşekkür ederim.

Gerek iş yaşantımda gerekse özel hayatımda karşılaştığım her zorlukta yanımda olan, dostluğu benim için çok değerli olan Sayın Zafer Şen'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezde kullandığım molekülleri tasarlayan ve sentezleyen, her yeni molekül isteğinde beni hiç geri çevirmeyerek ölçümlemlerimi hızlandıran, bana hep güvenerek sıvı ölçümlemlerini sevdiren ve hep yanımda olan Sayın Doç. Dr. İlke Gürol'a çok teşekkür ederim.

Tez konusunun belirlenmesinde büyük katkıları olan ve tez çalışmaları konusunda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü problemimde hemen çözüm yolları üreten, beraber güzel işlere imza attığımız Sayın. Dr. Mika Harbeck'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana vermiş olduğu destek, moral ve güler yüz için ve gerek özel gerekse iş hayatımda karşılaştığım zorluklarda yanımda olan Sayın Gülay Gümüş'e çok teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemde benden fazla emekleri olan, sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim, benimle her zaman gurur duyan canım babam Tefik Dünder'a, canım annem Havva Dünder'a, biricik ablam Duygu Özdeniz'e, abim kadar sevdiğim Saygın Özdeniz'e, biricik kardeşim Özgen Dünder'a ve çok sevdiğim yeğenim Ada Özdeniz'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmam boyunca yaşadığım her türlü zorluğa benimle katlanan, yol gösteren, her aşamasında yanımda olan, yaptığı işe ve mesleğine gösterdiği özenle bana hep örnek olan, çok değerli meslektaşım, eşim Doğan Erbahar'a yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	6
2.1 Kimyasal Sensörler	6
2.1.1 Kuartz Kristal Microbalans Transduserler	8
2.1.2 Gaz Ortamında çalışan QCM Sensörler	10
2.1.3 Sıvı Ortamda Çalışan QCM Sensörler	13
2.2 Empedans Analizi	32
2.3 Algılayıcı Moleküller	39
2.3.1 Ftalosiyaninler	40
2.3.2 Ftalosiyaninlerin Yapıları	40
2.3.3 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları	43
2.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	44
2.4.1 Sözde Potansiyel (Pseudo Potansiyel)	45
2.4.2 Baz Kümesi	47
2.4.3 Elektron Hamiltonyen	52
2.4.4 Toplam Enerji	53
3 DENEYSEL YÖNTEM	57
3.1 Algılayıcı Moleküller	57
3.2 QCM Transduserler	58
3.3 Sensör Hazırlama	59
3.3.1 Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi	60

3.4	Analitler	63
3.5	Sensör Test Sistemi	64
4	DENEYSEL SONUÇLAR	66
4.1	Sensör Testleri	66
4.1.1	Kaplama Kalınlığının Optimizasyonu	66
4.1.2	Sıvı İçerisinde Bulunan Analitlere Karşı Yapılan Ölçümler	69
4.2	Sensör Karakteristiklerinin İncelenmesi	72
4.2.1	Sensitivite (Duyarlılık)	72
4.2.2	Seçicilik	81
4.2.3	Cevap Süreleri	84
4.2.4	Tekrarlanabilirlik	85
4.3	Sensör Cevabının Modellenmesi	86
4.4	Bulgular	89
5	HESAPSAL YÖNTEM	93
5.1	Metot	93
5.2	Yapı Optimizasyonu	94
5.2.1	Ftalosiyanın Yapı Optimizasyonu	94
5.2.2	Metallerin Tutunma Enerjileri	98
5.2.3	Analitlerin Yapı Optimizasyonu	100
5.3	Pc-Analit Etkileşimi	101
5.3.1	Adsorbsiyon Bölgeleri	102
5.3.2	Su Molekülünün Adsorbsiyonu	105
5.3.3	Etanol Molekülünün Adsorbsiyonu	108
5.3.4	Kloroform Molekülünün Adsorbsiyonu	110
5.3.5	Tetrakloretilen Molekülünün Adsorbsiyonu	111
5.3.6	Bağlanma Karakteri	113
5.4	Moleküler Orbital Analizi	116
5.5	Bulgular	118
6	TARTIŞMA	120
6.1	Deneysel ile hesapsal sonuçların karşılaştırılması	120
6.1.1	Analitlere Verilen Cevaplar	120

6.1.2	Metal Etkisi	123
6.1.3	Sübstitüsyon Pozisyonunun Etkisi	126
6.1.4	Sübstitüsyon Türünün Etkisi	127
6.1.5	Sübstitüsyon Sayısının Etkisi	128
KAYNAKLAR		131
ÖZGEÇMİŞ		136

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ω	: Açısal frekans
Y	: Admitans
I	: Akım
k	: Akustik dalgaının yayılma sabiti
BSSE	: Baz seti süper pozisyon hata katsayısı (Basis Set Superposition Error)
Δm	: Birim alandaki kütle değişimi (g/cm^2)
DZP	: Çift ξ -art polarizasyonlu (Double Zeta Polarization)
$\epsilon_{xc}(r)$	: Değiş-tokuş enerjisi
XC	: Değiş-tokuş ve korelasyon (Exchange Correlation)
R	: Direnç
Z	: Empedans
ψ	: Faz kayması
E_F	: Fermi seviyesi
μ_f	: Filmin makaslama sertliği
P_c	: Ftalosiyanin
V	: Gerilim
BAW	: Hacimsel Akustik Dalgalar (Bulk Acoustic Wave)
Ψ_i	: i. Elektronik durumun dalga fonksiyonu
IDT	: İnter Dijital Transduser
TSM	: Kalınlık Makaslama Modu (Thickness Shear Mode)
δ	: Karakteristik sönümlenme mesafesi
KB	: Kleinman ve Bylander
f_0	: Kristalin temel rezonans frekansı
β	: Kristal içerisinde yayılan makaslama dalgalarının sayısı
QCM	: Kuartz Kristal Mikrobaleans (Quartz Crystal Microbalance)
QCR	: Kuartz Kristal Rezonatör (Quartz Crystal Resonator)
ϵ_{22}	: Kuartzın dielektrik sabiti
K^2	: Kuartzın elektromekanik çiftlenim sabiti
μ_q	: Kuartzın makaslama modülü
e_{26}	: Kuartzın piezoelektrik gerilim sabiti

ρ_q	: Kuartzın yoğunluğu
MPc	: Metal ftalosiyanın
Δf	: Frekans kayması
A	: Kuartzın piezoelektrik aktif alanı
n	: non-periferal
A_r	: QCM’de depolanan enerjinin yol açtığı pertürbasyon
p	: periferal
f_s	: Seri rezonans frekansı
γ	: Sıvı hız alanı için sönümlleme sabiti
η_L	: Sıvının viskozitesi
ρ_L	: Sıvının yoğunluğu
H	: Sistemin toplam enerji operatörü (Hamiltonyen)
SIESTA	: The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms.
u_x	: x eksenini boyunca elastik yer değiştirme
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
SAW	: Yüzey akustik dalgaları (Surface Acoustic Wave)
t	: Zaman

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2-1 AT-Kesim kuartz kristali	10
2-2 QCM Kristalinde Parçacık Yer Değiştirmesi ve Akustik Dalgalar	10
2-3 Kuartz Kristal Mikrobalans yapısı ve algılayıcı filmin analit ile etkileşimi (Esen, 2004)	12
2-4 Gaz uygulamalarında kullanılan kuartz kristal mikrobalans transduser görünümü	12
2-5 Sıvı uygulamalarında kullanılan kuartz kristal mikrobalans transduser görünümü	14
2-6 Analizlerde kullanılan koordinat sistemi	15
2-7 Tek yüzeyi kütle ile yüklenmiş ve Newton tipi sıvıya temas eden bir QCM'in enine kesit görüntüsü	20
2-8 Pertürbe olmamış kuartz kristal mikrobalans (QCM) için Butterworth-Van Dyke eşdeğer devresi	27
2-9 QCM transduserde akustik dalgaların harmonikleri	30
2-10 Üzerinde kütle ve sıvı yükleri bulunan QCM'in eş değer devresi	30
2-11 Lineer bir sistemde uygulanan sinüsoidal potansiyel ve sinüsoidal akım cevabı	33
2-12 (a) Bir elektronik sistemde cole-cole plot ve (b) Elektronik eşdeğer devresi	35
2-13 5 MHz kuartz kristalin uyarımdan sonraki Bode diyagramları, A: $R=10\ \Omega$ 'daki sönümleme, B: $R=1000\Omega$ 'daki sönümleme	37
2-14 Osilasyon yapan sistemlerin gerilim frekans karakteristiği	38
2-15 Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi	41
2-16 Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin (a) periferel (p) ve (b) non periferel (np) şekilde düzenlenmeleri	42
2-17 Okta süstitüe ftalosiyaninlerin (a) periferel (p) ve (b) non- periferel (np) şekilde düzenlenmeleri	42
2-18 Düzlem dalga baz seti ile SIESTA'nın kullanmış olduğu atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olan baz setlerin toplan enerji yakınsama sonuçlarının karşılaştırılması.	51

2-19 Bulk silikon için farklı baz setleri kullanılarak örgü sabitine karşı atom başına düşen toplam enerji grafiği	52
2-20 Silikon için yerel pseudo potansiyel	53
3-1 Metalli ftalosiyanınların genel yapısı, M: metal, R:süstitüe gruplar	57
3-2 4.95 MHz kuartz kristal mikrobals (QCM) yapısı, QCM kristalinin aktif ve kontakt kısmında bulunan aktif ve sayaç elektrotlar	59
3-3 Algılayıcı moleküllerin QCM transduser yüzeyine kaplanmasında kullanılan jet-spray kaplama sistemi (Esen, 2004)	60
3-4 CuPc6 kodlu bileşik ile kaplanan QCM sensörün yüzeyindeki ince filmin optik mikroskop görüntüsü	61
3-5 (a) QCM transduser yüzeyine kaplanan CuPc6 ince filmin iki boyutlu AFM görüntüsü. (b) Aynı filmin pürüzlülük profili ve morfoloji analizi	62
3-6 TÜBİTAK MAM M220 numaralı sensör test laboratuvarında bulunan KSV QCM Z-500 ölçüm sistemi	64
4-1 CuPc6 kodlu Pc molekülü ile 4 farklı kalınlıkta kaplanmış QCM sensörün kloroform tepkileri	67
4-2 CuPc6 kodlu Pc molekülü ile 4 farklı kalınlıkta kaplanmış QCM sensörün sensitivite değeri	68
4-3 CuPc6 kodlu Pc molekülü ile kaplanan QCM sensörün farklı analitlere karşı sensör cevapları ve karşılık gelen kalibrasyon eğrileri	71
4-4 NiPc2 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değeri	74
4-5 ZnPc2 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değeri	74
4-6 CuPc2 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değeri	75
4-7 NiPc4 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değeri	76
4-8 ZnPc4 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değeri	76
4-9 CuPc4 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değeri	77
4-10 NiPc6 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değeri	78

4-11 ZnPc6 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği	78
4-12 CuPc6 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği	79
4-13 Temel Bileşen Analizi yönteminin grafiksel gösterimi	82
4-14 Algılayıcı moleküllerin PCA analizi	83
4-15 CuPc6 kaplı QCM sensörün tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik sonuçları	85
4-16 Tüm bileşikler için elde edilen deneysel bölüşüm katsayıları ile sensör cevaplarının karşılaştırılması	87
4-17 Tetra süstitüe bileşikler için elde edilen deneysel bölüşüm katsayıları ile sensör cevaplarının karşılaştırılması	88
4-18 Okta için elde edilen deneysel bölüşüm katsayıları ile sensör cevaplarının karşılaştırılması	89
5-1 Ftalosiyanınların optimize olmuş yapıları	96
5-2 Periferel pozisyonadaki tetra bileşiklerin izomerleri	96
5-3 Metalli ftalosiyanınların yapısı ve olası analit adsorbsiyon bölgeleri (merkez, düzlemsel, süstitüe grup)	103
5-4 CuPc2 molekülü üzerindeki su molekülünün ve analitlerin yönelimleri	104
5-5 (a) CuPc1, (b) ZnPc1, (c) CuPc2, (d) ZnPc2 molekülü üzerindeki etanol molekülünün seçilen adsorbsiyon bölgeleri için yapısal optimizasyonları	107
5-6 (a) CuPc1, (b) ZnPc1, (c) CuPc2, (d) ZnPc2 molekülü üzerindeki etanol molekülünün seçilen adsorbsiyon bölgeleri için yapısal optimizasyonları	109
5-7 (a) CuPc1, (a) ZnPc1, (a) CuPc2, (a) ZnPc2 molekülü üzerindeki kloroform molekülünün seçilen adsorbsiyon bölgeleri için yapısal optimizasyonları	111
5-8 (a) CuPc1, (a) ZnPc1, (a) CuPc2, (a) ZnPc2 molekülü üzerindeki tetrakloretilen molekülünün seçilen adsorbsiyon bölgeleri için yapısal optimizasyonları	113
5-9 Bağlanma karakteri. CuPc2 üzerinde adsorbe olan (a) tetrakloretilen (b) etanol moleküllerinin valans yük yoğunluğu kontür grafikleri	114
5-10 (a) CuPc2 molekülünün Fermi seviyesi etrafındaki spin polarize elektronik durum yoğunluğu. Yük dağılımı (b) HOMO and (c) LUMO dalga fonksiyonları	115
5-11 Analit moleküllerinin hesaplanan HOMO-LUMO yasak band aralıkları	116

5-12 Farklı merkez metal iyonlarına ve farklı fonksiyonel süstitüe gruplara sahip tetra ve okta konfigürasyondaki ftalosiyanın moleküllerinin HOMO ve LUMO moleküler orbital enerjileri	117
6-1 Algılayıcı moleküllerin analitlere karşı olan duyarlılığını gösteren bar grafiği	121
6-2 Algılayıcı moleküllerin analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin analitlerin HOMO-LUMO yasak bant aralıklarına bağılığı	123
6-3 Algılayıcı moleküllerin etanol, kloroform ve tetrakloretilen moleküllerine karşı olan bağlanma enerjileri	124
6-4 Algılayıcı moleküllerin hesaplanan orbital enerjileri	125
6-5 Algılayıcı moleküllerin analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin algılayıcı moleküllerin HOMO-LUMO yasak bant aralıklarına bağılığı	126

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3-1 Seçilen metalli ftalosiyeninlerin kimyasal yapıları	58
3-2 Kullanılan analitlerin fiziksel özellikleri: molekül ağırlığı, oktanol/su dağılım katsayısı ve suda çözünürlükleri (http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemisplus/)	63
4-1 Farklı analitlere karşı test edilen sensörlerin sensitivite değerleri (Hz/ppm)	73
4-2 Sensörlerin algılama limit değerleri	80
4-3 Analitlerin EPA standardına göre su içerisinde bulunabilecekleri minimum değerler (http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm)	81
4-4 Sensörlerin cevap süreleri	84
5-1 Moleküllerin toplam enerjileri ve net spin polarizasyonları	97
5-2 Algılayıcı moleküllerdeki merkez metal iyonunun tutunma enerjileri	99
5-3 Analitlerin yapı optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamaları	100
5-4 CuPc ve ZnPc metal ftalosiyeninleri üzerinde adsorbe olan su, etanol, kloroform ve tetrakloretilen moleküllerinin adsorbsiyon enerjileri	105

1 GİRİŞ

Günümüzün modern endüstrisi insan yaşamı ve refah seviyesi açısından çok sayıda ürün, teknoloji ve hizmet desteği sağlamaktadır. Doğal kaynakların kullanılması, tarım faaliyetleri, malzemelerin üretim aşaması, ham madde ve tüketim aşamasındaki ürünlerin taşınımı ve nihayet atık ve kullanılmayan ürünlerin imhası gibi yoğun sanayi çalışmaları artık olağan ve süregelen faaliyetlerdir. Bu faaliyetlerin pek çoğu insan sağlığına ve çevreye zararlı kimyasallar içermektedir. Üretim ve kullanım esnasında olası kirlilik kaynaklarının çevreye yayılması, atıkların yasa dışı uzaklaştırma işlemleri, kaza sonucu saçılma ve sızıntılar insan sağlığı ve çevre için çok büyük tehdit oluşturmaktadır. En büyük tehditlerden birisi de zehirli organik bileşiklerinin yüzey, yer altı ve içme sularını karışarak kirlilemesidir. Bu zehirli organik bileşiklerin sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olmasına rağmen su içerisindeki çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaları dahi çevre ve insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır.

Doğal kaynaklarımızın korunması gelecekte insanlığın yararı için her ülkede belirleyici bir faktördür. Çevresel koruma ve doğal kaynakların sürdürülebilir kullanımı konularında son yıllarda dünya çapında bir farkındalık söz konusudur. Çevre kirliliği Türkiye’de belli bir süredir bilimsel çalışmalara konu olmaktadır. Su kirliliğinin negatif etkilerini önlemek için hükümetler tarafından yasal çerçeve programları ve faaliyet planları düzenlenmektedir. Yasal düzenlemelerin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için çok sayıda numunenin yerinde veya laboratuvar koşullarında anında ve gerçek zamanlı kimyasal analizine olanak sağlayan hızlı, ekonomik ve kullanımı kolay bir teknolojik yöntem gerekmektedir. Bugün itibarıyla, zehirli maddelerin ve kirlleticilerin düşük konsantrasyonlardaki miktarlarının yerinde gerçekleştirilen otomatik analizleri hala zaman alıcı ve pahalı işlemlerdir. Bu nedenle, dünya çapındaki AR-GE çalışmalarında yeni analiz yöntemleri arayışları sürmektedir. Kimyasal sensör sistemleri, modern analitik gereksinimler için uygun bir çözüm olarak kabul edilmektedir (James, Scott, Zulfikur, & O’Hare, 2005; Clifford, Hamuta, Kelley, & Hughes, 2001)

Yaygın olarak kullanılan kimyasal sensör türlerinden birisi de akustik dalga dönüştürücülerine dayanan Kuartz Kristal Mikrobals (Quartz Crystal Microbalance (QCM)) kütle algılayıcı sensörlerdir. QCM sensörler gaz ve sıvı içerisindeki uygulamalarda kullanılan basit, dayanıklı, ekonomik, gerçek zamanlı ve yerinde ölçüm yapılmasına olanak sağlayan kimyasal sensörlerdir. Çevresel izleme, emniyet ve güvenlik, sağlık ve klinik sektörler kullandıkları uygulama alanlarından bazılarıdır.

QCM sensörler kullanılarak gaz ölçümleri uygulamalarında çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen, sıvı çözeltilerdeki organik kirleticilerin doğrudan tespitinde literatürde az sayıda çalışmaya rastlanılmaktadır. Genel olarak, sensör geliştirme çalışmalarının büyük bir kısmında amaçlanan uygulama alanına göre özel olarak tasarlanan algılayıcı malzemeler seçilmektedir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri göz önünde bulundurularak genellikle düzenli polimer filmler, (Patel, Zhou, Zinszer, & Josse, 2000; Menon, Zhou, & Josse, 1998; Pejic, Barton, Crooke, Eadington, Jee, & Ross, 2009; Zhou, Haimbodi, Everhart, & Josse, 1996; Rösler, Lucklum, Borngraber, Hartmann, & Hauptmann, 1998; Lucklum, Rösler, Hartmann, & Hauptmann, 1996; Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997), moleküler imprinted polimerler (Suedee, Intakong, Lieberzeit, Wanichapichart, Chooto, & Dickert, 2007; Percival, et al., 2001; Dickert, Lieberzeit, Miarecka, Mann, Hayden, & Palfinger, 2004; Lieberzeit, Halikas, Afzal, & Dickert, 2008), kaliksaren gibi makromoleküllerin kullandığı filmler (Rösler, Lucklum, Borngraber, Hartmann, & Hauptmann, 1998; Lucklum, Rösler, Hartmann, & Hauptmann, 1996; Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997) ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalı filmler (Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997) gibi malzemeler QCM sensörlerin sıvı içerisindeki organik bileşiklerin algılanmasında algılayıcı malzeme olarak kullanılmışlardır.

Makrosiklik moleküller olan ftalosiyanınlerin (Pc) kimyasal gaz sensörlerinde algılayıcı sorpsiyon tabakası olarak kullanımı oldukça yaygındır. Bu organik bileşikler, QCM transduserlerde algılayıcı malzeme olarak kullanıldıklarında mükemmel algılama kapasitesine sahip olduklarını pek çok çalışma ile kanıtlamışlardır. Kimyasal kararlılıkları, soğurma özelliklerinin büyük ölçüde ve kolaylıkla değiştirilebilmesi ve analit moleküller ile yeterince güçlü ve aynı zamanda tersinir etkileşimleri nedeniyle gaz sensör uygulamalarında tercih edilirler.

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Sensör Teknolojileri proje grubunun ve ortak çalışma gruplarının QCM üzerine algılayıcı kimyasal ara yüzey maddesi olarak ftalosiyanin moleküllerini kullandıkları çok sayıda çalışması mevcuttur (Fietzek, et al., 1999; Spadavecchia, Ciccarella, & Rella, 2005; Dunbar, Richardson, McNaughton, Hutchinson, & Hunter, 2006; Bohrer, et al., 2009; Basova, Tasaltın, Gürek, Ebeoğlu, Öztürk, & Ahsen, 2003; Mumyalmaz, Özmen, Ebeoğlu, & Taşaltın, 2008; Özmen, Tekce, Ebeoğlu, Taşaltın, & Öztürk, 2006; Harbeck, Taşaltın, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2010; Taşaltın, Gürol, Harbeck, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2010; Ahsen, Segade, Velasco, & Öztürk, 2009). Bununla birlikte, son yıllarda ftalosiyanin kaplı QCM sensörlerin sıvı içerisindeki uygulamalar için son derece uygun malzemeler oldukları belirlenmiştir (Erbahar, Gürol, Ahsen, Öztürk, Musluoğlu, & Harbeck, 2011; Harbeck M. , Erbahar, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2010; Harbeck M. , Erbahar, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2011; Basova, Plyashkevich, Hassan, Gürek, Gümüş, & Ahsen, 2009; Giancana, Guastico, Malitesta, Mazzotta, Picca, & Valli, 2009). Grubumuz tarafından yapılan ölçümlerle ftalosiyanin kaplı QCM sensörlerin organik kirleticilerin (Harbeck, Taşaltın, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2010; Harbeck M. , Erbahar, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2011), su ve deniz suyu içerisinde 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) molekülünün (Erbahar, Gürol, Ahsen, Öztürk, Musluoğlu, & Harbeck, 2011) ve pestisitlerin (Erbahar, et al., DOI:10.1016/j.snb.2012.07.041) algılanmasında kullanımı incelenmiştir.

Ftalosiyaninlerin algılama özelliklerinin incelenmesi ile ilgili teorik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Ftalosiyaninler, periyodik tablodaki metallerin hemen hepsiyle kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler, metal atomunun değişmesi nedeniyle algılama özellikleri değişmektedir ve çeşitli analitlerin algılanmasında seçicilik göstermektedirler (Bohrer, et al., 2009). Metalli ftalosiyaninler (MPc) ile ilgili mevcut teorik araştırmalar, öncelikli olarak yalıtılmış tek moleküllü bir Pc monomerinin elektronik yapısına (Day, Wang, & Pachter, 1998; Ishikawa, Maurice, & HeadGordon, 1996; Nguyen & Pachter, 2001), analit içermeyen bir filmin β -kristal yapısına (Lozzi, Santucci, La Rosa, Delley, & Picozzi, 2004) veya Pc monomerinin altlık malzemesi ile moleküler etkileşimine (Yamaguchi, 1997) odaklanmıştır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal yapısını ve algılama özelliklerini değiştirmenin diğer bir yolu da süstitüe grubun yapısını, pozisyonunu ve sayısını değiştirmektir. Zhong ve çalışma arkadaşları (Zhong, Zhang, & Bian, 2010) tetra ve okta konfigürasyondaki metalsiz ftalosiyaninlerin periferel (p) ve non-periferel (np) pozisyonda bulundukları metalsiz ftalosiyaninlerin moleküler yapılarını moleküler orbitallerini ve atomik yüklerini incelemişlerdir.

Analit ile Pc molekülünün etkileşimi üzerine çok sayıda hesaplamalı çalışma yapılmıştır ancak bu çalışmalar metalsiz ftalosiyanin molekülündeki hidrojen köprüsüne analitin bağlanması, (Bialek, 2005) ya da metalli ftalosiyanin metaline tek bir analitin bağlanması, (Lozzi, Picozzi, Santucci, Cantalini, & Delley, 2004) yönündedir. Literatürde bulunan diğer bir çalışmada FePc molekülünün yedi olası tutunma noktasına elektron alıcı ve elektron verici iki analitin tutunması incelenmiştir (Tran & Kummel, 2007) . Martin ve çalışma arkadaşları (Martin, Martinez, & Enrique, 2011) süstitüe gruba sahip olmayan CuPc ve metalsiz ftalosiyaninlerin su içerisinde bulunan analitler ile olan etkileşimlerini incelemişlerdir.

Ancak farklı merkez metal iyonlarına ve farklı süstitüe grup paternlerine (süstitüe grup sayısı, türü ve pozisyonu) sahip olan ftalosiyaninlerin analitlerle olan etkileşimi şu ana kadar incelenmemiştir.

Bu tez çalışmasında algılayıcı malzeme olarak metal ftalosiyanin kullanılan kuartz kristal mikrobals (QCM) sensörlerin sudaki düşük konsantrasyonlardaki organik bileşiklerin algılanması için uygun bir kimyasal sensör olduğu belirlenmiştir ve sensör karakteristikleri incelenmiştir. Algılayıcı moleküller TÜBİTAK MAM Sensör Teknolojileri Grubu Kimyasal Sentez Laboratuvarları'nda sentezlenen özgün moleküllerdir. Algılama mekanizmasının anlaşılması ve hesaplamalı yöntemlerle de modellenmesi tezin kapsamına girmektedir. *Ab initio* yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak MPc algılayıcı bileşiklerindeki analit moleküllerinin adsorbsiyon enerjileri ile su molekülünün adsorbsiyon enerjisi karşılaştırılmıştır ve su içerisinde bulunan QCM sensörlerin sensör cevapları modellenmiştir. Ayrıca bu sonuçlar öncül moleküler orbital teorisi ile yorumlanmıştır.

Tez Çalışmasının Bilimsel Özgünlüğü ve Bilime Katkısı

- Algılayıcı moleküllerin algılama mekanizmalarının modellenmesi: Farklı metal merkez iyonlarına ve farklı süstitüe grup paternlerine (süstitüe grup sayısı, türü ve pozisyonu) sahip olan ftalosiyanın su içerisindeki analitlerle olan etkileşimleri ve algılama mekanizmaları ilk kez incelenmiştir.

- QCM sensörlerin sıvı içerisindeki uygulamaları için yeni özgün algılayıcı malzemeler tespit edilmiştir ve literatürde tanımlanmış malzemelerin sorpsiyon temelli sensörlerde üstün performans sergiledikleri görülmüştür.

- Artan temiz su ihtiyacı için hızlı kontrol edilebilecek alternatif bir çalışma yapılmıştır.

- Bu tez çalışması ile sıvı içerisinde kimyasal algılama alanında deneysel ve teorik verilerin değerlendirilmesi ile bilimsel yorumlar yapılmakta, yeni bilgiler üretilmektedir. Önerilen algılama mekanizmaları doğrultusunda teorik yaklaşımlardaki açık ve literatürdeki veri eksikliği kapatılmaya çalışılmıştır.

- Sıvı içerisinde çalışan QCM sensörlerin pratik uygulamalarında çok büyük bir ilerleme sağlanacaktır. Kazanılan deneyimler sayesinde düşük elektriksel gürültüye sahip, sensör hazırlama ve kaplama prosesindeki iyileştirmeler nedeniyle daha kararlı sensörler elde edilecektir.

2 GENEL BİLGİLER

Bu bölüm su içerisinde bulunan uçucu organik bileşiklerin algılanması için kullanılan kimyasal sensörlerdeki algılayıcı malzemeler, kuartz kristal mikrobals kimyasal sensörler, deneysel ve hesapsal ölçüm teknikleri ile ilgili bilgiler içermektedir. Bu bölümün ilk kısımda, genel olarak kimyasal sensörler, gaz ve sıvı ortamda çalışan kuartz kristal mikrobals (QCM) transduserler ve kütleyle bağlılıkları ile ilgili bilgiler verilmiştir. İkinci kısımda hazırlanan QCM sensörlerin deneysel ölçüm tekniği olan empedans analizinden bahsedilmiştir. Üçüncü kısımda, QCM transduserlerde algılayıcı molekül olarak kullanılan ftalosiyanın (Pc) genel özellikleri ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir. Dördüncü ve son bölümde sensörlerin algılama mekanizmasının modellenmesi ve hesaplamalı yöntemlerle de belirlenmesi ile teori ve deneysel sonuçların karşılaştırılması için kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi hakkında bilgi verilmiştir.

2.1 Kimyasal Sensörler

IUPAC tarafından yapılmış olan ve yaygın olarak kabul gören tanımlamaya göre kimyasal sensör “spesifik bir örnek bileşenin konsantrasyonundan toplam bileşim analizine uzanan bir menzilde herhangi bir kimyasal bilgiyi analitik olarak kullanılabilen bir sinyale çeviren aygıt” tır. (Hulanicki, Geab, & Ingman, 1991)

Tüm kimyasal ve biyokimyasal sensörler en az iki temel işlevsel birim içermektedir. Bunlar reseptör veya algılayıcı malzeme ve dönüştürücü (transduser) birimleridir. Reseptör veya algılayıcı malzemede numunenin taşıdığı kimyasal bilgi, (örn. özgün bir bileşenin konsantrasyonu veya örneğin bileşimi) dönüştürücü tarafından kullanılabilir (elektriksel) sinyale çevirebilen bir enerji türüne dönüştürülür. Reseptör veya algılayıcı analit molekülleri ile etkileşecek ve bu esnada fiziksel özellikleri değişebilecek herhangi bir kimyasal bileşik olabilir. Kimyasal sensörler için organik veya inorganik polimerler, makromoleküller, metaller, metal oksitler, inorganik tuzlar ve diğer malzemeler algılayıcı malzeme olarak kullanılabilirler. Algılayıcı malzemede ölçülebilecek değişimler iş fonksiyon,

dielektrik sabiti, kütle, optik absorbans, elektriksel iletkenlik, elektrik potansiyeli ve diğer nicelikler olabilir. Bu fiziksel özellikleri ölçebilecek birçok transduser bulunmaktadır.

Çoğu kimyasal madde ve niceliklerin analizi oldukça karmaşık, çok yer kaplayan, uzman personel ve zaman gerektiren, pahalı ekipmanlar (gaz kromatografisi, kütle spektrometresi vs.) ile iyi tanımlanmış laboratuvar şartları altında yapılabilmektedir. Bu analizler hassas ve kesin sonuçlar vermelerine karşın örnek toplamayı, hazırlamayı ve laboratuvar ortamına taşınmalarını gerektirmeleri nedeniyle pratik değildirler. Günümüzde teknolojik ilerlemelerle beraber laboratuvar ortamının dışında da kullanılabilen küçük boyutlu, mikro elektroniğe uygun, kolay kullanımlı, düşük maliyetli kimyasal sensörlere olan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır.

Bir kimyasal sensörde aranan özellikler aşağıda verilmiştir.

- **Sensitivite (Sensitivity):** Analitin artan konsantrasyon değerlerine karşılık sensör tepkilerinin değişimini gösteren analitik kalibrasyon grafiğinin eğimi olarak tanımlanmaktadır.

- **Seçicilik (Selectivity):** Sensörün, diğer analitlerin varlığında dahi özellikle istenen bir analite tepki verme özelliğidir.

- **Kararlılık (Stability):** Sensörün belirli periyotlarda tekrarlanabilir sonuçlar sağlayabilme yeteneğidir. Bu özellik sensitivite, seçicilik, cevap ve geri dönüş süresi parametrelerini de kapsamaktadır.

- **Tepki Süresi (Speed):** Test edilen analit konsantrasyonundaki bir basamak değişimi sensörün algılayabilmesi için gerekli olan zaman aralığıdır.

- **Sensörün kullanım kolaylığı (Simplicity):** Sensörün kullanımının zor olmaması, imalatının kolay olması ve maliyetinin düşük olmasıdır.

Bir kimyasal bileşiğin algılanma mekanizması, algılayıcı eleman ile temas halindeki algılayıcı maddenin birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine dayanır. İstenilen “sensitivite” ve “seçiciliğin” sağlanması, algılayıcı maddenin seçimiyle yakından ilgilidir (Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997). Algılayıcı madde algılayıcı eleman üzerine homojen olarak “kaplanabilir” olması, uyarımlar (ısı, kimyasal vb.) sonucu bozulmaması yani “kararlı” olması, uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani “geri dönüşümlü” olması, genelde sadece istenilen uyarıma duyarlı bunun dışındakilere az ya da hiç duyarlı olmaması yani “seçici” olması vb. gibi özelliklere sahip olmalıdır.

Kimyasal sensörler, sahip oldukları transduserin türüne göre, elektrokimyasal temelli sensörler, yarıiletken temelli sensörler (MOSFET, Chem-FET, IDT, MOS vb. yapıdaki), osilasyonlu kütle algılayıcı sensörler (QCM, SAW vb.), optik temelli sensörler, iyonizasyon temelli sensörler, katalitik veya kalorimetrik temelli sensörler olarak sınıflandırılırlar. Bu tez çalışmasında akustik dalga dönüştürücülerine dayanan kütleye duyarlı kuartz kristal mikrobals transduserler kullanılmıştır.

2.1.1 Kuartz Kristal Microbalans Transduserler

Sensör uygulamalarında kullanılan akustik dalgalar Yüzey Akustik Dalgaları (SAW-Surface Acoustic Waves) ve Hacimsel (Bulk) Akustik Dalgalar (BAW-Bulk Acoustic Waves) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Her iki gruptaki akustik dalga da yüzeylerinin biri veya ikisinde birden metal elektrotlar bulunan, piezoelektrik bir malzemelerden meydana gelmektedir. Böyle bir aygıt ile oluşturulan akustik dalgalar ya yüzey dalgalarında olduğu gibi, piezoelektrik malzemenin bir yüzeyi tarafından kılavuzlanarak ya da düzlem dalgalarda olduğu gibi piezoelektrik malzemenin alt ve üst yüzeylerinden ardışık yansımalar ile ilerlemektedir. Oluşturulacak dalganın tipi ve devrenin rezonans frekansı piezoelektrik malzemenin kalınlığına, kristalin yönelimine ve transduserlerin geometrisine bağlıdır (Grate, Martin, & White, 1993).

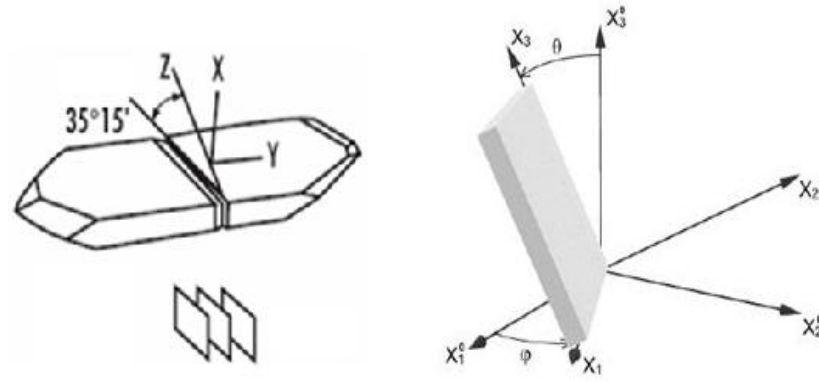
Kuartz Kristal Rezonatör (QCR) veya Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) olarak da bilinen kalınlık makaslama mod (TSM-Thickness Shear Mode) aygıt

yüzeylerinde simetrik olarak oluşturulmuş metal elektrotlar bulunan piezoelektrik bir malzemeden oluşmaktadır.

Kuartz kristal mikrobals (QCM) transduserler genellikle AT kesimli kuartzın ince diskinin iki tarafına elektrotların yerleştirilmesiyle yapılmaktadır. Bu elektrotlar arasına uygulanan gerilim kuartzın piezoelektrik özellikleri ve kristalize yönelimi nedeniyle, kristalde makaslama (shear) deformasyonuna neden olur. Kristalin rezonans için uyarılması, uyarım frekansının, kristalin kalınlığı akustik dalga boyunun yarısının tek katı olduğu durumda gerçekleşmektedir.

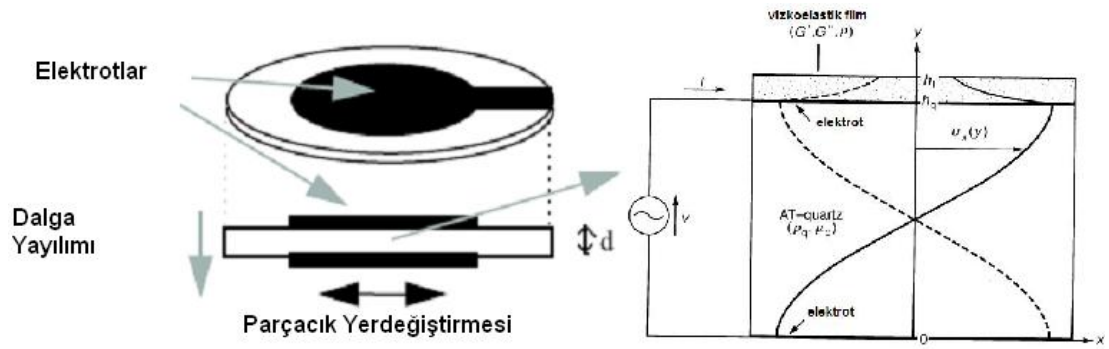
Bir kuartz malzeme üç boyutlu uzayda x,y,z eksenlerinin her birinde boyuna (longitudinal, extensional), yanıl (lateral, flexural ve shear) ve burulma (twist) olmak üzere üç farklı şekilde titreşim yapabilmektedir. Bu temel modlara ek olarak sistem aynı zamanda her bir temel modun harmoniklerinde de titreşim yapabilmektedir. Bu akustik titreşimlerin genliği elektrot merkezlerinde en yüksek değerindedir ve elektrotlardan uzaklaştıkça genlik azalmaktadır (Cumpson & Seah, 1990) (Hiller & Ward, 1992).

Çoğu zaman QCM'in tek bir modda titreşmesi istenmektedir. QCM'in diğer modlarının bastırılıp tek bir modda çalışabilmesi için kuartz kristalin belirli doğrultularda kesilmiş olması gerekir. Ayrıca osilatör devresi, yüzeydeki elektrotların geometrisi ve yapısı da titreşim modunu etkileyen diğer unsurlardır. QCM sensör uygulamalarında kuartzın kütleindeki değişimlere en duyarlı titreşim modu kalınlık makaslama (shear) modudur. Sıcaklık değişimlerine olan kararlılığı ve kütle değişimlerine olan duyarlılığın yüksekliği nedeni ile QCM sensör uygulamalarında tercih edilen kristal kesim şekli ise AT ve BT kesimlerdir. Şekil 2-1'de AT-kesim kristal yapısı gösterilmiştir. AT-kesim kuartz kristali, kristal kalınlığı y eksenine doğrultusunda, uzunluğu x eksenine doğrultusunda olan ve x eksenine doğrultusunda saat ibresinin tersi yönde 35° $15'$ döndürülmüş bir tabakayı temsil etmektedir.



Şekil 2-1 AT-Kesim kuartz kristali

Kalınlık makaslama modunda titreşen bir QCM’de oluşan akustik dalgalar kristal yüzeyine dik doğrultuda hareket etmektedirler. Bu dalgalar piezoelektrik kaynak teriminin uzaysal olarak değiştiği tek bölge olan elektrotlar arasındaki bölgede oluşmaktadır (Şekil 2-2).



Şekil 2-2 QCM Kristalinde Parçacık Yer Değiştirmesi ve Akustik Dalgalar

Kuartz kristal mikrobalsans transduserler sıvı ve gaz ortamda çalışan QCM’ler olarak ikiye ayrılmaktadırlar.

2.1.2 Gaz Ortamında çalışan QCM Sensörler

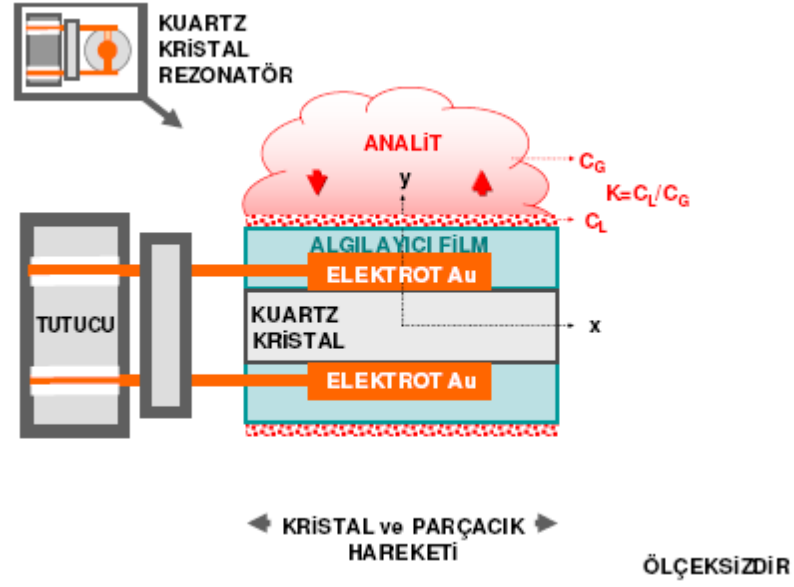
2.1.2.1 Tarihçe

Pierre ve Marie Curie 1880’de Rochelle tuzu kristalinin belli bir kristalografik yönde basınç uygulandığında elektrik üretebileceğini göstermiştir. Daha sonra bunun

tam tersi bir etki olan elektrik uygulayarak fiziksel boyutlardaki değişimi de göstermişlerdir. Bu buluşlar piezoelektrik etkinin keşi olmuştur. Piezoelektrik özelliği başlangıçta çok fazla ilgi çekmemiş ve 1917'ye kadar detaylı bir şekilde incelenmemiştir. Ancak 1917'de kuartz kristalinin suda ultrason algılayıcısı ve dönüştürücü (transduser) olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. 1919 yılında, günümüzde çokça kullandığımız hoparlör ve mikrofonlar gibi cihazlar Rochelle tuzunun piezoelektrik özelliği temel alınarak ortaya konmuştur. 1921 yılında ilk kuartz kristal kontrollü osilatörde X-kesim kristal kullanılmıştır. Fakat sıcaklığa çok duyarlı olmak gibi bir dezavantajı bulunmaktadır. Bu yüzden X-kesim kristaller günümüzde uzay sonarları gibi büyük sıcaklık değişimlerinin olmadığı uygulamalarda kullanılmaktadır.

Kuartz kristalinin her çeşit frekans kontrolü uygulamasındaki egemenliği 1934 yılında AT-kesim kuartz kristalinin ortaya konmasıyla başlamıştır. AT-kesim kristalin en büyük avantajı oda sıcaklığında sıfıra yakın frekans kayması göstermesidir. Kuartz kristal salınıcıların frekans kontrol elementini olarak ilk kez kullanılmaya başlanmasından bu yana salınıcının frekansını elektroda bir kalem işaretiyle arttırmak veya elektrot malzemesinin bir kısmını silerek frekansı azaltmak yaygın olarak biliniyordu. Kütle etkisiyle frekans değişimi bu zamana kadar sadece nitel olarak bilinmekteydi. Fakat 1959'da Sauerbrey yayınladığı bir makalede kuartz kristal salınıcısının frekans kaymasının doğrudan eklenen kütle ile orantılı olduğunu göstermiştir (Sauerbrey, 1959). Sauerbrey'in bu çalışması büyük bir buluş olarak değerlendirilmekte ve küçük kütlelerin ölçümü için yeni bir araca ilk adım olarak görülmektedir. Bu adım kuartz kristal mikrobalanıdır.

QCM gaz sensörlerinin merkezinde bir çift elektrot arasında sandviç edilmiş piezoelektrik AT-kesim kuartz kristali bulunur. Elektrotlar osilatöre bağlandığında ve AC gerilim uygulandığında piezoelektrik etkiyle kuartz kristali rezonans frekansında salınım başlar. (şekil 2-3 ve şekil 2-4) Bu salınım genelde yüksek kalite faktöründen dolayı çok kararlıdır.



Şekil 2-3 Kuartz Kristal Mikrobalsans yapısı ve algılayıcı filmin analit ile etkileşimi (Esen, 2004)



Şekil 2-4 Gaz uygulamalarında kullanılan kuartz kristal mikrobalsans transduser görünümü

2.1.2.2 Sauerbrey Denklemi

Sauerbrey Denklemi yalnızca gaz ortamında çalışan QCM'ler için geliştirilmiş bir formüldür. Eğer katı bir katman eşit ve düzenli bir şekilde her iki elektrot

yüzeyine kaplanırsa rezonans frekansı yüzeye tutunan kütle ile orantılı olarak azalır. Sauerbrey denkleminde göre (Sauerbrey, 1959);

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2 \Delta m}{A(\rho_q \mu_q)^{1/2}} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte; Δf ölçülen frekans kayması, f_0 kristalin temel harmonikteki rezonans frekansı, Δm birim alandaki kütle değişimi (g/cm^2), A piezoelektrik aktif alan, ρ_q kuartzın yoğunluğu, (2.648 g/cm^3), μ_q kuartzın makaslama modülü ($2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm.s}^2$) olarak verilmiştir.

2.1.3 Sıvı Ortamda Çalışan QCM Sensörler

2.1.3.1 Tarihçe

Konash ve Bastiaans (Konash & Bastiaans, 1980) bir akış hücresi içerisindeki kuartz kristalin sıvı kromatografisi dedektörünü simüle ettiğini öne sürmüşlerdir. Kristalin rezonans frekansının hücre içerisinden farklı sıvılar geçtiği zaman değiştiğini gözlemişler ve bu değişikliklerin yoğunluk farklılığından ya da yüzey adsorbsiyonundan kaynaklandığını düşünmüşlerdir. Nomura ve Minemura (Nomura & Minemura, 1980) da bir akış hücresi kullanarak gözlenen frekans değişiminin yoğunluk ve hacimsel (bulk) iletkenlikten kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bruckenstein ve Shay (Bruckenstein & Shay, 1983) metalin depolanması ve oksit oluşumunun frekans değişimine yol açtığını ve ince filmlerin kütle yoğunluğunun sıvı içerisinde ve vakumda aynı olduklarını öne sürmüşlerdir.



