

Univerzitet u Beogradu
Elektrotehnički fakultet

Ivana M. Jokić

**ADSORPCIONO-DESORPCIONI ŠUM I
VREMENSKI ODZIV MEMS HEMIJSKIH I
BIOLOŠKIH SENZORA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

University of Belgrade
School of Electrical Engineering

Ivana M. Jokić

**ADSORPTION-DESORPTION NOISE
AND TIME RESPONSE OF MEMS
CHEMICAL AND BIOLOGICAL SENSORS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Komisija za pregled i ocenu doktorske disertacije

Mentor: Dr Zoran Đurić, redovni član SANU,
Institut tehničkih nauka SANU

Dr Predrag Ivaniš, vanredni profesor,
Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu

Dr Petar Matavulj, redovni profesor,
Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu

Dr Miroslav Dukić, redovni profesor,
Fakultet za informatiku i računarstvo Univerziteta Singidunum

Dr Vladimir Arsoški, docent,
Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnost

Mentoru, akademiku prof. dr Zoranu Đuriću, začetniku istraživanja u oblasti MEMS i NEMS u Srbiji, zahvaljujem što me je uveo u svet nauke, svet stalnih izazova, traganja, otkrivanja i učenja. Zahvaljujem se na zajedničkom, skoro svakodnevnom, petnaestogodišnjem radu u oblasti teme disertacije i na dragocenoj prilici da učim od njega. Želim da izrazim poštovanje i divljenje prema posvećenosti prof. Đurića naučnom radu, njegovoj stalnoj radoznalosti za nove naučne teme i oblasti, upornosti u rešavanju problema i spremnosti da znanje prenosi drugima. Prof. Đuriću se posebno zahvaljujem na vremenu koje je uvek spreman da izdvoji za stručna objašnjenja i diskusije, kao i na vrednoj literaturi. I na kraju, hvala na životnim lekcijama i savetima, i na tome što me stalno podseća da sve u životu treba da radimo "za najplemenitije, koliko je u našim moćima".

Profesoru dr Miroslavu L. Dukiću najsrdačnije zahvaljujem na dragocenoj podršci, podsticanju i vrednim stručnim savetima tokom svih nivoa mojih studija na Elektrotehničkom fakultetu. Ovom prilikom želim da izrazim svoje veliko poštovanje prema prof. Dukiću kao izuzetnom profesoru, koji nas je na sjajnim predavanjima, osim temeljnom znanju iz struke, ličnim primerom učio posvećenom, savesnom i odgovornom odnosu prema radu i našoj budućoj profesiji.

Zahvaljujem se prof. dr Predragu Ivanišu, prof. dr Petru Matavulju i doc. dr Vladimiru Arsoskom na učešću u Komisiji za pregled i ocenu doktorske disertacije, na korisnim sugestijama koje su doprinele poboljšanju kvaliteta disertacije i spremnosti da pomognu savetima tokom svih faza njene izrade i pregledanja.

Zahvaljujem se mr Milošu Frantloviću na izvanrednoj naučnoj saradnji tokom istraživanja iz kojih je proistekla ova disertacija, na korisnim diskusijama i sugestijama u vezi sa temom disertacije i na spremnosti da sa mnom uvek podeli svoje zadivljujuće široko znanje. Takođe se iskreno zahvaljujem na koautorstvu objavljenih naučnih radova.

Dr Katarini Radulović dugujem zahvalnost na dobroj volji da svojim ekspertskim znanjima pomogne u rešavanju stručnih problema, na strpljenju i efikasnosti, kao i zajedničkim objavljenim radovima.

Dr Olgi Jakšić hvala na saradnji u naučno-istraživačkom radu, iz koje su proistekli zajednički naučni radovi.

Dr Dani Vasiljević-Radović, rukovodiocu Centra za mikroelektronske tehnologije, zahvaljujem na podršci i razumevanju, a dr Zoranu Jakšiću na upornom bodrenju, dobronamernim i korisnim savetima.

Zahvaljujem se mojim dragim roditeljima na velikoj podršci tokom školovanja. Mojoj divnoj sestri hvala što je uvek uz mene, što me neizmerno voli i podržava. Posebno hvala Andrei, mom najmlađem i najslađem navijaču. Mom dragom Milošu hvala na beskrajnoj dobroti, pažnji i razumevanju.

Adsorpciono-desorpcioni šum i vremenski odziv MEMS hemijskih i bioloških senzora

Detekcija i identifikacija hemijskih supstanci i bioloških agenasa prisutnih u gasovitim i tečnim uzorcima uzetim iz okruženja ili organizma živih bića, od velikog su značaja za zaštitu životne sredine, poljoprivredu, medicinu i odbranu. Visokoosetljivi i selektivni hemijski i biološki senzori, malih dimenzija i prenosivi, koji omogućuju dobijanje informacija o prisustvu i koncentraciji specifičnih supstanci na bilo kom mestu u realnom vremenu, rešili bi mnoge probleme u ovim oblastima. Upravo za takvu vrstu primena pogodni su senzori izrađeni tehnologijama mikroelektromehaničkih sistema (MEMS), koje pored pomenutih karakteristika odlikuju mala potrošnja energije, rad sa malom količinom uzorka i niska cena zahvaljujući masovnoj proizvodnji. Oni su pogodni za realizaciju senzorskih mreža i prenosivih senzora sa bežičnom komunikacijom, kod kojih senzorski element, elektronski sklopovi za obradu signala i sklopovi bežičnog primopredajnika mogu biti integrisani u maloj zapremini.

Princip rada velike grupe MEMS hemijskih i bioloških senzora zasnovan je na reverzibilnoj adsorpciji čestica supstance koju treba detektovati na senzorskom elementu. Vremenski odziv senzora određen je trenutnim brojem adsorbovanih čestica. U sprezi sa drugim procesima bitnim za funkcionisanje senzora, stohastički adsorpciono-desorpcioni (AD) proces je izvor fundamentalnog adsorpciono-desorpcionog šuma koji može biti dominantan kod struktura mikrometarskih i nanometarskih dimenzija, a time i glavno ograničenje za minimalni detektabilni signal i druge performanse senzora.

Cilj ove disertacije je razvoj i unapređenje teorijske osnove neophodne za projektovanje MEMS hemijskih i bioloških senzora nove generacije. Originalni naučni doprinos ostvaren je razvojem matematičko-fizičkih modela vremenskog odziva i AD šuma ovih naprava. Polazeći od formulisanja opštih teorijskih modela za jednokomponentnu i višekomponentnu adsorpciju, definisani su modeli za slučajeve od praktičnog značaja, koji se razlikuju po procesima bitnim za generisanje odziva senzora i njegovih stohastičkih fluktuacija. Obuhvaćeni su i slučajevi sprege AD procesa sa većim brojem drugih procesa. Izvedeni su analitički izrazi za spektralnu gustinu srednje snage fluktuacija odziva senzora u ovim slučajevima i definisani su opsezi važenja aproksimativnih rešenja u funkciji parametara sistema. Razvoj svakog od ovih modela predstavlja važan korak ka sveobuhvatnoj teoriji vremenskog odziva i šuma MEMS hemijskih i bioloških senzora.

U disertaciji su prikazani rezultati istraživanja kvalitativnog i kvantitativnog uticaja različitih procesa, parametara senzora i eksperimentalnih uslova na vremenski odziv i AD šum MEMS hemijskih i bioloških senzora. Ta istraživanja su zasnovana na primeni razvijenih teorijskih modela i analitičkih izraza. Primenom računarskih simulacija i teorijski definisanih kriterijuma potvrđena je opravdanost primene aproksimativnih modela u širokom rasponu vrednosti parametara sistema. Zaključcima proisteklim iz analize koja je izvršena u višedimenzionom prostoru parametara unapređeno je znanje o AD šumu i kinetici odziva adsorpcionih senzora.

Osim što je prikazanom analizom dat nov doprinos naučnoj oblasti disertacije, ona je takođe ukazala na praktični značaj teorijskih modela vremenskog odziva i AD šuma MEMS adsorpcionih senzora. Poznavanje zavisnosti vremenskog odziva i šuma senzora od parametara sistema omogućuje optimizaciju dizajna senzora i eksperimentalnih metoda, kojom se postiže unapređenje performansi MEMS hemijskih i bioloških senzora i stvaraju uslovi da se iskoristi njihov veliki potencijal u praktičnim primenama. Razvijeni teorijski modeli omogućuju da se analiza izvrši tokom projektovanja senzorskog sistema i planiranja eksperimenata, što doprinosi ekonomičnosti i bržem razvoju mikro/nanosistema optimalnih performansi.

