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

PERİLENDİİMİD TÜREVLERİNİN ORGANİK BUHARLARA KARŞI DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

YASER AÇIKBAŞ

BALIKESİR, ARALIK-2011

KABUL VE ONAY SAYFASI

Yaser AÇIKBAŞ tarafından hazırlanan "**PERİLENDİİMİD TÜREVLERİNİN ORGANİK BUHARLARA KARŞI DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 26.12.2011 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Danışman Prof. Dr. Rifat ÇAPAN	.....
Üye Prof. Dr. Matem ERDOĞAN	.....
Üye Prof. Dr. Asuman AYDIN	.....
Üye Doç. Dr. Selim KARA	.....
Üye Doç. Dr. Sevtap YILDIZ ÖZBEK	.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Hilmi NAMLI .....

ÖZET

PERİLENDİİMİD TÜREVLERİNİN ORGANİK BUHARLARA KARŞI DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
YASER AÇIKBAŞ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RİFAT ÇAPAN)
BALIKESİR, 2012

Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği, nano boyutlarda ince film sensör tabakası üretiminde kullanılmıştır. Sensör maddesi olarak yeni sentezlenmiş perylendiimid türevlerinden N,N'-(glycine t- butylester)-3,4:9,10-perylendiimide, N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide ve 1,7-dibromo-N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide seçilmiştir. Farklı tabaka sayılarında LB ince filmleri üretilmiş ve UV-görünür spektrometresi, Floresans spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM), Yüzey Plazmon Rezonansı (YPR) ve Kuartz Kristal Mikrobalans (KKM) sistemi kullanılarak ince film üretimi aşamaları takip edilmiştir. LB ince film sensör tabakası, benzen, kloroform ve toluen buharlarına maruz bırakılmış ve etkileşimleri KKM sistemi kullanılarak incelenmiştir. Etkileşmedeki fiziksel süreçler modellenerek şişme dinamiği Fick yasası yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu doktora çalışmasında, seçilmiş olan perilen türevi maddelerin ince film oluşumu, organik buharlara karşı olan tepkileri araştırılmış ve etkileşme mekanizması aydınlatılarak, bu maddelerin literatüre kazandırılması sağlanmıştır. Seçilen perilendiimid maddelerinden ince tabakalı LB film üretimi gerçekleştirilebilmekte ve sensör maddesi olarak duyarlı, geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir tepkiler elde edilmektedir. Bu maddelerin sensör maddesi olarak potansiyel uygulama alanına sahip olacağı bu çalışma ile ortaya çıkmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Langmuir-Blodgett ince film, gaz sensör, şişme dinamiği.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE SENSING PROPERTIES OF DERITAVES PERYLENEDIIMIDE TO ORGANIC VAPORS
PH. D. THESIS
YASER AÇIKBAŞ
BALIKESIR UNIVERSITY, INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS
(SUPERVISOR: PROF. DR. RİFAT ÇAPAN)
BALIKESIR, 2012

Langmuir-Blodgett (LB) thin film techniuqe is used to produce layer of thin film sensor at nano scales. N,N'-(glycine t- butylester)-3,4:9,10-perylendiimide, N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10- perylendiimide ve 1,7-dibromo-N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10- perylendiimide which new synthesised deritaves perylenediimide were chosen as a sensor material. Different number of LB film layer was produced and thin film fabrication process was monitored with UV-visible, Fluorescence spectroscopy, Atomic Force Microscopy (AFM), Surface Plasmon Resonance (SPR) and Quartz Crystal Microbalance (QCM) measurement techniques. Layer of LB thin film sensor exposed to benzene, chloroform and toluene and used QCM measurement technique for investigation of their interaction. Physical processes of this interaction were modeled and swelling dynamic was tried to be illuminated with Fick's Law.

In this PhD study, deritaves of perylenediimide which were chosen fabrication of LB film, investigated their responses agains to organic vapors and the interaction mechanism is illuminated for gained to literature. It can be produced LB film which thin layer with perylenediimide materials which were chosen and obtained sensitive, reversible and reproducible responses as a sensor material. Thanks to this study, these materials have found potential applications as a sensor material.

KEYWORDS: Langmuir-Blodgett thin film, gas sensor, swelling dynamic.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	8
2.1 Kullanılan Maddeler	8
2.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği	10
2.3 Ultraviyole-Görünür Spektrofotometresi	13
2.4 Kuartz Kristal Mikrobalans	14
2.5 Yüzey Plazmon Rezonansı	16
2.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu	18
2.7 Floresans Tekniği	19
2.8 Organik Buhar Etkileşimleri	20
3. DENEYSEL SONUÇLAR	22
3.1 FY1 Maddesi İzoterm Grafiği	22
3.2 FY1 Maddesi Cam Yüzeye Transfer İşlemi	24
3.3 Kuartz Kristal Yüzeye Transfer İşlemi	26
3.4 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları	27
3.5 Yüzey Plazmon Rezonans Ölçümleri	29
3.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları	33
3.7 Floresans Sonuçları	35
3.8 FY2 Maddesi İzoterm Grafiği	37
3.9 FY2 Maddesi Cam Yüzeye Transfer İşlemi	38
3.10 Kuartz Kristal Yüzeye Transfer İşlemi	39
3.11 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları	40
3.12 Yüzey Plazmon Rezonans Ölçümleri	42
3.13 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları	46
3.14 Floresans Sonuçları	47
3.15 FY3 Maddesi İzoterm Grafiği	49
3.16 FY3 Maddesi Cam Yüzeye Transfer İşlemi	51
3.17 Kuartz Kristal Yüzeye Transfer İşlemi	52
3.18 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları	52
3.19 Yüzey Plazmon Rezonans Ölçümleri	55
3.20 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları	59
3.21 Floresans Sonuçları	60
3.22 FY1 Maddesi Kinetik Sonuçları	62
3.22.1 Kloroform Buharı Sonuçları	62
3.22.2 Benzen Buharı Sonuçları	65
3.22.3 Toluen Buharı Sonuçları	69
3.23 FY2 Maddesi Kinetik Sonuçları	74
3.23.1 Kloroform Buharı Sonuçları	74
3.23.2 Benzen Buharı Sonuçları	76
3.23.3 Toluen Buharı Sonuçları	79

3.24 FY3 Maddesi Kinetik Sonuçları..... 84
3.24.1 Kloroform Buharı Sonuçları..... 84
3.24.2 Benzen Buharı Sonuçları..... 87
3.24.3 Toluen Buharı Sonuçları..... 89
4. SONUÇ VE TARTIŞMA..... 95
5.KAYNAKLAR..... 101
6. EKLER..... 116
EK A: Düzlem İnce Film Yapısı İçin Fick'in İkinci Yasası 116

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Benzen molekülünün kimyasal formülü..... 2
Şekil 1.2: Kloroform molekülünün kimyasal formülü..... 3
Şekil 1.3: Toluen molekülünün kimyasal formülü..... 3
Şekil 1.4: (a) Perilen, (b) PTCDA yapısı..... 4
Şekil 1.5: Çeşitli perilendiimid türevleri..... 5
Şekil 2.1: a) FY1, b) FY2, c) FY3..... 8
Şekil 2.2: Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları (i) düzensiz faz, (ii) yarı düzenli faz, (iii) düzenli faz, (iv) dağılma durumu..... 11
Şekil 2.3: a) Cam yüzey üzerine kaplı FY1 LB ince filmi, b) Cam+altın yüzey üzerine kaplı FY2 LB ince filmi..... 12
Şekil 2.4: UV-görünür spektrofotometresinin çalışma prensibi..... 13
Şekil 2.5: Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı değişimi..... 15
Şekil 2.6: YPR sistemi..... 17
Şekil 2.7: Singlet ve triplet durumları..... 19
Şekil 3.1: Yüzey basınç-alan izotermi..... 23
Şekil 3.2: Cam yüzeye transfer grafiği..... 24
Şekil 3.3: Cam yüzey üzerindeki transfer oranının tabaka sayısına göre değişimi..... 25
Şekil 3.4: Kuartz kristal üzerine üretilen LB filmine ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekansı değişimi..... 26
Şekil 3.5: FY1 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu..... 27
Şekil 3.6: FY1 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları..... 28
Şekil 3.7: Tabaka sayısına bağlı absorbans şiddeti değişimi..... 29
Şekil 3.8: LB ince filmlerin (a) YPR spektrumu, (b) tabaka sayısına bağlı açı değişimi..... 30
Şekil 3.9: FY1 LB ince filmlerin fit grafiği..... 31
Şekil 3.10: Tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi..... 32
Şekil 3.11: FY1 LB ince filme ait (a) üç boyutlu AKM görüntüsü, (b) iki boyutlu AKM görüntüsü ve yükseklik diyagramı..... 34
Şekil 3.12: FY1 LB filme ait (a) emisyon spektrumu, (b) iki boyutlu fotoğrafı..... 36
Şekil 3.13: Yüzey basınç-alan grafiği..... 37
Şekil 3.14: Cam yüzeye transfer grafiği..... 38
Şekil 3.15: Kuartz kristal üzerine üretilen LB filmine ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekans değişimi..... 39
Şekil 3.16: FY2 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu..... 40
Şekil 3.17: FY2 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları..... 41
Şekil 3.18: Tabaka sayısına bağlı absorbans şiddeti değişimi..... 42
Şekil 3.19: LB ince filmlerin (a) YPR spektrumu, (b) Tabaka sayısına bağlı açı değişimi..... 43
Şekil 3.20: FY2 LB ince filmlerin fit grafiği..... 44
Şekil 3.21: Tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi..... 45
Şekil 3.22: FY2 LB ince filme ait (a) üç boyutlu AKM görüntüsü, (b) iki boyutlu AKM görüntüsü ve yükseklik diyagramı..... 47
Şekil 3.23: FY2 LB filme ait (a) emisyon spektrumu, (b) iki boyutlu fotoğrafı..... 48

Şekil 3.24: Yüzey basınç-alan grafiği..... 49
Şekil 3.25: Cam yüzeye transfer grafiği..... 51
Şekil 3.26: Kuartz kristal üzerine üretilen LB filmine ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekans değişimi..... 52
Şekil 3.27: FY3 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu..... 53
Şekil 3.28: FY3 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları..... 54
Şekil 3.29: Tabaka sayısına bağlı absorbans şiddeti değişimi 54
Şekil 3.30: LB ince filmlerin (a) YPR spektrumu, (b) tabaka sayısına bağlı açı değişimi..... 56
Şekil 3.31: FY3 LB ince filmlerin fit grafiği..... 57
Şekil 3.32: Tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi..... 58
Şekil 3.33: FY3 LB ince filme ait (a) üç boyutlu AKM görüntüsü, (b) iki boyutlu AKM görüntüsü ve yükseklik diyagramı..... 59
Şekil 3.34: FY3 LB filme ait (a) emisyon spektrumu, (b) iki boyutlu fotoğrafı..... 61
Şekil 3.35: FY1 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesi..... 63
Şekil 3.36: FY1 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 64
Şekil 3.37: FY1 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 64
Şekil 3.38: FY1 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 65
Şekil 3.39: FY1 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesi..... 66
Şekil 3.40: FY1 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 67
Şekil 3.41: FY1 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 67
Şekil 3.42: FY1 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 68
Şekil 3.43: FY1 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesi..... 69
Şekil 3.44: FY1 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 70
Şekil 3.45: FY1 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 70
Şekil 3.46: FY1 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 71
Şekil 3.47: FY1 LB ince filmin farklı organik buharlar için kinetik çalışması..... 72
Şekil 3.48: FY1 LB ince filmin farklı gazlar için konsantrasyona bağlı frekans değişimi..... 73
Şekil 3.49: FY2 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesi..... 74
Şekil 3.50: FY2 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 75
Şekil 3.51: FY2 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 75
Şekil 3.52: FY2 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 76
Şekil 3.53: FY2 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesi..... 77
Şekil 3.54: FY2 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 78

Şekil 3.55: FY2 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 78
Şekil 3.56: FY2 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 79

Şekil 3.57: FY2 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesi..... 80
Şekil 3.58: FY2 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 81
Şekil 3.59: FY2 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 81
Şekil 3.60: FY2 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 82
Şekil 3.61: FY2 LB ince filmin farklı organik buharlar için kinetik çalışması..... 82
Şekil 3.62: FY2 LB ince filmin farklı gazlar için konsantrasyona bağlı frekans değişimi..... 83
Şekil 3.63: FY3 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesi..... 85
Şekil 3.64: FY3 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 85
Şekil 3.65: FY3 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 86
Şekil 3.66: FY3 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 86
Şekil 3.67: FY3 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesi..... 87
Şekil 3.68: FY3 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 88
Şekil 3.69: FY3 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 88
Şekil 3.70: FY3 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 89
Şekil 3.71: FY3 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesi..... 90
Şekil 3.72: FY3 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği..... 91
Şekil 3.73: FY3 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 91
Şekil 3.74: FY3 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi..... 92
Şekil 3.75: FY3 LB ince filmin farklı organik buharlar için kinetik çalışması..... 93
Şekil 3.76: FY3 LB ince filmin farklı gazlar için frekans değişimi..... 94

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1: Zararlı organik buharların fiziksel özellikleri.....	1
Tablo 2.1: Kullanılan maddelere ait detaylar.....	9
Tablo.2.2: Kullanılan maddelere ait çözelti bilgileri.....	9
Tablo 2.3: YPR sisteminin gaz sensör uygulamaları.....	18
Tablo 3.1: Langmuir özellikleri.....	24
Tablo 3.2: FY1 maddesine ait farklı tabaka kalınlığı.....	31
Tablo 3.3: FY1 maddesine ait tek tabaka kalınlığı.....	32
Tablo 3.4: Langmuir özellikleri.....	37
Tablo 3.5: FY2 maddesine ait farklı tabaka kalınlığı.....	45
Tablo 3.6: FY2 maddesine ait tek tabaka kalınlığı.....	46
Tablo 3.7: Langmuir özellikleri.....	50
Tablo 3.8: FY3 maddesine ait farklı tabaka kalınlığı.....	57
Tablo 3.9: FY3 maddesine ait tek tabaka kalınlığı.....	58
Tablo 3.10: FY1 maddesine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.....	73
Tablo 3.11: FY2 maddesine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.....	84
Tablo 3.12: FY3 maddesine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.....	94

ÖNSÖZ

Bu tezin gerçekleştirilmesi sırasında her türlü imkanı sağlayan ve ufkumu genişleten, bilgisinden ve deneyiminden yararlandığım değerli danışmanım Prof. Dr. Rifat Çapan'a, doktora eğitimimin her aşamasında bilimsel ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Matem Erdoğan'a, tezin oluşturulmasında önemli katkıları olan tez izleme jüri üyesi Doç. Dr. Selim Kara'ya, destekleri için değerli hocalarım Yard. Doç. Dr. İnci Çapan ve Yard. Doç. Dr. Tayfun Uzunoğlu'na saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu doktora çalışmasında incelemiş olduğum organik maddeleri sentezleyen Yard. Doç. Dr. Funda Yükrük'e, AFM ve Floresans ölçümlerinin alınmasını sağlayan Bükreş Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. George A. Stanciu'a, Kuartz Kristal Mikrobalans sisteminin geliştirilmesini sağlayan Mustafa Karapınar'a, her zaman yanımda olan Araş. Gör. Murat Evyapan'a, Zikriye Özbek'e ve diğer grup arkadaşlarıma, manevi desteklerini esirgemeyen Gıyasettin Bingöl ve Mustafa Gürcününoğlu'ya, teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen değerli babam Seyfettin Açıkbaş'a, değerli annem Fatma Açıkbaş'a, ağabeylerim Yılmaz ve Yalçın Açıkbaş'a, ablam Yelda Yıldırım'a, kardeşim Yolkan Açıkbaş'a ve genç yaşta aramızdan ayrılan canım ağabeyim Yetkin Açıkbaş'a, sabır ve destekleri için değerli eşim Sibel Çelik Açıkbaş'a ve çalışmalarımda katkısı olan herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

İnsanların doğal kaynakları aşırı derecede dengesiz kullanması sonucunda, çok önemli çevre sorunları ortaya çıkmıştır. Canlı türlerinin yok olması, bitki örtüsü ve toprağın tahrip edilmesi, küresel ısınma, iklim değişimi, ozon tabakasının incelmesi ve hava kirliliği gibi süreçler, bu sorunların başlıcalarıdır. Bu sorunların en başında gelen ve bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen, cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren çevre kirliliği sorunudur.

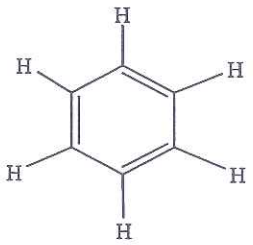
Hava kirliliği; endüstriyel aktivitenin, şehirleşmenin ve nüfusun artması, kirletici maddelerin kullanımı ile hızla artmaktadır. Bu kirliliğinin azaltılması ve tespit edilmesi üzerine son zamanlarda birçok çalışma yapılmaktadır. Yeni maddeler sentezlenerek onların hava kirliliği konusunda uygulamasının olup olmayacağı araştırılmaktadır. Bu çalışmada, hava kirliliği oluşturan zararlı organik buharlar arasından incelenmek üzere, kloroform, benzen ve toluen buharları seçilmiş ve fiziksel özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: Zararlı organik buharların fiziksel özellikleri.

Organik buhar	Moleküler formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu (sıvı halde) (g/cm^3)	Erime noktası (°C)	Buharlaşma noktası (°C)
Kloroform	$CHCl_3$	119,38	1,48	-63,50	61,2
Benzen	C_6H_6	78,11	0,87	5,50	80,1
Toluen	$C_6H_5CH_3$	92,14	0,86	-93,00	110,6

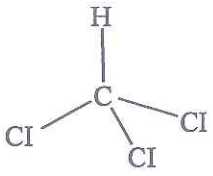
Zararlı organik buharların doğrudan insan sağlığına etkileri, organik buhara maruz kalınan süre ve yoğunluğa bağlı olarak değişir. Havada 10 ppm'in üzerinde bulunması insan sağlığı açısından tehlikeli olan benzen buharı, solunması durumunda ya da deri yoluyla organizmaya girerek zehirlenmeye neden olabilir. Kimyasal formülü Şekil 1.1'de verilen benzen buharına yüksek konsantrasyonda (3000 ppm veya üzeri) maruz kalındığında ani zehirlenme belirtileri ortaya çıkar. Bu belirtiler baş ağrısı, baş dönmesi, düzgün konuşamama, depresyon, derinin kızarması, solunum güçlüğü, mide bulantısı, kusma şeklinde

görülür. Ortam değiştirilmediği takdirde koma veya ölüm hali meydana gelebilir. Ancak endüstride daha çok rastlanan zehirlenmeler kronik benzen zehirlenmeleri olup son derece önemlidir. Bu tür kronik olaylarda kan hücreleri tahrip olur ve alyuvar, akyuvar sayıları azalır. Bu yüzden benzen ortamında sürekli çalışan işçiler periyodik kan kontrollerine tabi tutulmalıdır [1]. Benzen büyük ölçüde etilbenzen, kümen, siklohegzan, dodesil benzen, nitrobenzen ve maleik anhidriti gibi önemli kimyasal maddelerin üretiminde kullanılır. Ayrıca çözücü olarak kullanımı da vardır.



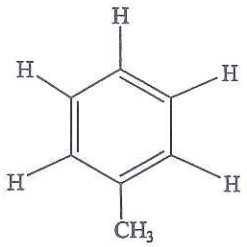
Şekil 1.1: Benzen molekülünün kimyasal formülü.

Kimyasal formülü Şekil 1.2'de verilen kloroform molekülü triklorometan ve metil triklorit olarak da bilinmektedir. Kloroform, 1831 yılında Justus Liebig tarafından keşfedilmiş ve ilk defa 1848 yılında İngiltere'de James Simpson tarafından anestezide kullanılmıştır. Renksiz bir sıvı olan kloroform yanıcı değildir. Uyuşturucu etkisi yüksek olduğundan düşük konsantrasyonlarda kullanılan kloroformun, kan basıncını düşürmek, kalb ritmini bozmak, deri ve mukozayı tahrip etmek gibi zararlı etkileri vardır. Kloroformun yüksek konsantrasyonlarına ağır bir şekilde maruz kalmanın en belirgin özelliği merkezi sinir sisteminin zayıflamasıdır. 77 ppm kloroform konsantrasyonuna maruz kalmalarda kusma, 1000 ppm'e 7 dakika maruz kalma durumunda baygınlık meydana gelir [2]. Özellikle kalp ve karaciğer üzerinde zararlı yan etkileri olduğundan, insanlarda anestezi alanında çok az kullanılmaktadır. Uzun süre kloroform kullanmak komaya hatta ölüme de neden olabilir.



Şekil 1.2: Kloroform molekülünün kimyasal formülü.

Bu çalışmada incelenmek üzere seçilen bir diğer organik buhar olan ve kimyasal formülü Şekil 1.3'te verilen toluen molekülü, boya ve yapıştırıcı içeriğinde bulunan organik bir çözücüdür. Tepkime sonrası ortamdan uzaklaştırılması biraz zor olan toluen buharının, benzene göre kanserojen olmaması, sanayi alanında çözücü olarak tercih edilmesine olanak sağlar. Günlük 200 ppm toluene maruz kalındığı taktirde, yorgunluk, zayıflık ve zihin karışıklığı, 600 ppm için bulantı, baş dönmesi ve baş ağrısı meydana gelir. Ancak, toluen kullanılan boya, tekstil, deri eşya imalatı gibi iş kollarında çalışan kişilerde de uzun süre solunması sonucu bu etkiler meydana gelebilmektedir [3].



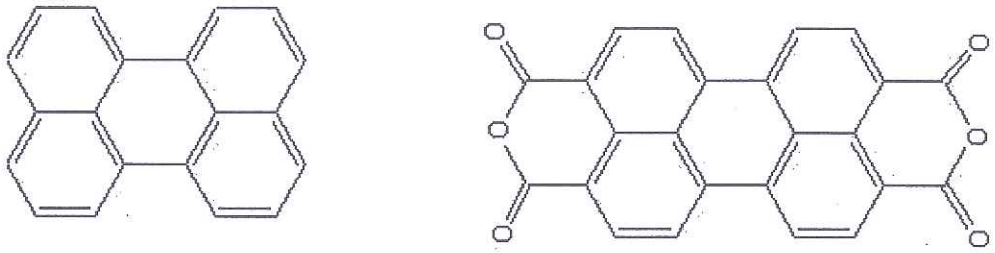
Şekil 1.3: Toluen molekülünün kimyasal formülü.

Hava kirliliğinin tespit edilmesinde kullanılan gaz sensörleri, sensör maddesi ile gaz molekülleri arasındaki etkileşmelere göre çalışmaktadır. Gaz sensör maddesi gazlarla etkileşmeye girdiğinde, sensör maddesinin değişim göstermesi beklenir. İdeal bir gaz sensöründe aranan en önemli özellikler arasında sensörün hızlı ve geri dönüşebilir tepki vermesi, kimyasal seçiciliğe ve yüksek hassasiyete sahip olması yer almaktadır.

İlk olarak 1913'te Kardos tarafından sentezlenen perilen maddeleri, birçok alanlarda kullanılan organik moleküllerdir. İlk uygulama alanları tekstil olup, daha sonraki dönemlerde yüksek performanslı pigmentler olarak kullanılmışlardır. Perilenlerin güçlü floresans özellikleri ilk defa 1940'larda Giessler ve Remy tarafından gözlenmiştir [4].

Şekil 1.4'de gösterilen ve perilen türevi olan Perilen–3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrid (PTCDA) kristali, organik yarı iletkenler arasında en yüksek elektron mobilitesine sahip maddelerden birisidir. Bu yüzden PTCDA molekülü, organik molekül esaslı elektronik sistemlerin üretiminde önemli bir yapıdır [5].

PTCDA molekülü, perilen molekülünün her bir yanına bir anhidrid fonksiyonel grubu eklenmesiyle elde edilen bir perilen türevidir. PTCDA istiflenmiş moleküler yapraklar şeklinde kristallenir. Her düzlem kristal diğerleriyle zayıf Van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik güçlerle bağlanır [5].

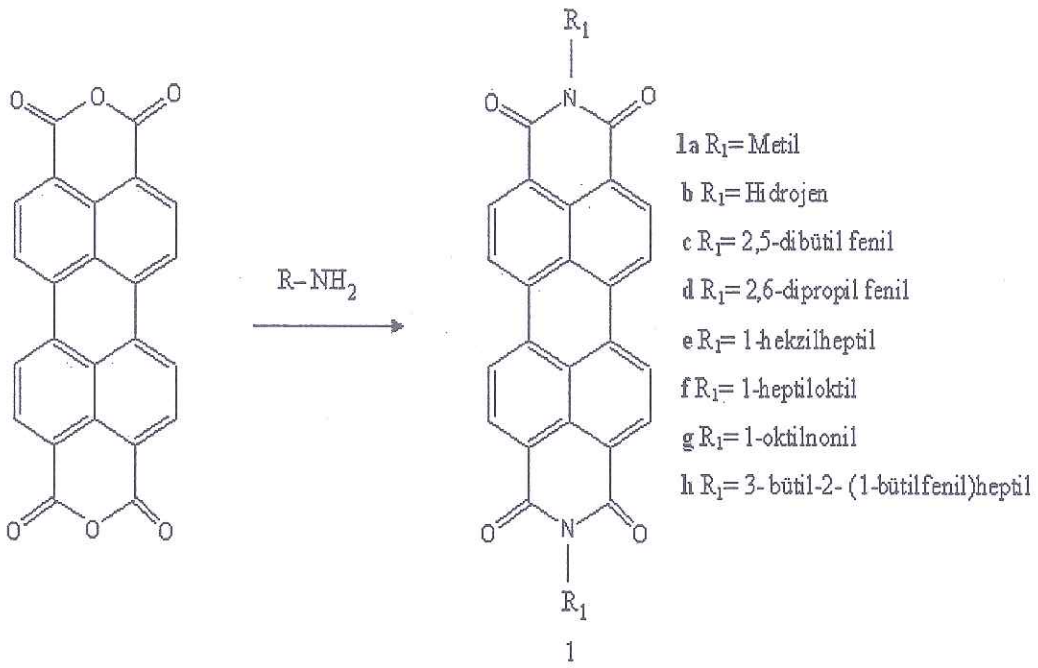


(a) (b)

Şekil 1.4: (a) Perilen, (b) PTCDA yapısı.

PTCDA molekülleriyle yapılan foto emisyon çalışmaları sonucu, bu moleküllerin reaktif metal yüzeyine ve yarı iletken yüzeylere kuvvetlice bağlandığı görülmüştür. Bu moleküller eşzamanlı olarak farklı yönelimlerle yüzeylere bağlanabilirler, yüzey üzerinde etki oluşturabilirler ve kısmen de ayrılabilirler [5].

PTCDA moleküllerinden sentezlenen bazı perilendiimid türevleri Şekil 1.5'te gösterilmektedir. Bu maddelerin yüksek kimyasal dayanıklılık ve yüksek fotokararlılık gibi önemli özellikleri sayesinde organik madde sentezinde en çok tercih edilen materyal konumundadır [4].



Şekil 1.5: Çeşitli perilendiimid türevleri.

Perilendiimid moleküllerinin genel sorunu çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Bu sorunu gidermek için çözünürlüğü arttırıcı gruplardan yararlanılmıştır. Çözünürlüğü arttırmak için Şekil 1.5'teki perilendiimid (1) yapısına değişik grupların bağlanması sağlanmıştır. Sentetik nedenlerden dolayı N atomları içeren moleküller, perilendiimid moleküllerinin çözünürlüklerini arttırmak için en uygun olan moleküllerdir [4]. Tetra bütil gruplarının (1) molekülüne N atomundan bağlanmasıyla çözünürlüğün oldukça arttığı gözlenmiştir [5].

Temel bir aromatik bileşik olan perilenler, ısısal ve foto-kararlılığı, yüksek soğurma kabiliyetleri nedeniyle ilgi çekmeye devam etmektedirler [6]. Düşük potansiyellerde indirgenebilmeleri, bu molekülleri n-tipi yarı iletken olarak değişik organik elektronik sistemlerde kullanılabilir hale getirmiştir. Bu moleküllerin değişik türevlerinin sentezlenmesi ile uygulama alanları genişlemiştir. Günümüzde yoğun güneş ışınlarıyla perilendiimidler üzerinde

çalışmalar yapılmış ve sonuç olarak perilendiimidlerin yoğun güneş radyasyonu altında bile oldukça yüksek fotokararlılığı olduğu tespit edilmiştir [7].

Perilendiimidler, kanser hücrelerinde telomeraz enziminin G-quadrupleks kararlılığını ve inhibisyonunu sağlaması nedeniyle de yüksek teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadırlar [8]. Bununla birlikte perilendiimidlerin, mide kanseri tedavisinde oldukça iyi bir potansiyel olduğu görülmüştür. Erkek fareler üzerinde yapılan çalışmalarda, farelere 131I-PYPER ile işaretlenmiş bir perilendiimid türevi molekülü belirli aralıklarla enjekte edilmiştir. Biyoyayılma çalışmaları sonucunda mide de önemli miktarda radyoaktivitenin olduğu gözlenmiş ve bu durum perilendiimid türevlerinin potansiyel uygulamalara yönelik olumlu sonuçların elde edilebileceğini göstermektedir [9].

Perilendiimid türevlerinin fotokimya [10], fotofizik [11], organik güneş pilleri [12-14], fotovoltaik aletler [15-16], boya lazer teknolojisinde [17-18], moleküler anahtarlar ve kablolar [19-21], ışık toplama dizileri [22-23], fotoreaktif ince filmler [24-25], organik ışık yayma diyotları [26-28], fotosensitizatör [29], ince filmler [30] ve organik nanocihazlar [31] gibi oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Ayrıca perilendiimid türevleri ile üretilen ince filmlerin gaz sensör özellikleri [32], absorbans [33] ve floresans özellikleri [34] de araştırılmıştır.

Gaz sensörleri uygulamalarında Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği kullanılarak birçok organik ince film üretilmiştir. Üretilen LB filmlerin zararlı organik buharlara karşı hassasiyeti de araştırılmıştır.

Gaz sensör maddesi olarak kullanılan maddeler arasında perilendiimid türevlerine ait gaz sensör uygulamaları literatürde sınırlı sayıda yer almaktadır. Örneğin, LB ince film tekniği kullanılarak üretilen Perilen/PMMA ince filmlerin NO_2 gazına [35] ve perilen maddesi türevlerine ait ince filmlerin N_2O_5 gazına [36] karşı hassasiyeti araştırılmıştır.

Literatürde kullanılan diğer perilen maddelerinin bazıları şunlardır; N,N'-Bis(propyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) ve N,N'-Bis(neopentyl)-3,4,9,10-

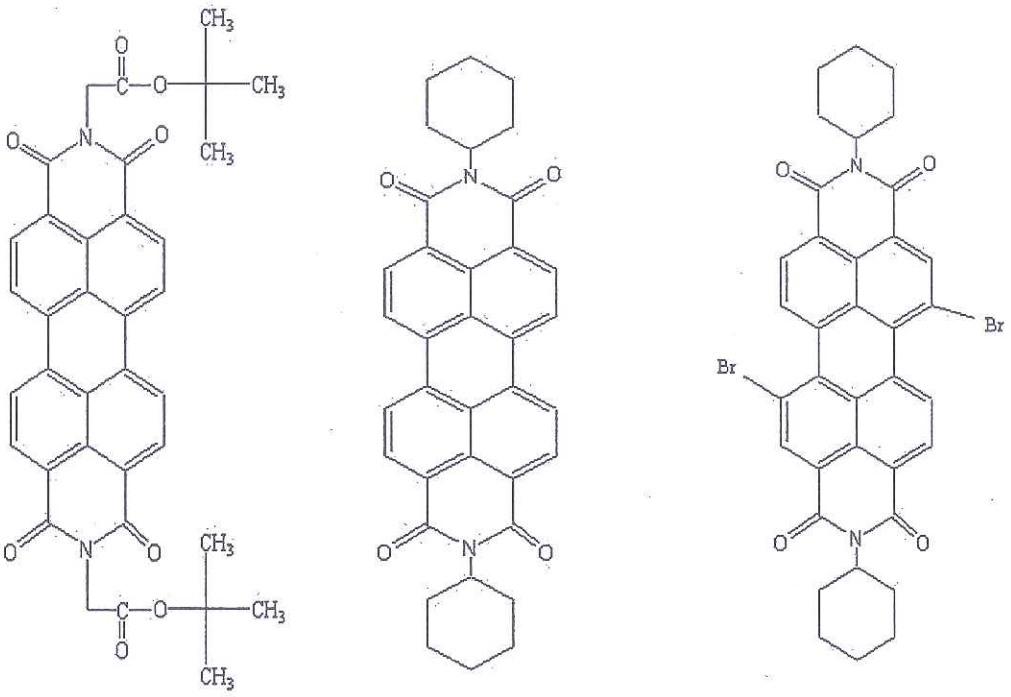
perylenebis(dicarboximide) [37], PDI12 kod isimli perilen türevi [38], N-hexyl-3, 4:9,10-perylenetetracarboxylic dimide (HPTCNH) [39] ve 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dimide (PTCDI) [40] LB ince film maddesi olarak kullanılmıştır. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda perilen maddelerinin türevleri LB ince film maddesi olarak seçilmiştir.

Bu doktora tezi perilen maddelerinin türevlerinden üretilen ince filmlerin karakterizasyonları ve organik buhar ile etkileşme özellikleri üzerinde yapılan deneysel çalışmaları kapsamaktadır. Perilendiimid türevlerine ait yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle kullanılan maddelerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının (Langmuir özellikleri) belirlendiği izoterm grafikleri elde edildi. Bu maddelerin cam, altın cam ve kuartz kristal yüzeyler üzerine transfer işlemleri gerçekleştirildi. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM), UV-görünür spektroskopisi, Floresans spektroskopisi, Yüzey Plazmon Rezonansı (YPR) ve Kuartz Kristal Mikrobalans (KKM) sistemleri kullanılarak üretilen LB ince filmlerin düzenli yapı oluşturup oluşturmadıkları gözlendi. Kuartz kristal yüzey üzerine üretilen LB ince filmlerin organik buharlara karşı tepkisi ölçüldü. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda üretilen LB ince filmlerin çeşitli organik buharlara duyarlılığı, hassasiyeti ve tepkisi KKM yardımıyla incelendi. Etkileşmedeki fiziksel süreçler modellenerek şişme dinamiği Fick yasası kullanılarak yorumlandı.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Maddeler

Gaz sensör maddeleri olarak perilendimid türevlerinden N,N'-(glycine t-butylester)-3,4:9,10-perylendiimide, N,N'(bicyclohexyl) 3,4:9,10-perylendiimide ve 1,7-dibromo-N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide maddeleri seçilmiştir. Bu maddelere ait kimyasal yapılar Şekil 2.1'de ve genel bilgiler Tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: a) FY1, b) FY2, c) FY3.

Tablo 2.1: Kullanılan maddelere ait detaylar.

Maddenin adı	Verilen Kod	Molekül ağırlığı ($gmol^{-1}$)	Kimyasal Formülü
N,N'-(glycine t- butylester)-3,4:9,10- perylendiimide	FY1	590	$C_{36}H_{32}N_2O_8$
N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10- perylendiimide	FY2	554	$C_{36}H_{32}N_2O_4$
1,7- dibromo- N,N'-(bicyclohexyl)- 3,4:9,10-perylendiimide	FY3	712	$C_{36}H_{30}Br_2N_2O_4$

FY1, FY2 ve FY3 maddeleri kullanılarak hazırlanan çözeltiye ait bilgiler Tablo 2.2'de özetlenmiştir.

Tablo.2.2: Kullanılan maddelere ait çözelti bilgileri.

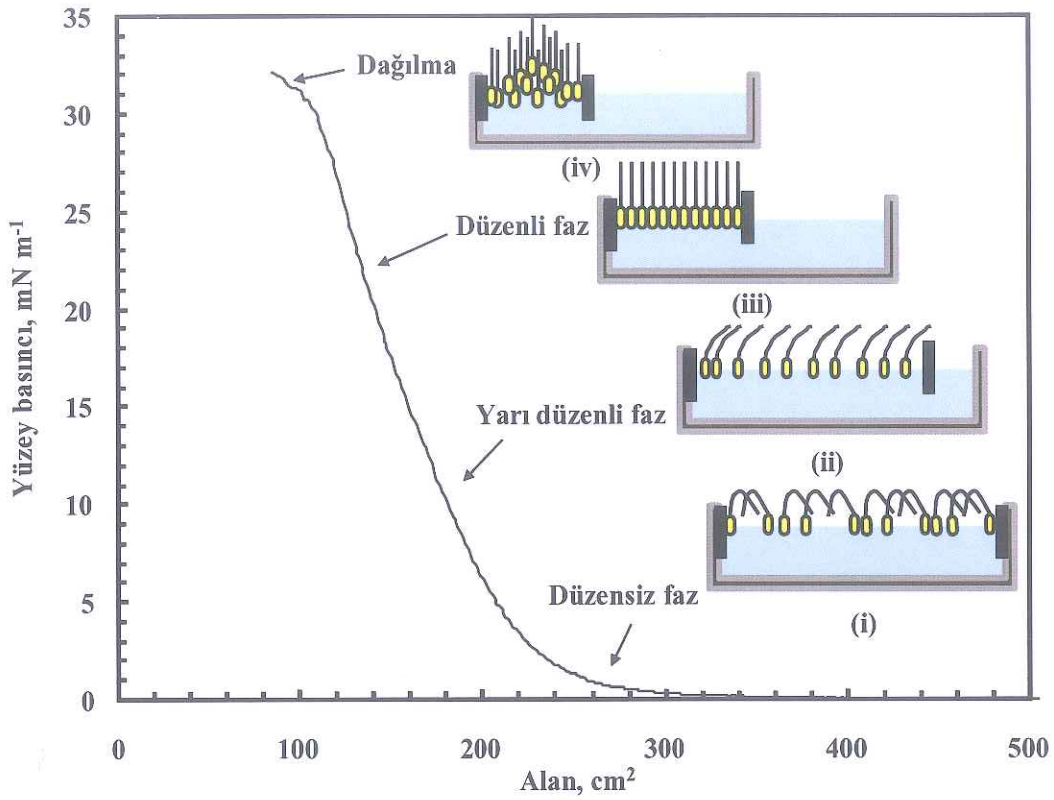
Maddenin kodu	Çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözelti miktarı (ml)	Konsantrasyon oranı ($mgml^{-1}$)	Su yüzeyine yayılan miktar (μl)
FY1	Kloroform	~1,1	~10	~0,11	~700
FY2	Kloroform	~1,1	~10	~0,11	~700
FY3	Kloroform	~1,1	~10	~0,11	~700

2.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği

Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniğinde, su-hava ara yüzeyinde yüzen organik moleküller katı bir yüzeye transfer edilerek ince film oluşturulur. LB ince film maddesi olarak seçilen maddelerin amfifilik moleküllere sahip olması tercih edilir. Amfifilik moleküller hem su yüzeyinde yüzebilen hem de su içerisinde çözünmeyen maddelerdir.

LB film maddesinin su-hava arayüzeyindeki karakteristik davranışının incelenmesinde ve ince film üretiminin gerçekleştirildiği uygun yüzey basıncının tespitinde yüzey basıncı-alan grafiği (izoterm) çok önemlidir. Şekil 2.2'de moleküllerin su yüzeyindeki davranışlarını da ifade eden ideale yakın bir izoterm grafiği görülmektedir.

Şekil 2.2 (i)'deki gibi bariyerlerin açık olduğu durumda, moleküller arası etkileşmelerin çok az ve yüzey basıncı değerinin yaklaşık olarak sıfır olduğu bu durum düzensiz fazdır. Bariyerlerin kapatılması ile, su yüzeyindeki moleküller birbirine yaklaşarak yüzey basıncı artar. Şekil 2.2 (ii)'de gösterilen bu durum yarı düzenli fazdır. Bariyerin kapatılması sonucunda, yüzey basıncının hızlı bir şekilde artmasına karşın, yüzey alanının yaklaşık sabit kalması su-hava yüzeyinde düzenli ince tabaka oluştuğunun göstergesi şeklinde yorumlanır. Şekil 2.2 (iii)'de gösterildiği gibi düzenli fazı temsil eder ve LB film üretimi bu basınç değerlerinde gerçekleştirilir. Bariyerin sıkıştırmaya devam etmesi durumunda, düzenli ince tabaka bozularak dağılma aşamasına geçer. Şekil 2.2 (iv)'de gösterilen bu durumda düzenli LB filmi üretimi mümkün değildir.



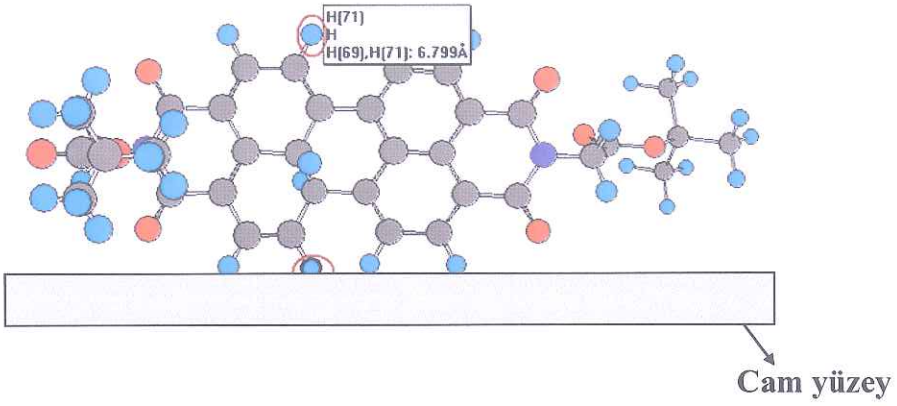
Şekil 2.2: Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları (i) düzensiz faz, (ii) yarı düzenli faz, (iii) düzenli faz, (iv) dağılma durumu.

İzoterm grafiği ve Eşitlik (2.1) yardımıyla molekül başına düşen alan (a) değerleri hesaplanır.

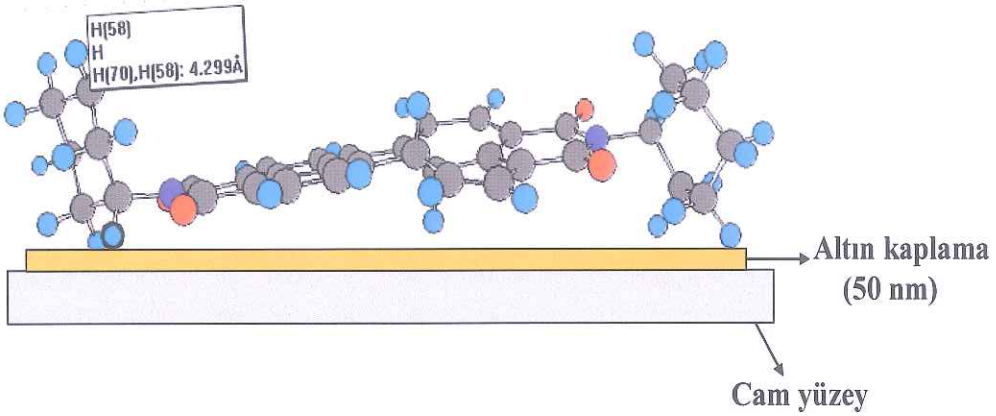
$$a = \frac{A M_w}{c N_A V} \tag{2.1}$$

Burada, A: yüzey alan azalması, M_w: molekül ağırlığı, c: çözelti konsantrasyonu, N_A: Avagadro sayısı, V: çözelti hacmidir.

Su yüzeyine düzenlenmiş olan tek tabakanın katı yüzeylere aktarılması mümkündür. Bu çalışmada perilendimiid türevleri ile cam, cam+altın yüzey ve kuartz kristal yüzeylere ait LB ince filmler kaplanmıştır. Şekil 2.3'te FY1 ve FY2 maddeleri ile sırası ile cam ve cam+altın yüzeylere ait LB ince filmleri sembolik olarak verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.3: a) Cam yüzey üzerine kaplı FY1 LB ince filmi,
b) Cam+altın yüzey üzerine kaplı FY2 LB ince filmi.

LB film katı yüzeyin su-tek tabaka-hava arayüzeyinde hareket etmesi ile ince tabaka kaplanır. Bu transfer esnasında ince tabakanın yüzeye transfer olup olmadığı ve ne kadarının transfer olduğu, transfer oranı, τ olarak bilinen bir değer ile takip edilir.

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \tag{2.2}$$

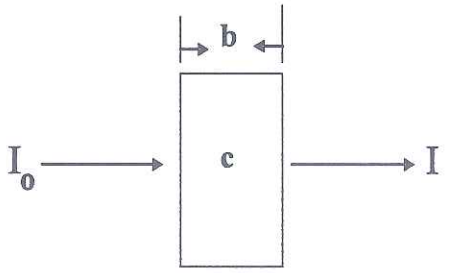
Bu eşitlikte, (A_L): film üretimi esnasında hareketli bariyerin sınırladığı alandaki azalmayı, (A_S): transfer edilen katı yüzeyin alanını temsil etmektedir. 0,9 ve 1'e kadar olan τ değerlerinde LB filmlerinin homojenliğinin yüksek olduğu

kabul edilir. Daha düşük τ değerleri için homojenlik azalmış ve transfer olan madde miktarı azalmıştır.