Şekil 2-5 Sıvı uygulamalarında kullanılan kuartz kristal mikrobals transduser görünümü

Yapılan tüm bu çalışmalar kuartz kristalin sıvı ile temas ettiği durumlarda osilasyon yapabildiğini göstermiştir. Ayrıca bu çalışmalar ile kuartz kristalin sıvı ile temas ettiğinde, sıvının rezonans frekansında önemli bir kaymaya neden olduğu anlaşılmıştır. Nomura ve Minemura (Nomura & Minemura, 1980) gözlenen frekans kayması ve sıvı yoğunluğu ve iletkenliği arasındaki bağıntıyı elde etmelerine rağmen, yapılan çalışma deneysel bir çalışmadır ve fiziksel bir modele dayanmamaktadır.

Polimerik sıvıların makaslama viskozitesi ve makaslama elastisitelerini incelemek için kuartz alıcı / verici çiftlerin 1949'larda kullanıldığından beri bir piezoelektrik kristal ve sıvı arasındaki makaslama dalgaları ilgi görmektedir (Mason, Baker, McSkimin, & Heiss, 1949). Glassford (Glassford & Vac, 1978) Rayleigh pertürbasyon yaklaşımını kullanarak viskoz algılayıcı malzemelerin kalınlığının artması ile kütle duyarlılığının azalmasını incelemiştir. Enerji kaybı olmaksızın osilasyon yapan sistemin frekansındaki değişiklik, potansiyel enerjinin maksimum değerinin kinetik enerjiye oranı ile ilişkilidir. Glassford, ince film limitleri içerisinde kütle duyarlılığının vakumda bu orana eşit olduğunu ve film kalınlığı arttıkça monotonik olarak kütle duyarlılığının azaldığını göstermiştir. Rayleigh tekniği yalnızca kaybın göz ardı edildiği durumlarda geçerlidir ve sönümlenmenin fazla olduğu kalın filmler için geçerli değildir. Mecea ve Bucur (Mecea & Bucur, 1979) enerji transfer metodu yaklaşımını kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuç yalnızca kalınlığı fazla olan filmler için geçerlidir. Crane ve Fischer (Crane & Fischer, 1979)

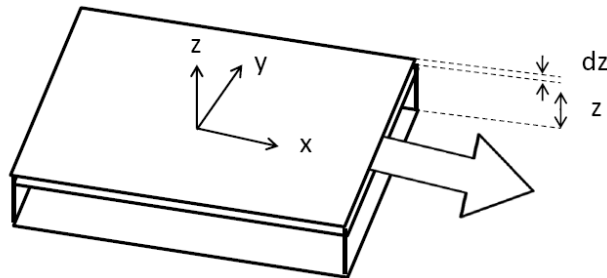
kayıpları analog iletim hattı ile önlemişlerdir, ancak algılayıcı filmin fiziksel davranışını görüntülemekte güçlük çekmişlerdir.

Sıvı içerisindeki kuartz kristalin frekans kayması, ilk olarak Kanazawa ve Gordon (Kanazawa & Gordon, 1985) tarafından 1985 yılında yaptıkları çalışma ile formülize edilmiştir. 1991 yılında Martin (Martin, Granstaff, & Frye, 1991), Kanazawa-Gordon Denklemi'ni Sauerbrey Denklemi ile birleştirerek sıvı ortamda bulunan kuartz kristallerin frekans kaymasının içinde bulundukları sıvının özelliklerine bağlılığını inceleyerek denklemin son halini elde etmişlerdir.

2.1.3.2 Kanazawa-Gordon Denklemi

Kuartz rezonatörün bir yüzünün viskoz bir sıvı ile temasta olduğu durumlarda kullanılan yöntem, spesifik sınır koşulları için kuartz ve kaplama maddesi içindeki makaslama dalgalarının çiftlenimden kaynaklanan rezonans fenomenidir. Kuartz ve sıvıdaki makaslama dalgaları, makaslama gerilimine bulk cevabı tanımlayan diferansiyel denklemlerden elde edilmiştir. Rezonans koşulu doğrudan makaslama dalga analizinden elde edilmiştir. Rayleigh pertürbasyonu dikkate alınmamıştır ancak enerji eş değeri, analog iletim hattı ve davranışın fiziksel tanımı göz önünde bulundurulmuştur.

Makaslama geriliminin x eksenine doğrultunda olduğu x-y koordinat düzlemi Şekil 2-6' daki gibi tanımlanmıştır.



Şekil 2-6 Analizlerde kullanılan koordinat sistemi

Makaslama stresi F_x/A olarak yazıldığında, kuartz kristalde karşılık gelen gerilim/zorlanma bağıntısı:

$$F_x(z,t)/A = \mu \partial u_x(z,t) / \partial z \quad (2.2)$$

olarak verilir, μ kuartzın makaslama modülü, u_x x eksenı boyunca olan elastik yer değiştirmeyi göstermektedir. Kristalin dz kalınlığındaki net kuvvet kristalin A alanında hızlanmasına neden olmaktadır.

$$[\partial F_x(z,t) / \partial z] dz = \rho A dz \partial^2 u_x(z,t) / \partial t^2 \quad (2.3)$$

(2.3) eşitliğindeki ρ kuartzın yoğunluğunu göstermektedir. Bu iki eşitlik kısmi diferansiyel $u_x(z,t)$ 'nin davranışını tanımlamak üzere kısmi diferansiyel denklem kullanılarak birleştirilebilir.

$$\partial^2 u_x(z,t) / \partial z^2 = (\rho / \mu) \partial^2 u_x(z,t) / \partial t^2 \quad (2.4)$$

Bu eşitlik Helmholtz dalga denklemdir ve kararlı haldeki genel çözümü:

$$u_x(z,t) = \tilde{\tilde{U}}_+ \exp[-j(kz - \omega t)] + \tilde{\tilde{U}}_- \exp[j(kz + \omega t)] \quad (2.5)$$

şeklindedir. k yayılma sabiti denklem 2.6'daki gibi verilir.

$$k = \omega(\rho / \mu)^{1/2} \quad (2.6)$$

Elde edilen bu çözüm, makaslama dalgalarının +z yönünde etrafında $\tilde{\tilde{U}}_+$ genliği ile, -z yönünde $\tilde{\tilde{U}}_-$ genliği ile hareket ettiğini göstermektedir.

Kristalin alt sınır koşulu $z = 0$ olacak şekilde sečilmiřtir, bu sınır koşulunda yüzey kısıtlı değildir, örneğin $F_x(0,t)=0$. Bu durumda 2.2 eşitliğinden

$|\partial u_x(z,t)/\partial z|_{z=0} = 0$ olmaktadır. Bu eşitlik $\tilde{\tilde{U}}_+$ genliğinin $\tilde{\tilde{U}}_-$ 'ye eşit olduğu anlamına gelmektedir. Diğer taraftan, osilasyonun fazı bu alt sınır koşulunda sıfır olarak tanımlanırsa, $\tilde{\tilde{U}}_+ = \tilde{\tilde{U}}_- = U_0$ olmaktadır. 2.5 eşitliğinde yerine konulduğunda gerilim davranışı:

$$u_x(z,t) = 2U_{0+} \cos(kz) \exp(j\omega t) \quad (2.7)$$

olarak tanımlanmaktadır. Serbest osilatör gibi en basit durumda, üst yüzey değeri $z=l$ 'de yine kısıtlı değildir ve $|\partial u_x(z,t)/\partial z|_{z=l} = 0$ olmaktadır. 2.6 eşitliğinde bu koşullar için $kl=n\pi$ olmaktadır. Osilasyonun temel harmoniği için ($n=1$), rezonans koşulları 2.7 eşitliği kullanılarak elde edilmiştir:

$$\omega t_0 = (\mu/\rho)^{1/2}(\pi/l) \quad (2.8)$$

2.8 eşitliği frekans biriminde, $f_0 = 1/2((\mu/\rho)(1/l))$ olarak da yazılabilir. $1/2((\mu/\rho))$ katsayısı frekans faktörü olarak adlandırılmaktadır ve AT-kesim kuartzlar için nümerik değeri 1.668×10^{15} Hz-cm'dir (Kanazawa & Gordon, 1985). Kuartzın yoğunluğu $2,648 \text{ g/cm}^3$ olarak alındığında, makaslama modülü $\mu=2,947 \times 10^{11}$ dyne cm^{-2} olarak hesaplanmaktadır. 2.4 eşitliğinden makaslama dalgasının hızı $\omega/k=(\mu/\rho)^{1/2}=3,336 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ olarak bulunmaktadır.

Üst yüzeyin sıvıyla temasta olduğu durumda, sıvı için gerilim ifadesi:

$$F_x(z,t)/A = \eta_L \partial v_x(z,t)/\partial z \quad (2.9)$$

olarak ifade edilmektedir. Eşitlikte, η_L mutlak viskoziteyi ve v_x sıvının x yönündeki hızını göstermektedir. Kristalin dz kalınlığı için net kuvvetin verdiği ivme aşağıdaki eşitlikte tanımlanmaktadır:

$$\partial F_x(z,t)/\partial z = \rho_L A \partial v_x(z,t)/\partial t \quad (2.10)$$

Eşitlikte ρ_L sıvının yoğunluğunu göstermektedir. 2.9 ve 2.10 eşitlikleri sıvı hızının diferansiyel denklemini elde etmek için birleştirilebilir:

$$\partial v_x(z,t)/\partial z^2 = (\rho_L / \eta_L) \partial v_x(z,t) / \partial t \quad (2.11)$$

Bu eşitlik difüzyon denklemi formundadır ve 2.7 Glassford Eşitliği ile özdeşdir. Bu eşitliğin çözümünü kuartzın hareketi ile bağdaştırmak için, kuartz osilasyonları ile aynı periyot seçilmiştir. Ayrıca temel frekansın Fourier spektrumundaki en geniş frekans olduğu varsayılmaktadır. Bu yaklaşım daha önceki yapılan çalışmalarda kullanılan yaklaşımdır ve sonuçları oldukça iyi çıkmıştır. 2.11 eşitliğindeki ω temel frekansı,

$$v_x(z,t) = \tilde{V}_+ \left[\exp \left[- (j\omega\rho_L / \eta_L)^{1/2} (z-l) \right] \exp(j\omega t) \right] + \tilde{V}_+ \left[\exp \left[(j\omega\rho_L / \eta_L)^{1/2} (z-l) \right] \exp(j\omega t) \right] \quad (2.12)$$

Çünkü $v_x(z,t)$, $z \rightarrow \infty$ gibi sonlu kalmalıdır ve $\tilde{V}_- = 0$ olmaktadır. Sıvı gerilimi olan tabakanın kuartz yüzeyine sıkıca bağlandığı kabul edilir. $z=l$ 'deki v_x genliği kuartz tabakanın hızının genliği ile örtüşmelidir. Böylece, $\tilde{V}_+ = \tilde{V}_0$ olur ve v_x için açık ifade şu şekilde yazılabilir:

$$v_x(z,t) = \tilde{V}_0 \exp \left[-k_L(z-l) \exp[-jk_L(z-l) - \omega t] \right] \quad (2.13)$$

Burada $k_L = (\omega\rho_L / 2\eta_L)^{1/2}$, dir. Bu eşitliğin çözümü makaslama dalgasının +z yönünde çok büyük bir sönümlenme ile hareket ettiğini göstermektedir. Yayılım katsayısının tersi δ karakteristik sönümlenme mesafesidir. $\tilde{V}_0$ sabiti kuartz yüzeyinin $z=l$ 'deki hızıdır ve 2.7 eşitliğinin zamana göre türevinden elde edilmektedir.

$$\partial u_x(z,t) / \partial t = j\omega 2U_0 \cos(kl) \exp(j\omega t)$$

Böylece,

$$\tilde{\tilde{V}}_0 = j\omega 2U_0 \cos(kl) \quad (2.14)$$

olmaktadır. 2.12'deki eşitlik bu durumda tekrar yazıldığında,

$$v_x(z, t) = j\omega 2U_0 \cos(kl) \exp[-k_L(z - l) \exp[-jk_L(z - l) - \omega t]] \quad (2.15)$$

Bu yaklaşıma göre, ara yüzey üzerindeki sıvının makaslama geriliminin eş fazlı bileşeni kuartz yüzeyindeki makaslama stresine Newton Kanunu'na göre eşit ve ters yönlü olmalıdır. 2.2 ve 2.9 eşitlikleri kullanılarak rezonans koşulu,

$$\tan \omega(\rho / \mu)^{1/2} l = -(\omega \rho_L \eta_L / 2\rho\mu)^{1/2} \quad (2.16)$$

olarak bulunur. ω açısal frekansı $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ olarak yazıldığında , ω_0 boş olan kristalin rezonans frekansını göstermektedir. 2.8 eşitliği kullanılarak 2.4 eşitliği

$$\tan(\Delta\omega / \omega_0)\pi = -(\omega_0 + \Delta\omega)^{1/2}(\rho_L \eta_L / 2\rho\mu)^{1/2} \quad (2.17)$$

olarak yazılabilir. Sıvılar için genellikle $\Delta\omega / \omega_0$ oranı oldukça küçük bir değerdir ve 2.17 eşitliğindeki rezonans koşulu:

$$\Delta\omega = -(\omega_0^{3/2} / \pi)(\rho_L \eta_L / 2\rho\mu)^{1/2} \quad (2.18)$$

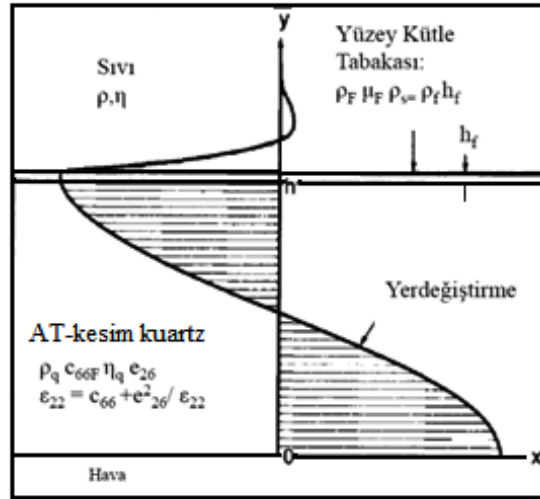
olarak yazılır. Frekans terimi yerine konulduğunda denklemin son hali;

$$\Delta f = -f_0^{3/2}(\rho_L \eta_L / 2\rho\mu)^{1/2} \quad (2.29)$$

olarak Kanazawa-Gordon Denklemi bilinmektedir (Kanazawa & Gordon, 1985).

2.1.3.3 Martin Denklemi

Kanazawa ve Gordon (Kanazawa & Gordon, 1985) sıvı içerisinde çalışan QCM'lerin temasta oldukları sıvının viskozitesine ve yoğunluğuna duyarlı olduğunu göstermişlerdir. Sıvı ortamının, osilasyon yapan aygıt yüzeyi ile viskoz çiftlenimi QCM'in rezonans frekansını düşürerek rezonansa sönümlemeye yol açmaktadır. Rezonans frekansı, kristalin üzerine kütle ve sıvı yüklenmesinden eklendiği için, yalnızca rezonans frekansının ölçülmesi sıvı içerisinde bulunan yüzey üzerindeki kütle değişimini ayırt edemez. Elektriksel karakteristikler, rezonans civarındaki frekansların aralığında ölçüldüğünde QCM'in bu farklı yük mekanizmalarını etkili bir şekilde ayırt edebildiği gösterilecektir.



Şekil 2-7 Tek yüzeyi kütle ile yüklenmiş ve Newton tipi sıvıya temas eden bir QCM'in enine kesit görüntüsü

Şekil 2-7'de tek yüzeyi kütle ve temas eden sıvı ile yüklenen QCM transduserin enine kesit görüntüsü görülmektedir. Uyarılan elektrotların sonsuz küçük kalınlıkta olduğu varsayılmaktadır, kuartz yüzeyinin üst tarafına ve alt tarafına yerleştirilmişlerdir. Kütle miktarının akustik dalgaboyu ile karşılaştırıldığında çok ince olduğu farz edilip osilasyon yapan yüzey ile senkronize hareket ettiği düşünülür. Sıvı osilasyon yapan yüzeyle temas ettiğinde, sönümlü makaslama dalgası sıvı içerisine yayılmaktadır (Şekil 2-6).

2.1.3.4 Kütle ve Sıvı Etkisindeki QCM'in Admitansı

QCM'in admitansı kütle ve temas eden sıvı arasındaki sınır koşulu probleminin çözümü ile elde edilmektedir.

Parçacık yer değiştirmesi ve makaslama geriliminin sürekliliği QCM'de kütle tabakası ve temas eden sıvı arasındaki sınırlar var oldukça sağlanmaktadır. Ek olarak QCM yüzeyindeki elektriksel potansiyel uygulanan potansiyel ile aynı olmalıdır. Tek yüzeyi sıvı ile temas eden yüksüz bir QCM beş sınır koşulunu sağlamalıdır. QCM ve sıvı arasındaki sonlu-kalınlık tabakası, iki bağlantılı sınır koşulu arasında ekstra bir ara yüz oluşturmaktadır. Film kalınlığı h_F , filmdeki akustik dalga boyuyla mukayese edildiğinde daha küçük kaldığında, filmin etkisi, kütlelerini sonsuz ince bir kuartz/sıvı ara yüzünde yoğunlaşmış gibi düşünülerek kapsama dahil edilebilir. Bu yaklaşım ek ara yüzden kaynaklanan karmaşa artışını elimine etmektedir ancak kütle tabakasının ivmesinin sıvı/katı ara yüzündeki makaslama geriliminde süreksizliğe yol açtığı hesaba katılmalıdır.

QCM elektrodun çapı h kristal kalınlığıyla kıyaslandığında daha büyük olduğunda, yüzeye paralel düzlemlerdeki makaslama yer değiştirmesindeki varyasyonlar kalınlık boyunca olan varyasyonlarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir, sonucunda bir boyutlu bir model ortaya çıkmaktadır. Kuartzın makaslama yer değiştirmesi u_x y eksenini boyunca ters yönde yayılan iki enine dalgaların bir süper pozisyonu neticesinde oluşmaktadır:

$$u_x(y,t) = (Ae^{j\beta y} + Be^{-j\beta y})e^{j\omega t} \quad (2.30)$$

Eşitlikteki A ve B integrasyon katsayılarını, ω açısal uyarım frekansını ($\omega=2\pi f$), β kuartz içerisindeki yayılan makaslama dalgalarının dalga sayısını, t zamanı göstermektedir. Ayrıca $j=(-1)^{1/2}$, dir.

$$\phi(y,t) = \left(\frac{e_{26}}{\epsilon_{22}}u_x + C_y + D\right)e^{j\omega t} \quad (2.31)$$

Eşitliğinde C ve D integrasyon sabitlerini, e_{26} ve ϵ_{22} sırasıyla piezoelektrik gerilim sabitini ve kuartzın dielektrik sabitini göstermektedir.

Sıvı hız alanı v_x tek boyutlu bir düzlemde paralel akış için Navier-Stokes denklemi çözerek belirlenebilir:

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial y^2} = \rho \dot{v}_x \quad (2.32)$$

ρ ve η sırasıyla sıvının yoğunluğunu ve makaslama viskozitesini göstermektedir ve $\dot{v}_x = \partial v_x / \partial t$ 'dir. Katı/sıvı sınırında osilasyon yapan makaslama sürücü kuvveti için bu eşitliğin çözümü:

$$u_x(y, t) = E e^{-\gamma(y-h)} e^{j\omega t} \quad (2.33)$$

şeklindedir. Eşitlikteki E integrasyon sabitini ve γ sıvı hız alanı için kompleks sönümlenme sabitini göstermektedir. Sönümlenme uzunluğu $\delta = (2\eta / \rho\omega)^{1/2}$, nin değeri, $f=5\text{MHz}$ ve 20°C için $0.25\mu\text{m}$ 'dir (Kanazawa & Gordon, 1985; Ricco & Martin, 1987).

A ve E integrasyon sabitleri, QCM'in üst ve alt yüzeylerinde belirlenen beş sınır koşulunun uygulanması ile tespit edilir. İlk sınır koşulu yer değiştirmenin katı/sıvı ara yüzü arasında sürekli olmasını gerektirir (kaymaz durum). $v_x = j\omega u_x$ olduğundan sıvının hızı (Eşitlik 2.33) yer değiştirmeye dönüştürebilir. Kuartzın yüzeyi üzerindeki sıvı ve katı yer değiştirmeleri eşitlendiğinde;

$$Ae^{j\beta h} + Be^{-j\beta h} + j \frac{E}{\omega} = 0 \quad (2.34)$$

Kipling ve Thompson (Kipling & Thompson, 1990) kaymaz sınır şartının yüzey uygulamaları için uygun olamayacağını düşünseler de mevcut modeldeki kaymaz durum yaklaşımı elektrotta bulunan kuartz yüzeylerinin temiz ve pürüzsüz

olması şartıyla hesaplanan ve ölçülen admitansların örtüştüğünü göstermektedir. İkinci sınır koşulu, osilasyon yapan kuartz yüzeyi içerisinde sıvı tarafından düzleme paralel laminer akışın oluşturulduğundan emin olunmasıdır.

Filmin makaslama sertliği μ_f 'nin ρ_f yoğunluğuna oranı $\mu_f / \rho_f > (fh_f)$ ise, yer değiştirme neredeyse sabitken T makaslama gerilimi film boyunca lineer olarak değişir. Bu durumda, hareketin tek boyutlu süreklilik denklemi $\partial T_x / \partial y = \rho_f \dot{v}_x$, kütle tabakası ile ilgili bir sonraki sınır koşulu devreye girmektedir:

$$T_L - T_Q = \rho_f \dot{v}_x(h) \quad (2.35)$$

Eşitliğindeki T_L sıvı tarafından kütle tabakasına x yönünde uygulanan makaslama gerilimi, T_Q ise kütle tabakası ile kuartz üzerine uygulanan makaslama gerilimidir ve $\rho_s = \rho_f h_f^2$ dir.

QCM ve sıvı arasındaki ince, rijit filmin etkisi, filmin bölgesel kütle yoğunluğu olan ρ_s (kütle/alan), kuartz/sıvı ara yüzündeki sonsuz bir ince tabaka yaklaşımı ile incelenebilir.

Temel piezoelektrik denklemlerinden (Auld, 1973) kuartz üzerindeki kütle tabakası tarafından uygulanan makaslama gerilimi T_Q ;

$$T_Q = c_{66} \left. \frac{\partial u_x}{\partial y} \right|_{y=h} + e_{26} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right|_{y=h} \quad (2.36)$$

olarak yazılmaktadır. c_{66} kuartzın elastiklik sabitidir.

Sıvı tarafından kütle tabakası üzerine uygulanan x -yönelimli gerilim;

$$T_L = \eta \left. \frac{\partial u_x}{\partial y} \right|_{y=h} \quad (2.37)$$

olarak yazılmaktadır. İkinci sınır koşulu için T_Q ve T_L 2.35 eşitliğinde yerine konulursa;

$$j\beta \bar{c}_{66}(Ae^{j\beta h} - Be^{-j\beta h}) + e_{26}C + (\eta\gamma + j\omega\rho_s)E = 0 \quad (2.38)$$

eşitliğinde $\bar{c}_{66} = (c_{66} + e_{26}^2 / \epsilon_{22})$ sabiti “piezoelektriksel sertleştirilmiş” kuartz elastiklik sabitidir.

Üçüncü sınır koşulu kuartz/hava ara yüzünde sıfır gerilim olmasıdır. 2.35 eşitliğinde $y=h$ yerine $y=0$ alındığında;

$$j\beta \bar{c}_{66}(A - B) + e_{26}C = 0 \quad (2.39)$$

Dördüncü ve beşinci sınır koşulları kuartz yüzeyinin en üst ve en alt bölgelerinde elektriksel potansiyel uygulanan potansiyel ile örtüşmelidir ve sırasıyla $\phi_0 e^{j\omega t}$ ve $\phi_0 e^{-j\omega t}$ olarak alınmalıdır. 2.31 eşitliği tekrar düzenlendiğinde

$$\frac{e_{26}}{\epsilon_{22}}(Ae^{j\beta h} - Be^{-j\beta h}) + C_h + D = \phi_0 \quad (2.40)$$

$$\frac{e_{26}}{\epsilon_{22}}(A + B) + D = \phi_0 \quad (2.41)$$

Sınır koşulları denklemleri (2.34, 2.38, 2.39, 2.40 ve 2.41) A ile E arasındaki beş bilinmeyenli beş lineer denklemlerdir. Bu denklemleri Gauss-Jordan eliminasyonu ile çözmek oldukça zaman almaktadır. Admitansın yalnızca C 'ye bağlı olduğunu gösteren aşağıdaki analiz sayesinde tüm denklemleri çözmeye gerek olmadığı anlaşılmıştır (Reed, Kanazawa, & Kaufman, 1990).

Gauss Yasası'na göre alt elektrottaki ($y=0$) yüzey yük yoğunluğu:

$$q_s = -\varepsilon_{22} \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_{y=0} = -\varepsilon_{22} C e^{j\omega t} \quad (2.42)$$

Bu nedenle alt elektrottaki akımın yönü dışarı (üstte bulunan elektroda doğru) doğrudur, $I = \dot{q}_s A = j\omega q_s A$, A elektrodun alanını göstermektedir. 2.42 eşitliğindeki $\partial \phi / \partial y$ terimi 2.41 eşitliğinden elde edilmiştir. Alt sınırdaki gerilim sıfırdır, bu nedenle $\partial u_x / \partial y = 0$ 'dır (Auld, 1973) (Ristic, 1983). Admitans I terminal akımının uygulanan $V (V = 2\phi)$ potansiyele oranı olarak tanımlanmaktadır ve C ile olan bağıntısı:

$$Y = I / V = \dot{q}_s A / 2\phi = -j\omega \varepsilon_{22} A C / 2\phi_0 \quad (2.43)$$

şeklindedir. 2.42 eşitliğindeki q_s teriminin yerine C kullanılmıştır.

Sınır şartı denklemleri C için çözüldüğünde, 2.43 eşitliği :

$$Y(\omega) = -j\omega C_0 (\sin \psi + A \cos \psi) / \begin{bmatrix} (K^2 / \psi)(1 - \cos \psi + A \sin \psi) \\ -(\sin \psi + A \cos \psi) \\ [1 - K^2 / \psi \sin \psi] \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

halini almaktadır. $C_0 = \varepsilon_{22} A / h$ QCM'in statik kapasitansı, K^2 kuartzın elektromekanik çiftlenim sabiti ve $\psi = \beta h$ kuartz boyunca yayılan makaslama dalgasının frekansa bağımlı faz kaymasıdır. Kayıpsız bir kuartzta, $K^2 = K_0^2 = e_{26}^2 / (\bar{c}_{66} \varepsilon_{22})$ ve $\psi = \psi_0 = \omega h (\rho_q / \bar{c}_{66})^{1/2}$, ρ_q kuartzın yoğunluğunu göstermektedir. Kuartztaki kayıplar dikkate alındığında, kompleks kuartz elastisitesi (Reed, Kanazawa, & Kaufman, 1990) $\bar{c}_{66} = \bar{c}_{66} (1 + j\xi)$ olarak tanımlanır. $\xi = \omega \eta_q / \bar{c}_{66}$ ve η_q efektif kuartz viskozitesidir. Dissipasyonun etkisi;

$$\psi^2 = \frac{\psi_0^2}{1 + j\xi} \quad (2.45a)$$

$$K^2 = \frac{K_0^2}{1 + j\xi} \quad (2.45b)$$

şeklindedir. 2.44 eşitliğinde kütle ve sıvı pertürbasyonunun etkisi bir Λ : $\Lambda = \Lambda_r - j\Lambda_i$ kompleks faktörü içermektedir:

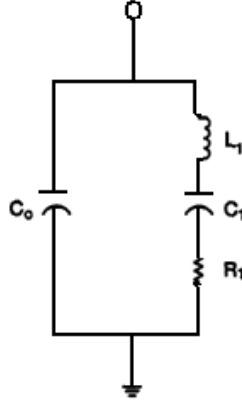
$$\Lambda_r = \frac{\omega\rho_s + \sqrt{\omega\rho\eta/2}}{\sqrt{c_{66}\rho_q}} \quad (2.46a)$$

$$\Lambda_i = \left(\frac{\omega\rho\eta}{2c_{66}\rho_q} \right)^{1/2} \quad (2.46b)$$

Λ_r , QCM’de depolanan enerjinin yol açtığı pertürbasyondur, örneğin bağlı kütle ve/ya sürüklenen sıvı tabakanın kinetik enerjisi nedeniyle oluşan pertürbasyonu göstermektedir. Λ_i , osilasyon yapan QCM yüzeyi ile sıvı içerisindeki sönümlü makaslama dalgasının radyasyonu nedeniyle meydana gelen dissipasyon kaybını temsil etmektedir.

2.1.3.5 Üzerinde Yük Bulunan QCM için Eşdeğer Devre

2.44 eşitliğinde rezonans civarındaki admitansın frekansa göre davranışı ile bir eşdeğer devre modeli tanımlanabilir. Model Butterworth-Van Dyke eşdeğer devre (Şekil 2-8) modelinin modifiye edilmiş halidir:



Şekil 2-8 Pertürbe olmamış kuartz kristal mikrobals (QCM) için Butterworth-Van Dyke eşdeğer devresi

Admitans:

$$Y = j\omega C_0 + \frac{1}{Z_m} \quad (2.47)$$

olarak yazılır. Eşitlikteki Z_m empedansı göstermektedir. 2.44 ve 2.47 eşitliklerinde matematiksel düzenleme yapıldığında

$$Z_m = \frac{j}{\omega C_0} \left(1 - \frac{1 + A \cot \psi}{(K^2/\psi)[2 \tan(\psi/2) + \Lambda]} \right) \quad (2.48)$$

olmaktadır. Rezonans durumunda ψ yaklaşık olarak $N\pi$ ($N=1, 3, 5, \dots$) değerini almaktadır, bu nedenle 2.44 eşitliğindeki trigonometrik fonksiyonlar aşağıdaki gibi genişletilebilir (Roenbaum, 1988) :

$$\tan(\psi/2) \approx \left(\frac{4\psi}{(N\pi)^2 - \psi^2} \right) \quad (2.49a)$$

$$\cot \psi \approx \left(\frac{-2\psi}{(N\pi)^2 - \psi^2} \right) \quad (2.49b)$$

Bu eşitlikler ışığında 2.48 eşitliğindeki yeniden düzenlendiğinde;

$$Z_m \approx \frac{j}{\omega C_0} \left(1 - \frac{(N\pi)^2 - \psi^2 - 2\psi\Lambda}{8K^2} \right) \quad (2.50)$$

Paralel rezonans durumunda QCM'in doğal mekanik rezonansına en yakın form, QCM boyunca olan ψ_0 faz kaymasının $N\pi$ olduğu durumdur. Rezonansın elektriksel olarak uyarılması seri rezonansta (Roenbaum, 1988) $\psi_0(\omega_s) = (N\pi)^2 - 8K_0^2$ olduğu durumda gerçekleşmektedir. ψ_0 ω ile orantılı olduğundan ψ_0 'ın frekansa bağımlı formu hesaplanabilir: $\psi_0^2(\omega) = (\omega/\omega_s)[(N\pi)^2 - 8K_0^2]$. 2.35a eşitliği kullanılarak kayıpların dikkate alındığı QCM'de faz kayması aşağıdaki gibidir:

$$\psi^2(\omega) \approx \frac{j}{\omega C_0} \left(\frac{(N\pi)^2 - 8K_0^2}{1 + j\xi} \right) \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \quad (2.51)$$

ω_s 'nin yakınlarındaki ω için $\omega_s = 2\pi f_s$ 'dir ve f_s pertürbe olmamış QCM için seri rezonans frekansdır.

2.51 eşitliği 2.50 kullanılarak yeniden düzenlendiğinde:

$$Z_m \approx \left(\frac{(N\pi)^2 \omega_s^2}{8K_0^2 \omega_s^2 C_0} + \frac{N\pi\Lambda_i}{4K_0^2 \omega_s^2 C_0} \right) + j\omega \left(\frac{(N\pi)^2}{8K_0^2 \omega_s^2 C_0} + \frac{N\pi\Lambda_r}{4K_0^2 \omega_s^2 C_0} \right) + \frac{1}{j\omega} \left(\frac{(N\pi)^2}{8K_0^2 C_0} \right) \quad (2.52)$$

olarak bulunmaktadır.

$$Z_m \approx (R_1 + R_2) + j\omega(L_1 + L_2 + L_3) + \frac{1}{j\omega C_1} \quad (2.53)$$

2.52 ve 2.53 eşitlikleri karşılaştırıldığında; empedans elemanları şu şekilde yazılmaktadır:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_{22} A}{h} \quad (2.54a)$$

$$C_1 = \frac{8K_0^2 C_0}{(N\pi)^2} \quad (2.54b)$$

$$L_1 = \frac{1}{\omega_s^2 C_1} \quad (2.54c)$$

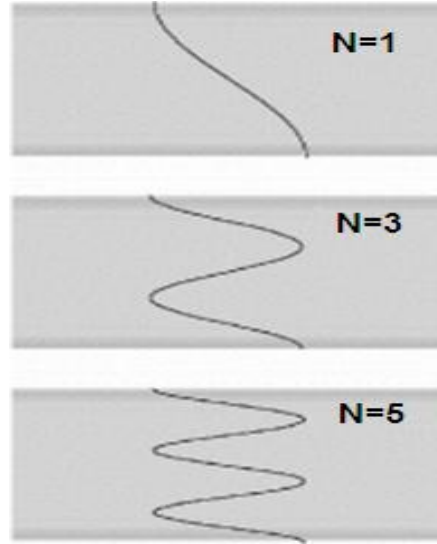
$$R_1 = \frac{\eta_q}{c_{66} \rho_q} \left(\frac{\omega}{\omega_s} \right)^2 \quad (2.54d)$$

$$L_2 = \frac{\omega_s L_1}{N\pi} \left(\frac{2\rho\eta}{\omega c_{66} \rho_q} \right)^{1/2} \quad (2.54e)$$

$$R_2 = \frac{\omega_s L_1}{N\pi} \left(\frac{2\omega\rho\eta}{c_{66} \rho_q} \right)^{1/2} \quad (2.54f)$$

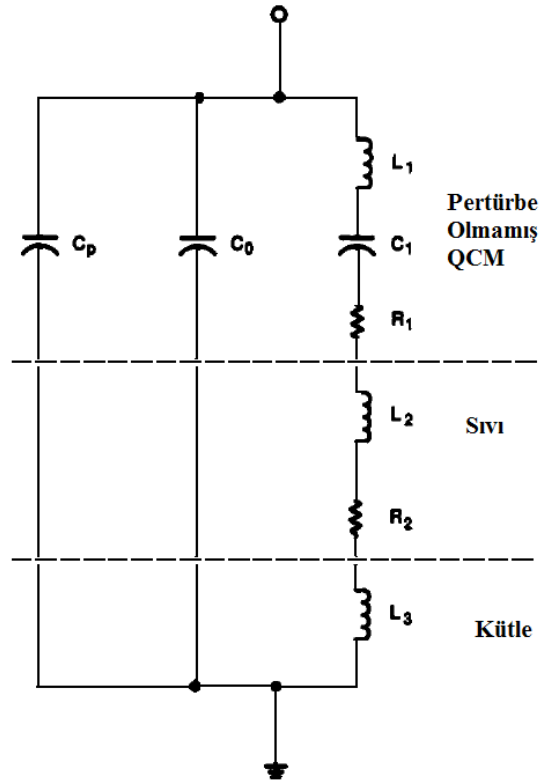
$$L_3 = \frac{2\omega_s L_1 \rho_s}{N\pi \sqrt{c_{66} \rho_q}} \quad (2.54g)$$

Empedans elemanları yukarıdaki gibi yazılmaktadır.



Şekil 2-9 QCM transduserde akustik dalgaların harmonikleri

Şekil 2-9’da temel ($N=1$), üçüncü ($N=3$) ve beşinci ($N=5$) için harmonikler verilmiştir. Bu modlara kalınlık makaslama mod denilmesinin nedeni makaslama yer değiştirmesinin kuartzın kalınlığı boyunca değişmesidir.



Şekil 2-10 Üzerinde kütle ve sıvı yükleri bulunan QCM’in eş değer devresi

Şekil 2-10'da üzerinde ince bir kütle tabakası bulunan ve sıvı ile temastaki pertürbe olmuş QCM'in eş değer devresi görülmektedir. Bu model seri rezonansa yakın frekanslarda QCM'e admitans vermektedir. Pertürbe olmamış QCM için , $\rho_s = \rho\eta = 0$ 'dır, 2.54 eşitliği $L_2 = R_2 = L_3 = 0$ olduğu görülmektedir (Roenbaum, 1988). 2.54a-d eşitlikleri üzerinde yük olmayan QCM elemanlarının önceki ifadeleri ile örtüşmektedir, yalnızca R_1 'de $(\omega/\omega_s)^2$ faktöründe istisna mevcuttur, ancak bu faktörün rezonansa yakınlığı uyumludur. Beck ve çalışma arkadaşları (Beck, Pittermann, & Well, 1990) tarafından indüktans ve dirençteki artışların sıvı yüzünden olduğu tahmin edilmiştir. Karşıt olarak kütle eklenmesi L_3 'ün katkısıyla yalnızca indüktansı arttırmaktadır.

Eş değer devre modelinin ilginç bir özelliği, kütle ve sıvı yüklenmesinden dolayı ortaya çıkan elemanların pertürbe olmamış QCM parametreleri ile ilgili olmalarıdır. Sonuç olarak pertürbe olmamış QCM karakterize edilerek, kütle veya sıvı pertürbasyonuna olan cevap belirlenebilmektedir.

2.1.3.6 Eşdeğer devre ile modelleme

BVD eş değer devresi ile QCM yüzeyine kütle ve sıvı eklenmesi sonucu rezonans frekansının değiştiği görülmüştür. Seri rezonans frekansı $f_s = 1/(2\pi(LC_1)^{1/2})$ 'dir. $L = L_1 + L_2 + L_3$ ve C_1 kütle ve sıvı eklenmesi sonucu değişmemektedir. f_s 'deki fraksiyonel değişim;

$$\frac{\Delta f_s}{f_s} = -\frac{\Delta L}{2L} = -\frac{1}{2} \frac{L_2 + L_3}{L_1 + L_2 + L_3} \quad (2.55)$$

şeklindedir. Kütle ve sıvı yükü küçük olduğunda örneğin $(L_2 + L_3) \ll L_1$, rezonans frekansındaki değişim pertürbe olmamış değerinden gelmektedir:

$$\Delta f_s = -\frac{2f_s^2}{N\sqrt{c_{66}\rho_q}} \left[\rho_s + \left(\frac{\rho\eta}{4\pi f_s} \right)^{1/2} \right] \quad (2.56)$$

olmaktadır. Eşitlik yeniden düzenlendiğinde;

$$\Delta f = -f_0^2 \frac{2}{\sqrt{c_q \rho_q}} \left[\frac{\Delta m}{A} + \left(\frac{\rho \eta}{4\pi f_s} \right)^{1/2} \right] \quad (2.57)$$

halini almaktadır. Bu denklem Martin Denklemi olarak adlandırılmaktadır (Martin, Granstaff, & Frye, 1991). Eşitlikteki ilk terim olan kütle etkisi, Sauerbrey denklemine eşittir (Sauerbrey, 1959), ikinci terim ise Kanazawa ve Gordon tarafından açıklanan denkleme eşittir (Kanazawa & Gordon, 1985). Böylece, küçük kütle ve sıvı pertürbasyonları için, frekans davranışının eşdeğer devre modeli ile örtüşüğü görülmektedir.

2.2 Empedans Analizi

Algılayıcı malzeme olarak ftalosiyanın molekülleri ile kaplanan QCM sensörlerin sensör ölçümleri KSV-QCM Z-500 cihazında yapılmıştır. Cihazın çalışma prensibi empedans ölçümü yöntemine dayanmaktadır. Empedans analizi hakkında aşağıda bilgi verilmektedir.

Direnç, bir malzemenin yük akışına (akım) karşı koyma özelliğinin bir ifadesidir. Bir direnç Ohm Kanunu'nda V Voltaj ve I akım arasındaki oran olarak tanımlanmaktadır:

$$R = V/I \quad (2.58)$$

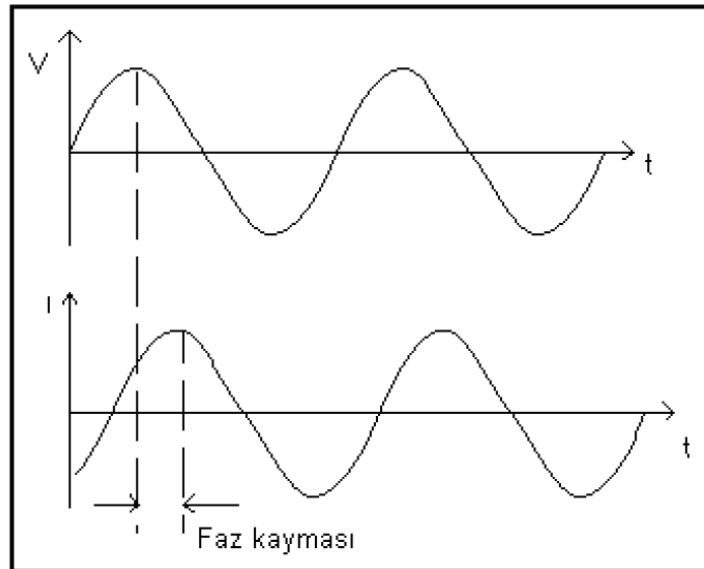
Bu eşitlik ideal bir direnç için iyi bilinen bir ilişkidir. İdeal bir direnç için temel özellikler aşağıdaki gibidir:

- Tüm akım ve voltaj değerlerinde Ohm Kanunu'na uyarlar.
- Direnç değeri frekanstan bağımsızdır.
- AC akım ve voltaj sinyalleri bir dirençte birbirleri ile aynı fazdadır.

Gerçekte ise yukarıda verilen temel özelliklerin tümüne sahip olan maddeler ancak suni olarak elde edilebilmektedirler. Bu nedenle daha çok kompleks davranış gösteren ve direncin basit tanımı ile açıklanamayan madde davranışı empedans kavramı ile açıklanmaktadır. Tanım olarak empedans direnç gibi malzemenin geçen yük akışına (akım) karşı koyma özelliğinin bir ifadesidir. Empedans yukarıda belirtilen özellikler ile sınırlandırılmamaktadır.

Empedans genellikle bir numuneye sinüsoidal potansiyel uygulandığında hücreden geçen akım ölçülerek elde edilmektedir. Malzemeye sinüsoidal bir potansiyel uygulandığında bu potansiyele karşı malzemeye bağlı olarak bir akım cevabı elde edilmektedir. Bu akım cevabı uygulanan potansiyelin genliğine ve frekansına bağlıdır. Bu akım cevabının analizi lineer sistemlerde kolay iken lineer olmayan sistemlerde karmaşık ve zordur.

Bir lineer sistemde akım cevabının frekansı ile uygulanan gerilimin frekansı aynıdır. Akım cevabı ile uygulanan gerilim arasında faz farkı ve genlik farkı olabilmektedir. Numunenin cevabının lineer yaklaşıktaki olması için küçük genlikli sinyal uygulanmaktadır. Şekil 2-11’de lineer bir sistem için uygulanan AC potansiyel ve bu potansiyele karşı akım cevabı görülmektedir.



Şekil 2-11 Lineer bir sistemde uygulanan sinüsoidal potansiyel ve sinüsoidal akım cevabı

Uygulanan sinüsoidal potansiyel ve sinüsoidal akım cevabı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (2.59)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad (2.60)$$

Bu eşitliklerde $V(t)$ ve $I(t)$ sırasıyla t anında uygulanan potansiyel ve akım cevabıdır. V_0 ve I_0 sırasıyla uygulanan potansiyelin ve akım cevabının genliğidir. ω açısal frekansı ve φ faz kaymasını göstermektedir.

Lineer bir sistemde Ohm Kanunu sistemin empedansın hesaplanmasını sağlamaktadır:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \varphi)} \quad (2.61)$$

Uygulanan sinüsoidal potansiyel ve sinüsoidal akım cevabı için Euler formülasyonu kullanıldığında:

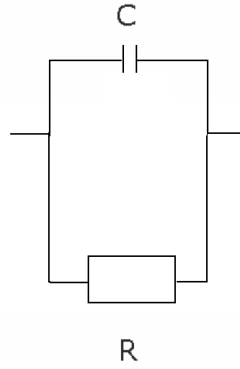
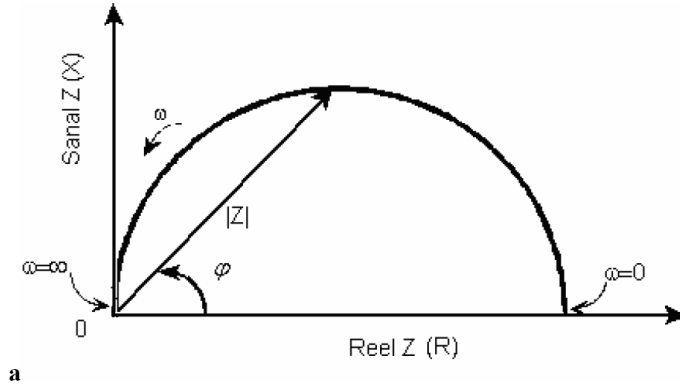
$$V(t) = V_0 \exp(j\omega t) \quad (2.62)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\varphi) \quad (2.63)$$

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (2.64)$$

Şeklindeki empedans ifadesi elde edilmektedir. 2.64 eşitliğinden görüldüğü gibi empedansın hem reel hem de sanal bileşeni bulunmaktadır Sanal empedans ile reel empedans arasında çizilen grafiğe Nyquist plot veya cole-cole plot adı verilmektedir. Cole –cole plottaki her bir nokta bir frekans noktasındaki sanal empedans ile reel empedans değerlerini göstermektedir. Şekil 2-12’de en basit Cole-

Cole plot gösterilmektedir. Grafiğin sağ tarafı düşük frekans noktalarının bölgesini, sol tarafı ise yüksek frekans bölgesini göstermektedir.



Şekil 2-12 (a) Bir elektronik sistemde cole-cole plot ve (b) Elektronik eşdeğer devresi

Cole-cole plotta empedans uzunluğun bir $|Z|$ (Z_0) vektörü ile gösterilmektedir ve bu vektörün x eksenini (reel Z) ile yaptığı açı φ 'dir. Empedans analizi yönteminde cole-cole plottan yararlanılarak ölçülen numunenin elektronik eşdeğer devresinin bulunması çok önemlidir. Şekil 2-12 (a)'daki cole cole plot için eşdeğer devre Şekil 2-12 (b)'de verilmektedir.