Rezultati istraživanja takođe omogućuju pravilnu interpretaciju mernih rezultata i poboljšanje postojećih mernih metoda, ali i razvoj novih metoda, zasnovanih na analizi fluktuacija signala u frekvencijskom domenu, koje omogućuju dobijanje većeg broja podataka o adsorbovanim supstancama i njihovoj interakciji sa senzorskim elementom od konvencionalnih metoda. One uključuju metode za identifikaciju i detekciju supstance u složenom uzorku, zatim metode za istovremenu detekciju većeg broja supstanci u jednom uzorku, kao i metode sa inherentnom selektivnošću, koje omogućuju detekciju većeg broja supstanci jednim nefunkcionalizovanim sensorom.

Svi pomenuti rezultati imaju širi naučni značaj, jer su, osim kod MEMS senzora, primenljivi i kod drugih hemijskih i bioloških senzora zasnovanih na adsorpciji, kao i kod drugih MEMS naprava (npr. radiofrekvencijskih rezonatora i oscilatora).

Ključne reči: MEMS, hemijski senzor, biosenzor, adsorpcija, adsorpciono-desorpcioni šum.

Naučna oblast: Tehničke nauke – Elektrotehnika i računarstvo

UDK: 621.3

Adsorption-desorption noise and time response of MEMS chemical and biological sensors

Detection and identification of chemical substances and biological agents in gaseous and liquid samples is very important for environmental protection, agriculture, healthcare and defense. Highly sensitive and selective chemical and biological sensors which are small and portable, and provide information about the presence and concentration of specific substances at any place in real time, would solve many problems in these fields. Especially suitable for this kind of applications are the sensors fabricated using the technologies of microelectromechanical systems (MEMS). Apart from the mentioned features, they are energy efficient, capable of operation with small sample quantities, and affordable due to the mass-production. They are suitable for sensor networks and wireless portable sensors, as the sensing element, signal processing circuits and wireless transceiver can be integrated in a small volume.

The principle of operation of a large group of MEMS chemical and biological sensors is based on reversible adsorption of particles on a sensing element. The sensor response depends on the number of adsorbed particles. In conjunction with other processes relevant for sensors' operation, stochastic adsorption-desorption (AD) process is the source of fundamental adsorption-desorption noise which can dominate in structures of micrometer or nanometer dimensions, and thus can be the main limitation for the minimal detectable signal and other sensor performance parameters.

The objective of this dissertation is to develop and improve a theoretical basis necessary for the design of new generation MEMS chemical and biological sensors. The original scientific contribution has been made through the development of mathematical-physical models of AD noise and time response of such devices. Starting from the formulation of the general theoretical models valid for single- and multi-component adsorption, simplified models are devised for cases of practical relevance, differing in processes which generate both the sensor response and its stochastic fluctuations. This includes the cases of AD process coupled with several other processes. Analytical expressions are derived for the AD noise power spectral density in these cases. The ranges of system parameters are defined, within which the approximate solutions are valid. The development of each of the models is an important step towards a comprehensive theory of both the time response and the noise in MEMS chemical and biological sensors.

In the dissertation the results are presented of the research of both the qualitative and quantitative effects of various processes, sensor parameters and experimental conditions on time response and AD noise of MEMS bio/chemical sensors. The research is based on the developed theoretical models and analytical expressions. By using computer simulations and theoretically defined criteria, it has been proven that the application of the developed approximate models is justified in a wide range of system parameters. Conclusions from the analysis conducted in the multidimensional parameter space enhance the knowledge about sensor AD noise and the sensor time response.

Apart from giving the contribution to the scientific field of the dissertation, the presented analysis highlights the practical value of the theoretical models of time response and AD noise in MEMS adsorption sensors. The knowledge about the dependence of the sensor time response and noise on system parameters enables optimization of both the sensor design and experimental methods, resulting in improved MEMS chemical and biological sensor performance and ensuring that the great potential of such sensors can be utilized in practice. The developed theoretical models enable performance optimization during the process of sensor design and experiment planning, leading to faster and more economical development of micro/nanosystems.

The performed research is also useful for the correct interpretation of measurement results, the improvement of existing measurement methods and the development of new methods based on the frequency domain analysis of signal fluctuations. These methods yield more data about the adsorbed substances and their interaction with the sensing element, compared with conventional methods. They include identification and detection of a substance in a complex sample, simultaneous detection of multiple substances, and inherently selective methods for detection of multiple substances by using non-functionalized sensors.

All the mentioned results are of a wider scientific significance as they are, apart from MEMS sensors, also applicable for other chemical and biological sensors based on adsorption, as well as for other MEMS devices (e.g. RF resonators and oscillators).

Keywords: MEMS, chemical sensor, biosensor, adsorption, adsorption-desorption noise.

Scientific field: Technical sciences – Electrical engineering

UDC: 621.3

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1 Predmet, cilj i značaj istraživanja	1
1.2 Plan i naučne metode istraživanja.....	3
1.3 Struktura rada.....	4
2. MEMS hemijski i biološki senzori zasnovani na adsorpciji	6
2.1 Uvod	6
2.2 MEMS i NEMS tehnologije.....	6
2.2.1 MEMS tehnologije i naprave	6
2.2.2 NEMS tehnologije i komponente	10
2.2.3 Mikrofluidički i nanofluidički sistemi	11
2.3 MEMS i NEMS hemijski i biološki adsorpcioni senzori	12
2.3.1 Adsorpcija – Osnovni pojmovi	12
2.3.2 Osnovne komponente i princip rada senzora	14
2.3.3 Vrste adsorpcionih hemijskih i bioloških mikro/nanosenzora	17
2.3.4 Osnovni parametri senzora	23
2.3.5 Prednosti minijaturizacije senzora	25
2.3.6 Razvoj MEMS hemijskih senzora u IHTM-CMT.....	26
2.3.6.1 Mikrogridice za merenje koncentracije gasovite žive	26
3. Vremenski odziv hemijskih i bioloških MEMS senzora zasnovanih na adsorpciji	32
3.1 Uvod	32
3.1.1 Pregled objavljenih rezultata u oblasti teorijske analize vremenskog odziva MEMS i NEMS senzora zasnovanih na adsorpciji	33
3.1.2 Sadržaj Dela 3.....	33
3.2 Opšti model vremenskog odziva adsorpcionih hemijskih i bioloških senzora	35
3.2.1 Jednokomponentna adsorpcija.....	36

3.2.2	Višekomponentna adsorpcija.....	38
3.3	Model vremenskog odziva MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora u slučajevima od praktičnog značaja	40
3.3.1	Jednoslojna adsorpcija jednog adsorbata na površini senzora	40
3.3.2	Jednoslojna adsorpcija proizvoljnog broja adsorbata na površini senzora	45
3.3.2.1	Analitičko rešenje za dva analita	51
3.3.3	Adsorpcija jednog analita u proizvoljnom broju slojeva	55
3.3.3.1	Analitičko rešenje za dva sloja	61
3.3.4	Adsorpcija jednog analita spregnuta sa prenosom mase u zapremini reakcione komore senzora	63
3.3.4.1	Reakciona komora pravougaonog poprečnog preseka	64
3.3.4.2	Cilindrična reakciona komora	76
3.3.5	Kompetitivna adsorpcija proizvoljnog broja analita spregnuta sa prenosom mase u zapremini reakcione komore senzora.....	81
3.3.5.1	Kompetitivna adsorpcija dva adsorbata spregnuta sa zapreminskim prenosom mase.....	85
3.3.6	Adsorpcija jednog analita spregnuta sa zapreminskim prenosom mase i površinskom difuzijom	86
4.	Adsorpciono-desorpcioni šum hemijskih i bioloških MEMS senzora	89
4.1	Uvod	89
4.1.1	Pregled teorijskih i eksperimentalnih rezultata u oblasti AD šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora	91
4.1.2	Sadržaj Dela 4	94
4.2	Procesi dobitaka i gubitaka.....	96
4.2.1	Jednokomponentna adsorpcija	96
4.2.2	Višekomponentna adsorpcija	99
4.3	Statistička teorija jednokomponentnog AD procesa	101
4.3.1	Pristup zasnovan na Master jednačini	101
4.3.1.1	Master jednačina	101
4.3.1.2	Očekivana vrednost i varijansa slučajne promenljive	104