2.3 Ultraviyole-Görünür Spektrofotometresi

UV-görünür spektroskopisi dalga boyu 100 ile 800 nm arasındaki bölgede çalışır ve 100-400 nm arasında UV, 400-800 nm arasında görünür bölge ışık kaynağı kullanılır. Dalga boyu 300 nm'nin altındaki ışık için cam daha soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvarz hücre veya kuvarz cam kullanılır.

Işığın ortam tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarına iki bağıntıyla bağlıdır. Birincisi, gelen ışımanın homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucu miktarı ile doğru orantılı olduğunu açıklayan Beer Yasası, ikincisi ise, gelen ışımanın homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, ışımanın şiddetinden bağımsız olduğunu açıklayan Lambert Yasası'dır. Moleküllerin seçilen dalgaboyundaki ışımayı soğurması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitlikleri ile verilir [41]. Eşitlik (2.3) soğurma miktarının, çözeltinin konsantrasyonuna ve ışık yolundaki çözeltinin kalınlığına bağlı olduğunu ifade eder. I_o şiddetindeki bir ışık demeti Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, kalınlığı b olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından soğrulduğundan şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder.



$$\log I_o/I = \varepsilon bc \qquad (2.3)$$

I: Geçen ışık şiddeti,

I_o: Gelen ışık şiddeti,

ε : Molar soğurma katsayısı (L mol^{-1} cm^{-1}),

b: Kalınlık (cm),

c: Konsantrasyon (mol L^{-1}).

Şekil 2.4: UV-görünür spektrofotometresinin çalışma prensibi.

UV-görünür spektroskopisi LB film araştırmalarında film transfer işleminin takip edilmesinde ve üretilen filmlerin sensör uygulamaları araştırılmalarında kullanılmaktadır. Bu teknik sayesinde LB filmlerin sensör ölçümleri [42-43] ve karakterizasyonu [44-45] hakkında bilgi edinilmektedir. Bu çalışmada UV-görünür spektroskopisi kullanılarak perilen maddelerine ait çözeltilerin spektrum değerleri ile bu maddelerden üretilen LB ince filmlerin karekterizasyonları hakkında bilgi edinilmiştir. Benzer çalışmalar LB film tekniği kullanılarak 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxy-carbonyl)-perylenes [46], N-(n-pentylo)monoimide perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid anhydride [47] ve tetrafluoro-pentenyl-perylene [48] maddeleri için gerçekleştirilmiştir.

2.4 Kuartz Kristal Mikrobalans

Piezoelektrik kristallerin kimyasal sensörlerde kullanılması ilk kez 1959 yılında Sauerbrey tarafından keşfedilmiştir [49]. Piezoelektrik esaslı sensörler, rezonans frekansındaki değişime duyarlı bir piezoelektrik kristal yüzeyinde toplanan kütle değişimin ölçülmesi prensibi ile çalışan araçlardır. Sensör seçimliliği, kristal yüzeyindeki madde ile etkileşebilme özelliğine sahip moleküllerin etkileşmesiyle ilişkilidir. Sensör yüzeyinde bir madde etkileştiğinde, piezoelektrik kristalin rezonans frekansında değişmeler gözlenir. Kütledeki değişimler ise, birçok kimyasal ve fiziksel süreç ile takip edilebilir. KKM çalışmalarında en yaygın kullanılan elektrotlar altın elektrotlardır. Çünkü altın hava içerisinde oksitlenmez. Bununla birlikte, Cu, Ni, Pt ve diğer metaller de kullanılmaktadır.

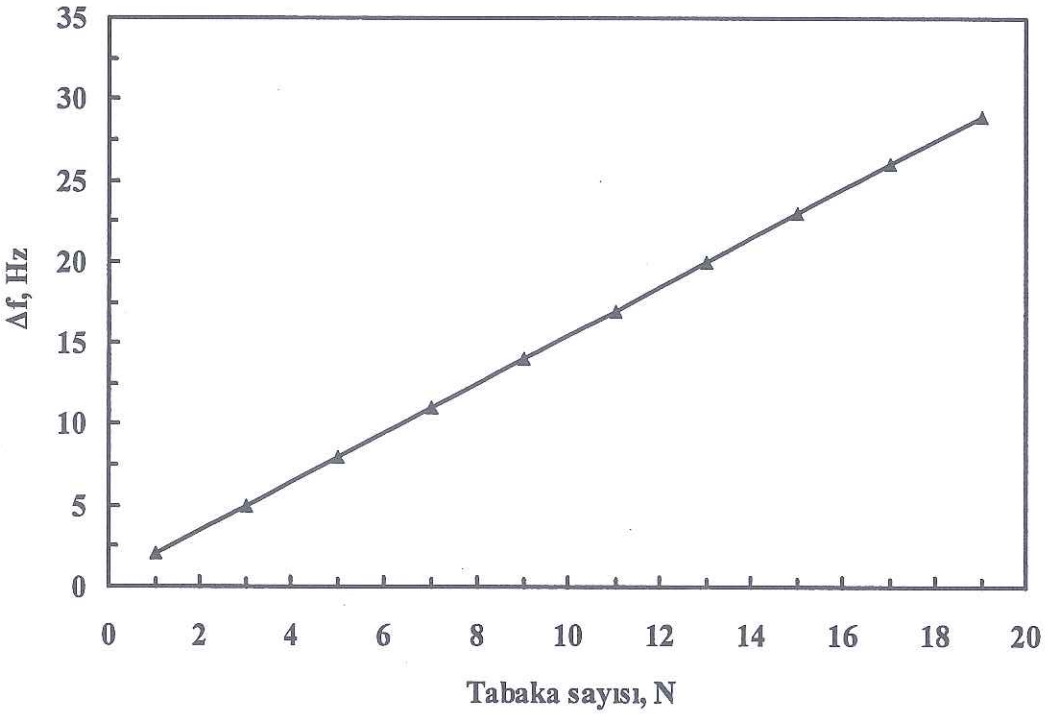
KKM sisteminde metal elektrotlar, uygun bir elektronik devreye bağlandığında kuartzın piezoelektrik özelliğinden dolayı belli bir frekans ile titreşir. Quartz kristalleri karşıt piezoelekrik etkiyi ortaya koymaktadır. Uygulanan gerilim mekaniksel bir bozulma yaratır. Kuartzın bu özelliği KKM'deki az miktardaki kütle değişimlerini ortaya çıkarmaktadır. Kuartzın yüzeyi üzerindeki küçük bir kütle yükü kuartzın salınım frekansını küçültecektir. Bu frekanstaki değişim ile kütle miktarı arasındaki ilişki Saurebrey eşitliği ile tanımlanmıştır. Δf frekans değişimi şu şekilde tanımlanır:

$$\Delta f = \frac{-2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}} \qquad (2.4)$$

Δm: kütle değişimi, f_o: kristalin rezonans frekansı, A: elektrot alanı, ρ_q: kuartzın yoğunluğu, μ_q: kayma genliği (katsayısı)'dır.

KKM sistemi çok küçük kütle değişimlerine hassas olması nedeniyle LB ince film tekniği ile üretilen filmlerin karakterizasyonunda tercih edilen önemli tekniklerdendir.

Kuartz kristal uygun bir elektronik devreye bağlandığında belli bir frekansta rezonans yapar ve frekans değişimi ile LB film tabakalarındaki artışın değişimi arasındaki ilişki incelenir. Bu ilişkiyi gösteren grafik Şekil 2.5'te verilmiştir. Bu değişimin lineer olarak elde edilmesi, her tabakada eşit kütle transfer edilerek düzenli bir yapı oluşturulduğu gösterir. KKM tekniği kullanılarak ince film kaplı kuartz kristallerin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi ölçümleri ile ince film hakkında bilgi edinilmektedir [50-51].



Şekil 2.5: Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı değişimi.

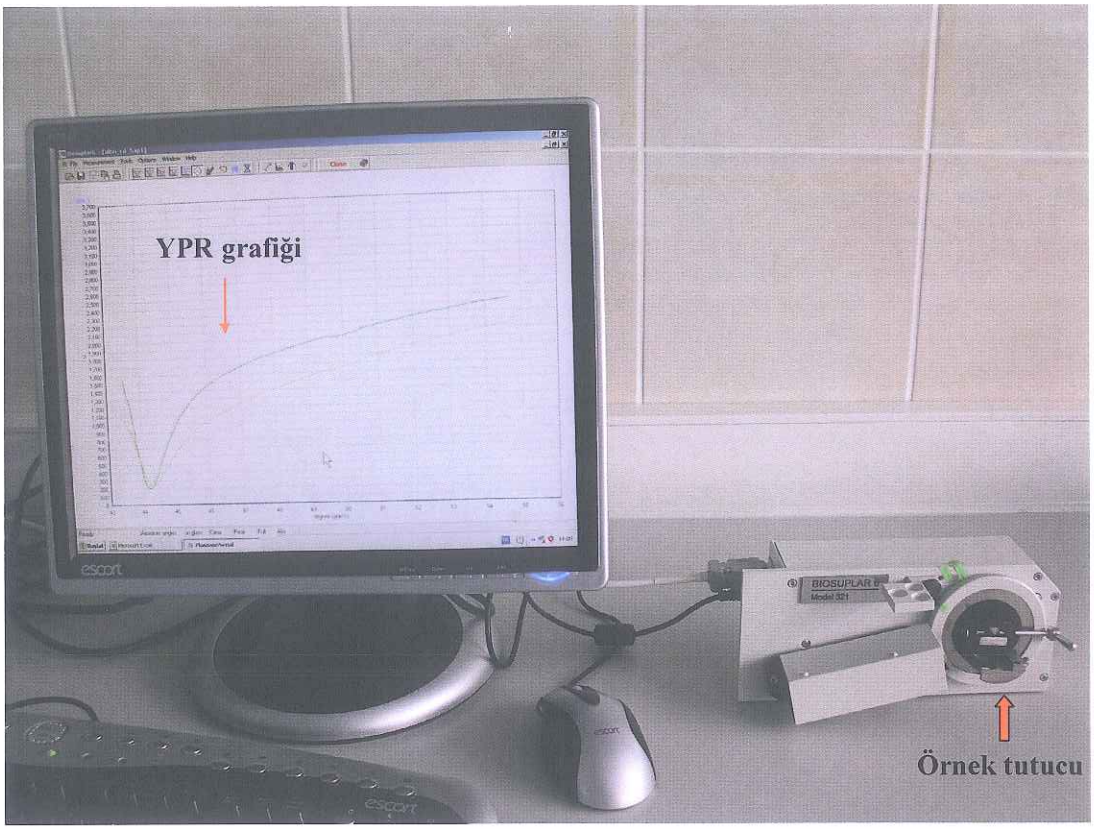
KKM tekniği sensör uygulamalarında da yaygın bir şekilde kullanılır ve bu teknik ile LB filminin zararlı gaz molekülleri ile etkileşmesi incelenmiştir [52-53]. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ince filmin zararlı gazlara karşı duyarlılığı, tepki hızı, geri dönüşümlülüğü gibi birçok özellik hakkında bilgi edinilmiştir [54-55].

KKM sistemi kullanılarak perilen diimid türevleri ile ilgili çalışmalar literatürde çok az yer almaktadır. Perilen diimid türevleri ile ilgili KKM çalışmaları Bölüm 3'te ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

2.5 Yüzey Plazmon Rezonansı

Yüzey plazmon rezonansı sistemi, ışık ve madde etkileşimi ile ortaya çıkan etkileşmeden yararlanarak ölçüm yapar. Bu sistem, yüzey ve yüzeyler arası etkileşimlerin incelenmesi için oldukça duyarlı optik izleme yöntemleri olarak kullanılmaktadır. Metal dielektrik ara yüzünde elektromanyetik alanların oluşması ile ortaya çıkar ve ara yüzeydeki malzemelerin dielektrik özelliklerindeki küçük değişimlere oldukça yüksek duyarlılık gösterir. YPR esaslı yöntemler ile yapılan analizlerin yüksek hassasiyete sahip olması ve bir bölgeye odaklanması, son yirmi yıl içerisinde bu yönteme olan ilgiyi artırmıştır. Fizik, kimya ve biyoloji alanlarında metal yüzeylerine biriktirilmiş ultra ince filmlerin analizi için kullanılmaktadır [56]. YPR sisteminin sensör teknolojisindeki uygulamaları daha duyarlı, hızlı ve maliyeti düşük analizlerin yapılmasını sağlamıştır.

Şekil 2.6'da YPR sistemine ait fotoğraf gösterilmiştir. YPR sisteminde kullanılacak prizma temizlendikten sonra Şekil 2.6'da gösterilen yuvasına yerleştirilir. Prizma üzerine index eşleştirici sıvı damlatılarak altın kaplı cam yüzeyin prizmaya sabitlenmesi sağlanır. Bilgisayar kontrollü bu sistemde ölçüm alabilmek için prizma türü seçimi ve kalibrasyon işlemleri gerçekleştirilir. Şekil 2.6'da altın kaplı cam yüzeye ait YPR grafiği gösterilmiştir.



Şekil 2.6: YPR sistemi.

YPR tekniği son yıllarda sensör ölçümleri için sıkça kullanılan bir yöntem olup, çeşitli ince film teknikleri ile üretilen gaz sensörlerinin sensör ve optik özelliklerinin incelenmesinde önemli tekniklerden birisi haline gelmiştir. Tablo 2.3'te YPR tekniği kullanılarak yapılan gaz sensör çalışmalarından bazı örnekler verilmiştir.

Tablo 2.3: YPR sisteminin gaz sensör uygulamaları.

Gaz sensörü olarak kullanılan materyal	Materyalin seçici ve hassas olduğu gazlar
Nanometrik polimid filmleri	etanol ve metanol [57]
Yedi farklı polimer türevi	amonyak [58]
Nanokristal yapıdaki TiO_2 ince filmleri	etanol ve metanol [59]
Calixarene LB ince filmleri	benzen, etil benzen, toluen ve m-xylene [60]
10 nm kalınlığındaki ZnO ince filmleri	metanol, etanol,izopropanol ve hekzan [61]
Calix[8]arene LB ince filmleri	kloroform, benzen, toluen ve etil alkol [62]
An-PMMA polimerik film	kloroform [63]
Sentetik moleküler reseptörler	aromatik buharlar [64]
Polifenilsülfid ince filmleri	ozon gazı [65]
Calix[4]resorcinarene ince filmleri	benzen [66]
Düşük yoğunluktaki lipoprotein sensörü	nitrojendioksit [67]
Phthalocyanine türevleri	kloroform ve benzen [68]
Calix[4]resorcinarene ince filmleri	toluen [69]

2.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu, sıvı ya da katı örneklerin yüzey topografisini nanometre (nm) seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküller arası kuvvetleri (nN, pN) ölçebilen bir sistemdir. AKM ölçümlerinde örnek yüzeyi tarayan çok ince bir iğne kullanılır. İğne yüzey üzerinde hareket ettikçe atomlar arası potansiyeller yüzünden denge çubuğu aşağı ve yukarı doğru hareket ederek yüzey hakkındaki bilgileri bilgisayara aktarır.

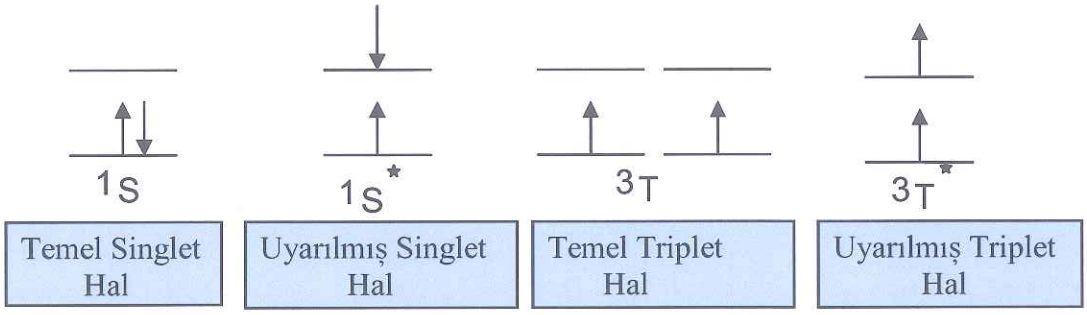
Denge çubuğunun hareketi için bir dedektör ve lazer kullanılır. Denge çubuğunun hareketi sayesinde numune ve iğne arasındaki moleküler kuvvetler ölçülür.

Perilen diimid türevlerine ait ince filmlerin iki ya da üç boyutlu AKM görüntü yardımı ile yüzeyin görünümü hakkında yapılan çalışmalar oldukça yaygındır [70-73]. Bu çalışmada LB ince film üretme tekniği kullanılarak üretilen perilendiimid ince filmlerin AKM görüntüleri kuartz cam üzerine farklı

tabakalardaki ince filmler kullanılarak elde edilmiştir. AKM görüntüleri ile üretilen ince filmlerin yüzey topografisi incelenmiştir. Bu ince filmin AKM görüntüleri Bükreş Politeknik Üniversitesi, Mikroskop ve Mikroanaliz Merkez'inde elde edilmiştir.

2.7 Floresans Tekniği

Bir atom veya molekülde elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi, atom veya molekülün temel enerji düzeyindedir. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur. Şekil 2.7'de temel singlet ve triplet ile uyarılmış singlet ve triplet durumları gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Singlet ve triplet durumları.

Floresans ve fosforesans spektroskopisinde uyarılma, fotonların soğurulması ile olur ve floresans ve fosforesans spektroskopilerine fotolüminesans spektroskopisi denir. Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayınlanan ışığa floresans denir. Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa fosforesans denir. Floresans olayı, 10^{-10}-10^{-6} s aralığında fosforesans ise 10^{-6}-10^{2} s aralığında gerçekleşir.

Floresans spektroskopisi biyokimya [74-76], biyofizik [77], biyoteknoloji [78], çevre [79] ile ilgili çalışmalarda ve genetik analizler [80-81] gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu kadar geniş bir uygulama alanına sahip olma nedeni

ise floresans spektroskopisinin güvenirliği, yüksek duyarlılığı ve maliyetinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Floresans olayı genellikle aromatik moleküllerde meydana gelir. En şiddetli floresans, düşük enerjili π-π^* geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerde görülebilir. Perilendiimid maddeleri aromatik fonksiyel gruplar içerdiğinden, bu maddelerin floresans özelliği Bölüm 3'te tartışılmıştır.

2.8 Organik Buhar Etkileşimleri

Perilendiimid maddelerine ait LB ince filmlerin organik buhar ile olan etkileşimleri KKM sisteminde incelenmiştir. Elde edilen gaz ölçüm grafiklerinin yardımıyla difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları hesaplanırken Fick yasasından faydalanılmıştır. Düzlem ince film yapısı için Fick'in 2. yasası ile ilgili ayrıntılı çözüm EK A'da verilmiştir.

Fick'in 2. yasası iki boyutlu bir düzleme uygulanırsa ve sabit difüzyon katsayısı kabul edilerek çözülürse, zamana bağlı konsantrasyon değişimi için [82];

$$\frac{C}{C_0} = \frac{x}{d} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\cos n\pi}{n}\sin\frac{n\pi x}{d}\exp(-\frac{Dn^2\pi^2}{d^2}t) \qquad (2.5)$$

elde edilir. Bu eşitlikte, d: kalınlık, D: difüzyon katsayısı, C, C_0, t ve t=0 zamandaki difüzyonun konsantrasyonunu, x: C'nin ölçüldüğü mesafeyi gösterir.

$$M = \int_V CdV \qquad (2.6)$$

Eşitlik (2.6), hacim elemanı için düşünülürse ve Eşitlik (2.5)'te yerine yazılırsa Eşitlik 2.7 elde edilir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp(-\frac{(2n+1)^2 D\pi^2}{d^2}t) \qquad (2.7)$$

Burada M_t ve M_∞ difüzyonun t ve sonsuz zaman anındaki yüzeye difüz eden miktarlarıdır. Bu eşitlik daha basit bir forma indirgendiğinde Eşitlik (2.8) elde edilir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4\sqrt{\frac{D}{\pi d^2}}t^{1/2} \tag{2.8}$$

Erken zaman denkliği olarak adlandırılan bu eşitlik, difüzyon katsayısının hesaplanmasında kullanılır. YPR sisteminde alınan ölçümlerde sensör filmine verilen organik buharın konsantrasyonu arttıkça yansıyan ışık şiddetinde azalma görülmektedir. Bunun sebebi, organik buhar ile sensör filmin etkileşmesi sırasında, filmin içerisine difüz eden buhar moleküllerinin miktarı arttıkça filmin geçirgenliğinin de artmasıdır. Filmin geçirgenliğindeki bu artış yansıyan ışık şiddetinde azalmaya yol açmaktadır. Bu durum Eşitlik (2.8) ile verilen sensör filmin içerisine giren kütle miktarı ile ışık şiddeti arasında ters orantı olduğunu göstermekte ve bu bağlamda Eşitlik (2.8), Eşitlik (2.9)'a dönüşmektedir [60-63].

$$\left(\frac{I_{rf}}{I_{rf(\infty)}}\right)^{-1} = 4\sqrt{\frac{D}{\pi d^2}}t^{1/2} \tag{2.9}$$

Aynı yapılandırma KKM sisteminde elde edilen sonuçlar için de benzer şekilde oluşturulabilir. Organik buhar ile sensör filmin etkileşmesi sırasında, filmin içerisine difüz eden buhar moleküllerinin miktarı arttıkça Δf frekans değişimi de arttığından Eşitlik (2.8), Eşitlik (2.10)'e dönüştürülebilir.

$$\left(\frac{\Delta f_t}{\Delta f_\infty}\right) = 4\sqrt{\frac{D}{\pi d^2}}t^{1/2} \tag{2.10}$$

H. R. Kerp ve diğ. [83] perylene tetracarboxy dimide maddesine ait organik boya tabakaların fotovoltatik uygulamaları araştırılırken Fick yasasından faydalanmıştır. Bu çalışmada da literatür desteği sınırlı olan perilen maddelerinin organik buharlarla olan etkileşme mekanizması Fick yasası yardımıyla aydınlatılmıştır.

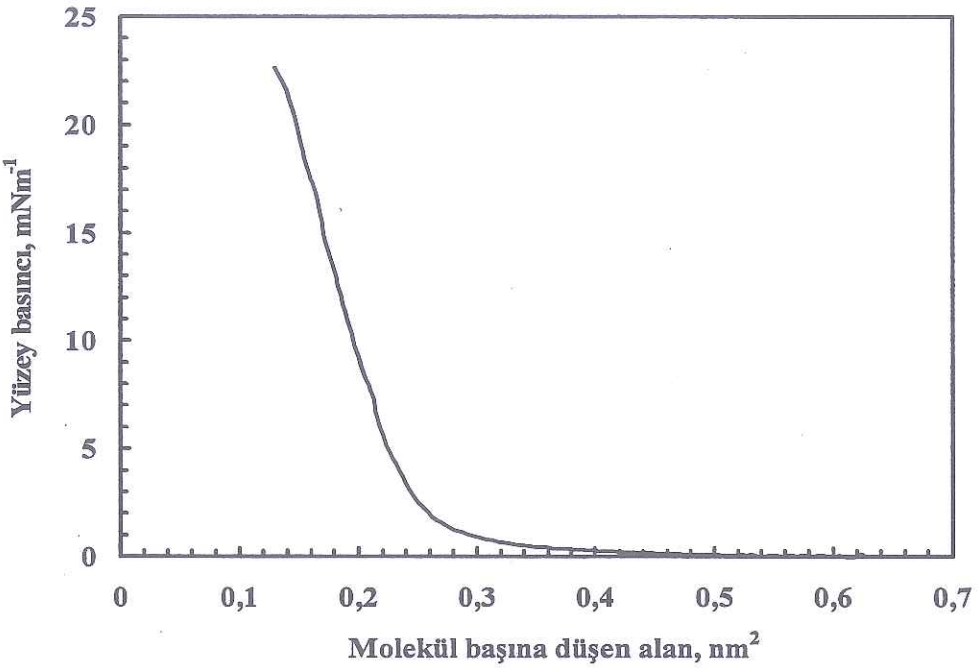
3. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölüm, LB ince film karakterizasyonu ve gaz deneylerini kapsamaktadır. FY1, FY2 ve FY3 kod isimli perilen diimid türevlerine ait yapılan deneysel çalışmalar birkaç aşamada gerçekleştirilmiştir: 1) Seçilen maddelerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının belirlenmesi ve izoterm grafiklerinin elde edilmesi ve bu grafiklerin yorumlanması, 2) Bu maddelerin cam, altın kaplı cam ve kuartz kristal yüzeyler üzerine transfer işlemlerinin yapılması, 3) AKM, UV-görünür spektroskopisi, Floresans spektroskopisi, YPR ve KKM sistemi kullanılarak üretilen LB ince filmlerin karakterize edilmesi, 4) Kuartz kristal ve altın kaplı cam yüzey üzerine üretilen LB ince filmlerin organik buharlara olan tepkileri KKM sistemiyle elde edilmesi. Bu bölümde FY1, FY2 ve FY3 maddeleri sırası ile verilecektir.

3.1 FY1 Maddesi İzoterm Grafiği

Detayları Bölüm (2.2)'de verilen LB ince film üretimi için uygun yüzey basıncının seçiminde yüzey basınç-alan veya izoterm grafiği elde edilir.

FY1 maddesinden hazırlanan organik çözelti bir mikro şırınga yardımıyla su yüzeyi üzerine serpilir. Çözücünün buharlaşması için yaklaşık 10-15 dakika beklendikten sonra, bilgisayar yardımıyla bariyerlerin yavaş yavaş kapatılmasıyla moleküllerin birbirine yaklaşması ve yüzey alanın azalması sağlanır. Alan azalmasına bağlı olarak moleküller birbiri ile etkileşir ve su yüzeyindeki yüzey basıncının değişimine neden olur. Maddeye ait izoterm grafiğinden yararlanarak su yüzeyindeki moleküllerin katı bir yüzeye transferi için en uygun yüzey basınç değeri elde edilir. FY1 maddesine ait izoterm grafiği Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Yüzey basınç-alan izotermi.

Tablo 3.1'de FY1 maddesine ait Langmuir özellikleri ve Eşitlik (2.1) yardımı ile farklı fazlarda molekül başına düşen alan değerleri verilmiştir. Molekül başına düşen alan aralığının katı (düzenli) fazda az olması, moleküllerin birbirine yaklaştığını ve su yüzeyinde düzenli bir yapı oluşturduklarının göstergesidir.

Şekil 3.1'den yararlanarak FY1 maddesine ait LB ince film üretimi için uygun yüzey basınç değerleri 15-23 mNm^{-1} arasındaki katı faz aralığında belirlenmiştir. 22,5 mNm^{-1} yüzey basınç değeri LB üretimi için seçilmiştir. Literatürde LB film üretimi yapılan perylene tetracarboxylic dimide molekülü için yüzey basınç değeri 25 mNm^{-1} olarak belirlenmiştir [84].

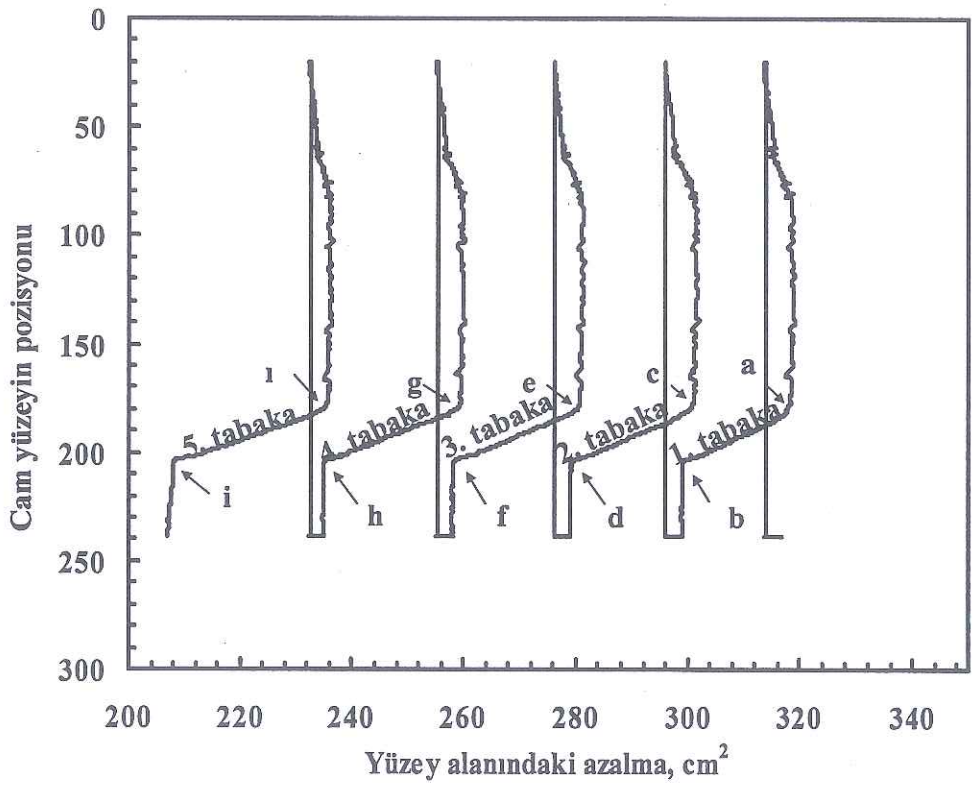
Yüzey basınç değeri yaklaşık 0.4 nm^2 alanında artmaya başlamıştır. Menikh ve diğ. [85] tarafından N,N'-bis(decamethylcarboxylic)-3,4,9,10-perylene-bis(dicarboxyimide) molekülüne ait izoterm çalışmaları yapılmış ve elde edilen izoterm grafiğinde molekül başına düşen alanda 0.4 nm^2 olarak elde edilmiştir.

Tablo 3.1: Langmuir özellikleri.

FY1	Gaz fazı (düzensiz)	Sıvı faz (yarı düzenli)	Katı faz (düzenli)
Yüzey basıncı, mNm^{-1}	~ 0 – 1	~ 1 – 15	~ 15 – 23
Molekül başına düşen alan, nm^2	~ 0,60 – 0,30	~ 0,30 – 0,16	~ 0,16 – 0,13

3.2 FY1 Maddesi Cam Yüzeye Transfer İşlemi

FY1 maddesinin cam yüzey üzerine kaplanan beş tabaka LB ince film transfer grafiği Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

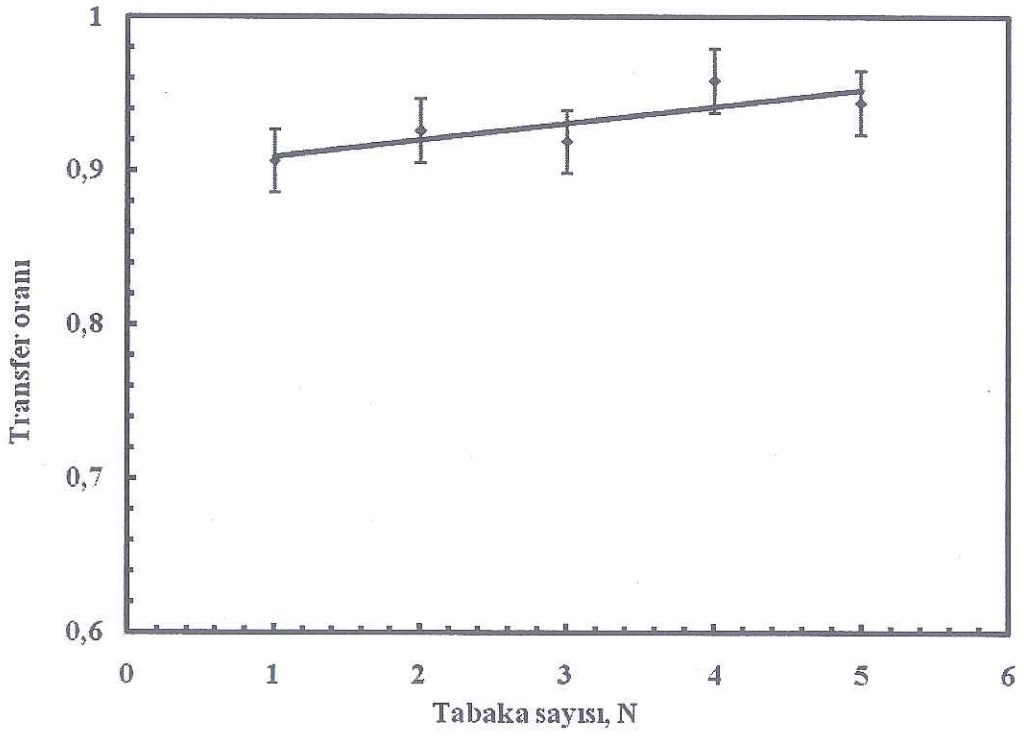


Şekil 3.2: Cam yüzeye transfer grafiği.

Şekil 3.2'deki cam yüzey üzerine transfer grafiği, büyük alan değerinden küçük alan değerine göre takip edilmiştir. Birinci ince tabaka transfer işlemi, a pozisyonundan başlamış, b pozisyonunda tamamlanmıştır. a pozisyonu ile b pozisyonu arasındaki yüzey alan azalması, ince tabakanın, katı yüzeye transfer

edildiğini lineer değişim ise, düzenli bir şekilde transfer olduğunu gösterir. b pozisyonundan c pozisyonuna kadar olan süreçte, katı yüzey ile ince tabaka arasında bir temas bulunmamaktadır. a-b arasındaki aynı işlem c-d, e-f, g-h ve ı-i aralıklarında tekrarlanarak çok katlı LB ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu grafikte gözlenen beş tabakanın transferindeki yüzey alanında meydana gelen azalma miktarları yaklaşık aynıdır. Bu durum her tabakada yaklaşık eşit miktarda molekülün cam yüzeyine transfer olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.3'teki 5 tabaka sayısına bağlı transfer oranı Eşitlik (2.2) yardımıyla hesaplanmış ve her bir tabaka için yaklaşık 0,90 ile 1,0 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Kaplanan 5 tabakanın homojenliğinin yüksek olduğu sonucuna varılır. Benzer sonuç N,N'-bis(decamethylcarboxylic)-3,4,9,10-perylene molekülü için 0.98 olarak bulunmuştur [85].

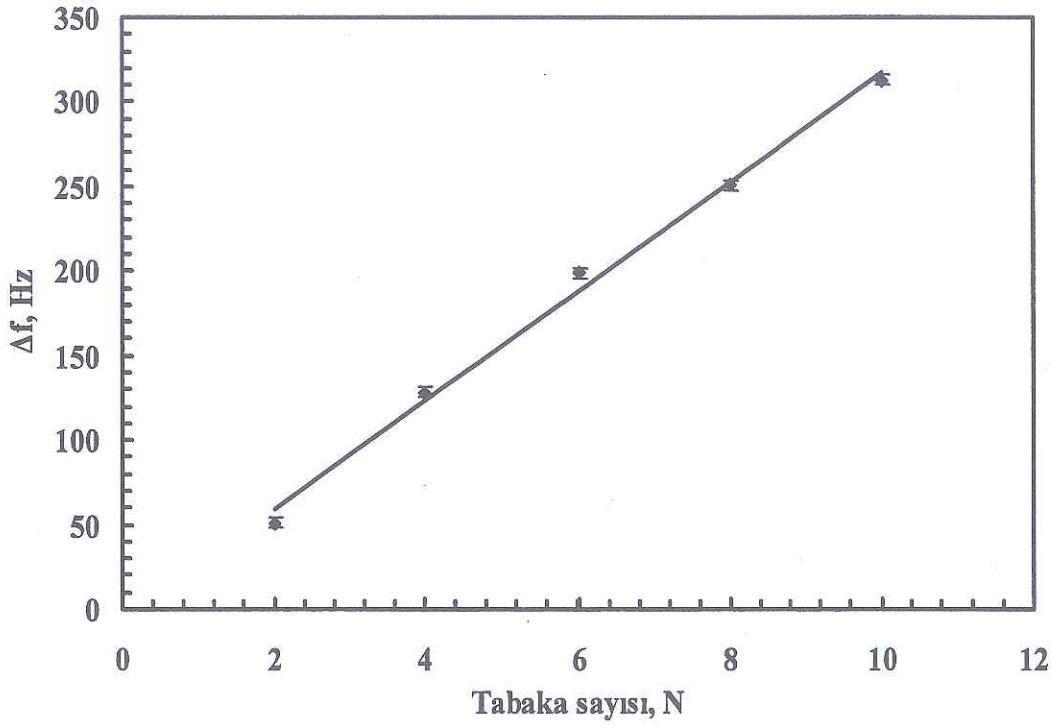


Şekil 3.3: Cam yüzey üzerindeki transfer oranının tabaka sayısına göre değişimi.

3.3 Kuartz Kristal Yüzeye Transfer İşlemi

FY1 maddesi ile kuartz kristal yüzey üzerine 22,5 mNm^{-1} sabit basınç değerinde kaplanan 10 tabaka LB ince filmin tabaka sayısına bağlı frekans değişimleri incelenmiş ve Şekil 3.4'te verilmiştir.

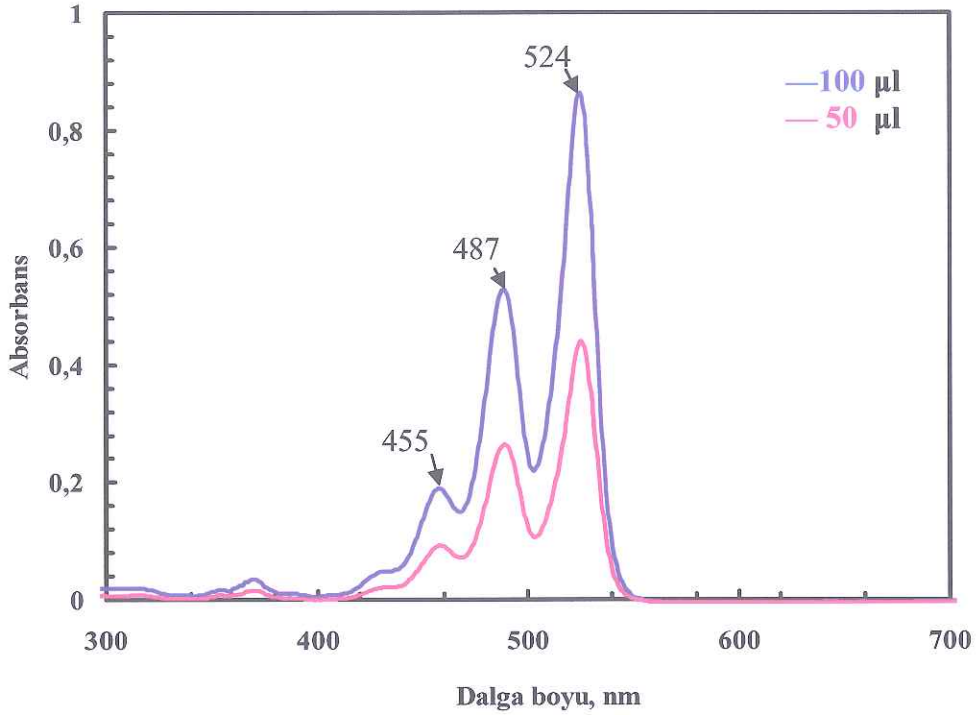
Tabaka sayısı arttıkça frekansta meydana gelen değişimler lineer bir davranış gösterdiği Şekil 3.4'te gözlenmiştir. Bu grafik kuartz kristal üzerine eşit miktarda kütle transfer edildiğini ve düzenli bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Bu grafiğin eğiminden yararlanarak FY1 maddesine ait kütle her tabaka için 74 ng olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.4: Kuartz kristal üzerine üretilen LB filmine ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekansı değişimi.

3.4 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları

Cam yüzey üzerine FY1 maddesi ile kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için, kullanılan tekniklerden biride UV-görünür spektroskopisidir. Kloroform ile hazırlanan FY1 çözeltisinin 50 µl ve 100 µl miktarlarında UV-görünür spektroskopisi elde edilmiş ve Şekil 3.5'te verilmiştir.

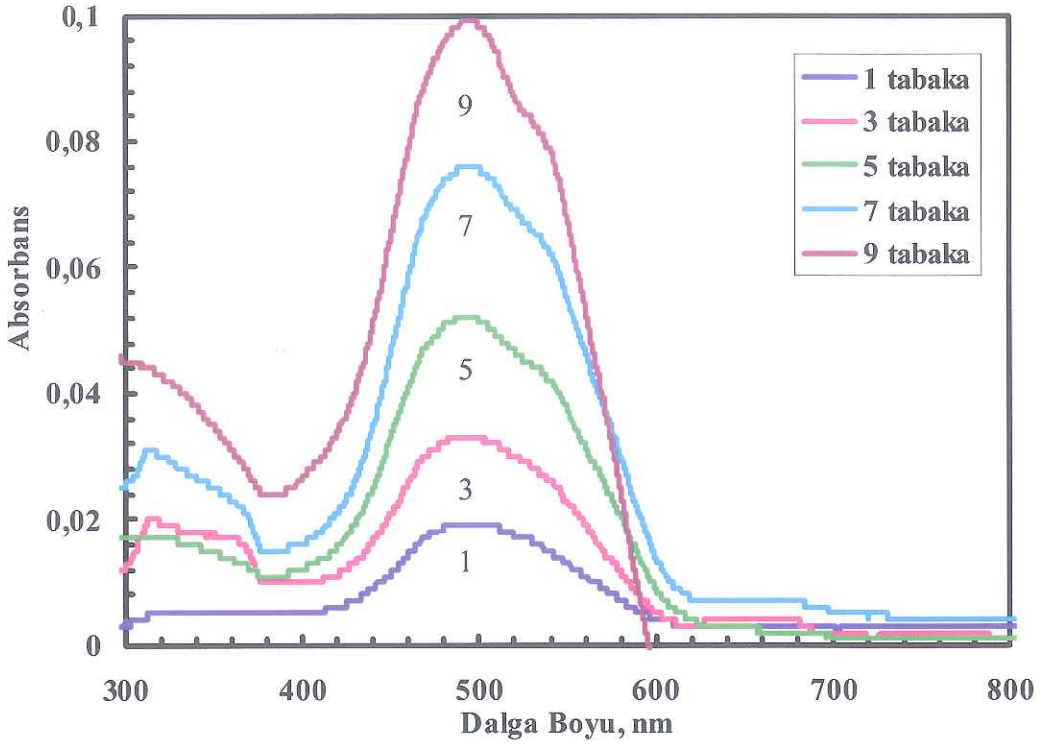


Şekil 3.5: FY1 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu.

FY1 çözeltisinin UV-görünür spektrumu 455, 487 ve 524 nm değerlerinde soğurma pikleri göstermiştir. Bu pikler literatürde perilendiimid türevlerine ait elde edilen UV-görünür spektrumları ile uyum içerisindedir. Perilendiimid türevlerine ait pikler 450-550 nm arasında [7], kloroform çözeltisi ile hazırlanan perilendiimid materyali 480, 520 ve 555 nm değerlerinde UV-görünür pikleri vermiştir [86].

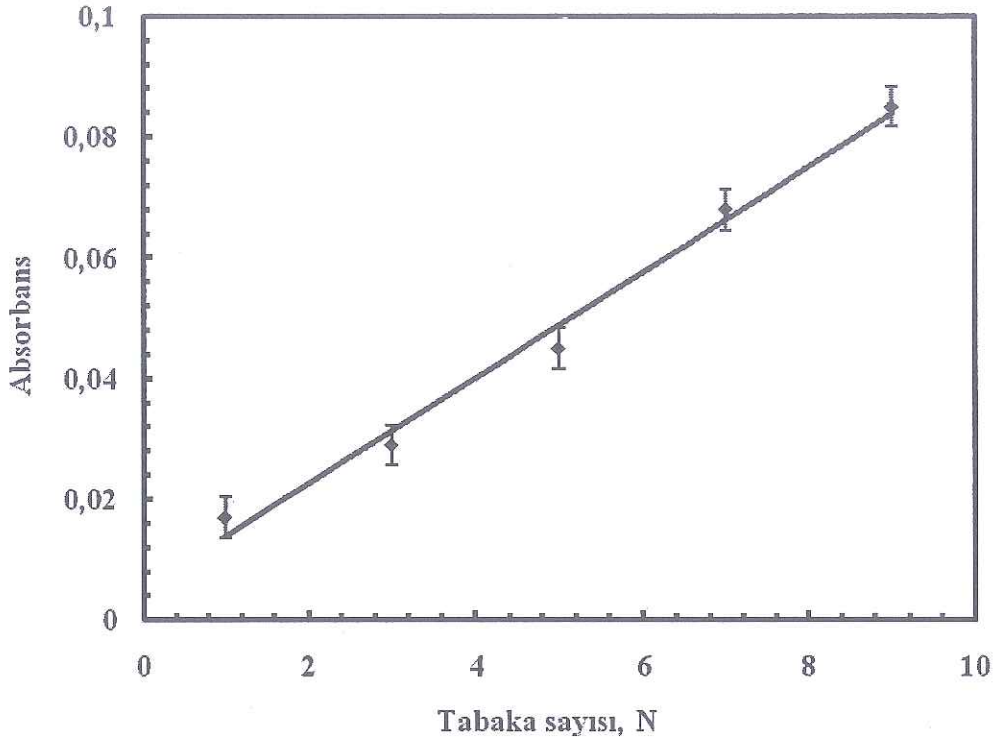
Cam yüzey üzerine hazırlanan tabaka kalınlıklarına göre LB ince filmlerine ait UV-görünür spektrumları alınmıştır. Şekil 3.6'da bu ince filmlere ait

UV-görünür spektrumları verilmiş ve bu şekil çözeltiye ait Şekil 3.5 ile karşılaştırıldığında UV-görünür spektrumlarında aynı dalga boylarında piklerin gözlenmesi beklenir. Fakat filmlerdeki madde miktarlarının çözeltiye göre az olmasından dolayı aynı dalga boylarında piklerin şiddeti daha düşük olmuştur.