Kuarzt kristal mirobalsın sıvı ile temasta olduğu durumda Şekil 2-10'daki eş değer devredeki devre elemanları aşağıdaki de ifade edilmektedir:

$$C_0 = \varepsilon_{22} \varepsilon_0 A / t_q \quad (2.65)$$

$$C_1 = 8A\varepsilon^2 / \pi^2 t_q c \quad (2.66)$$

$$R_1 = t_Q^3 \Lambda_i / 8A\varepsilon^2 \quad (2.67)$$

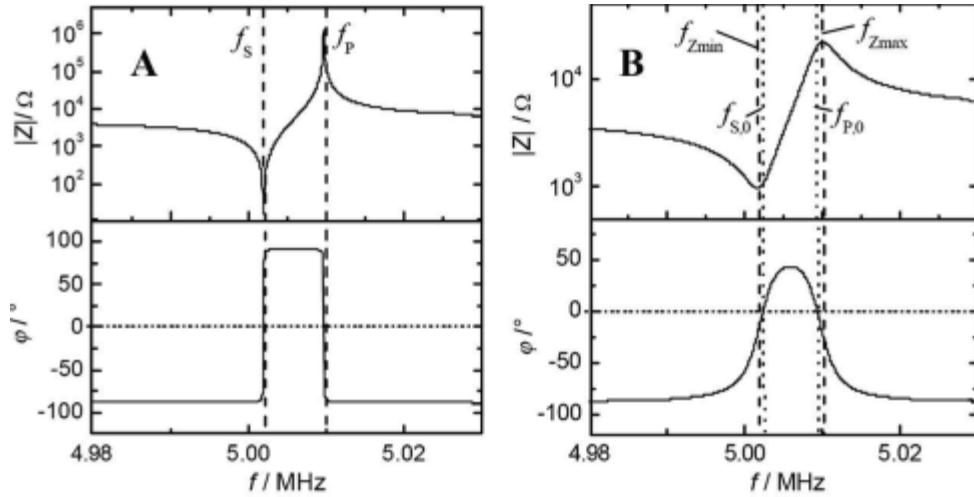
$$L_1 = t_Q^3 \rho / 8A\varepsilon^2 \quad (2.68)$$

Eşitliklerde; ε_{22} kuartzın dielektrik sabitini, ε_0 boş uzayın dielektrik sabitini, t_q kuartz rezanotör ve elektrotların toplam kalınlığını, Λ_i osilasyon yapan QCM yüzeyi ile sıvı içerisindeki sönümlü makaslama dalgasının radyasyonu nedeniyle meydana gelen sönümleme kaybını, ε piezoelektrik gerilim katsayısını, t_Q kuartz üzerindeki kütle tabakası tarafından uygulanan makaslama gerilimini göstermektedir.

C_0 kuartz kristal ve elektrotlar arasındaki elektriksel kapasitansı, R_1 osilasyon enerjisinden kaynaklanan sönümlemeyi (çözeltilerin viskozitesinden ve kristalin yerleştirilmesinden kaynaklanmaktadır), C_1 osilasyonda depolanan enerjiyi ve L_1 elektrot üzerindeki kütledeki değişimden kaynaklanan osilasyonun eylemsizlik bileşenini temsil etmektedir..

Eşitlikler incelendiğinde yalnızca C_0 'ın ε piezoelektrik gerilim katsayısından bağımsız olduğu görülmektedir, L_1 yoğunluğa ve niceliğe bağlıdır, Sauerbrey denklemdaki birim alan başına düşen kütleyle eş değer olmaktadır.

Şekil 2-13'de iki farklı sönümleme faktörü (R) için tipik Bode diyagramları görülmektedir.

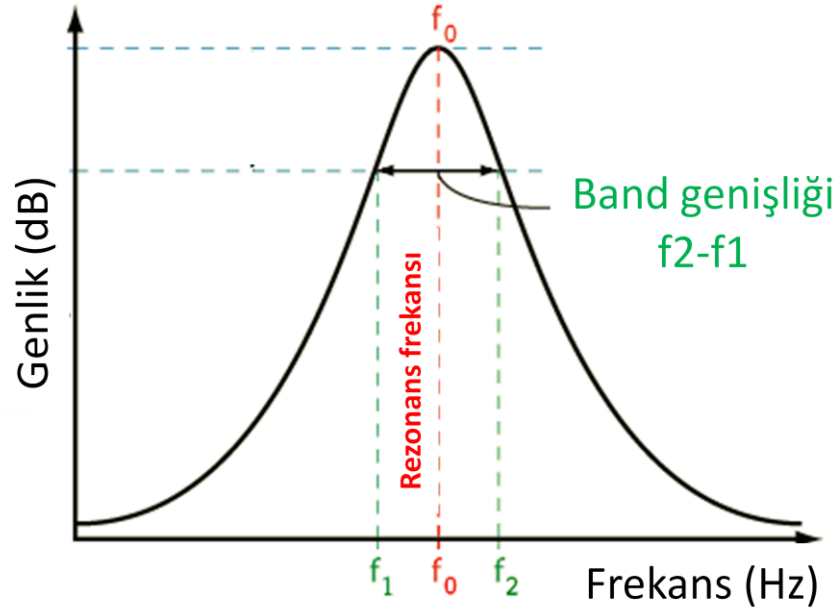


Şekil 2-13 5 MHz kuartz kristalin uyarımdan sonraki Bode diyagramları, A: $R=10 \Omega$ 'daki sönümlenme, B: $R=1000\Omega$ 'daki sönümlenme

C_0 'ın osilasyon devresine paralel konumlanmasından ötürü, iki rezonans frekansı mevcuttur. f_s seri rezonans frekansını, f_p paralel rezonans frekansını temsil etmektedir. Seri rezonans frekansında kristal içerisinden geçen akım uygulanan voltaj ile aynı fazdadır.

$$f_s = (2\pi\sqrt{L_1 C_1})^{-1} \quad (2.69)$$

Kalite faktörü osilasyon yapan sistemlerde osilasyonun verimini belirtmek için kullanılan rezonatörün band genişliğini, rezonans frekansına bağlı olarak karakterize eden boyutsuz bir parametredir (Şekil 2-14). Osilasyon yapan bir sistemin çıkışındaki güç bir frekans ekseninde incelenirse, bu gücün sıfırdan başlayarak yükseldiği, temel frekansta maksimum düzeye ulaştığı ve daha sonra yeniden azalmaya başladığı görülür. Gücün maksimum düzeyin yarısı kadar olduğu frekanslar yarı güç frekanslarıdır. İki yarı güç noktası arasındaki frekans farkı da bant genişliği olarak bilinir. Bant genişliği ne kadar darsa kalite faktörü o kadar yüksektir.



Şekil 2-14 Osilasyon yapan sistemlerin gerilim frekans karakteristiği

Kalite faktörünün matematiksel ifadesi:

$$Q = (2\pi f_s C_1 R_1)^{-1} = 2\pi f_s L_1 / R_1 \quad (2.70)$$

şeklindedir. 2.70 eşitliği Kalite faktörünün Q 'nun R_1 ile olan ilişkisini göstermektedir. Viskozitedeki meydana gelen herhangi bir düşüş miktarı, R_1 in artmasına neden olmaktadır ve kalite faktörünün azalmasına neden olmaktadır, R_1 ve $(\rho_1 \eta_1)^{-1}$ arasında lineer bir bağıntı mevcuttur (Kurtz, Barthelmes, Rüther, Wünshe, & Donner, 2010). Sensör testlerinde kullanılan ölçüm cihazı KSV QCM Z-500 sıvı içerisindeki kuartz kristalin rezonans frekansını ve Q kalite faktörünü belirlemek için empedans analizi yöntemini kullanmaktadır. QCM-Z500 yazılımı iletkenlik değişimini hesaba katarak maksimum admitansta (minimum empedans değerinde) rezonans frekansını hesaplamaktadır. Temel frekanstaki kuartz kristalinin elektrotları arasına gerilim uygulandığında kalınlık makaslama modunda salınım yapacaktır, rezonans frekansı yüzeye tutunan kütle ile orantılı olarak azalacaktır.

2.3 Algılayıcı Moleküller

QCM transduserlerin kimyasal sensör olarak uygulamalarında, hedef analit için istenilen duyarlılık ve seçiciliğin sağlanması algılayıcı moleküller olarak adlandırılan ara yüzeyler ile gerçekleştirilmektedir. Algılayıcı moleküllerin, transduser yüzeyi üzerine homojen olarak “kaplanabilir” olması, uyarımlar (ısı, kimyasal vb.) sonucu bozulmaması yani “kararlı” olması, uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani “geri dönüşümlü” olması, genelde sadece istenilen uyarıma duyarlı bunun dışındakilere az ya da hiç duyarlı olmaması yani “seçici” olması vb. gibi özelliklere sahip olması beklenilmektedir (Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997).

Bir kimyasal bileşiğin algılanma mekanizması, transduser ile temas halindeki algılayıcı molekülün birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine dayanır. İstenilen “duyarlık” ve “seçiciliğin” sağlanması, algılayıcı maddenin seçimiyle yakından ilgilidir (Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997). Bunlara ek olarak bir sensörün duyarlılığı, seçiciliği algılayıcı molekülün transduser yüzeyine kaplama yöntemlerine de bağlıdır. Seçilen algılayıcı madde ile analit molekülleri arasındaki etkileşmelerin kuvvetli olması durumunda duyarlık ve seçicilik artarken, sensörün “geri dönüşümlülüğü” azalmaktadır. Bu etkileşmelerin zayıf olması durumunda, sensör iyi bir geri dönüşümlülük gösterirken, bu kez duyarlık ve seçicilik zayıflamaktadır (Grate & Abraham, 1991). Bununla beraber algılayıcı maddelerin, maksimum duyarlık ve geri dönüşümün sağlandığı sıcaklıklara ısıtılması durumunda, yapısal değişikliklere uğramaması yani “kararlılık” da istenilen bir özelliktir.

Kimyasal ve fiziksel özellikleri göz önünde bulundurularak genellikle düzenli polimer filmler, (Patel, Zhou, Zinszer, & Josse, 2000; Menon, Zhou, & Josse, 1998; Pejic, Barton, Crooke, Eadington, Jee, & Ross, 2009; Zhou, Haimbodi, Everhart, & Josse, 1996; Rösler, Lucklum, Borngraber, Hartmann, & Hauptmann, 1998; Lucklum, Rösler, Hartmann, & Hauptmann, 1996; Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997), moleküler imprinted polimerler (Suedee, Intakong, Lieberzeit, Wanichapichart, Chooto, & Dickert, 2007; Percival, et al., 2001; Dickert, Lieberzeit, Miarecka, Mann, Hayden, & Palfinger, 2004; Lieberzeit, Halikas, Afzal, & Dickert,

2008), kaliksaren gibi makromoleküllerin kullandığı filmler (Rösler, Lucklum, Borngraber, Hartmann, & Hauptmann, 1998; Lucklum, Rösler, Hartmann, & Hauptmann, 1996; Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997) ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalı filmler (Zhou X. C., Zhong, Li, Ng, & Chan, 1997), oksimler (Harbeck, Gürol, Gümüş, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2011; Şen, Gümüş, Gürol, Musluoğlu, Öztürk, & Harbeck) ve ftalosiyeninler (Fietzek, et al., 1999; Spadavecchia, Ciccarella, & Rella, 2005; Dunbar, Richardson, McNaughton, Hutchinson, & Hunter, 2006; Bohrer, et al., 2009; Basova, Tasaltın, Gürek, Ebeoğlu, Öztürk, & Ahsen, 2003; Mumyalmaz, Özmen, Ebeoğlu, & Taşaltın, 2008; Özmen, Tekce, Ebeoğlu, Taşaltın, & Öztürk, 2006; Harbeck, Taşaltın, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2010; Taşaltın, Gürol, Harbeck, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2010; Ahsen, Segade, Velasco, & Öztürk, 2009). gibi malzemeler kimyasal sensörlerde algılayıcı malzeme olarak kullanılmışlardır.

2.3.1 Ftalosiyeninler

18 π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyeninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadırlar. Tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyeninlerin orijinal adı Yunanca'da mineral yağı anlamındaki nafta ve koyu mavi anlamındaki siyanin kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.

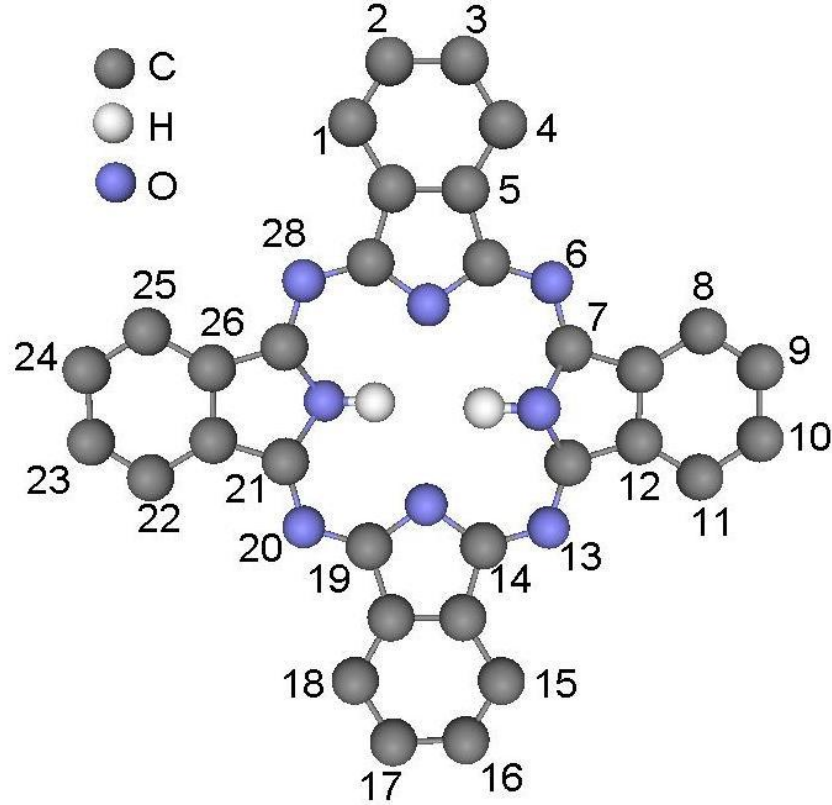
Ftalosiyeninler, çeşitli metallerin molekül merkezine girebildiği ve benzo gruplarının periferik ve non-periferik pozisyonlarına çeşitli sübstituentlerin bağlanması ile moleküle bir takım karakteristik özellikler kazandırabilen (çözünürlük, termal kararlılık, elektronik özellikler v.b.) makro moleküllerdir (Moser & Thomas, 1983). Ftalosiyenin çekirdeğine periferik ve non-periferik sübstituentlerin ilavesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlamaktadır.

2.3.2 Ftalosiyeninlerin Yapıları

Metal içermeyen ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyenin”, “dihidrojenftalosiyenin” (H_2Pc) veya sadece “ftalosiyenin” (Pc) olarak

adlandırılırlar. Merkezinde metal atomu içeren ftalosiyaninler ise “MPc” şeklinde katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak ifade edilirler.

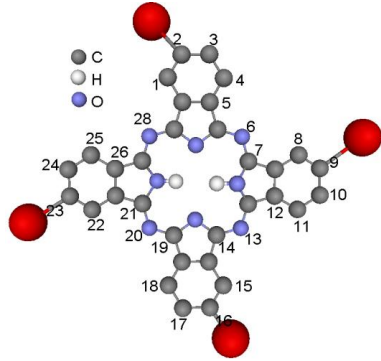
Makrosiklik ftalosiyanin halkası için belirli bir numaralandırma sistemi kabul edilmiştir (Şekil 2-15).



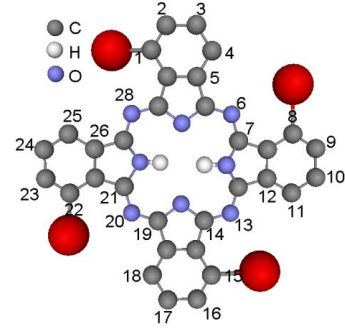
Şekil 2-15 Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve sübstitüentlerine bağlıdır. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla sübstitüsyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferik (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferik olmayan (non-periferik) (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artar (Şekil 2-16). Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğü artırır. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir.

(a)



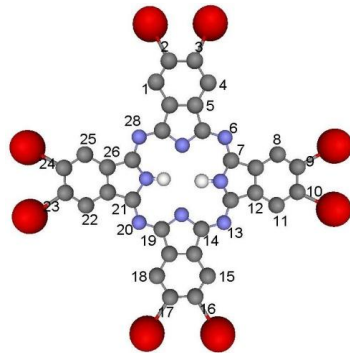
(b)



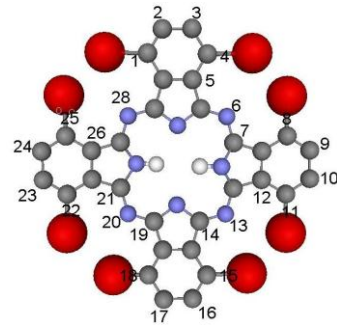
Şekil 2-16 Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin (a) periferel (p) ve (b) non periferel (np) şekilde düzenlenmeleri

Okta süstitüe ftalosiyaninleri periferel ve non-periferel süstitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Periferel ve non-periferel okta süstitüe ftalosiyaninler (Şekil 2-17) tek izomerlidir ve 4,5-disüstitüe veya 3,6-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Birçok durumda, süstitüe ftalosiyaninler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.

(a)



(b)



Şekil 2-17 Okta süstitüe ftalosiyaninlerin (a) periferel (p) ve (b) non- periferel (np) şekilde düzenlenmeleri

Ftalosiyeninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir (Lever, 1965). Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu

varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanın türevi elde edilir (Leznoff & Lever, 1989-1996).

Ftalosiyanınlar yükseltgenip veya indirgenebilen bileşiklerdir. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi ftalosiyanın halkasında da şartlara bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir.

Metalli ftalosiyanınlar elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki farklı kimyasal şekilde sınıflandırılabilirler. Elektrovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerir, organik çözücülerde çözünmez, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu yapıdan ayrılır ve metalsiz ftalosiyanınlar elde edilir.

Kovalent ftalosiyanın kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200 °C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyanın arasındaki bağın sağlam olmasıdır. Ftalosiyanınların kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyanın halkasından ayrılabilir.

Renk ve yüksek kararlılık ftalosiyanınların en önemli fiziksel özellikleridir. Ftalosiyanınların birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyanının rengi süstitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

2.3.3 Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

Özgün süstitüe Pc'lerin tasarımı onların uygulama amaçları ile yakından ilgilidir. Periferel bölgede çözülebilir süstitüentler taşıyan Pc'ler geniş bir kimyasal ve fiziksel özellik aralığına sahiptir.

Bu özellikler arasında yüksekçe konjuge π elektron sistemleri, yakın IR bölgesinde yüksek absorpsiyon, katkılama artışıyla değişik iletkenlik sergileme yeteneği ve fotokatalitik etkiler sayılabilir.

Uygulamalarda; Pc'ler genellikle LB (Langmuir-Blodgett) tekniği, yüksek vakum buharlaştırması tekniği ve spin-coated gibi farklı metotlar kullanarak uygun bir altlık üzerinde ince film olarak Pc moleküllerinin kaplanması ile hazırlanırlar. Çeşitli cihazlarda kullanılacak olan Pc'lerin ince filmleri kullanılmadan önce onların elektriksel (DC ve AC) özellikleri hesaba katılmalıdır. Aktive edici tabakaya sahip herhangi bir cihaz üretmek için yapılmış Pc filmlerinin AC ve DC elektriksel iletkenliklerinin her ikisi üzerinde sıcaklığın etkilerinin bilinmesi gerekmektedir. Böylece doğru tasarım yapılabilir.

Ftalosiyaninler, yazıcı mürekkebi, boya, plastik, petrokimyada katalizör ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyaninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyaninler örneğin, non lineer optik malzeme olarak (Cassstevens, 1990; Leznoff & Lever, 1989-1996), sıvı kristal olarak (Masurel, Sirlin, & Simon, 1987; Simon, Bassoul, & Norvez, 1989), moleküler yarı iletken olarak (Simon, Bassoul, & Norvez, 1989), elektrofotografide (Gregory, 1991), optik veri depolamada (Kuder, 1988), fotovoltaiik hücrelerde (Wöhrle & Meissner, 1991) , gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak (Guilland, Simon, & Germain, 1998) (Valli, 2005) (Zhou R. , 1996), elektrokromik madde olarak ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak (Moreira, 2008) ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

2.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Tez çalışması kapsamında, deneysel yöntem kısmında algılayıcı malzeme olarak metal ftalosiyanin kullanılan kuartz kristal mikrobals (QCM) sensörlerin sudaki düşük konsantrasyonlardaki organik bileşiklerin algılanması için uygun bir kimyasal sensör olduğu belirlenmiştir ve sensör karakteristikleri incelenmiştir. Algılama mekanizmasının anlaşılması ve hesaplamalı yöntemlerle de modellenmesi

tezin kapsamına girmektedir. *Ab initio* yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak MPc algılayıcı bileşiklerindeki analit moleküllerinin adsorbsiyon enerjileri ile su molekülünün adsorbsiyon enerjisi karşılaştırılmıştır ve su içerisinde bulunan QCM sensörlerin sensör cevapları modellenmiştir. Ayrıca bu sonuçlar öncül moleküler orbital teorisi ile yorumlanmıştır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, DFT Hohenberg- Kohn (1964) ve Kohn-Sham (1965) tarafından elektron gazındaki değiş-tokuş etkilerini tasvir eden basit bir metod geliştirme amacına yönelik olarak geliştirilmiştir. DFT, çok atomlu sistemlerinin elektronik yapısını (özellikle temel durum), özellikle atomlar, moleküller ve yoğun madde fiziğini incelemek için fizik ve kimyada kullanılan bir kuantum mekaniği teorisidir. Bu teori ile birçok elektron sistemlerinin özellikleri yoğunluk fonksiyonelleri kullanılarak belirlenebilir. Bundan dolayı yoğunluk fonksiyonel teorisinin adı, elektron yoğunluğunun fonksiyonunun fonksiyonlarının kullanılmasından gelmektedir. DFT yoğun madde fiziği, hesapsal fizik ve hesapsal organikte geçerli olan çok yönlü ve en popüler metotlar arasındadır. (Piecuch, Kucharski, & Bartlett, 1999).

Hohenberg ve Kohn değiş-tokuş enerjisini ihtiva eden toplam enerjinin elektron yoğunluğunun eşsiz bir fonksiyoneli olduğunu (statik bir dış potansiyel olsa bile) kanıtlamışlardır (Hohenberg & Kohn, 1964). Toplam enerji fonksiyonelinin minimum değeri sistemin taban enerji durumudur ve minimum veren yoğunluk gerçek tek parçacık taban durum yoğunluğudur. Kohn ve Sham ise çok elektron probleminin nasıl tek elektronlu öz tutarlı (self-consistent) hale getirildiğini göstermişlerdir.

2.4.1 Söзде Potansiyel (Pseudo Potansiyel)

Atomik baz setinde *pseudo* potansiyel kullanımı gerekli olmamasına rağmen çekirdek elektronlardan kurtulmak için elverişli bir yöntemdir. Böylece düzgün uzaysal noktalar üzerinde yük yoğunluğunun akıcı bir şekilde yayılmasına izin verilmektedir. *Norm-conserving pseudo* potansiyellerinin ilk prensiplerde kullanımı ve teorisi zaten iyi bir şekilde kurulmuştur. SIESTA bu potansiyelleri yarı yerel (her bir l açısai momentum değeri için farklı bir $V_l(r)$ açısai potansiyel) durumda bir veri

dosyadan okur. Genellikle Troullier-Martins parametrelerini (Troullier & Martins, 1991) kullanılır. Kleinman ve Bylander (KB) (Kleinman & Bylander, 1982) tarafından önerilen bu yarı yerel formu tamamen yerel olmayan forma aşağıdaki şekilde dönüştürülür;

$$\hat{V}^{PS} = V_{yerel}(r) + \hat{V}^{KB} \quad (2.71)$$

$$\hat{V}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_l^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}| \quad (2.72)$$

$$v_{ln}^{KB} = \langle \varphi_{ln} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle \quad (2.73)$$

Burada;

$$r = |\vec{r}|, r = \vec{r}/r \text{ ve } \delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r) \cdot \chi_{lmn}^{KB}(r) = r_{\text{çekirdek}}(r) Y_{lm}(\hat{r})$$

KB' nin yansıtma fonksiyonu olup ;

$$X_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \varphi_{ln}(r) \quad (2.74)$$

şeklindedir. Burada φ_{ln} fonksiyonu Blöchl önerdiği ortogonalizasyon şemasında kullanılan ϵ_{ln} enerjili yarı yerel *pseudo* potansiyelinin ψ_{ln} özdeğerlerinden elde edilir.

$$\varphi_{ln}(r) = \psi_{ln}(r) - \sum_{n'=1}^{n-1} \varphi_{ln'}(r) \frac{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \psi_{ln} \rangle}{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln'} \rangle} \quad (2.75)$$

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V^H(r) + V^{XC}(r) \right] \psi_{ln}(r) = \epsilon_{ln} \psi_{ln}(r) \quad (2.76)$$

V^H ve V^{XC} *pseudo*-değerlik yük yoğunluğu için Hartree ve değiş-tokuş potansiyelleridir ve atomik birim olarak $e = \hbar = m_e = 1$ alınmıştır.

Sözde potansiyelinin yerel kısmı olan $V_{yerel}(r)$ temel olarak keyfidir ancak yarı yerel $V_l(r)$ potansiyeline eklenmek zorundadır çünkü tamamının *pseudo*

potansiyelinin kor yarıçapının $r_{\text{çekirdek}}$ ötesinde tüm elektronların potansiyeline eşit olması gerekmektedir. Böylece $r > r_{\text{çekirdek}}$ için $\delta V_l(r) = 0$ ’dır. $V_{\text{yerel}}(r)$ gerçek uzay noktalarını temsil eden tek *pseudo* potansiyel kısmıdır ve bu potansiyeli pozitif yük dağılımı tarafından oluşturulan bir potansiyele eşitlenebilir:

$$\rho^{\text{yerel}}(r) \propto \exp[-(\sinh(abr)/\sinh(b))^2] \quad (2.77)$$

Burada a ve b optimum gerçek uzay yerelleştirme ve ters uzay yakınsama durumlarını eşzamanlı olarak sağlayacak bir değer olarak seçilir. Daha sonra bazı nümerik testler sonucunda $b = 1$ ve $a = 1.82/r_{\text{çekirdek}}$ alınır.

$r_{\text{çekirdek}}$ dışında $V_l(r) = V_{\text{yerel}}(r)$ olduğundan dolayı $\chi_{ln}^{KB}(r)$ değeri ϵ_{ln} değeri hesaba katılmaksızın tam olarak sıfır olur. Genellikle her bir açıl momentum için tek bir yansıtıcı olarak $\chi_{lm}^{KB}(r)$ yeterli olur. Bu durumda değerlik atomik öz değeri olan ϵ_l değerini ϵ_{ln} değerine eşitlenir ve 2.75 eşitliğinde $\varphi_l(r)$ fonksiyonu ψ_l öz durumlarına karşılık gelecek şekilde belirlenir. Bazı durumlarda özellikle alkali metallerde bazı zamanlarda değerlik durumları ile birlikte yarı çekirdek (core) durumlar bulunur. Bu durumlarda eğer hem yarı çekirdek durumunun hem de değerlik elektronlarının açıl momentumları aynı ise *pseudo* potansiyel iyonlar için üretilir. Bu durum iki bağımsız KB yansıtıcı içermektedir ve bunlardan biri değerlik durumları için diğeri yarı çekirdek içindir. Yine de kullanılan *pseudo* potansiyel *ultrasofttan* ziyade *norm-koruyan*’dır. Çünkü potansiyel dalga fonksiyonundan ziyade tam olarak gerçek uzay noktalarını temsil eden sadece elektron yoğunluğunu ihtiva etmektedir. Ayrıca SIESTA kodunda *pseudo* potansiyelinin yerel olmayan kısmı daha az işlemci zamanı harcamasından dolayı diğeri yöntemlere göre daha “ucuz” bir operatöre sahiptir. Bunun sonucu olarak 2.72 eşitliğindeki l_{max}^{KB} değeri daha büyük olarak kullanılabilir ve baz fonksiyonu olarak l_{max} değerinden daha büyük bir birim kullanılabilir.

2.4.2 Baz Kümesi

N-mertebe yöntemleri Hamiltonyen ve örtüşme matrislerinin seyreklik temeline bağlıdır. Bu seyreklik yeterince küçük olan matris elemanlarının ihmalini veya belli bir yarıçap dışında sıfır olması gibi kesin sınırları olan baz orbitallerinin

kullanımını gerektirir. Bu çalışmada ikinci yaklaşım benimsenmiştir çünkü burada enerji kesin varyasyoneldir. Böylelikle yarıçap ile sınırlandırarak yakınsama testi kolaylaştırılmış olur. Bu yarıçap civarında atomik baz orbitallerimiz nümerik radyal fonksiyon ve küresel harmonikten oluşmaktadır. Atom için I , yerleşimler için R_I ;

$$\phi_{lmn}(r) = \phi_{lm}(r_I) Y_{lm}(\hat{r}_I) \quad (2.78)$$

Bu eşitlikte $r_I = r - R_I$. l ve m ile etiketlenmiş olan açısall momentum genellikle keyfi olarak büyük olabilir, aynı açısall bağımlılığı olan fakat farklı radyal bağımlılığa sahip ve geleneksel olarak “çoklu- ζ ” baz diye adlandırılan (n ile indekslenen) birkaç orbital yer alabilir. Bu radyal fonksiyon sonlu açısall ağ’da verilen değerin kübik spline interpolasyonu ile belirlenmektedir. Her bir radyal fonksiyon yarıçapa kadar farklı bir kesim yarıçapına sahip olabilir ve şekli kullanıcı tarafından girdi dosyasına tamamen bağımsız olarak eklenebilir. Pratikte yeterince iyi bir baz set üretmek için otomatik bir prosedüre sahip olmak uygundur. Birkaç otomatik prosedür geliştirilmiştir ve bütünlüğü sağlaması açısından onlardan biri tanımlanmıştır. Kullanıcıya göre büyük ölçüde SIESTA metodunun kendisi bağımsız olsa bile baz setini oluşturmak *pseudo* potansiyelde olduğu gibi kolay değildir.

Minimum baz seti olan “tek- ζ ” durumu için Sankey ve Niklewski (Sankey & Niklewski, 1989) metodu en uygun ve etkili olanıdır. Baz orbitalleri küresel kutu içinde kalan (*pseudo*) atomlarının dalga fonksiyonlarıdır. Diğer bir deyişle $V_l(r)$ atomik *pseudo* potansiyelin $\phi_l(r)$ nümerik dalga fonksiyonlarıdır, $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$ enerjisi için seçim istenilen r_l^C kesim yarıçapının olduğu ilk düğüm noktası;

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l + \delta\epsilon_l) \phi_l(r) \quad (2.79)$$

Bu eşitlikte I ve n indislerini ihmal edilmiştir ve $\phi_l(r_l^C) = 0$ alınmıştır. Bütün orbitaller için sınırlama etkisi benzer olan iyi bir temel baz elde etmek için, tüm atomlar ve açısall momentumlar için yaygın bir r_l^C kesim yarıçapından ziyade yaygın bir $\delta\epsilon$ “enerji kayması” tesbit etmek genellikle daha iyi sonuç vermektedir. Bu orbital yarıçaplarının atomun türüne ve açısall momentumuna bağlı olması anlamına gelmektedir.

Çoklu- ζ bazı için artan düğümlerin sayısı ile *pseudo* potansiyel dalga fonksiyonlarını kullanmak açık bir olasılıktır. Bunların tamamı asimtotik ve dik olmalıdır. Fakat bu tür bazların verimliliği genellikle bağlı olmayan *pseudo* potansiyellerin uyarılma durumlarından dolayı farklı orbitallerin sınırlı yarıçapına bağlıdır. Bu nedenle pratikte bu yöntem verimsizdir. Diğer bir uygun yöntemde farklı iyonlaşma durumları için atomik öz durumlarının kullanılmasıdır. Kuantum kimyasında “ayrık-değerlik” yöntemi olarak adlandırılan farklı bir yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde tek- ζ baz orbitalleri varyasyonel yada atomik öz fonksiyonları tarafından belirlenen Gaussians’ın doğrusal kombinasyonu ile sınırlandırılır. Çift- ζ orbitalleri Gaussians’ın serbest ya da ayrık olan bağlı kombinasyonlarından biridir. Yüksek- ζ orbitalleri daha serbest Gaussians’lar tarafından benzer şekilde üretilir. Nümerik orbitaller bu ayrık-değerlik yöntemine uygulanabilmektedir. Çift- ξ fonksiyonlar $\phi_l^{2\zeta}(r)$, tek- ξ orbitali $\phi_l^{1\zeta}(r)$ ile aynı uzantıya sahiptir fakat yükü ‘ayrık-yarıçap’ r_l^S içerisinde basit bir polinomal olarak davranır:

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), & r < r_l^S \\ \phi_l^{1\zeta}(r), & r \geq r_l^S \end{cases} \quad (2.80)$$

Burada a_l ve b_l , r_l^S eğim ve değerin sürekliliği uygulanarak belirlenir. Böylelikle bu orbitaller r_l^S yarıçapı içinde düzgün ve özelliiksiz davranarak atomik öz fonksiyonların bozulması ile birleştirilir. $r > r_l^S$ ‘de $\phi_l^{1\zeta}$ ’nın normu tesbit edilerek yarıçapı ayarlamak için uygun bulunmuştur. Deneysel olarak mümkün olan bu “ayrık norm” değeri ~ 0.15 ’ dir. $\phi_l^{2\zeta}$ şu şekilde belirlenebilmektedir; r_l^S ’nin ötesinde sıfır olan $\phi_l^{1\zeta} - \phi_l^{2\zeta}$ kullanılıp varyasyonel özgürlük kaybı olmaksızın sıfırdan farklı matris elemanlarının sayısını azaltılır.

Daha iyi yakınsayan sonuçlar elde etmek için atomun değerlik orbitallerine ek olarak genellikle bağ oluşumundaki deformasyon hesabı için kutuplaşma orbitalleri de gereklidir. Tekrar yüksek açısall momentumun *pseudo* atomik orbitallerini kullanmak yetersiz olmaktadır, çünkü ya çok uzundurlar veya bağlanmamaya eğilimlidirler. Bunun yerine değerlik *pseudo* atomik orbitalleri kullanılır. $\phi_{lm}(r) = \phi_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, $l+1$ momentumuna sahip değerlik orbitallerinin olmadığı

düşünülmektedir. Polarize etmek için z-yönünde $\mathcal{E}$ 'luk küçük bir elektrik alan uygulanır. Birinci mertebe pertürbasyon teoremi kullanılarak;

$$(H - E)\delta\varphi = -(\delta H - \delta E)\varphi \quad (2.81)$$

Bu eşitlikte $\delta H = \mathcal{E}z$ ve $\delta E = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0$ çünkü δH özgündür. Pertürbe edilmiş orbitallere seçim kuralları uygulanırsa $l' = l \pm 1, m' = m$ ile şu bileşenlere sahip olur;

$$\begin{aligned} \delta H \phi_{lm}(r) &= (\mathcal{E}r \cos \theta) (\phi_l(r) Y_{lm}(\hat{r})) = \mathcal{E}r \phi_l(r) (c_{l-1} Y_{l-1,m} \\ &+ c_{l+1} Y_{l+1,m} \delta \phi_{lm}(r) = \varphi_{l-1}(r) Y_{l-1,m}(\hat{r}) + \varphi_{l+1}(r) Y_{l+1,m}(\hat{r}) \end{aligned} \quad (2.82)$$

Genellikle baz setinde $l-1$ açısal momentumlu orbitaller bulunduğundan, 2.73 'deki ifadeler 2.72' de yerine konulup $l+1$ bileşenleri seçilir ve $Y_{l+1,m}^*$ ile çarpılıp açısal değerler üzerinden integral alınır ve eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] \varphi_{l+1}(r) = -r \phi_l(r) \quad (2.83)$$

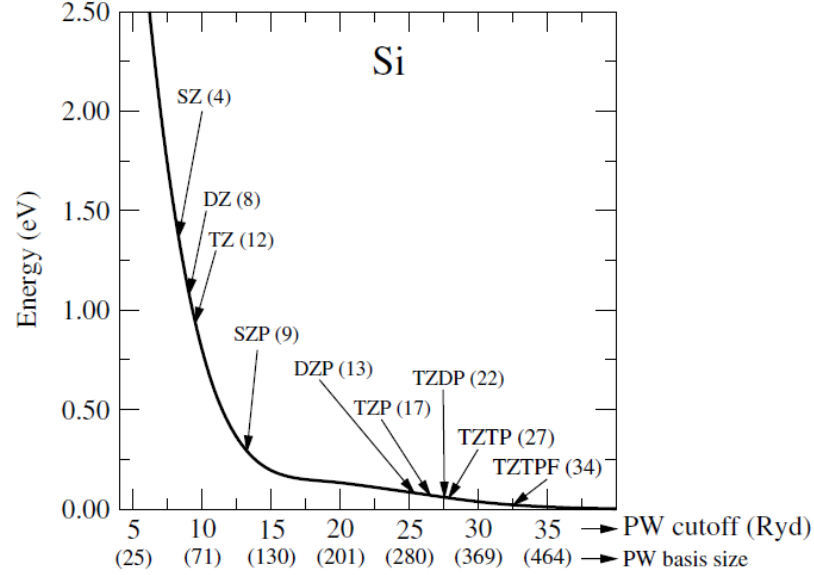
Bu eşitlikte sadece φ_{l+1} ' in normalizasyonunu etkileyen $\mathcal{E}$ ve c_{l+1} faktörleri elde edebilmektedir. Polarizasyon orbitalleri baz sete eklenirse:

$$\varphi_{l+1,m}(r) = N \varphi_{l+1}(r) Y_{l+1,m}(\hat{r}) \quad (2.84)$$

Burada N normalizasyon sabitini ifade etmektedir.

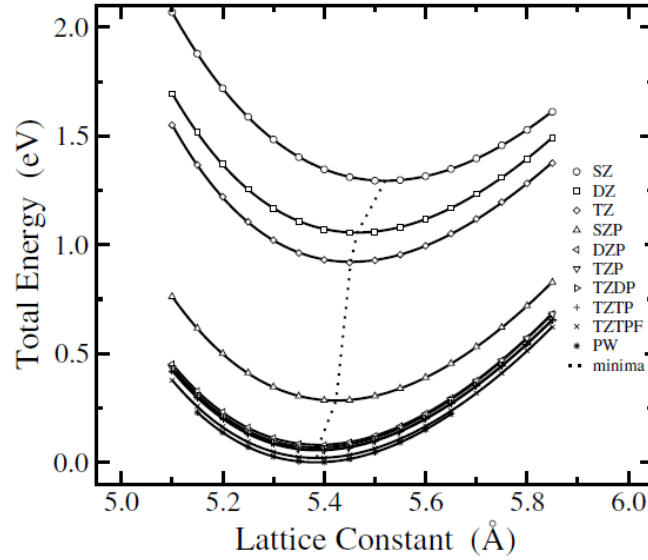
Minimum SZ baz seti oluşturmak için gerekli olan uygun sürecin yarı kuantumsal simülasyonlar için uygun olduğunu ve çift- ζ artı polarizasyonlu (DZP) baz setinin çalışılan bir çok konuda yüksek kalitede sonuçlar verdiği bulunmuştur. Böylece doğru yakınsama sonuçları ile hesaplama maliyetinin uygunluğu arasındaki dengeyi iyi kullanabilmesi açısından SIESTA' da baz seti için standart değer DZP alınmıştır. Alkali ve bazı geçiş metallerinin olduğu durumlarda kaliteli sonuçlar için yarı kor durumlarının da hesaba katılması gerekir. Son zamanlara da molekül ve

katılar için varyasyonel olarak optimizasyonlarında daha etkili yeni baz setleri elde edilmiştir.



Şekil 2-18 Düzlem dalga baz seti ile SIESTA'nın kullanmış olduğu atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olan baz setlerin toplan enerji yakınsama sonuçlarının karşılaştırılması.

Şekil 2-18'de DZP setleri enerji karşılaştırmaları ve geometri hesaplamalarında kullanılan cut-off ile karşılaştırılırken, SZ baz setleri Car-Parrinello moleküler dinamik simülasyonlarının kullanıldığı düzlem-dalga kesme (cut-off) enerjileri ile karşılaştırılmaktadır. Beklenildiği gibi baz orbitalleri sayısı bakımında LCAO daha etkilidir. Bu etki düzlem dalgaları için daha hızlı algoritmalara karşı dengeli olmalı ve LCAO baz kullanımında $O(N)$ metoduna uyum göstermelidir. Yine de $O(N)$ fonksiyonlarını kullanmadan SIESTA'nın benzer kalitede bir düzlem dalga hesaplamalarından çok daha hızlı olduğu bulunur.



Şekil 2-19 Bulk silikon için farklı baz setleri kullanılarak örgü sabitine karşı atom başına düşen toplam enerji grafiği

Şekil 2-19’da farklı baz boyutları için örgü parametrelerinin fonksiyonu olarak silikonunun toplam enerji yakınsama eğrileri gösterilmektedir. Pratikte kullanılan çoğu düzlem-dalga hesaplamalarıyla karşılaştırıldığında standart DZP bazının zaten oldukça iyi yakınsama sonuçları verdiği görülmektedir.

2.4.3 Elektron Hamiltonyen

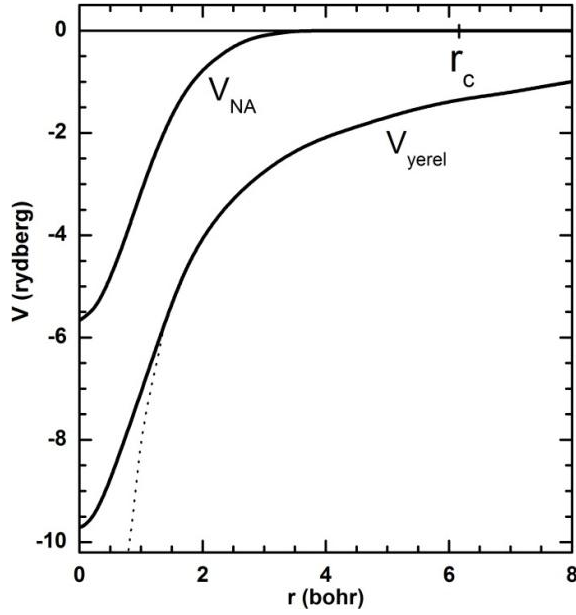
Yerel olmayan *pseudo* potansiyel yaklaşımı içinde, tek elektron Hamiltonyeni standart Kohn-Sham eşitliği şu şekilde yazılmaktadır:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{yrel}(r) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^H(r) + V^{XC}(r) \quad (2.85)$$

Bu eşitlikte $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ kinetik enerji operatörü, I atom indeksi, $V^H(r)$ ve $V^{XC}(r)$ toplam Hartree ve XC potansiyeli, $V_I^{yrel}(r)$ ve $\hat{V}_I^{KB}$ I indeksli atomun *pseudo* potansiyelinin yerel ve yerel olmayan KB kısmıdır.

Uzun mesafeli V_I^{yrel} potansiyelini yok etmek için, ρ_I^{atom} atom elektron yoğunluğu tarafından oluşturulan V_I^{atom} potansiyeli ile gösterip, uygun değerlik atom yükleri ile baz fonksiyonları doldurularak yapılandırılır. Atomun baz

orbitallerinin kesim yarı çapı $r_I^c = \max_l(r_{Il}^c)$ ötesinde sıfırken, nötr atom potansiyeli (NA) $V_I^{NA} = V_I^{yerel} + V_I^{atom}$ bu yarıçapın ötesinde de hemen hemen sıfırdır.



Şekil 2-20 Silikon için yerel pseudo potansiyel

$\delta\rho(r)$ ile öz yineleyen elektron yoğunluğu $\rho(r)$ arasında fark olmasına ve toplam atom yoğunluğunun $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$ olmasına ve genellikle $\rho(r)$ ' den daha küçük ve integralinin sıfır olduğu $\delta\rho(r)$ tarafından üretilen elektrostatik potansiyelin $\delta V^H(r)$ olduğunda toplam Hamiltonyen yeniden yazılırsa;

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(r) + \delta V^H(r) + V^{XC}(r) \quad (2.86)$$

olur. İlk iki terimin matris elemanları sadece iki-merkez integrali içerir ki ters uzayda hesaplanıp atomlar arası mesafenin bir fonksiyonu olarak tablo haline getirilmiştir. Geride kalan terimler üç boyutlu gerçek uzay noktalarında hesaplanabilen potansiyellerdir.

2.4.4 Toplam Enerji

Kohn-Sham toplam enerji bant yapısı (BS) enerjiyi artıran bazı düzeltme terimlerinin toplamı olarak yazılabilir. Bant yapısı terimleri ψ_i dolu durumların enerjilerinin toplamıdır:

$$E^{BS} = \sum_i n_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} = Tr(H\rho) \quad (2.87)$$

Spin ve k-örneklemleri burada kolaylık olması açısından verilmemiştir. ψ_i Hamiltonyenin öz vektörleridir, Khon-Sham fonksiyonunu anlamak için önemlidir ve ‘Bohr-Oppenheimer yüzeyi’ olarak adlandırılan dış bölgeyi belirlemektedir. Düzeltme terimleri elektron yoğunluğunun ve atomik pozisyonlarının fonksiyonudur. Kohn-Sham toplam enerji yazılırsa;

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \int V^H(r) \rho(r) d^3r + \int (\epsilon^{xc}(r) - V^{xc}(r)) \rho(r) d^3r + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.88)$$

Bu eşitlikte I, J atomik indeks. $R_{IJ} = |\vec{R}_J - \vec{R}_I|$, Z_I, Z_J değerlik iyon *pseudo* atom yüküdür ve $\epsilon^{xc} \rho(r)$ değiş-tokuş ve korelasyon enerji yoğunluğudur. Son terimin uzun mesafe etkileşimini engellemek için $-Z_I/r$ ’nin asimtotik davranışı olan V_I^{yrel} yerel *pseudo* potansiyel kurulur, elektrostatik potansiyeli $V_I^{yrel}(r)$ ‘ye eşit olan yaygın iyon yükü;

$$\rho_I^{yrel}(r) = -\frac{1}{4} \nabla^2 V_I^{yrel}(r) \quad (2.89)$$

Bu eşitlikte elektron yoğunluğu pozitif kabul edilir böylece $\rho_I^{yrel}(r) \leq 0$ olur. Bu durumda son terim yeniden yazılırsa;

$$\sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} U_{IJ}^{yrel}(R_{IJ}) + \sum_{I < J} \delta U_{IJ}^{yrel}(R_{IJ}) - \sum_I U_I^{yrel} \quad (2.90)$$

U_{IJ}^{yrel} , I ve J atomlarında yaygın iyon yükü ile elektrostatik potansiyel arasındaki etkileşmedir,

$$U_{IJ}^{yrel}(|\vec{R}|) = \int V_I^{yrel}(r) \rho_J^{yrel}(\vec{r} - \vec{R}) d^3r \quad (2.91)$$

δU_{IJ}^{yrel} çekirdek yoğunluğunun aşırı yayılmış olduğu zaman iyon yükleri arasındaki olası bir örtüşmeyi düzeltmek için küçük bir kısa mesafeli etkileşim terimidir;

$$\delta U_{IJ}^{yere\ell}(R) = \frac{Z_I Z_J}{R} - U_{IJ}^{yere\ell}(R) \quad (2.92)$$

$U_I^{yere\ell}$ iyon yüklerinin kendilerini etkilemesi durumudur; ilk toplam teriminde $I=J$ alınmıştır:

$$U_I^{yere\ell} = \frac{1}{2} U_{II}^{yere\ell}(0) = \frac{1}{2} \int V_I^{yere\ell}(r) \rho_I^{yere\ell}(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.93)$$

$\rho_I^{NA} = \rho_I^{yere\ell} + \rho_I^{atom}$ ifadesi kullanılarak 2.84 eşitliği yeniden yazılırsa;

$$E^{KS} \sum_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{KB}) \rho_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} U_{IJ}^{NA}(R_{IJ}) + \sum_{I<J} \delta U_{IJ}^{yere\ell}(R_{IJ}) - \sum_I U_I^{yere\ell} + \int V^{NA}(r) \delta \rho(r) d^3 r + \frac{1}{2} \int \delta V^H(r) \delta \rho(r) d^3 r + \int \epsilon^{XC}(r) \rho(r) d^3 r \quad (2.94)$$

burada $V^{NA} = \sum_I V_I^{NA}$ ve $\delta \rho = \rho - \sum_I \rho_I^{atom}$ ifadesine eşittir ve

$$U_{IJ}^{NA}(R) = \int V_I^{NA}(r) \rho_J^{NA}(\vec{r} - \vec{R}) d^3 r = -\frac{1}{4\pi} \int V_I^{NA}(r) \nabla^2 V_J^{NA}(\vec{r} - \vec{R}) d^3 r \quad (2.95)$$

olur.