4.3.1.3	Uslovna očekivana vrednost slučajne promenljive.....	113
4.3.1.4	Autokorelaciona funkcija	115
4.3.1.5	Spektralna gustina srednje snage slučajnog procesa; Viner-Hinčinova teorema.....	117
4.3.1.6	Raspodela verovatnoće slučajne promenljive u ravnoteži	117
4.3.2	Pristup zasnovan na Lanževenovoj jednačini.....	118
4.3.3	Spektralna gustina snage fluktuacija odziva senzora	120
4.4	Statistička teorija višekomponentnog AD procesa	122
4.4.1	Pristup zasnovan na Master jednačini	122
4.4.1.1	Master jednačina	122
4.4.1.2	Očekivana vrednost n -dimenzione slučajne promenljive; Matrica varijansi i kovarijansi n -dimenzione slučajne promenljive.....	124
4.4.1.3	Uslovna očekivana vrednost n -dimenzione slučajne promenljive.....	142
4.4.1.4	Korelaciona matrica.....	144
4.4.1.5	Matrica spektralnih i krosspektralnih gustina snage slučajnog procesa; Viner-Hinčinova teorema za višekomponentne procese.....	146
4.4.2	Pristup zasnovan na Lanževenovoj jednačini	147
4.4.3	Spektralna gustina snage fluktuacija odziva senzora.....	149
4.5	AD šum kod MEMS i NEMS senzora u slučajevima od praktičnog značaja.....	150
4.5.1	Jednoslojna adsorpcija jednog adsorbata na površini senzora	152
4.5.2	Jednoslojna adsorpcija proizvoljnog broja adsorbata na površini senzora	156
4.5.2.1	Jednoslojna adsorpcija dva adsorbata na površini senzora	159
4.5.3	Adsorpcija jednog analita u proizvoljnom broju slojeva	164
4.5.3.1	Dvoslojna adsorpcija adsorbata na površini senzora.....	166
4.5.4	Adsorpcija jednog analita spregnuta sa prenosom mase	168

4.5.5 Adsorpcija proizvoljnog broja analita spregnuta sa prenosom mase u zapremini reakcione komore senzora	173
4.5.5.1 Kompetitivna adsorpcija dve supstance spregnuta sa zapreminskim prenosom mase	177
4.5.6 Adsorpcija jednog analita spregnuta sa zapreminskim prenosom mase i površinskom difuzijom	181
5. Primene teorijskih modela vremenskog odziva i AD šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora i njihov praktični značaj ...	183
5.1 Uvod	183
5.2 Analiza uticaja prenosa mase u zapremini reakcione komore na vremenski odziv adsorpcionih senzora	185
5.3 Analiza reverzibilne adsorpcije u protočnim cilindričnim mikro/ nanokanalima	189
5.4 Analiza fluktuacija odziva MEMS i NEMS senzora u atmosferi smeše gasova	194
5.5 AD fazni šum MEMS i NEMS rezonatora.....	199
5.6 Analiza uticaja višeslojne adsorpcije na fluktuacije odziva MEMS i NEMS senzora gasa	202
5.7 Analiza uticaja procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore na ravnotežne fluktuacije odziva adsorpcionih senzora.....	208
5.8 Analiza zajedničkog uticaja konkurentske adsorpcije dve supstance i procesa prenosa mase na vremenski odziv i na ravnotežne fluktuacije odziva adsorpcionih senzora.....	218
5.9 AD šum kao izvor informacija o ciljnoj supstanci u složenim uzorcima i o većem broju supstanci koje su prisutne u jednom uzorku kod senzora sa protočnim mikrokomorama.....	230
5.10 Visokoosetljivi hemijski i biološki senzori zasnovani na grafenu, čija se selektivnost ostvaruje merenjem niskofrekvencijskog šuma – Teorijsko razmatranje.....	234
6. Zaključak	242
Literatura.....	252

1. Uvod

1.1 Predmet, cilj i značaj istraživanja

Tehnologije mikroelektromehaničkih sistema (MEMS) omogućuju izradu velikog broja različitih senzora i drugih komponenti i naprava od interesa za mnoge tehničke i naučne oblasti [1-3]. U Centru za mikroelektronske tehnologije Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM-CMT) Univerziteta u Beogradu još osamdesetih godina XX veka započeta su istraživanja i razvoj MEMS struktura i naprava, koja su do danas rezultovala velikim brojem teorijskih i praktičnih rezultata, ali i proizvoda zasnovanih na MEMS komponentama [4-26]. Autor ove disertacije je višegodišnji saradnik Centra, angažovan na ovim istraživanjima.

Više od jedne decenije se vrše intenzivna istraživanja u oblasti MEMS hemijskih i bioloških senzora, a odnedavno i nanosenzora koji su deo mikrosistema, za detekciju prisustva i merenje koncentracije molekula, atoma ili jona neke supstance, biomolekula ili mikroorganizama u gasovitoj ili tečnoj sredini [15, 16, 22-24, 27-46]. MEMS hemijske senzore i biosenzore odlikuju velika osetljivost, male dimenzije, mala potrošnja energije, mogućnost merenja *in situ* u realnom vremenu, rad sa malom količinom uzorka i niska cena zahvaljujući masovnoj proizvodnji. Oni su veoma pogodni za realizaciju senzorskih mreža i prenosivih senzora sa bežičnom komunikacijom, kod kojih senzorski element, elektronski sklopovi za obradu signala i sklopovi bežičnog primopredajnika mogu biti integrisani u maloj zapremini [47-51]. Zbog ovakvih karakteristika razvoj MEMS bio/hemijskih senzora je od velikog značaja za zaštitu životne sredine, medicinu, poljoprivredu, odbranu i druge oblasti, gde se danas uglavnom koristi glomazna i skupa laboratorijska oprema, udaljena od mesta uzimanja uzorka za analizu.

Princip rada velike grupe MEMS hemijskih i bioloških senzora zasnovan je na reverzibilnoj adsorpciji čestica supstance koju treba detektovati na aktivnu površinu senzorskog elementa [15, 16, 27-37, 39-46]. Adsorpcija dovodi do promene mehaničkog, električnog ili optičkog parametara senzorskog elementa, koja je određena brojem adsorbovanih čestica i pretvara se u električni signal senzora. Stohastičke

fluktuacije broja adsorbovanih čestica su rezultat sprege stohastičkih fizičkih procesa koji su u osnovi rada adsorpcionih senzora. One prouzrokuju neizbežne fluktuacije parametra senzorskog elementa, koji se menja usled adsorpcije, a time i fluktuacije izlaznog signala senzora, koje čine fundamentalni adsorpciono-desorpcioni (AD) šum. Generalni trend smanjivanja dimenzija MEMS struktura i tehnološki prodor u domen elektromehaničkih komponenti nanometarskih dimenzija praćeni su porastom fundamentalnog šuma komponenti, što može biti ograničenje za performanse senzora, a time i za njihovu praktičnu primenu.

Da bi se iskoristio veliki potencijal adsorpcionih MEMS hemijskih i bioloških senzora za praktične primene, neophodna su istraživanja u cilju optimizacije njihovih performansi. Od posebnog interesa je analiza fizičkih procesa i fenomena, kao što su procesi adsorpcije i desorpcije, koji su bitni za funkcionisanje senzora, ali su i izvor fundamentalnog šuma koji kod struktura mikrometarskih i nanometarskih dimenzija može dominantno da određuje vrednost minimalnog detektabilnog signala i drugih graničnih performansi senzora. I pored toga, tematika adsorpciono-desorpcionih procesa i šuma kod MEMS senzora, a posebno teorijska i eksperimentalna analiza stohastičkih fluktuacija odziva, u objavljenoj literaturi je malo zastupljena. Sistematična i sveobuhvatna istraživanja fluktuacija odziva senzora zasnovanih na AD procesima nisu sprovedena, pa u literaturi nema teorijskih modela koji uzimaju u obzir sve relevantne činioce, a neophodni su u procesu optimizacije dizajna senzora i eksperimentalnih metoda. Povećanje osetljivosti i brzine odziva senzora, tačnija interpretacija mernih rezultata, istraživanje i razvoj novih mernih metoda koje omogućuju istovremeno dobijanje većeg broja informacija o adsorbovanoj supstanci ili o većem broju supstanci istovremeno, kao i poboljšanje selektivnosti, od velikog su praktičnog značaja, a u njihovoj osnovi su teorijski modeli vremenskog odziva i AD šuma senzora.

Cilj ove disertacije je razvoj i unapređenje naučne teorijske osnove za razvoj nove generacije visokoosetljivih i selektivnih MEMS hemijskih i bioloških senzora. Istraživanja obuhvataju razvoj i primenu matematičko-fizičkih modela vremenskog odziva i adsorpciono-desorpcionog šuma ovih naprava. Ona se nadovezuju na istraživanja prikazana u magistarskom radu autora [52]. Pored AD procesa, biće razmotreni i drugi fizički procesi i fenomeni spregnuti sa AD procesom, koji utiču na

odziv i fluktuacije izlaznog signala senzora, što je novo u odnosu na sadašnje stanje nauke u toj oblasti. Cilj analize je da se utvrde zavisnosti vremenskog odziva i AD šuma senzora od parametara senzorskog elementa i sistema, eksperimentalnih uslova i parametara procesa od značaja za generisanje odziva senzora. Poznavanje ovih zavisnosti je neophodno za razvoj senzora unapređenih performansi, jer omogućuje optimizaciju dizajna senzora i uslova rada u smislu minimizacije šuma, minimalnog detektabilnog signala i vremena odziva, kao i poboljšanja selektivnosti senzora. Takođe, ono je neophodno za pravilnu interpretaciju mernih rezultata i razvoj novih mernih metoda. Praktična primena rezultata očekuje se u većem broju tehničkih sistema, a posebno kod prenosivih hemijskih i bioloških senzora za brzu detekciju supstanci na licu mesta, kod bežičnih mreža za nadzor parametara životne sredine zasnovanih na MEMS sensorima i u oblasti personalizovane medicinske dijagnostike.