Şekil 3.6: FY1 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları.

FY1 LB ince filmlerine ait UV-görünür spektrumları ile FY1 kloroform çözeltisine ait spektrumlar karşılaştırıldığında soğurma bandlarında kırmızıya kayma olduğu görülmektedir. Literatürde de perilendiimid türevlerine ait üretilen LB ince filmlerde kırmızıya kayma soğurma bantları gözlenmiştir [34, 84]. Bu kaymaların meydana gelmesi, ince film üretimi gerçekleşirken bazı moleküllerin bir yere kümelenmesinden kaynaklanabilir [87]. Ayrıca 1, 3, 5, 7, ve 9 tabakalarına göre 500 nm'de tabaka sayısının soğurma şiddetine bağlılığı incelenmiştir ve Şekil 3.7'de sunulmuştur. Grafikten LB ince filmlerinin, üretim sırasında her tabakanın düzenli ve birbirleriyle özdeş olarak kaplandığı şeklinde yorumlanır. Başka bir söylemde grafikten gözlenen lineer ilişki bu ifadeyi desteklemektedir.

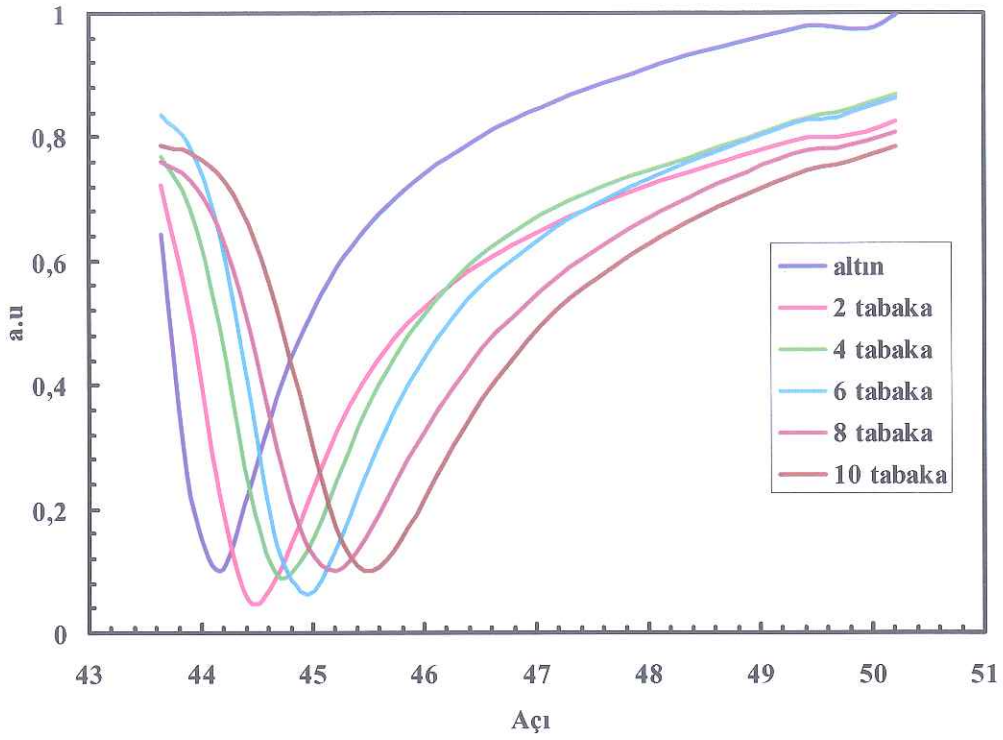


Şekil 3.7: Tabaka sayısına bağlı absorbans şiddeti değişimi.

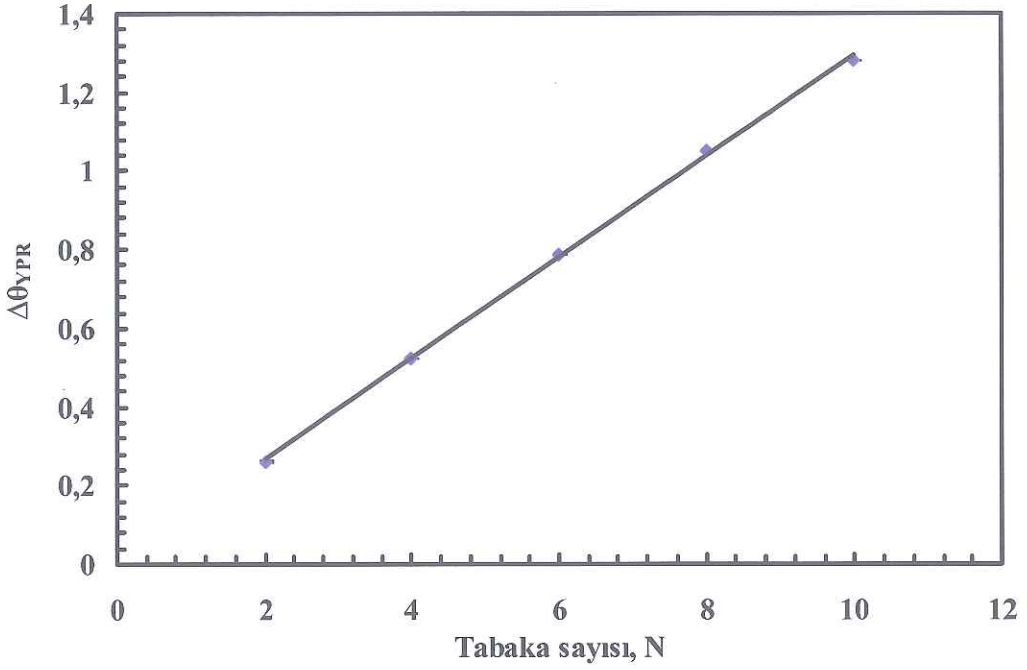
3.5 Yüzey Plazmon Rezonans Ölçümleri

FY1 maddesinin, altın yüzey üzerine transferi YPR ölçümleriyle de desteklenmiş ve Şekil 3.8 (a)'da verilmiştir. Üretilen LB ince filmlerin kalınlığı arttıkça, YPR eğrilerinde sağa doğru kaymalar gerçekleşmiştir. YPR eğrilerinin x-ekseni üzerindeki kaymalar LB ince film üretiminin gerçekleştiğinin göstergesidir.

LB ince film tekniği ile üretilen FY1 ince filmlerinin tabaka sayısına bağlı olarak, açılardaki değişim Şekil 3.8 (b)'de gösterilmektedir. Tabaka sayısı arttıkça, açıdaki değişimin lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Bu ilişki her tabakanın transfer işlemi sırasında, altın cam yüzey üzerine yaklaşık eşit miktarda kütle transfer edildiğini göstermektedir.



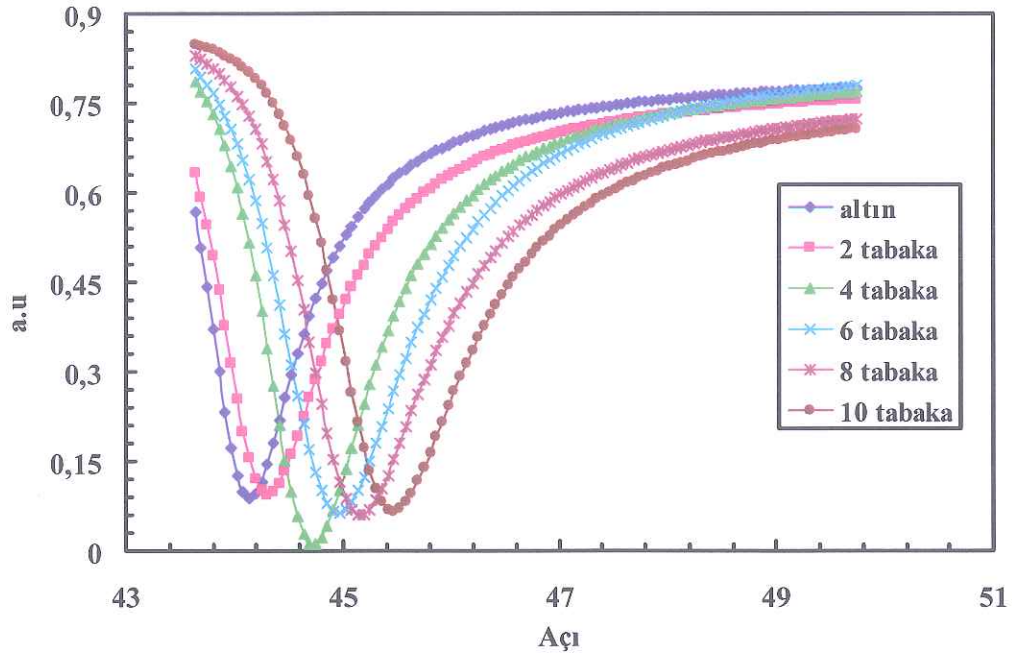
(a)



(b)

Şekil 3.8: LB ince filmlerin (a) YPR spektrumu (b) tabaka sayısına bağlı açı değişimi.

Şekil 3.8 (a)'daki deney sonuçları ile elde edilen YPR spektrumları, Winspall programı yardımıyla fit edilip, LB filmlerin kalınlık hesapları yapılmıştır. Şekil 3.9'da altın yüzey için ve altın yüzey üzerine kaplanmış olan tabakalardaki LB ince filmlerine ait alınan deneysel sonuçlardan elde edilen fit grafiği gösterilmiş ve Tablo 3.2'de ise FY1 maddesine ait kalınlıklar verilmiştir.

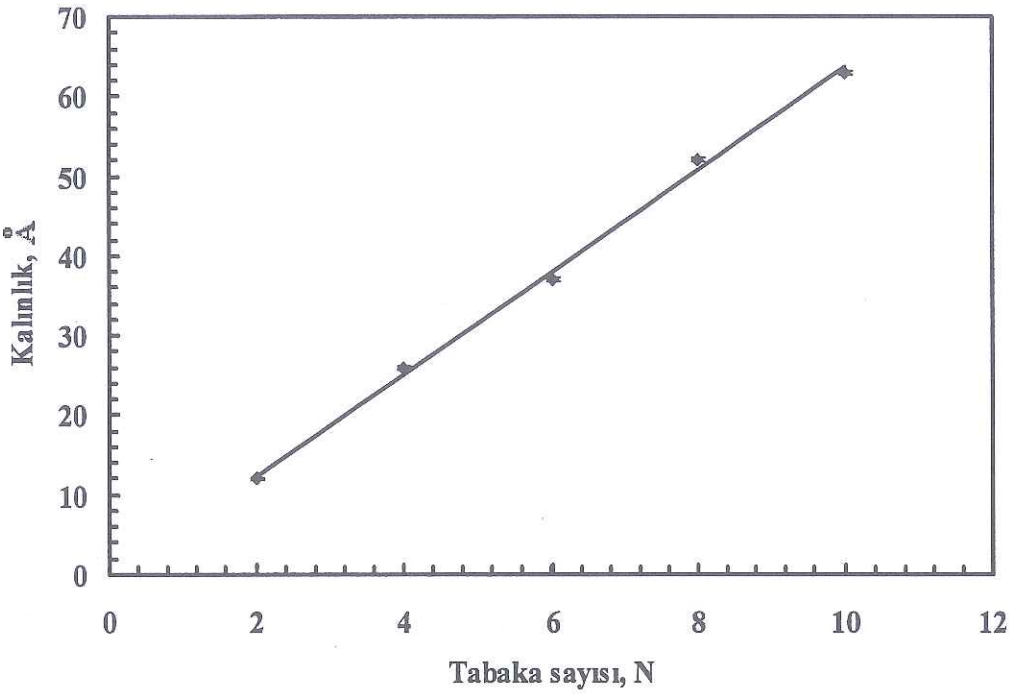


Şekil 3.9: FY1 LB ince filmlerin fit grafiği(••• data, —— fit).

Tablo 3.2: FY1 maddesine ait farklı tabaka kalınlığı.

Tabaka sayısı, (N)	FY1 Kalınlık, (Å)
2 tabaka	12
4 tabaka	26
6 tabaka	37
8 tabaka	52
10 tabaka	63

FY1 LB filmlerin tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimleri, Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Tabaka sayısı arttıkça, kalınlıktaki değişimde lineer olarak artmaktadır.



Şekil 3.10: Tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.

Tablo 3.3'te FY1 maddesine ait tek tabaka kalınlıkları verilmiştir. Teorik kalınlık değerleri Chem Office programı yardımıyla, deneysel kalınlık değerleri YPR spektrumlarından yararlanılarak ve Winspall programı kullanılarak elde edilmiştir. FY1 maddesine ait tek tabaka teorik ve deneysel kalınlık değerlerinin uyumlu olduğu gözlenmiştir.

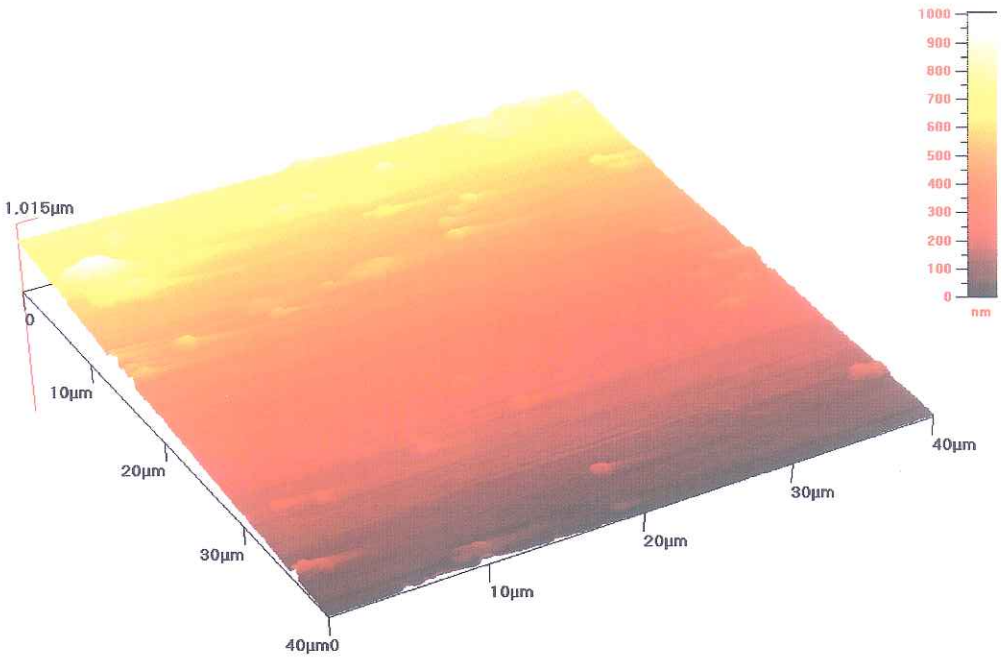
Tablo 3.3: FY1 maddesine ait tek tabaka kalınlığı.

Madde	Teorik Kalınlık, (Å)	Deneysel Kalınlık, (Å)
FY1	6,79	6,29

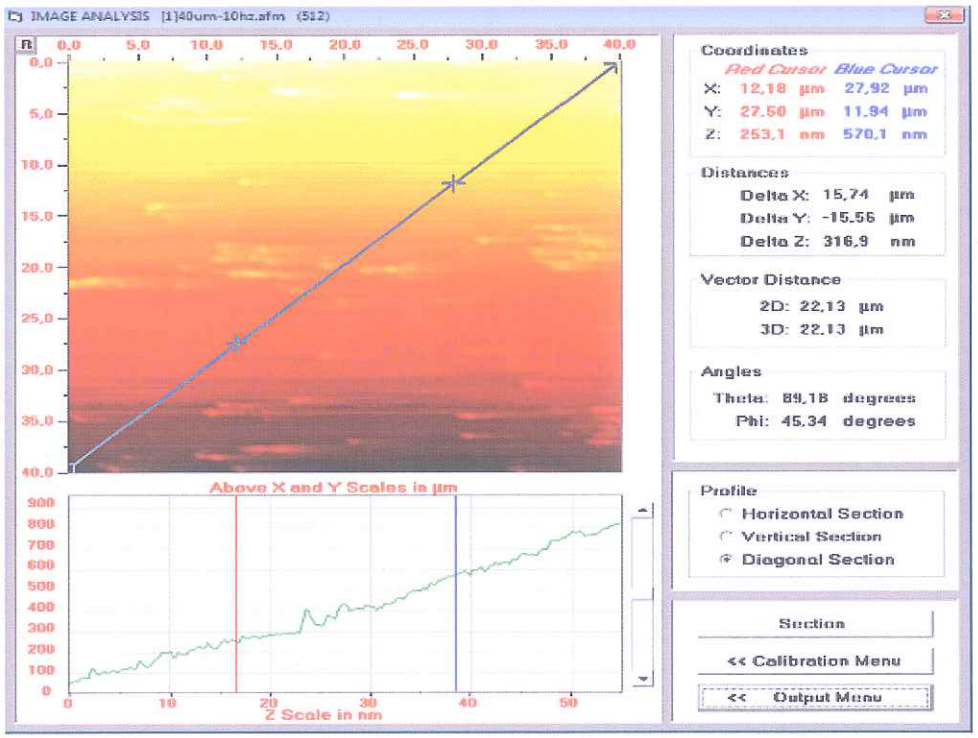
3.6 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları

FY1 maddesi, cam yüzey üzerine 35 tabaka olarak üretilmiş ve bu filmlerin AKM kullanılarak elde edilen görüntüleri Şekil 3.11'de verilmiştir. AKM görüntüsünde hemen hemen her yerde aynı rengin hakim olması üretilen ince filmlerin homojenliğinin yüksek olduğunu ifade eder.

Şekil 3.11 (a) FY1 maddesi ile cam yüzey üzerine üretilen 35 tabaka LB filminin 400x400 nm boyutlarındaki üç boyutlu AKM fotoğrafıdır. Şekil 3.11 (b) kısmındaki iki boyutlu görüntüde seçilen doğrultu boyunca z eksenindeki değişim için ortalama kalınlık değeri Quesant Scan Atomic Control programı kullanılarak ~ 570 nm olarak tespit edilmiştir. Üretilen FY1 LB ince filmlerinin tabaka sayısı arttıkça z eksenindeki değişim için kalınlığın arttığı ve üretilen FY1 LB ince filmlerin üretildiği sonucu ortaya çıkmıştır. Diğer perilen türevleri kullanılarak üretilen ince filmlerin AKM görüntüleri ile alınan sonuçlarda bu maddelerin ince film olarak üretilmeye uygun olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; Perilendiimid türevlerinden perylene-3.4.9.10- tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) organik yarıiletken ince filmi [71] ile N,N'-bis(phenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (PPEI) [72] ince filmi verilebilir.



(a)



(b)

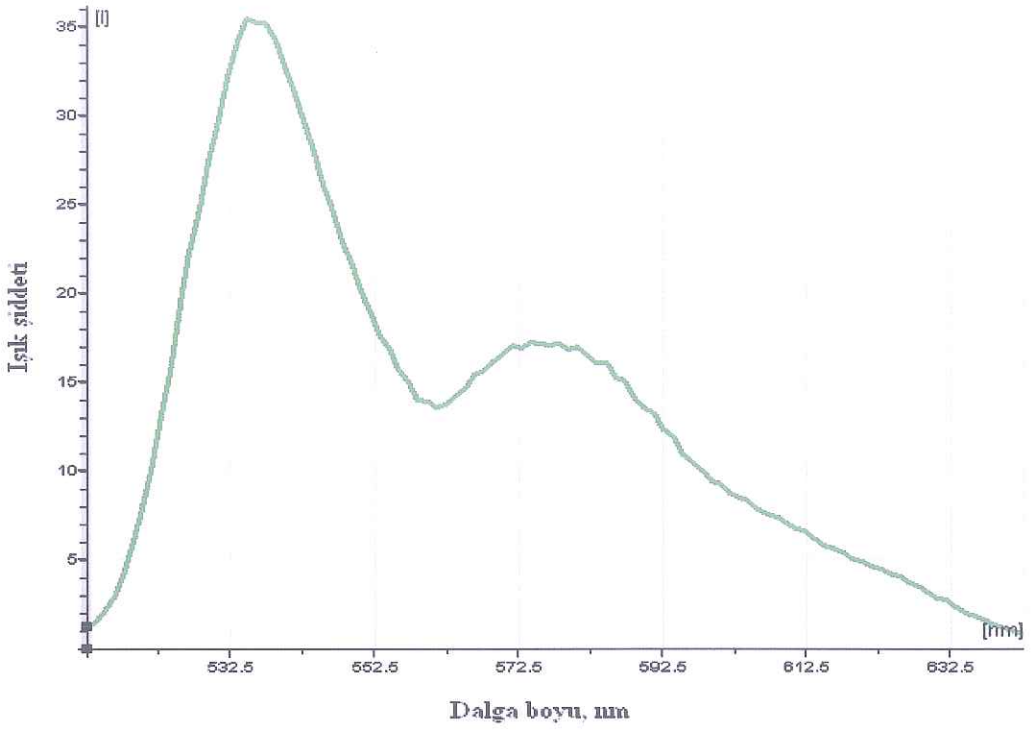
Şekil 3.11: FY1 LB ince filme ait (a) üç boyutlu AKM görüntüsü, (b) iki boyutlu AKM görüntüsü ve yükseklik diyagramı.

3.7 Floresans Sonuçları

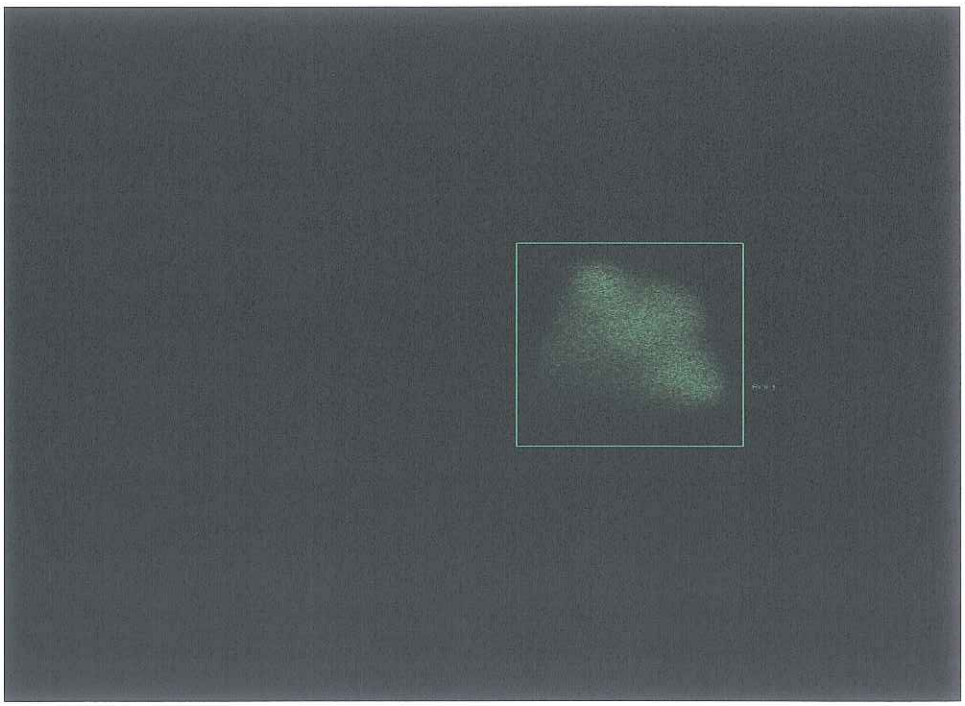
Üretilen LB ince filmlerin karakterizasyonları hakkında bilgi edinmek için kullanılan tekniklerden bir tanesi de floresans spektroskopisidir. Üretilen ince filmlerin cam yüzey üzerine transfer olup olmadıkları ve floresans özellikleri, floresans spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Floresans spektroskopisi sonuçları Bükreş Politeknik Üniversitesi, Mikroskop ve Mikroanaliz Merkezi'nde elde edilmiştir. Confocal Laser Scanning Microscope Leica TCS SP olarak bilinen floresans spektroskopisi, Ar, Kr-Si, ve He-Ne olmak üzere üç farklı lazer ışık kaynağına sahiptir.

En şiddetli floresans, düşük enerjili π-π^* geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerde görülebilir. Doğal floresans gösteren perilendiimid türevi olan FY1 maddesi de aromatik fonksiyel gruplar içermektedir.

Şekil 3.12 a'da FY1 maddesinden üretilen 35 tabaka LB ince filmin emisyon spektrumu, Şekil 3.12 b'de 35 tabaka FY1 LB ince filme ait iki boyutlu fotoğrafı verilmiştir. Floresans pikleri 535 ve 578 nm'de gözlenmiştir. Perilendiimid türevlerine ait yapılan çalışmalarda kloroform çözeltisine ait floresans spektrumlar 535, 577 ve 628 nm'de [88], N,N'-(n-Butyl)-perylene dimide 545 nm'de [89] ve 2,9-bis (7-benzothiazole-9,9-didecylfluoren-2-yl) perylene maddesinin fotofiziksel karakterizasyonlarının incelenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda 533 nm'de floresans spektrumu elde edilmiştir [90].



(a)



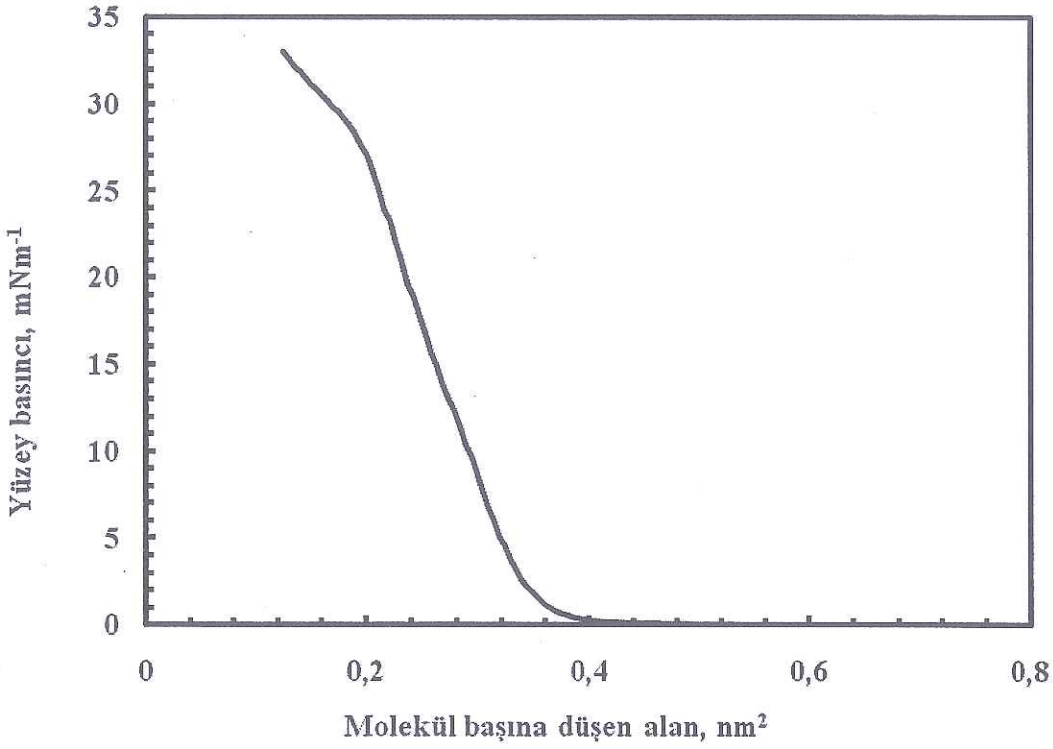
(b)

Şekil 3.12: FY1 LB filme ait (a) emisyon spektrumu, (b) iki boyutlu fotoğrafı.

3.8 FY2 Maddesi İzoterm Grafiği

FY1 maddesine benzer şekilde N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide (FY2) maddesine ait üretilen LB ince filmlerin karakterizasyonları bu bölümde incelenmektedir.

FY2 maddesi için elde edilen izoterm grafiği Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13: Yüzey basınç-alan grafiği.

FY2 maddesine ait Langmuir özellikleri ile Eşitlik (2.1) yardımıyla molekül başına düşen alan Tablo 3.4'te verilmiştir.

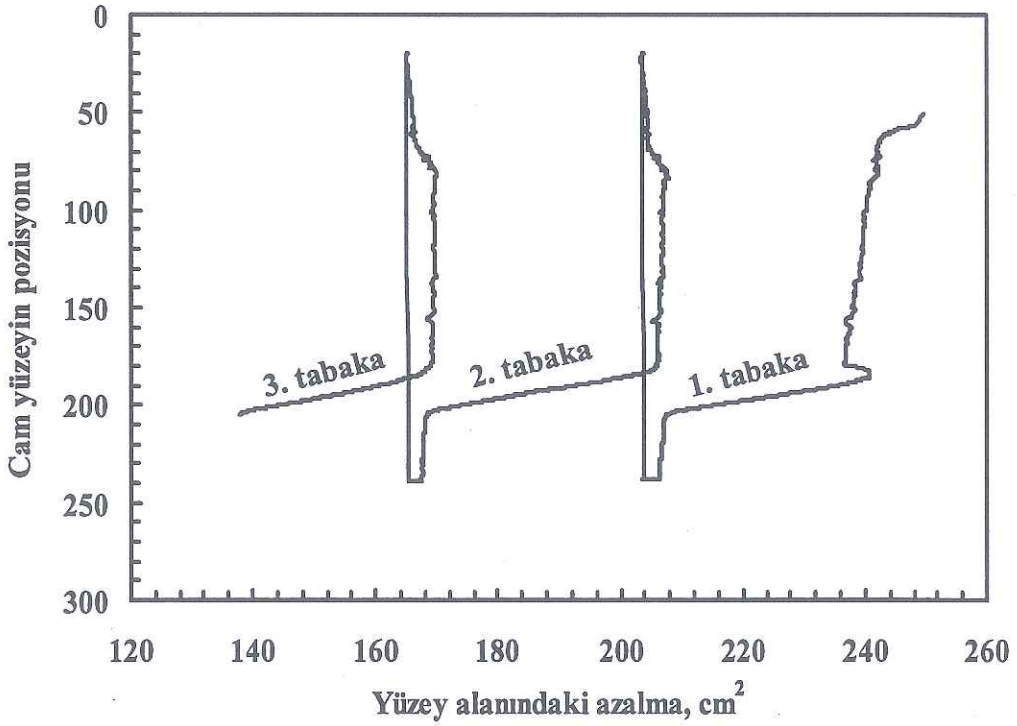
Tablo 3.4: Langmuir özellikleri.

FY2	Gaz fazı (düzensiz)	Sıvı faz (yarı düzenli)	Katı faz (düzenli)
Yüzey basıncı, (mNm^{-1})	~ 0 – 1	~ 1 – 12	~ 12 – 26
Molekül başına düşen alan, (nm^2)	~ 0,70 – 0,35	~ 0,35 – 0,25	~ 0,25 – 0,20

FY2 maddesine ait izoterm grafiği incelendiğinde molekül başına düşen alanın en az olduğu aralık katı faz aralığıdır. Tablo 3.4'den FY2 maddesine ait sıvı faz (yarı düzenli) aralığında yüzey basıncı 1-12 mNm^{-1}, katı faz aralığı ise 12-26 mNm^{-1} olarak belirlenmiştir. Y. Chen ve diğ. [84] Perylenetretracarboxyl Dimide maddesine ait yapmış oldukları izoterm çalışmalarında, sıvı faz aralığını yaklaşık 1-8 mNm^{-1} ve katı faz aralığını 18-26 mNm^{-1} olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada FY2 maddesi için 22,5 mNm^{-1} yüzey basınç değeri belirlenmiş ve üretim bu basınçta gerçekleştirilmiştir. Perilendiimid türevleriyle yapılan çalışmada Perylenetretracarboxyl Diimide Dimer maddesine ait LB ince film 20 mNm^{-1} yüzey basınç değerinde üretilmiştir [91].

3.9 FY2 Maddesi Cam Yüzeye Transfer İşlemi

FY2 maddesinin cam yüzey üzerine kaplanan üç tabaka LB ince film transfer grafiği Şekil 3.14'te gösterilmektedir.

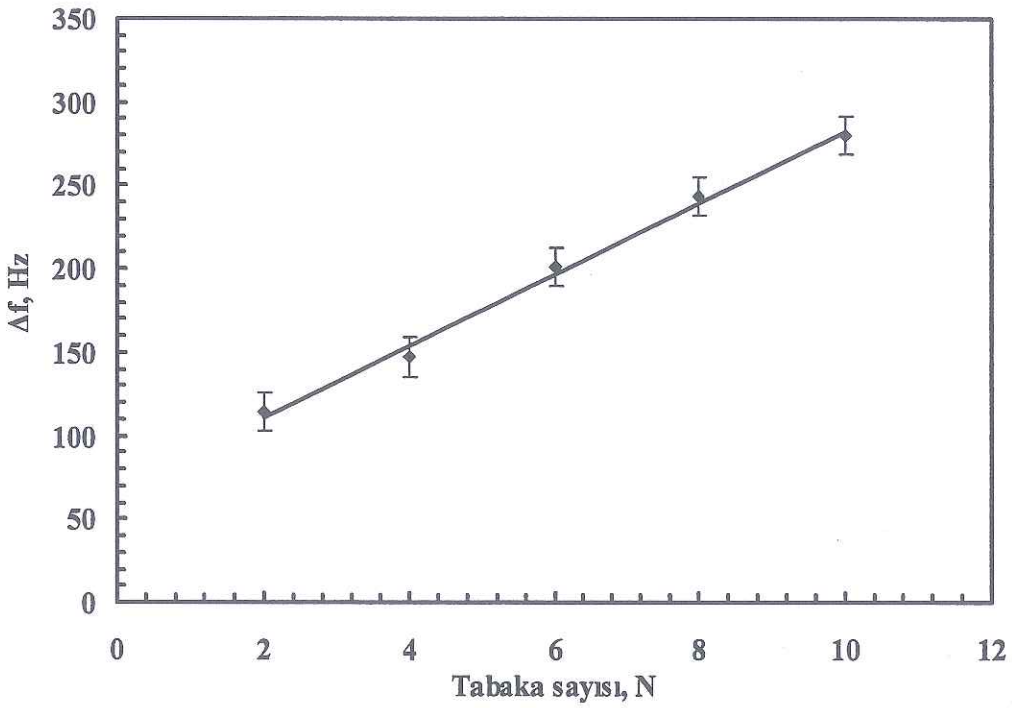


Şekil 3.14: Cam yüzeye transfer grafiği.

Film oluşumu esnasında gözlenen üç tabakanın transferinde de yüzey alanında meydana gelen azalma miktarları birbirine benzer olup, alan değeri yaklaşık aynıdır. Cam yüzeye kaplanan üç tabakanın homojen olduğu Eşitlik (2.2) kullanılarak hesaplanan transfer oranının FY1 LB filmlerinde olduğu gibi, her bir tabaka için yaklaşık 0,90 ile 1,0 aralığında olmasından anlaşılmaktadır.

3.10 Kuartz Kristal Yüzeye Transfer İşlemi

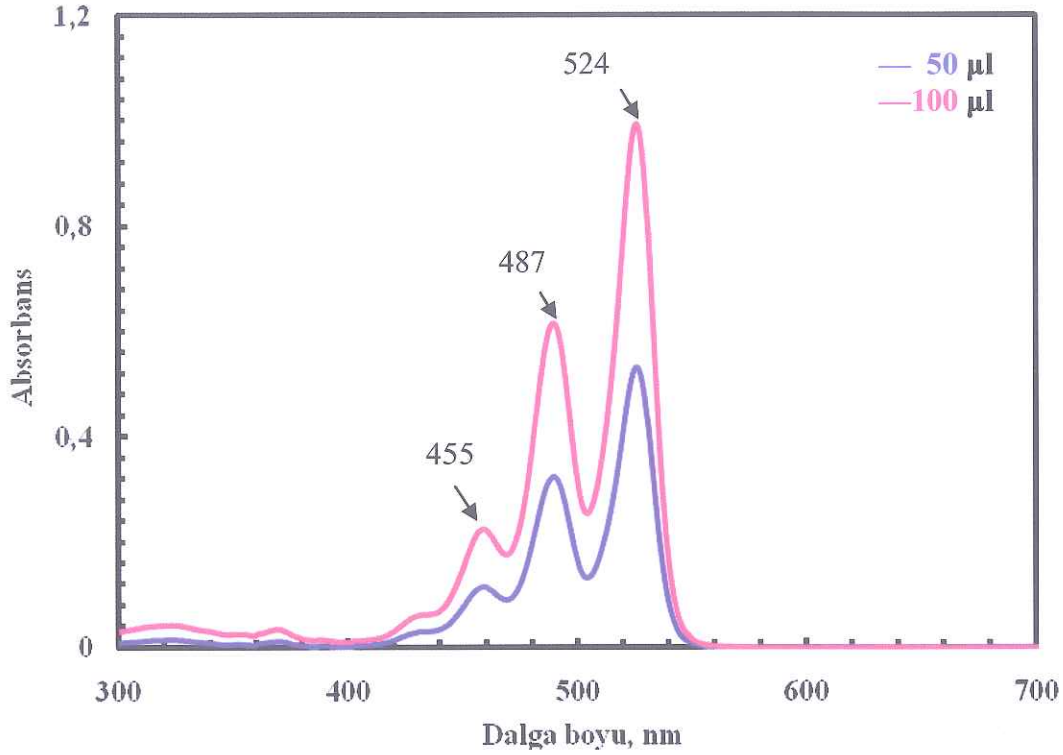
Kuartz kristal üzerine transfer edilmiş olan FY2 maddesinin LB ince filmin tabaka sayısına bağlı frekans değişimleri Şekil 3.15'te verilmiştir. Elde edilen lineer ilişki tabaka sayısının kuartz kristal üzerine düzenli bir şekilde ve eşit kütle miktarında gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Şekil 3.21'deki grafiğin eğiminden yararlanarak kristal üzerine transfer edilen tabakaların kütlesinin yaklaşık 49 ng olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.15: Kuartz kristal üzerine üretilen LB filmine ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekans değişimi.

3.11 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları

Kloroform çözücüsü ile hazırlanan FY2 çözeltisinin 50 µl ve 100 µl değerlerindeki UV-görünür spektrumu Şekil 3.16'da verilmiştir.



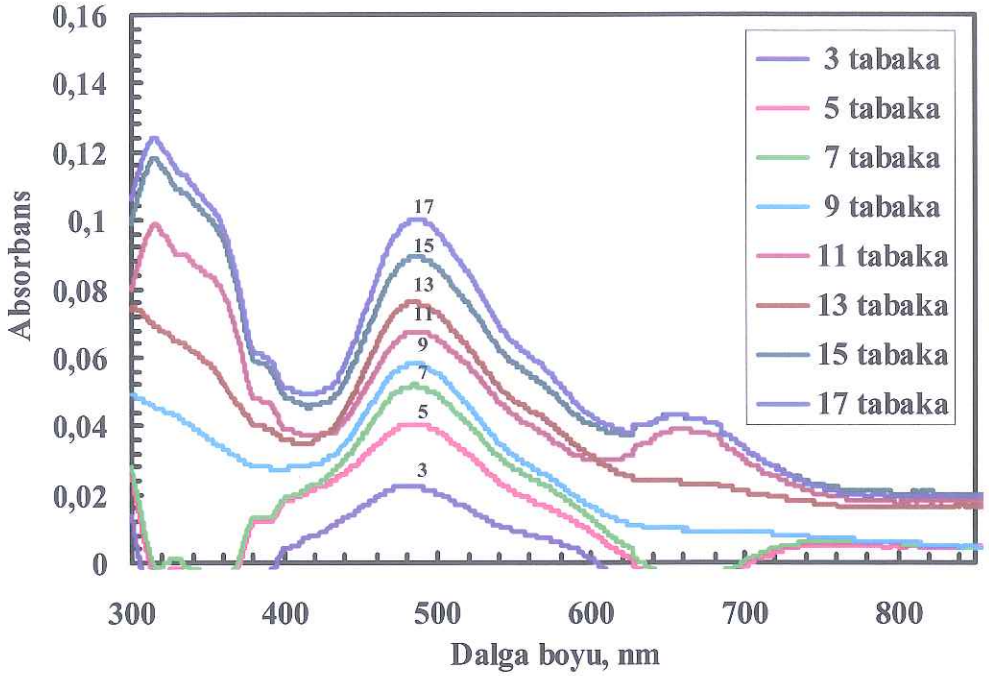
Şekil 3.16: FY2 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu.

UV-görünür ölçümlerinde 455, 487 ve 524 nm değerlerinde soğurma pikleri gözlenmiştir. Soğurma pik değerleri 456, 486 ve 524 nm olan N,N'-Bis(propyl)-3,4,9,10-perylenebis (dicarboximide) çözeltisi sonuçlarıyla [37] büyük bir benzerlik göstermektedir.

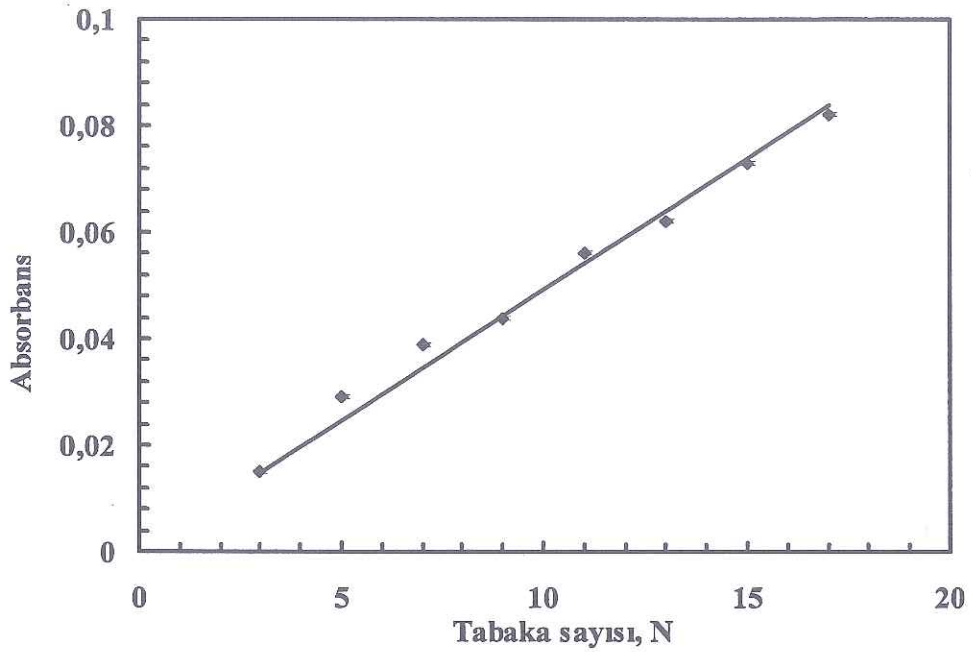
Şekil 3.17'de FY2 maddesi ile cam yüzey üzerine hazırlanan tabaka kalınlıklarındaki LB ince filmlerine ait UV-görünür spektrumları da elde edilmiştir.

UV-görünür spektrumlarındaki absorbans artışı FY2 maddesi ile cam yüzey üzerine LB ince filmi üretilebileceğini göstermektedir. Üretilen LB ince filmlerin düzeni ve üst üste transfer edilen tabakaların yapısı hakkında bilgi edinmek için Şekil 3.18'de tabaka kalınlığının absorbans şiddetine bağlı değişimi

484 nm'de incelenmiştir. Elde edilen grafik LB ince film üretiminde, her tabakanın düzenli ve birbirleriyle özdeş olarak transfer edildiği sonucuna çıkmaktadır. Benzer çalışma N,N'-Bis(propyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) ve N,N'-Bis(neopentyl)-3,4,9,10-perylenebis (dicarboximide) maddeleri için yapılmış ve üretilen LB ince filmleri için sırası ile 456 ve 499 nm'de [37] tabaka sayısına bağlı soğurma şiddeti grafiğinde de lineer bir ilişki gözlenmiştir.



Şekil 3.17: FY2 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları.