İki-merkez integrali olarak $V_I^{NA}(r)$ 'den elde edilen açısall potansiyel çiftidir ve aynı yöntemle kinetik enerji matris elemanları belirlenirse;

$$T_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_\nu \right\rangle = -\frac{1}{2} \int \phi_\mu^*(r) \nabla^2 \phi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_{\mu\nu}) d^3 r \quad (2.96)$$

$$V_{\mu\nu}^{KB} = \sum_\alpha \langle \phi_\mu | \chi_\alpha \rangle V_\alpha^{KB} \langle \chi_\alpha | \phi_\nu \rangle \quad (2.97)$$

burada toplam ϕ_μ ve ϕ_ν ile simültane olarak örtüşen tüm KB yansıtıcıları χ_α 'dır.

SIESTA tarafından kullanılan toplam enerji ifadesi 2.69 eşitliği olmasına rağmen, $\frac{1}{2} \sum_{IJ} U_{IJ}^{NA}(R_{IJ})$ nin $I=J$ terimi $\sum_I U_I^{local}$ ile birleştirildiğinde;

$$E^{KS} \sum_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{KB}) \rho_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} U_{IJ}^{NA}(R_{IJ}) + \sum_{I<J} \delta U_{IJ}^{yere\ell}(R_{IJ}) - \sum_I U_I^{atom} + \int V^{NA}(r) \delta \rho(r) d^3 r + \frac{1}{2} \int \delta V^H(r) \delta \rho(r) d^3 r + \int \epsilon^{XC}(r) \rho(r) d^3 r \quad (2.98)$$

ifadesi yazılabilir. Burada:

$$U_I^{atom} = \int_0^\infty (V_I^{yere}l(r) + \frac{1}{2}V_I^{atom}(r)\rho_I^{atom}(r)4\pi r^2 dr \quad (2.99)$$

izole atomların elektrostatik enerjisidir.

2.90 eşitliğindeki son üç terim gerçek-uzay noktaları kullanılarak hesaplanmıştır. Uzun mesafeli potansiyellerden kurtulmak için 2.90 eşitliğinin avantajı göreceli olarak yavaş değişen değiş-tokuş ve korelasyon enerji yoğunluğunun yanı sıra, grid integrallerinin genellikle $\rho(r)$ 'den çok daha küçük $\delta\rho(r)$ 'yi içermesidir. Böylece sonlu bir grid aralığı ile hatalar büyük bir şekilde azalır. Kinetik enerji matris elemanları herhangi bir grid integrali olmadan tam doğru bir şekilde hesaplanabilir.

Bu gerçek fiziksel koşullar nedeniyle veya öz yinelemeli iterasyonu hızlandırmak için, sonlu bir elektronik sıcaklık T veya sabit bir kimyasal potansiyel μ tanıtmak için sık sık tercih edilir. Daha sonra minimize olan fonksiyon serbest enerjidir;

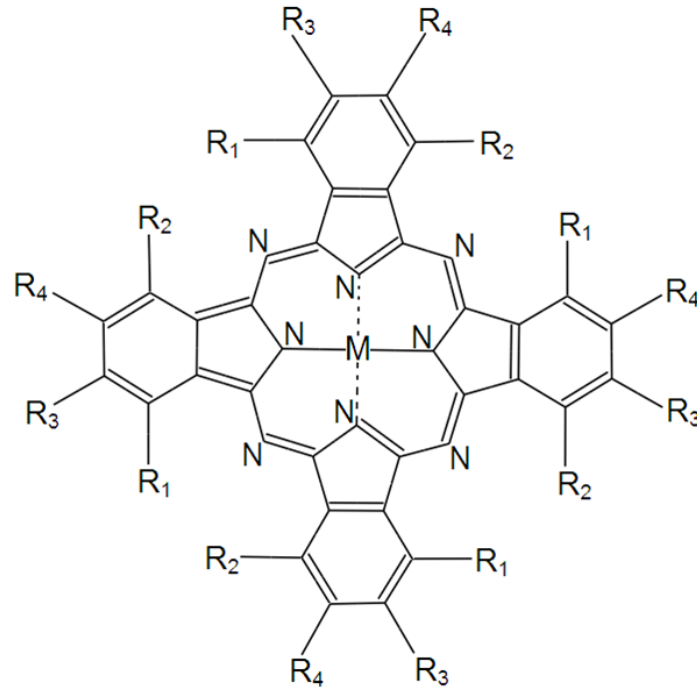
$$F(\vec{R}_I, \psi_i(r), n_i) = E^{KS}(\vec{R}_I, \psi_i(r), n_i) - \mu \sum_i n_i - k_B T \sum_i (n_i \log n_i + (1 - n_i) \log(1 - n_i)) \quad (2.100)$$

n_i ' ye göre minimizasyonda genellikle Fermi-Dirac dağılımı $n_i = 1/(1 + e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T})$ daha kazançlıdır.

3 DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Algılayıcı Moleküller

Su içerisinde bulunan uçucu organik bileşikleri algılamak için kuartz kristal mikrobals (QCM) transduser yapılarında algılayıcı malzeme olarak Şekil 3-1’de genel yapısı görülen metal ftalosiyanın (MPc) molekülleri kullanılmıştır. Floroalkoksi (florlu) ve alkoksi (florsuz) süstitüe grupların farklı konfigürasyonlarda yapılandıkları ve 4 farklı metal iyonun (Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2}) merkez metali olarak seçildiği toplam 24 ftalosiyanın molekülü belirlenmiştir. Bu ftalosiyanın moleküllerinin seçilmesinin nedeni, süstitüe grup türünün (florlu, florsuz), süstitüe grup sayısının (tetra, okta), süstitüe grup pozisyonunun (perifer al (p), non-perifer al (np)) ve merkez metal iyonunun sensör duyarlılığı üzerine etkisini incelemektir.



Şekil 3-1 Metalli ftalosiyanınların genel yapısı, M: metal, R:süstitüe gruplar

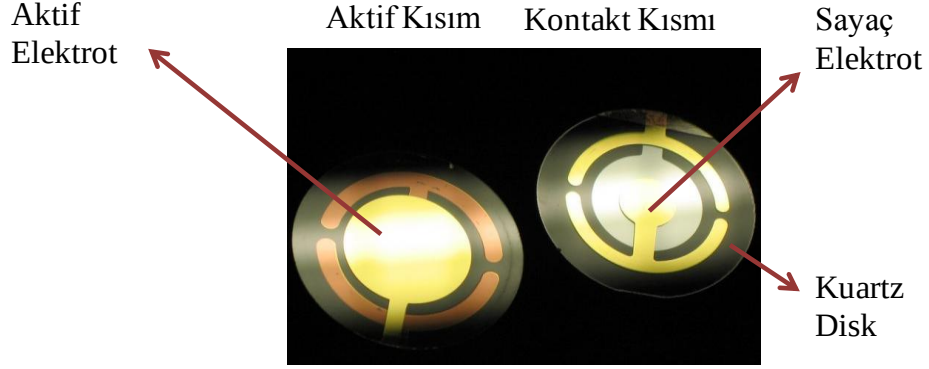
Tablo 3-1 Seçilen metalli ftalosiyenin kimyasal yapıları

Kod	Süstitüe Gruplar	Süstitüsyon Paterni	Metal
1	$R_1=O-CH_2CH_2CH_3$; $R_2= R_3= R_4=H$	tetra, np	Ni, Zn, Cu, Co
2	$R_1=O-CH_2CF_2CHF_2$; $R_2= R_3= R_4=H$	tetra, np	Ni, Zn, Cu, Co
3	$R_1= R_2= R_3=H$; $R_4= O-CH_2CH_2CH_3$	tetra, p	Ni, Zn, Cu, Co
4	$R_1= R_2= R_3=H$; $R_4= O-CH_2CF_2CHF_2$	tetra, p	Ni, Zn, Cu, Co
5	$R_1= R_2= H$; $R_3= R_4= O-CH_2CH_2CH_3$	okta	Ni, Zn, Cu, Co
6	$R_1= R_2= H$; $R_3= R_4= O-CH_2CF_2CHF_2$	okta	Ni, Zn, Cu, Co

Her bir molekül için kimyasal yapıyı gösteren kodlar Tablo 3-1’de verilmiştir. Süstitüe grup sayısına göre bileşikler tetra veya okta konfigürasyona sahip bileşikler olarak sınıflandırılmıştır. Tetra süstitüe bileşiklerin periferel ve non-periferel pozisyonları mevcuttur. Örneğin CuPc2 kodu, merkez metal iyonu bakır olan, floroalkoksi süstitüe gruba sahip, süstitüe grubun non-periferel pozisyonda bulunduğu tetra bileşiği temsil etmektedir. Tek numaralı rakamlar florsuz bileşikler, çift numaralı rakamlar ise florlu bileşikler göstermektedir. Alkoks (florsuz) süstitüe gruba sahip bileşikler sıvı içerisinde sensör yüzeyinde stabil kalmadıkları için floralkoksi (florlu) süstitüe gruba sahip bileşiklerin deneysel sonuçları mevcuttur.

3.2 QCM Transduserler

Yapılan tez çalışması kapsamında transduser olarak altın elektrotlara sahip, ticari 4,95 MHz AT-kesim kuartz kristaller (kristal çapı: 14 mm, algılayıcı elektrot çapı: 10 mm, kontakt elektrot çapı: 5mm, aktif sensör yüzeyi: 20mm²) kullanılmıştır (Şekil 3-2). Kristal yüzeyi, yüzey pürüzlülüğünü en aza indirmek için parlatılmıştır. Elektriksel bağlantının kolay ve sorunsuz olması amacıyla her iki elektrot için temas noktaları arka tarafta olacak şekilde yerleştirilmiştir. Kristaller KVG Quartz Crystal Technology GmbH (Almanya) firmasından temin edilmiştir.



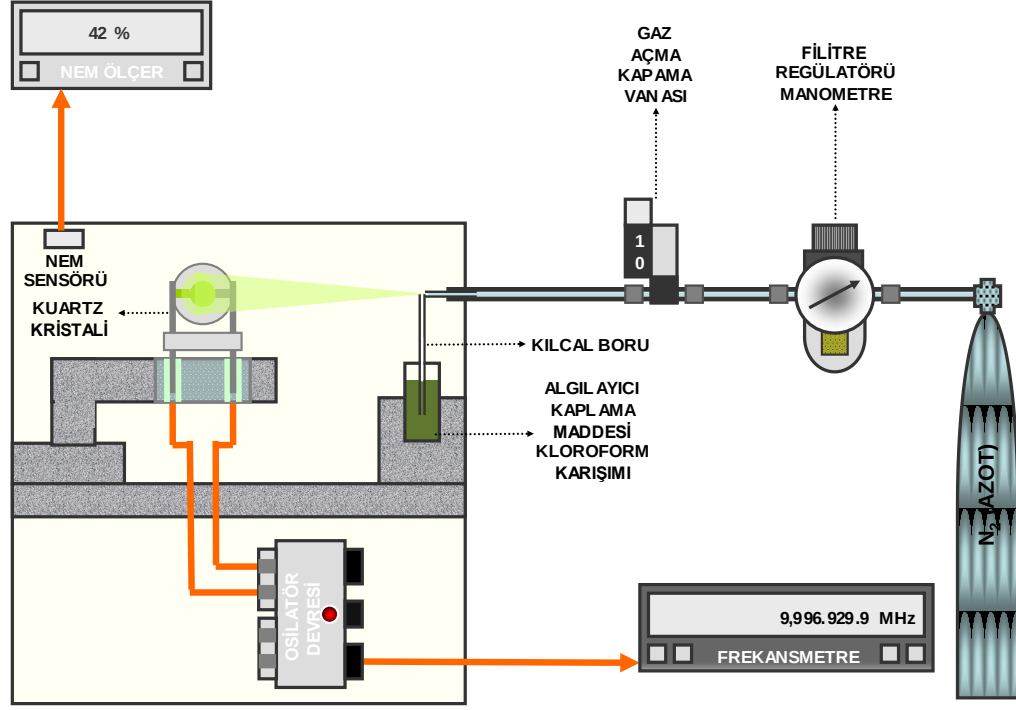
Şekil 3-2 4.95 MHz kuartz kristal mikrobals (QCM) yapısı, QCM kristalinin aktif ve kontakt kısmında bulunan aktif ve sayaç elektrotlar

3.3 Sensör Hazırlama

Sensör geliştirilmesi sürecinde ilk aşama algılayıcı moleküllerin transduserler üzerine jet-spray tekniği ile kaplanmasıdır (Şekil 3-3). Kaplama sistemi ortam sıcaklığını ve nemini kontrol etmek ve tozsuz, temiz bir ortam elde edebilmek amacıyla bir glove box içerisine yerleştirilmiştir. Taşıyıcı gazın (saf azot) basıncı 100 kPa olarak sabitlenmiştir ve bir regülatör yardımı ile kontrol edilmektedir. Algılayıcı malzemelerden oluşan 1mg/ml konsantrasyon değerine sahip çözelti, Pc'lerin aseton içerisinde çözülmesi ile hazırlanmaktadır. Kaplama işleminden önce kristaller üzerlerinde herhangi bir toz kalıntısı kalmadığından emin olmak için aseton ile yıkayıp azot akışı altında kurutulmuştur.

Jet-spray kaplama tekniği basınç farkının oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Kaplama sisteminde QCM numunelerinin kaplandığı ortama vakum yapılabilir, istenilen gaz ortamı oluşturulabilmektedir. Ayrıca ortamın nem ve sıcaklığı sensör aracılığı ile kontrol edilebilmektedir. Azot gazı algılayıcı maddeyi içeren çözeltiye batırılmış ince boru üzerinden belli bir hızla geçtiğinde, borunun ucunda düşük basınç elde edilir. Borunun ucundaki basınç düşük olduğu için çözelti yukarı doğru çıkar ve hızla akan gaz ile QCM üzerine püskürtülür. Çözeltide kullanılan çözücü uçucu bir madde olarak seçilir, dolayısıyla taşıyıcı gazla beraber çözelti QCM üzerine giderken çözücü buharlaşır. Böylece QCM üzerine istenilen madde kaplanmış olur. Kaplama esnasında QCM frekans kayması online olarak takip edilmektedir ve istenilen frekans değerine ulaşıldığında püskürtme işlemi

durdurulmaktadır. Kaplanan ince film yüzeyinde çözücü kalmaması için sensör testlerinden önce 50 °C sıcaklıkta sensörler bir gün boyunca muhafaza edilmektedir.

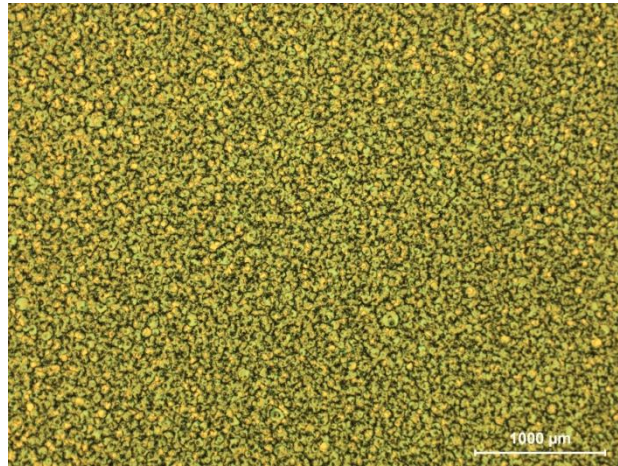


Şekil 3-3 Algılayıcı moleküllerin QCM transduser yüzeyine kaplanmasında kullanılan jet-spray kaplama sistemi (Esen, 2004)

3.3.1 Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Sıvı ortam içerisinde gerçekleştirilen QCM sensör ölçüm performanslarının yüksek olması, transduser üzerine kaplanan ftalosiyanın ince filmlerin düşük pürüzlülüğe ve yüksek homojenliğe sahip olmasına bağlıdır. Her iki yüzey parametresi sensör performansı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir, sensörlerin gürültü seviyesi ve yüksek harmoniklerin stabilitesi ile ilişkilidirler. Sensörün gürültü seviyesi, sensörün çözünürlüğünü ve algılama limitini etkiler. İyi bir sensör performansının belirteci, empedans spektrumundaki rezonans pikinin kalite faktörüdür. Tez çalışması kapsamında seçilen ftalosiyanınlar ile kaplanarak hazırlanan sensörlerin sıvı içerisindeki kalite faktörleri 2000'in üzerindedir ve sensör gürültü değerleri 1 kHz'in altındadır. Bu mükemmel sensör karakteristikleri düşük yüzey pürüzlülüğü ile doğrudan ilişkilidir.

Algılayıcı moleküllerin QCM yüzeyi üzerindeki homojen dağılımını görmek amacıyla 100 X büyütme ile optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Şekil 3-4'te CuPc6 kodlu bileşik ile kaplanan QCM sensörün yüzeyindeki ince filmin optik mikroskop görüntüsü görülmektedir. Görüntüler aydınlık alanda elde edilmiştir. Kullanılan NİKON L150 marka optik mikroskop malzemelerin içyapısını inceleme olanağı sağlayarak malzeme hakkında bilgi (çatlak, korozyon, kalıntı, yorulma, tane yapısı, yapı oluşumları, yapı değişiklikleri vb.) verir. 10 X ile 100 X büyütme arasında inceleme olanağına sahiptir. QCM'in altın elektrodu üzerine kaplanan ince filmin homojen olarak yüzeye tamamen kaplandığı görülmektedir. Sarı renkli kısımlar film yüzeyindeki küçük çıkıntıları, yeşil renkli kısımlar ise çukur noktaları göstermektedir. Film yüzeyinin pürüzlülük değeri AFM sistemi ile yapılan yüzey analizi ile tespit edilmiştir.



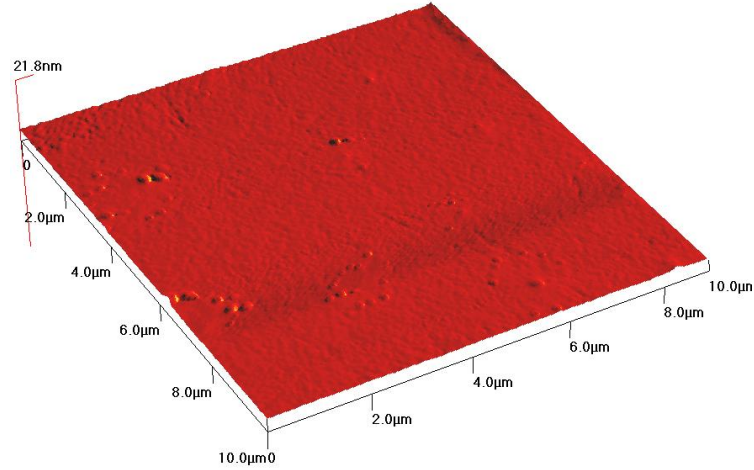
Şekil 3-4 CuPc6 kodlu bileşik ile kaplanan QCM sensörün yüzeyindeki ince filmin optik mikroskop görüntüsü

Jet -spray tekniği ile kuartz kristaller üzerine kaplanan filmlerinin Quesant Q-Scope AFM sistemi ile $1600 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanda non-kontakt modu ile yüzey analizi yapılmıştır. Bu modda AFM'nin titreşen probu yüzeye yaklaşır ve temas etmeden mümkün olan en yakın mesafede yüzey boyunca tarama yapar. Yüzeyde örnekleme ile görüntülenen mikroskopik topografya 1 Hz tarama hızı ile elde edilir. Kuadratik ortalama pürüzlülük (R_q) ve aritmetik ortalama pürüzlülük (R_a) her örneğin farklı bölgelerinden seçilen alanlarda (merkez- kenar v.b.) 8–10 tarama çizgisi ile belirlenir. Kuadratik ortalama değer; yüzey pürüzlülük profiline karşılık gelen y-koordinatlarının kuadratik ortalamasıdır. Aritmetik ortalama pürüzlülük ise yüzey

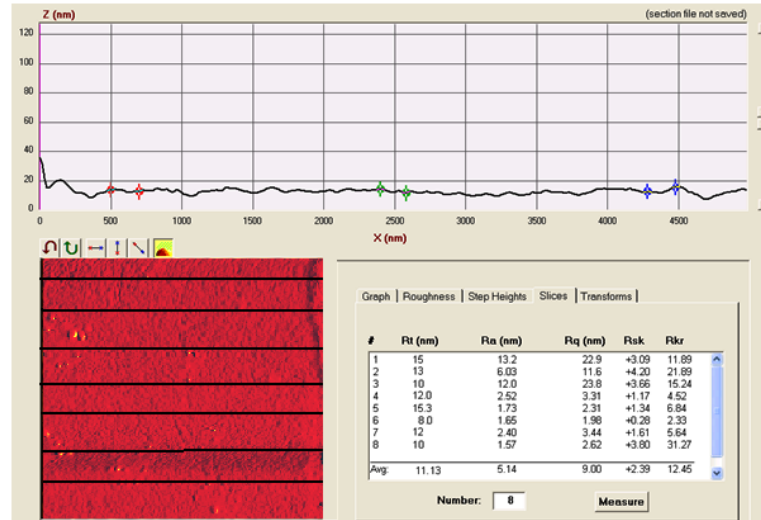
pürüzlülük profiline karşılık gelen y- koordinatlarının mutlak değerlerinin aritmetik ortalamasıdır.

CuPc6 kodlu algılayıcı malzemenin iki boyutlu AFM görüntüsü Şekil 3-5’de verilmiştir. Film küçük taneciklere sahiptir ve morfolojik yapısı oldukça düzgündür. Hazırlanan filmin kuadratik ortalama (rms) pürüzlülüğü 9 nm, aritmetik ortalama pürüzlülüğü 5 nm olarak ölçülmüştür.

(a)



(b)



Şekil 3-5 (a) QCM transduser yüzeyine kaplanan CuPc6 ince filmin iki boyutlu AFM görüntüsü. (b) Aynı filmin pürüzlülük profili ve morfoloji analizi

Yüzey özellikleri incelenen diğer bileşikler için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Püskürtme (jet-sprey) kaplama metodu ile elde edilebilen düşük pürüzlülük ve yüksek homojenliğe sahip yüzeylerin eldesi, ftalosiyanın malzemelerin sıvı içerisindeki QCM uygulamalarını ilgi çekici hale getirmektedir.

3.4 Analitler

Yaygın olarak kullanılan yedi adet organik çözücü analit olarak kullanılmıştır: diklormetan, kloroform, toluen, trikloretilen, klorbenzen, tetrakloretilen ve p-ksilen. Ayrıca bu analitler Environmental Protection Agency (EPA) standardına göre içme suyu içerisinde bulunması zararlı olan bileşiklerdir. Molekül ağırlıkları, logP değerleri ve sudaki çözünürlük değerleri Tablo 3-2’de listelenmiştir.

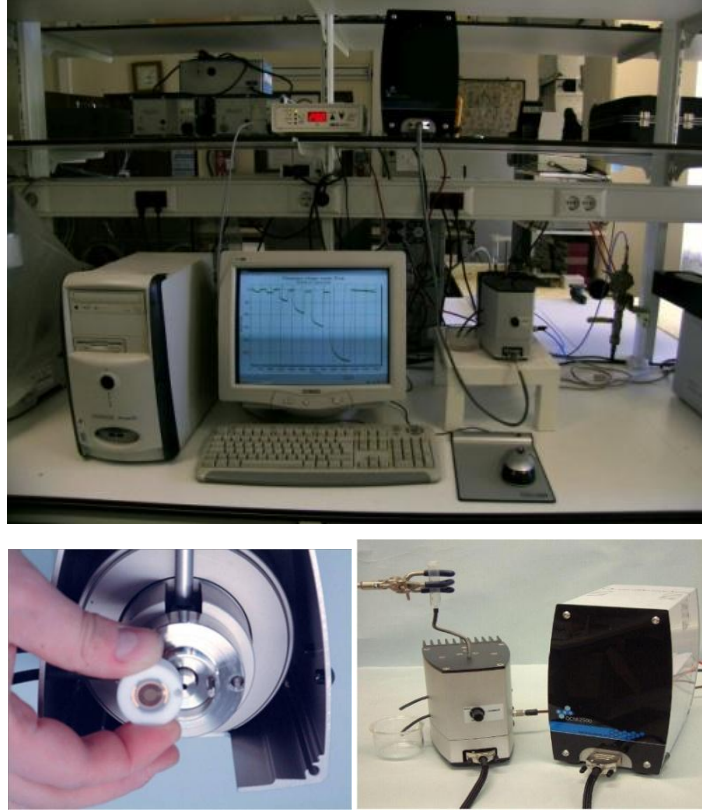
Tablo 3-2 Kullanılan analitlerin fiziksel özellikleri: molekül ağırlığı, oktanol/su dağılım katsayısı ve suda çözünürlükleri (<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemisplus/>)

Analit Adı	Ma (g/mol)	log P (oktanol-su)	Sudaki Çözünürlük (mg/L)
Diklormetan	84.93	1.25	13000
Kloroform	119.38	1.97	7950
Trikloretilen	131.39	2.42	1280
Toluen	92.14	2.73	526
Klorbenzen	112.56	2.84	498
p-ksilen	106.17	3.15	162
Tetrakloretilen	165.83	3.4	206

Analitler içerisindeki klorokarbonlar yaygın çevresel kirleticilerdir ve insan sağlığı için son derece tehlikelidirler. Kullanılan analitler yüksek saflıktadırlar ve herhangi bir safsızlaştırılma işlemi gerçekleştirilmemiştir. Sudaki çözünürlük değerlerine göre mikropipet yardımıyla 10 veya 100 µl analit, 500 ml saf su içerisine eklenerek çalkalayıcıda belirli bir süre boyunca karıştırılmaktadırlar. Her ölçüm öncesinde yeni stok çözelti hazırlanmaktadır. Ölçülmek istenilen konsantrasyon miktarı, hazırlanan stok çözelti istenilen oranda seyreltilerek elde edilmektedir. Ölçüm yapılan konsantrasyon değerleri 0,87 ppm ile 294 ppm arasında değişmektedir.

3.5 Sensör Test Sistemi

Sensör testleri için, termostatlı ölçüm hücresine sahip, QCM-Z500 cihazı (KSV Instruments, Finlandiya) kullanılmıştır (Şekil 3-6). KSV QCM-Z500 cihazı sıvı içerisindeki kuartz kristalin 5-55 MHz frekans aralığındaki rezonans frekansını ve rezonansın kalite faktörünü (Q) empedans analizi ile belirlenmektedir.



Şekil 3-6 TÜBİTAK MAM M220 numaralı sensör test laboratuvarında bulunan KSV QCM Z-500 ölçüm sistemi

Farklı analitlere karşı yapılan sensör testlerinde temel frekans yerine yüksek stabilite ve daha düşük elektriksel gürültü imkanı sağlayan 3.harmonik (14,86 MHz) kullanılmıştır. Yalnızca film kalınlığının sensör performansı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde temel frekans kullanılmıştır, kaplama kalınlığı fazla olduğunda daha yüksek harmoniklerle ölçüm yapılamamaktadır. Ölçüm hücresinin sıcaklığı tüm testlerde 20 °C’de sabit tutulmuştur. Analit içeren örneklerin ve taşıyıcı sıvının (saf su) ölçüm hücresine gönderilmeden önce ölçüm yapılan sıcaklıkla aynı sıcaklık değerine gelmesi sağlanmıştır (Harbeck M. , Erbahar, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2010).

KSV QCM Z-500 ölçüm sisteminde tipik bir ölçüm protokolü, sensöre başlangıç değeri (baseline) almak için yıkama çözeltisinin (saf su) uygulanmasından sonra, analit çözeltisinin kullanılması ve daha sonra tekrar yıkama çözeltisinin kullanılması şeklindedir. Sinyal tüm ölçüm süresince kaydedilir. Yıkama çözeltisi kullanıldığında elde edilen sinyal baz alınır ve ölçüm sistemine analit verildiğinde meydana gelen frekans kayması değerlendirilecek olan sensör cevabıdır. Frekans değişimi kristal yüzeyindeki moleküllerin sayısı ile orantılıdır, kristal yüzeyindeki algılayıcı moleküllerin analit ile olan etkileşimleri frekans değişimine sebep olur. Ölçüm süresince, diğer ölçüm parametreleri (sıcaklık, çözeltinin yoğunluğu) sabit kalır. Daha sonraki uygulamalarda dengedeki sinyal değil, daha hızlı ölçüme olanak sağlamak için sensör cevabının yaklaşık %95 dengeye geldiği süre sensörün analiti algılama süresi için yeterli kabul edilir. Daha sonra analit ortamdan uzaklaştırılır ve sisteme saf su verilerek sensörün başlangıç değerine dönmesi beklenir. Konsantrasyonu bilinmeyen bir analitin konsantrasyonunu bulabilmek için, çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan kalibrasyon eğrileri kullanılır.

4 DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Sensör Testleri

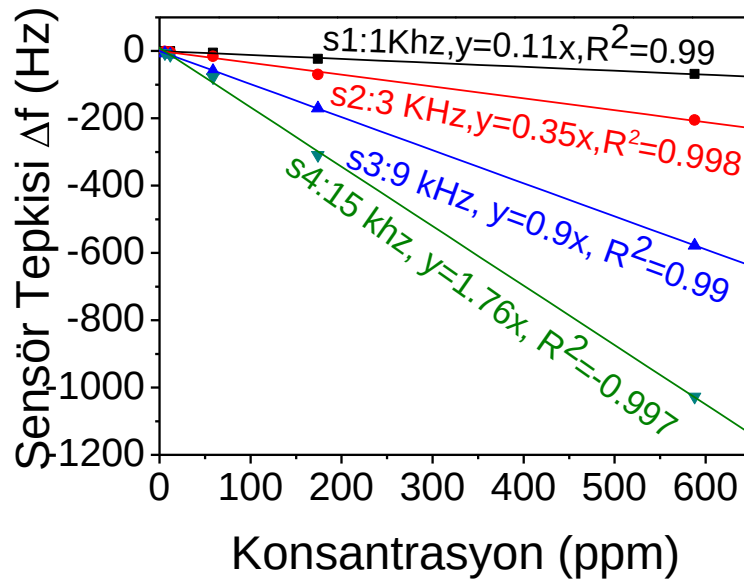
Sensör performanslarının detaylı bir şekilde değerlendirilebilmesi için farklı konsantrasyonlardaki analitlere karşı test edilen sensörlerde meydana gelen negatif frekans kaymaları yani sensör tepkileri elde edilmiştir. Farklı konsantrasyon değerlerine karşılık gelen sensör tepkilerinin lineer regresyon doğrusundan kalibrasyon eğrileri elde edilmektedir. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimi sensitivite değerlerini vermektedir.

Sensör testlerine başlamadan önce ilk aşama, sensör yüzeyine kaplanan algılayıcı malzemenin kalınlığının sensör performansına etkisini incelemektir. Farklı kalınlıklarda kaplanan sensörler analitlere karşı test edilmiştir ve sensör sinyalinin gürültü seviyesine oranını minimuma indirebilecek optimum kaplama kalınlığını tespit edilmiştir.

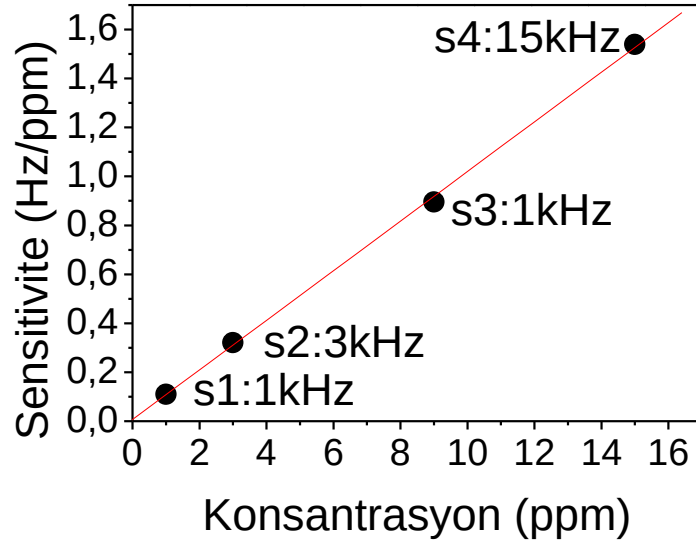
4.1.1 Kaplama Kalınlığının Optimizasyonu

En iyi sensör cevabını elde edilmek için, sensör yüzeyine kaplanan algılayıcı malzemenin kalınlığının sensör performansına etkisini incelemek gerekmektedir. Yığınsal (bulk) sorpsiyon sürecinde sensör yüzeyindeki algılayıcı malzeme miktarı arttıkça elde edilen sensör cevabı da artmaktadır. Bununla beraber, QCM yüzeyine ftalosiyanınler gibi rijit malzemeler çok miktarda kaplandığında genellikle yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün artması, sensörlerin elektriksel gürültü seviyesini olumsuz yönde etkilemektedir. QCM yüzeyindeki algılayıcı malzemenin miktarı arttıkça sensörün elektriksel gürültü seviyesinin arttığı gözlenmiştir. Kaplama kalınlığının optimizasyonunda asıl hedef, sensör sinyalinin gürültü seviyesine oranını minimuma indirebilecek optimum kaplama kalınlığının tespit edilmesidir. Kaplama kalınlığı optimize edilirken çözücüsü içinde çözünmüş Pc konsantrasyonu, basınç, sıcaklık gibi parametreler sabit tutulmuştur. Kaplama kalınlığı geniş bir aralıkta test edilmiştir. Bu testler için temel frekansta ölçüm yapılmıştır, kaplama kalınlığı fazla olduğunda daha yüksek harmoniklerle ölçüm yapılamamaktadır. CuPc6 kodlu bileşik 1-15 kHz temel frekans aralığında 4 farklı

kalınlıkta QCM sensörlerin yüzeyine kaplanarak kloroforma karşı test edilmiştir. Başlangıç değerinin gürültü seviyesi standart sapma yöntemi ile hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra, KSV ölçüm sisteminin yazılımında yer alan kalite faktörü Q ölçümü de elektriksel gürültü seviyesinin belirlenmesi için önemli bir faktördür. Yapılan testler sonucunda sensör tepkisi ve sensitivitenin, sensör yüzeyine kaplanan algılayıcı madde miktarı ile doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. CuPc6 kodlu bileşiğin 1-15 kHz aralığında 4 farklı kaplama kalınlığında kaplanarak su içerisinde farklı konsantrasyonlarda bulunan kloroforma karşı verdiği sensör tepkileri ve sensitivite değerleri Şekil 4-1 ve Şekil 4-2’de görülmektedir.



Şekil 4-1 CuPc6 kodlu Pc molekülü ile 4 farklı kalınlıkta kaplanmış QCM sensörün kloroform tepkileri



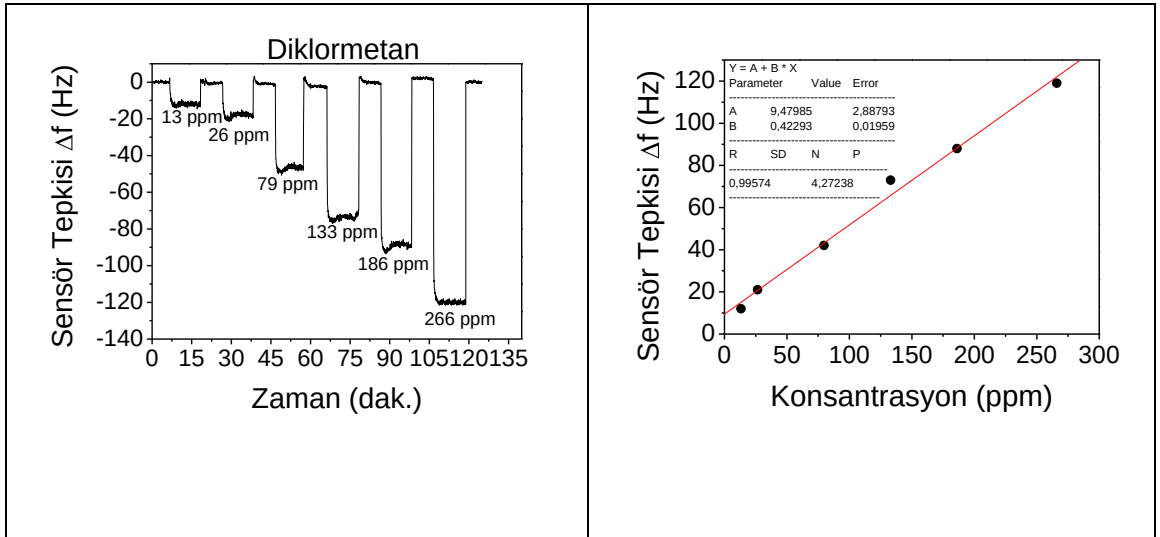
Şekil 4-2 CuPc6 kodlu Pc molekülü ile 4 farklı kalınlıkta kaplanmış QCM sensörün sensitivite değerleri

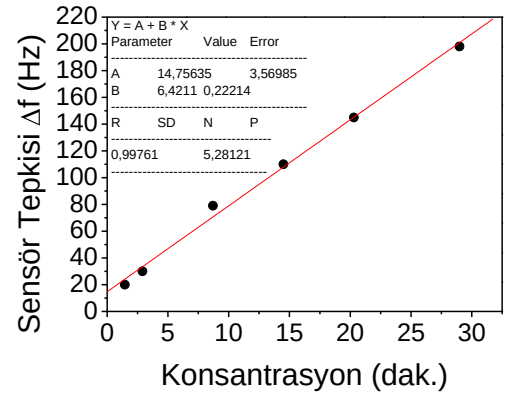
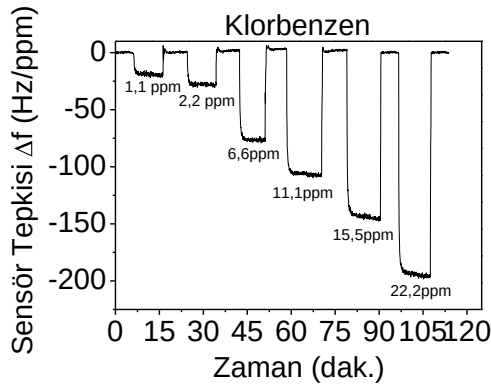
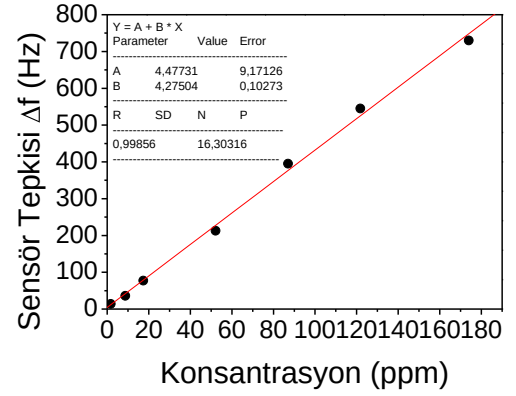
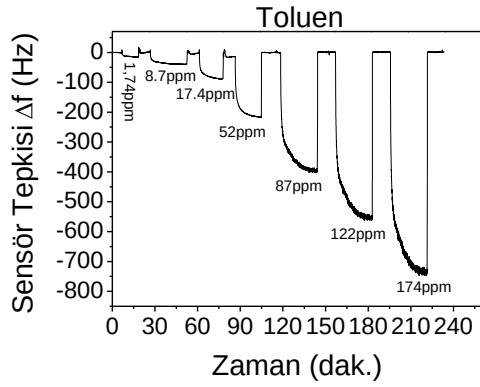
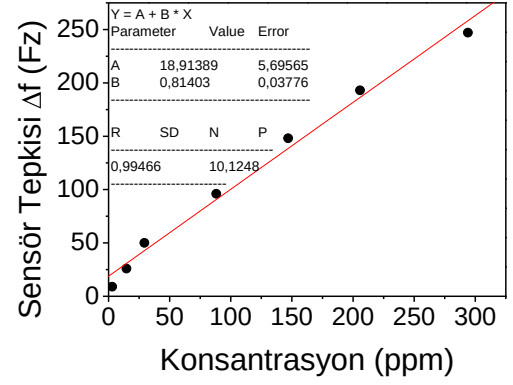
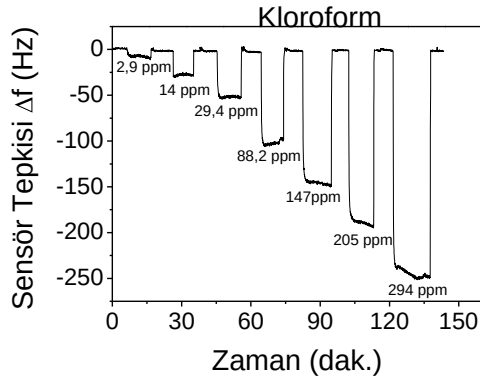
Şekil 4-2’de görüldüğü gibi 1 kHz kaplama için kloroforma karşı elde edilen sensitivite değeri 0,11 Hz/ppm iken kaplama kalınlığı 15 katına çıkarıldığında 1,56 Hz/ppm’e yükselerek 15 kat artmaktadır. Sensörlerin gürültü miktarı standart sapma (σ_d) yöntemi ile hesaplanmıştır ve 1 kHz kaplama için 0,3 Hz, 3 kHz kaplama için 0,5 Hz ve 15 kHz kaplama 1,2 Hz olarak ölçülmüştür ve kalite faktörü 1kHz kaplama için 2700 iken, kaplama kalınlığı 15 kHz’e çıktığında 1100’e düşmektedir. Ayrıca sensörlerin cevap ve geri dönüş süreleri algılayıcı molekülün kaplama kalınlığından etkilenmektedir. Kaplama kalınlığının bir fonksiyonu olan cevap süresi (t_{90}) kloroformun en yüksek konsantrasyon değeri için ölçüldüğünde, kaplama kalınlığı 1 kHz iken 24 s, kaplama kalınlığı 15 kHz’e yükseldiğinde 43 s’dir. Diğer algılayıcı malzemeler ile de yapılan testler sonucunda, 10 kHz kaplama kalınlığının üzerindeki kalınlıklarda gürültü seviyesinin arttığı gözlenmiştir. Daha da önemlisi, elektriksel gürültü seviyesinin artmasının yanı sıra daha yüksek kaplama kalınlıklarında, temel frekans yerine yüksek stabilite ve daha düşük elektriksel gürültü imkanı sağlayan 3.harmoniği kullanmak mümkün olmamaktadır. Daha yüksek elektriksel gürültü seviyelerinde (düşük kalite faktörü) KSV cihazı ile ölçüm yapılamamaktadır. Yapılan testler sonucunda, 3.harmonik ile ölçüm yapılabilmesi yalnızca kalite faktörünün (Q) değeri 2000’in üzerinde olması gerektiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında ölçümü yapılan algılayıcı maddelerin kaplama

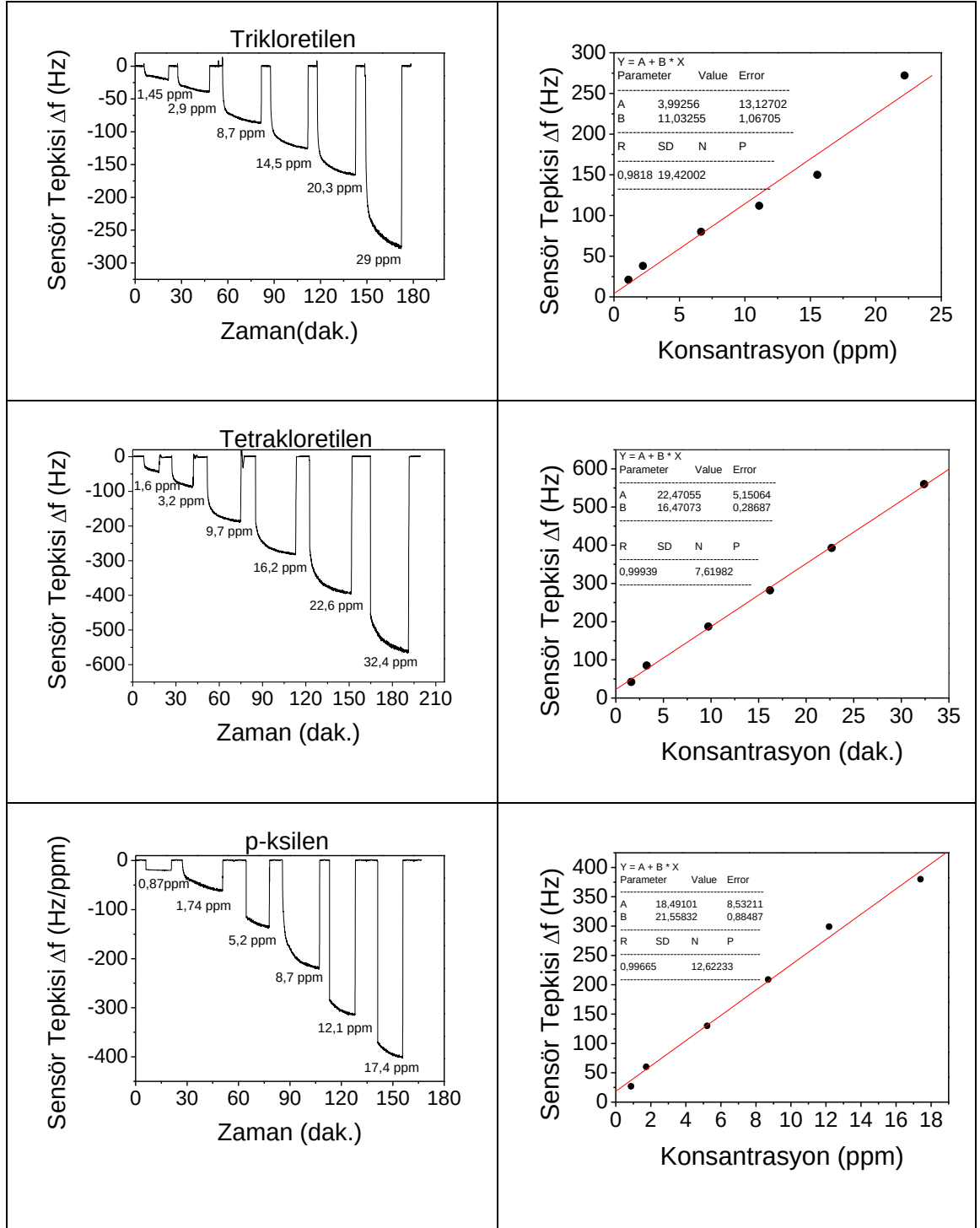
kalınlıklarının optimum değeri sensör sinyalinin gürültü seviyesine oranını minimuma indiren kalınlık olan 1 kHz olarak belirlenmiştir.