1.2 Plan i naučne metode istraživanja

U skladu sa ciljevima navedenim u prvom delu Uvoda, formiran je plan istraživanja koji se realizuje u fazama, korišćenjem različitih naučnih metoda.

Prva faza istraživanja obuhvata sistematsko proučavanje literature o MEMS hemijskim i biološkim sensorima, kako bi se stekao uvid u aktuelno stanje u naučnoj oblasti disertacije.

Druga faza se odnosi na teorijsko razmatranje, definisanje i sistematizaciju matematičko-fizičkih modela vremenskog odziva MEMS senzora zasnovanih na reverzibilnoj adsorpciji. Na osnovu ovih modela će se, zatim, vršiti analiza vremenskog odziva senzora primenom analitičkih i numeričkih metoda, kao i računarskih simulacija.

Treća faza istraživanja obuhvata formulisanje stohastičkih teorijskih modela za analizu slučajnih fluktuacija odziva senzora, koje su prouzrokovane fluktuacijama broja adsorbovanih čestica na senzorskoj površini. U okviru ove faze po planu sledi kvalitativna i kvantitativna analiza uticaja različitih procesa, parametara senzorskog sistema i eksperimentalnih uslova na AD šum senzora, korišćenjem izvedenih analitičkih izraza za spektralnu gustinu srednje snage (SGSS) AD šuma u različitim slučajevima od praktičnog značaja.

Četvrta faza obuhvata prikaz i diskusiju postignutih rezultata, uključujući poređenje sa rezultatima iz literature i razmatranje praktičnih primena rezultata istraživanja.

Planira se objavljivanje rezultata istraživanja u naučnim publikacijama.

1.3 Struktura rada

Disertacija sadrži šest delova, uključujući uvodni deo (Deo 1).

U Delu 2 će biti predstavljeni hemijski i biološki senzori zasnovani na adsorpciji, koji se izrađuju primenom MEMS tehnologija. Posle kratkog prikaza MEMS tehnologija i tehnologija nanoelektromehaničkih sistema (NEMS), biće uvedeni osnovni pojmovi o adsorpciji. Zatim će biti prikazane glavne komponente senzora za detekciju hemijskih supstanci i bioloških agenasa, opisan princip rada, data klasifikacija senzora i definisani njihovi osnovni parametri. U ovom delu će biti takođe navedene prednosti minijaturizacije senzora i prikazani prvi praktični rezultati ostvareni u IHTM-CMT u oblasti MEMS hemijskih senzora.

Deo 3 se bavi vremenskim odzivom adsorpcionih MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora. Na početku ovog dela će biti dat kratak pregled objavljenih rezultata drugih autora u ovoj oblasti. Glavninu Dela 3 čine teorijsko razmatranje, definisanje i sistematizacija matematičko-fizičkih modela za analizu vremenskog odziva MEMS i NEMS senzora zasnovanih na reverzibilnoj adsorpciji, sa teorijskim rezultatima koji su doprinos autora disertacije. Posle predstavljanja opšteg matematičko-fizičkog modela kojim je određen vremenski odziv u slučaju jednoslojne adsorpcije jedne supstance i opšteg modela u slučaju višekomponentne adsorpcije, za određene slučajeve od praktičnog značaja će biti definisani pojednostavljeni teorijski modeli. Biće definisani uslovi pri kojima je opravdana primena aproksimativnih modela.

U Delu 4 će biti prikazana teorija adsorpciono-desorpcionog šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora. Prvo će biti dat pregled rezultata drugih autora, koji su objavljeni u literaturi iz ove oblasti. Sledi detaljan prikaz rezultata razvoja matematičko-fizičkih modela AD šuma senzora, koji su originalni doprinos autora disertacije. Biće prikazano određivanje statističkih parametara (spektralne gustine srednje snage (SGSS), autokorelacione funkcije, matematičkog očekivanja, varijanse) stohastičke komponente

odziva, korišćenjem pristupa statističke teorije Markovljevih slučajnih procesa koji je zasnovan na master jednačini i pristupa zasnovanog na Lanževenovoj jednačini, sa primenom Viner-Hinčinove teoreme. Razmatraju se različiti slučajevi jedno-komponentne i višekomponentne adsorpcije na površini senzorskog elementa, koji su karakteristični za MEMS senzore gasova i biosenzore. U slučajevima u kojima se pokaže da je neophodno, biće uvedene aproksimacije koje omogućuju određivanje analitičkih izraza za SGSS AD šuma korišćenjem pomenutih statističkih pristupa. Takođe, biće definisani opsezi važenja aproksimativnih rešenja u funkciji parametara sistema.

Deo 5 sadrži rezultate kvalitativne i kvantitativne analize uticaja različitih procesa, eksperimentalnih uslova i parametara senzora na vremenski odziv i AD šum MEMS i NEMS hemijskih senzora i biosenzora, koja je izvršena primenom teorijskih rezultata prikazanih u Delovima 3 i 4. Analizom će biti obuhvaćeni različiti praktični slučajevi, karakteristični za ove vrste senzora. Vrednosti parametara korišćene u analizi pripadaju opsezima stvarnih vrednosti u oblasti adsorpcionih mikro- i nanosenzora koji se koriste za detekciju supstanci u gasovitim ili tečnim uzorcima. Za analizu vremenskog odziva se koriste analitičke i numeričke metode, kao i računarske simulacije, a analiza SGSS AD šuma se zasniva na izvedenim analitičkim izrazima. Primenljivost rezultata koji su dobijeni korišćenjem aproksimativnih modela vremenskog odziva i AD šuma biće proverena na osnovu teorijski definisanih kriterijuma i/ili korišćenjem računarskih simulacija. Za svaki od analiziranih praktično značajnih slučajeva, biće data diskusija dobijenih rezultata, koja treba da ukaže na izraženost pojedinih uticaja, a takođe i na praktični značaj teorijskih modela vremenskog odziva i AD šuma adsorpcionih senzora.

U Delu 6 će biti dati zaključci. Osim komentara ostvarenih rezultata, biće opisan naučni doprinos rada i mogući pravci budućeg istraživanja.

2. MEMS hemijski i biološki senzori zasnovani na adsorpciji

2.1 Uvod

Hemijskim ili biološkim sensorom smatra se naprava namenjena detekciji prisustva i merenju koncentracije atoma, jona, molekula ili grupe molekula u gasovitoj ili tečnoj sredini. U slučaju bioloških senzora detektuje se prisustvo i meri koncentracija biomolekula (DNK, proteina), ćelija ili mikroorganizama. Ovakvi senzori se koriste i za karakterizaciju parametara interakcije između dve vrste molekula, što je značajno za farmakologiju i fundamentalno razumevanje vitalno važnih biohemijskih procesa.

MEMS hemijski i biološki senzori su oni koji se izrađuju primenom MEMS tehnologija. Tehnologije nanoelektromehaničkih sistema (NEMS) omogućuju izradu NEMS senzora, koji mogu biti zasnovani na istim principima kao MEMS adsorpcioni senzori hemijskih supstanci i bioloških agenasa. Istraživanja obuhvaćena ovom disertacijom primenljiva su u velikoj meri i na njih.

U Delu 2.2 ukratko su opisane MEMS i NEMS tehnologije. U okviru toga su prikazani i mikro/nanosistemi kod kojih postoji protok fluida (mikrofluidički i nanofluidički sistemi).

Deo 2.3 o MEMS i NEMS adsorpcionim sensorima najpre uvodi osnovne pojmove o adsorpciji, a zatim prikazuje glavne komponente, princip rada i klasifikaciju tih senzora. Sledi deo o osnovnim parametrima senzora. Na kraju je dat prikaz prvih praktičnih rezultata ostvarenih u IHTM-CMT u oblasti MEMS hemijskih senzora.

2.2 MEMS i NEMS tehnologije

2.2.1 MEMS tehnologije i naprave

Tehnologije integriranih kola (IC) poslužile su kao osnova za razvoj nove grupe tehnologija, koje su osamdesetih godina XX veka nazvane mikrosistemske (MS) tehnologije. MS tehnologije su nastale ubrzo po nastanku tehnologija integriranih kola, polazeći od istih tehnoloških procesa i postupaka i razvojem novih, kao rezultat

nastojanja da se ostvari masovna i ekonomična proizvodnja minijaturnih silicijumskih senzora i aktuatora. Dodatni podsticaj je bila ideja o integraciji svih delova sistema (senzora, aktuatora, mikroelektronskih kola) u okviru istog čipa.