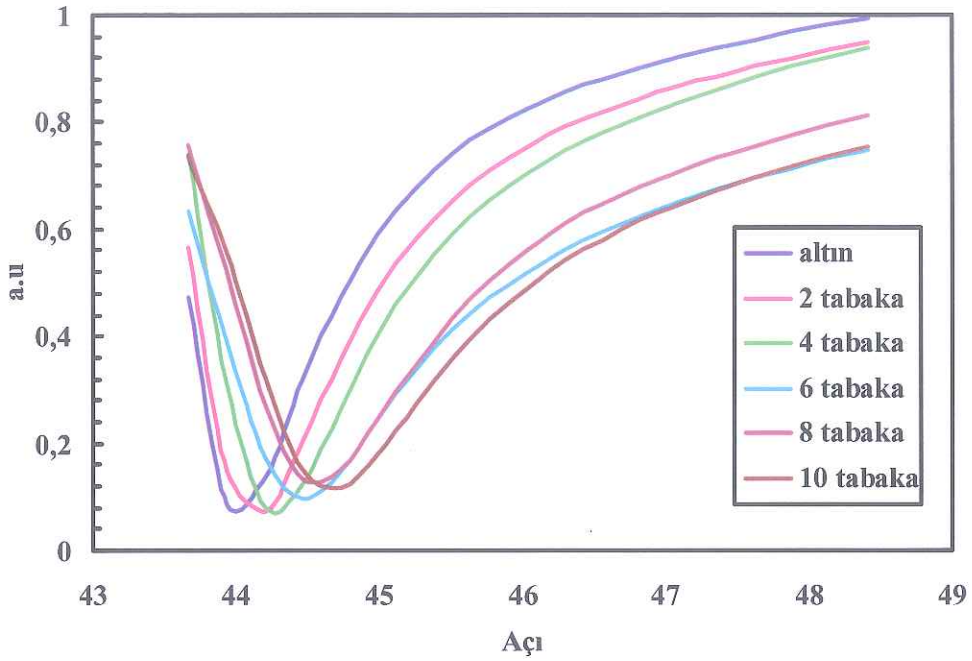


Şekil 3.18: Tabaka sayısına bağlı absorbans şiddeti değişimi.

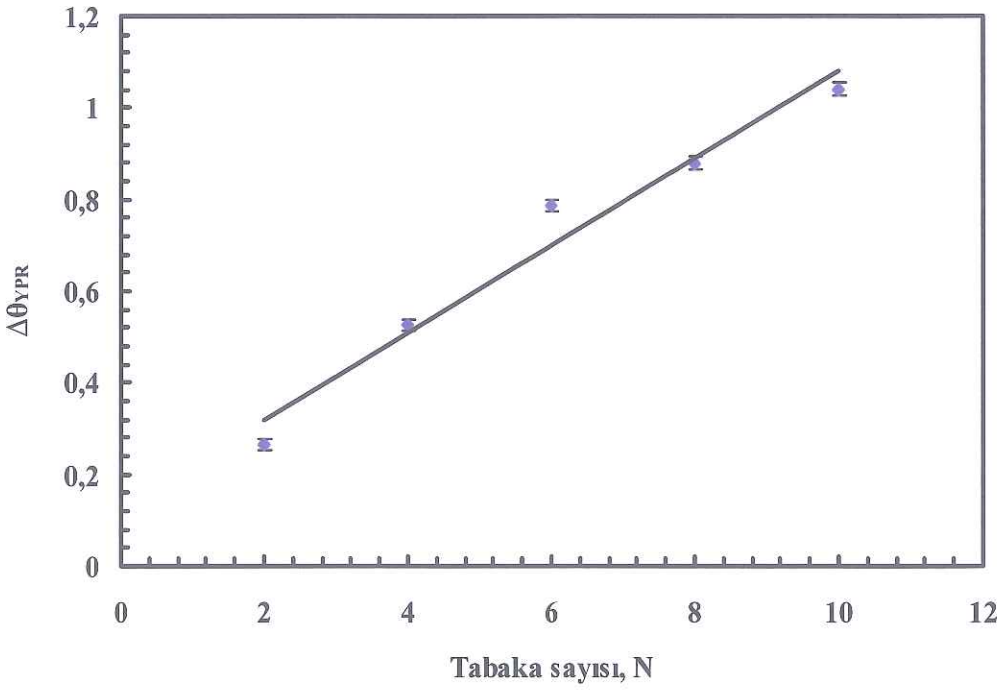
3.12 Yüzey Plazmon Rezonans Ölçümleri

FY2 maddesi ile altın yüzey üzerine ince tabakalar transfer edilerek YPR ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.19 (a), FY2 maddesinin farklı tabaka sayıları ile YPR ölçümlerini göstermektedir. Üretilen LB ince filmlerin kalınlığı arttıkça YPR eğrilerinde sağa doğru kaymalar gözlenmiştir. Bu sonuç LB ince film üretiminin altın yüzey üzerine gerçekleştiğini gösterir.

FY2 ince filmlerinin tabaka sayısına bağlı açı değişimi Şekil 3.19 (b)'de gösterilmektedir. Tabaka sayısının artışı, açıdaki artış ile lineer bir ilişki şeklinde olduğunu ve eşit miktarda kütle transfer edildiğini göstermektedir.



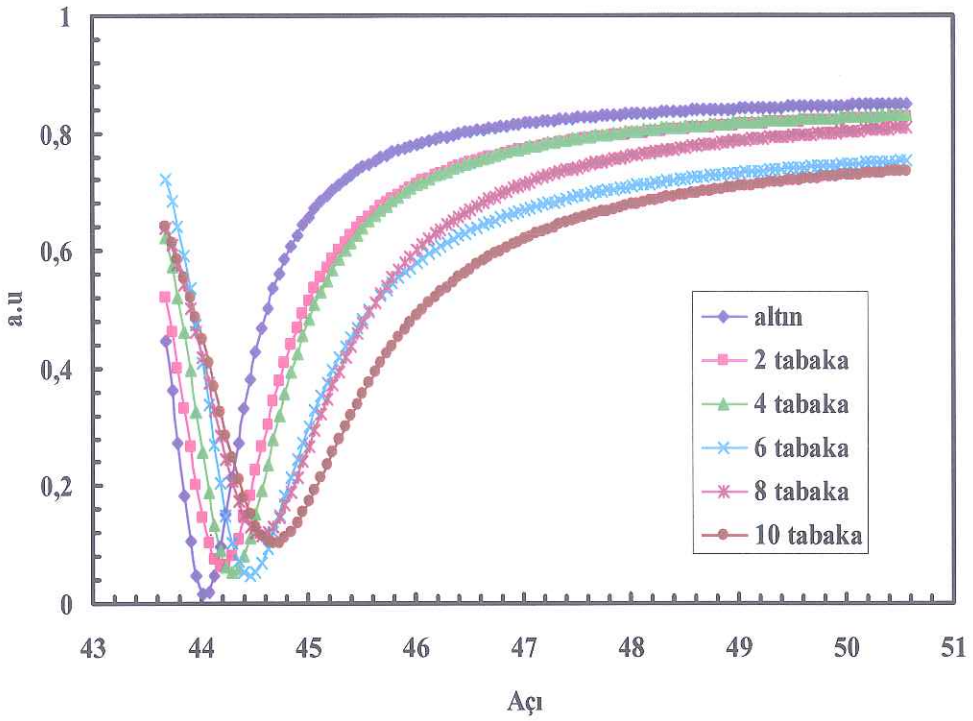
(a)



(b)

Şekil 3.19: LB ince filmlerin (a) YPR spektrumu,
(b) Tabaka sayısına bağlı açı değişimi.

Şekil 3.19 (a)'daki FY2 maddesine ait YPR spektrumları Winspall programı yardımıyla fit edildi ve LB filmlerin kalınlık hesapları yapıldı. Şekil 3.20'de altın yüzey ve altın yüzey üzerine kaplanmış olan 2, 4, 6, 8 ve 10 tabaka FY2 LB ince filmlerine ait alınan deneysel sonuçlardan elde edilen fit grafiği gösterilmiştir. Tablo 3.5'te FY2 maddesine ait 2, 4, 6, 8 ve 10 tabaka kalınlıkları verilmiştir.

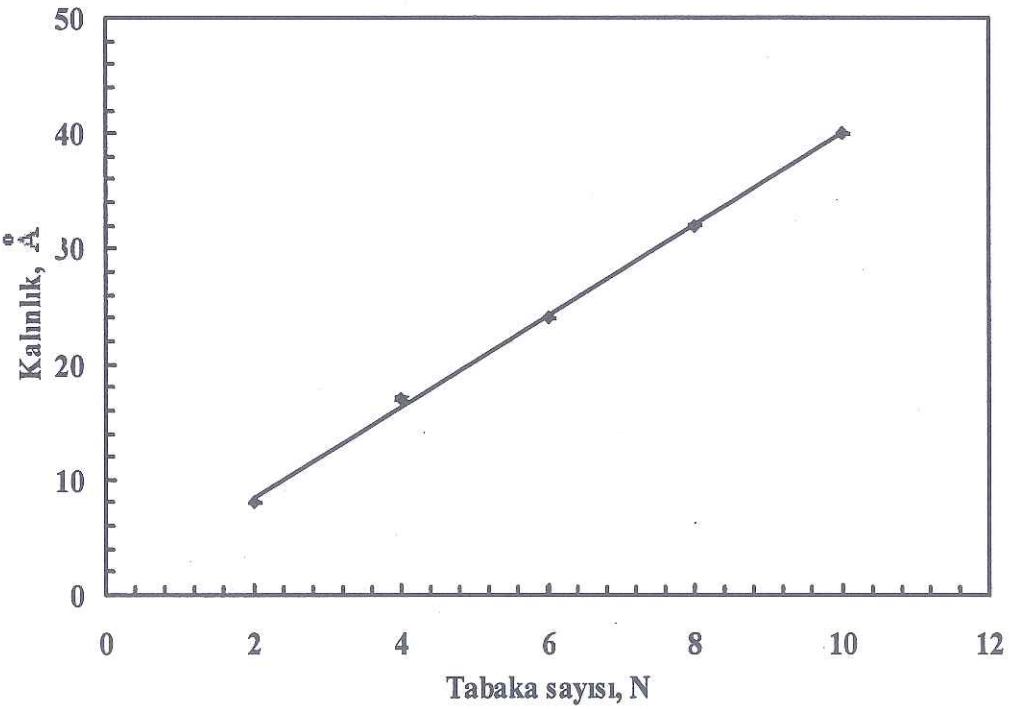


Şekil 3.20: FY2 LB ince filmlerin fit grafiği(•••• data, —— fit).

Tablo 3.5: FY2 maddesine ait farklı tabaka kalınlığı.

Tabaka sayısı, (N)	FY2 Kalınlık, (Å)
2 tabaka	8
4 tabaka	17
6 tabaka	24
8 tabaka	32
10 tabaka	40

Şekil 3.21 LB ince film tekniği ile üretilen FY2 ince filmlerinin tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimlerini göstermektedir. Tabaka sayısının kalınlığa bağlı değişimi lineerdir.



Şekil 3.21: Tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.

Tablo 3.6'da FY2 maddesi için hesaplanan tek tabaka kalınlığı teorik ve deneysel olarak verilmiştir. Teorik kalınlık değerleri Chem Office programı kullanılarak, deneysel kalınlık değerleri ise YPR spektrumlarının Winspall

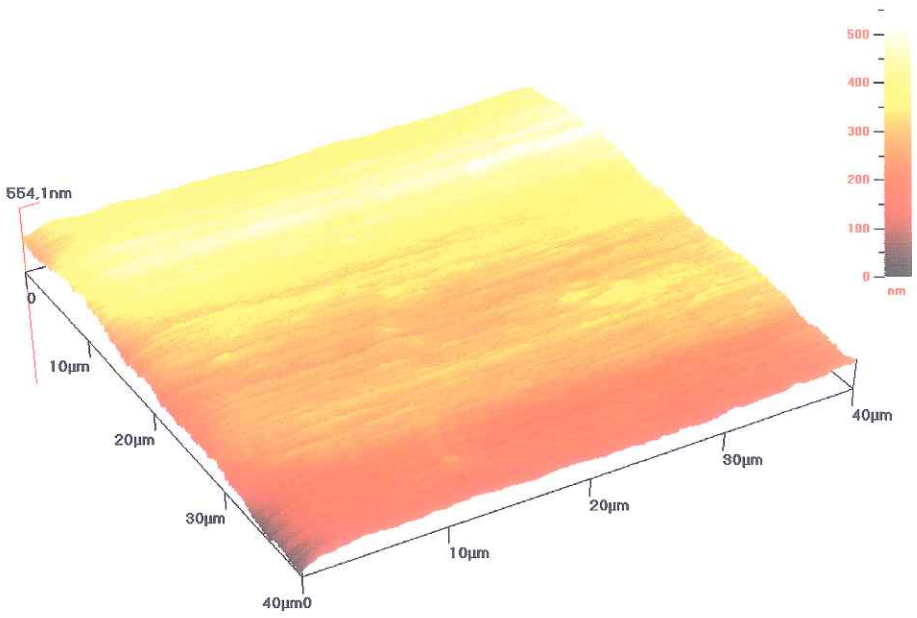
programı kullanılarak elde edilmiştir. FY2 maddesi için teorik ve deneysel kalınlık değerleri birbiri ile uyumludur.

Tablo 3.6: FY2 maddesine ait tek tabaka kalınlığı.

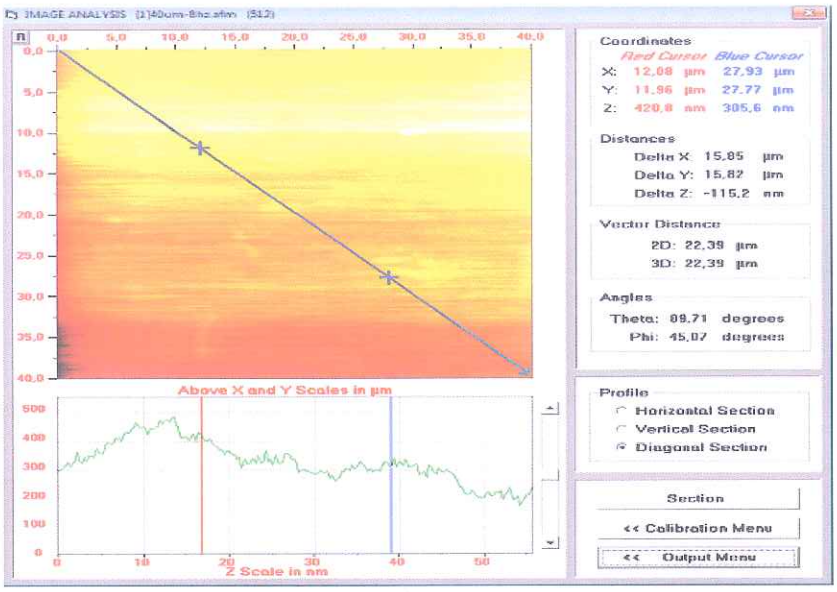
Madde	Teorik Kalınlık, (Å)	Deneysel Kalınlık, (Å)
FY2	4,29	4,05

3.13 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları

Cam yüzey üzerine üretilen 17 tabaka LB filminin 400 nmx400 nm boyutlarındaki AKM fotoğrafı Şekil 3.22 (a)'da gösterilmiştir. Şekil 3.22 (b) kısmındaki 17 tabaka FY2 LB ince filmine ait z eksenindeki değişim için ortalama kalınlık ~ 305,6 nm olarak tespit edilmiştir.



(a)

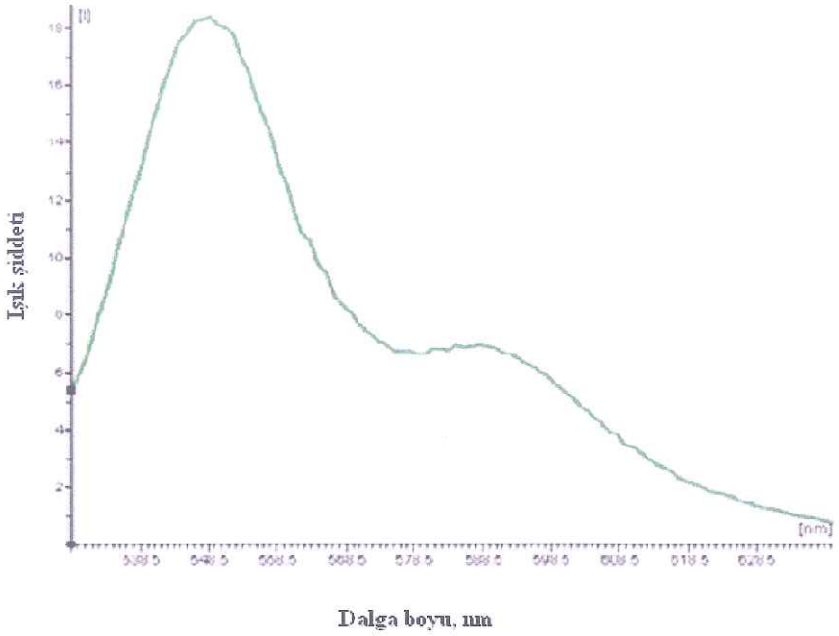


(b)

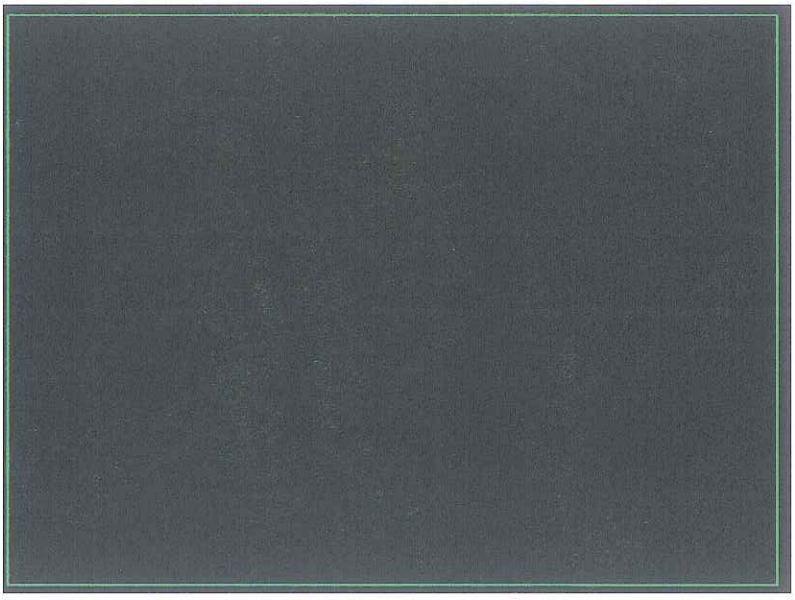
Şekil 3.22: FY2 LB ince filme ait (a) üç boyutlu AKM görüntüsü, (b) iki boyutlu AKM görüntüsü ve yükseklik diyagramı.

3.14 Floresans Sonuçları

Şekil 3.23 (a) 5 tabaka FY2 LB ince filmine ait spektrum ~ 540 ve 580 nm'de pik vermiştir. K. Tornizaki ve diğ. [23] tarafından perilen türevlerine ait yapmış oldukları çalışmalarda, PMI-2, PMI(OR) ve $PMI(OR)_3$ kod isimli perilen türevlerine ait floresans spektrumları sırası ile 529 ve 569 nm, 567 ve 611 nm, 577 ve 623 nm'de gözlenmiştir. Bunun yanında, perilendiimid türevlerinden tetra-chlorinated 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dimide maddesine ait kloroform çözeltisi 541 nm'de [92] ve başka bir perilendiimid türevinin kloroform çözeltisine ait spektrumu 619 nm'de [93] elde edilmiştir.



(a)



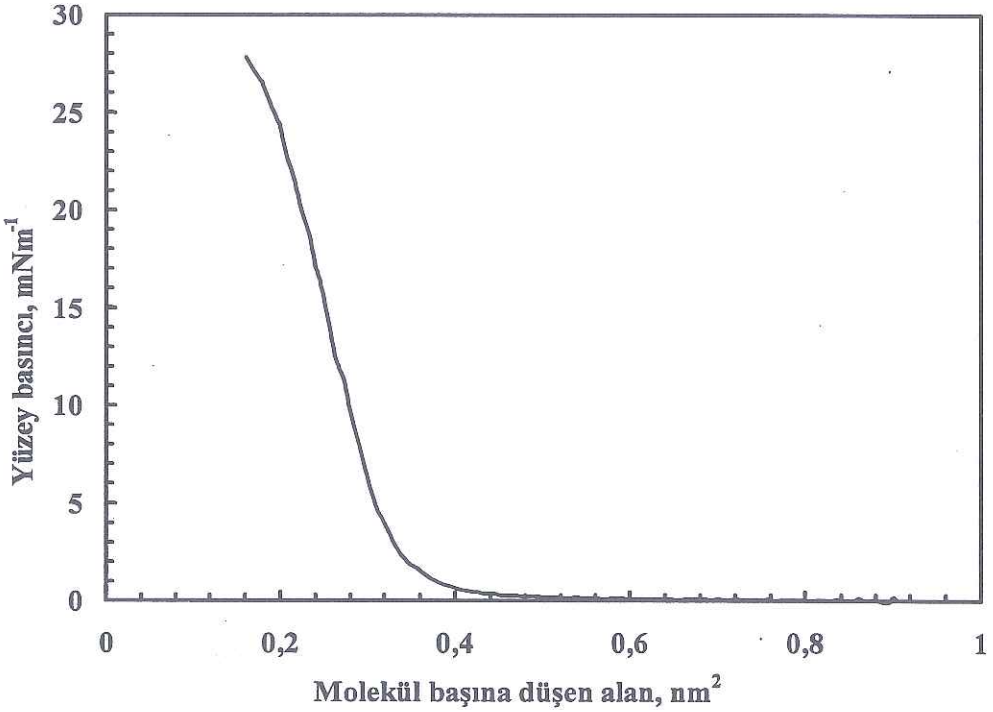
(b)

Şekil 3.23: FY2 LB filme ait (a) emisyon spektrumu, (b) iki boyutlu fotoğrafı.

3.15 FY3 Maddesi İzoterm Grafiği

Bu bölümde 1,7–dibromo-N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide (FY3) maddesine ait üretilen LB ince filmlerin karakterizasyonları hakkında bilgi verilmiştir.

FY3 maddesi için, su yüzeyindeki karakteristik davranışını gösteren izoterm grafiği Şekil 3.24'de verilmiş ve Eşitlik (2.1) yardımı ile molekül başına düşen alan hesaplanmıştır.



Şekil 3.24: Yüzey basınç-alan grafiği.

FY3 maddesinin faz geçişlerine ait değerler Tablo 3.7'de özetlenmiştir.

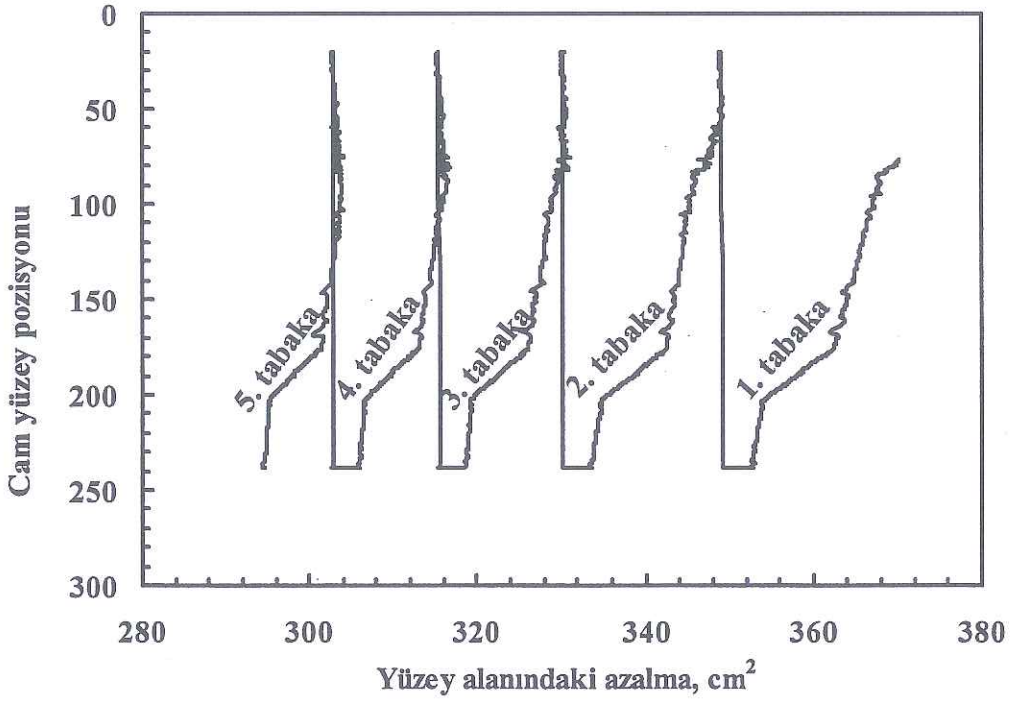
Tablo 3.7: Langmuir özellikleri.

FY3	Gaz fazı (düzensiz)	Sıvı faz (yarı düzenli)	Katı faz (düzenli)
Yüzey basıncı (mNm^{-1})	~ 0 – 1	~ 1 – 16	~ 16 – 25
Molekül başına düşen alan (nm^2)	~ 0,90 – 0,35	~ 0,35 – 0,24	~ 0,24 – 0,18

FY1 ve FY2 maddelerine benzer olarak FY3 maddesi için molekül başına düşen alanın en az olduğu aralık katı faz aralığıdır. Bu aralık 16-25 mNm^{-1} olup FY3 maddesinin transfer işlemi için 22,5 mNm^{-1} yüzey basınç değeri seçilmiştir. Benzer (20 mNm^{-1}) bir basınç değeri 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxy-carbonyl)-perylenes için kullanılmıştır [46].

3.16 FY3 Maddesi Cam Yüzeye Transfer İşlemi

FY3 maddesinin cam yüzey üzerine kaplanan beş tabaka LB ince film transfer grafiği Şekil 3.25'te gösterilmektedir.



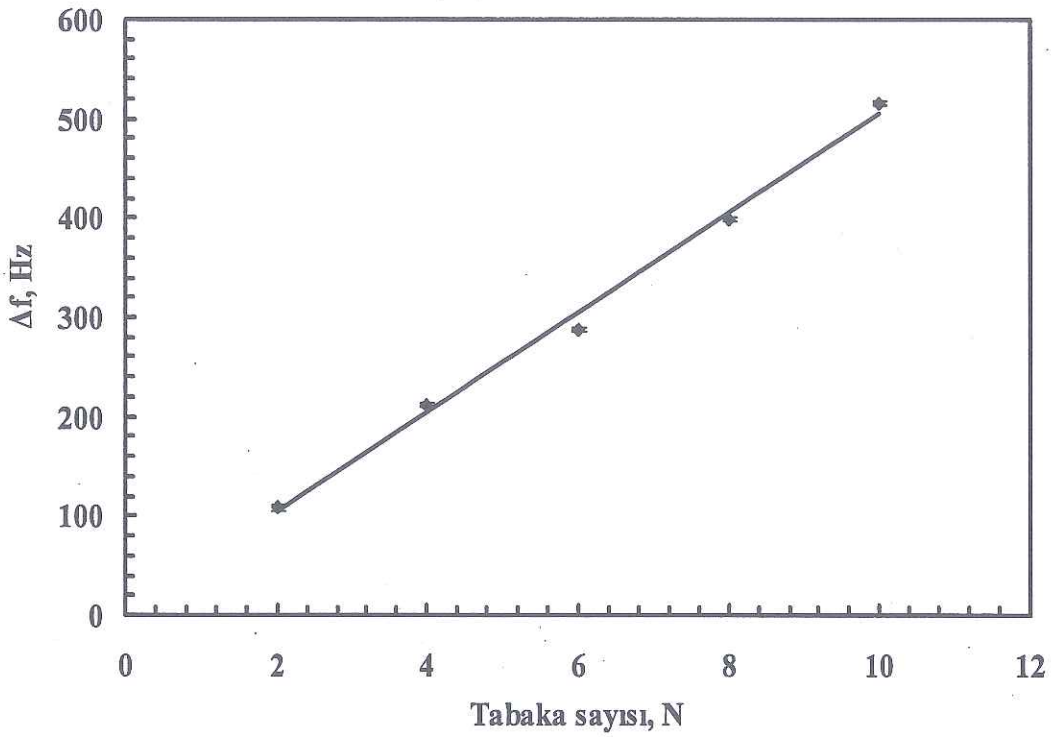
Şekil 3.25: Cam yüzeye transfer grafiği.

FY3 maddesine ait cam yüzeye kaplanan beş tabaka LB filmlerin homojenliği FY1 ve FY2 LB filmlerinde olduğu gibi Eşitlik (2.2) kullanılarak incelenmiş ve elde edilen transfer oranı 0,90 ile 1,0 aralığında bulunmuştur. FY1 ve FY2 maddelerinden sonra FY3 maddesinden üretilen LB filmlerin de homojen olduğu anlaşılmıştır.

3.17 Kuartz Kristal Yüzeye Transfer İşlemi

FY3 maddesi, kuartz kristal üzerine 22,5 mNm^{-1} sabit yüzey basınç değerinde üretilmiş, tabaka sayısına bağlı frekans değişimleri Şekil 3.26'da verilmiştir.

Tabaka sayısının artışına bağlı olarak frekanstaki değişim lineer bir ilişki göstermiştir. Bu sonuç her bir LB tabakasının eşit miktarda kütle içerdiğini ve düzenli bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Her bir tabaka için kütle değişimi 115 ng olarak hesaplanmıştır.

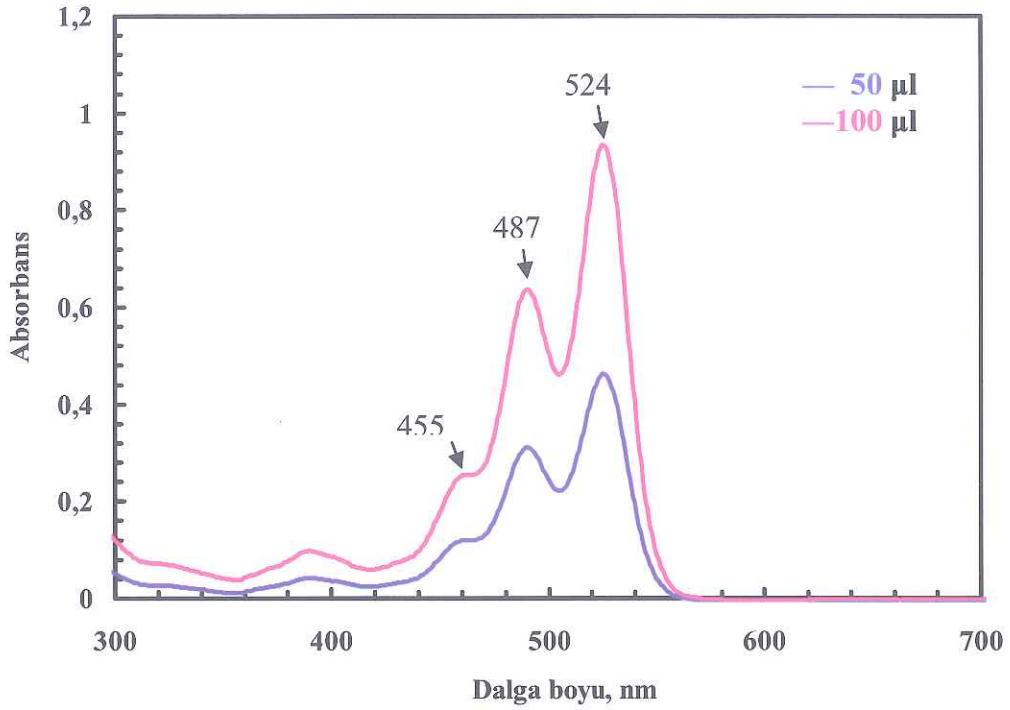


Şekil 3.26: Kuartz kristal üzerine üretilen LB filmine ait tabaka sayısına bağlı rezonans frekans değişimi.

3.18 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları

Kloroform ile hazırlanan FY3 çözeltisinin 50 ve 100 µl miktarlarında UV-görünür sonuçları Şekil 3.27'de verilmiştir. 455, 487 ve 524 nm değerlerinde soğurma pikleri gözlenmiştir. N, N'-didodecyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide (PDI) maddesinin çözeltisine ait 450-700 nm aralığında UV pikleri

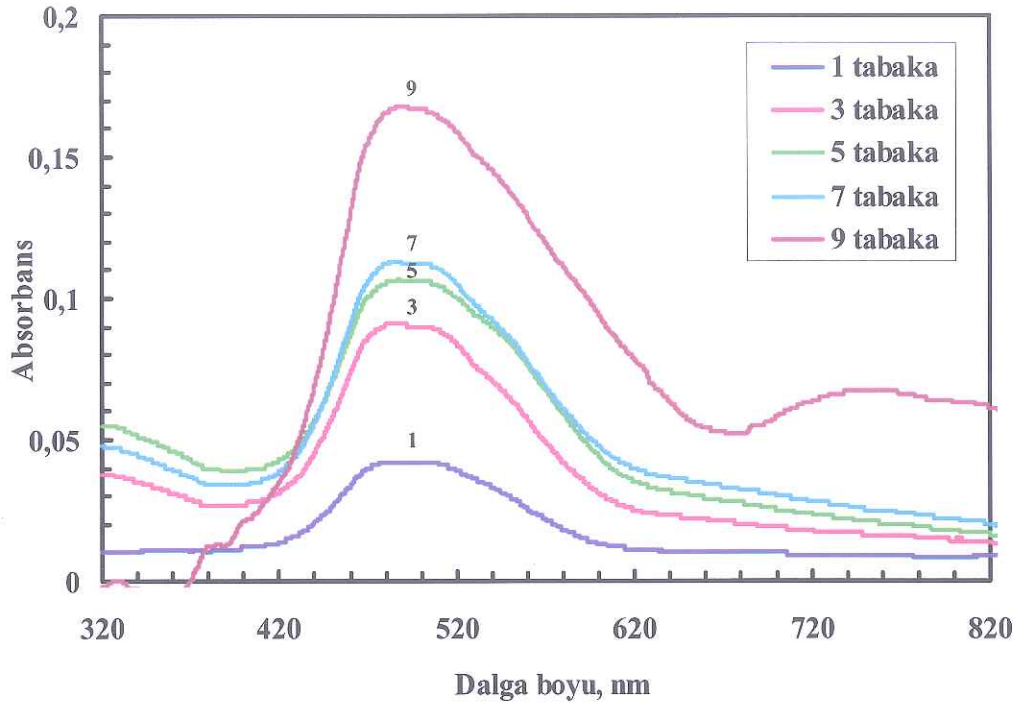
gözlenmiş ve bu aralıkta λ_{max} değeri 500 nm olarak belirlenmiştir [94]. N;N'-bis-(2-tert-butylaniline)-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dimide maddesinin kloroform çözeltisindeki absorbans spektrumu 526 nm'de gözlenmiştir [95]. H. Dinçalp ve diğ. [96] perilendiimid türevlerinin absorbans değerini yaptıkları çalışmada, kloroform çözeltisindeki 526-550 nm aralığında elde edilmiştir.



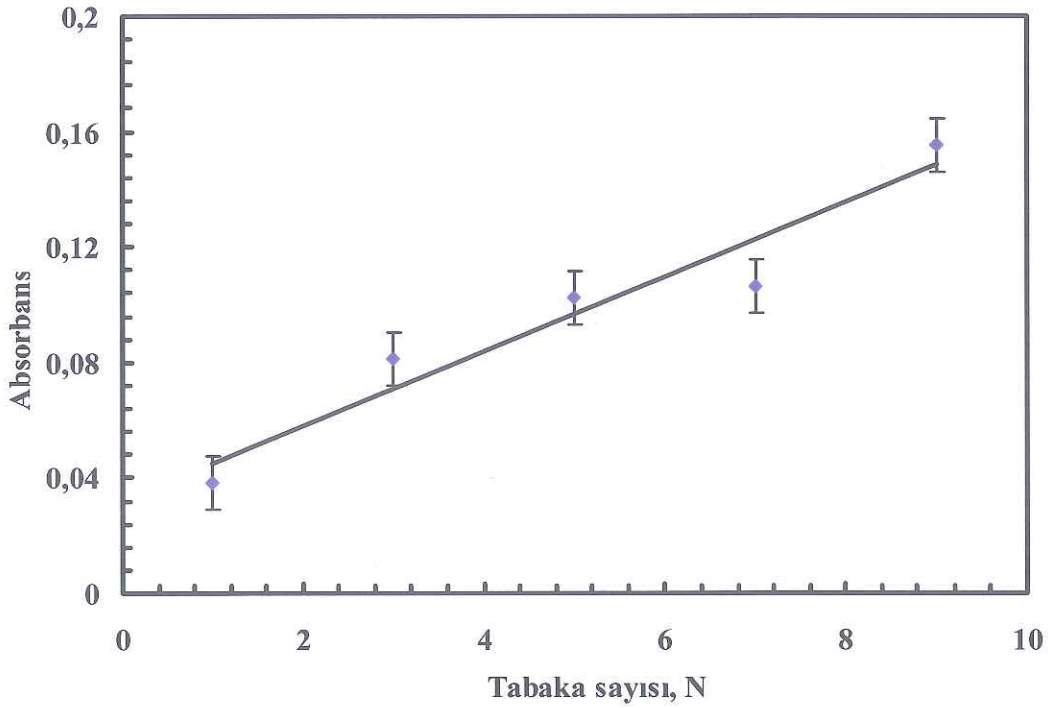
Şekil 3.27: FY3 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu.

Şekil 3.28, FY3 maddesi ile cam yüzey üzerine hazırlanan farklı tabaka kalınlıklarındaki LB ince filmlerine ait UV-görünür spektrumlarını göstermektedir. Kalınlık arttıkça absorbans da artmaktadır. Çünkü cam yüzey üzerine transfer olan madde miktarı artmıştır.

UV-görünür spektrumlarına göre, FY1 ve FY2 maddelerinde olduğu gibi, FY3 maddesi ile LB ince filmi üretilebileceğini göstermektedir. Şekil 3.29 LB ince filmler için 495 nm'de tabaka sayısına bağlı grafiğidir. Aradaki lineer ilişki FY3 maddesinin de LB ince film maddesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.28: FY3 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları.

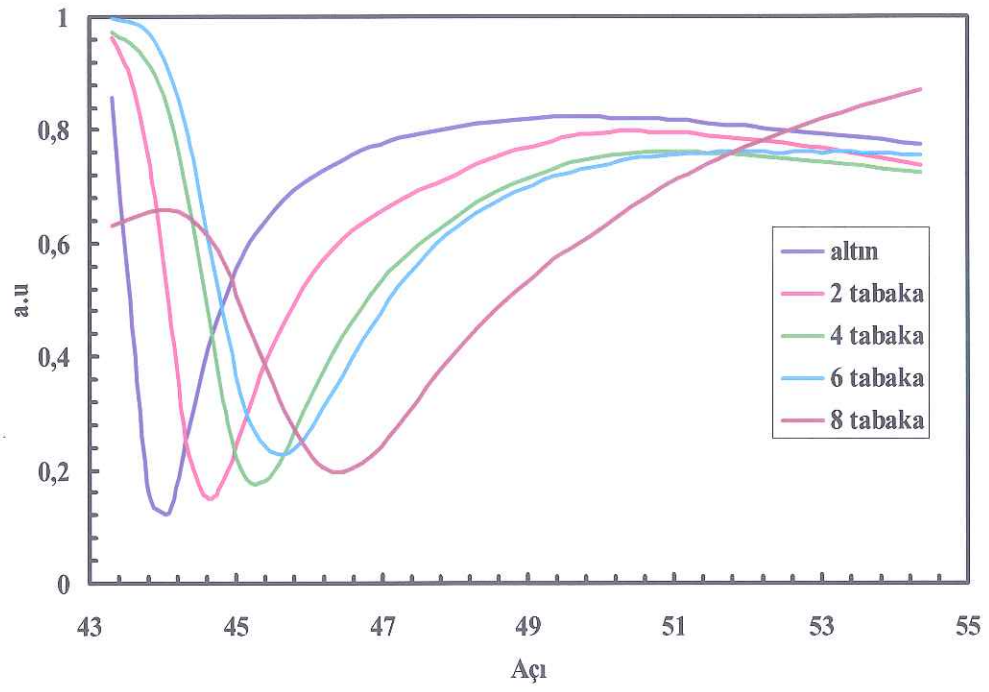


Şekil 3.29: Tabaka sayısına bağlı absorbans şiddeti değişimi.

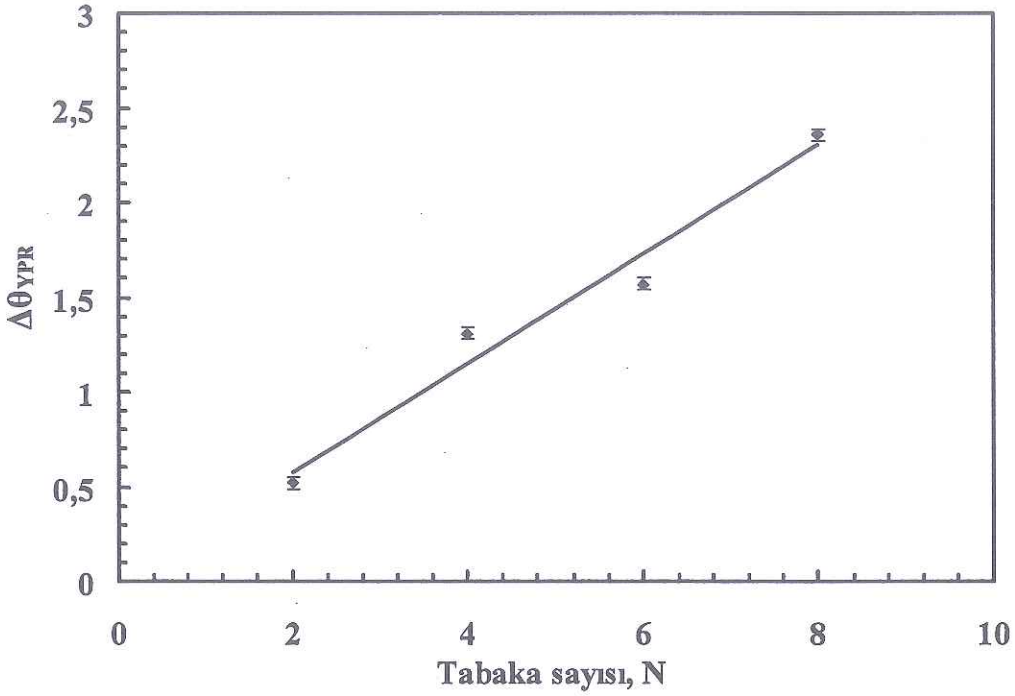
3.19 Yüzey Plazmon Rezonans Ölçümleri

Diğer maddelere benzer şekilde YPR ölçümleri için FY3 maddesi altın yüzey üzerine farklı tabakalarda transfer edilmiştir. Şekil 3.30 (a), FY3 maddesi için alınan YPR ölçümlerini göstermektedir. Üretilen LB ince filmlerin kalınlığı arttıkça YPR eğrilerinde sağa doğru kaymalar gerçekleşmiştir.

LB ince film tekniği ile üretilen FY3 ince filmlerinin, tabaka sayısına bağlı açı değişimi Şekil 3.30 (b)'de verilmiştir. Tabaka sayısı arttıkça, açıdaki değişimin lineer olarak arttığı görülmektedir. Bu ilişki her tabakanın transfer işlemi sırasında, altın cam yüzey üzerine yaklaşık eşit miktarda kütle transfer edildiğini göstermektedir.



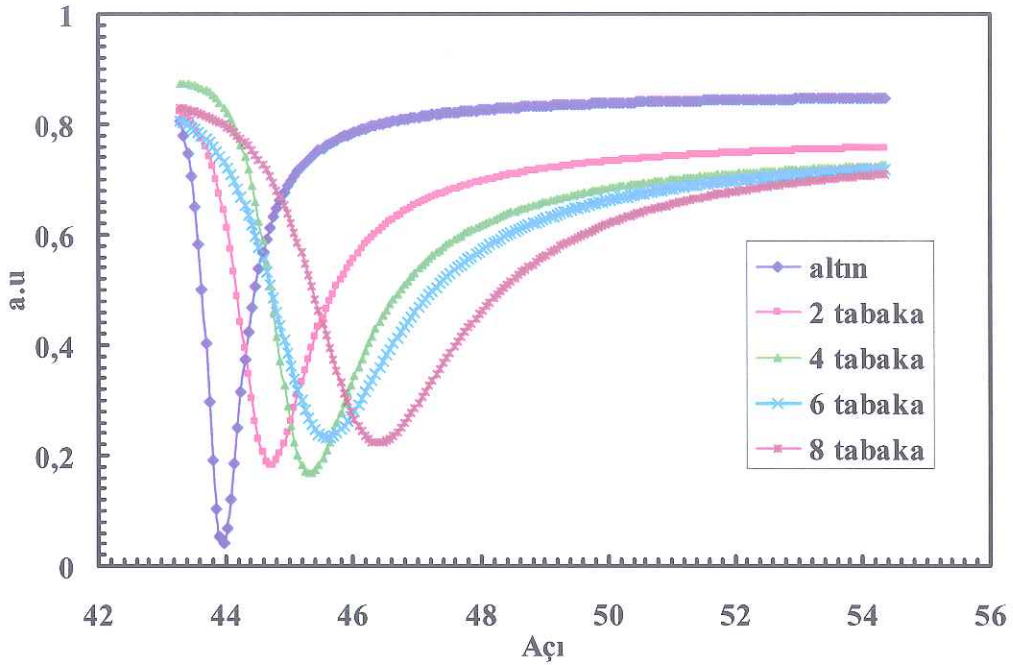
(a)



(b)

Şekil 3.30: LB ince filmlerin (a) YPR spektrumu,
(b) tabaka sayısına bağlı açı değişimi.