4.1.2 Sıvı İçerisinde Bulunan Analitlere Karşı Yapılan Ölçümler

Sentezleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Sensör Teknolojileri Proje Grubu Kimyasal Sentez Laboratuvarları'nda tamamlanan, floroalkoksi süstitüe grupların farklı konfigürasyonlarda yapılandıkları ve 3 farklı metal iyonun (Ni^{+2} , Zn^{+2} , ve Cu^{+2}) merkez metali olarak seçildiği toplam 9 adet ftalosiyanın molekülü test edilmiştir (Harbeck M. , Erbahar, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2011). Süstitüe grup sayısına göre bileşikler tetra veya okta konfigürasyona sahip bileşikler olarak sınıflandırılmıştır. Tetra süstitüe bileşiklerin periferel ve non-periferel pozisyonları mevcuttur. Bu bileşiklerin sensör testleri su içerisinde farklı konsantrasyonlarda bulunan sensör 7 farklı uçucu organik bileşiğe karşı gerçekleştirilmiştir. Seçilen 7 farklı uçucu organik bileşik haricinde sensörler etanol ve n-heptana karşı test edilmiş ve her iki analit için de hiçbir sensör tepkisi elde edilememiştir. Sensör ölçümlerine örnek olarak CuPc6 kodlu ftalosiyanın ile kaplı sensör cevapları verilmiştir (Şekil 4-3).







Şekil 4-3 CuPc6 kodlu Pc molekülü ile kaplanan QCM sensörün farklı analitlere karşı sensör cevapları ve karşılık gelen kalibrasyon eğrileri

Şekil 4-3’de görülen CuPc6 kodlu algılayıcı molekülle kaplanan QCM sensörün, su içerisindeki 7 farklı analite karşı gösterdiği sensör tepkileri ve analitlerin farklı konsantrasyon değerlerine karşılık gelen sensör tepkilerinin lineer regresyon doğrusundan elde edilen kalibrasyon eğrileri görülmektedir (Harbeck M. , Erbahar, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2011). Sensör tepkileri, sıvı ortamda

Pc kaplı QCM sensörlerin mükemmel cevap karakteristiklerini göstermektedir. Ölçümü yapılan tüm algılayıcı moleküller için başlangıç değerinin (baseline) zaman içerisindeki stabilitesi çok iyi olduğu gözlenmiştir. CuPc6 molekülünün sensör testlerinde kullanılan konsantrasyon aralıkları diklormetan için 13,3–266 ppm, kloroform için 2,94–294 ppm, toluen için 1,74–174 ppm, klorbenzen için 1,11–22,2 ppm, trikloretilen için 1,45–29 ppm, tetrakloretilen için 1,62–32,4 ppm ve p-ksilen için 0,87–17,4 ppm aralığındadır. Sensörler analite maruz kaldıklarında sensör tepkileri çok kısa zaman içerisinde dengeye ulaşmaktadır, sensörler dengeye ulaştıktan sonra ölçüm hücresine gönderilen saf su ile sensörler yine çok kısa süre içerisinde başlangıç değerlerine geri dönmektedirler. CuPc6 kodlu Pc molekülü ile kaplanan QCM sensörlerinin tepkileri test edilen en yüksek konsantrasyon değeri için yaklaşık 900 Hz'e kadar ulaşmaktadır. Sensör tepkileri analitin artan konsantrasyon değerleri ile lineer olarak artmaktadır. Şekil 4-3'de sağ tarafta analitlerin farklı konsantrasyon değerlerine karşılık gelen sensör tepkilerinin lineer regresyon doğrusundan elde edilen kalibrasyon eğrileri görülmektedir. Sensörler, performanslarında bir değişiklik gözlenmeden haftalar boyunca tekrarlanan testler için kullanılmıştır. Bunun yanı sıra sensörlerin yeniden üretilebilirliği test edilmiştir.

4.2 Sensör Karakteristiklerinin İncelenmesi

4.2.1 Sensitivite (Duyarlılık)

Sensör performanslarının detaylı bir şekilde değerlendirilebilmesi için farklı konsantrasyonlardaki analitlere karşı test edilen sensörlerde meydana gelen negatif frekans kaymaları yani sensör cevapları elde edilmiştir. Farklı konsantrasyon değerlerine karşılık gelen sensör tepkilerinin lineer regresyon doğrusundan kalibrasyon eğrileri elde edilmektedir. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimi sensitivite değerlerini vermektedir (Tablo 4-1). Mümkün olan farklı kaplama miktarlarından elde edilebilecek farklı sensörler arasında karşılaştırma yapabilmek için buradaki tüm sensitivite değerleri 1 kHz'lik bir kaplama miktarı referans alınarak verilmiştir. QCM transduserler kütleyle duyarlı kimyasal sensörler oldukları için konsantrasyon bazlı karşılaştırma yapabilmek amacıyla, sensitivite değerleri analitlerin molekül ağırlıklarına bölünerek optimize edilmiştir.

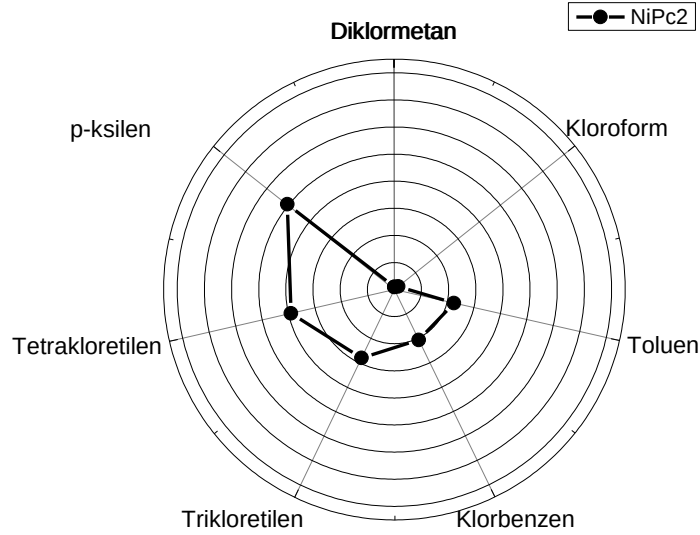
Tablo 4-1 Farklı analitlere karşı test edilen sensörlerin sensitivite değerleri (Hz/ppm)

Analit	Sensitivite (Hz/ppm)								
	non-periferal, tetra			periferal, tetra			okta		
	NiPc2	ZnPc2	CuPc2	NiPc4	ZnPc4	CuPc4	NiPc6	ZnPc6	CuPc6
Diklormetan	0,08	0,10	0,13	0,12	0,10	0,15	0,26	0,14	1,41
Kloroform	0,21	0,24	0,26	0,28	0,28	0,32	0,32	0,37	0,81
Toluen	2,08	2,04	2,12	2,18	2,32	2,34	2,34	3,04	4,28
Klorbenzen	2,33	2,65	2,89	2,54	2,98	3,43	3,30	4,17	6,42
Trikloretillen	5,14	5,47	5,72	6,32	7,54	7,85	7,49	9,05	11,03
Tetrakloretilen	4,65	6,63	7,21	7,47	8,29	8,79	8,48	12,04	16,47
p-ksilen	4,47	7,60	8,86	8,24	9,09	9,59	9,54	12,18	21,56

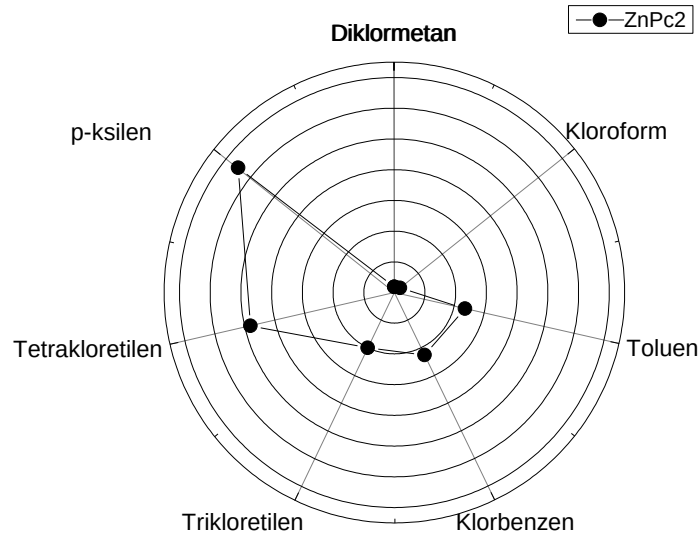
Tüm sensörler için genel eğilim diklormetana karşı en düşük hassasiyet ve tetrakloretilen ve p-ksilene karşı en yüksek hassasiyet gösterme şeklindedir. Tüm analitler için sensitivite değerleri değerlendirildiğinde okta bileşiklerin (NiPc6, ZnPc6 ve CuPc6) en yüksek duyarlılığa sahip oldukları görülmektedir. En yüksek sensitivite değerleri CuPc6 için elde edilmiştir. Tetra konfigürasyona sahip bileşikler, süstitüe gruplarının pozisyonlarına göre değerlendirildiklerinde periferal pozisyonundaki bileşiklerin (NiPc4, ZnPc4 ve CuPc4), non-periferal pozisyonundaki bileşiklere (NiPc2, ZnPc2 ve CuPc2) göre daha duyarlı oldukları bulunmuştur. Tetra ve okta süstitüe bileşiklerde, merkez metal iyonunun sensitivite üzerindeki etkisi incelendiğinde, her üç grup için de (non-periferal tetra, periferal tetra, okta) Cu^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc'lerle kaplı sensörlerin en fazla duyarlılığa, Ni^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc'lerle kaplı sensörlerin ise en az duyarlılığa sahip oldukları görülmüştür.

Algılayıcı moleküllerinin sensitivite değerleri ve analitlere karşı gösterdikleri sensitivite polar grafikler çizilerek de incelenmiştir. Moleküller non-periferal (np) tetra bileşikler, periferal (p) tetra bileşikler ve okta bileşikler olarak gruplandırılarak afiniteleri değerlendirilecektir. Polar grafik sınıflandırılmış verilerin nümerik değerlerini ortak bir merkezden dışarı çıkan eksenlerin üzerindeki noktalar olarak gösteren grafiksel bir gösterimdir. Grafik, radyan olarak adlandırılan eşit açılı bir dizi eksenlerden oluşmaktadır ve her bir eksen değişkenlerden birini temsil etmektedir. Eksenler üzerine yerleştirilen verinin orjine olan uzaklığı, karşılaştırılmak istenilen

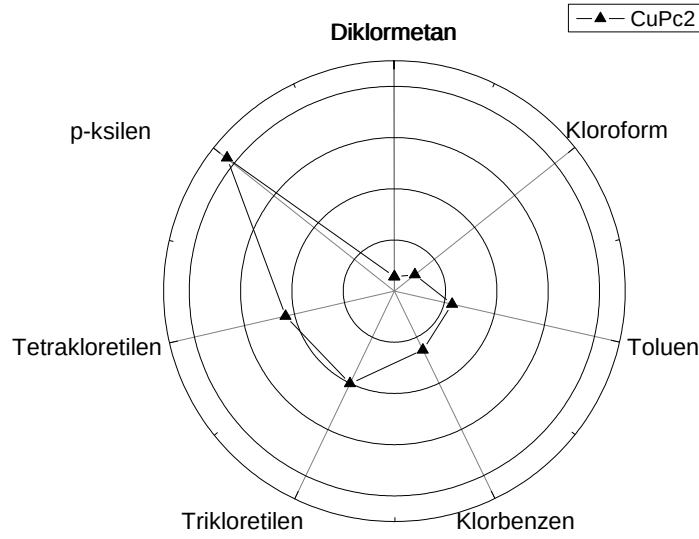
diğer tüm veriler arasından maksimum değere sahip olanın büyüklüğü ile orantılıdır. İşaretlenen her bir veri değeri karşılık gelen bir doğru ile diğer verilerle birleştirilir. Polar grafikler çok sayıda değişkene sahip verilerin görüntülenmesi için uygun bir gösterim şeklidir. Doğruların birleşmesi ile elde edilen her bir desen, o malzemeye ait ölçümleri temsil etmektedir.



Şekil 4-4 NiPc2 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği

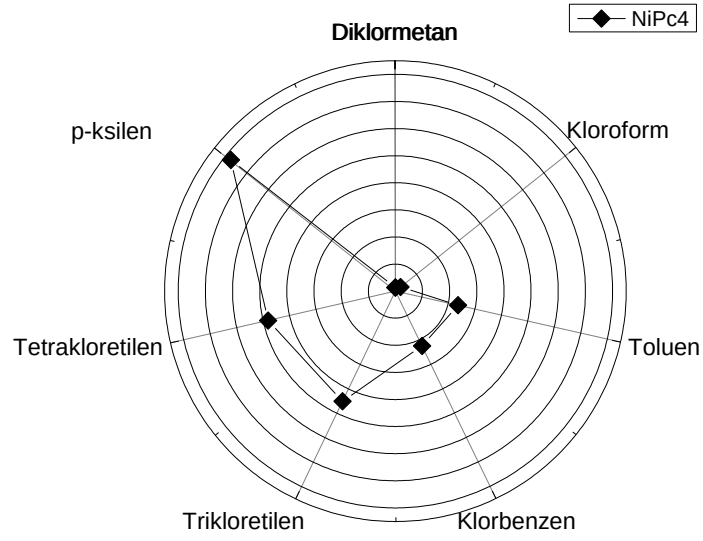


Şekil 4-5 ZnPc2 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği

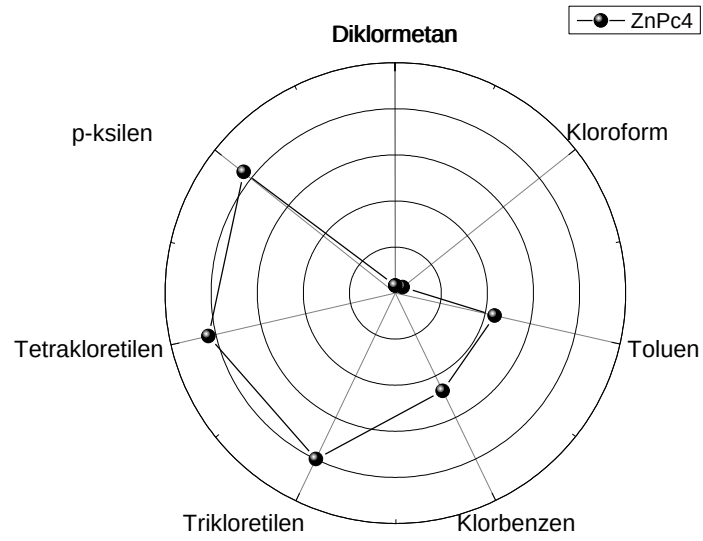


Şekil 4-6 CuPc2 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği

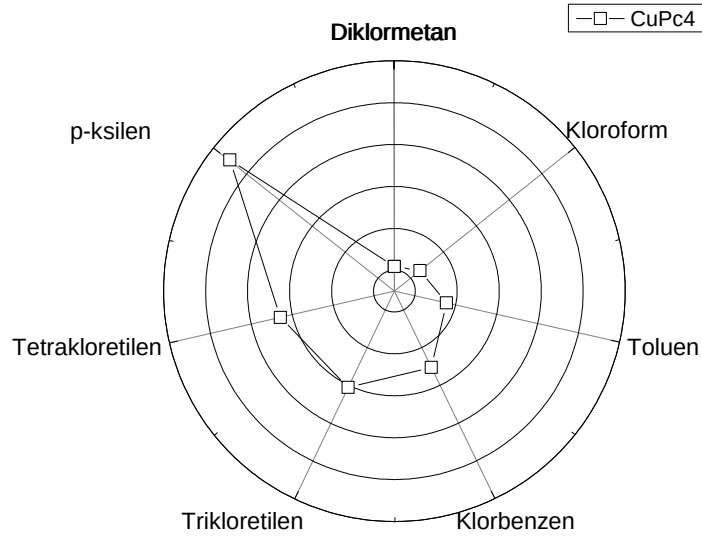
Tetra süstitüe np bileşiklerle kaplı QCM sensörler, diğer gruplar arasında test edilen analitlere karşı en az duyarlılık gösteren sensörlerdir. Genel olarak tüm bileşikler tetrakloretilen ve p-ksilene karşı yüksek duyarlılık gösterirken, diklormetan ve kloroforma karşı az duyarlılık göstermektedirler (Şekil 4-4, Şekil 4-5, ve Şekil 4-6). Ancak tüm analitlere karşı olan duyarlılıklar karşılaştırıldığında birbirlerine göre bazı farklılıklar göstermektedirler. CuPc2 kaplı sensör p-ksilene karşı oldukça duyarlıdır. CuPc2 kaplı sensörün p-ksilene karşı duyarlılığı 8,86 Hz/ppm iken, ZnPc2 kaplı sensörün 7,90 Hz/ppm, NiPc2 kaplı sensörün ise 4,47 Hz/ppm'dir. NiPc2 ve ZnPc2 bileşiklerinin sensitivite değerleri arasında büyük farklar gözlenmemiştir. Bunun sebebi süstitüe grup türlerinin, sayısının ve pozisyonlarının aynı olup yalnızca metallerinin farklılık göstermesidir.



Şekil 4-7 NiPc4 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği

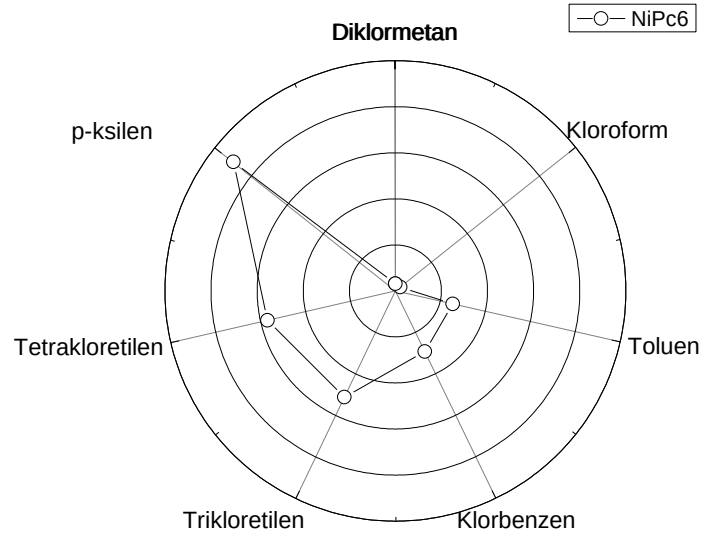


Şekil 4-8 ZnPc4 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği

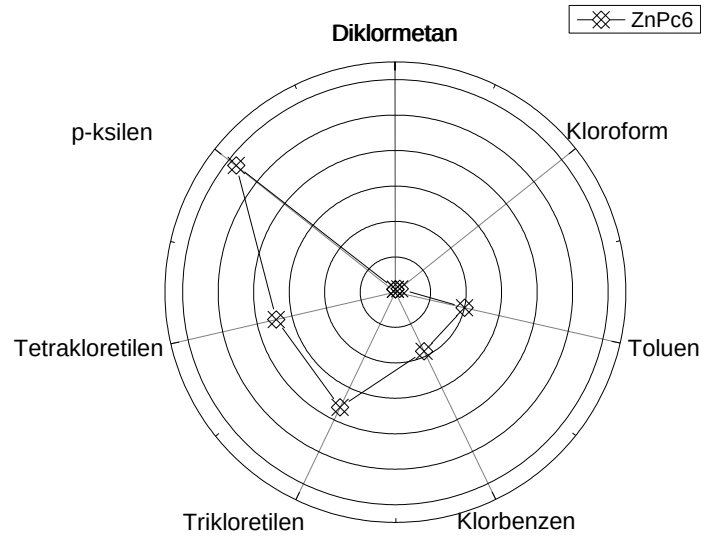


Şekil 4-9 CuPc4 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği

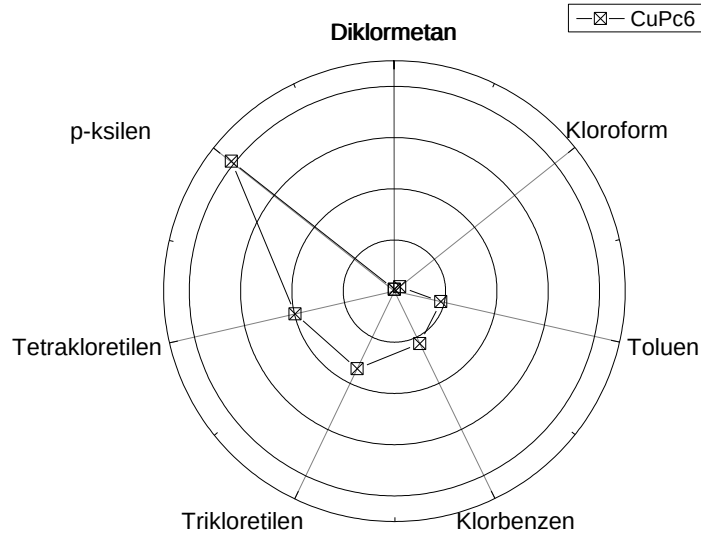
Tetra sübstitüe periferale bileşiklerle kaplı QCM sensörler, tetra sübstitüe non-periferale Pc'lerle kaplı sensörlere göre daha duyarlı olup, algılayıcı molekül olarak okta sübstitüe bileşikler kullanılan sensörlere göre duyarlılıkları oldukça sınırlıdır. NiPc4 grubu içerisinde genel olarak sensitivitesi en düşük olan sensördür. NiPc4 ve CuPc4 kaplı sensörler, p-ksilene karşı oldukça duyarlıdır, ZnPc4 kaplı sensörün bu sensörlerden farklı olarak tetrakloretilene karşı da duyarlılığı yüksektir (Şekil 4-7, Şekil 4-8 ve Şekil 4-9). ZnPc4 kaplı sensörün p-ksilene karşı duyarlılığı 9,09 Hz/ppm iken tetrakloretilene karşı duyarlılığı 8,29 Hz/ppm'dir.



Şekil 4-10 NiPc6 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği



Şekil 4-11 ZnPc6 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği



Şekil 4-12 CuPc6 kodlu molekül ile kaplanan QCM sensörün analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin polar grafiği

Okta süstitüe bileşiklerle kaplı QCM sensörler, diğer gruplar arasında en yüksek duyarlılığa sahip olan sensörlerdir (Şekil 4-10, Şekil 4-11ve Şekil 4-12). CuPc6 kodlu molekül ile kaplı sensör her analit için istisnasız duyarlılığı en fazla olan sensördür. NiPc6 ve ZnPc6 kaplı sensörlerin kloroforma karşı duyarlılığı 0,32 Hz/ppm ve 0,37 Hz/ppm iken CuPc6 kaplı sensörün duyarlılığı 0,81 Hz/ppm'dir. CuPc6 kaplı sensörün özellikle p-ksilene karşı sensitivite değeri NiPc6 ve ZnPc6 kaplı sensörlerin duyarlılığına oranla çok yüksektir. NiPc6 ve ZnPc6 kaplı sensörlerin p-ksilene karşı duyarlılıkları sırasıyla 9,54 Hz/ppm ve 12,18Hz/ppm iken CuPc6 kaplı sensörün duyarlılığı 21,56 Hz/ppm'dir.

4.2.1.1 Algılama limiti değerleri

Sensörlerin algılama limit değerleri, başlangıç değerinin gürültü seviyesi ve sensörlerin sensitivite değerleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bir sensörün verdiği tepkinin sensör tepkisi olarak değerlendirilebilmesi için o tepkinin değeri, sensörün gürültü miktarının 3 katı olmalıdır. Sensörler için belirlenen gürültü miktarı 0,33 Hz seviyesindedir, bu kapsamda sensörlerin analite verdiği 1 Hz'lik cevap tepki olarak kabul edilmektedir. Sensitivite değerleri kullanılarak sensörlerin, kaç ppm konsantrasyondaki analite 1 Hz cevap vereceği bulunarak algılama limit değerleri

hesaplanmıştır. 1Hz'e Tablo 4-2'de çeşitli analitlere karşı test edilen tüm sensörlerin algılama limit değerleri verilmektedir.

Tablo 4-2 Sensörlerin algılama limit değerleri

Analit	Algılama Limit Değerleri (ppm)								
	NiPc2	ZnPc2	CuPc2	NiPc4	ZnPc4	CuPc4	NiPc6	ZnPc6	CuPc6
Diklormetan	12,5	10	7,7	8,3	10	6,7	3,8	7,1	0,7
Kloroform	4,8	4,2	3,9	3,6	3,6	3,1	3,1	2,7	1,2
Toluen	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2
Klorbenzen	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1
Trikloretillen	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09
Tetrakloretillen	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,08	0,06
p-ksilen	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,08	0,05

Tüm sensörlerde algılama limit değerleri aromatik bileşikler için oldukça düşük ppb seviyesindedir. Sensitivite değerleri en yüksek olan CuPc6 dolayısıyla en düşük algılama limitlerine sahiptir. Elde edilen algılama limitleri değerleri literatürde sıvı içerisinde bulunan uçucu organik bileşikler algılamak için QCM transduserlerde algılayıcı molekül olarak kullanılan kaliksaren ve polimer molekülleri ile elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Algılayıcı molekül olarak t-Amylcalix[8]arene kullanılan literatür çalışmasında toluen için 1,2 Hz/ppm ve trikloretillen için 0,5 Hz/ppm algılama limit değerleri elde edilmiştir (Lucklum, Rösler, Hartmann, & Hauptmann, 1996). Toluen için test edilen tüm Pc molekülleri ile ve trikloretillen için CuPc6 algılayıcı molekülü ile ulaşılan limit değerler ile bu değerlerin altında algılama gerçekleştirilmiştir. Perbunan polimer kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada ise diklormetan için 14,5 Hz/ppm, kloroform için 3,4 Hz/ppm, triklormetan için 1,3 Hz/ppm ve tetrakloretillen için 0,3 Hz/ppm algılama limit değerleri elde edilmiştir (Rösler, Lucklum, Borngraber, Hartmann, & Hauptmann, 1998) Diklormetan, trikloretillen ve tetrakloretillen için test edilen tüm moleküller ile, kloroform için ise CuPc4 ve tüm okta bileşikler (NiPc6, ZnPc6, CuPc6) için elde edilen değerlerle literatürdeki çalışmada belirtilen algılama limit değerlerinin altında algılama gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen değerler ile Environmental Protection Agency (EPA) standardına göre ölçümleri gerçekleştirilen su içerisinde bulunması zararlı olan bu bileşiklerin limit değerlerini karşılaştırmak için Tablo 4-3'te standart değerler verilmiştir.

Tablo 4-3'te verilen EPA standartlarındaki limit değerler ile sensörlerden elde edilen limit değerler karşılaştırıldığında, tüm sensörlerde toluen ve p-ksilen için standartta belirtilen limit değerlerin altında algılama yapılabildiği görülmektedir. Klorbenzen için CuPc6 ile algılayıcı molekülü 0,1 ppm algılama limit değeri elde edilmiştir. p-ksilen için EPA standardında belirtilen limit değeri 10 ppm iken CuPc6 ile 50 ppb ksilen algılanabilmektedir, standartta belirtilen limit değerin 200 kat altında sensör tepkisi elde edilmiştir.

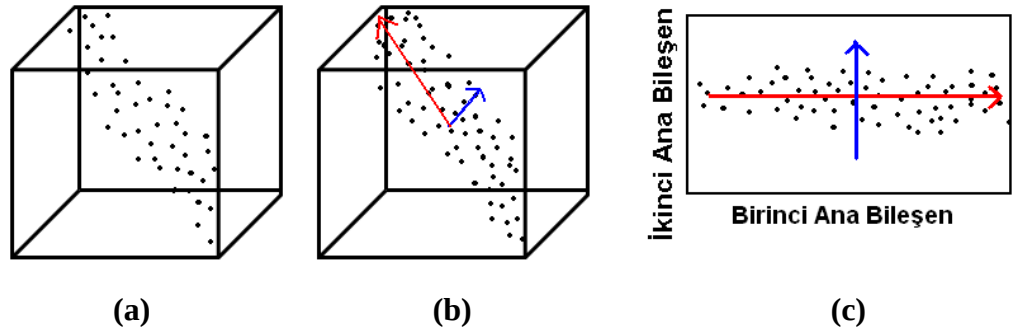
Tablo 4-3 Analitlerin EPA standardına göre su içerisinde bulunabilecekleri minimum değerler (<http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>)

Tablo 4.3. Analit Adı	EPA	Limit
	Değerlei	
Diklormetan	5 ppb	
Kloroform	10 ppb	
Trikloretillen	5 ppb	
Toluen	1 ppm	
Klorbenzen	0.1 ppm	
p-ksilen	10 ppm	
Tetrakloretilen	5 ppb	

4.2.2 Seçicilik

Sensörlerin seçicilikleri incelenirken Temel Bileşen Analizi (Principal Component Analysis (PCA)) sonuçlarından yararlanılmıştır. Temel Bileşen analizi çok sayıda birbiri ile ilişkili değişkenler içeren veri setinin boyutlarını veri içerisinde var olan değişimlerin mümkün olduğunca korunarak daha az boyuta indirgenmesini sağlayan bir dönüşüm tekniğidir. Diğer bir ifadeyle bir değişken kümesini, kendisini

büyük oranda temsil eden daha küçük boyuttaki bir veri kümesine doğrusal olarak dönüştürebilen bir istatistiksel analiz tekniğidir. Çeşitli ölçümler ve değerlendirmeler sonunda, analiz için elde edilen veri setinin, Şekil 4-13 (a)'da görüldüğü gibi bir küme oluşturduğu düşünülürse, bu veri setini karakterize etmek için PCA ile gerçekleştirilen ana bileşenler, Şekil 4-13 (b) ve (c)'de görüldüğü gibi veri yoğunluğunun yüksek olduğu eksenler boyunca uzanacaktır. Yatay eksen boyunca çizilen doğru ilk ana bileşeni ifade etmektedir ve veri setini büyük bir oranda tanımlayabilmektedir. İkinci bileşen ise ilk ana bileşene dik olacak şekilde, veri setini dikey olarak tanımlayan eksen olacaktır. Böylece çok boyutlu veri seti iki boyutlu hale getirilmiş olacaktır.

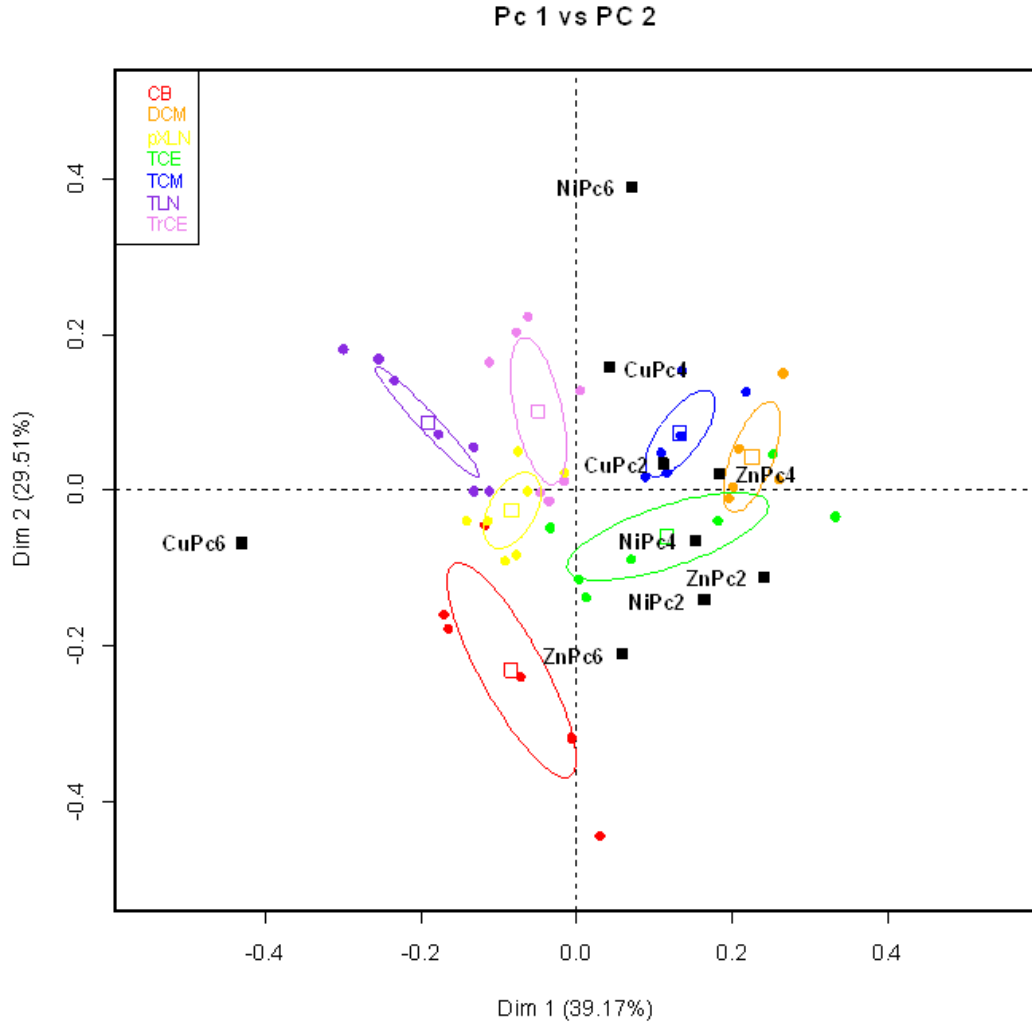


Şekil 4-13 Temel Bileşen Analizi yönteminin grafiksel gösterimi

Daha karmaşık veri setlerinin PCA ile tanımlanabilmesi için, ihtiyaca bağlı olarak bileşen sayısı arttırılabilmektedir. Ana bileşenler analizi uygulanarak elde edilen veri seti, ilk veri setinin ana bileşenleri olarak adlandırılır. Birinci ana bileşen varyans değeri en büyük olan vektördür ve diğer ana bileşenler varyans değerleri büyüklüklerine göre sıralanırlar. Gürültüye karşı düşük hassasiyet, bellek ve kapasite ihtiyaçlarının azalması, az boyutlu uzaylarda çalışması PCA'nın temel avantajları arasında sıralanabilir.

Farklı sensörlerin birden çok analite karşı verdikleri tepkileri analiz etmek, her bir algılayıcı molekülü analit cevaplarındaki varyasyonlara göre karakterize etmek ve sınıflandırma yapabilmek için seçilen sensörleri kullanan sensör dizisinin analit ayırım yeterliliğini belirlemek üzere PCA kullanılmaktadır. Elde edilen veriler PCA için normalize edilmiştir. PCA grafiğinde gözlenen toplam ayırım gücü %68,6'dır (Şekil 4-14). Farklı analitleri çevreleyen elipslerin anlamı (algılayıcı moleküller kare

ile temsil edilmiştir) tüm analit uzayı boyunca %68,6 oranla diğer analitlere olan tepkilerden farklılık göstermektedirler. En düşük konsantrasyon değerini temsil eden noktalar elipslere oldukça yakın konumlanmışken, yüksek konsantrasyon değerlerini temsil eden noktalar elipslerin içinde yerlerini almıştır. Elipsler p-ksilen hariç diğer tüm analitler için konsantrasyon gradyeni doğrultusunda şekillenmişlerdir.



Şekil 4-14 Algılayıcı moleküllerin PCA analizi

Diklormetan ve düşük konsantrasyon değerlerindeki trikloretilen moleküllerine karşı elde edilen sensör tepkileri tepkileri, aynı şekilde tetrakloretilen ve p-ksilen moleküllerinin düşük konsantrasyon değerlerine karşı elde edilen sensör tepkileri birbirlerine yakın bir mesafede konumlanmıştır. Sensör afiniteleri değerlendirildiğinde klorbenzen için ZnPn6 ve CuPc6 bileşiğinin, diklormetan için

ZnPc4 bileşiğinin, toluen için CuPc6 bileşiğinin ve tetrakloretilen için NiPc6 bileşiğinin yüksek afiniteleri olduğu görülmektedir.

PCA grafiğinden elde edilen verilerle NiPc2 ve ZnPc2 kaplı sensörlerin birbirlerine oldukça yakın cevaplar verdikleri görülmektedir. Tetra konfigürasyona sahip bu Pc bileşiklerinin süstitüe grup sayıları, süstitüe grup pozisyonları ve süstitüentleri aynıdır. Yalnızca merkez metal iyonları farklılık göstermektedir. Orjine yakın konumlanmalarının yanı sıra, sınıflandırma yapabilmek için gerekli sensör dizisine yapacakları katkının oldukça sınırlı olması beklenmektedir. En iyi sensör cevapları orjinden uzakta konumlanan NiPc6, ZnPc6 ve CuPc6 kodlu bileşiklerden beklenilmektedir. Bu bileşikler okta konfigürasyona sahiptir ve sensitivite değerleri tetra bileşiklere göre oldukça yüksektir. CuPc6 kodlu bileşiğin diğer sensörlerden farklı olduğu görülmektedir, Cu^{2+} iyon merkezlerinin analitler ile daha güçlü etkileşimlere girdikleri bilinmektedir ve daha çok varyasyon göstermeleri beklenmektedir.

4.2.3 Cevap Süreleri

Sensörlerin cevap süreleri, analitin en yüksek konsantrasyon değerinin sensör hücreğine gönderildiği andan itibaren sensörün %90 oranında dengeye ulaştığı ana kadar geçen süredir. Tüm sensörler için ölçülen tüm analitlere karşı verdikleri sensör sinyallerinden elde edilmiştir ve bu değerler Tablo 4-4’de gösterilmektedir.

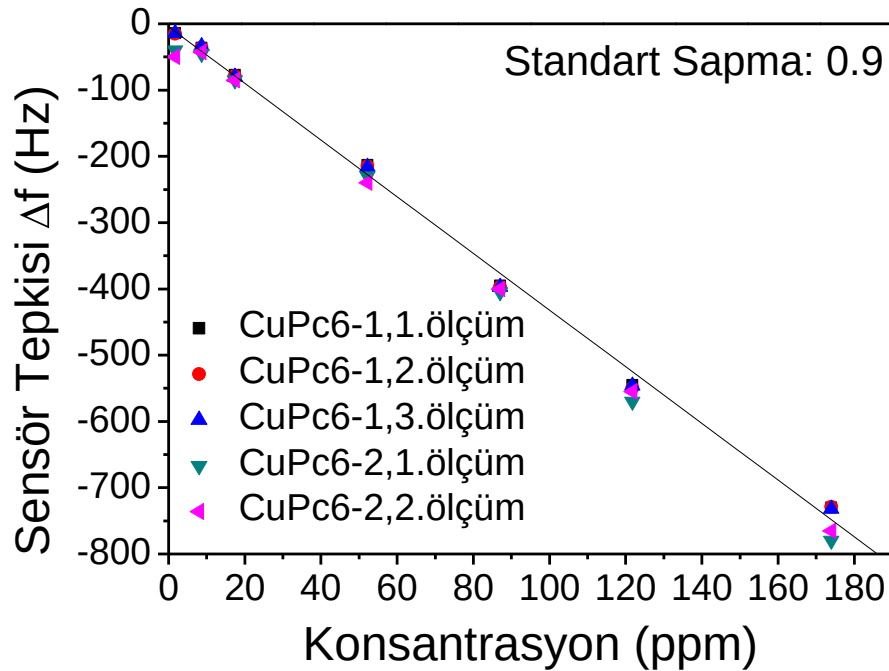
Tablo 4-4 Sensörlerin cevap süreleri

Analit	Cevap süreleri (t_{90})(s)								
	NiPc2	ZnPc2	CuPc2	NiPc4	ZnPc4	CuPc4	NiPc6	ZnPc6	CuPc6
Diklormetan	10	18	30	25	14	20	30	22	50
Kloroform	15	20	34	45	42	31	19	54	45
Toluen	212	150	120	240	189	184	278	348	315
Klorbenzen	220	195	248	289	320	298	259	310	301
Trikloretilen	454	543	522	412	537	513	715	578	745
Tetrakloretilen	621	566	547	433	610	621	744	739	787
p-ksilen	215	378	456	489	363	396	312	236	256

En uzun cevap süresi CuPc6 kaplı sensörün tetrakloretilene karşı test edilmesi sırasında elde edilmiştir ve 787 s'dir. Ancak, cevap süresinin ilgili analite karşı olan duyarlılık ile doğrudan ilişkili değildir. Cevap süreleri birkaç saniyeden 13 dakikaya kadar değişen bir aralıktadır, ancak sensörlerin çoğu genellikle 1 ila 3 dakika arasında dengeye gelmektedirler. Sensörlerin geri dönüş süreleri ise oldukça hızlıdır, 1 dakika içerisinde tüm sensörler başlangıç değerlerine dönmektedirler.

4.2.4 Tekrarlanabilirlik

Önemli sensör karakteristiklerinden birisi de tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik parametreleridir. En yüksek sensör cevabını veren CuPc6 molekülünün yeniden üretilebilirliği ve tekrarlanabilirliği test edilmiştir. Böylece sensörleri yeniden kaplamaktan, stok çözelti hazırlamaya, stok çözeltiyi istenilen oranlarda seyreltmeye ve sensör testlerine kadar olan tüm süreç gözden geçirilmiş olur. Şekil 4-15'de CuPc6 kaplı QCM sensörün toluen cevapları görülmektedir.



Şekil 4-15 CuPc6 kaplı QCM sensörün tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik sonuçları

Grafikte görüldüğü gibi CuPc6–1 kaplı sensör her test öncesi yeni stok çözelti hazırlanarak toluene karşı 3 kez test edilmiştir. CuPc6–2 kodu ise, CuPc6 bileşiği ile hazırlanan yeni bir sensörü temsil etmektedir. Hazırlanan yeni sensör de toluene karşı 2 kez test edilmiştir. Şekil 4-15’de sensörlerin test edilen analite karşı olan tepkileri konsantrasyonun fonksiyonu olarak gösterilmiştir, elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminden elde edilen sensitivite değerleri arasındaki farkın %3’ün altında olduğu görülmektedir. Sensörler hem yapılan tekrarlı ölçümlerde, hem de yeniden kaplanıp aynı analite karşı test edildiklerinde sensör tepkilerinin hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç sensörlerin başarıyla tekrarlanabildiklerini ve yeniden üretilibildiklerini göstermektedir.

4.3 Sensör Cevabının Modellenmesi

Bölüşüm katsayısı algılayıcı moleküldeki analit konsantrasyonunun sıvı fazdaki analit konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanmaktadır. Bölüşüm katsayısı, sensörlerin algılama özelliklerinin modellenmesi için iyi bir tanımlayıcıdır, analit içerisindeki algılayıcı molekülün zenginleşme derecesini göstermektedir. Yüksek miktardaki zenginleşme genellikle yüksek sensör cevapları ile ilişkilendirilir (Harbeck M. , Erbahar, Gürol, Musluoğlu, Ahsen, & Öztürk, 2011).

$$K_D = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad (4.1)$$

C_s : algılayıcı moleküldeki analit konsantrasyonu

C_{aq} : sıvı fazdaki analit konsantrasyonu

S sensör sensitivitesini göstermek üzere;

$$S = \frac{\Delta f}{\Delta C_{aq}} \quad (4.2)$$

Bölüşüm katsayısı Sauerbrey Denklemi’ndeki kütle frekans ilişkisi kullanılarak hesaplanabilir (Sauerbrey, 1959):

$$K_l = \frac{S \cdot \rho_s}{\Delta f_s} 10^6 \quad (4.3)$$

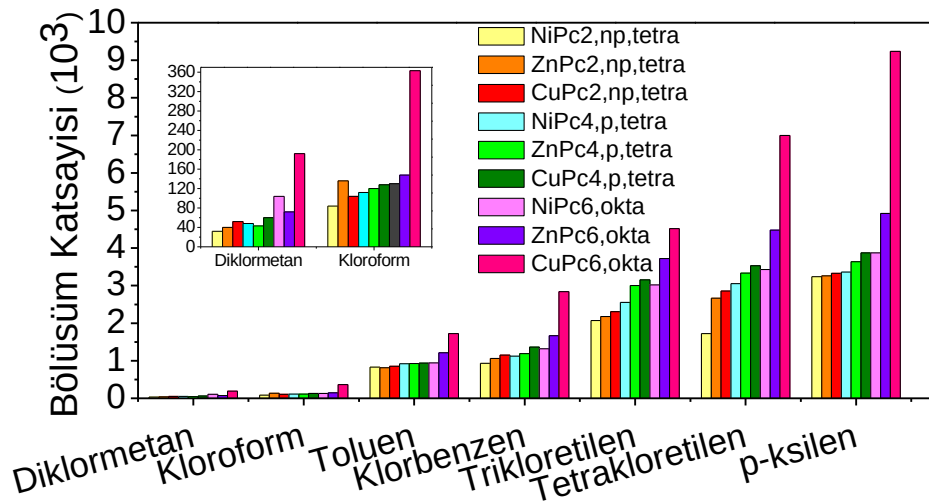
S: QCM sensörün sensitivitesi (Hz/mg/l)

Δf_s : sensörün algılayıcı malzeme ile kaplamasından kaynaklanan frekans kayması

ρ_s : algılayıcı malzemenin yoğunluğu (g/cm^3)

4.3 numaralı denklemindeki 10^6 katsayısı SI birim sistemindeki yoğunluk (g/cm^3) ve konsantrasyon (mg/l) birimlerine çevrimden kaynaklanan dönüşüm faktörüdür. Bölüşüm katsayısı birimsizdir.