MS tehnologije su omogućile masovnu proizvodnju minijaturnih naprava koje sadrže mehaničke pokretne delove mikrometarskih dimenzija. One funkcionišu kao elektromehanički pretvarači: njihov pomeraj (prouzrokovan spoljašnjim mehaničkim uticajem) pretvara se u električnu veličinu ili je njihov pomeraj (koji se koristi za obavljanje neke funkcije) rezultat dovedene električne pobude. Te minijaturne naprave su nazvane mikroelektromehanički sistemi (MEMS), a tehnologije koje se koriste za njihovu izradu dobile su još jedan naziv, MEMS tehnologije [53]. Za tehnološke procese koji omogućuju formiranje mikromehaničkih struktura uveden je i termin mikromašinstvo (mikroobrada).

Danas MEMS ne obuhvataju samo minijaturne naprave koje sadrže mehaničke pokretne delove, niti samo naprave koje se koriste kao elektromehanički pretvarači. Naziv MEMS se koristi za mnogo raznovrsniju grupu naprava, za koje je zajedničko da se proizvode MEMS tehnologijama i da su dimenzije njihovih osnovnih elemenata u mikrometarskom opsegu. Na primer, u MEMS naprave se ubrajaju i one koje sadrže šupljine mikrometarskih dimenzija kroz koje se kreće fluid (senzori sa protočnim mikrokomorama su primer takvih MEMS naprava) ili mikrostrukturirane površine.

Osnovne MEMS strukture su gredice učvršćene na jednom ili na oba kraja, membrane, šupljine, kanali, diskovi i pločice drugih oblika. Osim njih postoje i mehanički veoma složene MEMS strukture.

Kod MEMS struktura čiji se pomeraj ili deformacija koristi za obavljanje neke funkcije, mehanički rad može biti ostvaren primenom različitih metoda pobude. Najčešće su elektrostatička, elektrotermička, elektromagnetska, optotermička i piezoelektrična metoda [54]. Za pretvaranje pomeraja ili deformacije MEMS strukture u električni signal tipično se koristi kapacitivna, piezootporna, induktivna, optička ili piezoelektrična metoda [54].

Postoji veći broj tehnoloških postupaka za izradu MEMS struktura, koji su u širokoj upotrebi [53]. Dve najzastupljenije grupe postupaka su površinsko i zapreminsko mikromašinstvo.

Kod površinskog mikromašinstva izrada MEMS struktura se sastoji od nanošenja materijala u vidu tankih slojeva na površinu osnovnog materijala (supstrata) i selektivnog uklanjanja pojedinih slojeva, pri čemu se supstrat ne obrađuje. Strukturni i žrtveni slojevi se nanose naparavanjem, spaterovanjem, elektrodepozicijom ili na neki drugi način. Delovi slojeva, koji su ostali izloženi nakon formiranja lika na površini sloja pomoću fotolitografske maske, ili celi žrtveni slojevi, uklanjaju se nagrivanjem, a najčešće korišćeni postupci su anizotropno hemijsko nagrivanje i RIE (*Reactive Ion Etching*). Nagrivanjem žrtvenih slojeva oslobađaju se strukture koje su iznad supstrata. Površinsko mikromašinstvo se koristi za izradu mikrogredica, mikromostova, rotacionih struktura i zatvorenih šupljina. Ovim postupkom se izrađuju mnoge MEMS komponente, kao što su mikroogledala, rešetke, mikrosočiva, inercijalni senzori, mikromotori i dr.

Kod zapreminskog mikromašinstva MEMS strukture se izrađuju u supstratu, selektivnim uklanjanjem materijala. Najčešće se koriste hemijsko nagrivanje, RIE ili njihova kombinacija. Zapreminskim mikromašinstvom se formiraju mikrostrukture u vidu kanala i udubljenja u supstratu, odnosno membrane, a najpoznatije MEMS naprave izrađene ovim tehnološkim postupkom su senzori pritiska, silicijumski mikroventili, silicijumski akcelometri za vazdušne jastuke u automobilima i mlaznice ink-džet štampača.

Za izradu MEMS komponenti može da se koristi i kombinacija površinskog i zapreminskog mikromašinstva.

Prve mikromehaničke strukture su izrađivane u monokristalnom silicijumu ili u tankim filmovima deponovanim na Si supstrat. Njihovo pomeranje je bilo ograničeno na male deformacije struktura. Novi MEMS tehnološki procesi razvijeni krajem osamdesetih godina XX veka napravili su razliku u odnosu na procese "nasleđene" od tehnologije integrisanih kola, namenjene za izradu pretežno planarnih struktura. Oni su omogućili izradu složenijih trodimenzionalnih mikrostrukture [55], sa većom mogućnošću pomeranja. Razvoj tehnoloških procesa omogućio je takođe izradu MEMS struktura od većeg broja materijala: polikristalnog silicijuma, silicijum dioksida, silicijum nitrida, silicijum karbida, galijum arsenida, kvarca, stakla, keramičkih materijala, polimera, metala. To je znatno povećalo raznovrsnost komponenti i naprava

koje se izrađuju MEMS tehnologijama i proširilo spektar primena na mnoge oblasti.

Srodnost tehnologija integrisanih kola i MEMS tehnologija i korišćenje istih materijala omogućuju izradu monolitnih sistema, kod kojih su elektronske i mikro(elektro)mehaničke komponente izrađene na zajedničkom supstratu. Time se postiže integracija u okviru istog čipa mehaničkih komponenti i elektronskih sklopova koji vrše pobuđivanje mehaničkih delova, upravljanje njihovim pomeranjem ili obradu signala. Površinsko mikromašinstvo se integriše sa mikroelektronskim tehnologijama lakše nego zapreminsko mikromašinstvo.

Kod hibridno integrisanih sistema, MEMS čip i čip sa elektronskim sklopovima su integrisani u istom kućištu, ali su na odvojenim supstratima. U tom slučaju, ova dva čipa mogu da budu izrađena tehnološkim procesima koji nisu međusobno kompatibilni.

Integracija MEMS i elektronskih komponenti omogućuje smanjenje dimenzija sistema. Pored toga, manji broj komponenti, izvedenih električnih kontakata za njihovo povezivanje i veza utiče na smanjenje parazitnih pojava i gubitaka, pa su ovi sistemi pouzdaniji i brži.

Prva MEMS naprava je tranzistor sa rezonantnim gejtom iz 1965. godine, namenjen za primenu u mikroelektronskom radiju kao frekvencijski selektivna komponenta [56]. Njegov izumitelj, Harvi C. Natanson (Harvey C. Nathanson), polazeći od postupaka IC tehnologija, prvi je primenio tehnološke postupke nanošenja i obrade slojeva dielektrika i metala na silicijumskom supstratu, koji su pogodni za masovnu proizvodnju elektromehaničkih komponenti minijaturnih dimenzija. Organizacija IEEE je 2000. godine dodelila Natansonu Milenijumsku medalju za "izuzetan doprinos društvu i oblasti elektronskih naprava".

Tokom prethodnih 50 godina razvijen je veliki broj MEMS komponenti, veoma raznovrsnih po nameni, dizajnu i tehnološkim postupcima korišćenim za njihovu proizvodnju. Mnogi MEMS proizvodi su uspešno komercijalizovani (senzori pritiska, akcelerometri za vazdušne jastuke u automobilima, mlaznice za ink-džet štampače, sistemi mikroogledala za digitalne video-projektore, inercioni senzori (akcelerometri i žirosopi) i mikrofoni u mobilnim telefonima i tablet-računarima, FBAR (*thin Film Bulk Acoustic Resonator*) duplekseri u primopredajnicima mobilnih terminala, MEMS oscilatori, mikrogredice kao senzorski elementi mikroskopa atomskih sila, detektori

infracrvenog zračenja). Uređaji zasnovani na MEMS napravama i sistemima zamenili su uređaje zasnovane na starijim tehnologijama, a razvijene su i potpuno nove vrste uređaja sa MEMS komponentama. Takođe, nove primene uređaja su postale moguće zahvaljujući njihovoj minijaturizaciji i nižoj ceni. U bliskoj budućnosti u mnogim oblastima se očekuju nove primene MEMS komponenti. To se, pre svega, odnosi na visokoosetljive senzore hemijskih supstanci i bioloških agensa.

2.2.2 NEMS tehnologije i komponente

Nanoelektromehanički sistemi (NEMS) sadrže komponente čije su dimenzije manje od mikrometra. Za izradu nanostrukture postoje dva komplementarna pristupa. *Top-down* pristupom se formiraju minijaturne strukture polazeći od većih, primenom MEMS tehnoloških procesa, unapređenih tako da minimalne ostvarive linearne dimenzije struktura budu oko 20 nm. Na ovaj način se izrađuju strukture od poluprovodničkih materijala ili tankih metalnih slojeva. Na primer, procesima koji se koriste za proizvodnju MEMS gredica, izrađuju se gredice submikrometarskih dimenzija. Mehaničke strukture tako malih dimenzija imaju veoma visoku rezonantnu učestanost (reda veličine 10 MHz, 100 MHz, 1 GHz). Očekuje se da će se nanogredice [57] koristiti kao oscilujuć elementi rezonatora u bežičnim primopredajnicima. Nanogredice su izuzetno osetljivi pretvarači adsorbovane mase u promenu rezonantne učestanosti, što ih čini pogodnim za detekciju hemijskih i bioloških agensa prisutnih u maloj koncentraciji [58, 59].