Şekil 3.30 a'daki FY3 maddesine ait YPR spektrumları diğer maddelere benzer şekilde Winspall programı ile fit edilmiş ve kalınlık hesapları yapılmıştır. Şekil 3.31'de altın yüzey ve altın yüzey üzerine kaplanmış olan farklı tabakalardaki deneysel sonuçlardan elde edilen fit grafiği gösterilmiştir.



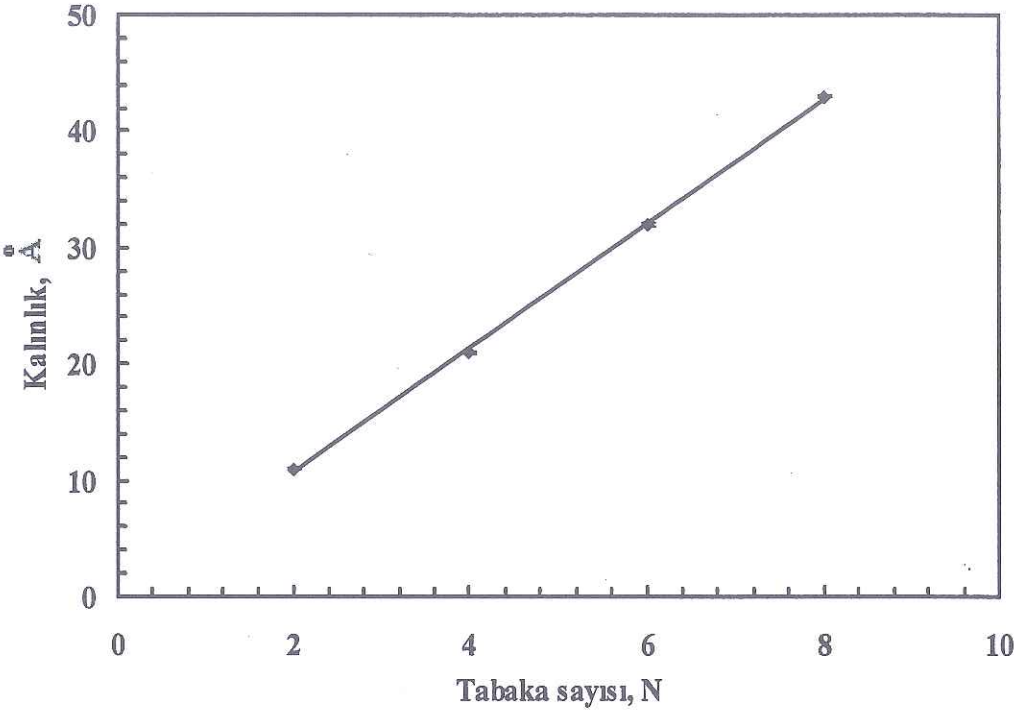
Şekil 3.31: FY3 LB ince filmlerin fit grafiği(•••• data, —— fit).

FY3 maddesine ait hesaplanan kalınlık değerleri Tablo 3.8'de gösterilmektedir.

Tablo 3.8: FY3 maddesine ait farklı tabaka kalınlığı.

Tabaka sayısı, (N)	**FY3 Kalınlık, (Å)**
2 tabaka	11
4 tabaka	21
6 tabaka	32
8 tabaka	43

LB ince film tekniği ile üretilen FY3 ince filmlerinin tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimleri Şekil 3.32'de görüldüğü gibi lineer bir değişim göstermiştir.



Şekil 3.32: Tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.

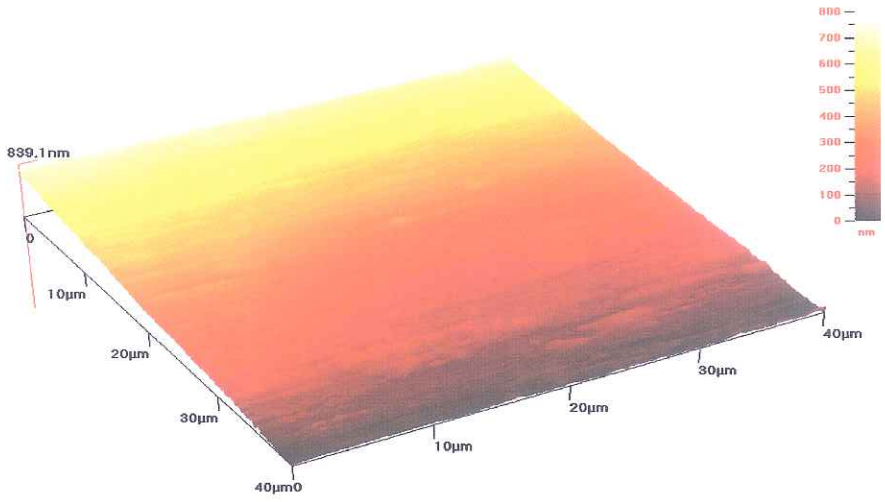
Tablo 3.9'da teorik ve deneysel olarak tek tabaka kalınlıkları verilmiştir. FY3 maddesi için elde edilen teorik ve deneysel kalınlık değerleri birbirleriyle uyumluluk göstermektedir.

Tablo 3.9: FY3 maddesine ait tek tabaka kalınlığı.

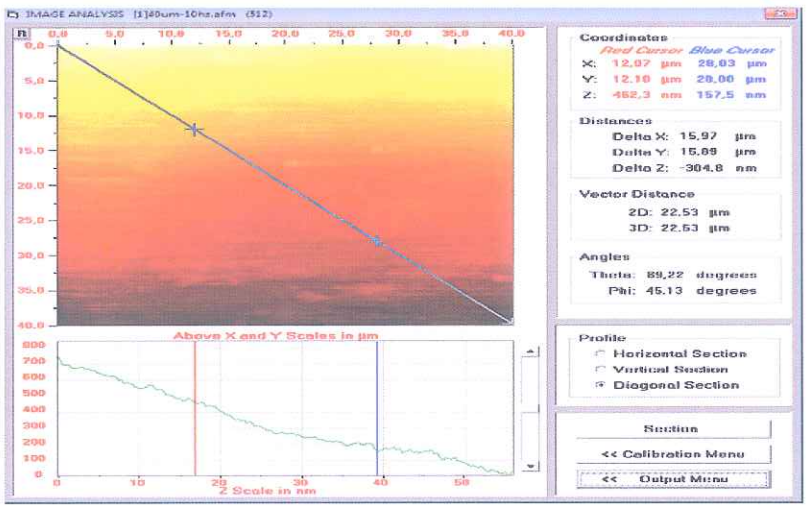
Madde	Teorik Kalınlık, (Å)	Deneysel Kalınlık, (Å)
FY3	4,99	5,36

3.20 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları

Şekil 3.33 (a)'da cam yüzey üzerine üretilen FY3 LB filmini 400 nmx400 nm boyutlarındaki AKM fotoğrafi verilmiştir. Şekil 3.33 (b)'de iki boyutlu görüntüde seçilen doğrultu boyunca z eksenindeki değişim için ortalama kalınlık ~ 157 nm'dir. Elde edilen AKM görüntüleri LB film transfer işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.



(a)



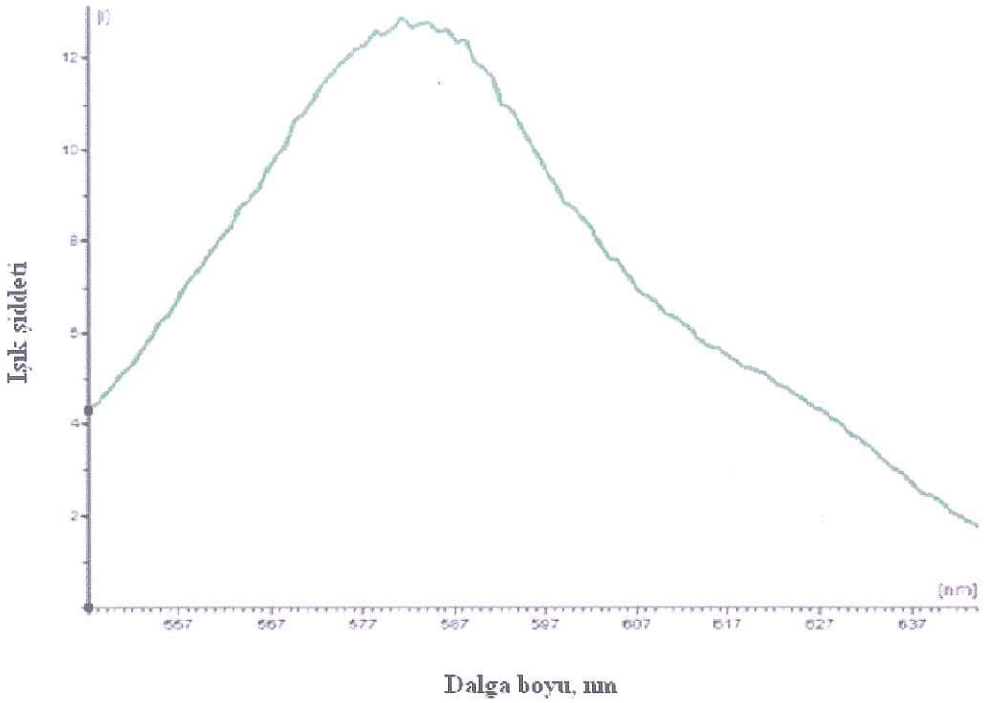
(b)

Şekil 3.33: FY3 LB ince filme ait (a) üç boyutlu AKM görüntüsü, (b) iki boyutlu AKM görüntüsü ve yükseklik diyagramı.

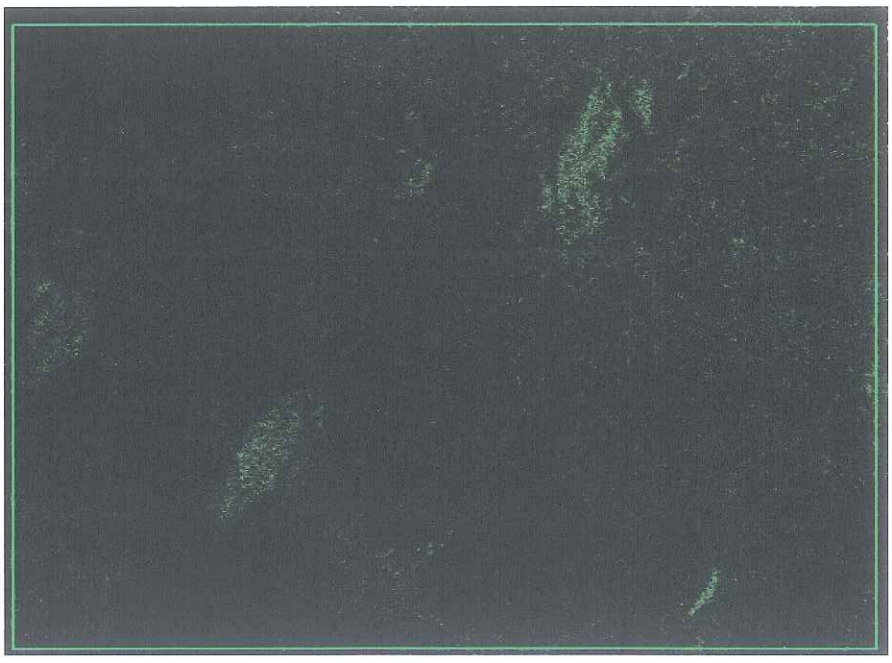
3.21 Floresans Sonuçları

FY3 maddesinde diğer iki madde gibi aromatik fonksiyonel gruplar içermekte ve FY3 Şekil 3.34'te görüldüğü gibi floresans özelliği göstermektedir.

FY3 maddesine ait 10 tabaka LB ince filmin floresans spektrumu 580 nm'de bir pik vermiştir. A. Cardelli ve diğ. [97] perilendiimid türevleri ile mikrometrik silikon tasarımı çalışmalarında, N,N'-bis-(3-triethoxysilylpropyl)-perylene-tetracarboxyldiimide (P-TES) maddesinin kloroform çözeltisine ait floresans spektrumlarında da benzer pik gözlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.34: FY3 LB filme ait (a) emisyon spektrumu, (b) iki boyutlu fotoğrafı.

3.22 FY1 Maddesi Kinetik Sonuçları

Bu bölümde kuartz kristal üzerine 10 tabaka kaplanmış FY1 maddesinin zararlı organik buhar ile etkileşmeleri incelenmiştir. Üretilen FY1 LB ince film, kloroform, benzen ve toluen ile etkileşmeye bırakılmış ve organik buhar uygulamalarında kullanılıp kullanılamayacağı test edilmiştir. KKM sisteminde alınan ölçümler yardımıyla organik buharlara ait difüzyon katsayıları ayrı ayrı Fick yasası yardımıyla hesaplanmıştır.

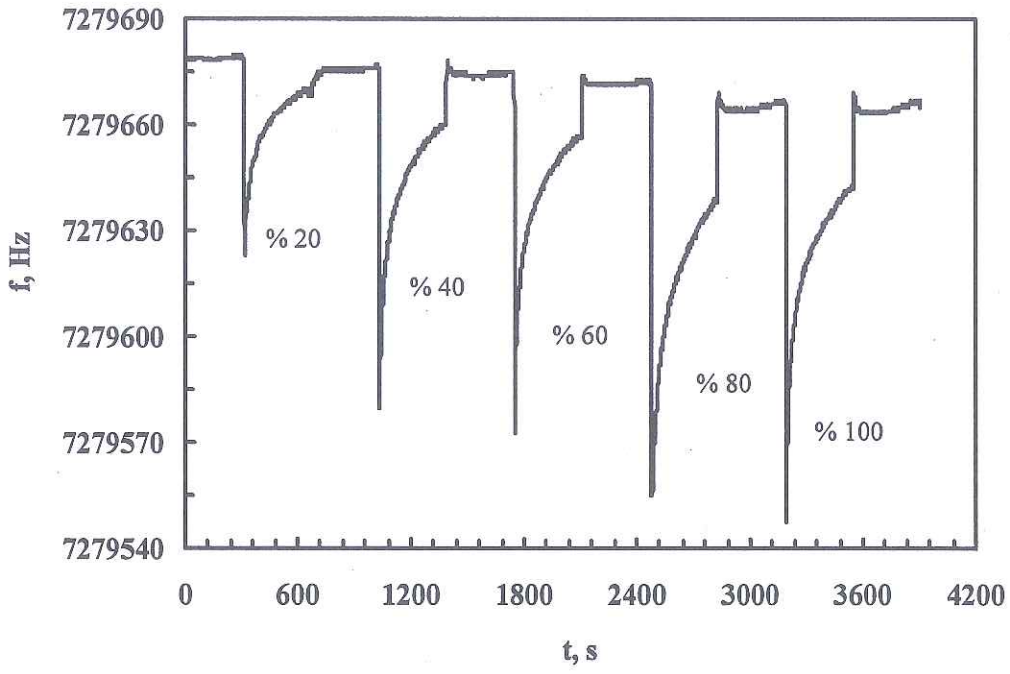
3.22.1 Kloroform Buharı Sonuçları

FY1 LB ince filminin, kloroform buharı ile etkileşmesi Şekil 3.35'te gösterilmiştir. İlk 360 saniye arasında ortamda hava bulunmaktadır. 360. saniyede ortama % 20 konsantrasyon oranında kloroform buharı gönderildiğinde, kristalin rezonans frekansı hızla düşmektedir. Frekanstaki bu hızlı değişim, ince filmin kloroform buharına karşı hızlı tepki verdiğini ifade etmektedir. Kloroform buharı 6 dakika ortamda kalmış ve bu süreç boyunca frekans belli bir değişim gösterdikten sonra sabit bir değere yaklaşmıştır. 720. saniyede ortama hava verildikten sonra ince filmin frekansının ilk değerine döndüğü gözlenmiştir. Bu sonuç, ince film sensörünün geri dönüşümlü olduğunu göstermektedir. 1080. saniyede ortama kloroform buharı % 40 oranında gönderilmiş ve frekans değişimin % 20 konsantrasyona göre daha fazla arttığı gözlenmiştir. Benzer deneyler % 60, % 80 ve % 100 değerleri için de denenmiştir.

Organik buharların ince film sensörü ile etkileşme mekanizması; yüzeye tutunma, difüzyon ve ayrılma olmak üzere üç adımda gerçekleşmektedir. Kuartz kristal yüzey üzerine kaplı LB ince film sensörü organik buhara maruz kaldığında, buhar molekülleri fiziksel olarak ince film yüzeyine tutunur. Film yüzeyinin soğurma etkisi sonucu frekans değerinde hızlı bir değişme gözlenir ve hızlı süreç olarak adlandırılan bu etkileşme, yüzeye tutunan buhar moleküllerinin ince film içine difüzyonu ile devam eder. Difüz olan molekül sayısının artmasıyla ince film sensöründe şişme meydana gelir ve buna bağlı olarak ince film içine buhar moleküllerinin difuz etmesi zorlaşacaktır. Bu etkileşme durumu yavaş süreç olarak adlandırılır. Etkileşme mekanizması, yüzeye tutunan veya difüz eden buhar

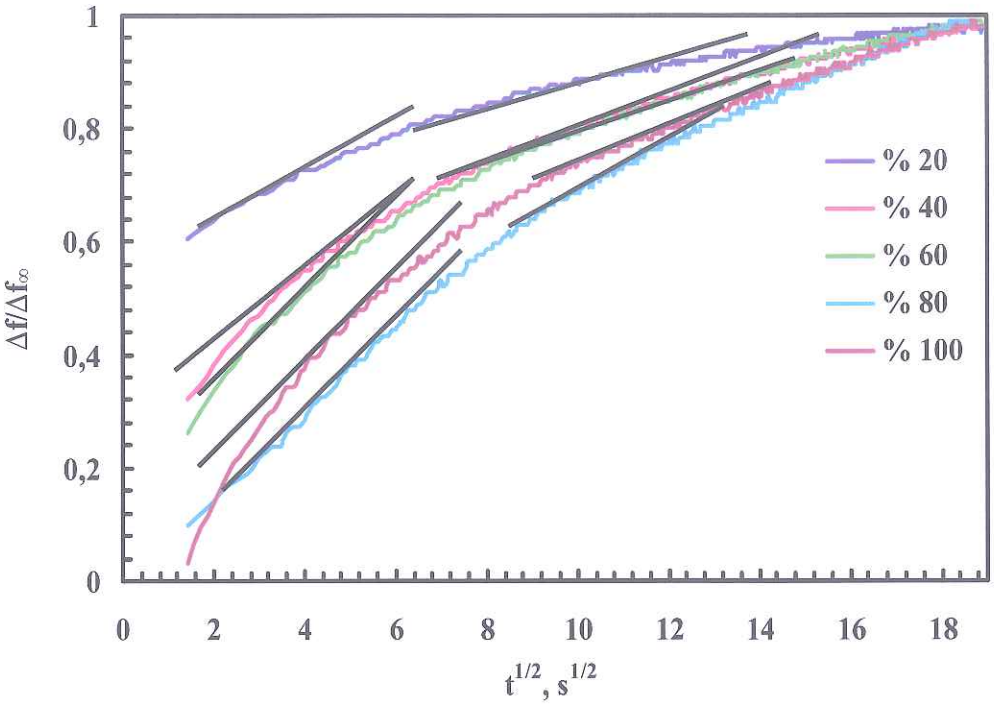
moleküllerinin yüzeyden ayrılması ile son bulur. Ortama hava verildiğinde yüzeye tutunmuş olan organik buhar moleküllerinin yüzeyden ayrılması sonucunda frekans değerinde hızlı bir artış gözlenecektir.

Yüzeye tutunma ve geri bırakma adımlarının eş zamanlı olarak gerçekleştiği süreç, dinamik süreç olarak bilinir. Bu süreç sonunda frekans değerinin yaklaşık sabit bir değere ulaşması, yüzeye tutunan moleküllerin sayısının, yüzeyden ayrılan moleküllerin sayısına eşit olduğunu ifade eder.

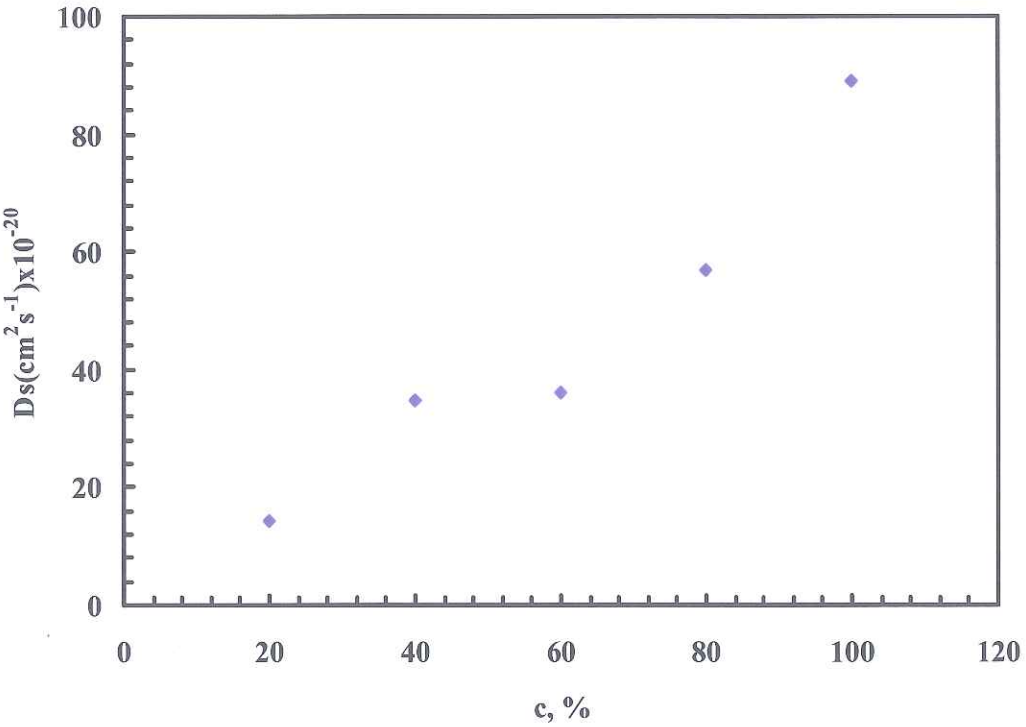


Şekil 3.35: FY1 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesi.

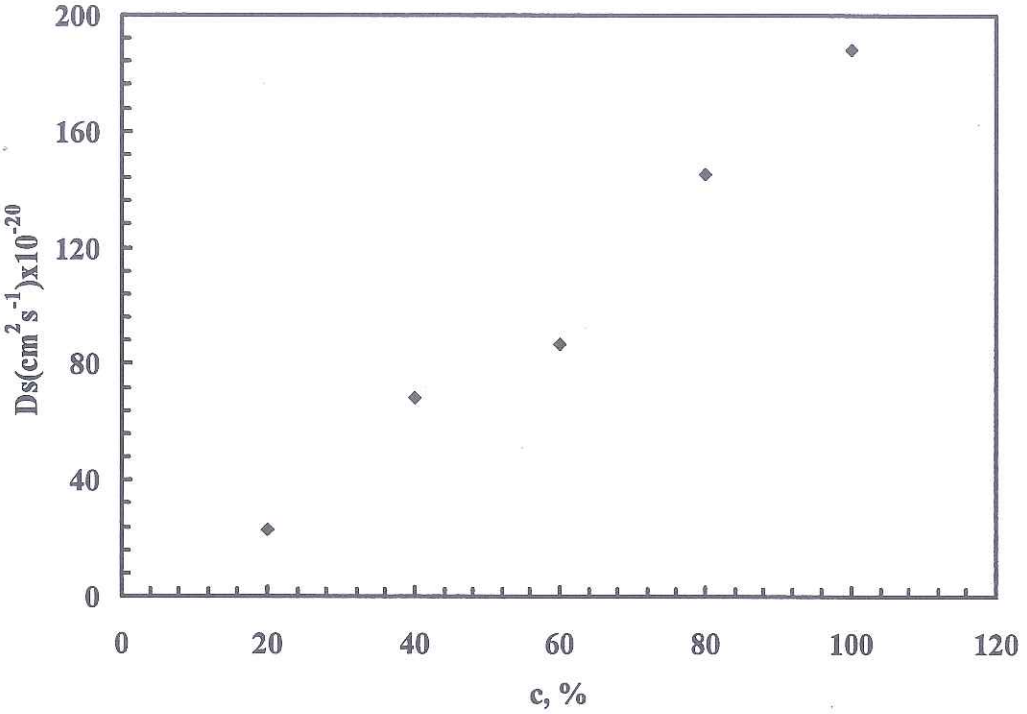
Eşitlik (2.10) kullanılarak $[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın karekköüne karşı grafiği elde edilmiş (Şekil 3.36) ve bu grafiğin eğiminden FY1 için kloroform gazının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları yavaş ve hızlı süreçlerde hesaplanmıştır. Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de FY1 maddesinin sırası ile yavaş ve hızlı süreçte konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı değişimi verilmiştir.



Şekil 3.36: FY1 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesinin zamanın karekköüne karşı frekans değişimi grafiği.



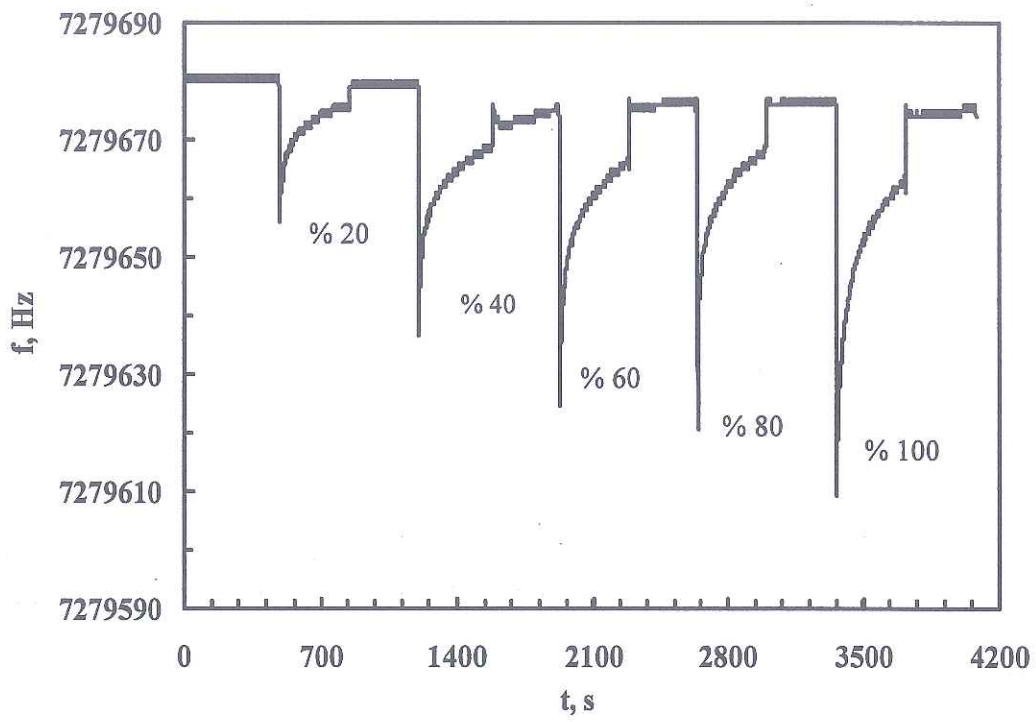
Şekil 3.37: FY1 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



Şekil 3.38: FY1 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

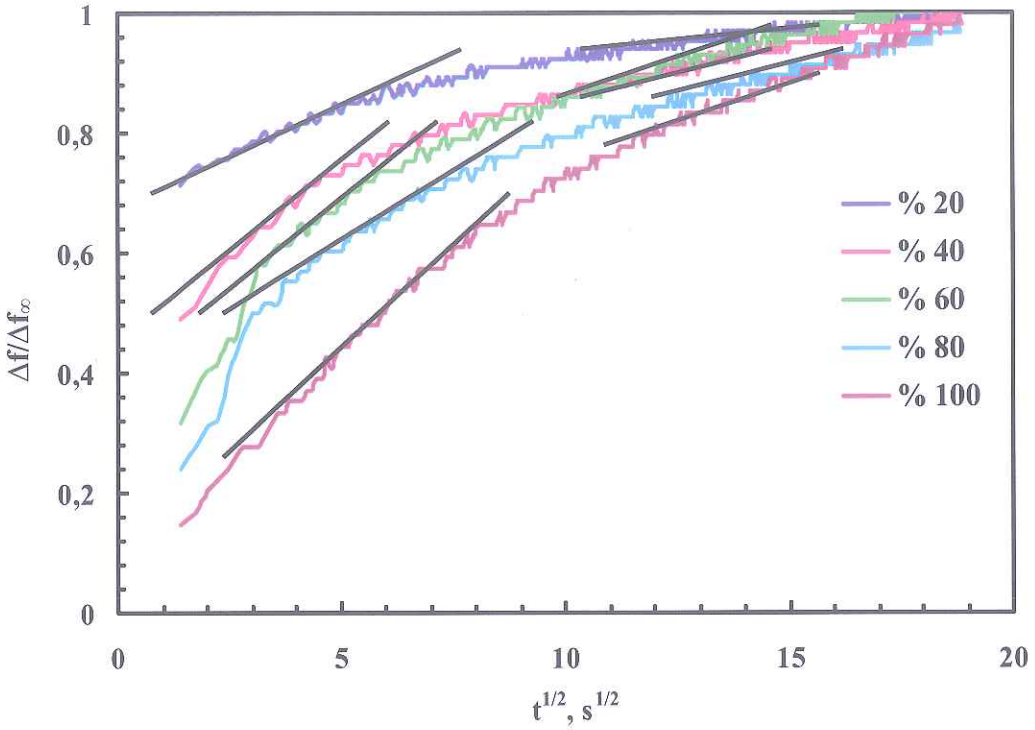
3.22.2 Benzen Buharı Sonuçları

Şekil 3.39 benzen buharına ait etkileşmeyi göstermektedir. Benzen buharı ortama beş farklı konsantrasyonlarda gönderilmiş ve frekans değerleri kaydedilmiştir. FY1 LB ince film sensörünün, benzen buharına karşı tepkisi kloroform buharında olduğu gibi, konsantrasyon oranı arttıkça frekans değişiminin arttığı gözlenmiştir.

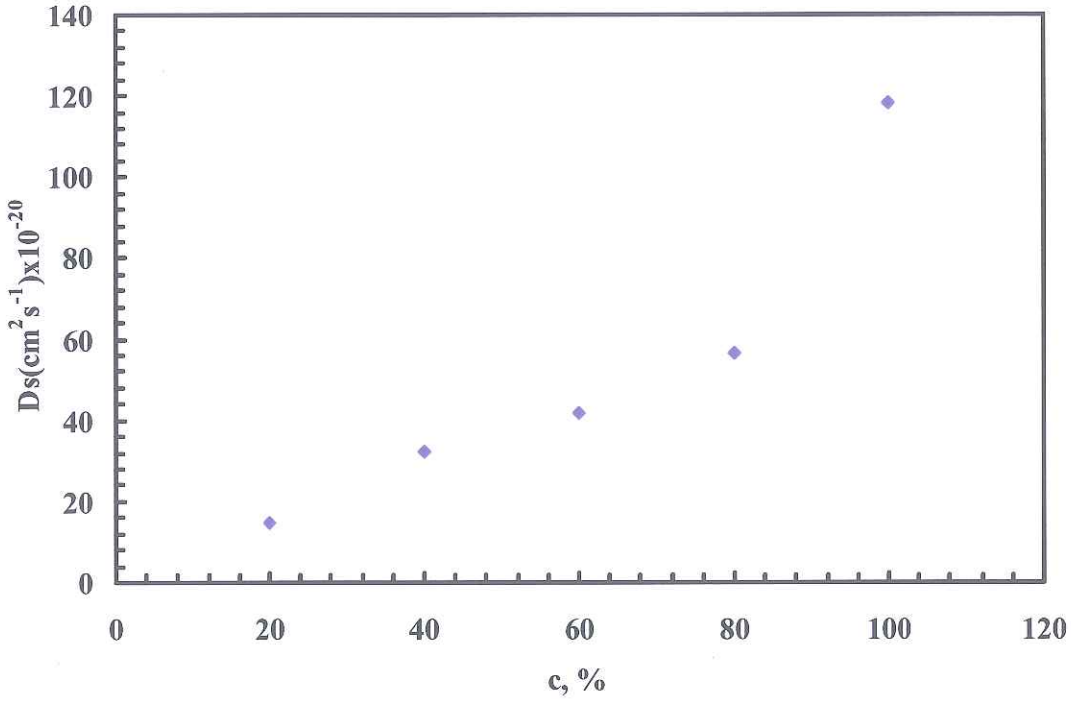


Şekil 3.39: FY1 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesi.

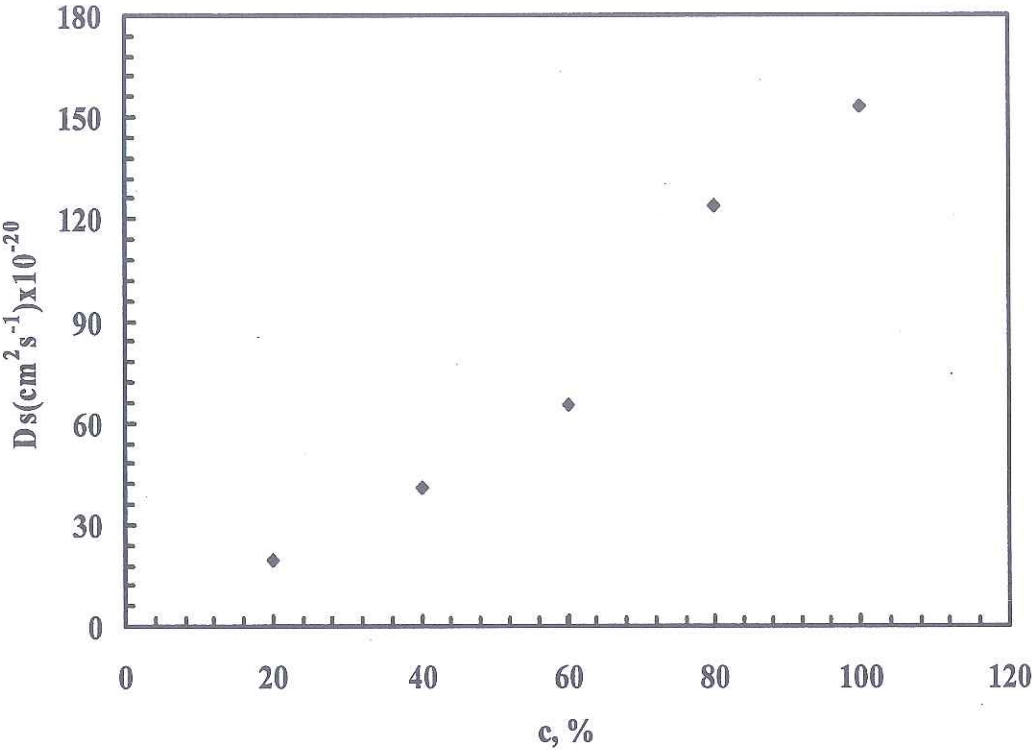
FY1 maddesinin kloroform buharı ile olan etkileşmesindeki işlemler, benzen buharı için de yapılmıştır. Şekil 3.40'ta Eşitlik (2.10) kullanılarak elde edilen $[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın karekköküne karşı grafiği gösterilmektedir. Bu grafiğin eğimi yardımıyla, FY1 için benzen gazının Şekil 3.41 ve 3.42'de gösterilen sırası ile yavaş ve hızlı süreçlerde konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı değişimi hesaplanmıştır.



Şekil 3.40: FY1 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesinin zamanın karekökünе karşı frekans değişimi grafiği.



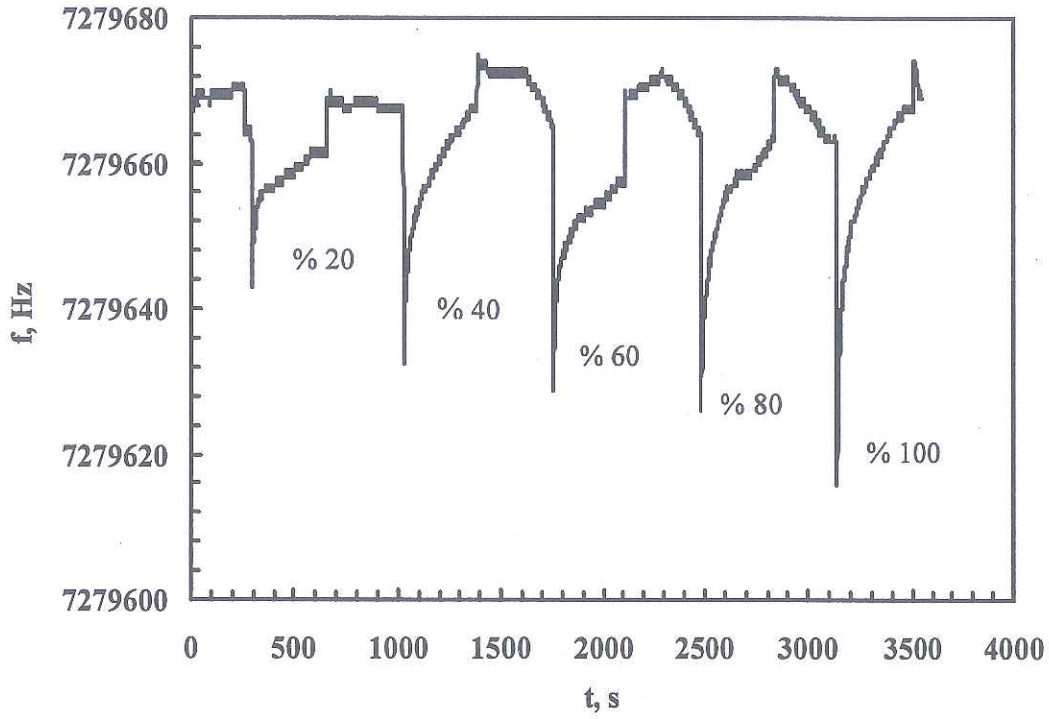
Şekil 3.41: FY1 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



Şekil 3.42: FY1 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

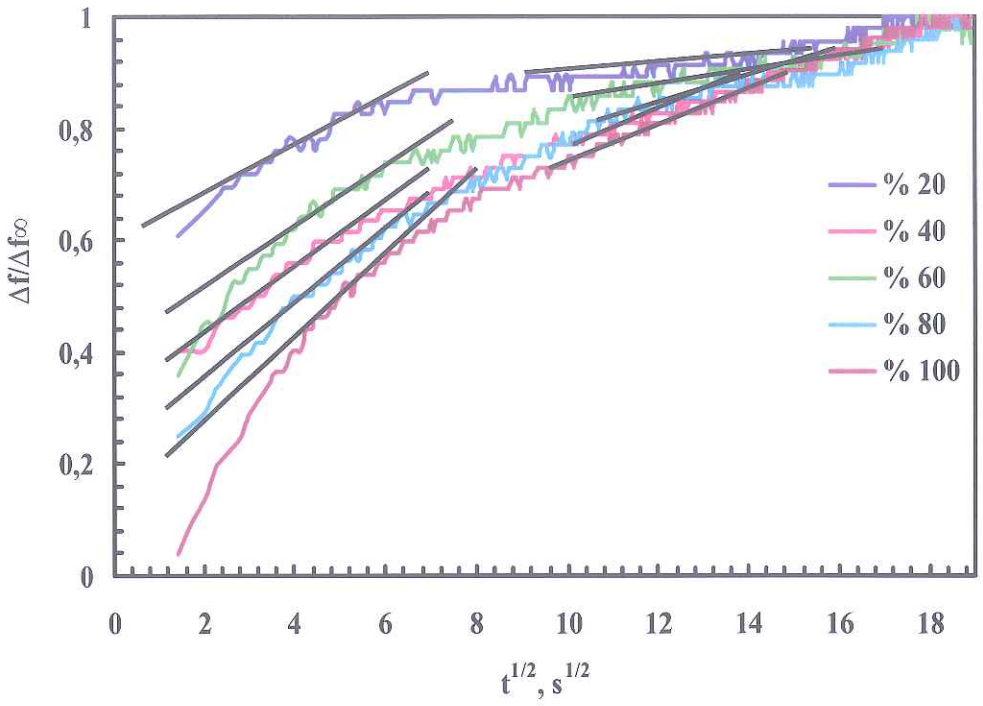
3.22.3 Toluen Buharı Sonuçları

Şekil 3.43 FY1 LB filminin, toluen buharı ile etkileşmesini göstermektedir. Burada da kloroform ve benzen buharlarına benzer bir değişim gözlenmiştir.

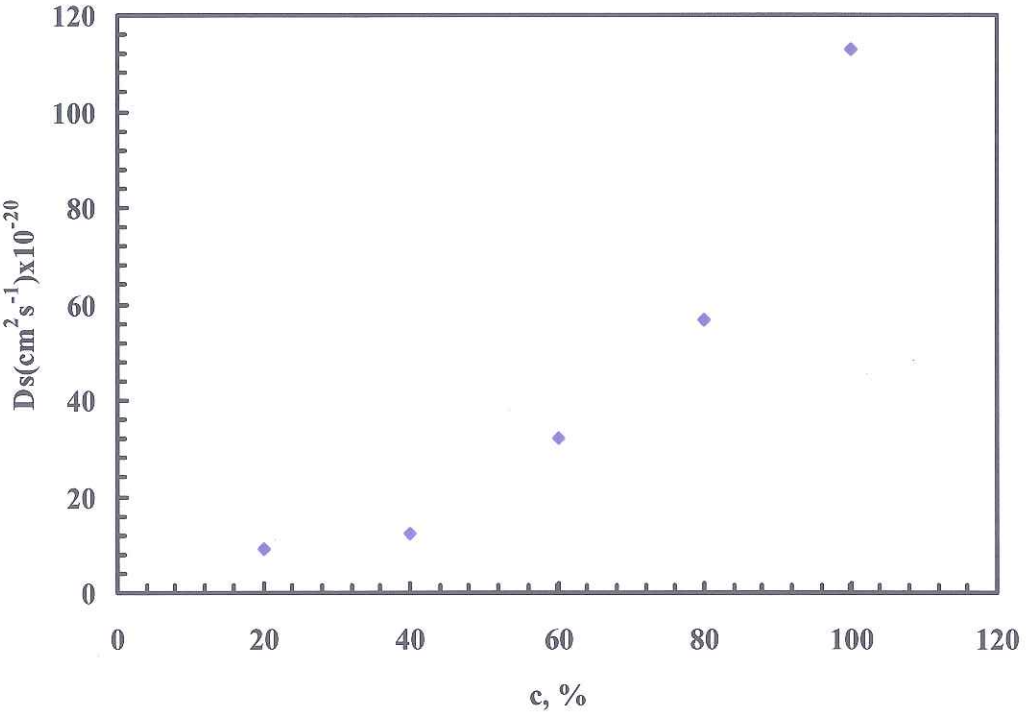


Şekil 3.43: FY1 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesi.

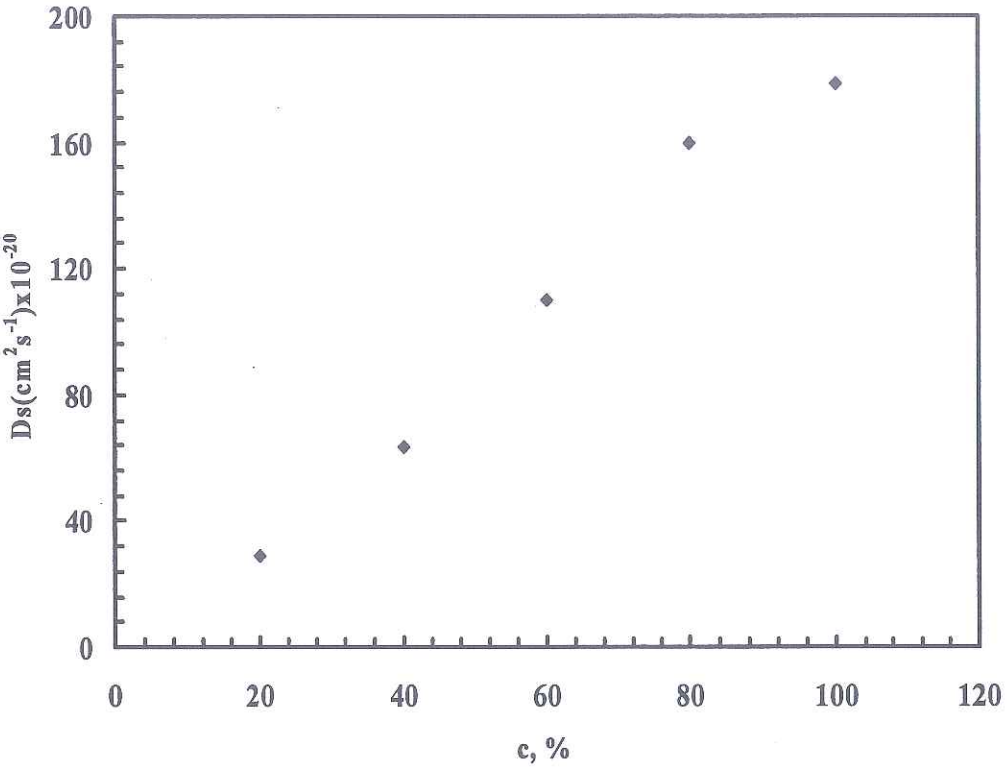
Şekil 3.44'te $[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın kareköküne karşı değişim grafiği elde edilmiş ve Şekil 3.45 ve 3.46'da FY1 maddesinin toluen buharı için, sırası ile yavaş ve hızlı süreçlerde konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı değişimi verilmiştir.