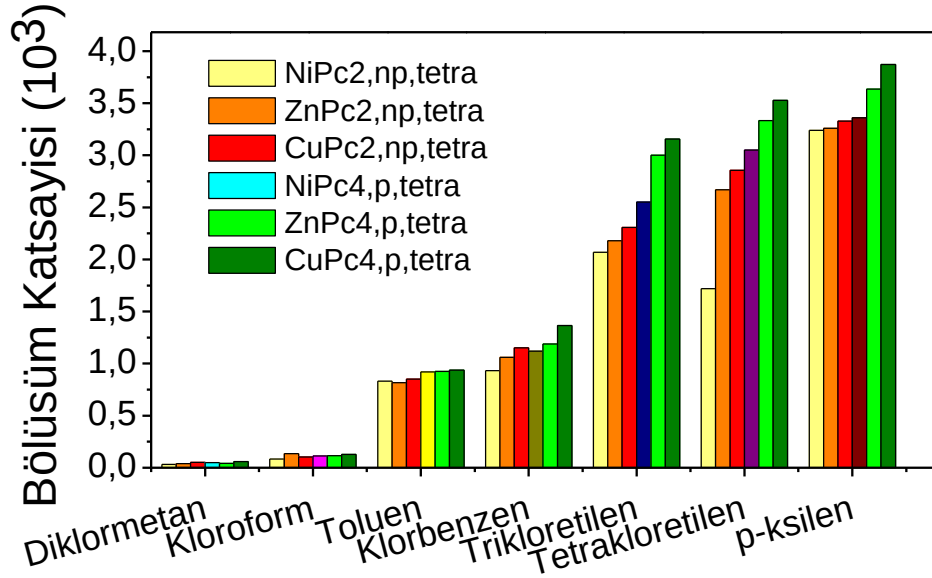
4.3 numaralı denklem kullanılarak tüm sensör-analit kombinasyonları için dağılım katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan dağılım katsayıları bar diyagram grafiğine dönüştürülerek Şekil 4-16'da gösterilmiştir.



Şekil 4-16 Tüm bileşikler için elde edilen deneysel bölüşüm katsayıları ile sensör cevaplarının karşılaştırılması

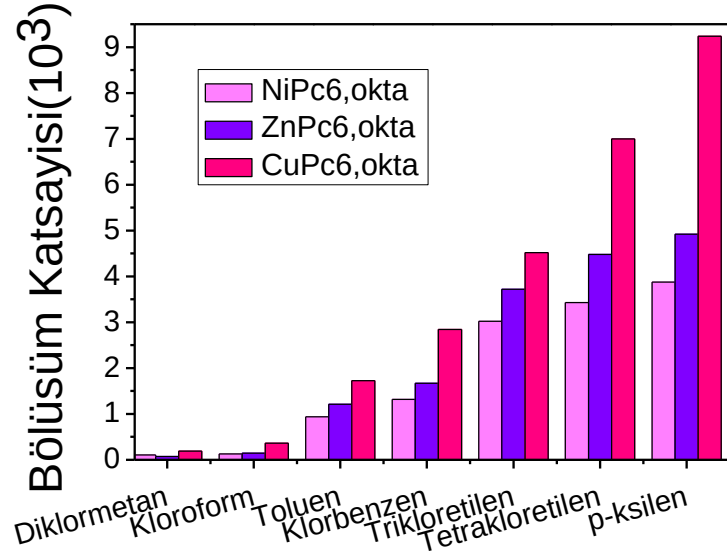
Bölüşüm katsayısı değerleri diklormetan için 30–190, kloroform için 80–360, toluen için 830–1700, klorbenzen için 900–2800, trikloretillen için 2100–4500, tetrakloretilen için 1800–7000 ve p-ksilen için 3200–9200 mertebesinde. Absorbe edilen analit miktarı ve buna paralel olarak sensör duyarlılığı tüm algılayıcı moleküller için belirtilen şekilde artmaktadır: diklormetan, kloroform, toluen,

klorbenzen, trikloretilen, tetrakloretilen ve p-ksilen. Örneğin CuPc6 molekülünün bölüşüm katsayısı diklormetan için 190, klorbenzen için 2840 ve p-ksilen için 9200 olarak hesaplanmıştır. Sensörlerden elde edilen sensitivite değerleriyle uyumlu olarak okta süstitüe bileşiklerin tetra süstitüe bileşiklere göre oldukça duyarlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4-17 Tetra süstitüe bileşikler için elde edilen deneysel bölüşüm katsayıları ile sensör cevaplarının karşılaştırılması

Tetra süstitüe bileşikler kendi aralarında süstitüe grubun pozisyonuna göre sınıflandırılmak üzere Şekil 4-17'deki grafik elde edilmiştir. Tetra süstitüe bileşiklerde süstitüe grubun pozisyonuna göre periferale bileşiklerin (NiPc4, ZnPc4, CuPc4), non-periferale bileşiklere (NiPc2, ZnPc2, CuPc2) göre daha duyarlı oldukları görülmektedir. Periferale ve non-periferale pozisyonlarda metal atomu etkisi incelendiğinde, tüm analitler için sensitivitenin CuPc'ler için en yüksek, NiPc'ler için en düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4-18 Okta için elde edilen deneysel bölüşüm katsayıları ile sensör cevaplarının karşılaştırılması

Okta süstitüe bileşikler kendi aralarında (NiPc6, ZnPc6 ve CuPc6) Şekil 4-18'daki grafik elde edilmiştir. Tetra süstitüe bileşiklerle uyumlu olarak okta süstitüe bileşiklerde de CuPc'nin tüm analitler için en yüksek duyarlılık gösterdiği, NiPc'nin ise en düşük duyarlılığa sahip olduğu görülmektedir. Sensörlerin diklormetana karşı az duyarlılık, tetrakloretilen ve p-ksilene karşı yüksek duyarlılık gösterdikleri gözlenmiştir.

4.4 Bulgular

Yapılan tez çalışması kapsamında su içerisinde bulunan zehirli organik bileşiklerin algılayıcı molekül olarak ftalosiyanin bileşiklerinin kullanıldığı QCM sensörler ile algılanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda 9 adet ftalosiyanin molekülü seçilerek QCM sensörler hazırlanmıştır. Ftalosiyaninlerin merkez metal iyonlarının, süstitüe grup sayılarının, süstitüe grup türlerinin ve süstitüe grup pozisyonlarının değişmesi, molekülde ve kristal yapıda fiziksel ve kimyasal değişimlere yol açmaktadır (kristal yapı, çözülebilirlik, elektronik yapı, polarite, vs...). Bu değişimler analite karşı duyarlılık ve seçicilik açısından önemlidir. Bu nedenle Pc seçimi yapılırken farklı süstitüsyon paternlerine ve farklı merkez atomlarına sahip moleküller seçilerek bu parametrelerin sensör cevaplarına etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan sensörlerin yüzey özellikleri incelenerek düşük pürüzlülüğe ve yüksek homojenliğe sahip sensör yüzeyleri elde edilmiştir. Her iki yüzey parametresi de sensör performansı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Tez çalışması kapsamında seçilen ftalosiyanın ile kaplanarak hazırlanan sensörlerin sıvı içerisindeki ölçülen kalite faktörleri 2000'in üzerindedir ve sensör gürültü değerleri 1 kHz'in altındadır. Bu mükemmel sensör karakteristikleri düşük yüzey pürüzlülüğü ile doğrudan ilişkilidir.

İkinci olarak en iyi sensör cevabını elde edilmek için, sensör yüzeyine kaplanan algılayıcı malzemenin kalınlığının sensör performansına etkisi incelenmiştir. Farklı kalınlıklarda ince film kaplanan sensörler analitlere karşı test edilerek sensör sinyalinin gürültü seviyesine oranını minimuma indirebilecek optimum kaplama kalınlığını tespit edilmiştir. Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında ölçümü yapılan algılayıcı maddelerin kaplama kalınlıklarının optimum değeri sensör sinyalinin gürültü seviyesine oranını minimuma indiren kalınlık olan 1 kHz olarak belirlenmiştir.

Bir sonraki aşamada, floroalkoksi süstitüe grupların farklı konfigürasyonlarda yapılandıkları ve 3 farklı metal iyonun (Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2}) merkez metali olarak seçildiği toplam 9 adet ftalosiyanın molekülünün algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı sensörler ile su içerisinde bulunması zararlı olan 7 adet analit test edilmiştir. Sensör tepkileri, sıvı ortamda Pc kaplı QCM sensörlerin mükemmel cevap karakteristiklerini göstermektedir. Ölçümü yapılan tüm algılayıcı moleküller için başlangıç değerinin (baseline) zaman içerisindeki stabilitesinin oldukça iyi olduğu gözlenmiştir. Sensörler analite maruz kaldıklarında sensör sinyalleri çok kısa zaman içerisinde dengeye ulaşmaktadır, sensörler dengeye ulaştıktan sonra ölçüm hücresine gönderilen saf su ile sensörler yine çok kısa zamanda başlangıç değerlerine geri dönmektedirler. Sensör sinyalleri analitin artan konsantrasyon değerleri ile lineer olarak artmaktadır.

Daha sonra sensörlerin sensitivite, algılama limit değerleri, seçicilik, tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve cevap süreleri gibi sensör karakteristikleri incelenmiştir. Tüm sensörler için genel eğilim diklormetana karşı en düşük duyarlılık ve tetrakloretilen ve p-ksilene karşı en yüksek duyarlılık gösterme şeklindedir. Tüm

analitler için sensitivite değerleri değerlendirildiğinde, okta süstitüe bileşiklerin (NiPc6, ZnPc6 ve CuPc6) en yüksek duyarlılığa sahip oldukları görülmektedir. Tetra konfigürasyona sahip bileşikler, süstitüe gruplarının pozisyonlarına göre değerlendirildiklerinde periferel pozisyondaki bileşiklerin (NiPc4, ZnPc4 ve CuPc4), non-periferel pozisyondaki bileşiklere (NiPc2, ZnPc2 ve CuPc2) göre daha duyarlı oldukları bulunmuştur. Tetra ve okta bileşiklerde, merkez metal iyonunun sensitivite üzerindeki etkisi incelendiğinde, her üç grup için de (non-periferel tetra, periferel tetra, okta) Cu^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc'lerle kaplı sensörlerin en fazla duyarlılığa, Ni^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc'lerle kaplı sensörlerin ise en az duyarlılığa sahip oldukları görülmüştür.

Tüm sensörlerde algılama limit değerleri aromatik bileşikler için ppb seviyesindedir. Duyarlılığı en fazla olan CuPc6 molekülü dolayısıyla en düşük algılama limitlerine sahiptir. EPA standartlarındaki limit değerler ile sensörlerden elde edilen limit değerler karşılaştırıldığında, tüm sensörlerde toluen, klorbenzen ve p-ksilen için standartta belirtilen limit değerlerin altında algılama yapıldığı görülmektedir. p-ksilen için EPA standardında belirtilen limit değer 10 ppm iken, CuPc6 kaplı sensör ile p-ksilen 90 ppb'ye kadar algılanabilmektedir, standardın 200 kat altında hassasiyet elde edilmiştir.

Sensörlerin seçicilikleri incelenirken Temel Bileşen Analizi (Principal Component Analysis (PCA) sonuçlarından yararlanılmıştır. Elde edilen veriler PCA için normalize edilmiştir. PCA grafiğinde gözlenen toplam ayırım gücü % 68,6'dır.

En yüksek sensör cevaplarına sahip CuPc6 kaplı sensörün yeniden üretilebilirliği ve tekrarlanabilirliği test edilmiştir. Tekrarlı sonuçlardan elde edilen sensitivite değerlerindeki farkın % 3'ün altında olduğu görülmüştür. Bu sonuç sensörlerin başarıyla tekrarlanabildiklerini ve yeniden üretilebildiklerini göstermektedir.

Cevap süreleri birkaç saniyeden 13 dakikaya kadar değişen bir aralıktadır, ancak sensörlerin çoğu genellikle 1 ila 3 dakika arasında dengeye gelmektedirler. Sensörlerin geri dönüş süreleri ise oldukça hızlıdır, 1 dakika içerisinde tüm sensörler başlangıç değerlerine dönmektedirler.

Sensör cevaplarının modellenmesinde bölüşüm fonksiyonu kullanılmıştır. Sensörlerden elde edilen sensitivite değerleri ile uyumlu olarak fiziksel modelin deneyle örtüştüğü gözlenmiştir.

Bir sonraki aşamada sensörlerin algılama mekanizması Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak modellenecek ve teori ile deneysel sonuçlar karşılaştırılacaktır.

5 HESAPSAL YÖNTEM

Deneysel yöntem kısmında algılayıcı malzeme olarak metal ftalosiyanın kullanılan kuartz kristal mikrobals (QCM) sensörlerin sudaki düşük konsantrasyonlardaki organik bileşiklerin algılanması için uygun bir kimyasal sensör olduğu belirlenmişti ve sensör karakteristikleri incelenmişti. Algılama mekanizmasının modellenmesi ve hesaplamalı yöntemlerle de belirlenmesi ile teori ve deneysel sonuçların karşılaştırılması bu bölümün amacını oluşturmaktadır.

Farklı merkez metal iyonlarına ve farklı süstitüe grup paternlerine sahip olan ftalosiyanın yapısal optimizasyonları, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplamaları yapılmıştır.

5.1 Metot

Ab initio Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) kullanılarak yapılan hesaplamalarda, atomik baz fonksiyonlarını kullanan SIESTA (Soler, Artacho, Gale, Junquera, Ordejon, & Sanchez-Portal, 2002) bilgisayar kodundan faydalanılmıştır.

Öncelikle incelenen her sistem için yapı optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamaları yapılmıştır. Değerlik elektronları ile kor elektronları arasındaki etkileşimler elektronun dalga fonksiyonunun normunu koruyan Troullier-Martins pseudo-potansiyelleri (Troullier & Martins, 1991) ile hesaba katılmıştır. Bu potansiyeller, her bir açıl momentum için tamamen ayrılabilen Kleinman-Bylander formunda (Kleinman & Bylander, 1982) alınmışlardır. Tüm pseudo-potansiyeller, literatürde verilen sınır yarıçaplarından yola çıkılarak grubumuz tarafından üretilmiş ve referans sistemler için test edilmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli hesaplamalarında değiş-tokuş potansiyeli olarak yerel yoğunluk yaklaşımında LDA Perdew-Zunger tarafından yapılan (Perdew, Burke, & Matthias, 1996) parametrizasyon kullanılmıştır. Baz fonksiyonu olarak atomik radyal dalga fonksiyonu olan ξ fonksiyonlarının ikiye yarılarak elde edilen double- ξ baz seti, boş

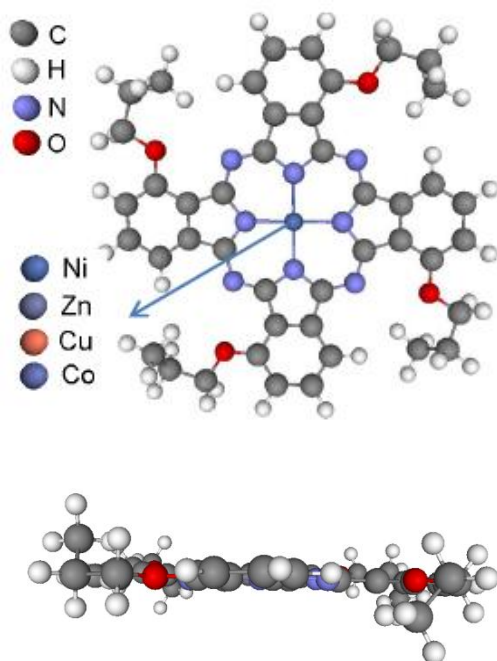
orbitallerden oluşan polarizasyon orbitalleri ile desteklenmiştir. Baz fonksiyonlarının kesim yarıçap değerleri, bağlanma enerjileri için düzlemsel dalga baz fonksiyonu ile yapılan hesaplamalarla aynı sonucu verecek şekilde yüksek seçilmiştir. Yapı optimizasyonları sırasında konjüge gradiyent algoritması kullanılmış ve tüm kuvvet bileşenleri $0.01 \text{ eV/\AA}$ değerinden küçük oluncaya kadar enerji minimizasyonu yapılmıştır.

5.2 Yapı Optimizasyonu

Deneyisel çalışmalarda ölçümleri gerçekleştirilen ftalosiyanınların ve analitlerin yapısal optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. DFT/LDA yaklaşımı ile çok sayıda farklı malzemenin temel hal hesaplamalarının yapılması sonucunda, deneysel sonuçlarla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Ceperley & Alder, 1980; Perdew, Burke, & Matthias, 1996; Ziegler & Gutsev, 1992; Day, Wang, & Pachter, 1998).

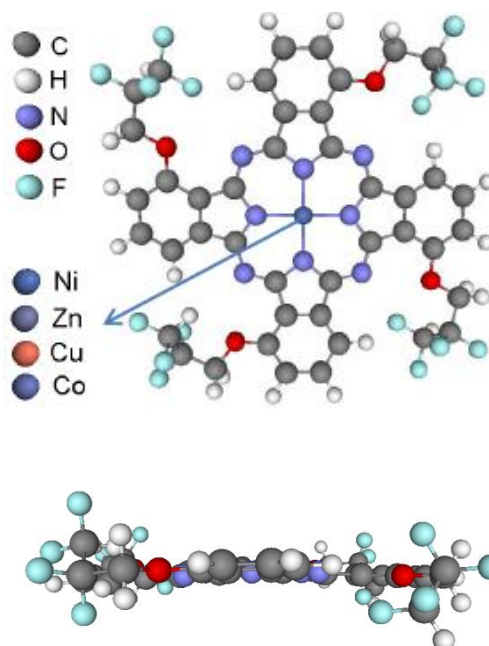
5.2.1 Ftalosiyanınların Yapı Optimizasyonu

Tez çalışması kapsamında kullanılan moleküller TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Sensör Teknolojiler Grubu Kimyasal Sentez Laboratuvarı'nda sentezlenen özgün moleküllerdir. Bu nedenle öncelikle literatürde yapı optimazasyonu ve toplam enerji hesaplamaları mevcut olan ftalosiyanınların hesaplamaları tekrar edilerek yöntemin Pc molekülleri için uygunluğu test edilmiştir (Bhattacharjee, Brena, Banerjee, Wende, Eriksson, & Sanyal, 2010). Yöntemden elde edilen sonuçların literatürdeki hesaplamalarla örtüştüğü görüldükten sonra tez çalışması kapsamında seçilen ftalosiyanınların yapı optimizasyonları (Şekil 5-1) ve toplam enerji hesaplamaları yapılmıştır. Bulunan optimum atomik koordinatlar için bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu hesaplamaları ile elektronik yapı elde edilmiştir. Bant yapısı içinde Fermi seviyesi civarında yatay bant gösteren sistemler için spin polarizasyonu da hesaba katılarak hesaplama yapılmıştır.



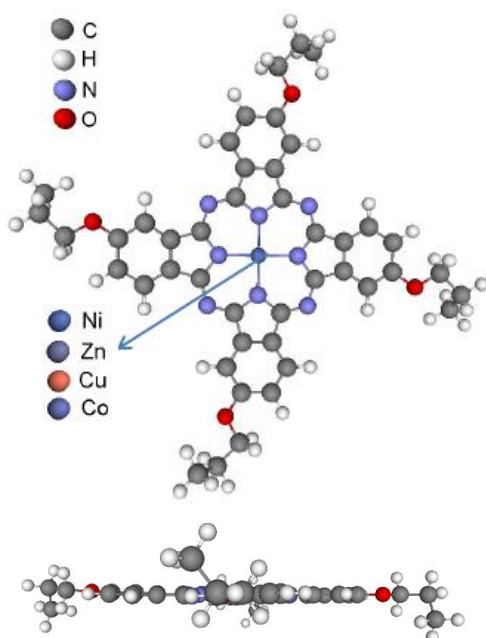
MPc1

M: Ni, Zn, Cu, Co



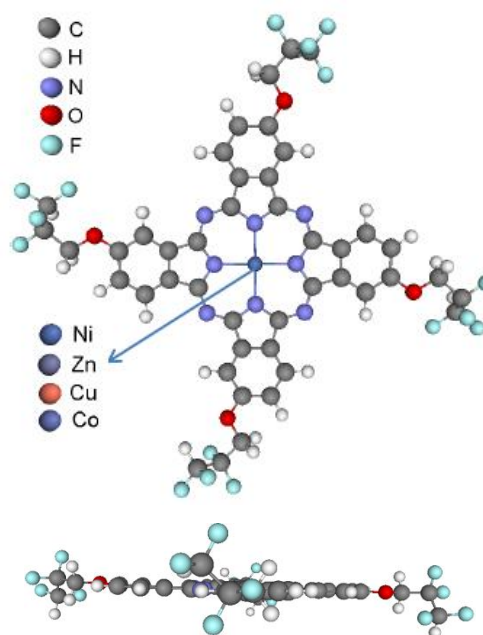
MPc2

M: Ni, Zn, Cu, Co



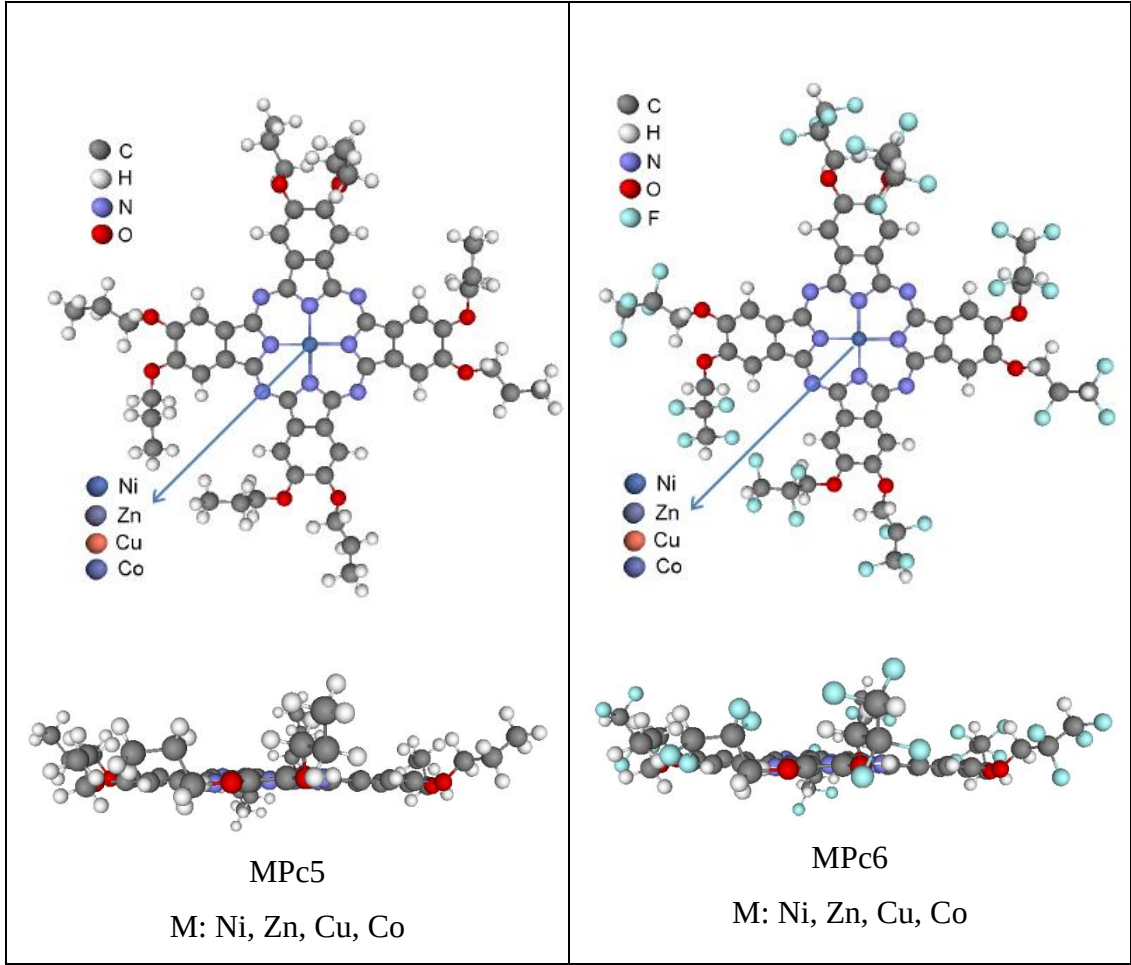
MPc3

M: Ni, Zn, Cu, Co



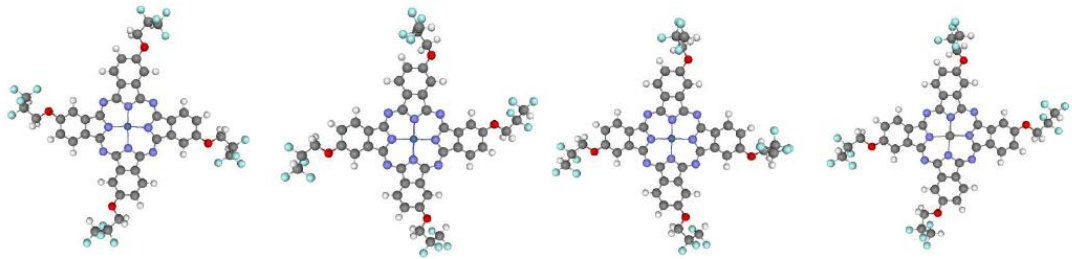
MPc4

M: Ni, Zn, Cu, Co



Şekil 5-1 Ftalosiyenin optimize olmuş yapıları

Tetra süstitüe ftalosiyeninler (MPc1,MPc2,MPc3ve MPc4) dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edildikleri için, makroksiklik halkadaki süstitüe grup hem periferel hem de non-periferel pozisyonda dört farklı şekilde konumlanabilmektedirler, örnek olarak Şekil 5-2’de periferel pozisyondaki tetra süstitüe bileşiğin süstitüe grubunun benzen halkası etrafındaki farklı pozisyonları gösterilmiştir.



Şekil 5-2 Periferel pozisyondaki tetra bileşiklerin izomerleri

Hesaplamalarda hem periferel hem non-periferel pozisyonadaki tetra süstitüe bileşikler için mümkün olan 4 farklı pozisyonunun da toplam enerji hesaplamaları yapılmış ve Şekil 5-2’de de görüldüğü gibi C_4 simetriye sahip olan konfigürasyonun yapısal izomerler arasında en kararlı yapıya sahip olduğu, toplam enerjisinin en düşük olduğu görülmüştür. Tablo 5-1’de ftalosiyanın moleküllerinin toplam enerji değerleri ve net spin pozisyonları verilmektedir. Şekil 5-1’de verilen tüm Pc çekirdeklerinin geometrileri düzlemsel profile sahiptir, incelenen tüm MPc’ler için molekülünün merkezinde bulunan metal atomu Pc çekirdeğinde herhangi bir çıkıntı yapmadan yerleşmiştir. Ancak süstitüe gruplar düzlemsel profili bozmaktadırlar. C-O bağı etrafında süstitüe grubun rotasyonunun farklı olduğu çok sayıda ilk pozisyon optimize olmak üzere hazırlanmıştır. Sonuç olarak Şekil 5-1’de verilen yapılar toplam enerjisi en düşük, enerjetik olarak en iyi yapılardır.

Tablo 5-1 Moleküllerin toplam enerjileri ve net spin polarizasyonları

Algılayıcı Molekül	Süstitüsyon Paterni	Toplam Enerji (eV)	Net Spin Polarizasyon (μ_B)
NiPc1	np, tetra, florsuz	-12515.088	-
ZnPc1	np, tetra, florsuz	-12811.120	-
CuPc1	np, tetra, florsuz	-12809.848	0,99
CoPc1	np, tetra, florsuz	-12265.831	0,783
NiPc2	np, tetra, florlu	-22736.459	-
ZnPc2	np, tetra, florlu	-23032.477	-
CuPc2	np, tetra, florlu	-23031.202	0,99
CoPc2	np, tetra, florlu	-22487.000	0,08
NiPc3	p, tetra, florsuz	-12515.090	-
ZnPc3	p, tetra, florsuz	-12811.106	-
CuPc3	p, tetra, florsuz	-12809.873	0,99

CoPc3	p, tetra, florsuz	-12265.865	0,749
NiPc4	p, tetra, florlu	-22736.186	-
ZnPc	p, tetra, florlu	-23032.254	-
CuPc4	p, tetra, florlu	-23030.965	0,99
CoPc4	p, tetra, florlu	-22486.965	0,772
NiPc5	okta, florsuz	-16557.942	-
ZnPc5	okta, florsuz	-16854.957	-
CuPc5	okta, florsuz	-16853.385	0,99
CoPc5	okta, florsuz	-16308.936	0,749
NiPc6	okta, florlu	-37001.428	-
ZnPc6	np, tetra, florlu	-37298.339	-
CuPc6	np, tetra, florlu	-37296.708	0,99
CoPc6	np, tetra, florlu	-36752.326	0,82

Tablo 5-1’de optimize olmuş moleküllerin toplam enerjileri ve net spin polarizasyonları görülmektedir. Bakır ve kobalt ftalosiyenin net spin polarizasyonuna sahip oldukları görülmektedir. Bakır ve kobalt ftalosiyenin net spin polarizasyona sahip olmaları eşleşmemiş elektronlara sahip olmaları anlamına gelmektedir. Bu nedenle reaksiyonlara girmek için daha aktif rol oynamaktadırlar.

5.2.2 Metallerin Tutunma Enerjileri

LDA yaklaşımı kullanılarak metalli ftalosiyenin merkezlerinde bulunan metallerin tutunma enerjileri hesaplanmıştır. Merkezdeki metallerin tutunma enerjileri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$E_{Tutunma} = E_{H_2PC} + E_M - (E_{MPc} + E_{H_2}) \quad (5.1)$$

Burada E_{H_2Pc} ; merkezde metal bulunmadığı durumdaki ftalosiyanın toplam enerjisini, E_M ; metalin toplam enerjisini E_{MPc} ; metalli ftalosiyanın toplam enerjisini ve E_{H_2} ; hidrojenin toplam enerjisini temsil etmektedir.

Tablo 5-2 Algılayıcı moleküllerdeki merkez metal iyonunun tutunma enerjileri

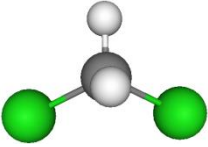
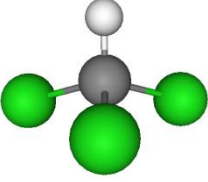
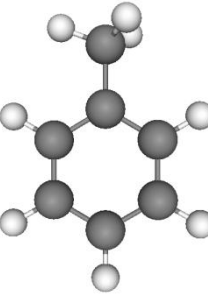
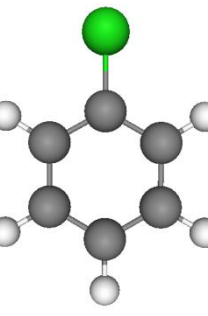
Algılayıcı Molekül	$E_{tutunma}$	E_M	E_{H_2Pc}	E_{MPc}	E_{H_2}
NiPc1	6.85	-1148.27	-11390.61	-12515.09	-30.64
ZnPc1	1.65	-1449.49	-11390.61	-12811.12	-30.64
CuPc1	3.40	-1446.48	-11390.61	-12809.85	-30.64
CoPc1	6.62	-899.23	-11390.61	-12265.83	-30.64
NiPc2	6.86	-1148.27	-21611.97	-22736.46	-30.64
ZnPc2	1.66	-1449.49	-21611.97	-23032.48	-30.64
CuPc2	3.40	-1446.48	-21611.97	-23031.20	-30.64
CoPc2	6.44	-899.23	-21611.97	-22487.00	-30.64
NiPc3	6.80	-1148.27	-11390.66	-12515.09	-30.64
ZnPc3	1.64	-1449.49	-11390.66	-12811.16	-30.64
CuPc3	3.37	-1446.48	-11390.66	-12809.87	-30.64
CoPc3	6.60	-899.23	-11390.66	-12265.86	-30.64
NiPc4	6.80	-1148.27	-21611.75	-22736.19	-30.64
ZnPc	1.65	-1449.49	-21611.75	-23032.25	-30.64
CuPc4	3.38	-1446.48	-21611.75	-23030.97	-30.64
CoPc4	6.61	-899.23	-21611.75	-22486.96	-30.64
NiPc5	6.82	-1148.27	-15433.49	-16557.94	-30.64
ZnPc5	1.68	-1449.49	-15434.41	-16854.95	-30.64
CuPc5	3.35	-1446.48	-15434.19	-16853.38	-30.64
CoPc5	6.62	-899.23	-15433.72	-16308.93	-30.64
NiPc6	6.85	-1148.27	-35876.93	-37001.42	-30.64
ZnPc6	1.69	-1449.49	-35877.79	-37298.33	-30.64
CuPc6	3.35	-1446.48	-35877.51	-37296.70	-30.64
CoPc6	6.62	-899.23	-35877.10	-36752.32	-30.64

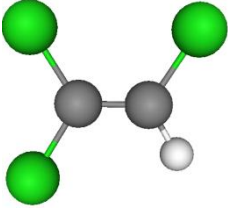
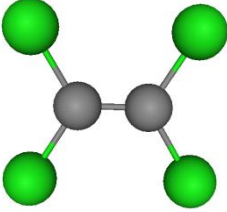
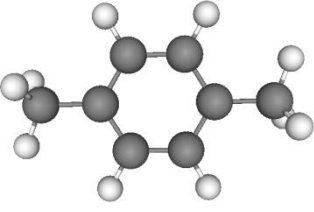
Tablodan da görüldüğü en yüksek bağlanma enerjileri Ni^{+2} ve Co^{+2} metal iyonları için elde edilmiştir.

5.2.3 Analitlerin Yapı Optimizasyonu

Seçilen yedi adet analitin yapı optimizasyonları ve toplam enerjileri Tablo 5-3’de verilmiştir.

Tablo 5-3 Analitlerin yapı optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamaları

Algılayıcı Molekül	Molekül Yapısı	Toplam Enerji (eV)
Diklormetan		-839.690
Kloroform		-1001.423
Toluen		-1210.818
Klorbenzen		-1393.077

Trikloetilen		-1547.248
Tetrakloretilen		-1938.944
p-ksilen		-1397.737

Yapıları optimize edilen analitler ile MPc'lerin optimum adsorbsiyon pozisyonları ve adsorbsiyon enerjileri hesaplanacaktır.

5.3 Pc-Analit Etkileşimi

Sıvı içerisindeki uçucu organik bileşikleri algılamak için algılayıcı malzeme olarak metal ftalosiyanın kullanılan sensörlerin sensitivite farklılıklarını incelemek amacıyla MPc ile etkileşen analitlerin optimum adsorbsiyon pozisyonları ve adsorbsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Adsorbsiyon enerjisi, metal ftalosiyanın tarafından adsorbe edilen analit ve Pc'nin toplam enerjisi ile izole analit ve izole ftalosiyanın moleküllerinin enerjilerinin toplamı arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır:

$$E_{ad} = E_{analit+MPc} - E_{MPc} - E_{analit} \quad (5.2)$$

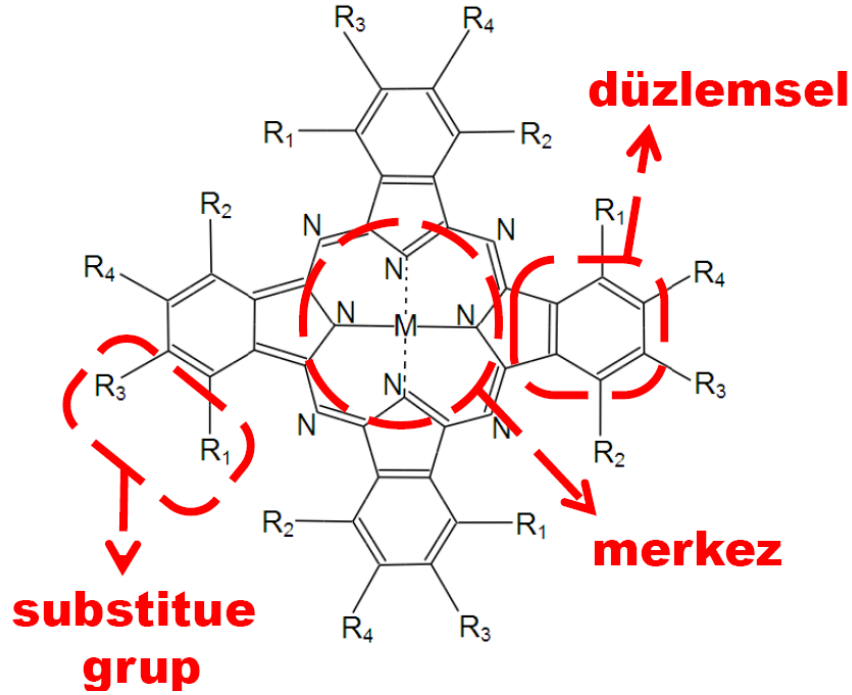
Negatif adsorbsiyon enerjisi değerleri, adsorbsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Mutlak değerce büyük adsorbsiyon enerjisi değerleri, enerjetik olarak daha kararlı yapıları göstermektedir. Sensör uygulamalarında,

adsorbsiyon enerjisinin büyük olması sensör duyarlılığının fazla olduğunu göstergesidir.

MPC'lerin analitler ile etkileşimlerinin yapısal optimizasyon hesaplamaları oldukça uzun zaman alan hesaplamalardır, bu nedenle birim hücreleri en küçük olan florlu ve florsuz süstitüe grupların non-periferal pozisyonda bulundukları Zn^{+2} ve Cu^{+2} metal iyonuna sahip ftalosiyanınların analitler ile etkileşimleri incelenmiştir. MPC'lerin su içerisinde bulunan düşük konsantrasyonlardaki analitlere karşı olan duyarlılıkları incelenmek istendiği için, MPC üzerindeki analitlerin adsorbsiyonu ile su molekülünün adsorbsiyonu arasındaki fark dikkate alınacak olan enerji değeridir.

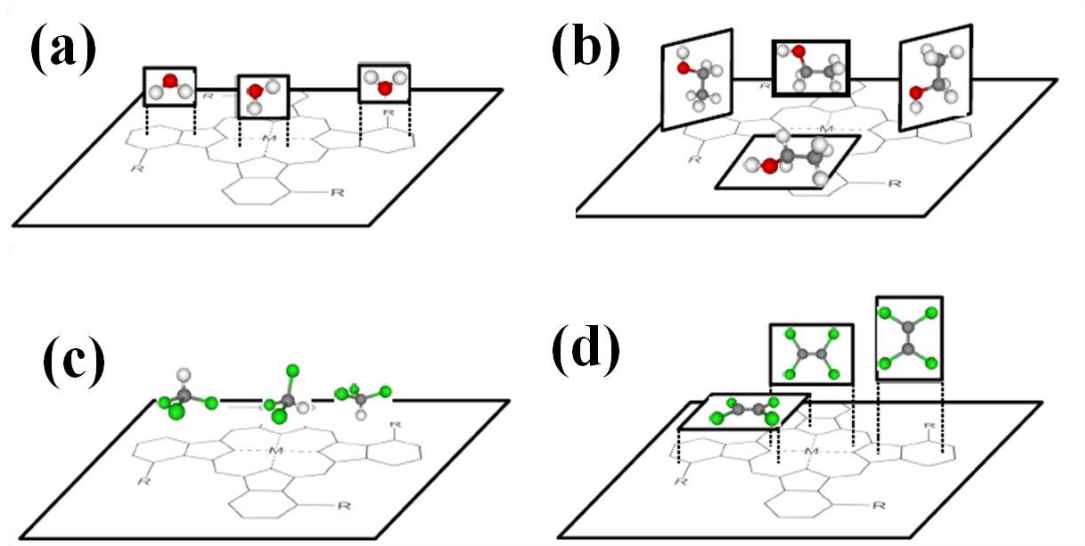
5.3.1 Adsorbsiyon Bölgeleri

Ftalosiyanın molekülleri üzerinde olası adsorbsiyon bölgeleri olarak merkez (metal üzeri), düzlemsel (pirol halkası) ve süstitüe grup üzeri olmak üzere üç adet spesifik bölge belirlenmiştir. (Şekil 5-2). Pirol halkası makrosiklik aromatik organik bileşiklerde C_4H_4NH formülüne sahip beş elemanlı bir halkadır. Süstitüe grup bölgesi florlu süstitüe gruplara sahip MPC'ler için florlu süstitüe grubun üzerindeki bölge florsuz süstitüe gruplara sahip MPC'ler için florsuz (hidrojenli) süstitüe grubun üzerindeki bölgedir.



Şekil 5-3 Metalli ftalosiyenin yapısı ve olası analit adsorbsiyon bölgeleri (merkez, düzlemsel, sübstitüe grup)

Yapısal optimizasyon için ftalosiyenin halkasında belirlenen spesifik bölgeler üzerinde analitlerin bulunabileceği çok sayıda konfigürasyon ilk pozisyon olarak belirlenmiştir. Ftalosiyenin çekirdeği düzlemsel olmasına rağmen farklı pozisyonlardaki alkil oksi sübstitüe grupların eklenmesi ile düzlemselliklerini yitirmektedirler ve bu nedenle sübstitüe grup üzerindeki en iyi adsorbsiyon konfigürasyonunu bulabilmek oldukça güçtür. Şekil 5-4’de farklı konfigürasyonlardaki MPC’ler üzerindeki spesifik adsorbsiyon bölgelerine yerleştirilen su molekülü ve analitler (etanol, kloroform ve tetrakloretilen) görülmektedir. Bu analitlerin seçilmelerinin nedeni, sensörlerin sıvı içerisinde etanole karşı hiç sensör tepkisi vermemesi, kloroforma diğer analitler ile kıyaslandığında düşük duyarlılık göstermesi ve tetrakloretilene karşı yüksek duyarlılık göstermeleridir.



Şekil 5-4 CuPc2 molekülü üzerindeki su molekülünün ve analitlerin yönelimleri

Su molekülü için üç, etanol için dört, kloroform ve tetrakloretilen için üçer farklı yönelim optimize yapıyı ve adsorbsiyon enerjisini hesaplamak üzere ilk pozisyon olarak seçilmiştir. Her bir analit için belirlenen farklı oryantasyondaki analitler Pc üzerindeki üç spesifik adsorbsiyon bölgesine yerleştirilerek enerjetik olarak minimum değerde olacakları son pozisyonlar bulunmuştur. Yapılan hesaplamalarda Baz seti hata katsayısı (Basis Set Superposition Error (BSSE)) ve dispersiyon düzeltmeleri dikkate alınmıştır. Etkileşimdeki moleküllerin atomları (aynı molekülün farklı parçaları) veya iki molekül birbirlerine yaklaşırken temel fonksiyonları örtüşmektedir. Her bir molekül diğer bileşikten fonksiyon ödünç alır. Bu şekilde kendi temel fonksiyon kümesi artar ve enerji gibi özelliklerin hesabını kolaylaştırır. Eğer toplam enerji sistem geometrisinin bir fonksiyonu olarak gösterilirse karışmış temel fonksiyon kümelerindeki enerjiler karışmamış kümedeki enerjilerle karşılaştırılmalıdır. Bu uyumsuzluk bir hata katsayısına neden olur. Bu hata katsayısı BSSE'dir. Bu yöntem ile yapılan enerji hesaplamaları daha doğru sonuçlar vermektedir. BSSE hata katsayısı aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır (Jansen & Ros, 1969) :

$$\Delta E_{BSSE} = \Delta E_{BSSE}(MPc + analit) - \Delta E_{BSSE}(MPc) + \Delta E_{BSSE}(analit) \quad (5.3)$$

Sonuç olarak BSSE hata katsayısı dikkate alınarak hesaplanan adsorbsiyon enerjisi:

$$\Delta E_{\text{adsorbssiyon}}^{\text{düzeltilmiş}} = \Delta E_{\text{adsorbssiyon}} + \Delta E_{\text{BSSE}} + \Delta E_{\text{dispersiyon}} \quad (5.4)$$

olarak hesaplanmaktadır. Tablo 5-4’de BSSE ve dispersiyon düzeltilmiş adsorbssiyon enerjileri değerleri bulunmaktadır. Merkez, düzlemsel ve süstitüe grup üzerindeki analitlerin adsorbssiyon enerjileri verilirken, her grup (merkez, düzlemsel, süstitüe grup) için en iyi sonuçlar verilmiştir.