Kod *bottom-up* pristupa nanostrukture se formiraju slaganjem manjih elementarnih gradivnih jedinica. To mogu biti pojedinačni molekuli ili atomi, čije je povezivanje zasnovano na njihovim hemijskim osobinama. Jedan način *bottom-up* sinteze nanostrukture zasniva se na svojstvu pojedinih molekula da se pri određenim uslovima samoorganizuju u prostorne konformacije, kao što su cevčice prečnika nekoliko nanometara, koje formiraju atomi ugljenika (*carbon nanotubes*). Drugi način za *bottom-up* formiranje nanostrukture je slaganje elementarnih gradivnih jedinica korišćenjem nanomanipulatora. U tom slučaju, elementarne gradivne jedinice mogu biti ili pojedinačni molekuli i atomi, ili nanostrukture formirane samoudruživanjem pojedinačnih molekula ili atoma. Strukture nanometarskih dimenzija mogu da se izrade i kombinovanjem *top-down* i *bottom-up* pristupa. Moguće je da će se nanocevčice

koristiti kao gradivni elementi NEMS prekidača i visokofrekvencijskih (GHz) oscilatora [60], zahvaljujući pogodnim mehaničkim svojstvima. Električna svojstva ugljeničnih nanocevčica će omogućiti još neke njihove praktične primene u budućnosti: izradu nanotranzistora, logičkih kola i drugih NEMS elektronskih komponenti, koje su manjih dimenzija od mikroelektronskih komponenti koje se trenutno izrađuju tehnologijom integrisanih kola [61, 62]. Prvo integrisano memorijsko kolo zasnovano na nanocevčicama izrađeno je 2004. godine [63]. Gustina pakovanja komponenti u ovim integrisanim kolima je veća u odnosu na integrisana kola koja se izrađuju konvencionalnim silicijumskim tehnologijama. Mala masa i veliki odnos površine i zapremine nanocevčica čini ih pogodnim za primenu u hemijskim i biološkim sensorima kod kojih se način detekcije zasniva na površinskim fizičkim i hemijskim pojavama.

Razvoj NEMS tehnologija je tek na početku. Danas se smatra da su mogućnosti ove nove grupe tehnologija velike i da ih još uvek nije moguće u potpunosti sagledati. Očekuje se da će NEMS tehnologije imati veliki uticaj na mnoge oblasti nauke i industrije. Da bi to bilo ostvareno, potrebno je rešiti praktične probleme koji se odnose na ostvarivanje pouzdane masovne proizvodnje nanostrukture ujednačenih karakteristika po ekonomski isplativoj ceni, na veću mogućnost upravljanja procesima njihovog formiranja, koji će omogućiti izradu struktura planiranih dimenzija i karakteristika, na razvoj efikasnih metoda pobuđivanja i detekcije pomeraja NEMS komponenti, kao i na realizaciju integracije nanostrukture sa drugim komponentama sistema.

2.2.3 Mikrofluidički i nanofluidički sistemi

Mikrofluidički i nanofluidički sistemi imaju jedan ili više kanala kroz koje protiče fluid, a čija je bar jedna dimenzija manja od 1mm, odnosno 1 μ m. Izrađuju se od različitih materijala, kao što su silicijum, staklo, keramika, metali, razne vrste plastike i elastomeri, korišćenjem uobičajenih MEMS procesa, ali i posebnih postupaka [64-66].

Mikro/nanokanali mogu da se koriste za transport fluida između različitih delova mikrosistema, a mogu da budu mesto gde se odvija glavna funkcija mikrosistema (hemijaska reakcija, detekcija supstanci prisutnih u fluidu, sinteza nanočestica i dr.). Među najperspektivnijim primenama mikrofluidičkih i nanofluidičkih sistema su one u oblasti medicine (za realizaciju biohemijaskih senzora za personalizovani monitoring

zdravstvenog stanja i komponenti dijagnostičke i terapijske instrumentacije) i u oblasti zaštite životne sredine (npr. za realizaciju senzora za detekciju supstanci-zagađivača vode i vazduha) [32, 67, 68]. Generalno, protočni mikro/nanokanali su od posebnog interesa za oblast hemijskih i bioloških senzora minijaturnih dimenzija.

2.3 MEMS i NEMS hemijski i biološki adsorpcioni senzori

2.3.1 Adsorpcija – Osnovni pojmovi

Adsorpcija je proces vezivanja čestica (atoma, molekula, jona) iz gasne ili tečne faze za površinu čvrstog tela. Supstanca čije se čestice adsorbuju naziva se **adsorbat**, a telo na čijoj površini se dešava adsorpcija je **adsorbent**. Mesto na površini za koje se vezuje čestica adsorbata je **adsorpciono mesto**. U osnovi procesa adsorpcije je interakcija čestica adsorbata i površinskih atoma adsorbenta. Postoje dve osnovne vrste adsorpcionih procesa. To su fizička i hemijska adsorpcija.

Fizička adsorpcija (fizisorpcija) nastaje usled dejstva slabih van der Valsovih privlačnih sila između atoma adsorbenta i adsorbata [69]. Pri ovom procesu ne dolazi do hemijske promene ni adsorbenta ni adsorbovanih čestica. Perturbacija elektronskih stanja adsorbata i adsorbenta je zanemarljiva. Fizička adsorpcija je potpuno reverzibilan proces: posle nekog vremena dolazi do spontane desorpcije adsorbovane čestice, tj. njenog povratka u gasnu ili tečnu fazu. Za fizičku adsorpciju čestice nije potrebna energija aktivacije. Prilikom adsorpcije čestice oslobađa se energija u vidu toplote. Ova energija se naziva adsorpciona energija (E_a). Desorpciona energija (E_d) je energija neophodna adsorbovanoj čestici da savlada potencijalnu barijeru i vrati se u gasovito ili tečno okruženje. Kod fizičke adsorpcije adsorpciona i desorpciona energija su jednake ($E_a=E_d$). Vrednost desorpcione energije zavisi od vrste adsorbata i hemijskog sastava adsorbenta. Tipične vrednosti ovog parametra su reda veličine 0.01–1 eV (oko 0.2–20 kcal/mol) [70]. Fizički adsorpciono-desorpcioni (AD) procesi čestica gasa (ili čestica prisutnih u tečnom medijumu) dešavaju se spontano i neizbežno na površini svih čvrstih tela izloženih proizvoljnoj gasovitoj atmosferi (ili tečnom okruženju). Pri određenim uslovima (pritisku adsorbata, temperaturi) fizičkom adsorpcijom može da se formira više adsorpcionih slojeva čestica adsorbata na površini.

Hemijska adsorpcija (hemisorpcija) nastaje ako postoji hemijski afinitet između adsorbata i adsorbenta, kao rezultat jače interakcije između fizički adsorbovane čestice i atoma čvrstog tela. Kod hemijske adsorpcije formira se hemijska veza (kovalentna, jonska ili vodonična) između čestica adsorbata i adsorbenta, što znači da one ili dele zajedničke elektrone, ili dolazi do prelaska elektrona adsorbovane čestice na adsorbent ili obrnuto. Za hemijsku adsorpciju je neophodna energija aktivacije. Energija formiranja veze kod hemisorpcije je reda veličine 1–10 eV (oko 20–200 kcal/mol) [70]. Proces hemijske adsorpcije može, ali ne mora da bude reverzibilan. Za desorpciju adsorbovane čestice je potrebna energija veća od adsorpcione ($E_a > E_d$). U zavisnosti od vrste i jačine hemijske veze, desorpcija adsorbovanih čestica može da nastane spontano (u slučaju slabijih veza, kao što su npr. vodonične veze) ili može da bude indukovana promenom nekog spoljašnjeg faktora (npr. porastom temperature, vakuumiranjem, hemijskim tretmanom površine). Proces hemijske adsorpcije nije reverzibilan ukoliko dolazi do hemijske promene čestica adsorbata u interakciji sa adsorbentom. Hemijska adsorpcija je tipično jednoslojna, a viši adsorpcioni slojevi mogu da se formiraju fizičkom ili hemijskom adsorpcijom na sloju hemisorbovanih čestica, koja je nezavisna od adsorpcije na površini čvrstog tela.