Şekil 3.44: FY1 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesinin zamanın karekökünе karşı frekans değişimi grafiği.



Şekil 3.45: FY1 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



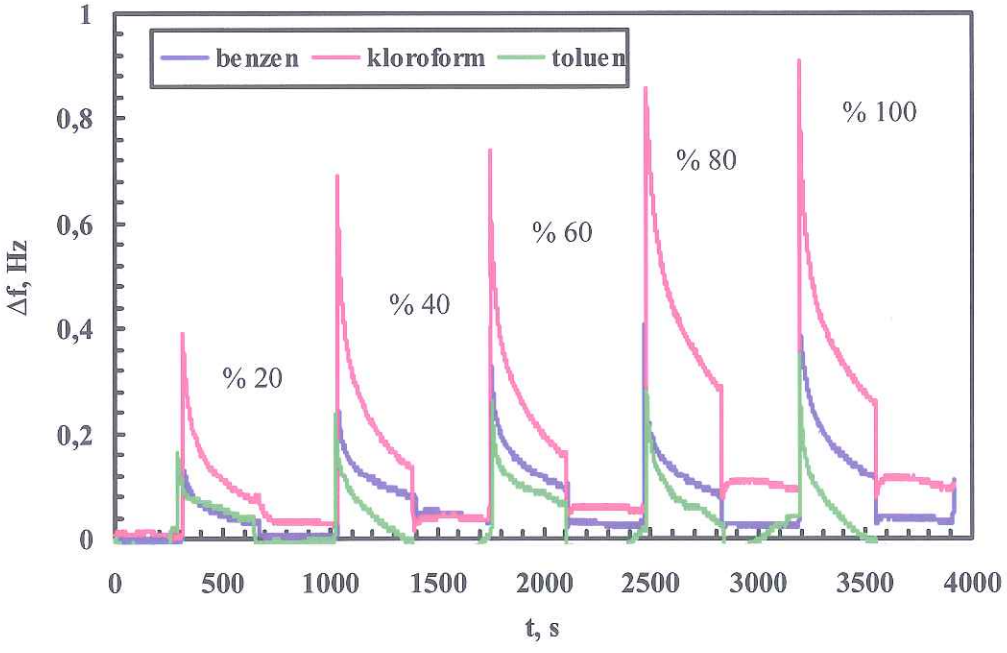
Şekil 3.46: FY1 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

Şekil 3.47 ve Şekil 3.48'den, her üç organik buhar için konsantrasyon değeri arttıkça frekans değişimi de lineer olarak artmıştır.

LB gaz sensör ölçümlerinde, kloroform, benzen ve toluen buharları hızlı süreç için Tablo 3.10'dan incelendiğinde; toluen buharının % 20 konsantrasyon değerinde, diğer organik buharlara göre difüzyon katsayısı değerinin daha fazla olması, hızlı süreçte toluen buharı moleküllerinin ince film yüzeyine tutunduktan sonra, ince film içerisine daha hızlı difüz olduğunu ifade eder. Kloroform buharı moleküllerinin mol başına kapladıkları hacmin benzen ve toluen buharına göre daha küçük olması, kloroform buharının % 40 konsantrasyon değerinde ince filmin içine daha hızlı difüz olmasına neden olmuştur. % 60, % 80 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde toluen buharı hızlı süreçte ince film içerisine daha hızlı difüz olmuş, % 40, % 60, % 80 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde kloroform buharının difüzyon katsayısı değeri benzen buharına göre daha fazla olmuştur. Bu durum kloroform buharının molar hacim ve viskozite değerlerinin benzen buharına göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Kloroform buharı moleküllerinin mol başına kapladıkları hacmin ve bu moleküllerin ortamda

ilerlerken karşılaştıkları sürtünme direncinin benzen buharı moleküllerine göre daha düşük olması, kloroform buharı moleküllerinin ince film sensörünün içine daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır.

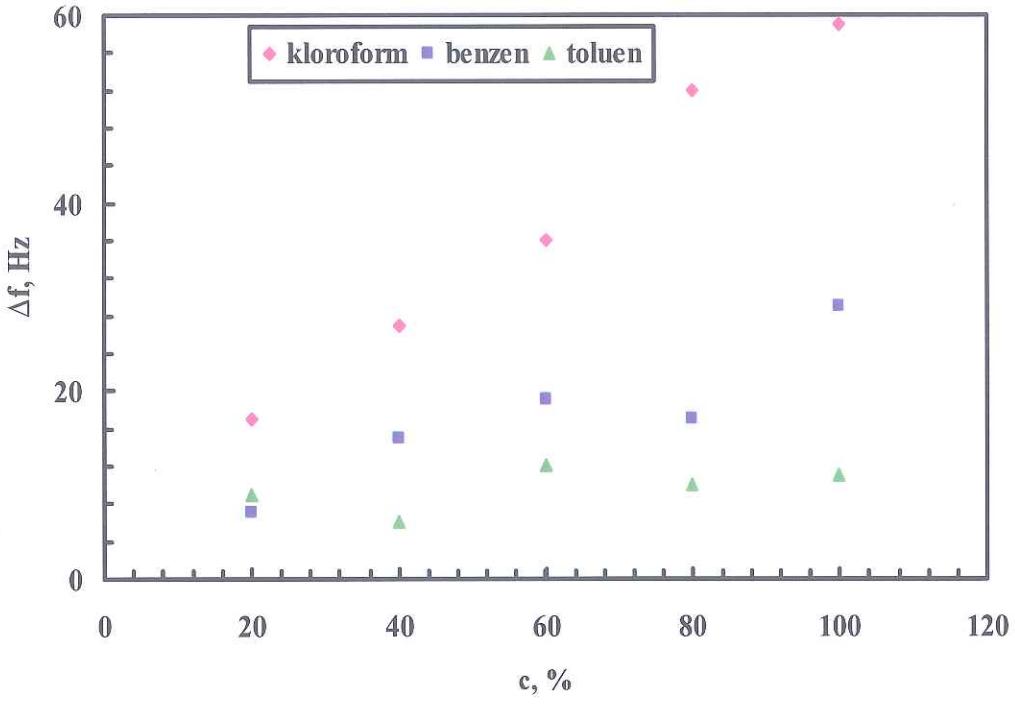
Kloroform, benzen ve toluen buharları yavaş süreç için incelendiğinde; % 20 konsantrasyon değerinde, difüz olan toluen moleküllerin artması ve toluen buharının molar hacim değerinin diğer organik buharlara göre daha büyük olması, yavaş süreçte toluen buharının ince film sensörünün içine daha yavaş difüz olmasına neden olmuştur. Kloroform buharının molar hacim ve viskozite değerlerinin diğer organik buharlara göre daha düşük olması nedeniyle kloroform buharının % 40 ve % 80 konsantrasyon değerlerinde ince film içine daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır. % 60 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde benzen buharı yavaş süreçte, molekül ağırlığının diğer organik buharlara göre daha düşük olması, moleküllerin daha hızlı ilerlemesini, dolayısıyla benzen moleküllerinin ince film içerisine daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır.



Şekil 3.47: FY1 LB ince filmin farklı organik buharlar için kinetik çalışması.

Tablo 3.10: FY1 maddesine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

	Hızlı Süreç			Yavaş Süreç		
C, (%)	Ds-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}
% 20	22,78	19,74	28,90	14,32	14,74	9,10
% 40	68,17	40,84	63,71	34,78	32,24	12,13
% 60	86,98	65,03	109,79	36,08	41,55	32,24
% 80	145,67	124,02	159,90	56,90	56,49	53,23
% 100	188,10	153,04	178,45	89,04	117,99	112,69



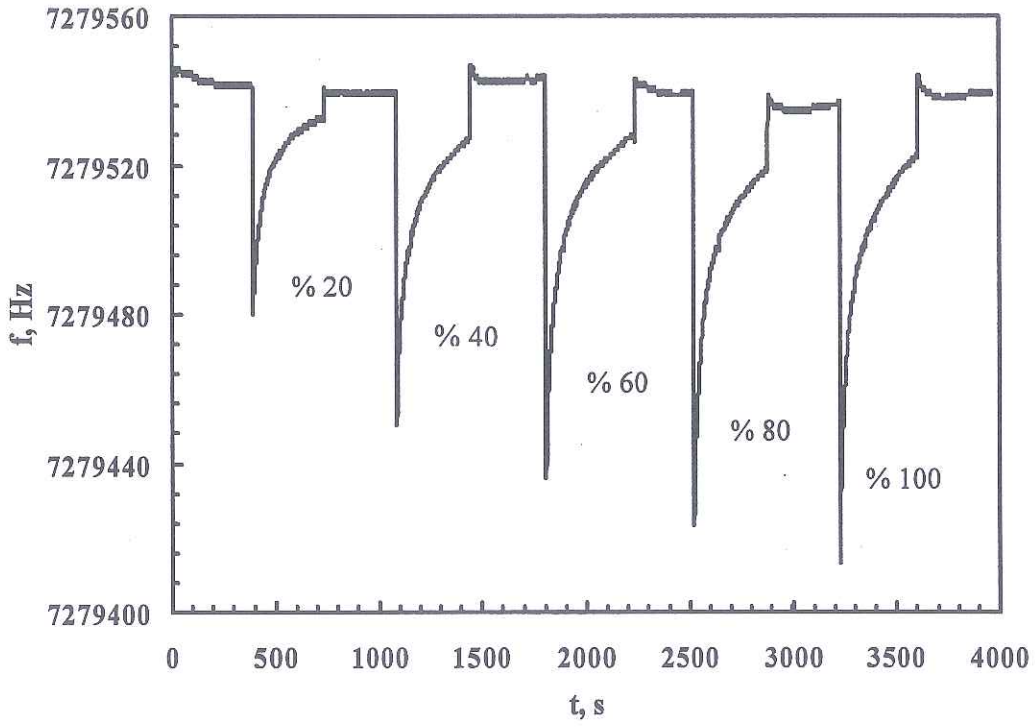
Şekil 3.48: FY1 LB ince filmin farklı gazlar için konsantrasyona bağlı frekans değişimi.

3.23 FY2 Maddesi Kinetik Sonuçları

Kuartz kristal üzerine 10 tabaka FY2 LB filmi hazırlanmış ve kloroform, benzen ve toluen buharlarına karşı etkileşimi incelenmiştir. FY2 LB ince filmine ait difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

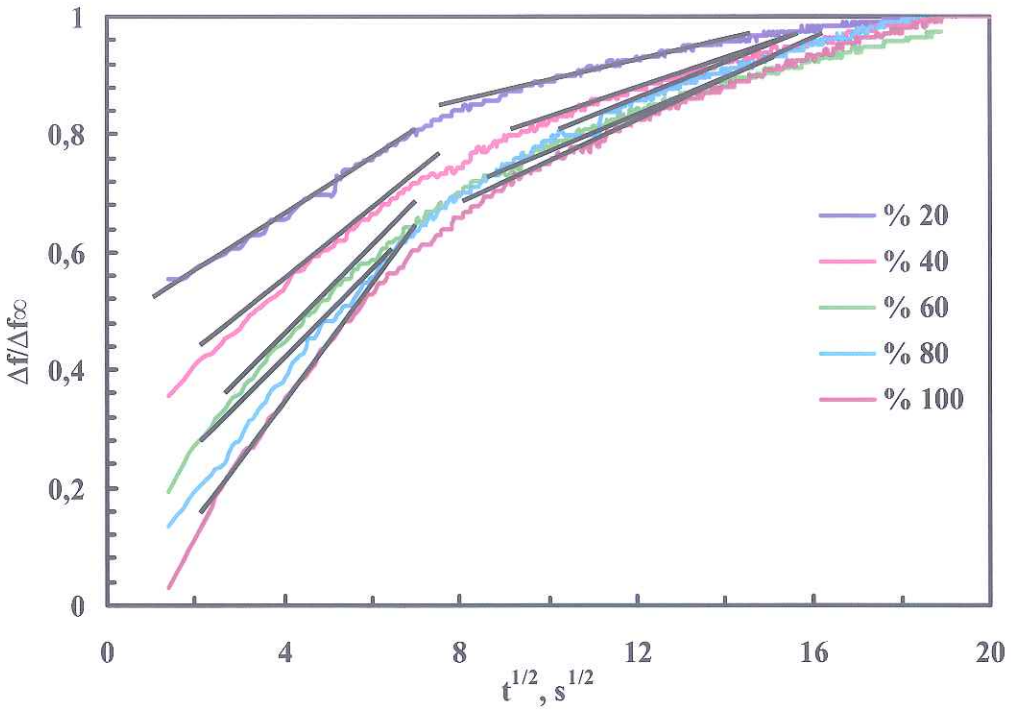
3.23.1 Kloroform Buharı Sonuçları

Şekil 3.49'da verildiği gibi kloroform buharı ortama farklı konsantrasyonlarda gönderilmiş ve FY2 maddesi ile kaplanan LB ince film sensörünün kloroform buharına karşı tepkisi ölçülmüştür. Konsantrasyon oranı arttıkça frekans değişiminin arttığı gözlenmiştir.

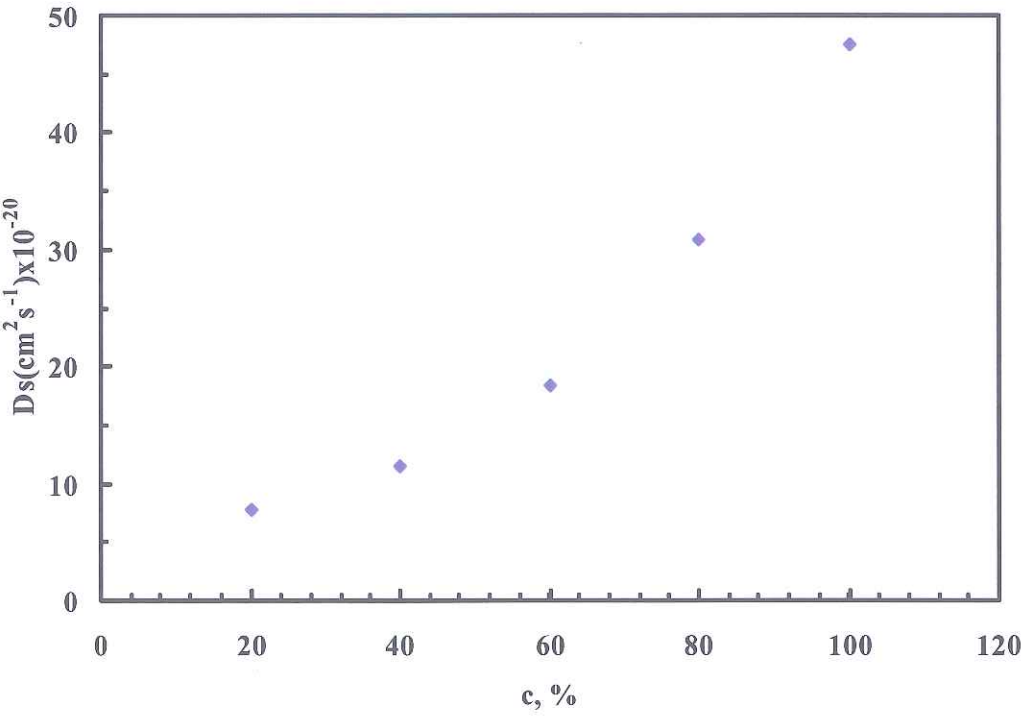


Şekil 3.49: FY2 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesi.

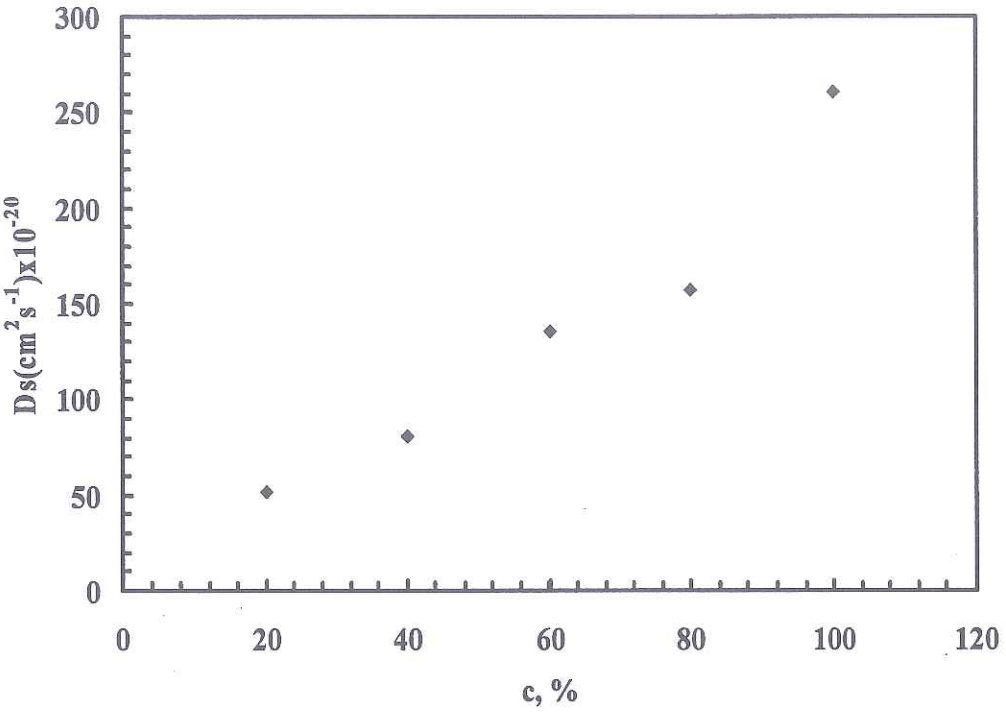
Eşitlik (2.10) kullanılarak Şekil 3.50'de gösterilen $[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın kareköküne karşı grafiği elde edilmiştir. Eğim yardımıyla FY2 için kloroform buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları Şekil 3.51 ve 3.52'de gösterildiği gibi yavaş ve hızlı süreçte hesaplanmıştır.



Şekil 3.50: FY2 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesinin zamanın karekköüne karşı frekans değişimi grafiği.



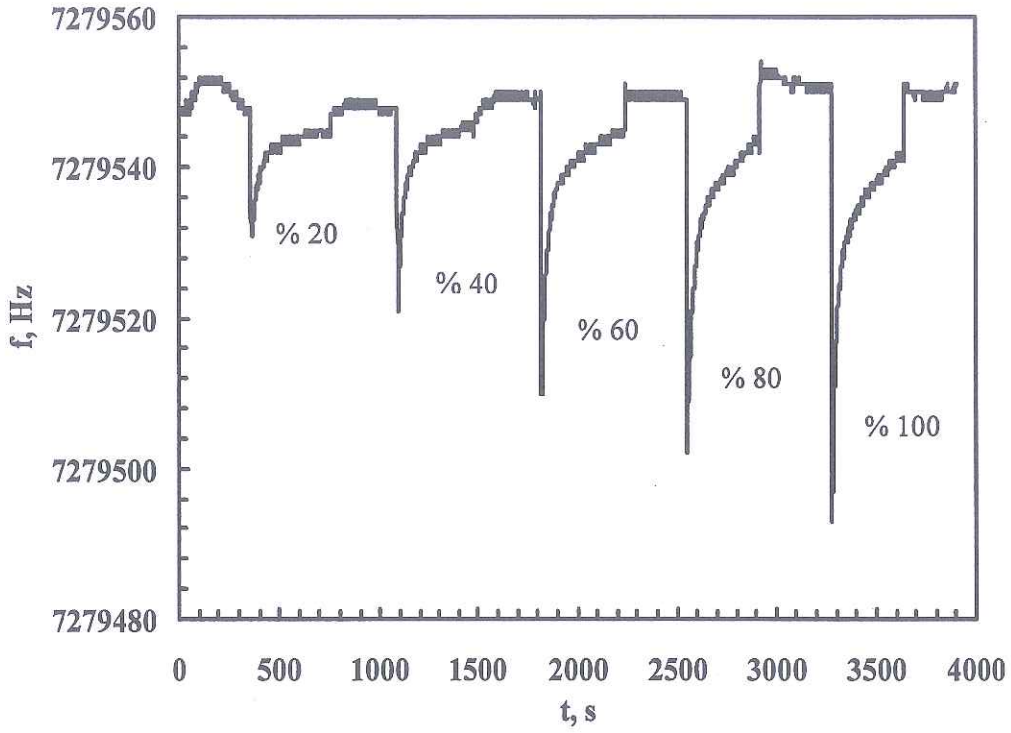
Şekil 3.51: FY2 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



Şekil 3.52: FY2 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

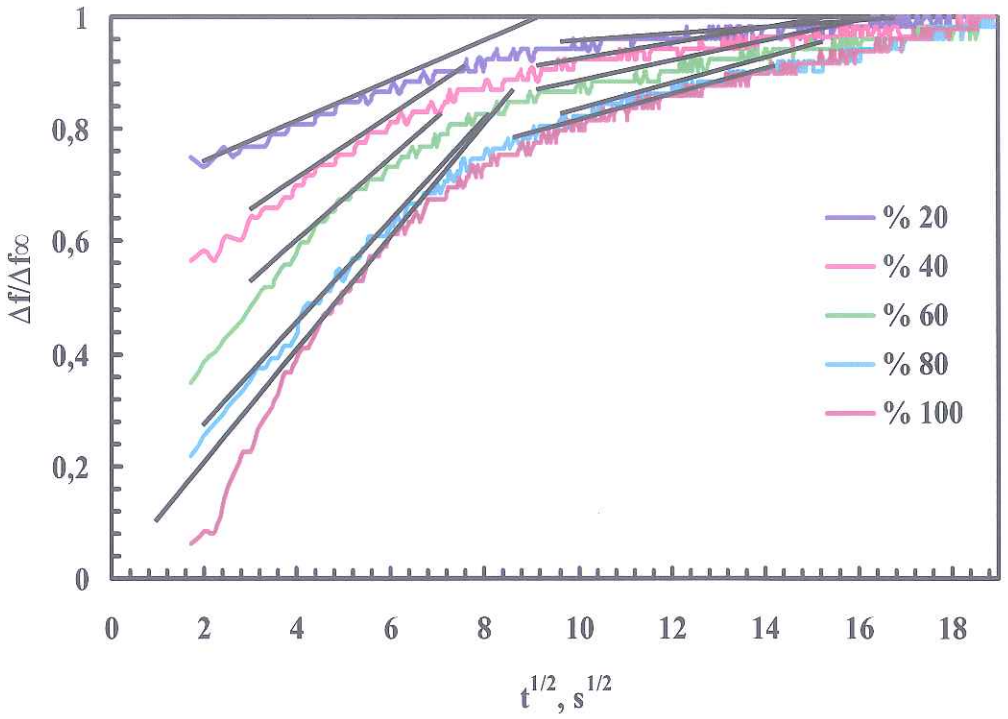
3.23.2 Benzen Buharı Sonuçları

FY2 maddesi ile kaplanan LB ince film sensörünün benzen buharına karşı tepkisi Şekil 3.53'te verilmiştir. Benzen buharı, farklı konsantrasyonlarda sensör ortamına verilmiş ve konsantrasyon oranı arttıkça, frekans değişiminin arttığı gözlenmiştir.

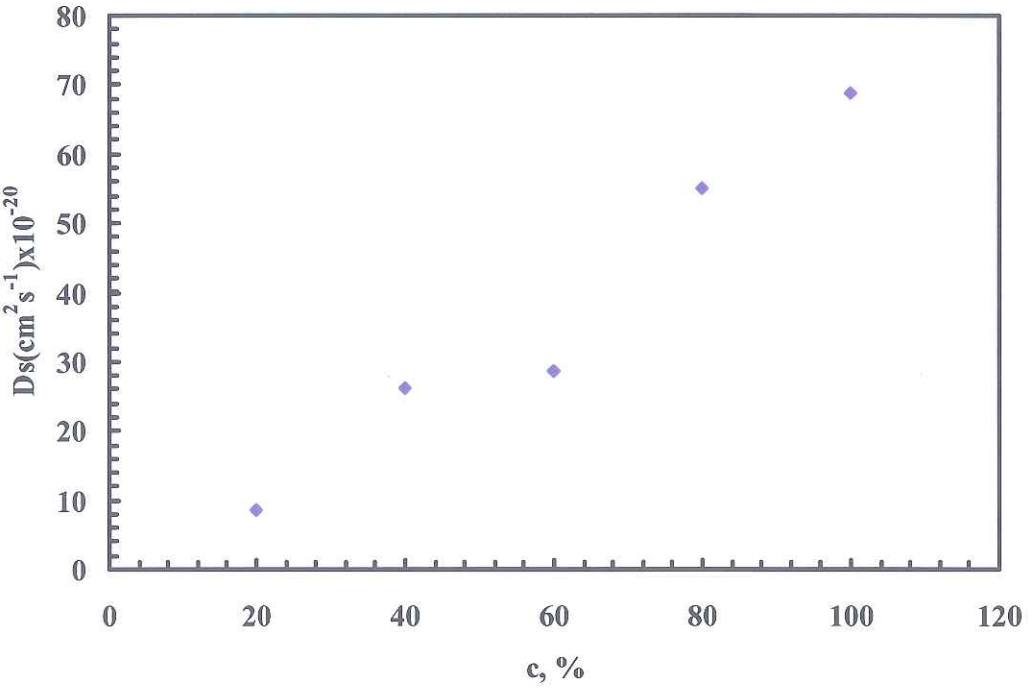


Şekil 3.53: FY2 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesi.

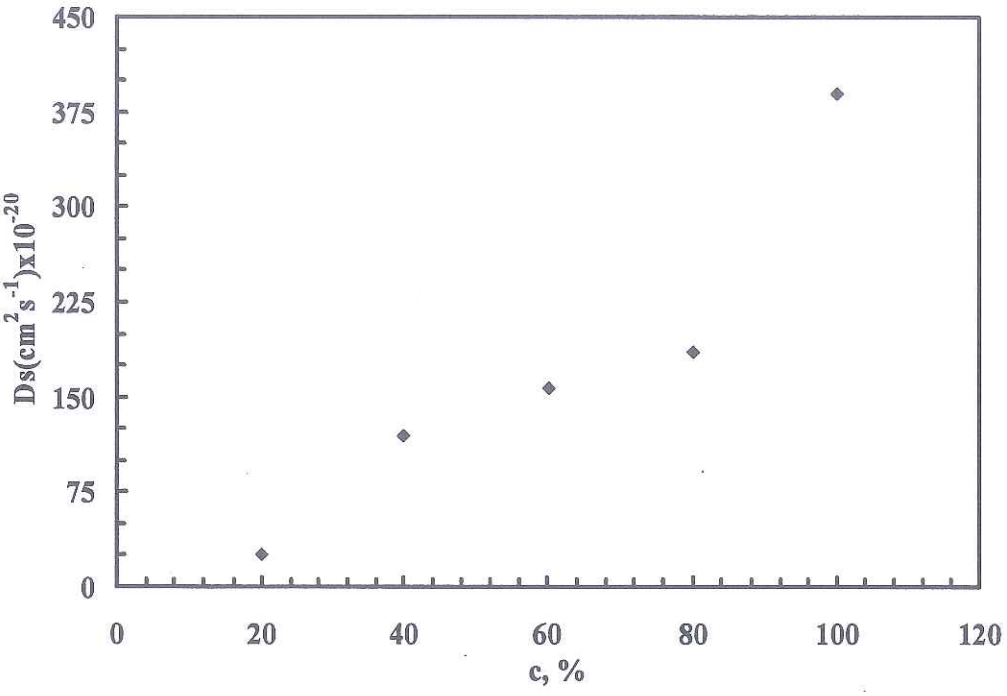
Şekil 3.54'te $[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın karekökü ile karşı grafiği verilmiştir. Şekil 3.55 ve 3.56'da gösterildiği gibi FY2 için benzen buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları, eğim yardımıyla yavaş ve hızlı süreçte hesaplanmıştır.



Şekil 3.54: FY2 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesinin zamanın karekköüne karşı frekans değişimi grafiği.



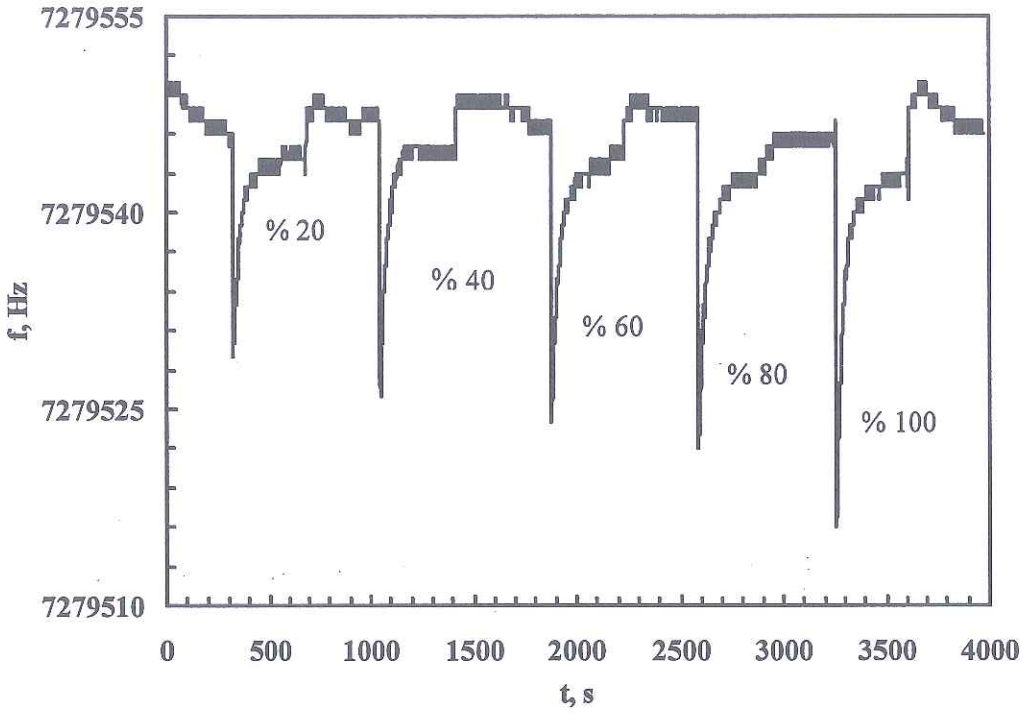
Şekil 3.55: FY2 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



Şekil 3.56: FY2 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

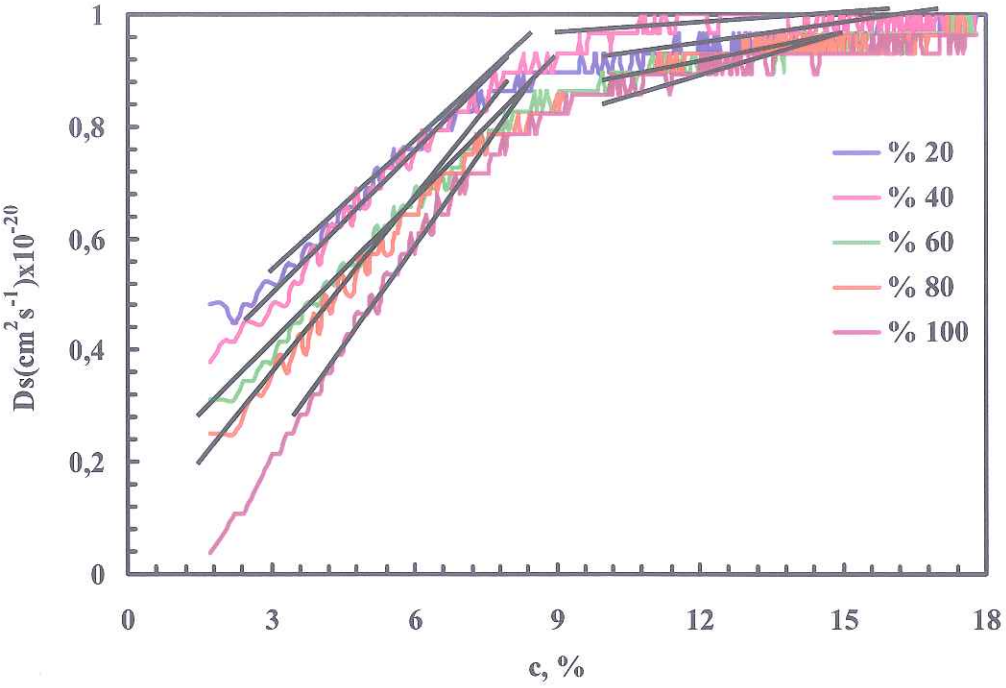
3.23.3 Toluen Buharı Sonuçları

FY2 LB filminin, toluen buharı ile etkileşmesi Şekil 3.57'deki gibi elde edilmiştir. Kloroform ve benzen buharlarında gözlenen frekans değişimi toluen buharında da gözlenmiştir.

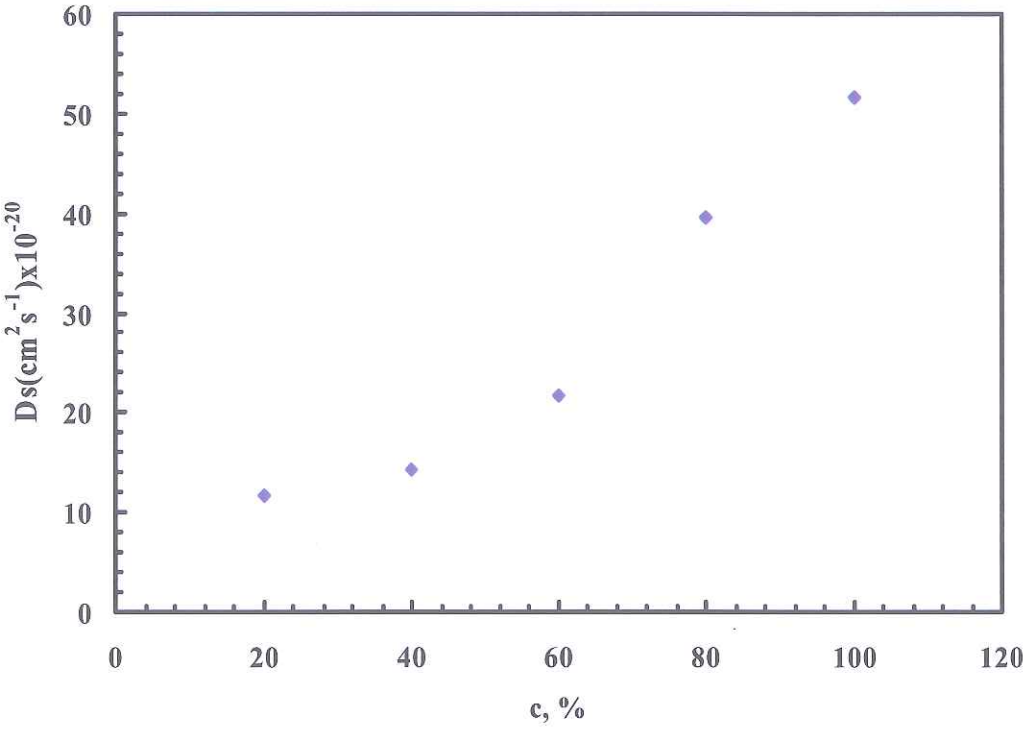


Şekil 3.57: FY2 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesi.

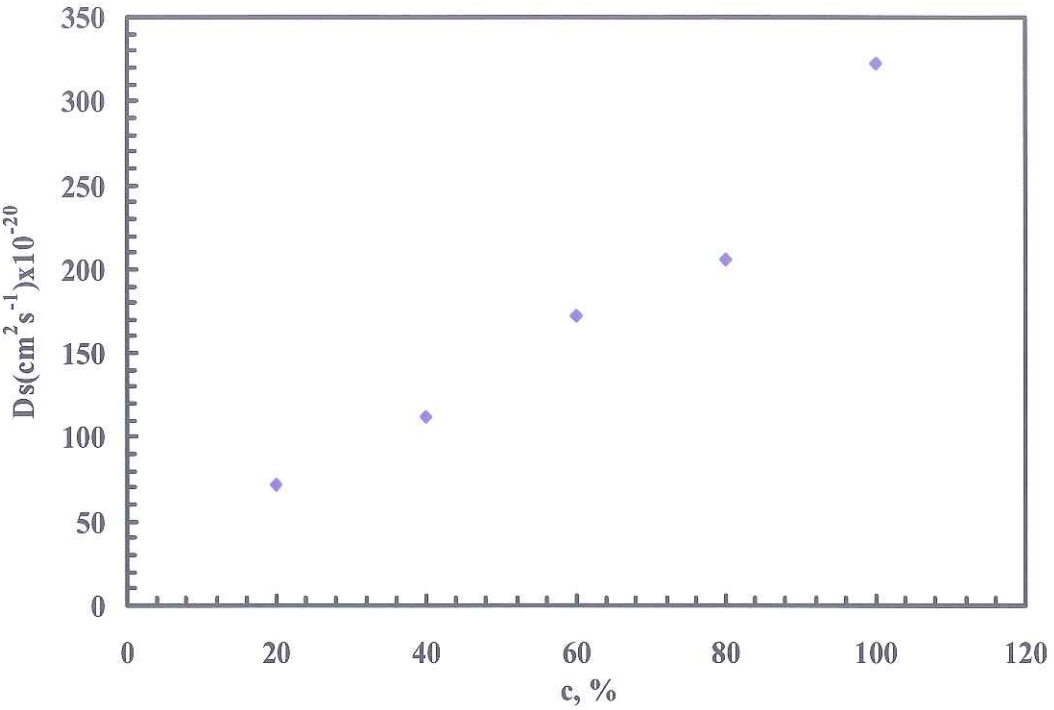
$[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın karekökü ne karşı grafiği Eşitlik (2.10) kullanılarak Şekil 3.58'deki gibi elde edilmiştir. Eğim yardımıyla FY2 için toluen buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları Şekil 3.59 ve 3.60'ta gösterildiği gibi yavaş ve hızlı süreçte hesaplanmıştır.



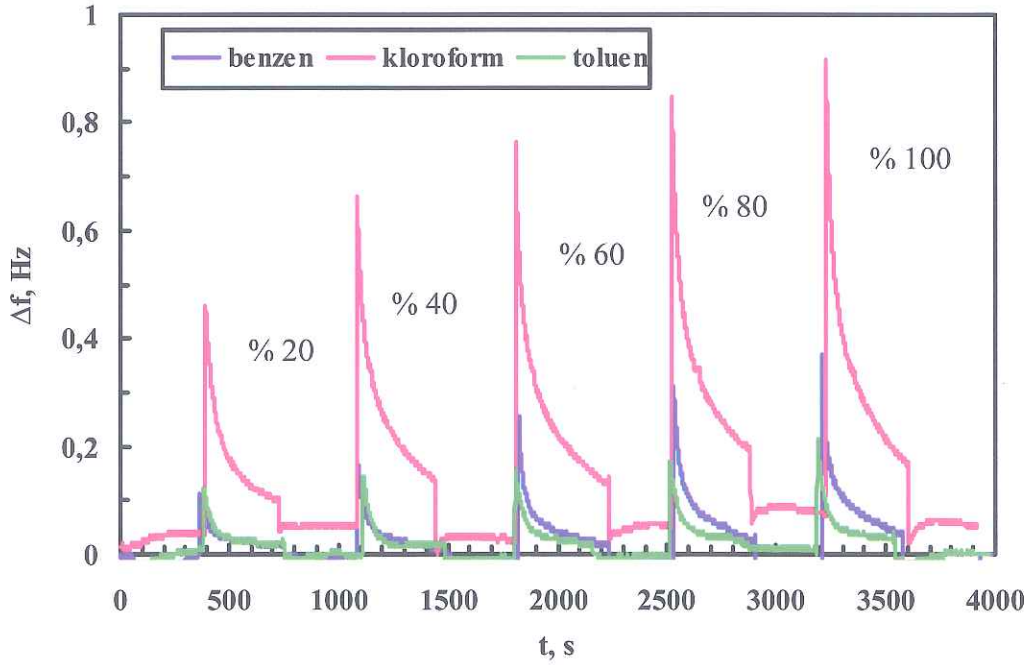
Şekil 3.58: FY2 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği.



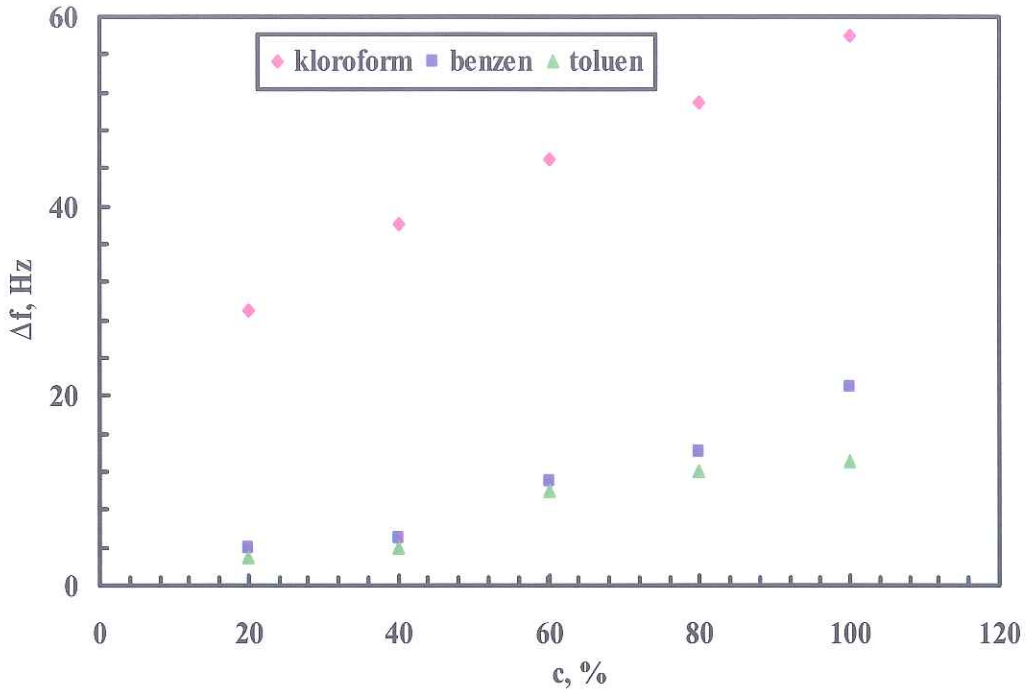
Şekil 3.59: FY2 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



Şekil 3.60: FY2 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



Şekil 3.61: FY2 LB ince filmin farklı organik buharlar için kinetik çalışması.



Şekil 3.62: FY2 LB ince filmin farklı gazlar için konsantrasyona bağlı frekans değişimi.

Şekil 3.61 ve Şekil 3.62'ye bakıldığında FY2 LB ince filmin en çok frekans değişimi, kloroform buharı için gözlenmiştir. Benzen ve toluen buharı için frekans değişimi birbirlerine yakın değerde gözlenmiştir.

Tablo 3.11'de, FY2 maddesinin KKM'de alınan LB gaz sensör ölçümleri, kloroform, benzen ve toluen için yavaş süreçte incelendiğinde; toluen buharının % 20 konsantrasyon değerindeki difüzyon katsayısı değeri kloroform ve benzen buharlarına göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Etkileşme sürecinde, toluen buharına ait moleküller ince film yüzey içerisine daha hızlı difüz olmuştur. Benzen buharı % 40, % 60, % 80 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde molekül ağırlığının diğer organik buharlara göre düşük olmasından dolayı, benzen molekülleri ince film içine daha hızlı difüz olmuştur.

Kloroform, benzen ve toluen buharları hızlı süreçte incelendiğinde; % 20, % 60 ve % 80 konsantrasyon değerindeki toluen buharına ait difüzyon katsayısı değerleri diğer organik buharlara göre daha fazla olmuştur. % 20 konsantrasyon değerinde kloroform buharı moleküllerinin etkileşme ortamında mol başına

kapladıkları hacim, benzen buharına göre az olduğundan, ince film sensörü içine benzen buharına kıyasla daha hızlı difüz olmuştur. % 40 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde benzen buharının molekül ağırlığının diğer organik buharlara daha düşük olması, etkileşme ortamında benzen moleküllerinin daha hızlı yayılmasına neden olmuştur. Bu durum benzen buharının ince film sensörü içerisine daha hızlı yayılmasını sağlamıştır.