Tablo 5-4 CuPc ve ZnPc metal ftalosiyanınleri üzerinde adsorbe olan su, etanol, kloroform ve tetrakloretilen moleküllerinin adsorbssiyon enerjileri

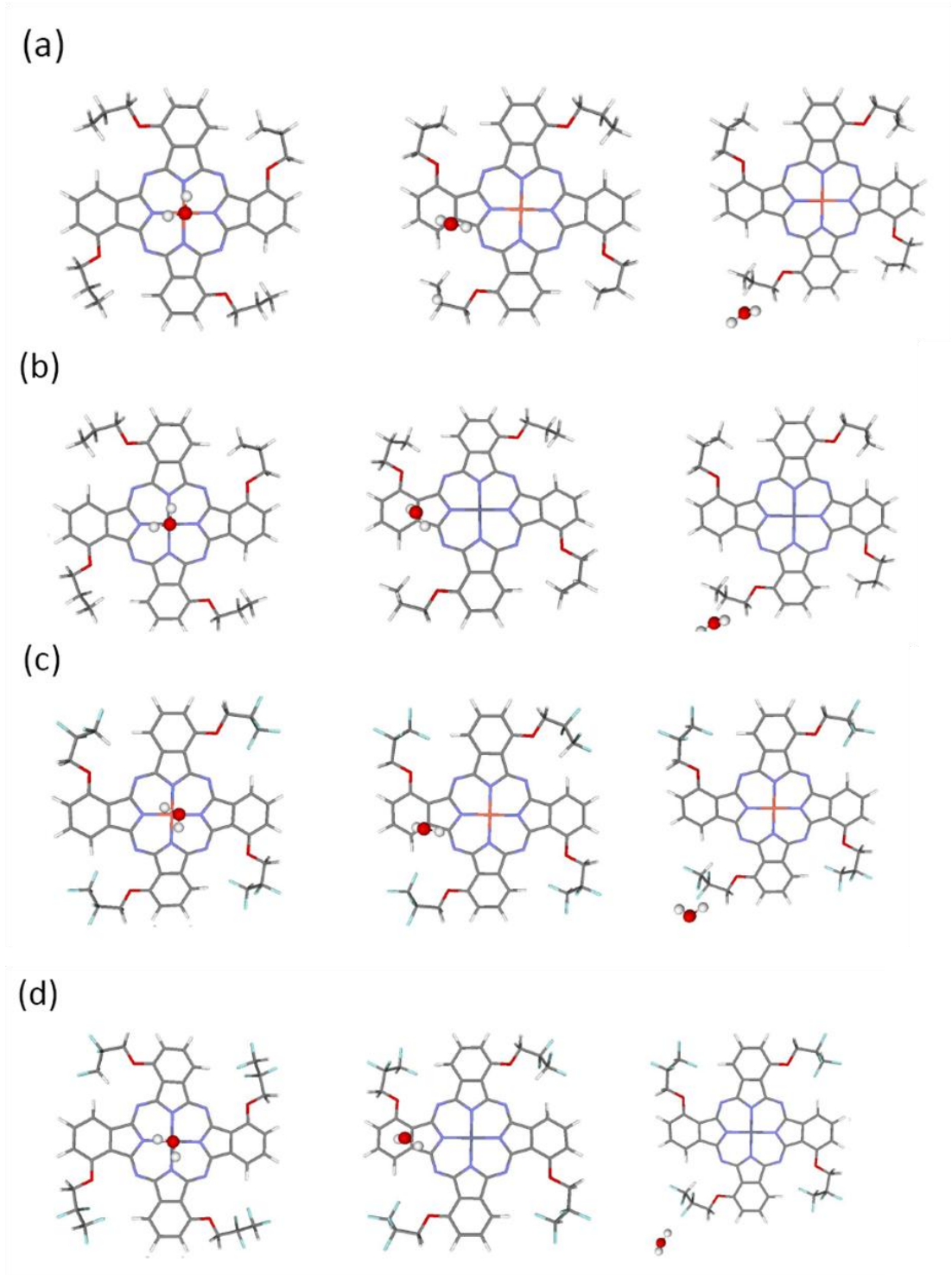
		Adsorbssiyon Enerjileri		
	Analit	Merkez	Düzlemsel	Süstitüe Grup
CuPc1 (florsuz, np,tetra)	Etanol	-0,42	-0,32	-0,29
	Kloroform	-0,30	-0,38	-0,13
	Tetrakloretilen	-0,45	-0,44	-0,19
	Su	-0,60	-0,55	-0,30
ZnPc1 (florsuz, np,tetra)	Etanol	-0,38	-0,30	-0,26
	Kloroform	-0,25	-0,23	-0,17
	Tetrakloretilen	-0,42	-0,41	-0,39
	Su	-0,61	-0,60	-0,51
CuPc2 (florlu, np,tetra)	Etanol	-0,42	-0,27	-0,38
	Kloroform	-0,48	-0,31	-0,06
	Tetrakloretilen	-0,51	-0,34	-0,24
	Su	-0,35	-0,33	-0,24
ZnPc2 (florlu, np,tetra)	Etanol	-0,39	-0,34	-0,33
	Kloroform	-0,44	-0,24	-0,18
	Tetrakloretilen	-0,50	-0,31	-0,01
	Su	-0,48	-0,44	-0,30

5.3.2 Su Molekülünün Adsorbssiyonu

MPC üzerindeki su molekülünün adsorbssiyon enerjisinin hesaplanmasının ve hesaplanan enerjinin analitlerin adsorbssiyon enerjileri ile karşılaştırılmasının amacı, su içerisindeki organik bileşiklerin sensitivite değerleri ile hesaplanan adsorbssiyon

enerjileri arasındaki bağlantıyı incelemektir. Su ve analit molekülleri MPc algılayıcı molekülleri üzerinde adsorbe olabilmek için rekabet halindedir. Su molekülünün MPc üzerindeki adsorbsiyonu için hesaplanan ilk pozisyonlar Şekil 5-4 (a)'da verilmektedir. Tablo 5-4'de görüldüğü gibi florsuz MPc'ler üzerindeki su molekülünün adsorbsiyon enerjileri oldukça yüksektir, bu nedenle florsuz MPc'ler gaz ortamda algılama yapmak için uygun algılayıcı malzemeler olsalar dahi suyun yüksek adsorbsiyon enerjisi, su içerisindeki organik molekülleri algılamada analitlerin Pc üzerine adsorbe olmasına engel teşkil etmektedir. CuPc molekülleri incelendiğinde suyun metal üzerinde adsorbe olmayı tercih ettiği gözlenmektedir. CuPc2 ve ZnPc2 kodlu florlu ftalosiyanınlar için, suyun adsorbsiyon enerjisi değerleri karşılaştırıldığında, CuPc2 florlu ftalosiyanın su içerisinde daha reaktif olduğu görülmektedir, ZnPc2 üzerindeki suyun adsorbsiyon enerjisi daha büyüktür.

MPc'ler üzerindeki suyun optimize olmuş yapısı ve pozisyonları Şekil 5-5'de görülmektedir. Absorbe olan molekül için *ball and stick* modeli, MPc'ler içinse yalnızca *stick* modeli kullanılmıştır. Metal üzerindeki optimum pozisyonda, tüm MPc'lerde ilk pozisyon olarak oksijen molekülü üstte hidrojen atomları altta kalacak şekilde seçilmiş olmasına rağmen, metalin pozitif yükü, oksijeni çekerek kendi üzerine doğru yaklaştırmıştır.

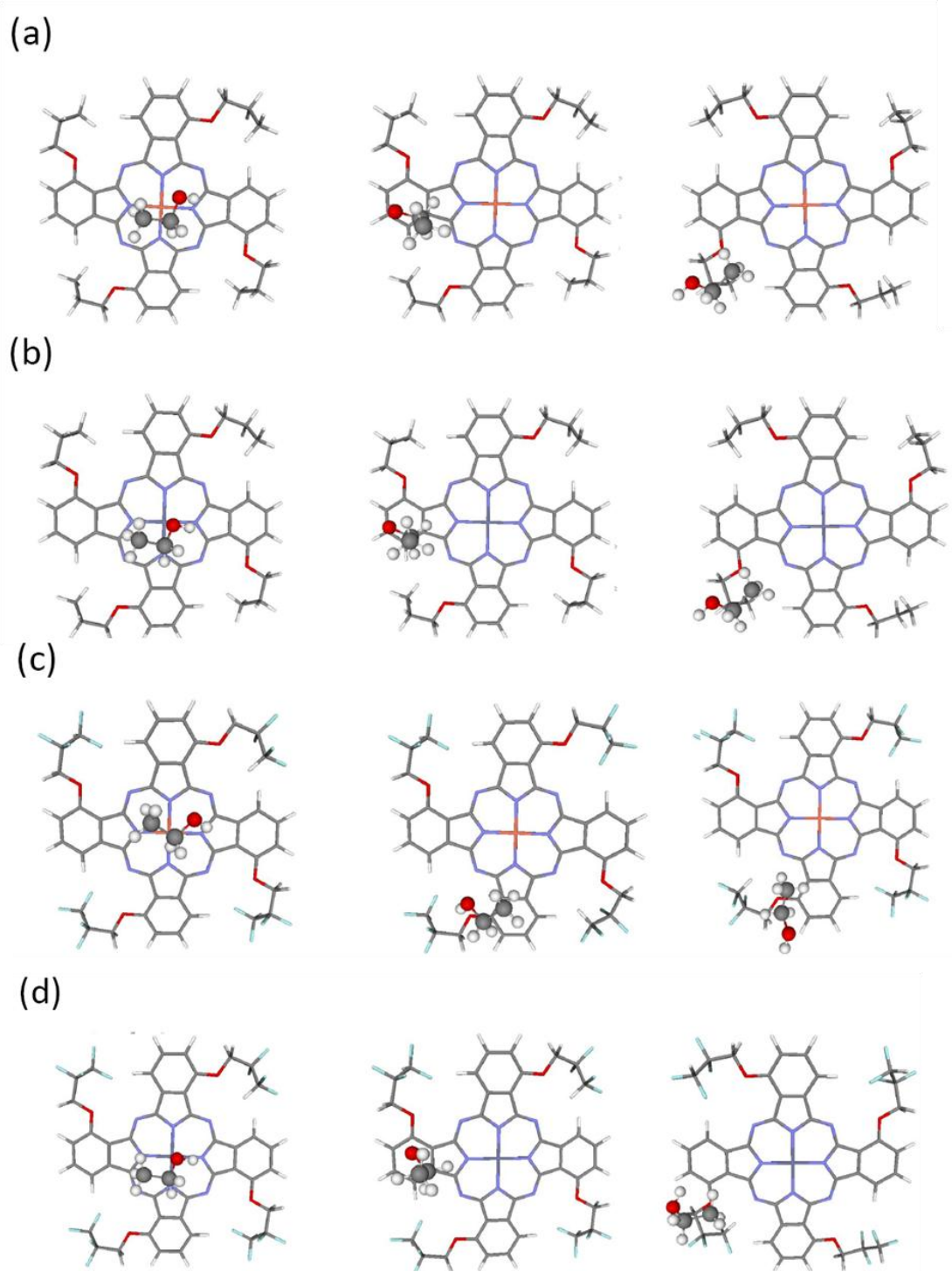


Şekil 5-5 (a) CuPc1, (b) ZnPc1, (c) CuPc2, (d) ZnPc2 molekülü üzerindeki etanol molekülünün seçilen adsorbsiyon bölgeleri için yapısal optimizasyonları

5.3.3 Etanol Molekülünün Adsorbsiyonu

Etanol molekülünün MPc üzerindeki adsorbsiyonun hesaplanması için hazırlanan ilk pozisyonlar Şekil 5-4 (b)'de verilmektedir. Üç farklı adsorbsiyon bölgesinde (merkez, düzlemsel, süstitüe grup) optimize olmuş yapılar Şekil 5-4 (b)'de gösterilmektedir. Optimize olmuş yapılar dört MPc molekülü için de hemen hemen aynı yönelimdedir. Şekil 5-6'daki optimize yapılar incelendiğinde etanol molekülünde bulunan hidrojen atomları ile alkil oksi gruptaki oksijen atomu arasındaki etkileşimin adsorbsiyonda etkili oldukları ortaya çıkmaktadır.

Tablo 5-4'deki adsorbsiyon enerjileri karşılaştırıldığında etanolün adsorbsiyonu için en iyi adsorbsiyon bölgesinin Pc'lerin merkezi olduğu görülmektedir. Hem florlu hem florsuz CuPc'ler üzerindeki etanolün adsorbsiyon enerjisi ZnPc'lerin üzerindeki etanolün adsorbsiyon enerjisinden daha büyük değerliklidir. Floroalkoksi süstitüe gruba sahip MPc'ler (CuPc₂, ZnPc₂) üzerindeki etanolünün adsorbsiyon enerjisi yalnızca süstitüe grup üzerinde değil aynı zamanda metal üzerinde de florsuz Pc'lerle karşılaştırıldığında daha yüksek değerliklidir. Adsorbsiyon enerjisi değerlerinin bulunduğu aralıklar, bağlanmanın Van der Waals etkileşiminin desteklediği kovalent olmayan zayıf bağlanmayı işaret etmektedir. Optimum oryantasyon için genel trend, analit molekül ve Pc arasındaki etkileşim alanını maksimuma çıkaracak yönelimde konumlanmaktır. Merkez metal atomu adsorbsiyonda önemli bir role sahip olsa da enerji farkları bölge-seçici adsorbsiyon için yeterince fazla değildir. Etanol ve su moleküllerinin Pc üzerindeki adsorbsiyon enerjileri karşılaştırıldığında, su içerisinde etanolü algılayabilmenin neredeyse olanaksız olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçlarda hiçbir sensör için etanole karşı sensör tepkisi elde edilememiştir.



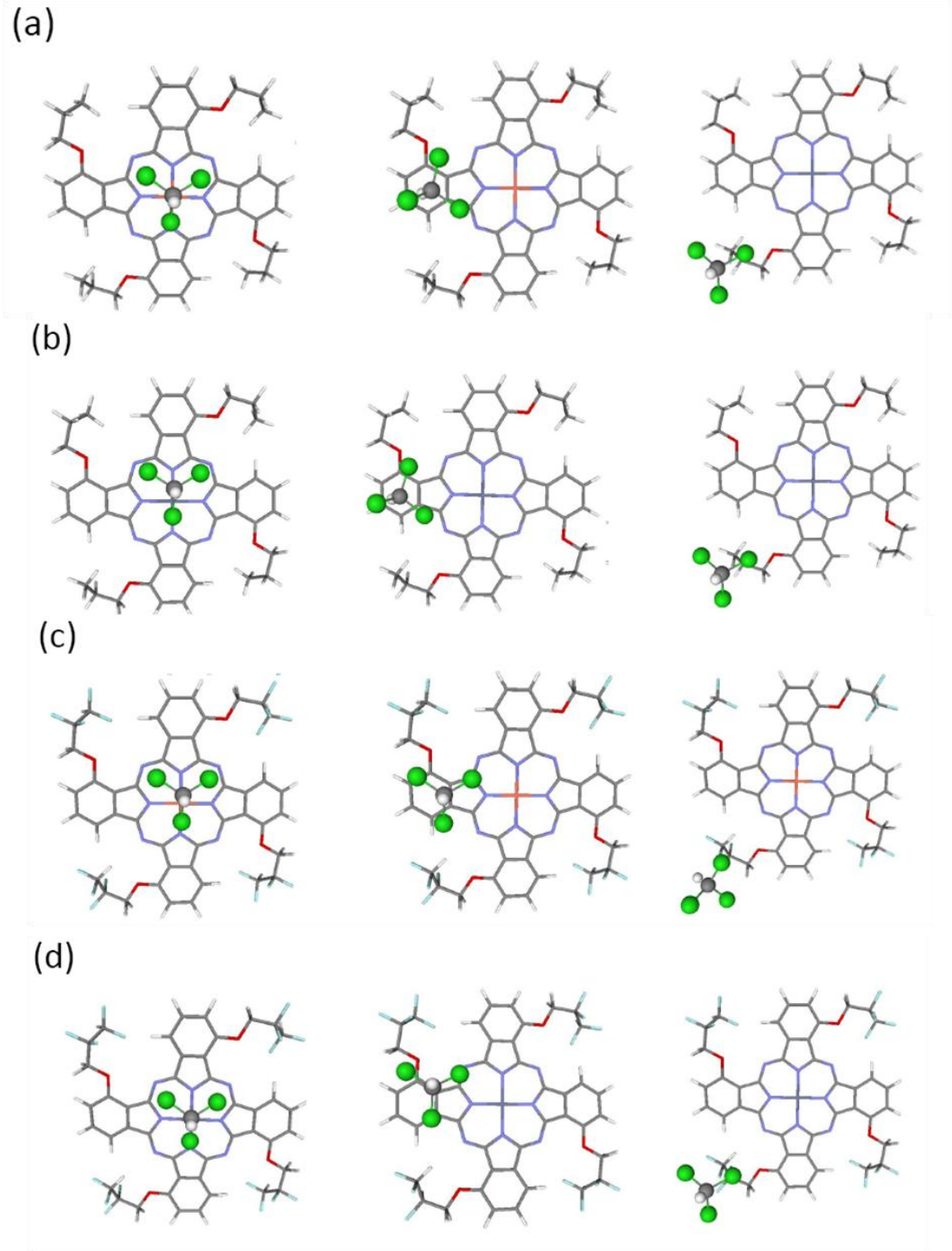
Şekil 5-6 (a) CuPc1, (b) ZnPc1, (c) CuPc2, (d) ZnPc2 molekülü üzerindeki etanol molekülünün seçilen adsorbsiyon bölgeleri için yapısal optimizasyonları

5.3.4 Kloroform Molekülünün Adsorbsiyonu

Hesaplamalarda kullanılan kloroform molekülünün ilk pozisyonları Şekil 5-4 (c)'de gösterilmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen optimum adsorbsiyon pozisyonları ise Şekil 5-4 (c)'de verilmektedir. Optimum adsorbsiyon oryantasyonlarında, kloroformdaki hidrojen atomlarının yukarıya, üç adet klor atomunun ise Pc molekülüne bakacak şekilde konumlandıkları görülmektedir.

Tablo 5-4'deki adsorbsiyon enerjileri karşılaştırıldığında kloroform molekülünün de Pc merkezi üzerinde konumlanmayı tercih ettiği görülmektedir. Florlu bileşikler olan CuPc2 ve ZnPc2 için kloroformun adsorbsiyon enerjisi florsuz bileşiklerin adsorbsiyon enerjilerinden oldukça büyüktür. CuPc2 için kloroformun adsorbsiyon enerjisi -0.48eV iken ZnPc2 için -0.44 eV , CuPc1 için -0.30 eV ve ZnPc1 için -0.25 eV 'tur.

Kloroformun adsorbsiyon enerjisi suyun adsorbsiyon enerjisi ile kıyaslandığında CuPc moleküllerinin ZnPc moleküllerine göre kloroformun su içerisinde daha iyi algıladığı görülmektedir. Şekil 5-7'de görüldüğü gibi, kloroformun optimum oryantasyonunda halojenler MPC'lere bakacak şekilde konumlanmışlardır. Su içerisinde, kloroform molekülünde bulunan H atomu su molekülleri ile hidrojen bağı yapmayı tercih etmektedir.



Şekil 5-7 (a) CuPc1, (a) ZnPc1, (a) CuPc2, (a) ZnPc2 molekülü üzerindeki kloroform molekülünün seçilen adsorbsiyon bölgeleri için yapısal optimizasyonları

5.3.5 Tetrakloretilen Molekülünün Adsorbsiyonu

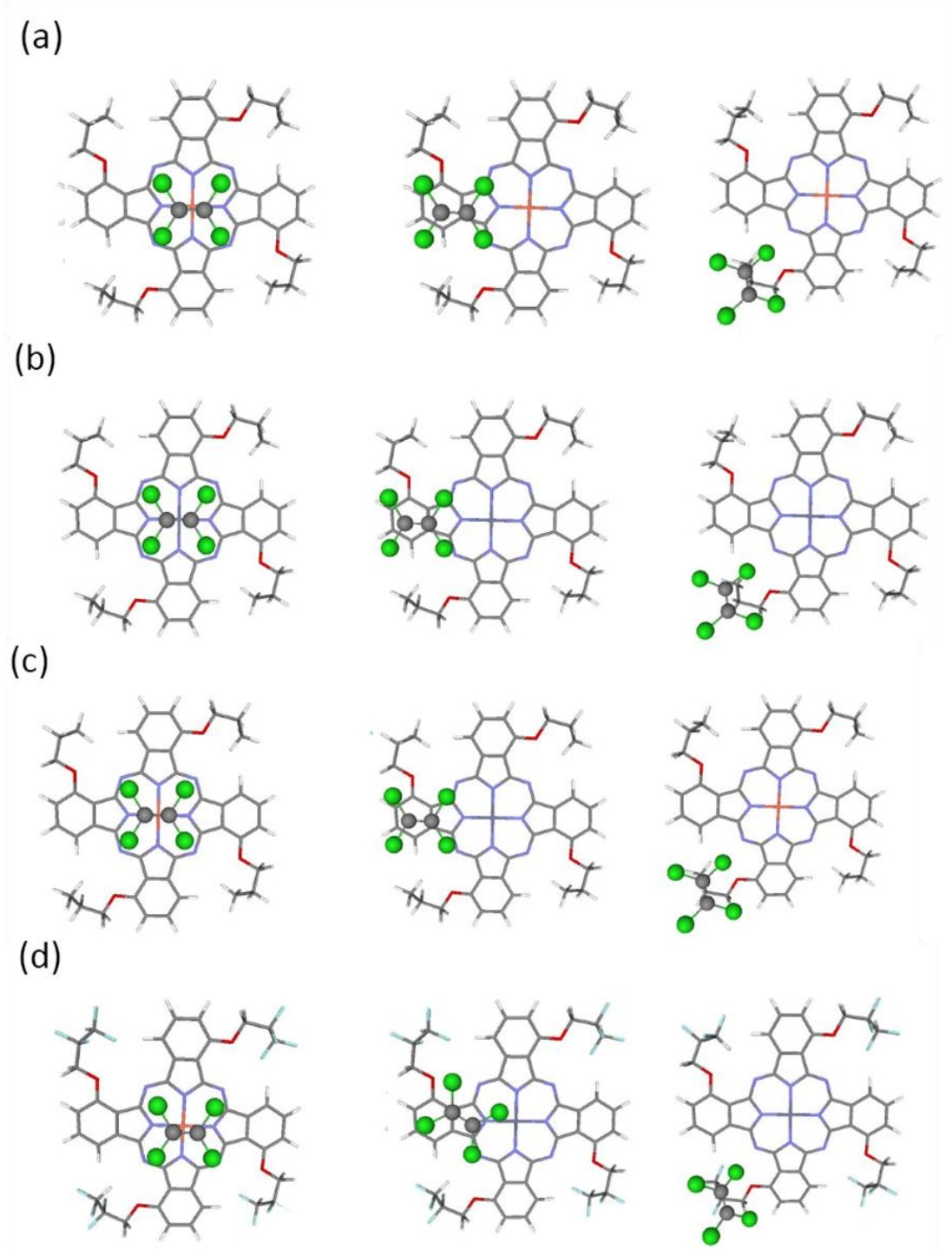
Tetrakloretilen düzlemsel bir moleküldür ve ilk pozisyonlar için olan 3 farklı şekildeki oryantasyonu Şekil 5-4 (d)'de gösterilmiştir. Düzlemsel geometrisi nedeniyle adsorbsiyon enerjileri oryantasyona daha fazla bağımlılık göstermektedir ve

tetrakloretilen molekülü Pc arasındaki etkileşim alanını maksimuma çıkaran paralel oryantasyonda bulunmayı tercih etmektedir (Şekil 5-8)

Florlu süstitüe gruba sahip CuPc2 ve ZnPc2 molekülleri için tetrakloretilenin adsorbsiyon enerjisi sırasıyla 0,51 eV ve 0,50 eV iken florsuz süstitüe gruba sahip CuPc1 ve ZnPc1 molekülleri için tetrakloretilen adsorbsiyon enerjisi 0,45 eV ve 0,42 eV'tur. Suyun adsorbsiyon enerjisi ile de karşılaştırıldığında CuPc molekülleri üzerindeki tetrakloretilen moleküllerinin enerjilerinin daha yüksek, dolayısıyla tetrakloretileni daha iyi algıladıkları görülmektedir. Florlu ve florsuz süstitüe gruplara sahip MPC'ler merkez metal atomlarına göre kıyaslandıklarında su içerisindeki tetrakloretileni algılamada için CuPc moleküllerinin ZnPc moleküllerine göre çok daha üstün oldukları görülmektedir.

MPC'ler üzerindeki analitlerin adsorbsiyon enerjileri kıyaslandığında tetrakloretilen molekülünün mutlak değerce en yüksek enerji değerine sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5-8'de görüldüğü gibi Pc merkezi en kararlı adsorbsiyon bölgesidir. Deneysel sonuçlarda da en yüksek sensör cevapları tetrakloretilene karşı elde edilmiştir.

Tetrakloretilen molekülü için elde edilen yüksek sensör tepkisi nispeten kimyasal bir bakış açısı ile de açıklanabilir. Deneysel ölçümlerde kullanılan analit moleküller içerisinde kloroform ve diklormetan haricindeki bütün moleküllerin moleküler yapısı π -bağı bulunmaktadır. Bunun yanında bütün ftalosiyanın bileşikleri de mevcut aromatik yapılarından dolayı π -bağı içeren sistemlerdir. π -bağı veya bağları içeren sistemlerin daha yüksek olan elektron yoğunluğundan dolayı metaller, anyonlar ve hatta diğer π bağı içeren sistemler ile daha güçlü şekilde etkileşeceği bilinen bir gerçektir (Anslyn & Dougherty, 2005). Bu bağlamda π -bağı içeren analitlerin hem kloroform hem de diklormetana göre deneysel olarak daha yüksek duyarlılık göstermesi beklenen bir sonuçtur. Bu genel kural hesaplamalı sonuçlarımızda da en yüksek adsorbsiyon enerjisi veren tertrakloretilen analiti tarafından da doğrulanmaktadır. π -bağı içeren analitlerin sensitiviteleri aralarındaki farkların sebepleri ise Tablo 3-2'de verilen sudaki çözünürlükleri başta olmak üzere kendilerine özgün moleküler yapılarında aranabilir.

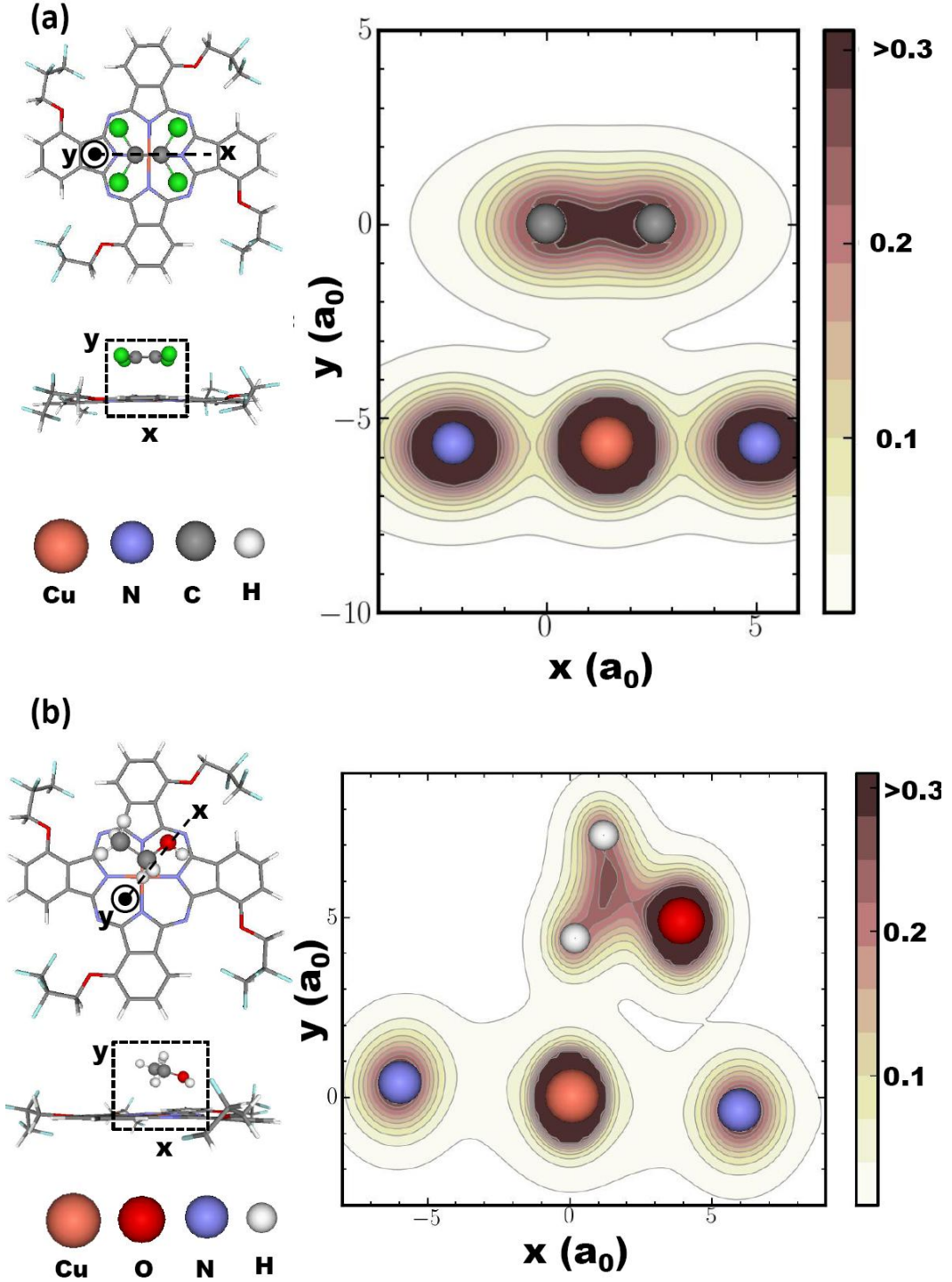


Şekil 5-8 (a) CuPc1, (a) ZnPc1, (a) CuPc2, (a) ZnPc2 molekülü üzerindeki tetrakloretilen molekülünün seçilen adsorbsiyon bölgeleri için yapısal optimizasyonları

5.3.6 Bağlanma Karakteri

Adsorbsiyon enerjisinin değerinin küçük olması analit ve MPc molekül arasındaki bağlanmanın zayıf olduğunu işaret etmektedir. Bağlanma karakteri kimyasal sorpsiyon değil fiziksel sorpsiyondur. Bağlanma karakterini daha iyi

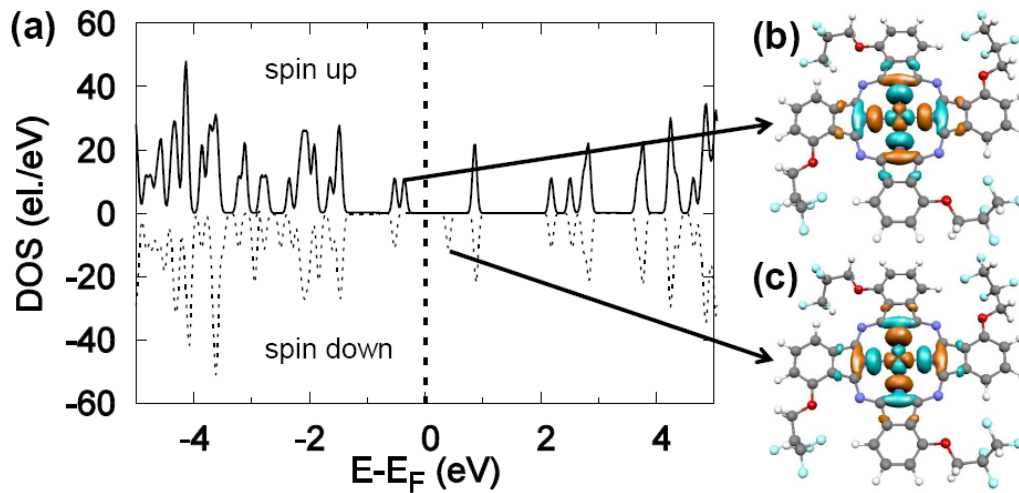
tanımlayabilmek için, adsorbsiyon enerjisi değerleri en yüksek olana CuPc2 molekülü üzerindeki tetrakloretilen (Şekil 5-9 (a)) ve etanol (Şekil 5-9 (b)) moleküllerinin valans yük yoğunluklarını gösteren kontür grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 5-9 Bağlanma karakteri. CuPc2 üzerinde adsorbe olan (a) tetrakloretilen (b) etanol moleküllerinin valans yük yoğunluğu kontür grafikleri

Optimize olmuş atomik yapılar Şekil 5-9'un sol panelinde gösterilirken, yük yoğunluklarının gösterildiği düzlem kesikli çizgiler ile belirtilmiştir. Kontür grafikte düzlemde bulunan atomların konumları renkli toplarla gösterilmiştir. Şekil 5-9 (a)'da gösterilen yük dağılımı grafiğinden etkileşimin zayıf non-kovalent bağlar ile gerçekleştiği görülmektedir. Tetrakloretilen molekülü diğer azot atomlarından ziyade ağırlıklı olarak metal atomu ile etkileşmektedir.

CuPc2 molekülü üzerinde adsorbe olan etanol molekülü Şekil 5-9 b)'de gösterilmektedir. Etanol molekülünde bulunan oksijen atomunun, CuPc2 molekülündeki merkez atom olan Cu ile etkileşiminin yanı sıra N atomu ile de etkileştiği görülmektedir. Farklı adsorbsiyon bölgelerinde adsorblanan etanol molekülünün etkileşimleri, özellikle de floroalkoksi gruptaki O atomu yakınlarındaki etkileşimler, etanoldeki OH grubunun davranışı ile çok benzerdir.



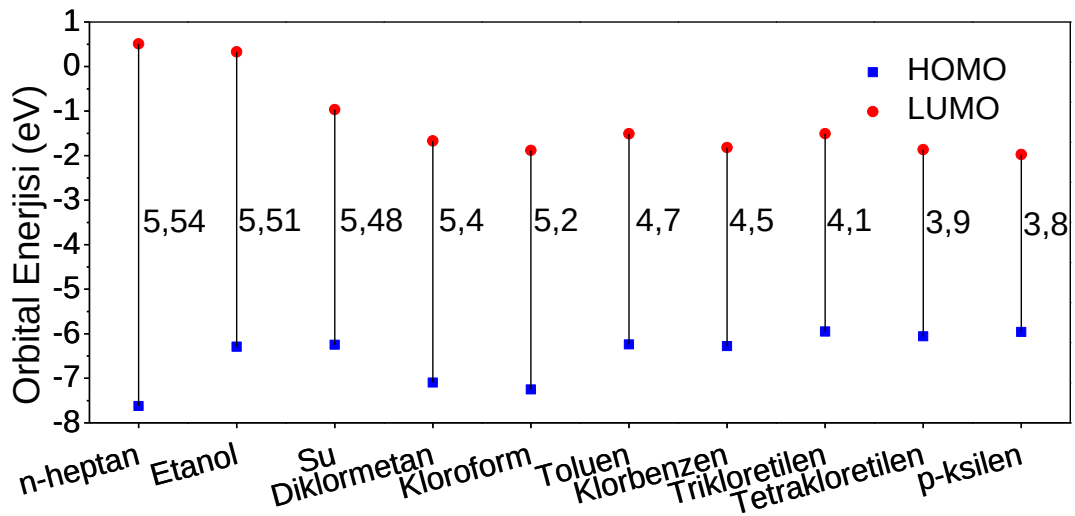
Şekil 5-10 (a) CuPc2 molekülünün Fermi seviyesi etrafındaki spin polarize elektronik durum yoğunluğu. Yük dağılımı (b) HOMO and (c) LUMO dalga fonksiyonları

Şekil 5-10'da CuPc2 algılayıcı molekülünün spin polarize elektronik durum yoğunluğu ve dalga fonksiyonları gösterilmektedir. Düz çizgiler çoğunluk (majority) spin için durum yoğunluğunu, kesikli çizgiler ise azınlık (minority) spin için durum yoğunluğunu temsil etmektedir. Çoğunluk ve azınlık spinler arasındaki simetri Fermi seviyesi yakınlarında 1 eV değiş-tokuş yarılması ile kırılmıştır. Şekil 5-10 (b)'de majority spin için HOMO düzeyi, (c)'de ise minority spin için karşılık gelen LUMO düzeyi görülmektedir. Şekil 5-10 (b) ve (c)'de gösterilen dalga fonksiyonları, değiş-

tokuş yarılmalarının d-orbitallerinden gelen güçlü katkılarla metal atomu etrafında lokalize olduklarını işaret etmektedir.

5.4 Moleküler Orbital Analizi

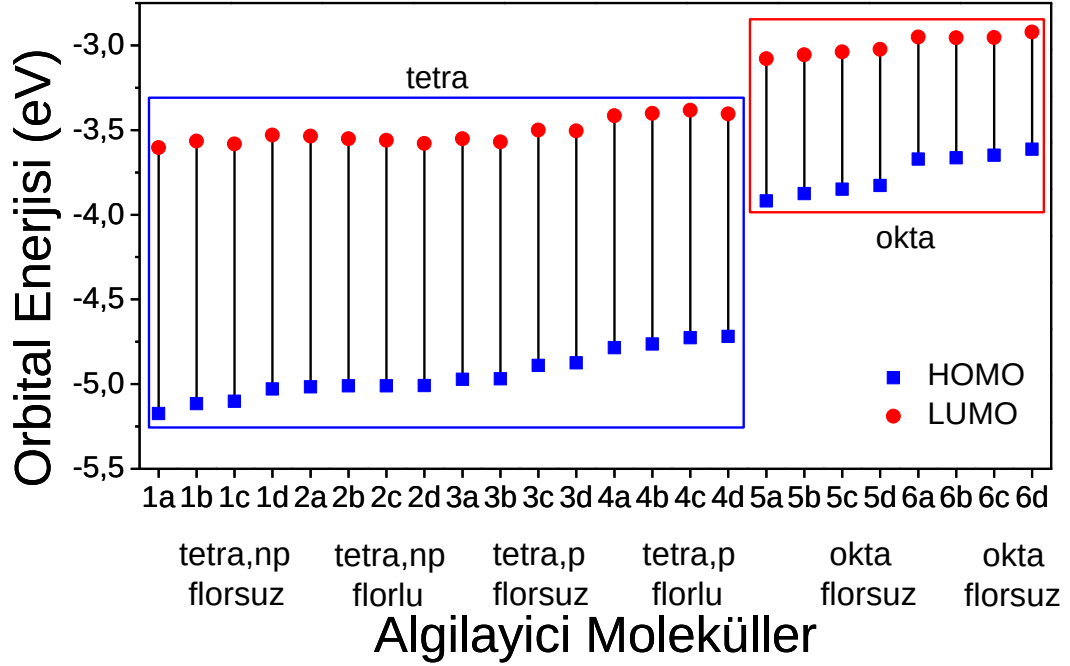
Adsorbsiyon enerjisi hesaplamaları metal ftalosiyanınların bağıl sensitivitelelerini belirlemek için oldukça iyi bir yaklaşımdır ancak tüm analit-Pc çiftleri için yapı optimizasyonu hesaplamaları oldukça uzun süren hesaplamalardır. HOMO-LUMO enerji aralığı bağlanma enerjisi trendleri ve Kohn-Sham durumlarının özellikleri ile ilgili öngörü sağlayarak kimyasal bağların yapısını anlamakta yardımcı olmaktadır. HOMO-LUMO enerji aralığı MPc moleküllerinin kimyasal reaktivitesini gösteren bir yaklaşımdır. Band aralığı küçüldükçe moleküllerin reaktiviteleri artmaktadır (Zhang & Musgrave, 2007). Vakum seviyesindeki HOMO ve LUMO enerji düzeyleri Şekil 5-11’de görülmektedir.



Şekil 5-11 Analit moleküllerinin hesaplanan HOMO-LUMO yasak band aralıkları

Adsorbsiyon enerjisi ve HOMO-LUMO band aralıklarının, sensörlerin bağıl sensitivitelelerini belirlemede paralel özellikler gösterdiği yapılan hesaplamalar sonucunda gözlenmiştir. Örneğin tetrakloretilen molekülünün band aralığı analitler arasındaki p-ksilenin band aralığından sonra en küçüktür, sensitivitesi ise yine p-ksilenden sonra en yüksek olan moleküldür. Aynı şekilde n-heptan ve etanol moleküllerinin band aralıkları en büyüktür, sensitiviteleleri en düşüktür, n-heptana ve etanole karşı hiç sensör tepkisi elde edilememiştir.

MPC'ler için HOMO-LUMO band aralıkları küçüldükçe, reaktivitelerinin arttığı, analitlere karşı daha duyarlı oldukları görülmektedir. Bu bulgulardan hareketle, adsorbsiyon hesaplamaları yapılmayan MPC-analit çiftleri için sensitivite değerlerinin karşılaştırılmasında HOMO-LUMO band aralıkları kullanılmıştır. (Şekil 5-12)



Şekil 5-12 Farklı merkez metal iyonlarına ve farklı fonksiyonel süstitüe gruplara sahip tetra ve okta konfigürasyondaki ftalosiyanın moleküllerinin HOMO ve LUMO moleküler orbital enerjileri

Süstitüe grup yapısının (türü, sayısı ve pozisyonu) aynı kaldığı, yalnızca merkez metal iyonunun değiştiği durumlarda MPC'lerin duyarlılıklarının sırasıyla Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2} merkez atomuna göre artış gösterdiği görülmektedir. Periferel tetra bileşiklerin enerji band aralığı non-periferel tetra bileşiklerin band aralığından küçüktür, süstitüe grupların periferel pozisyonunda olması elektronik yapı üzerinde non-periferel pozisyonunda olmasından daha etkilidir. Bu nedenle periferel konfigürasyonun non-periferel konfigürasyona göre daha iyi sensör performansına sahip olması beklenilmektedir. Teorik sonuçlarla tutarlı olarak deneysel sonuçlarda periferel tetra bileşiklerin daha duyarlı oldukları gözlenmiştir. Florlu süstitüe gruba sahip MPC2, MPC4 ve MPC6'ler, karşılık gelen süstitüe gruplarında flor bulunmayan MPC1, MPC3 ve MPC5'lere göre band aralıklarının daha küçük olduğu görülmektedir, florlu süstitüe gruba sahip olan bileşiklerin elektron afiniteleri daha

yüksektir. Bu nedenle sensitivite değerlerinin daha yüksek olması beklenilmektedir. Adsorbsiyon enerjisi hesaplamalarında Moleküler Orbital Teorisi ile uyumlu olarak florlu süstitüe gruplara sahip bileşiklerin adsorbsiyon enerjileri florsuz süstitüe gruplara sahip bileşiklere göre daha yüksektir. Aynı gruplar karşılaştırıldığında Cu^{+2} ve Co^{+2} metal iyonlarına sahip bileşiklerin sensitivitelerinin daha yüksek olması beklenilmektedir. Tüm gruplar için sensitivitenin merkez metal iyonuna bağlılığı aynı sonucu vermektedir.

HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark en çok tetra ve okta bileşikler arasında fazladır. Okta bileşiklerin band aralıkları tetra bileşiklere göre çok daha küçüktür ve teori ile uygun olarak duyarlılıkları çok daha fazladır.

5.5 Bulgular

Ab initio Yoğuluk Fonksiyoneli hesaplamaları, adsorbsiyon bağ kuvveti, tercih edilen adsorbsiyon bölgeleri, Pc ve analitler arasındaki seçiciliğin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde Pc molekülünde bulunan iki H atomu yerine kullanılan metal merkezlerinin rolünün incelenmesi için doğru bir yaklaşımdır ve iyi bir öngörüm sağlamaktadır.

Ftalosiyaninlerinin merkez metal iyonlarının (Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2}) süstitüe grup sayılarının (tetra ve okta), süstitüe grup türlerinin (florlu ve florsuz) ve süstitüe grup pozisyonlarının (periferal- non-periferal) değiştiği toplam 24 adet MPc molekülünün yapısal optimizasyonları, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplamaları yapılmıştır.

MPc algılayıcı bileşikleri üzerindeki analit moleküllerinin adsorbsiyon enerjileri ile su molekülünün adsorbsiyon enerjisi karşılaştırılarak su içerisinde bulunan QCM sensörlerin sensör cevapları modellenmiştir.

Pc-analit etkileşimlerinin hesaplanan enerji değerleri, spesifik Pc izomerlerine bağlanabilen spesisik moleküller hakkında yararlı bilgiler sağlamaktadır. Ancak bu hesaplamalar oldukça maliyetli hesaplamalardır. Bununla beraber, adsorbsiyon enerjisi ve HOMO-LUMO enerji band aralıklarının sensörlerin bağıl sensitivitelerini

belirlemede paralel özellikler gösterdiği yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, kimyasal kompozisyon kadar süstitüe gruplarının konfigürasyonlarının sensör duyarlılığını etkilediği görülmüştür. Hesapsal sonuçlar deneysel sonuçlarla oldukça iyi bir şekilde örtüştüğü görülmektedir.

6 TARTIŞMA

6.1 Deneysel ile hesapsal sonuçların karşılaştırılması

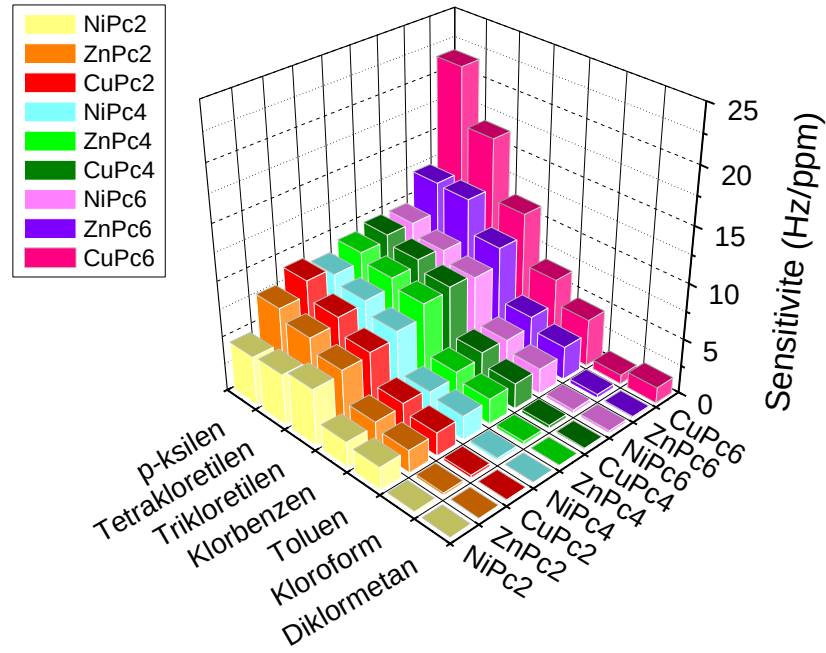
Farklı merkez metal iyonlarına ve farklı süstitüe grup paternlerine sahip olan ftalosiyanınlerin sensör testleri ve DFT hesaplamaları Bölüm 4 ve Bölüm 5’de yapılmış, sonuçlar ise Bölüm 4.4 ve Bölüm 5.5’de aktarılmıştır. Bu kısımda deneysel ve teorik hesaplamalar karşılaştırılmaktadır.

6.1.1 Analitlere Verilen Cevaplar

6.1.1.1 Deneysel sonuçlar:

Tüm sensörler diklormetan, kloroform, tolue, klorbenzen, trikloretilen, tetrakloretilen ve p-ksilene karşı test edilmiştir. Seçilen 7 adet uçucu organik dışında sensörler etanol ve heptana karşı da test edilmiş ve her iki analit için hiçbir sensör tepkisi elde edilememiştir. Tüm sensörler için genel eğilim diklormetana karşı en düşük hassasiyet ve tetrakloretilen ve p-ksilene karşı en yüksek hassasiyet gösterme şeklindedir.

Sensörlerin analitlere karşı gösterdiği sensör tepkileri fiziksel bir model olan bölüşüm fonksiyonu ile modellenmiştir. Bölüşüm katsayısı değerleri diklormetan için 30–190, kloroform için 80–360, tolue için 830–1700, klorbenzen için 900–2800, trikloretilen için 2100–4500, tetrakloretilen için 1800- 7000 ve p-ksilen için 3200–9200 mertebesindedir. Absorbe edilen analit miktarı ve buna paralel olarak sensör duyarlılığı tüm algılayıcı moleküller için belirtilen şekilde artmaktadır: diklormetan, kloroform, tolue, klorbenzen, trikloretilen, tetrakloretilen ve p-ksilen. Analitlere karşı sensörlerden elde edilen sensitivite değerleri ve bölüşüm fonksiyonundan elde edilen katsayıların sıralaması örtüşmektedir.