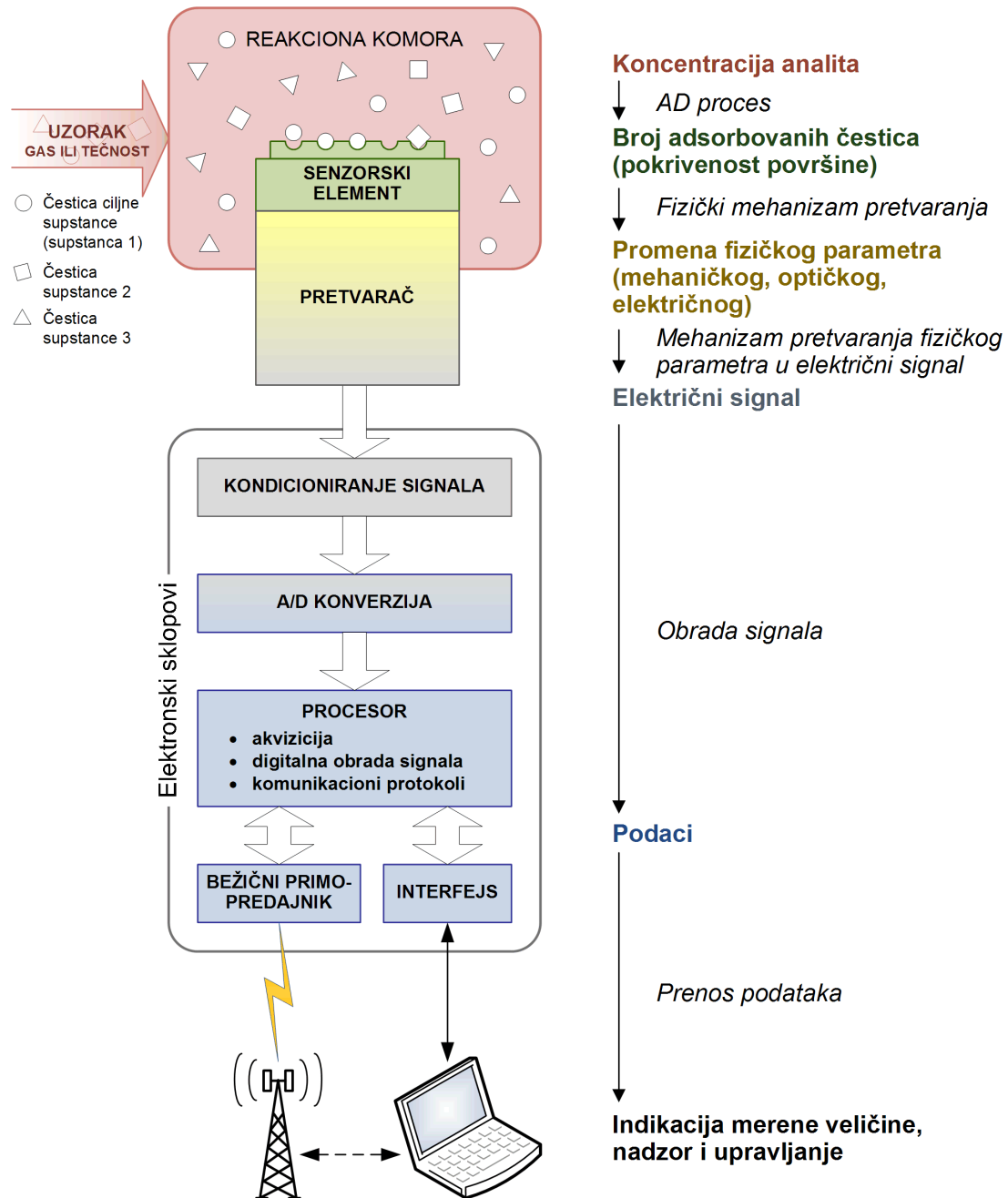
Reverzibilna adsorpcija se naziva **adsorpciono-desorpcioni (AD) proces**.

U slučaju spontano reverzibilne adsorpcije, na datom pritisku (koncentraciji) adsorbata i datoj temperaturi uspostavlja se termodinamička ravnoteža procesa adsorpcije i desorpcije, kojoj odgovara ravnotežni broj adsorbovanih čestica na površini posmatranog tela. Proces adsorpcije se opisuje **izotermom**, koja sadrži informaciju o ravnotežnoj količini adsorbovane supstance u funkciji pritiska (koncentracije) na konstantnoj temperaturi. Količina adsorbovane supstance se uobičajeno izražava pokrivenošću površine adsorbovanim česticama, tj. odnosom broja zauzetih i ukupnog broja adsorpcionih mesta na površini. Langmirova izoterma [71] je najčešće korišćeni model jednoslojne adsorpcije, a višeslojna adsorpcija se najčešće opisuje BET (*Brunauer Emmet Teller*) izotermom [72].

Procesi adsorpcije i desorpcije čestica adsorbata su stohastički. Zbog toga broj adsorbovanih čestica na površini slučajno fluktuiraju oko očekivane vrednosti tokom dostizanja ravnoteže, a i u ravnoteži, oko ravnotežne vrednosti.

2.3.2 Osnovne komponente i princip rada senzora

Na Slici 2.1 prikazane su funkcionalne celine mernog sistema sa MEMS/NEMS hemijskim ili biološkim adsorpcionim senzorom.



Slika 2.1 Osnovne funkcionalne celine mernog sistema sa MEMS /NEMS hemijskim ili biološkim adsorpcionim senzorom (levo). Ilustracija pretvaranja merene veličine (koncentracija ili pritisak analita) u električni signal i indikaciju upotrebljivu za korisnika (desno).

Senzorski (osetljivi) element je deo senzora koji je u direktnom dodiru sa uzorkom u kojem se detektuje prisustvo ili meri koncentracija čestica određene supstance. Ova supstanca se naziva **ciljna supstanca** ili **ciljni analit**. Na površini senzorskog elementa dešava se adsorpcija čestica ciljne supstance, ali i drugih supstanci prisutnih u uzorku (u ovom tekstu se sve supstance koje učestvuju u adsorpciji nazivaju analiti). Za adsorpcionu površinu senzorskog elementa koristiće se i naziv **aktivna površina**.

Površina osetljivog elementa može da bude funkcionalizovana specifičnim elementima za prepoznavanje (*recognition elements*) ciljne supstance [73] (kao što su funkcionalne grupe, receptorski molekuli, antitela, aptameri, poli/oligonukleotidi i dr.), koji imaju afinitet za njeno selektivno vezivanje (adsorpciju). Funkcionalizacija površine se vrši postupcima koji rezultuju imobilizacijom elemenata za prepoznavanje na senzorskom elementu [74]. Međutim, neki analiti (npr. biomolekuli) mogu da se adsorbuju i na nefunkcionalizovanim površinama, ako one sadrže nativne funkcionalne grupe koje imaju hemijski afinitet za reverzibilno ili nereverzibilno vezivanje određenih molekula. Vezivanje može biti zasnovano i na elektrostatičkoj interakciji između čestica adsorbata i adsorbenta. Pored toga, na površini svih čvrstih tela izloženih gasovitoj atmosferi ili tečnom medijumu dešava se spontana, fizička adsorpcija čestica iz okruženja. Funkcionalizujućim elementima, nativnim funkcionalnim grupama ili površinskim centrima fizičke adsorpcije definisana su mesta vezivanja čestica adsorbata za površinu. Ona se nazivaju **adsorpciona** ili **receptorska mesta**.

Kod senzora koji se razmatraju u ovoj disertaciji, prisustvo ciljne supstance se detektuje posredstvom promene nekog od mehaničkih, električnih ili optičkih parametara osetljivog elementa, koja je prouzrokovana adsorpcijom čestica te supstance na aktivnoj površini. Funkcija pretvarača se ostvaruje mehanizmom pretvaranja ove promene u električni signal, koji se zatim obrađuje. Funkcije osetljivog elementa i pretvarača mogu da se obavljaju jednim istim ili različitim (ali spregnutim) fizičkim elementima.

Naime, prisustvo adsorbovanih čestica na aktivnoj površini direktno menja neki od fizičkih parametara osetljivog elementa, kao što su mehanički napon ili masa mehaničke strukture, Jungov moduo (krutost), efektivna gustina površinskog sloja ili njegova specifična provodnost, dielektrična konstanta ili indeks prelamanja, raspodela

površinskog naelektrisanja i dr. Promena fizičkog parametra je određena brojem adsorbovanih čestica (tj. pokrivenošću aktivne površine), a ovaj broj na datoj temperaturi zavisi od koncentracije (pritiska) ciljnih analita u uzorku. To omogućuje da se koncentracija (ili pritisak) ciljnih supstanci meri upravo posredstvom promene ovog fizičkog parametra.