Tablo 3.11: FY2 maddesine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

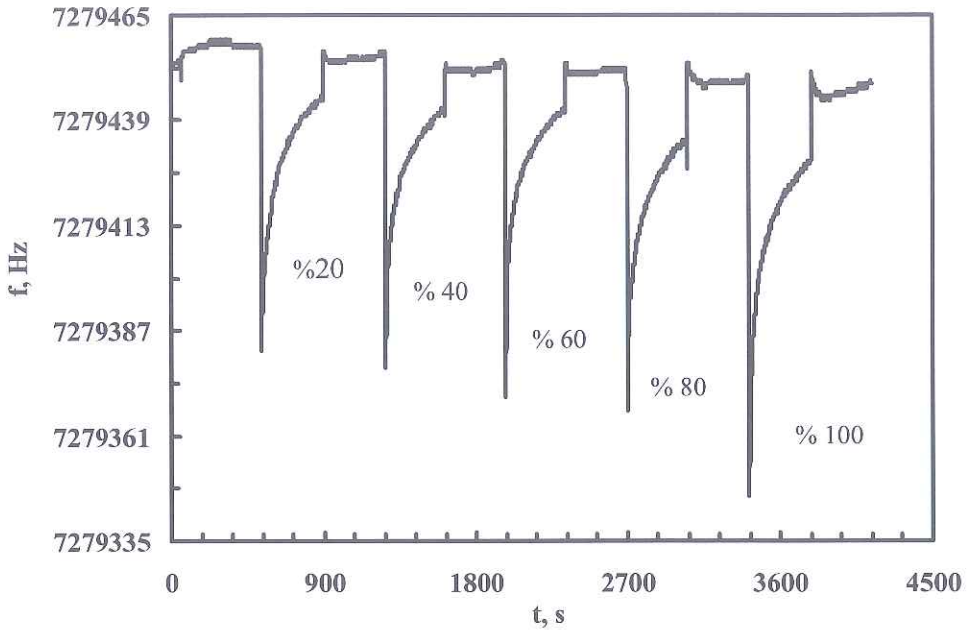
	Hızlı Süreç			Yavaş Süreç		
C, (%)	Ds-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}
% 20	51,50	25,23	71,10	7,73	8,44	11,62
% 40	80,47	119,77	112,05	11,49	26,14	14,19
% 60	136,00	157,73	171,54	18,38	28,58	21,76
% 80	157,73	185,92	206,01	30,73	54,90	39,43
% 100	260,73	389,49	321,90	47,46	68,70	51,50

3.24 FY3 Maddesi Kinetik Sonuçları

Benzer şekilde bu bölümde de, kuartz kristal üzerine 10 tabaka FY3 LB filmi üretilerek, organik buharlarla olan zararlı organik buhar ile etkileşmeleri incelenmiş ve Fick yasasından faydalanılarak difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

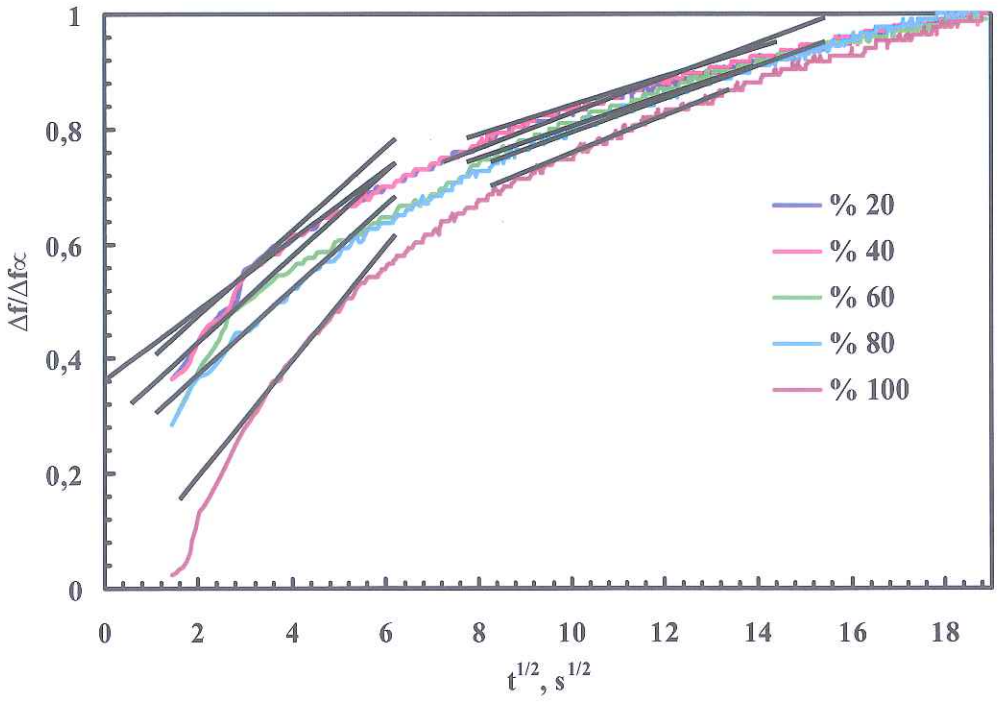
3.24.1 Kloroform Buharı Sonuçları

Şekil 3.63 kloroform buharı ile FY3 LB filmi arasındaki farklı konsantrasyonlarda etkileşmelerini göstermektedir. kloroform buharının konsantrasyon oranı arttıkça, frekans değişimi de artmaktadır.

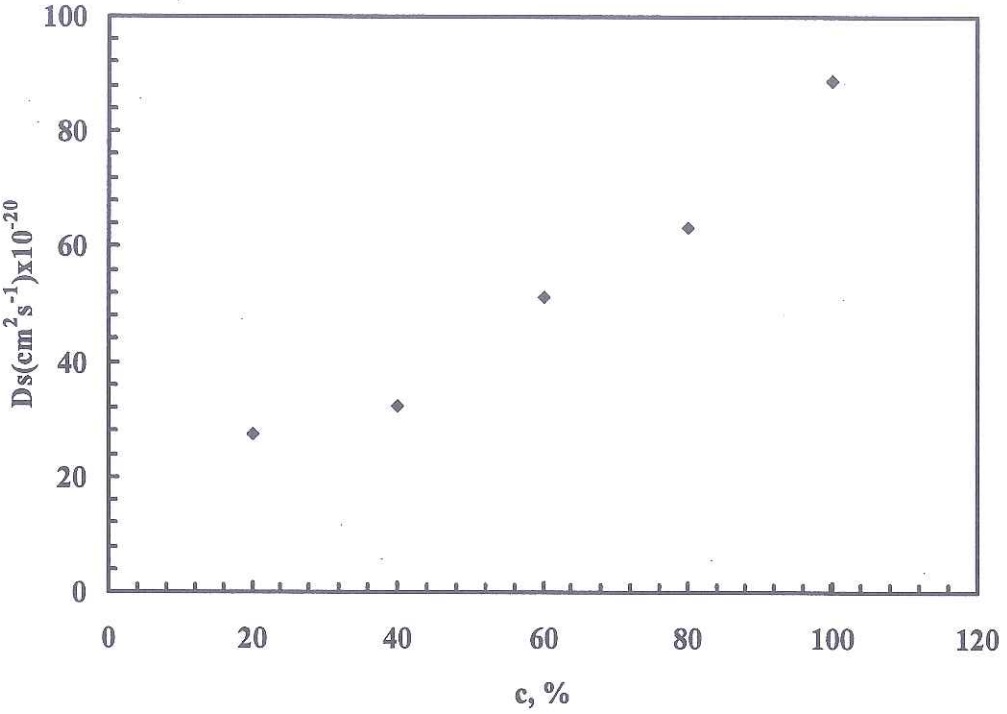


Şekil 3.63: FY3 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesi.

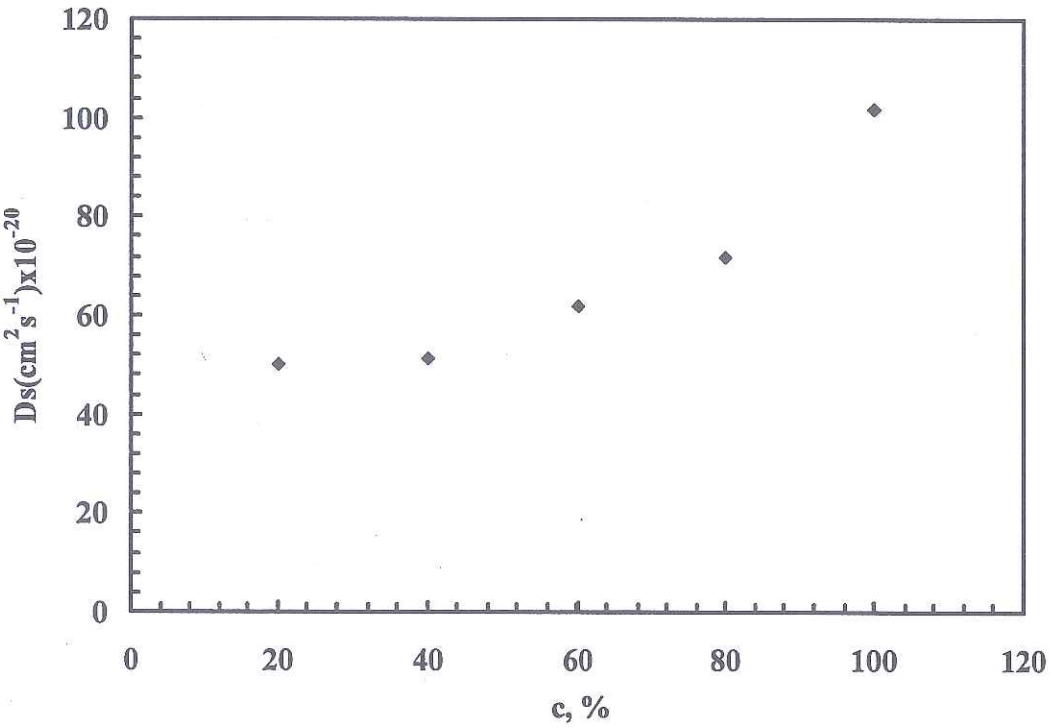
Şekil 3.64'te $[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın karekköüne karşı grafiği verilmiş ve eğimden Şekil 3.65 ve 3.66'da gösterildiği gibi FY3 için kloroform gazının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları yavaş ve hızlı süreçte hesaplanmıştır.



Şekil 3.64: FY3 LB ince film ile kloroform buharı etkileşmesinin zamanın karekköüne karşı frekans değişimi grafiği.



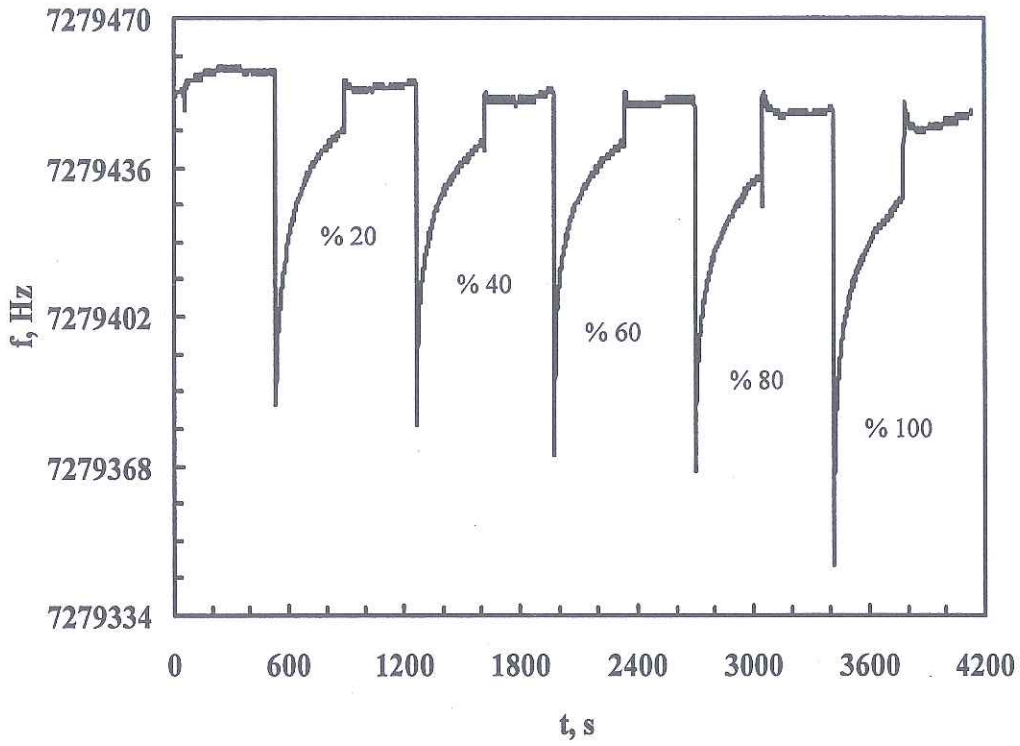
Şekil 3.65: FY3 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



Şekil 3.66: FY3 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

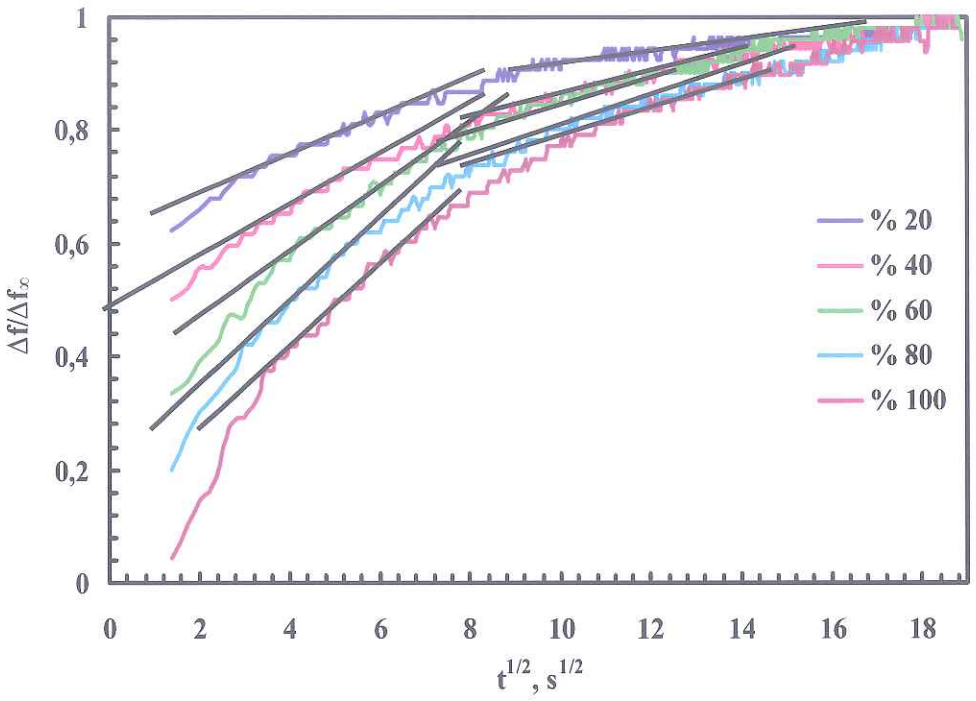
3.24.2 Benzen Buharı Sonuçları

FY3 LB ince film, benzen buharına beş kez farklı konsantrasyonlarda maruz bırakılmış ve elde edilen grafik Şekil 3.67'de verilmiştir. FY3 LB filminin, benzen buharına karşı tepki verdiği ve bunun konsantrasyon oranına bağlı olduğu gözlenmiştir.

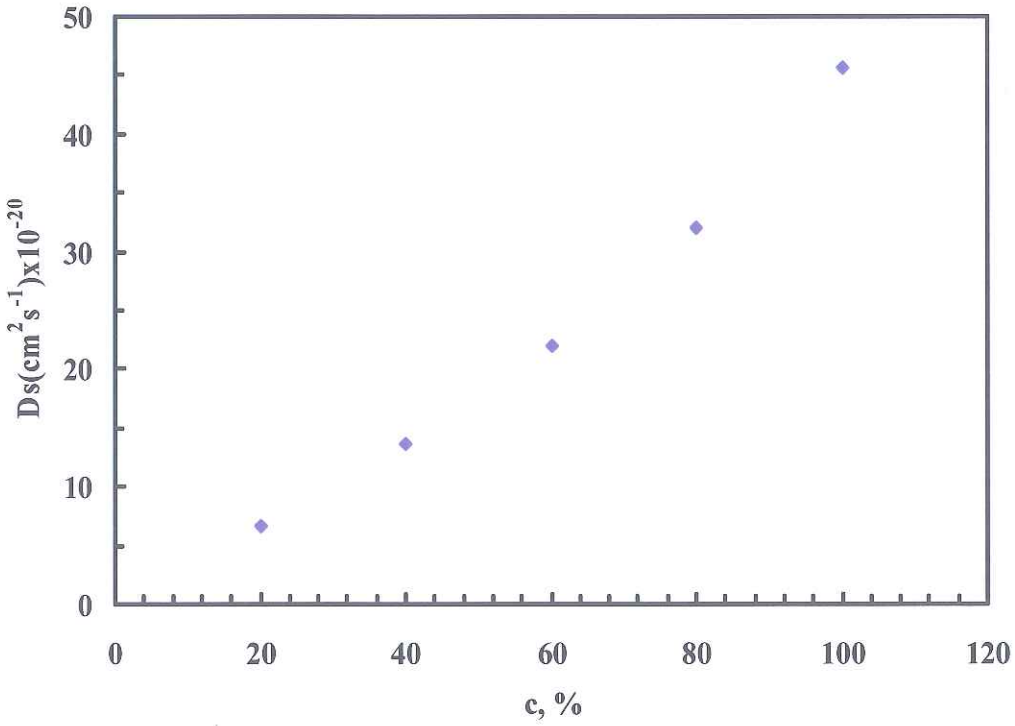


Şekil 3.67: FY3 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesi.

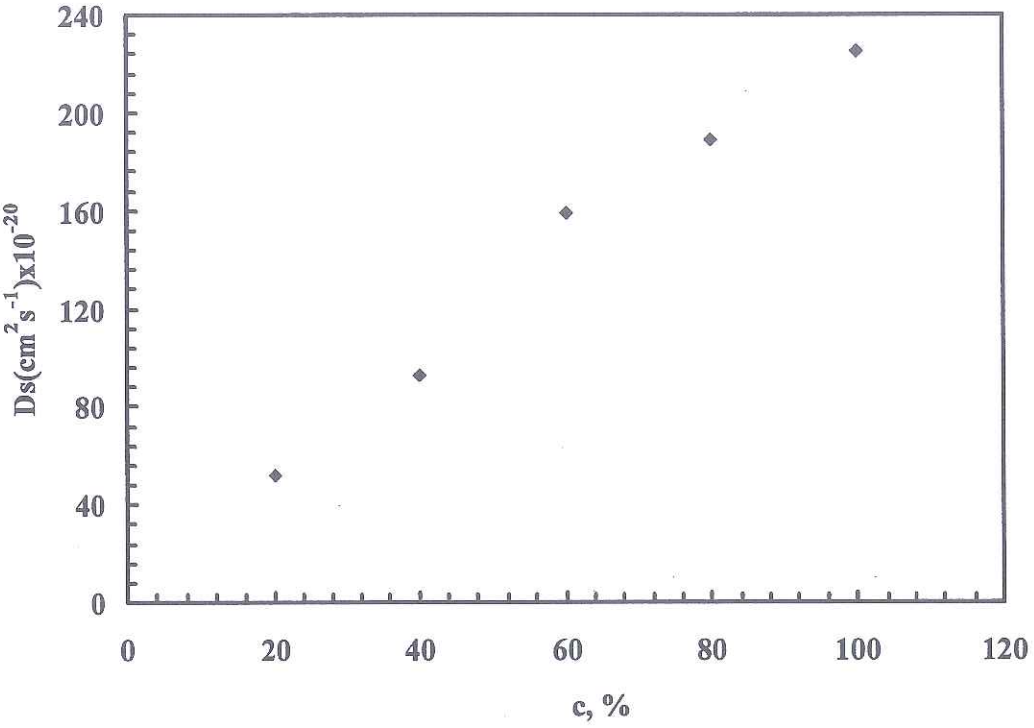
Şekil 3.68'de $[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın karekökü ne karşı grafiği, Şekil 3.69 ve 3.70'te ise FY3 maddesinin sırası ile yavaş ve hızlı süreçte konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı değişimi verilmiştir.



Şekil 3.68: FY3 LB ince film ile benzen buharı etkileşmesinin zamanın karekökü ne karşı frekans değişimi grafiği.



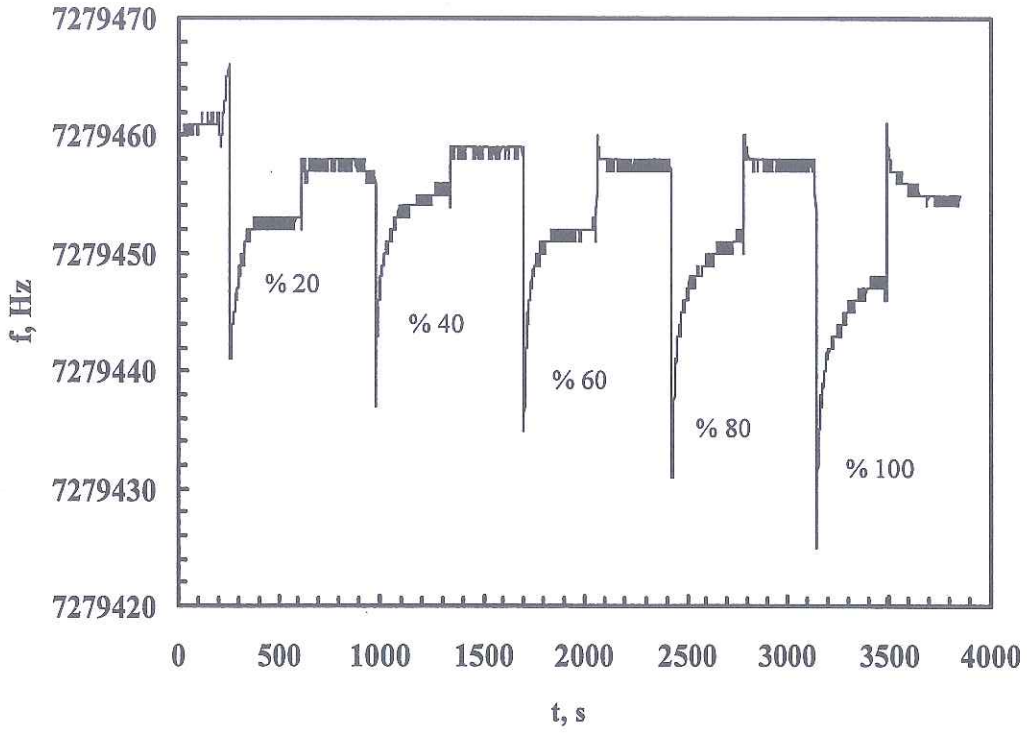
Şekil 3.69: FY3 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.



Şekil 3.70: FY3 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

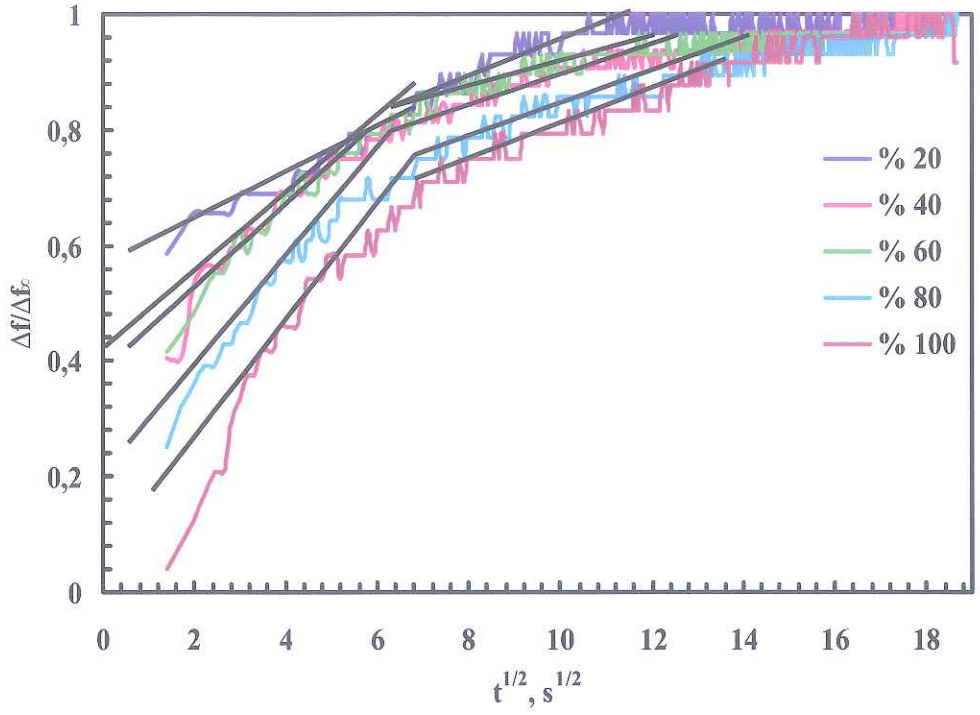
3.24.3 Toluen Buharı Sonuçları

Şekil 3.71'de verildiği gibi, toluen buharı ortama beş kez farklı konsantrasyonlarda gönderilmiş ve frekans değerleri kaydedilmiştir. FY3 maddesi ile kaplanan LB ince film sensörünün toluen buharına karşı tepkisi; kloroform ve benzen buharlarında olduğu gibi, konsantrasyon oranı arttıkça frekans değişiminin arttığı gözlenmiştir.

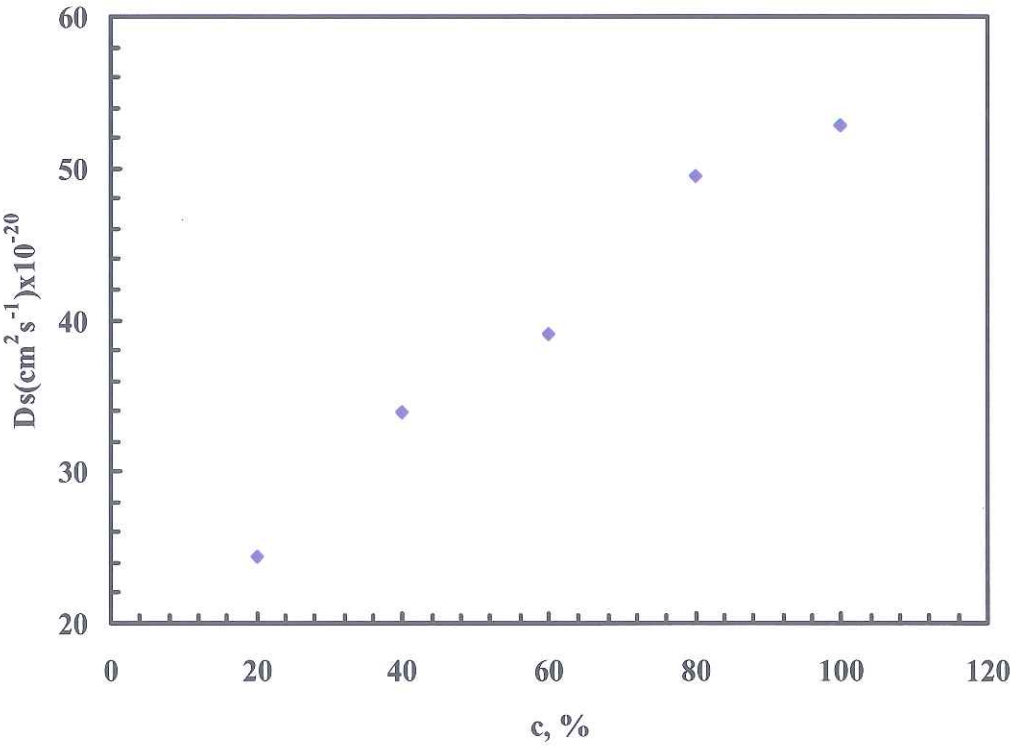


Şekil 3.71: FY3 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesi.

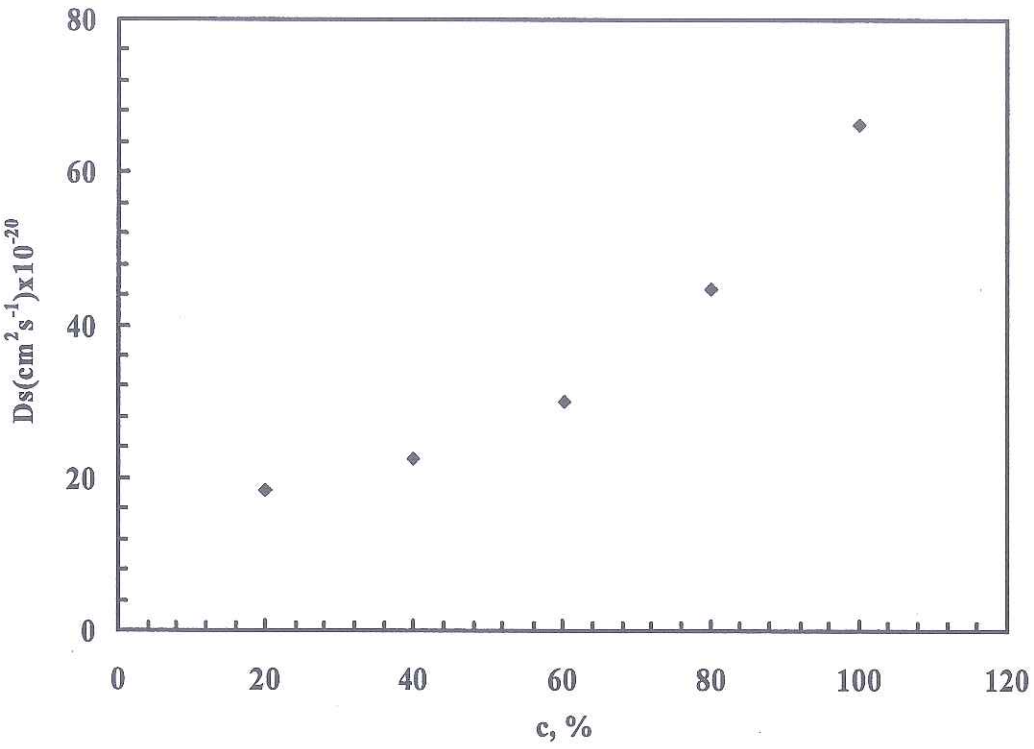
$[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın karekökü ne karşı grafiği Şekil 3.72'de verilmiş ve bu grafiğin eğiminden FY3 için toluen gazının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları Şekil 3.73 ve 3.74'te gösterildiği gibi yavaş ve hızlı süreçte hesaplanmıştır.



Şekil 3.72: FY3 LB ince film ile toluen buharı etkileşmesinin zamanın karekköküne karşı frekans değişimi grafiği.



Şekil 3.73: FY3 maddesinin yavaş süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

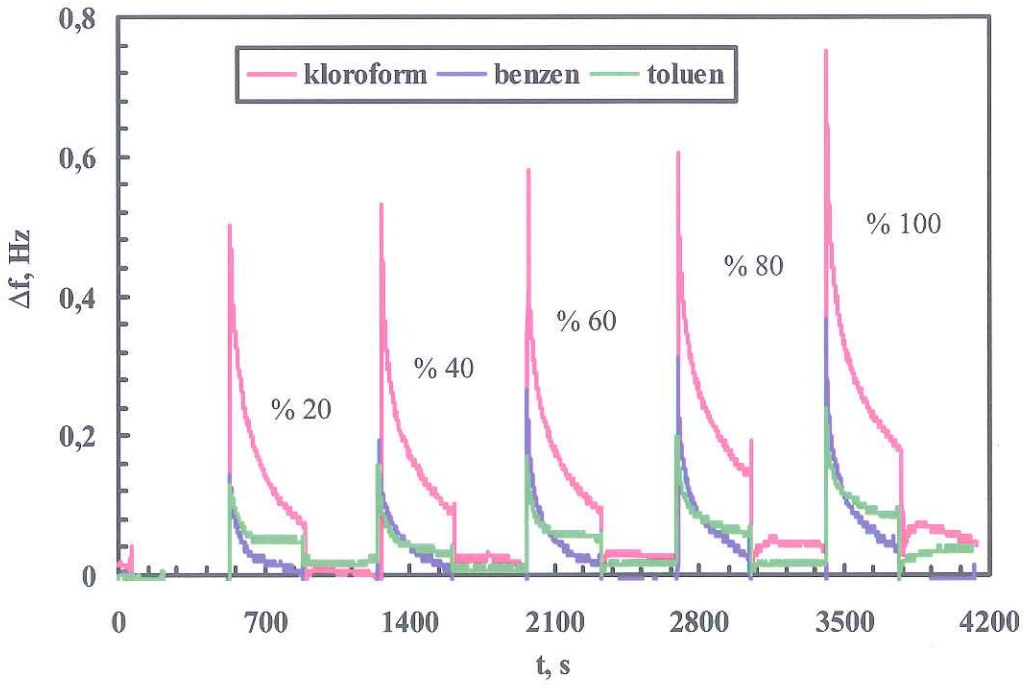


Şekil 3.74: FY3 maddesinin hızlı süreçte konsantrasyona bağlı değişimi.

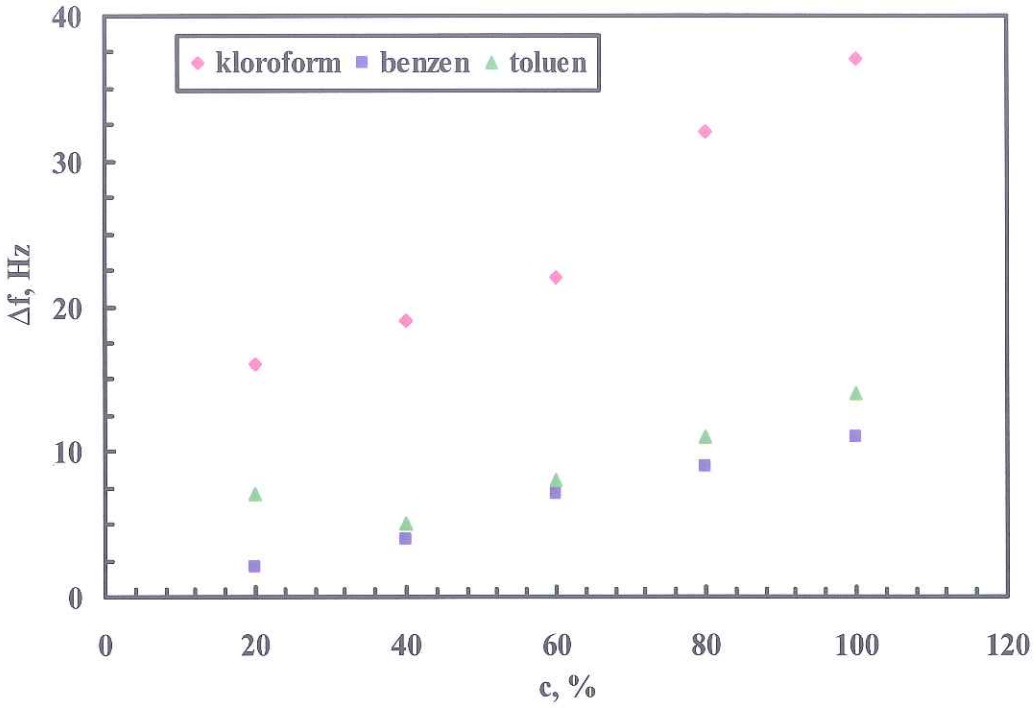
Şekil 3.75 ve Şekil 3.76'da görüldüğü gibi, FY3 maddesinin KKM'de alınan üç farklı organik buhar (benzen, kloroform ve toluen) için elde edilen LB gaz sensör ölçümlerinde, LB film sensörü en çok kloroform buharı için frekans değişimi göstermiştir. LB gaz sensör ölçümleri, kloroform, benzen ve toluen için yavaş süreçte Tablo 3.12 incelendiğinde; kloroform buharına ait yavaş süreçteki % 20, % 60, % 80 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde kloroform buharına ait difüzyon katsayısı değerleri, benzen ve toluen buharlarına göre daha fazla olmuştur. Viskozite değerinin diğer organik buharlara göre daha düşük olması, etkileşme ortamında kloroform buhar moleküllerinin mol başına kapladıkları hacmin daha küçük olması, kloroform moleküllerinin yavaş süreçte ince filmin içerisine daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır. Kloroform buharından sonra toluen buharının difüzyon katsayısı değeri aynı konsantrasyon değerlerinde benzen buharına göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Toluen buharının viskozite değerinin benzen buharına göre daha düşük olması, bu bağlamda toluen moleküllerin etkileşme ortamında ilerlerken karşılaştıkları sürtünme direncinin

benzen buharına göre daha düşük olması, toluen buharının ince film içerisine benzen buharına göre daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır.

Kloroform, benzen ve toluen buharları hızlı süreçte incelendiğinde; bütün konsantrasyon değerlerinde benzen buharına ait difüzyon katsayısı değerleri kloroform ve toluen buharlarına göre daha fazla olmuştur. Benzen buharının molekül ağırlığının diğer buharlara göre daha düşük olması, benzen buharı moleküllerinin etkileşme ortamında daha hızlı hareket etmesini sağlamıştır. Böylece benzen buharı molekülleri ince filmin içine daha hızlı difüz olacaktır. Toluen buharının bütün konsantrasyon değerlerinde, molar hacminin kloroform ve benzen buharlarına göre daha fazla olması sebebi ile, etkileşme sırasında yüzeye tutunan ve mol başına düşen toluen moleküllerinin hacmi daha büyük olduğundan ince filmin içine daha yavaş difüz olmuştur.



Şekil 3.75: FY3 LB ince filmin farklı organik buharlar için kinetik çalışması.



Şekil 3.76: FY3 LB ince filmin farklı gazlar için frekans değişimi.

Tablo 3.12: FY3 maddesine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

	Hızlı Süreç			Yavaş Süreç		
C, (%)	Ds-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}	Ds-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-20}
% 20	50,10	51,80	18,28	27,30	6,70	24,41
% 40	51,46	93,00	22,56	32,50	13,55	33,86
% 60	61,81	159,09	30,10	51,46	21,89	39,02
% 80	71,91	189,15	44,87	63,32	31,96	49,43
% 100	101,91	224,65	66,38	88,92	45,50	52,83

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, FY1, FY2 ve FY3 kod isimli perilendiimid türevleri LB ince film maddeleri olarak seçilmiş ve bu maddelere ait, su yüzeyindeki davranışlarının incelenmesi için izoterm grafikleri elde edilmiştir. LB ince film üretimi için uygun yüzey basınç değerleri sırası ile FY1 için ~ 15-23 mN m^{-1}, FY2 için ~ 12-26 mN m^{-1}, FY3 için ~ 16-25 mN m^{-1} aralığında elde edilmiştir. LB ince film üretimi, üç madde için de 22,5 mN m^{-1} yüzey basınç değerinde gerçekleştirilmiştir. İzoterm grafiği yardımıyla molekül başına düşen alan değerleri de hesaplanmış ve LB ince film üretiminin gerçekleşebilmesi için su yüzeyinde düzenli tabaka oluşturdukları gözlenmiştir.

FY1, FY2 ve FY3 maddelerine ait LB ince filmler altın kaplı cam, cam ve kuartz yüzeyler üzerinde üretilmiştir. Üretilen filmlerin karakterizasyonu için farklı teknikler kullanılmıştır. Altın kaplı cam yüzey üzerine üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için YPR sistemi, cam yüzey üzerine üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür spektroskopisi, Floresans spektroskopisi ve AKM, kuartz yüzey üzerine üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için de KKM sistemi kullanılmıştır.

FY maddelerine ait cam yüzeye transfer grafiklerinden, yüzey alanında meydana gelen azalma miktarlarının her tabakada eşit miktarda molekülün cam yüzeye transfer olduğunu göstermiştir. Üretilen filmlerin homojenliği hakkında bilgi edinmek için transfer oranları hesaplanmıştır. Üç farklı FY maddelerine ait tüm transfer oranı değerleri, her bir tabaka için yaklaşık 0,90 ile 1,0 aralığında hesaplanmıştır ve bu değerler literatürde elde edilen benzer maddeler ile uyum içerisindedir. Bu değer aralığı, üretilen LB ince film tabakalarının homojenliğinin yüksek olduğunu göstermiştir.

UV-görünür spektroskopisi yardımıyla FY maddelerine ait cam yüzey üzerine kaplanan farklı tabaka sayılarındaki LB ince filmlerin düzeni hakkında bilgi edinebilmek için, tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin incelenmesi

yapılmıştır. FY1, FY2 ve FY3 maddeleri için sırası ile 500 nm, 484 nm ve 495 nm'de absorbans değerleri incelenmiştir. Üç madde için de tabaka sayısı arttıkça absorbans şiddetinin lineer olarak arttığı gözlenmiş ve literatür ile desteklenmiştir. Bu sonuçlar FY maddelerinin LB ince film maddesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Kuartz yüzey üzerine transfer edilmiş olan FY maddelerinin LB ince filmlerinin tabaka sayısına bağlı, frekans değişim grafikleri KKM yöntemiyle incelenmiş ve lineer ilişki gözlenmiştir. Bu sonuç tabaka sayısının kuartz yüzey üzerine düzenli bir şekilde ve eşit kütle miktarında gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak kuartz yüzey üzerine transfer edilen tabakaların kütle değerleri FY1 için 74 ng, FY2 için 49 ng ve FY3 için 115 ng olarak hesaplanmıştır.

FY maddelerinin, altın yüzey üzerine transferi YPR ölçümleriyle incelenmiştir. Elde edilen grafikler karşılaştırıldığında, FY maddelerinden üretilen LB ince filmlerin kalınlığı arttıkça, YPR eğrilerinde sağa doğru kaymalar gerçekleşmiştir. Bu kaymalar LB ince film üretiminin altın yüzey üzerine gerçekleştiğinin göstergesidir. Üretilen ince filmlerin tabaka sayısına bağlı olarak açılardaki değişim incelenmiş ve sonuç olarak tabaka sayısı arttıkça, açıdaki değişim lineer olarak elde edilmiştir. Bu ilişki her tabakanın transfer işlemi sırasında, altın cam yüzey üzerine eşit miktarda kütle transfer edildiğini göstermektedir. FY maddelerine ait LB filmlerin kalınlık hesapları, YPR spektrumları ve Winspall programı yardımıyla yapılmıştır. Üretilen bu LB filmlerin tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi incelenmiş ve bu ilişkinin lineer olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda FY maddelerine ait tek tabaka kalınlıkları da hesaplanmıştır. Teorik kalınlık değerleri ise Chem Office programı yardımıyla, deneysel kalınlık değerleri YPR spektrumlarından yararlanılarak elde edilmiştir. FY maddelerine ait tek tabaka teorik ve deneysel kalınlık değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Cam yüzey üzerine kaplanan farklı tabaka sayılarındaki FY LB ince filmlerin düzeni ve homojenliği hakkında bilgi edinmek için kullanılan diğer teknik de AKM'dir. Üretilen ince filmlerin iki ve üç boyutlu fotoğrafları elde edilmiştir. İki boyutlu görüntüde seçilen doğrultu boyunca z eksenindeki değişim

için ortalama kalınlık değerleri Quesant Scan Atomic Control programı kullanılarak tespit edilmiştir. Üretilen FY LB ince filmlerinin tabaka sayısı arttıkça z-eksenindeki değişim için kalınlığın arttığı gözlenmiştir.

UV-görünür spektroskopisi ve AKM sisteminden sonra floresans spektroskopisi de cam yüzey üzerine üretilen FY LB ince filmlerin karakterizasyonları için kullanılmıştır. Floresans spektroskopisi sonuçlarında elde edilen emisyon spektrumları, literatürde FY maddelerinin türevleri ile yapılan floresans spektroskopisi çalışmalarında elde edilen emisyon spektrumları ile uyum göstermektedir. FY LB filmlerin iki boyutlu floresans fotoğrafları FY maddelerinin floresans özelliğe sahip olduklarını göstermiştir.

Son bölümde, kuartz yüzey üzerinde üretilen FY LB ince filmlerin zararlı organik buharlara karşı tepkileri araştırılmıştır. Üretilen bu filmler kloroform, benzen ve toluen ile etkileşmeye bırakılmıştır. KKM sistemi yardımıyla ölçümler alınmış ve FY LB ince filmlerin organik buhar uygulamaları hakkında bilgi edinilmiştir. Aynı zamanda FY LB ince filmlerinin organik buharlar ile olan etkileşimlerinden ayrı ayrı difüzyon katsayısı hesabı yapılmıştır. Difüzyon katsayısı hesaplanırken Fick yasasından faydalanılmıştır.