Şekil 6-1 Algılayıcı moleküllerin analitlere karşı olan duyarlılığını gösteren bar grafiği

Analitlerin sensitivite değerleri arasındaki farkların sebepleri kimyasal bir bakış açısı ile de açıklanabilmektedir. Deneysel ölçümlerde kullanılan analit moleküller içerisinde kloroform ve diklorometan haricindeki bütün moleküllerin moleküler yapısı π -bağı bulunmaktadır. Bunun yanında bütün ftalosiyanın bileşikleri de mevcut aromatik yapılarından dolayı π -bağı içeren sistemlerdir. π -bağı veya bağları içeren sistemlerin daha yüksek olan elektron yoğunluğundan dolayı metaller, anyonlar ve hatta diğer π bağı içeren sistemler ile daha güçlü şekilde etkileşeceği bilinen bir gerçektir (Anslyn & Dougherty, 2005). Bu bağlamda π -bağı içeren analitlerin hem kloroform hem de diklorometana göre deneysel olarak daha yüksek duyarlılık göstermesi beklenen bir sonuçtur. Bu genel kural hesaplamalı sonuçlarımızda da en yüksek adsorbsiyon enerjisi veren tetrakloretilen analiti tarafından da doğrulanmaktadır. π -bağı içeren analitlerin sensitivite aralarındaki farkların sebepleri ise Tablo 3-2’de verilen sudaki çözünürlükleri başta olmak üzere kendilerine özgün moleküler yapılarında aranabilir.

Su ve analit molekülleri MPc algılayıcı molekülleri üzerinde adsorbe olabilmek için rekabet halindedir. Analitlerin su içerisindeki çözünürlük miktarları

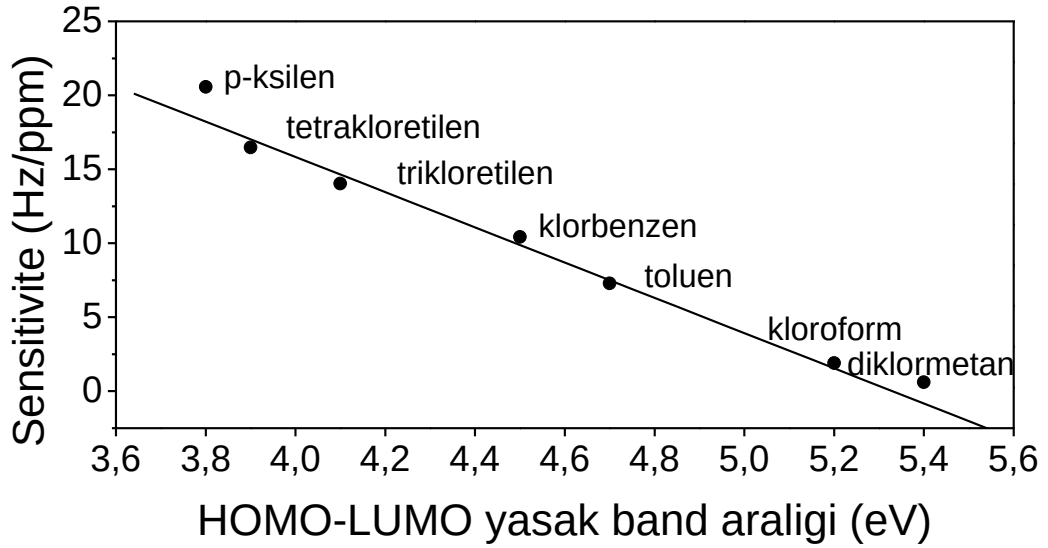
arttıkça, sensörün o analite karşı olan sensitivite değeri de azalmaktadır. Örneğin etanol molekülü su içerisinde çözünürlüğü çok yüksek olan bir moleküldür ve sensör testlerinde etanole karşı hiçbir sensör tepkisi elde edilememiştir. p-ksilen molekülünü incelediğimizde ölçüm yaptığımız analitler arasında suda çözünürlüğü en düşük olan moleküldür, deneysel sonuçlarına baktığımızda en yüksek sensör tepkisi p-ksilene karşı elde edilmiştir.

6.1.1.2 Adsorbsiyon Enerjisi Hesaplamaları:

Adsorbsiyon enerjisi hesaplamaları için analitler arasından etanol, kloroform ve tetrakloretilen molekülleri seçilmiştir. Bu analitlerin seçilmelerinin nedeni, sensörlerin sıvı içerisinde etanole karşı hiç sensör tepkisi vermemesi, kloroforma diğer analitler ile kıyaslandığında düşük duyarlılık göstermesi ve tetrakloretilene karşı yüksek duyarlılık göstermeleridir. Adsorbsiyon enerjisi hesaplamaları yapılan CuPc1, ZnPc1, CuPc2 ve ZnPc2 moleküllerinin tümü için tetrakloretilen molekülünün bu Pc'ler üzerindeki adsorbsiyon enerjileri en fazla iken, etanol molekülünün adsorbsiyon enerjileri en azdır. Analitlerin adsorbsiyon enerjileri suyun adsorbsiyon enerjisi ile kıyaslandığında tetrakloretilen molekülünün mutlak değerce en yüksek enerji değerine sahip olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçlarda tetrakloretilen için oldukça yüksek sensitivite değerleri elde edilmiştir. Etanol ve su moleküllerinin Pc üzerindeki adsorbsiyon enerjileri karşılaştırıldığında, su içerisinde etanolü algılayabilmenin neredeyse olanaksız olduğu görülmektedir. Sensör testlerinde etanole karşı hiç bir sensör tepkisi elde edilememiştir. Sensör testlerinde etanole karşı hiçbir sensör tepkisi elde edilememiştir.

6.1.1.3 Moleküler Orbital Teorisi:

HOMO-LUMO enerji aralığı MPc moleküllerinin kimyasal reaktivitesini gösteren bir yaklaşımdır. Band aralığı küçüldükçe moleküllerin reaktiflikleri artmaktadır (Zhang & Musgrave, 2007). Tetrakloretilen molekülünün band aralığı analitler arasındaki p-ksilenin band aralığından sonra en küçüktür, sensitivitesi ise yine p-ksilenden sonra en yüksek olan moleküldür. Aynı şekilde n-heptan ve etanol molekülünün band aralıkları en büyüktür, sensitivitesi en düşüktür, etanole ve n-heptana karşı hiç sensör tepkisi elde edilememiştir.



Şekil 6-2 Algılayıcı moleküllerin analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin analitlerin HOMO-LUMO yasak bant aralıklarına bağlılığı

Şekil 6-2’de CuPc6 molekülünün analitlere karşı olan sensitivite değerleri ve analitlerin HOMO-LUMO yasak band aralığı arasındaki bağıntıyı gösteren grafik görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi p-ksilen molekülünün HOMO-LUMO yasak band aralığı en küçüktür, ancak sensitivitesi en yüksektir. Analitlerin HOMO-LUMO band aralığı ile sensitivite arasında lineer bir bağıntı vardır, analitlerin HOMO-LUMO yasak band aralıkları azaldıkça sensörlerin analitlere karşı duyarlılıkları artmaktadır. Deneysel sonuçlar ve teorik hesaplamalar oldukça iyi bir şekilde örtüşmektedir.

6.1.2 Metal Etkisi

Süstitüsyon yapısı sabit tutularak 4 farklı metal iyonun (Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2}) merkez metali olarak seçilmiştir.

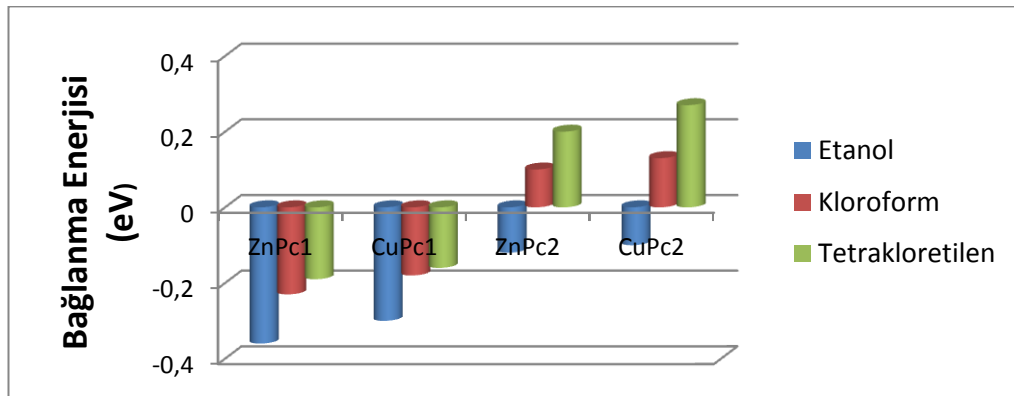
6.1.2.1 Deneysel sonuçlar:

Tetra ve okta süstitüe bileşiklerde, merkez metal iyonunun sensitivite üzerindeki etkisi incelendiğinde, her üç grup için de (non-periferal tetra, periferal tetra, okta) Cu^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc’lerle kaplı sensörlerin en fazla duyarlılığa, Ni^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc’lerle kaplı sensörlerin ise en az

duyarlılığa sahip oldukları görülmüştür. Zn^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc'ler Ni^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc'lerden daha duyarlı, Cu^{+2} merkez metal iyonuna sahip Pc'lere göre duyarlılığı daha azdır. Duyarlılık sıralaması Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} merkez atomuna göre artış gösterdiği görülmüştür. Co^{+2} merkez metale sahip Pc'lerin deneysel sonuçları mevcut değildir.

6.1.2.2 Adsorbsiyon Enerjisi Hesaplamaları:

MPC'lerin analitler ile etkileşimlerinin yapısal optimizasyon hesaplamaları oldukça maliyetli hesaplamalar olduğu için bu nedenle birim hücreleri en küçük olan florlu ve florsuz süstitüe grupların non-periferale pozisyonda bulundukları Zn^{+2} ve Cu^{+2} metal iyonuna sahip ftalosiyanın analitler ile etkileşimleri incelenmiştir. CuPc'lerin adsorbsiyon enerjisi hesaplamaları yapılan tüm analitlerde (etanol, kloroform, su) ZnPc'lerden daha duyarlı oldukları görülmüştür.



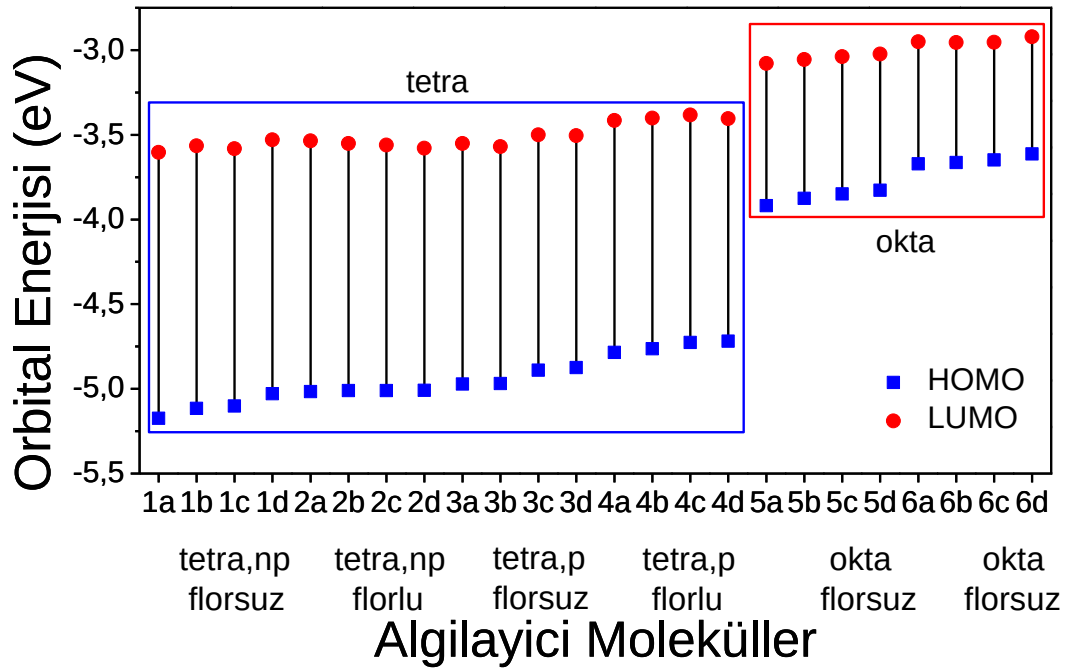
Şekil 6-3 Algılayıcı moleküllerin etanol, kloroform ve tetrakloretilen moleküllerine karşı olan bağlanma enerjileri

Şekil 6-3'de ZnPc1, CuPc1, ZnPc2 ve CuPc2 algılayıcı molekülleri üzerindeki etanol, kloroform ve tetrakloretilen moleküllerinin adsorbsiyon enerjilerinin, suyun adsorbsiyon enerjisi ile farkı görülmektedir. Bağlanma enerjilerini incelediğimizde florsuz bileşikler olan ZnPc1 ve CuPc1 bileşikler ile su içerisinde analitleri algılamanın neredeyse olanaksız olduğu görülmektedir, bütün analitler için bağlanma enerjisi değerleri negatiftir. Florlu bileşikler olan ZnPc2 ve CuPc2 molekülleri karşılaştırıldığında CuPc2'nin ZnPc'ye göre bağlanma enerjileri daha yüksektir, deneysel ölçüm sonuçlarına göre de CuPc'ler her konfigürasyonda ZnPc'lere göre daha duyarlıdır. Etanolün bağlanma enerjisi incelendiğinde florlu bileşikler için de su

içerisinde etanolü algılamanın olanaksız olduğu görülmektedir, bağlanma enerjisi değerleri negatiftir. Sensör testlerinde etanole karşı hiçbir sensör cevabı elde edilememiştir. Her iki molekül için de bağlanma enerjisi tetrakloretilen için en yüksek, kloroform içinse daha düşüktür. Deneysel sonuçlarda da tetrakloretilene karşı yüksek, kloroforma karşı düşük sensör cevapları elde edilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar uyum içerisindedir.

6.1.2.3 Moleküler Orbital Teorisi:

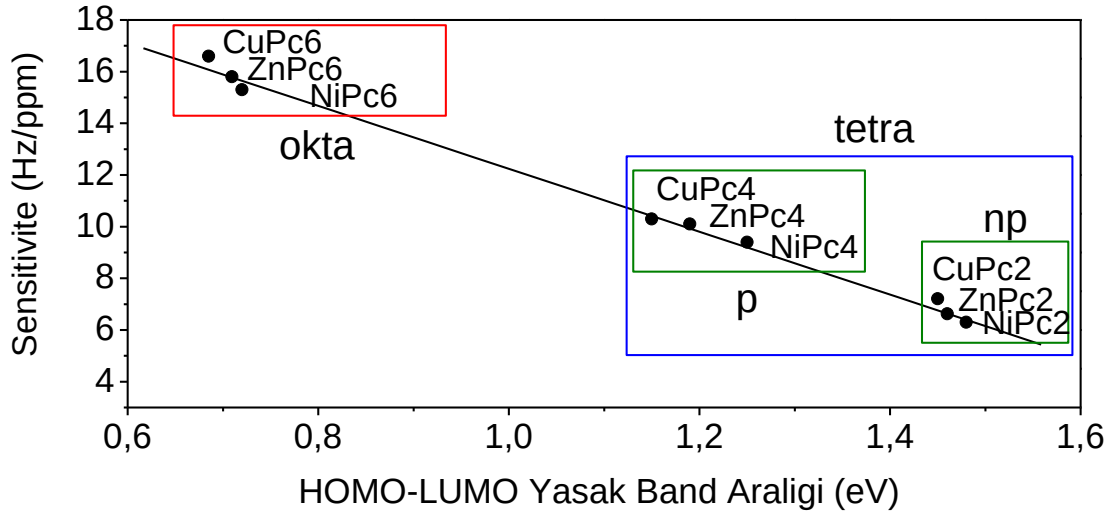
Süstitüe grup yapısının (türü, sayısı ve pozisyonu) aynı kaldığı, yalnızca merkez metal iyonunun değiştiği durumlarda MPc'lerin duyarlılıklarının sırasıyla Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2} merkez atomuna göre artış gösterdiği görülmektedir (Şekil 6-4).



Şekil 6-4 Algılayıcı moleküllerin hesaplanan orbital enerjileri

Şekil 6-4'te algılayıcı moleküllerin HOMO-LUMO yasak band aralığını gösteren orbital enerjileri görülmektedir. Her bir grup kendi içerisinde incelendiğinde MPc'lerin duyarlılıklarının sırasıyla Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2} merkez atomuna göre artış gösterdiği görülmektedir. Deneysel sonuçlarda CoPc'lerle ölçüm alınmamıştır. Ölçümleri gerçekleştirilen ftalosiyenin molekülleri arasında duyarlılığı en yüksek

olan moleküller CuPc bileşikleri ve duyarlılıkları en düşük olan moleküller NiPc molekülleridir. Deneysel ve teorik sonuçlar uyum içerisindedir.



Şekil 6-5 Algılayıcı moleküllerin analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin algılayıcı moleküllerin HOMO-LUMO yasak band aralıklarına bağlılığı

Şekil 6-5'de ölçümü gerçekleştirilen algılayıcı moleküllerin analitlere karşı olan sensitivite değerlerinin, algılayıcı moleküllerin HOMO-LUMO yasak band aralığına olan bağlılığı görülmektedir. Her grup kendi içerisinde değerlendirildiğinde CuPc'lerin HOMO-LUMO yasak band aralığının diğer metalli Pc'ler ile karşılaştırıldığında en küçük, sensitivitenin en yüksek, NiPc'lerin HOMO-LUMO yasak band aralığının en büyük, sensitivitenin en düşük olduğu görülmektedir. Deneysel ve teorik sonuçlar uyum içerisindedir.

6.1.3 Sübstitüsyon Pozisyonunun Etkisi

Sübstitüsyon sayısı, türü ve merkez metal iyonu sabit kaldığında tetra MPc'ler sübstitüe grubun pozisyonuna göre periferel ve non-periferel konfigürasyonda incelenmiştir.

6.1.3.1 Deneysel sonuçlar:

Tetra bileşiklerde sübstitüe grubun pozisyonuna göre periferel bileşiklerin (NiPc4, ZnPc4, CuPc4), non-periferel bileşiklere (NiPc2, ZnPc2, CuPc2) göre daha duyarlı oldukları görülmüştür (Şekil 6-1).

6.1.3.2 Moleküler Orbital Teorisi:

Periferal tetra bileşiklerin enerji band aralığı non-periferal tetra bileşiklerin band aralığından küçüktür, sübtitüe grupların periferal pozisyonda olması elektronik yapı üzerinde non-periferal pozisyonda olmasından daha etkilidir. Bu nedenle periferal konfigürasyonun non-periferal konfigürasyona göre daha iyi sensör performansına sahip olması beklenilmektedir (Şekil 6-5).

6.1.4 Sübtitüsyon Türünün Etkisi

Sübtitüsyon sayısı, pozisyonu ve merkez metal iyonu sabit kaldığında MPc'ler florlu ve florsuz sübtitüe gruba sahip ftalosiyanimler sübtitüsyon türüne göre karşılaştırılmıştır.

6.1.4.1 Deneysel sonuçlar:

Alkoks (florsuz) sübtitüe gruba sahip bileşikler sıvı içerisinde sensör yüzeyinde stabil kalmadıkları için floralkoks (florlu) sübtitüe gruba sahip bileşiklerin deneysel sonuçları mevcuttur.

6.1.4.2 Adsorbsiyon Enerjisi Hesaplamaları:

Florsuz MPc'ler üzerindeki su molekülünün adsorbsiyon enerjileri oldukça yüksektir, bu nedenle florsuz MPc'ler gaz ortamda algılama yapmak için uygun algılayıcı malzemeler olsalar dahi suyun yüksek adsorbsiyon enerjisi, su içerisindeki organik molekülleri algılamada analitlerin Pc üzerine adsorbe olmasına engel teşkil etmektedir (Şekil 6-4). Bu nedenle florlu sübtitüe gruba sahip olan MPc moleküllerinin, florsuz sübtitüe MPc'lere su içerisinde daha iyi algılama özellikleri göstermeleri beklenilmektedir. Deneysel sonuçlarla karşılaştırdığımızda florsuz sübtitüe gruba sahip olan bileşiklerin sıvı içerisinde sensör yüzeyinde stabil kalmadıkları için ölçümlerinin yapılamadığı görülmüştür.

6.1.4.3 Moleküler Orbital Teorisi:

Florlu sübtitüe gruba sahip MPc2, MPc4 ve MPc6'ler, karşılık gelen sübtitüe gruplarında flor bulunmayan MPc1, MPc3 ve MPc5'lere göre band aralıklarının daha

küçük olduğu görülmektedir, florlu süstitüe gruba sahip olan bileşikler elektron afiniteleri daha yüksektir. Bu nedenle sensitivite değerlerinin daha yüksek olması beklenilmektedir. Adsorbsiyon enerjisi hesaplamalarında Moleküler Orbital Teorisi ile uyumlu olarak florlu süstitüe gruplara sahip bileşiklerin adsorbsiyon enerjileri florsuz süstitüe gruplara sahip bileşiklere göre daha yüksektir (Şekil 6-5).

6.1.5 Süstitüsyon Sayısının Etkisi

Süstitüsyon pozisyonu, türü ve merkez metal iyonu sabit kaldığında MPc'ler süstitüe grup sayısına göre tetra ve okta konfigürasyona sahip ftalosiyanınler olarak karşılaştırılmıştır.

6.1.5.1 Deneysel sonuçlar:

Tüm analitler için sensitivite değerleri değerlendirildiğinde, okta bileşiklerin (NiPc6, ZnPc6 ve CuPc6) karşılık gelen tetra bileşiklere göre (MPc1, MPc2, MPc3 ve MPc4) en yüksek duyarlılığa sahip oldukları görülmüştür (Şekil 6-1).

6.1.5.2 Moleküler Orbital Teorisi:

HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark en çok tetra ve okta bileşikler arasında fazladır. Okta bileşiklerin band aralıkları tetra bileşiklere göre çok daha küçüktür. MPc'ler için HOMO-LUMO band aralıkları küçüldükçe, reaktivitelerinin arttığı, analitlere karşı daha duyarlı oldukları görülmüştür. Teori ile uygun olarak duyarlılıkları çok daha fazladır.

Elde edilen sonuçlar özetlendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmaktadır;

- Analitlerin adsorbsiyon enerjilerinin su molekülünün adsorbsiyon enerjisinden farkı sensörün duyarlılığının bir ölçüsüdür.

- DFT ile seçilen analitler için elde edilen enerji değerleri deneysel verilerle uyum içerisindedir.

- Adsorbsiyon enerjilerinin sıralaması, hesaplama ile öngörülen sensör duyarlılığı sıralaması ve HOMO-LUMO yasak enerji aralığı ile paralellik göstermektedir.

- Bulgularımızdan yola çıkarak, daha kompleks durumlarda HOMO-LUMO farkına dayanarak sensör duyarlılığı tahmin edilebilmektedir. Öngörülen duyarlılık sıralaması deney sonuçları ile uyum içerisindedir.

- Su ortamında analitin çözünürlüğünün yüksek olması sensör duyarlılığını olumsuz etkilemektedir: yüksek çözünürlük $\approx$ suda yüksek bağlanma enerjisi $\rightarrow$ düşük duyarlılık.

- Analitlerin HOMO-LUMO farkı suyun HOMO-LUMO farkına yakındır. Eğer daha küçük HOMO-LUMO farkı olan analit kullanılırsa daha yüksek sensör duyarlılığı beklenilmektedir.

- En iyi sensör cevabı için hem algılayıcı molekülün hem de analitin HOMO-LUMO farkı küçük ve bu seviyeler birbirine yakın olmalıdır.

- Sensörün kararlılığı için su içerisinde H bağı yapamayan sübstitüe gruplar kullanılmalıdır.

- Algılayıcı molekül olarak kullanılan ftalosiyanınler sahip olduğu sübstitüe grup sayısı arttıkça sensitivite artmaktadır, okta sübstitüe bileşikler tetra sübstitüe bileşiklere göre daha duyarlıdır. Bu bulgudan yola çıkarak hegzadekan (on altılı) sübstitüe gruba sahip ftalosiyanınlerin daha duyarlı olması beklenilmektedir.

- Florsuz sübstitüe gruba sahip MPC'ler üzerindeki su molekülünün adsorbsiyon enerjileri oldukça yüksektir, bu nedenle florsuz sübstitüe MPC'ler gaz ortamda algılama yapmak için uygun algılayıcı malzemeler olsalar dahi suyun yüksek adsorbsiyon enerjisi, su içerisindeki organik molekülleri algılamada analitlerin Pc üzerine adsorbe olmasına engel teşkil etmektedir. Florlu sübstitüe gruba sahip olan bileşiklerin elektron afiniteleri daha yüksektir. Bu nedenle sensitivite değerlerinin daha yüksek olması beklenilmektedir. Bu bulgudan yola

ıkarak ftalosiaynin molekülü üzerindeki sübstitüe gruptaki flor sayısını arttırmanın sensitiviteyi arttırması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

1. Ahsen, A., Segade, S., Velasco, A., & Öztürk, Z. Z. (2009), *Journal of. Porphyrins Phthalocyanines* , 13, 1179.
2. Anslyn, E. V., & Dougherty, D. A. (2005), *Modern Physical Organic Chemistry*, Sausalito, CA: University Science Books , 537.
3. Auld, B. A. (1973), *Acoustic Fields and Waves in Solids* (Cilt 8) New York: Wiley, 145.
4. Basova, T., Plyashkevich, V., Hassan, A., Gürek, A. G., Gümüş, G., & Ahsen, V. (2009), *Sensors and Actuators B:Chemical* , 139, 557.
5. Basova, T., Tasaltin, C., Gürek, A., Ebeoğlu, M. A., Öztürk, Z. Z., & Ahsen, V. (2003), *Sensors and Actuators B: Chemical* , 96, 70.
6. Beck, R., Pittermann, U., & Well, K. G. (1990), *Extended Abstracts, The Electrochemical Society Fall Meeting*, (s. 1130-1135), Seattle, 13.
7. Bhattacharjee, S., Brena, B., Banerjee, R., Wende, H., Eriksson, O., & Sanyal, B. (2010), *Chemical Physics*, 377, 96.
8. Bialek, B. (2005), *Optica Applicata*, 35, 323.
9. Bohrer, F. I., Colesnius, C. N., Park, J., Ruidiaz, M. E., Schuller, I. K., Kummel, A. C., et al. (2009), *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2), 478.
10. Bruckenstein, S., & Shay, M. (1983), *Pittsburgh Conference and Exposition, Atlantic City* , 212.
11. Casstevens, M. K. (1990), *The Journal of Chemical Physics* , 92 (3), 2019.
12. Ceperley, D. M., & Alder, B. I. (1980), *Physical Review Letters*, 45, 566.
13. Clifford, K. H., Hamuta, M. T., Kelley, M., & Hughes, R. C. (2001), *Sandia National Laboratories*, 198.
14. Crane, R. A., & Fischer, G. (1979), *Journal of Physics D* , 60, 73.
15. Cumpson, P. J., & Seah, M. P. (1990), *Measurement Science and Technology* . , 1, 544.
16. Day, P., Wang, Z., & Pachter, R. (1998), *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* , 455, 33.
17. Dickert, F. L., Lieberzeit, P., Miarecka, S. G., Mann, K. J., Hayden, O., & Palfinger, C. (2004), *Biosensors and Bioelectronics*, 20, 1040.

18. Dunbar, A. D., Richardson, T. H., McNaughton, A. J., Hutchinson, J., & Hunter, C. A. (2006), *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16646.
19. Erbahar, D. D., Gürol, İ., Ahsen, V., Öztürk, Z. Z., Musluoğlu, E., & Harbeck, M. (2011), *Sensor Letters* , 9 (2), 745.
20. Erbahar, D. D., Gürol, İ., Gümüş, G., Musluoğlu, E., Ahsen, V., Öztürk, Z. Z., et al. (2012), *Sensors and Actuators B: Chemical*, (DOI:10.1016/j.snb.2012.07.041).
21. Fietzek, C., Bodenhöfer, K., Haisch, P., Hees, M., Hanack, M., Steinbrecher, S., et al. (1999), *Sensors and Actuators B:Chemical*, 57, 88.
22. Giancana, G., Guastico, M. R., Malitesta, C., Mazzotta, E., Picca, E., & Valli, L. (2009), *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 13, 1129.
23. Glassford, A. P., & Vac, J. (1978), *Science and Technology*, 15, 1836.
24. Grate, J. W., & Abraham, M. H. (1991), *Sensors and Actuators B:Chemical*, 3, 81.
25. Grate, J. W., Martin, S. J., & White, R. M. (1993), *Analytical Chemistry*, 65, 940A.
26. Gregory, P. (1991), *High-Technology Application of Organic Colorants*, New York: Plenum press, 139.
27. Guillard, G., Simon, J., & Germain, J. P. (1998), *Coordination Chemistry Reviews* , 178, 1433.
28. Harbeck, M., Erbahar, D. D., Gürol, İ., Musluoğlu, E., Ahsen, V., & Öztürk, Z. Z. (2010), *Sensors and Actuators B:Chemical* , 150, 346.
29. Harbeck, M., Erbahar, D., Gürol, İ., Musluoğlu, E., Ahsen, V., & Öztürk, Z. Z. (2011), *Sensors and Actuators B:Chemical* , 155, 745.
30. Harbeck, M., Gürol, I., Gümüş, G., Musluoğlu, E., Ahsen, V., & Öztürk, Z. Z. (2011), *Sensors and Actuators B:Chemical* , 156 (2), 673.
31. Harbeck, M., Taşaltın, C., Gürol, İ., Musluoğlu, E., Ahsen, V., & Öztürk, Z. Z. (2010), *Sensors and Actuators B:Chemical* , 150, 616.
32. Hiller, A. C., & Ward, M. D. (1992), *Analytical Chemistry*, 64, 2439.
33. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964), *Physical Review* , 136 (3B), B864.
34. Hulanicki, A., Geab, S., & Ingman, F. (1991), *Pure and Applied Chemistry*, 63 (9), 1247.
35. Ishikawa, N., Maurice, D., & HeadGordon, M. (1996), *Chemical Physics Letters*, 260, 178.

36. James, D., Scott, S. M., Zulfiquir, A., & O'Hare, W. T. (2005), *Microchimica Acta*, 149.
37. Jansen, H. B., & Ros, B. (1969), *Chemical Physics Letters*, 3, 140.
38. Kanazawa, K. K., & Gordon, J. G. (1985), *Analytica Chimica Acta* , 175, 99.
39. Kipling, A. L., & Thompson, M. (1990), *Analytical Chemistry*, 62, 1541.
40. Kleinman, L., & Bylander, D. M. (1982), *Physical Review. Letters*, 48, 1425.
41. Konash, P. L., & Bastiaans, G. J. (1980), *Analytical Chemistry*, 52, 1929.
42. Kuder, J. E. (1988), *Journal of Imaging Science* , 32 (2), 51.
43. Kurtz, O., Barthelmes, J., Rüther, R., Wünshe, M., & Donner, C. (2010), *Journal of Electrochemistry and Plating Technology* , 3, 394.
44. Lever, A. B. (1965), "The Phthalocyanines" in H.J. Emeleus and A.G. Sharpe (eds.). *Advances in Inorganic Chemistry* ,212.
45. Leznoff, C. C., & Lever, A. B. (1989-1996), *Phthalocyanines. Properties and Applications* (Cilt 1-4, New York: Wiley-VCH, 103.
46. Lieberzeit, P., Halikas, K., Afzal, A., & Dickert, F. (2008), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392, 1405.
47. Lozzi, L., Picozzi, S., Santucci, S., Cantalini, C., & Delley, B. (2004), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 101, 137.
48. Lozzi, L., Santucci, S., La Rosa, S., Delley, B., & Picozzi, S. (2004), *Journal of Chemical Physics*, 121, 1883.
49. Lucklum, R., Rösler, S., Hartmann, J., & Hauptmann, P. (1996), *Sensors and Actuators B. Chemical* , 35-36, 103.
50. Martin, E. I., Martinez, J. M., & Enrique, S. M. (2011), *The Journal of Chemical Physics* , 134, 024503.
51. Martin, S. J., Granstaff, V. E., & Frye, G. C. (1991), *Analytical Chemistry* , 63, 2272.
52. Mason, W. P., Baker, W. O., McSkimin, H. J., & Heiss, J. H. (1949), *Physical Review*, 75, 936.
53. Masurel, D., Sirlin, C., & Simon, J. (1987), *New Journal of Chemistry* , 11 (6), 455.
54. Mecea, V., & Bucur, R. V. (1979), *Thin Solid Films* , 60, 73.
55. Menon, A., Zhou, R., & Josse, F. (1998), *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 45, 1416.
56. Moreira, L. M. (2008), *Australian Journal of Chemistry* , 61 (10), 741.

57. Moser, F. H., & Thomas, A. L. (1983), *The Phthalocyanines Vol II: Manufacture and Applications*. Florida: CRC Press, 65.
58. Mumyalmaz, B., Özmen, A., Ebeoğlu, M. A., & Taşaltın, C. (2008), *Sensors and Actuators B. Chemical* , 128, 594.
59. Nguyen, K., & Pachter, R. (2001), *Journal of Chemical Physics*, 114, 10757.
60. Nomura, T., & Minemura, A. (1980), *Journal of The Chemical Society of Japan, Chemistry and Industrial Chemistry*, 1980, 1261.
61. Özmen, A., Tekce, F., Ebeoğlu, M. A., Taşaltın, C., & Öztürk, Z. Z. (2006), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115, 450.
62. Öztürk, Z. Z., Kılınç, N., Atilla, D., Gürek, A. G., & Ahsen, V. (2009), *Journal of Porphrins Phthalocyanines*, 13, 1179.
63. Patel, R., Zhou, R., Zinszer, K., & Josse, F. (2000), *Analytical Chemistry*, 72, 4888.
64. Pejicic, B., Barton, C., Crooke, E., Eadington, P., Jee, E., & Ross, A. (2009), *Sensors and Actuators B: Chemical* , 135, 439.
65. Percival, C. J., Stanley, S., Galle, M., Braithwaite, A., Newton, M. I., McHale, G., et al. (2001), *Analytical Chemistry*, 73, 4225.
66. Perdew, J. P., Burke, K., & Matthias, K. (1996), *Physical Review Letters*, 77, 3865.
67. Piecuch, P., Kucharski, S., & Bartlett, R. J. (1999), *Journal of Chemical Physics*, 110, 6103.
68. Reed, C. E., Kanazawa, K. K., & Kaufman, J. H. (1990), *Journal of Applied Physics*, 68, 1993.
69. Ricco, W. J., & Martin, S. J. (1987), *Applied Physics Letters*, 50, 1474.
70. Ristic, V. M. (1983), *Principles of Acoustic Devices*, New York: Wiley, 294.
71. Rodriguez-Mendez, M. L., & al., e. (1999), *Sensors and Actuators B. Chemical* , 58 (1-3), 544.
72. Roenbaum, J. F. (1988), *Bulk Acoustic Wave Theory and Devices* (Cilt 6), Artech:Boston, 45.
73. Rösler, S., Lucklum, R., Borngraber, R., Hartmann, J., & Hauptmann, P. (1998), *Sensors and Actuators B: Chemical* , 48, 415.
74. Sankey, O. F., & Niklewski, D. J. (1989), *Physical Review B*, 40, 3979.
75. Sauerbrey, G. Z. (1959) *Physics*, 155, 206.

76. Schneider, T. W., Frye, G. C., Martin, S. J., Kottenstente, R. J., Osbourn, G. C., Bartholemew, J. W., et al. (1997), *Sandia National Laboratories*, Albuquerque, New Mexico, 89.
77. Simon, J., & Andre, J. J. (1985), *Molecular Semiconductors Photoelectrical Properties and Solar Cells*. Berlin: Springer-Verlag, 85.
78. Simon, J., Bassoul, P., & Norvez, S. (1989), *New Journal of Chemistry* , 13 (1), 65-78.
79. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Junquera, J., Ordejon, P., & Sanchez-Portal, D. (2002), *Journal of Physics: Condensed Matter* , 114 (11), 2745.
80. Spadavecchia, J., Ciccarella, G., & Rella, R. (2005), *Sensors and Actuators B: Chemical* , 106, 212.
81. Suede, R., Intakong, P. A., Lieberzeit, P., Wanichapichart, P., Chooto, P., & Dickert, F. L. (2007), *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3861.
82. Şen, Z., Gümüş, G., Gürol, I., Musluoğlu, E., Öztürk, Z. Z., & Harbeck, M. (2011), *Sensors and Actuators B:Chemical* , 160 (1), 1203.
83. Taştaltın, C., Gürol, İ., Harbeck, M., Musluoğlu, E., Ahsen, V., & Öztürk, Z. Z. (2010), *Sensors and Actuators B:Chemical*, 150, 781.
84. Tran, N., & Kummel, A. C. (2007), *Journal of Chemical Physics*, 127, 214701.
85. Troullier, N., & Martins, J. (1991), *Physical Review B*, 43, 1993.
86. Valli, L. (2005), *Advances in Colloid and Interface Science* , 116 (1-3), 13.
87. Wöhrle, D., & Meissner, D. (1991), *Advanced Materials* , 3 (3), 129.
88. Yamaguchi, T. (1997), *Journal of the Physical Society of Japan*, 66, 749.
89. Zhang, G., & Musgrave, B. (2007), *The Journal of Physical Chemistry A*, 111, 1154.
90. Zhong, A., Zhang, Y., & Bian, Y. (2010), *Journal of Molecular Graphics and Modelling* , 29, 470.
91. Zhou, R. (1996), *Applied Organometallic Chemistry* , 10 (8), 557.
92. Zhou, R., Haimbodi, D., Everhart, D., & Josse, F. (1996), *Sensors and Actuators B: Chemical* , 35-36, 176.
93. Zhou, R., Josse, F., & Gopel, W. (1995), *E. S. Abstract*, 95-2, s. 1569.
94. Zhou, X. C., Zhong, L., Li, S. F., Ng, S. C., & Chan, H. S. (1997), *Sensors and Actuators B: Chemical* , 42 (1), 59.
95. Ziegler, I., & Gutsev, G. L. (1992), *Journal of Computational Chemistry*, 13, 70.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Samsun’da doğan Dilek Erbahar ilk ve orta tahsilini Sinop’ta tamamlamıştır. 2003 yılında Marmara Üniversitesi Fizik Bölümünden mezun olup Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği bölümünde başladığı yüksek lisans eğitimini 2006 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde doktora programına başlamıştır. 2005 yılından bu yana TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Sensör Teknolojileri Grubu’nda çalışmaktadır. Bilimsel çalışmaları aşağıda verilmiştir:

YAYINLAR

a) Hakemli Dergi Yayınları:

- D. D. Erbahar, I. Gürol, G. Gümüş, E. Musluoğlu, V. Ahsen, Z. Z. Öztürk, M. Harbeck, Pesticide sensing in water with phthalocyanine based QCM sensors, Sensors and Actuators B:Chemical, (DOI:10.1016/j.snb.2012.07.041).
- M. Harbeck, D. Erbahar, I. Gürol, E. Musluoğlu, V. Ahsen, Z.Z. Öztürk, Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors: comparision of gas and liquid sensing properties, Sensors and Actuators, B: Chemical, 155 (2011), 298–303.
- D. D. Erbahar, I. Gürol, V. Ahsen, Z. Z. Öztürk, E. Musluoğlu, M. Harbeck, Explosives detection in sea water with phthalocyanine quartz crystal microbalance sensors, Sensor Letters, Volume 9 Number 2 (2011), pp 745–748(4)
- M. Harbeck, D.D. Erbahar, I. Gürol, E. Musluoglu, V.Ahsen, Z. Z. Öztürk, Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds, Sensors and Actuators, B: Chemical, 150 (2010), pp. 346–354.
- D. Dündar, H. Can, Devrim Atilla, A. G. Gürek, Z. Z. Öztürk, V. Ahsen, Photoconductive novel mesomorphic oxotitanium phthalocyanines, Polyhedron, Volume 27, Issue 16 (2008), pp 3383–3390.

b) Hakemli Konferans Yayınları:

- Erbahar, D.D., Harbeck, M., Gürol, I., Musluoğlu, E., Öztürk, Z.Z., Berber, S., Phthalocyanine as sensitive coatings for QCM sensors-experimental and computational approaches, AIP Conference Proceedings 1362 (2011), pp. 58–59.
- Harbeck, M., Erbahar, D.D., Gurol, I., Musluoglu, E., Phthalocyanine based sensors for detection of pesticides in liquid and their surface morphology investigation, Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference , art. no. 5944012 , (2011), pp. 955–958.
- Harbeck, M., Erbahar, D.D., Gürol, I., Musluoğlu, E., Chemical sensing of explosives in water, 2010 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference, I2MTC 2010 Proceedings , art. no. 5488240, (2010), pp. 111-115.

PROJE DENEYİMİ

- Kimyasal Harp Maddeleri Belirleme Cihazı Projeleri, (2005–2012), Destekleyici: MSB, Dış Destekli Proje, Araştırmacı, Proje Yürütücüsü Yardımcısı.
- Elektronik Dil ile Sularda Organik Kirleticilerin Tespitine Yönelik Ftalosiyanın Sentezi, Proje No:5095504, (2010–2012), Destekleyici: TÜBİTAK Başkanlığı, 1001 Projesi, Araştırmacı.
- Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) Trace Explosive Detection, Proje No: 5065523, (2006–2008), Destekleyici: GOSPEL Araştırmacı.
- Nano Sensörlerle Sıvı Sistemlerde Zehirli Kimyasalların Ölçüm Teknolojisinin Geliştirilmesi, Proje No: 5055505, (2006–2009), Destekleyici: DPT, Araştırmacı.

KONFERANSLAR – KURSLAR – EĞİTİMLER

- 1-6 Haziran 2012, The Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-7), İ. Gürol, D. K.Tarakçı, D. D. Erbahar, M. Harbeck, V. Ahsen, Jeju, Kore.

- 1-6 Haziran 2012, The Seventh International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-7), G. Gümüş, O.Pamir, D. D. Erbahar, İ. Gürol, M. Harbeck, Ahsen, Jeju, Kore.
- 16–19 Nisan 2012: COST Action training School, Università degli Studi di Roma Riccione, İtalya (sözlü sunum).
- 23-36 Kasım 2011: ASIASENSE 2011, The 5th International Conference on Sensors, E. Musluoğlu, D. Erbahar, M. Harbeck, I. Gürol, Z. Z. Öztürk, Jeju, Kore.
- 02–05 Mayıs 2011: International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN 2011), Rockefeller University, New York, ABD (sözlü sunum).
- 8 Nisan 2011: AB 7. Çerçeve Programı - NMP Alanı Çağrı Sunumu (Nanoteknoloji Malzemeler ve Üretim Teknolojileri), TUBITAK MAM Malzeme Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- 11-14 Temmuz 2010: 13th International Meeting on Chemical Sensors, D. Erbahar, I. Gürol, V. Ahsen, Z. Z. Öztürk, E. Musluoğlu, M. Harbeck, Perth, Avustralya.
- 4-9 Haziran 2010: The Sixth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-6), D. Erbahar, G. Gümüş, , I. Gürol, M. Harbeck, E.Musluoğlu, Z.Z. Öztürk, V. Ahsen, New Mexico, ABD.
- 3-6 Mayıs 2010: IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference, I2MTC 2010, M. Harbeck, D. D. Erbahar, I. Gürol, E. Musluoglu, Austin, TX, ABD.
- 9–11 Kasım 2009: Temel İstatistik ve Veri Analizi -TÜSSİDE, Kocaeli.
- 19–29 Ekim 2009: International Advanced Research School in Physics- IARS Frontiers Workshop on DFT and its Applications in Nanosciences, Marmaris.
- 4–5 Mart 2009: KBRN Okulu ve Eğitim Merkez Komutanlığı, KBRN ve ZEM Numune Alma ve Analiz Yöntemleri, İstanbul.
- 1–6 Şubat 2009: International Society for Olfaction and Chemical Sensing Winter School, Alpach, Avusturya.
- 07-09 Eylül 2008: Chemical Sensors Forum 2008, E. Musluoğlu, Z. Z. Öztürk, C. Taşaltın, İ. Gürol, G. Gümüş, Z.Şen, D. Erbahar, M. Harbeck, V. Ahsen, M. A. Ebeoğlu, Zürih, İsviçre.

- 13–14 Ekim 2008: Centre of Excellence Defence Against Terrorism, Bioterrorism Workshop, Ankara.
- 06 -11 Haziran 2008: The Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-5), I. Gürol, M. Harbeck, D. Dünder, Z.Z. Öztürk, V. Ahsen, Moskova, Rusya.
- 16-21 Mart 2008: Defense&Security, Battle Space Technologies, Chemical Biological, Radiological, Nuclear and Explosive (CBRNE) Sensing Conference, E. Musluoğlu, İ. Gürol, G. Gümüş, C. Taşaltın, D. Dünder, Z. Şen, Orlanda, ABD.
- 27 Kasım 2007: Kurum Bilgi Güvenliği, TUBITAK Ulusal Elektronik ve Kriptoloji Araştırma Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- 25–26 Kasım 2007: Yöneticiler için Performans Yönetimi, TÜSSİDE, Kocaeli.
- 16–27 Eylül 2007: NATO Advanced Study Institute-Sensors for Environment, health and Security: Advanced Materials and Technologies, Vichy, Fransa.
- 29 Temmuz- 03 Ağustos 2007: Chemical Sensors&Interfacial Design Conference, E. Musluoğlu, C.Taşaltın, İ.Gürol, G. Gümüş, Z. Şen, D. Dünder, Z.Z. Öztürk, V. Ahsen, Boston, ABD.
- 02-07 Temmuz 2006: The Fourth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-4), G. Gümüş, İ. Gürol, E. Musluoğlu, C. Taşaltın, Z. Z. Öztürk, M. A.Ebeoğlu, D. Dünder, Z. Şen, Y. Arslan, Vefa Ahsen, Roma , İtalya.
- 02-07 Temmuz 2006: The Fourth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-4), G. Gümüş, İ. Gürol, E. Musluoğlu, C.Taşaltın, Z. Z. Öztürk, M. A.Ebeoğlu, D. Dünder, Z. Şen, Y. Arslan, Vefa Ahsen, Roma , İtalya.
- 04-08 Eylül 2006: XX. Ulusal Kimya Kongresi (Uluslararası katılımlı), A.G. Gürek, D. Atilla, D. Dünder, Z.Z. Öztürk, Vefa Ahsen, Kayseri.
- Kasım 2004: İTÜ-MULTIMEMS MPV Design Introduction Course, İstanbul.
- Kasım 2005: 4th European Workshop of The Nose II Network, İstanbul.