Kloroform, benzen ve toluen buharları, FY1, FY2 ve FY3 LB ince film sensörlerinin bulundukları ortama beş farklı konsantrasyonlarda gönderilmiş ve frekans değerleri kaydedilmiştir. FY1 LB ince film sensörünün, kloroform, benzen ve toluen buharlarına karşı tepkisi incelendiğinde, üç organik buhar için de konsantrasyon oranı arttıkça frekans değişiminin arttığı gözlenmiştir. Organik buhar etkileşmelerinde, Eşitlik (2.11) kullanılarak $[\Delta f/\Delta f_\infty]$'un zamanın karekköküne karşı grafiği elde edilmiş ve bu grafiğin eğimi sayesinde FY1 için kloroform, benzen ve toluen buharlarının yavaş ve hızlı süreçlerde konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı değişimi hesaplanmıştır. Tablo 3.10'da verilen FY1 maddesinin KKM'de alınan, % 20 konsantrasyon değerindeki toluen buharının difüzyon katsayısı değeri, hızlı süreçte diğer organik buharlara göre daha fazla olduğu, yavaş süreçte ise toluen buharının difüzyon katsayısı değeri daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum hızlı süreçte toluen buharı moleküllerinin ince film yüzeyine tutunduktan sonra, ince film içerisine daha hızlı difüz olduğunu

ifade eder. Difüz olan toluen moleküllerin artması ve toluen buharının molar hacim değerinin diğer organik buharlara göre daha büyük olması, yavaş süreçte toluen buharının daha yavaş difüz olmasına neden olmuştur. % 40 konsantrasyon değerinde kloroform buharının difüzyon katsayısı değeri, hızlı ve yavaş süreçte diğer organik buharlara göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Kloroform buharının molar hacim değerinin diğer organik buharlara göre daha düşük olması, buna bağlı olarak kloroform buhar moleküllerinin mol başına kapladıkları hacmin daha küçük olması, kloroform buharının % 40 konsantrasyon değerinde ince filmin içine daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır. % 60, % 80 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde toluen buharı hızlı süreçte ince film içerisine daha hızlı difüz olmuştur. % 60 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde benzen buharı yavaş süreçte, molekül ağırlığının diğer organik buharlara göre daha düşük olması, benzen moleküllerinin ince film içerisine daha hızlı difüz olmasına olanak sağlamıştır. Yavaş süreçte, kloroform buharı % 80 konsantrasyon değerindeki difüzyon katsayısı değeri benzen ve toluen buharlarına göre daha fazla olması; kloroform buhar moleküllerinin mol başına kapladıkları hacmin az olması, ayrıca viskozite değerinin diğer organik buharlara göre düşük olmasından dolayı kloroform buharının ince film içerisine daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır.

N,N'-(glycine t- butylester)-3,4:9,10-perylendiimide (FY1) maddesi, LB ince film üretimi ve karekterizasyonu için seçilmiş ve üretilen FY1 ince film sensörünün kloroform, benzen, toluen, izopropil alkol ve etil alkol olmak üzere beş farklı organik buhara karşı hassasiyeti araştırılmıştır [98]. Yapılan çalışmada farklı tabakalarda cam ve kuartz yüzey üzerine FY1 LB ince filmleri üretilmiş ve bu filmlerin homojenliği UV-görünür spektroskopisi ile KKM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Cam yüzey üzerine kaplanan FY1 LB ince filme ait UV sonuçları incelendiğinde, tabaka sayısı arttıkça absorbans şiddetinin lineer olarak arttığı, benzen lineer ilişki kuartz yüzey üzerine kaplanan FY1 LB ince filme ait KKM sonuçlarında gözlenmiştir. Kuartz yüzey üzerine FY1 LB ince film sensörü üretilmiş ve zararlı organik buharlara karşı tepkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, FY1 LB ince film sensörünün en fazla frekans değişimini diğer organik buharlara kıyasla kloroform buharına karşı göstermiştir. Bu durum kloroform buharının molekül ağırlığının diğer buharlara göre daha fazla olmasından kaynaklanmıştır. Organik buharlar ile yapılan çalışmalarda, daha fazla molekül

ağırlığına sahip organik buharlar daha büyük hassasiyete sebep oldukları tespit edilmiştir [51]. FY1 LB ince fim sensörü kloroform buharından sonra en fazla tepkiyi izopropil alkole karşı göstermiştir. İnce film sensörünün toluen ve benzene karşı tepkisi karşılaştırıldığında, toluene daha fazla tepki verdiği gözlenmiştir. Bu durum toluen buharının molekül ağırlığının benzene göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. FY1 LB ince film sensörünün farklı konsantrasyon değerlerinde kloroform, benzen ve toluen buharlarına karşı tepkisi incelenmiştir. Konsantrasyon değeri arttıkça frekans değişimi de lineer olarak artmıştır. Bu çalışmada FY1 LB ince film sensörünün hassasiyeti ve dedekte limit değerleri hesaplanmıştır. Hassasiyet değerleri kloroform, benzen ve toluen için sırası ile 3,91 (Hz/ppm)x10^{-4}, 3,50 (Hz/ppm)x10^{-4}, 3,22 (Hz/ppm)x10^{-4}, dedekte limit değerleri ise sırası ile 1,53 (ppm)x10^{4}, 1,71 (ppm)x10^{4}, 1,86 (ppm)x10^{4} olarak hesaplanmıştır.

FY2 LB ince film sensörünün, kloroform, benzen ve toluen buharlarına karşı tepkisi incelenmiş ve konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı değişimi hesaplanmıştır. FY1 LB ince film sensöründe olduğu gibi konsantrasyon oranı arttıkça frekans değişiminin de arttığı gözlenmiştir. Tablo 3.11'den, toluen buharının % 20 konsantrasyon değerindeki difüzyon katsayısı değeri hızlı ve yavaş süreçte, % 60 ve % 80 konsantrasyon değerindeki difüzyon katsayısı değerleri hızlı süreçte diğer organik buharlara göre daha fazla olmuştur. Bu durum etkileşme sürecinde, toluen buharına ait moleküller ince film yüzey içerisine daha hızlı difüz olduğunu gösterir. Benzen buharının molekül ağırlığının diğer organik buharlara göre düşük olmasından dolayı, hızlı süreçte % 40 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde, yavaş süreçte ise % 40, % 60, % 80 ve % 100 konsantrasyon değerlerinde benzen buharı molekülleri ince film içine daha hızlı difüz olduğu tespit edilmiştir.

FY3 LB ince film sensörünün, kloroform, benzen ve toluen buharlarına karşı tepkisinde, konsantrasyon oranı arttıkça frekans değişiminin de arttığı gözlenmiştir. Yavaş ve hızlı süreçlerde konsantrasyona bağlı difüzyon katsayısı değişimi hesabı FY3 LB ince film sensörü için de yapılmış ve sonuçları Tablo 3.12'de verilmiştir. Benzen buharı hızlı süreçte % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 olmak üzere bütün konsantrasyon değerlerinde difüzyon katsayısı değeri

diğer organik buharlara göre daha fazla olmuştur. Benzen buharının molekül ağırlığının diğer buharlara göre daha düşük olmasından dolayı, benzen buharı molekülleri daha hızlı hareket edecektir. Bu bağlamda benzen buharı molekülleri ince filmin içine daha hızlı difüz olacaktır. Toluen buharı hızlı süreçte bütün konsantrasyon değerlerindeki difüzyon katsayısı değerleri en düşük olmuştur. Toluen buharı moleküllerinin mol başına kapladıkları hacim diğer organik buharlara göre daha fazla olduğundan, etkileşme sırasında yüzeye tutunan toluen molekülleri ince filmin içine daha yavaş difüz olacaktır. Kloroform buharına ait yavaş süreçteki % 20, % 60, % 80 ve % 100 konsantrasyon değerlerindeki difüzyon katsayısı, diğer organik buharların difüzyon katsayısı değerlerine göre daha fazla olmuştur. Kloroform buhar moleküllerinin mol başına kapladıkları hacmin daha küçük olması ve viskozite değerinin diğer organik buharlara göre daha düşük olması, kloroform moleküllerinin yavaş süreçte ince filmin içerisine daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır. Aynı konsantrasyon değerlerinde kloroform buharından sonra toluen buharının difüzyon katsayısı daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Toluen buharının viskozite değerinin benzen buharına göre daha düşük olması, toluen buharı moleküllerinin ince film içerisine benzen buharına kıyasla daha hızlı difüz olmasını sağlamıştır.

Bu doktora tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda, FY1, FY2 ve FY3 kod isimli perilen türevi maddelerinden LB ince film üretiminin mümkün olduğu, organik buharlara karşı olan tepkileri ve etkileşme mekanizması incelendiğinde, sensör maddesi olarak duyarlı, geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir tepkiler verdiği görülmüştür. Bu maddelerin sensör maddesi olarak potansiyel uygulama alanına sahip olacağı bu çalışma ile ortaya çıkmış ve bu maddelerin literatüre kazandırılması sağlanmıştır.

Gelecekte yapılabilecek çalışmalar arasında, FY maddeleri ve diğer perilendiimid türevlerine ait ince film üretimi spin kaplama yöntemiyle gerçekleştirilip, LB ince filmleri ile üretim kaliteleri karşılaştırılabilir. LB ince film tekniği ile çok tabakalı ince filmler üretilip, perilendiimid maddeler için optimum kalınlık hesabı yapılabilir. FY maddelerinin diğer farklı organik buharlara karşı duyarlılığı YPR tekniği kullanılarak incelenip, KKM sonuçları ile karşılaştırılabilir.

5. KAYNAKLAR

[1] MEGEP, "*Kimya Teknolojisi Benzen Türevleri ve Prosesleri*", Ankara, 3-6, (2007).

[2] http://www.solverkimya.com/site/makaleler/endustriyelurunlermakaleleri/solventler-ve-sagligimiza-etkileri.html, (06.01.2012).

[3] Gülsün, M., Uzun, Ö. and Doruk A., "Corpus Callosum Necrosis with Psychiatric Symptoms Resulting From Chronic Toluene Intoxication/Exposure: A Case Presentation", *Journal of Dependence*, 7, 44-48, (2006).

[4] Langhals, H., "Control of the interactions in multichromophores: Novel concept.perylene bisimides as components for larger functional units", *Helvevica Chimica Acta,* 88 (12), 3277-3296, (2005).

[5] Kızılok, Ş., "Singlet O_2 Oluşturabilecek Yüksek Fotoaktiviteye Sahip Perilen Diimidlerin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa, (2008).

[6] Karagöz, S., "Fluoresan boyarmaddelerle çeşitli lif boya-baskı olanakları ve haslıkları geliştirilmesinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir, (2008).

[7] Sadrai, M., Hadel, L., Sauers, R. R., Husain, S., Krogh-Jespersen, K. and Westbrook, J. D., "Lasing action in a family of perylene derivatives: singlet absorption and emission spectra, triplet absorption and oxygen quenching constants, and molecular mechanics and semiempirical molecular orbital calculations", *J. Phys. Chem.*, 96, 7988-7996, (1992).

[8] Dinçalp, H., Avcıbası, N. and Icli, S., "Spectral properties and G-quadruplex DNA bindingselectivities of a series of unsymmetrical perylene diimides", *J. Photochem. Photobiol : A Chem.*, 185 (1), 1-12, (2007).

[9] Avcıbası U., Dinçalp H., Ünak T., Yildirim T., Avcıbasi N., Duman Y., et al., "Preliminary tests of the radiopharmaceutical potential of N-(2,6-diisopropylphenyl)-N'-(4-pyridyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide radiolabeled with 131I", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273 (3), 669-675, (2007).

[10] Icli, S., Demiç, S., Dindar, B., Doroshenko, A.O. and Timur, C., "Photophysical and photochemical properties of a water-soluble perylene diimide derivative", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136, 15-24, (2000).

[11] El-Daly, S. A., Awad, M. K., Abdel-Halim, S. T. and Dowidar, D. A., "Photophysical properties and semiempirical calculations of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic tetramethylester (PTME)", *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 1063-1069, (2008).

[12] Zafer, C., Karapire, C., Sariciftci, N. S. and Icli, S., "Characterization of N, N'-bis-2- (1-hydoxy-4-methylpentyl)-3, 4, 9, 10-perylene bis (dicarboximide) sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells with polythiophene hole conductors", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88, 11-21, (2005).

[13] Gregg, B. A. and Cormier, R. A., "Doping molecular semiconductors: n-type doping of a liquid crystal perylene diimide", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7959-7960, (2001).

[14] Breeze, A. J., Salomon, A., Ginley, D. S., Gregg, B. A., Tillmann, H. and Horhold, H. H., "Polymer-perylene diimide heterojunction solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3085-3087, (2002).

[15] Kim, M. H., Cho, M. J., Kim, K. H., Hoang, M. H., Lee, T. W., Kang, J. J. N. S., et al., "Organic donor-σ-acceptor molecules based on 1,2,4,5-tetrakis((E)-2-(5′-hexyl-2,2′-bithiophen-5-yl)vinyl)benzene and perylene diimide derivative and their application to photovoltaic devices", *Organic Electronics*, 10, 1429-1441, (2009).

[16] Gomez, R., Veldman, D., Blanco, R., Seoane, C., Segura, J. L., and Janssen, R. A. J., "Energy and electron transfer in a poly(fluorene-alt-phenylene) bearing perylenediimides as pendant electron acceptor groups", *Macromolecules*, 40 (8), 2760-2772, (2007).

[17] Qian, G., Yang, Y., Wang, Z., Yang, C., Yang, Z. and Wang, M., "Photostability of perylene orange, perylene red and pyrromethene 567 laser dyes in various precursors derived gel glasses", *Chemical Physics Letters*, 368, 555-560, (2003).

[18] Gvishi, R., Reisfeld, R. and Brushtein, Z., "Spectroscopy and laser action of the red perylimide dye" in various solvents", *Chem. Phys. Lett.*, 213, 338-344, (1993).

[19] Zhang, Y., Xu, Z., Cai, L., Lai, G., Qiu, H. and Shen, Y., "Highly soluble perylene tetracarboxylic diimides and tetrathiafulvalene-perylene tetracarboxylic diimide-tetrathiafulvalene triads", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200, 334-345, (2008).

[20] Hayes, R. T., Wasielewski, M. R. and Gosztola, D., "Ultrafast photoswitched charge transmission through the bridge molecule in a donor-bridge-acceptor system", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5563-5567, (2000).

[21] Davis, W. B., Svec, W. A., Ratner, M. A. and Wasielewski, M. R., "Molecular-wire behaviour in p-phenylenevinylene oligomers", *Nature*, 396, 60-63, (1998).

[22] Tomizaki, K., Thamyongkit, P., Robert, S. L. and Lindsey, J. S., "Practical synthesis of perylene-monoimide building blocks that possess features appropriate for use in porphyrin-based light-harvesting arrays", *Tetrahedron,* 59 (8), 1191-1207, (2003).

[23] Tomizaki, K., Loewe, R. S., Kirmaier, C., Schwartz, J. K., Retsek, J. L., Bocian, D. F., et al., "Synthesis and photophysical properties of light-harvesting arrays comprised of a porphyrin bearing multiple perylene-monoimide accessory pigments", *J. Org. Chem.,* 67, 6519-6534, (2002).

[24] Fuller, M. J., Walsh, C. J., Zhao, Y. and Wasielewski, M. R., "Hybrid photorefractive material composed of layered conjugated polymer and dye-doped liquid crystal films" *Chem. Mater.,* 14, 952-953, (2002).

[25] Fuller, M. J. and Wasielewski, M. R., "Photorefractivity in nematic liquid crystals using a donor-acceptor dyad with a low-lying excited singlet state for charge generation", *J. Phys. Chem. B,* 105, 7216-7219, (2001).

[26] Ding, B., Zhu, W., Jiang, X. and Zhang, Z., "White organic light-emitting diodes based on incomplete energy transfer from perylene to rubrene", *Solid State Communications*, 148, 226-229, (2008).

[27] Angadi, M. A., Gosztola, D. and Wasielewski, M. R., "Organic light emitting diodes using poly(phenylenevinylene) doped with perylenediimide electron acceptors" *Mater. Sci.Eng. B,* 63, 191-194, (1999).

[28] Ranke, P., Bleyl, I., Simmerer, J., Haarer, D., Bacher, A. and Schmidt, H. W., "Electroluminescence and electron transport in a perylene dye", *Appl. Phys. Lett.,* 71, 1332-1334, (1997).

[29] Yukruk, F., Dogan, A. L., Canpinar, H., Guc, D. and Akkaya, E. U., "Water soluble gren perylenediimide (PDI) dyes as potential sensitizers for photodynamic therapy", *Org. Lett.*, (Communication); 7 (14), 2885-2887, (2005).

[30] Briseno, A. L., Mannsfeld, S. C. B., Reese, C., Hancock, J. M., Xiang, Y., Jenekhe, S. A., et al., "Perylenediimide Nanowires and their use in fabricating field-effect transistors and complementary inverters", *Nano Letters*, 7, 2847-2853, (2007).

[31] Zang, L., Che, Y. and Moore, J. S., "One-dimensional self-assembly of planar π-conjugated molecules: adaptable building blocks for organic nanodevices", *Accounts of Chemical Research*, 41, 1596-1608, (2008).

[32] Graaf, H. and Schlettwein, D., "Influence of gas molecules on the charge carrier mobility in thin films of semiconducting perylene tetracarboxylic imides", *Journal of Applied Physics*, 100, 126104, (2006).

[33] Mohr, G. J., "Tailoring the sensitivity and spectral properties of a chromoreactand for the detection of amines and alcohols", *Analytica Chimica Acta*, 508, 233-237, (2004).

[34] Jiang, B. P., Guo, D. S. and Liu, Y., "Self-Assembly of amphiphilic perylene-cyclodextrin conjugate and vapor sensing for organic amines", *J. Org. Chem.*, 75, 7258-7264, (2010).

[35] Sasaki, D. Y., Singh, S., Cox, J. D. and Pohl, P. I., "Fluorescence detection of nitrogen dioxide with perylene/PMMA thin films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72, 51-55, (2001).

[36] Pitts Jr, J. N., Zielinska, B., Sweetman, J. A., Atkinson, R. and Win, A. M., "Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N_2O_5 under simulated atmospheric conditions", *Atmospheric Environment (1967)*, 19, 911-915, (1985).

[37] Caño, T. D., Parra, V., Rodríguez-Méndez, M. L., Aroca, R. and de Saja, J. A., "Molecular stacking and emission properties in Langmuir–Blodgett films of two alkyl substituted perylene tetracarboxylic diimides", *Organic Electronics*, 5, 107-114, (2004).

[38] Lehtivuori, H., Kumpulainen, T., Efimov, A., Lemmetyinen, H., Würthner, F. and Tkachenko, N. V., "Interlayer energy transfer between perylene dimide and phthalocyanine monolayers", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 211, 26-31, (2010).

[39] Aroca, R. and Clavijo, R. E., "Surface enhanced resonance Raman scattering of the perylene chromophore", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 47, 271-277, (1991).

[40] Lan, M. and Ikegami, K., "Mixing characterization of perylene and merocyanine Langmuir-Blodgett films", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 257, 225-229, (2005).

[41] Erdik, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Ankara: Gazi kitapevi, 12-14, (1998).

[42] Fernandes, A. N. and Richardson, T. H., "Characterisation and gas sensing properties of tert-butyl silicon-[bis ethlyoxy]-phthalocyanine LB films", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,* 284, 335-338, (2006).

[43] Cano, M., Castillero, P., Roales, J., Pedrosa, J. M., Brittle, S., Richardson, T., et al., "A transparent TMPyP/TiO2 composite thin film as an HCl sensitiveoptochemical gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 150, 764-769, (2010).

[44] Liu, L., Hu, L., Fu, H., Fu, Q. M., Liu, S. Z., Du, Z. L., et al., "Preparation, luminescence and photoelectric properties of LangmuireBlodgett films of alkynylplatinum(II)ezinc(II) porphyrinate/heteropolyoxometalate hybrid composites", *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, 1319-1324, (2011).

[45] Kucuk, A. C., Matsui, J. and Miyashita, T., "Langmuir–Blodgett films composed of amphiphilic double-decker shaped polyhedral oligomeric silsesquioxanes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 355, 106-114, (2011).

[46] Martyński, T., Hertmanowski, R., Stolarski, R. and Bauman, D., "Aggregates formation by perylene-like dyes in Langmuir–Blodgett films", *Thin Solid Films*, 516, 8834-8838, (2008).

[47] Bauman, D., Hertmanowski, R., Stefanska, K. and Stolarski, R., "The synthesis of novel perylene-like dyes and their aggregation properties in Langmuir and Langmuir- Blodgett films", *Dyes and Pigments*, 91, 474-480, (2011).

[48] Wolarz, E., Mykowska, E., Martynski, T. and Stolarski, R., "Electronic absorption and fluorescence of new tetrafluoro-pentenyl-perylene in isotropic solvents, liquid crystal layers, and LB films", *Journal of Molecular Structure,* 929, 79-84, (2009).

[49] Sauerbrey G., "Use of quartz vibration for weighing thin films on amicrobalance", *Z Physik;*155:206–12, (1959).

[50] Shin, H. K., Choi, Y. S., Lee, B. J. and Kwon, Y. S., "Characteristics of organic gas sensitivity in copolymer LB films", *Synthetic Metals,* 86, 2253-2254, (1997).

[51] Xu, Li., Hu, X., Lim, Y. T. and Subramanian,V. S., "Organic vapor adsorption behavior of poly(3-butoxythiophene) LB films on quartz crystal microbalance", *Thin Solids Films,* 417, 90-94, (2002).

[52] Escuderos, M. E., Sánchez, S. and Jiménez, A., "Quartz Crystal Microbalance (KKM) sensor arrays selection for olive oil sensory evaluation", *Food Chemistry*, 124, 857-862, (2011).

[53] Matsuguchi, M., Kadowaki, Y., Noda, K. and Naganawa, R., "HCl gas monitoring based on a KKM using morpholine functional styrene-*co*-chloromethylstyrene copolymer coatings", *Sensors and Actuators B*, 120, 462-466, (2007).

[54] Kim, S. R., Kim, J. D., Choi, K. H. and Chang, Y. H., "NO_2-sensing properties of octa(2-ethylhexyloxy) metallophthalocyanine LB films using quartz-crystal microbalance", *Sensors and Actuators B,* 40, 39-45, (1997).

[55] Shiratori, S. S., Kohno, K. and Yamada, M., "High performance smell sensor using spatially controlled LB films with polymer backbone" *Sensors and Actuators B,* 64, 70-75, (2000).

[56] Phelps, J. M. and Taylor, D. M., "Determining the relative permitivity and thickness of a lossless dielectric overlayer on a metal film using optically excited surface plasmon polaritons", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, 1080-1087, (1996).

[57] Manera, M. G., Fernandez , C. D. J., Maggioni, G., Mattei, G., Carturan, S., Quaranta, A., et al., "Surface plasmon resonance study on the optical sensing properties of nanometric polyimide films to volatile organic vapours", *Sensors and Actuators B,* 120, 712-718, (2007).

[58] Banerji, S., Peng, W., Kim, Y. C., Menegazzo, N.and Booksh, K. S., "Evaluation of polymer coatings for ammonia vapor sensing with surface plasmon resonance spectroscopy", *Sensors and Actuators B*, 147, 255–262, (2010).

[59] Manera, M. G., Cozzoli, P. D., Leo, G., Curri, M. L., Agostiano, A., Vasanelli, L., et al.,. "Thin films of TiO2 nanocrystals with controlled shape and surface coating for surface plasmon resonance alcohol vapour sensing", *Sensors and Actuators B*, 126, 562-572, (2007).

[60] Erdoğan, M., Çapan, R. and Davis, F., "Swelling behaviour of calixarene film exposed to various organic vapours by surface plasmon resonance technique", *Sensors and Actuators B,* 145, 66-70, (2010).

[61] Fernandez, C. D. J., Manera, M. G., Pellegrini, G., Bersani, M., Mattei, G., Rella, R., et al., "Surface plasmon resonance optical gas sensing of nanostructured ZnO films", *Sensors and Actuators B,* 130, 531-537, (2008).

[62] Capan, R., Özbek, Z., Göktas, H., Sen, S., Ince, F.G., Özel, M.E., et al., "Characterization of Langmuir–Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors ", *Sensors and Actuators B*, 148, 358-365, (2010).

[63] Erdogan, M., Çapan, I., Tarimci, Ç. and Hassan, A. K., "Modeling of vapor sorption in polymeric film studied by surface plasmon resonance spectroscopy", *Journal of Colloid and Interface Science,* 323, 235-241, (2008).

[64] Feresenbet, E. B., Dalcanale, E., Dulcey, C. and Shenoy, D. K., "Optical sensing of the selective interaction of aromatic vapors with cavitands", *Sensors and Actuators B,* 97, 211-220, (2004).

[65] Hassan, A. K., Nabok, A. V., Ray, A. K. and Kiousis, G., "The interaction of ozone with polyphenylsulfide thin films studied by ellipsometry and YPR", *Materials Science and Engineering C,* 22, 197-200, (2002).

[66] Hassan, A. K., Ray, A. K., Nabok, A. V. and Davis, F., "Spun films of novel calix[4]resorcinarene derivatives for benzene vapour sensing", *Sensors and Actuators B,* 77, 638-641, (2001).

[67] Rooney, J. and Hall, E. A. H., "Designing a curved surface YPR device", *Sensors and Actuators B,* 114, 804-811, (2006).

[68] Basova, T., Koltsov, E., Ray, A. K., Hassan, A. K., Gurek, A. G. and Ahsen, V., "Liquid crystalline phthalocyanine spun films for organic vapour sensing" *Sensors and Actuators B,* 113, 127-134, (2006).

[69] Hassan, A. K., Nabok, A. V., Ray, A. K., Lucke, A., Smith, K., Stirling, C. J. et al., "Thin films of calix-4-resorcinarene deposited by spin coating and Langmuir–Blodgett techniques: determination of film parameters by surface plasmon resonance", *Materials Science and Engineering C,* 8, 251-255, (1999).

[70] Cui, S., Jiang, L., Li, Y., Huang, C., Shi, G., Liu ,H., et al., "Fabrication and third-order nonlinearity of an ultrathin film containing perylene derivatives" *Thin Solid Films,* 515, 7140-7144, (2007).

[71] Sazakia, G., Fujino, T., Sadowski, J.T., Usami, N., Ujihara, T., Fujiwara, K., et al., "Epitaxial relation and island growth of perylene-3.4.9.10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin film crystals on a hydrogen-terminated Si(1 1 1) substrate", *Journal of Crystal Growth,* 262, 196-201, (2004).

[72] Ferguson, A. J. and Jones, T. S., "Spectroscopic evidence for aggregate formation in N,N0-bis(phenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (PPEI) films grown at room-temperature", *Chemical Physics Letters,* 474, 137-140, (2009).

[73] Das, A., Salvan, G., Kampen, T. U., Hoyer, W. and Zahn, D. R. T., "Influence of substrate surfaces on the growth of organic films", *Applied Surface Science*, 212, 433-437, (2003).

[74] Binsheng, Y., Hoegy, F., Mislin, G. L. A., Mesini, P. J. and Schalk, I. J., "Terbium, a fluorescent probe for investigation of siderophore pyochelin interactions with its outer membrane transporter FptA", *Journal of Inorganic Biochemistry,* 105 (10), 1293-1298, (2011).

[75] Hendrickson, L., Vlckova, A., Selstam, E., Huner, N., Öquist, G. and Hurry, V., "Cold acclimation of the Arabidopsis dgd1 mutant results in recovery from photosystem I-limited photosynthesis", *FEBS Letters*, 580, 4959-4968, (2006).

[76] Qu, P., Lu, H., Ding, X., Tao, Y. and Lu, Z., "Study on the interaction of 6-thioguanine with bovine serum albumin by spectroscopic techniques", *Journal of Molecular Structure,* 920, 172-177, (2009).

[77] Srivastava, A., Guisse, B., Greppin, H. and Strasser, R. J., "Regulation of antenna structure and electron transport in Photosystem II of Pisum sativum under elevated temperature probed by the fast polyphasic chlorophyll a fluorescence transient: OKJIP", *Biochimica et Biophysica Acta,* 1320, 95-106, (1997).

[78] Hu, J. W., Liu, B. R., Wu, C. Y., Lu, S. W. and Lee, H. J., "Protein transport in human cells mediated by covalently and noncovalently conjugated arginine-rich intracellular delivery peptides", *Peptides*, 30, 1669-1678, (2009).

[79] En, Z., Vasidov, A., Tsipin, V. V., Tillaev, T. and Jumaniyazova, G. I., "Study of element uptake in plants from the soil to assess environmental contamination by toxic elements", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,* 505, 462-465, (2003).

[80] Ramesh, K. H., Gupta, S. and Verma, R. S., "Assignment of human *MYCN* proto-oncogene to chromosome band 12q24 in higher primates", *Gene*, 177, 169-172, (1996).

[81] Zhu, L., Fang, Y., Liu, Z., Wang, P., Wang, Y. and Xu, H., "Rabbit anti-human leukocyte polyclonal antibody inhibits xenogeneic cell-mediated ımmune responses", *Transplantation Proceedings,* 40, 2760-2763, (2008).

[82] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion,* Oxford:Clarendon Press, 26-41, (1975).

[83] Kerp, H. R., Donker, H., Koehorst, R. B. M., Schaafsma, T. J. and Van Faassen, E.E., "Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications", *Chemical Physics Letters,* 298, 302-308, (1998).

[84] Chen, Y., Kong, Y., Wang, Y., Ma, P., Bao, M. and Li, X., "Supramolecular self- assembly study of a flexible perylenetetracarboxylic diimide dimer in Langmuir and Langmuir-Blodgett films", *J. Coll. Interf. Sci.,* 330, 421-427, (2009).

[85] Menikh, A. and Bouraoui, A., "Spectroscopic and electrochemical studies of N,N'-bis(decamethylcarboxylic)-3,4,9,10-perylene-bis(dicarboxyimide)", *J. Mol. Struc.*, 403, 189-197, (1997).

[86] Yukruk, F. and Akkaya, E., U., "Modulation of internal charge transfer (ICT) in a bay region hydroxylated perylenediimide (PDI) chromophore: a chromogenic chemosensor for pH", *Tetrahedron Lett.,* 46, 5931-5933, (2005).

[87] Kuş, M., "Sıvı kristal özellikli perilendiimidlerin sentezi ve organik fotosensörlerin fotofiziksel fotokimyasal parametrelerinin incelenmesi", Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, İzmir, (2006).

[88] Xu, S., Yang, M. and Cao, S., "A fluorescent copolyimide containing perylene, fluorene and oxadiazole units in the main chain", *Reactive & Functional Polymers*, 66, 471-478, (2006).

[89] Georgiev, N. I., Sakr, A. R. and Bojinov, V. B., "Design and synthesis of novel fluorescence sensing perylene diimides based on photoinduced electron transfer", *Dyes and Pigments,* 91 (3), 332-339, (2011).

[90] Belfield, K. D., Bondar M. V., Przhonska O. V. and Schafer K. J., "Photophysical characterization of 2,9-bis(7-benzothiazole-9,9_-didecylfluoren-2-yl)perylene diimide: a new standard for steady-state fluorescence anisotropy", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151, 7-11, (2002).

[91] Wang, Y., Chen, Y., Li, R., Wang, S., Su, W. and Ma, P., "Amphiphilic perylenetretracarboxyl diimide dimer and its application in field effect transistor", *Langmuir*, 23, 5836-5842, (2007).

[92] Bonnet, J. P., Tran-Van, F. and Chevrot, C., "Photoactive ionic assemblies between n dopable perylene and p dopable carbazole derivatives", *Synthetic Metals*, 156, 1292-1298, (2006).

[93] Dong, S., Zhang, X., Zhou, Y., Jiang, J. and Bian, Y., "Perylene diimide-appended mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) europium(III) double-decker complex: Synthesis, spectroscopy and electrochemical properties", *Dyes and Pigments*, 91, 99-104, (2011).

[94] Wang, M. and Wang, X., "P3HT/ZnO bulk-heterojunction solar cell sensitized by a perylene derivative", *Solar Energy Materials & Solar Cells,* 92, 766-771, (2008).

[95] Huang, W., Yan, D., Lu, Q. and Huang., Y., "Synthesis and characterization of highly soluble fluorescent main chain copolyimides containing perylene units", *European Polymer Journal,* 39, 1099-1104, (2003).

[96] Dinçalp, H., Kızılok, Ş. and Içli, S., "Fluorescent macromolecular perylene diimides containing pyrene or indole units in bay positions", *Dyes and Pigments*, 86, 32-41, (2010).

[97] Cardelli, A., Ricci, L., Ruggeri, G., Borsacchi, S. and Gepp, M., "Optical properties of a polyethylene dispersion with a luminescent silica prepared by surface grafting of a perylene derivative", *European Polymer Journal,* 47 (8), 1589-1600, (2011).

[98] Acikbas, Y., Capan,, R., Erdogan, M. and Yukruk, F., "Thin film characterization and vapor sensing properties of a novel perylenediimide material", *Sensors and Actuators B,* 160, 65-71, (2011).

EKLER

6. EKLER

EK A Düzlem İnce Film Yapısı İçin Fick'in İkinci Yasası

Fick 2. Yasası,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{A.1}$$

denklemiyle ifade edilir. Problemi çözümü için değişkenlere ayırma yöntemi uygulandığında;

$$C(x,t) = X(x)T(t) \tag{A.2}$$

eşitliği elde edilir. (A.2) eşitliği, Eşitlik (A.1)'de yazılırsa, iki adi diferansiyel denklemlere indirgenmiş olur. Buna göre;

$$X\frac{dT}{dt} = DT\frac{d^2X}{dx^2} \tag{A.3}$$

elde edilir. Her iki tarafı $X(x)T(t)$'e bölünüp değişkenlerine göre düzenleme yapılırsa,

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{D}{X}\frac{d^2X}{dx^2} \tag{A.4}$$

bulunur.

x ve t bağımsız değişkenler olduğundan eşitlik (A.4)'teki iki denklem $-\lambda^2 D$ gibi sabit bir değere eşitlenirse;

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{D}{X}\frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2 D \tag{A.5}$$

eşitliği elde edilir.

t, zamana bağlı kısmı ele alındığında;

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \tag{A.6}$$

Birinci mertebeden homojen lineer diferansiyel denklem elde edilir ve bu denklemin çözümü için her iki tarafın integrali alındığında;

$$T(t) = ke^{-\lambda^2 Dt} \tag{A.7}$$

eşitliği elde edilir. x'e bağlı diferansiyel denklem ise;

$$\frac{d^2X}{dx^2} + \lambda^2 X = 0 \tag{A.8}$$

İkinci dereceden lineer adi diferansiyeli çözmek için karakteristik denkleminden faydalanılarak,

$$X(x) = A\sin\lambda x + B\cos\lambda x \tag{A.9}$$

elde edilir. Bu durumda genel çözüm,

$$C(x,t) = (A\sin\lambda x + B\cos\lambda x)e^{-\lambda^2 Dt} \tag{A.10}$$

Bu kısmi diferansiyel denklemin genel çözümü, bu tipteki çözümlerin toplamından oluşur.

$$C(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} \left[(A_m \sin\lambda_m x + B_m \cos\lambda_m x)e^{-\lambda^2 Dt} \right] \tag{A.11}$$

Bu eşitlikteki A_m, B_m ve λ_m katsayıları, başlangıç ve sınır koşulları kullanılarak bulunur.

Başlangıç koşulu $C(x,0) = C_0$, sınır koşulları ise $C(0,t) = 0$ ve $C(l,t) = 0$'dir. Burada l değişkeni, x mesafesinin değişim aralığını vermekte ve bizim için film kalınlığını ifade ettiğinden l değişkeni yerine d değişkeni yazılmıştır.

$$x=0 \rightarrow C(0,t)=\sum_{m=1}^{\infty} B_m e^{-\lambda_m^2 Dt}=0 \qquad \text{(A.12)}$$

(A.12) eşitliğinden $B_m=0$ elde edilir.

$$x=d \rightarrow C(d,t)=\sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\lambda_m d + B_m \cos\lambda_m d e^{-\lambda_m^2 Dt}=0 \qquad \text{(A.13)}$$

$B_m=0$ ise, $A_m \sin\lambda_m d=0$ olur. Bu ifadeden de $\lambda_m=\frac{m\pi}{d}(m:1,2,...)$ elde edilir.

Başlangıç koşulunundan A_m değeri de hesaplanırsa;

$$C(x,t)=\sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\frac{m\pi x}{d}=C_0 \qquad \text{(A.14)}$$

Burada A_m katsayısını bulmak için her iki tarafı $\sin\frac{p\pi x}{d}$ ifadesi ile çarparız ve 0'dan d'e integre ederiz. Sağ tarafın integrali;

$$\int \sin\frac{m\pi x}{d}\sin\frac{p\pi x}{d}dx=\begin{Bmatrix}\frac{d}{2},(m=p)\\0,(m\neq p)\end{Bmatrix}$$

olduğundan sonuç; $A_m\frac{d}{2}$'dir.

Sol tarafın integrali ise;

$$\int_0^d C_0 \sin\frac{p\pi x}{d}dx=2C_0\frac{d}{m\pi}.$$

olur. Her iki sonuç yerine koyulup birbirine eşitlenirse $A_m=\frac{4C_0}{\pi}$

katsayısını elde edilmiş olur. Bulunan tüm değerler eşitlik (A.11)'de yerine yazıldığında,

$$C=\frac{4C_0}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{2n+1}e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{d^2}}\sin\frac{(2n+1)\pi x}{d} \qquad \text{(A.15)}$$

elde edilir.

Problem geçici durumları için, $C = \frac{C_0}{d} x$ için, bir kez integre edildiğinde,

$$\frac{\partial C}{\partial x} = k_1(t) \tag{A.16}$$

İkinci kez integre edildiğinde ise,

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = k_1(t)x + k_2(t) \tag{A.17}$$

Buradan geçici durumlar için çözüm ;

$$C_s(x,t) = k_1(t)x + k_2(t) \tag{A.18}$$

elde edilir. Başlangıç koşulu $C(x,t) = C_0$, sınır koşulları ise $C(0,t) = 0$ ve $C(d,t) = C_0$ 'dir. k_1 ve k_2 fonksiyonlarını belirlemek için sınır koşulları kullanılırsa:

$C_s(0,t) = k_2(t) = 0$ 'dır.

$C_s(d,t) = k_1(t)d + k_2(t) = C_0$ eşitliğinde de $k_1(t) = \frac{C_0}{d}$ olarak bulunur ve buradan geçici durumlar için çözüm;

$$C_s(x,t) = \frac{C_0}{d} x \tag{A.19}$$

elde edilir. Fick ikinci yasası eşitlik (A.1)'in çözümü eşitlik (A.17) ve diğer bir çözümün toplamı şeklinde ifade edilirse,

$$C(x,t) = V(x,t) + C_s(x,t) \tag{A.20}$$

olduğundan, bu durumda bulunması gereken çözüm V 'dir.

$$V(x,t) = C(x,t) - C_s(x,t) \tag{A.21}$$

olarak ifade edilen çözümü eşitlik (A.1) kısmi diferansiyel denklemini sağlar. Çözüme ulaşmak için başlangıç ve sınır koşullarını yerine yazdığımızda,

$$V(x,0)=C(x,0)-C_s(x,0)=C_0-\frac{C_0}{d}x \tag{A.22}$$

$$V(d,t)=C(d,t)-C_s(d,t)=C_0-C_0=0 \tag{A.23}$$

$$V(0,t)=C(0,t)-C_s(0,t)=0-0=0 \tag{A.24}$$

Böylece problemi homojen sınır koşuluna indirgemiş oluruz. Bu durum çözümün daha kolay bulunmasını sağlar. Çünkü homojen başlangıç koşulları değişken ayırma yönteminin (separation variables) uygulanması için gereklidir. Dolayısıyla,

$$V(x,t)=X(x)T(t) \tag{A.25}$$

şeklindeki çözümün bulunması gerekir. Böylece kısmi diferansiyel denklem daha kolay olan iki adi diferansiyel denkleme indirgenmiş olur.

$$V(x,t)=\sum_{m=1}^{\infty}\left(A_m \sin\lambda_m x+B_m \cos\lambda_m x\right)e^{-\lambda_m^2 Dt} \tag{A.26}$$

Eşitlik (A.24), (A.11) eşitliğine benzerdir, bu yüzden çözüm için yine aynı basamaklar yapılmış ve geçici durumlar için çözüm,

$$C=\frac{C_0 x}{d}+\frac{2C_0}{m\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\sin\frac{m\pi x}{d}e^{-\frac{m^2\pi^2}{d^2}Dt} \tag{A.27}$$

eşitliğin her iki tarafı C_0'a bölünürse,

$$\frac{C}{C_0}=\frac{x}{d}+\frac{2}{\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\cos\frac{m\pi}{m}\sin\frac{m\pi x}{d}e^{-\frac{m^2\pi^2}{d^2}Dt} \tag{A.28}$$

elde edilir.

Bir sonraki aşama $-d < x < d$ aralığında başlangıç ve sınır koşulları değiştiği için çözüm bir de bu şartlar altında incelenmiştir. Bu kez başlangıç koşulu $C_s(x,t) = C_0$, $t \geq 0$'da sınır koşulları ise, $C(-d,t) = C(d,t) = C_1$ olmalıdır. Aynı şekilde sınır koşulları kullanılarak geçici durumlar için çözüm eşitlik (A.18) gibidir. Bu çözümde sınır koşulları yerine yazılırsa,

$$C_s(-d,t) = -k_1(t)d + k_2(t) = C_1$$

$$C_s(d,t) = k_1(t)d + k_2(t) = C_1$$

olur ve buradan $k_2(t) = C_1$ ve $k_1(t) = 0$ değerini alır. $C_s(x,t) = C_1$ bulunur. $C(x,t)$'nin çözümü için gerekli eşitlik (A.18)'de verilmişti. Bu eşitlikten yola çıkılarak, başlangıç ve sınır koşulları yerine yazıldığında,

$$V(x,0) = C(x,0) - C_s(x,0) = C_0 - C_1$$

$$V(-d,t) = V(d,t) = 0$$

ifadeleri elde edilir. Burada çözüm için değişen nokta sadece integralin $-d < x < d$ aralığında çözülmüş olmasıdır. Eşitlik (A.25) eşitliğindeki katsayıları bu kez $\lambda_n = \dfrac{(2n+1)\pi}{2d}$, $B_n = 0$ ve $A_n = \dfrac{4(C_0 - C_1)}{(2n+1)\pi} \sin\dfrac{(2n+1)\pi}{2}$

olarak elde edildi. Eşitlik (A.20)'deki $C(x,t)$'de elde edilen veriler yerine yazıldığında,

$$C = C_1 + \frac{4(C_0 - C_1)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin\frac{(2n+1)\pi}{2} \cos\frac{(2n+1)\pi x}{2d} e^{\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt} \qquad \text{(A.29)}$$

$$C = C_1 + \frac{4(C_0 - C_1)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos\frac{(2n+1)\pi x}{2d} e^{\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt} \qquad \text{(A.30)}$$

bulunur. Her iki taraftan C_0 çıkartılırsa,

$$C - C_0 = C_1 - C_0 + (C_0 - C_1)\frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2d}e^{\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt} \qquad (A.31)$$

ve eşitlik (A.31)'in her iki kısmı $(C_1 - C_0)$'a bölünürse,

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2d}e^{\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt} \qquad (A.32)$$

elde edilir. Bu eşitlik birim zaman aralığındaki konsantrasyon değişimini verir. Yüzey üzerindeki konsantrasyon değişimi, yüzeydeki M (difüzyon miktarını) vermektedir. Buna göre t zamanında yüzeydeki toplam difüzyon miktarı,

$$M_t = \int C dx \qquad (A.33)$$

ile ifade edilir. t sonsuz zamanda difüz olan madde miktarını ise,

$$M_\infty = \lim_{t\to\infty}\int C dx \qquad (A.34)$$

ile ifade edilir. Eşitlik (A.30) 0'dan d'a integre edildiğinde,

$$M_t = \int C dx = d - \frac{8d}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt\right) \qquad (A.35)$$

bulunur. t sonsuz zaman durumunda da integre edilip limit alındığında,

$$M_\infty = \lim_{t\to\infty}\int C dx = a_0 \qquad (A.36)$$

sonucuna ulaşılır. M_t ve M_∞ oranlandığında,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt\right) \qquad \text{(A.37)}$$

elde edilir ve çok küçük zamanlar için Eşitlik (A.37)'nin çözümüne ulaşmak için hata fonksiyonlarından yararlanıldığında,

$$erfc(z) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\exp(-z^2)}{z}, z \gg 1 \qquad \text{(A.38)}$$

olarak tanımlanan hata fonksiyonunu Eşitlik (A.37)'de uygulandığı zaman,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\left(\frac{(2n+1)\pi}{2d}\sqrt{Dt}\right)^2\right) \qquad \text{(A.39)}$$

burada $z = \frac{(2n+1)\pi}{2d}\sqrt{Dt}$ olarak tanımlanırsa,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)}\frac{\exp(-z^2)}{\frac{(2n+1)\pi\sqrt{Dt}}{2d}}\frac{\sqrt{Dt}}{d} \qquad \text{(A.40)}$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)}erfc(z)\sqrt{\frac{Dt}{\pi d^2}} \qquad \text{(A.41)}$$

elde edilir. Eşitlik (A.41)'den çok küçük t değerleri için *erfc* fonksiyonu seriye açıldığında;

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Dt}{d^2}\right)^{1/2} - \frac{Dt}{d^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}}\left(\frac{Dt}{d^2}\right)^{3/2} + \ldots \qquad \text{(A.42)}$$

çok küçük zaman aralığında;

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4\sqrt{\frac{D}{\pi d^2}}t^{1/2} \qquad \text{(A.43)}$$

sonucu elde edilir.