Funkcija senzora se ostvaruje na osnovu zavisnosti nekog merljivog parametra senzora od fizičkog parametra osetljivog elementa direktno promenjenom adsorpcijom. Merljivi parametar je kod:

- **mehaničkih senzora** – mehanički parametar osetljivog elementa ili pretvarača (npr. ugib, pomeraj, rezonantna učestanost mehaničke strukture)
- **električnih senzora** – električni parametar osetljivog elementa ili pretvarača (npr. otpornost/provodnost, razlika potencijala)
- **optičkih senzora** – parametar svetlosnog zračenja ili njegovog prostiranja (npr. intenzitet, talasna dužina, faza, polarizacija, refleksija, transmisija, apsorpcija, pravac, polarizacija) nakon interakcije sa strukturom osetljivog elementa.

Rezultujuća mehanička, električna ili optička veličina se zatim odgovarajućim mehanizmom očitavanja (piezoelektričnim, piezootpornim, kapacitivnim, optoelektronskim, fotonaponskim, fotoelektričnim, elektrostatičkim ili dr.) pretvara u električni signal senzora. Merena veličina (koncentracija ili pritisak analita) je na taj način, posredstvom senzorskog elementa i pretvarača, prevedena u električni signal, što je ilustrovano na Slici 2.1 desno.

Električni signal se zatim obrađuje, prvo u analognom, a zatim, posle analogno-digitalne konverzije, u digitalnom domenu. Dobijeni podaci se prenose komunikacionim sistemom do mesta gde se indikacija vrednosti merene veličine koristi za nadzor ili upravljanje.

Reakciona komora senzora je fizička celina u koju se uvodi uzorak u gasovitom ili tečnom stanju. Ona je najčešće u vidu mikro/nanokanala koji je deo mikrofluidičkog sistema. U reakcionoj komori se nalazi osetljivi element senzora. U njoj se dešavaju dva ili tri neophodna koraka za detekciju ciljnih supstanci. U svim slučajevima, to su: transport čestica analita do adsorpcionih mesta na površini senzorskog elementa i

njihova interakcija (AD proces). Kod hemijske adsorpcije, između ova dva koraka odigrava se "prepoznavanje" čestica analita i adsorpcionih mesta na bazi hemijskog afiniteta.

2.3.3 Vrste adsorpcionih hemijskih i bioloških mikro/nanosenzora

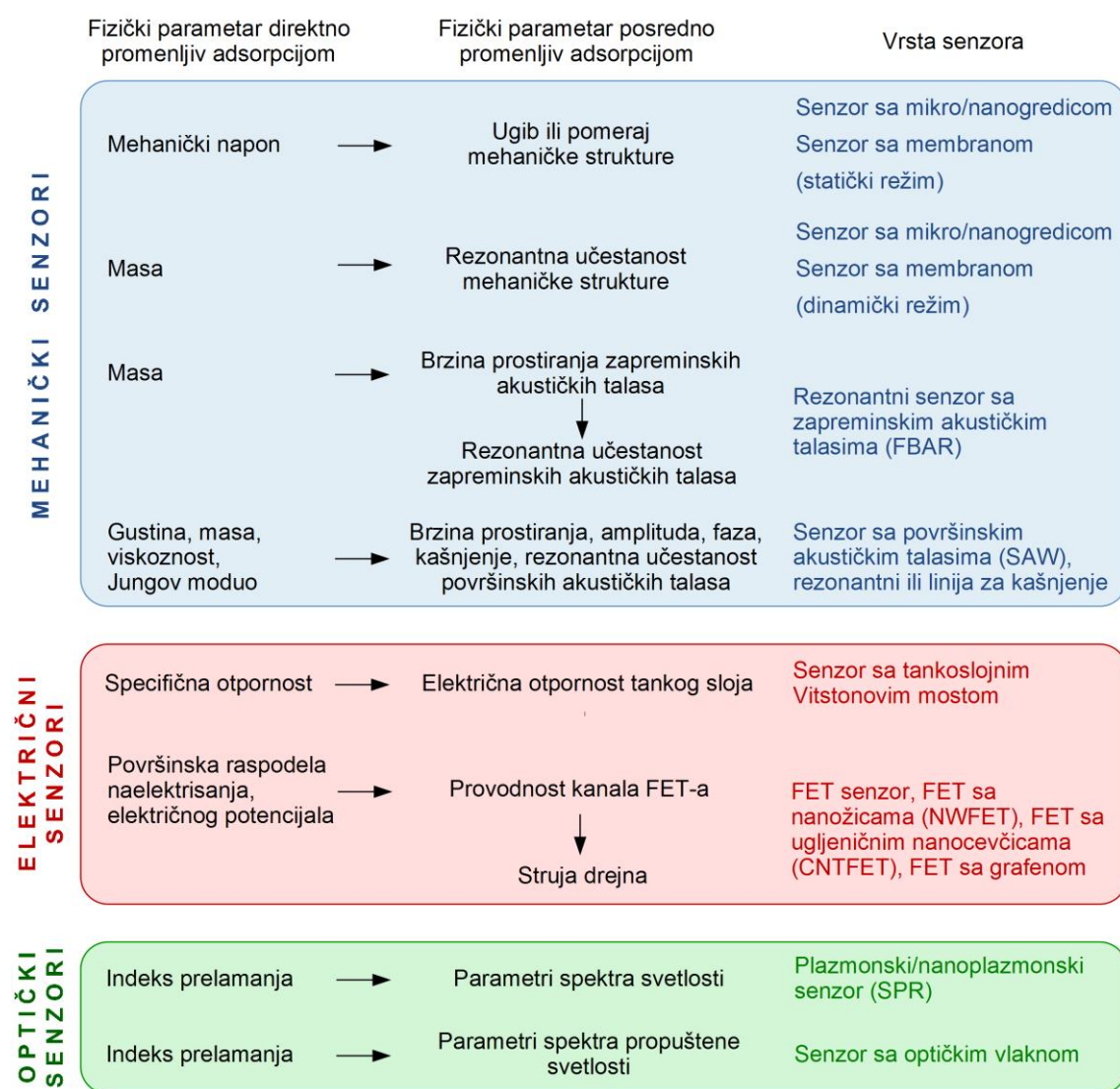
Pod pojmom MEMS/NEMS senzor u ovoj disertaciji će se smatrati senzor čiji su osetljivi element i/ili pretvarač i/ili reakciona komora izrađeni primenom MEMS ili NEMS tehnologija. Za ove senzore će se koristiti i naziv mikro/nanosenzori.

Prema vrsti fizičkog parametra senzorskog elementa koji se direktno ili indirektno menja usled adsorpcije čestica analita na aktivnoj površini može da se izvrši klasifikacija adsorpcionih hemijskih i bioloških MEMS senzora i nanosenzora na **mehaničke, optičke i električne**. Na Slici 2.2 dati su primeri senzora koji pripadaju jednoj od te tri vrste, a za svaki od njih su navedeni fizički parametar direktno promenljiv adsorpcijom i fizički parametar koji se posredno menja i koristi za detekciju ciljne supstance i merenje koncentracije ili pritiska analita. U nastavku će, u cilju ilustracije principa detekcije adsorbovanih čestica na senzorskom elementu i konverzije fizičke promene izazvane adsorpcijom u električni signal, biti opisani izabrani predstavnici mehaničkih, električnih i optičkih senzora, koji su prikazani šematski na Slici 2.3.

- **Senzori sa mikro- i nanogredicama** (Slika 2.3a) su najpoznatiji predstavnici mehaničkih adsorpcionih MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora [28, 31, 75, 76]. Njihov osetljivi element je minijaturna gredica, učvršćena na jednom ili oba kraja, dužine 1–500 μm , širine 0.5–100 μm i debljine 0.05–1 μm , najčešće izrađena od silicijuma, silicijum dioksida, silicijum karbida ili polimernih materijala. Ekstremno male dimenzije odgovaraju nanostrukturama, kao što su poluprovodničke nanožice (dužine 1–20 μm , širine i debljine \sim 1–100 nm), ugljenične nanocevi (dužine reda veličine 1 μm – 1 mm, prečnika 1–25 nm) ili strukture od dvodimenzionalnih materijala (npr. grafen, debljine jednog sloja atoma). Gredice se koriste u statičkom ili dinamičkom režimu rada, za merenja u gasovitoj sredini, u vakuumu i u tečnostima.

U statičkom režimu, adsorpcija koja se dešava na jednoj površi gredice prouzrokuje površinski mehanički napon, usled kojeg se gredica deformiše (savija). Mehanički

napon je određen brojem adsorbovanih čestica, a otklon (pomeraj) gredice zavisi od mehaničkog napona [31]. Na taj način, statički pomeraj posredno zavisi od broja adsorbovanih čestica, odnosno, od koncentracije (pritiska) ciljne supstance u okruženju gredice. U dinamičkom režimu gredica je pobuđena da osciluje na frekvenciji koja je bliska njenoj rezonantnoj učestanosti. Masa čestica analita adsorbovanih na svim površima gredice dovodi do promene rezonantne učestanosti oscilacija. Rezonantna učestanost, dakle, zavisi od broja adsorbovanih čestica, kojim je određena ukupna



Slika 2.2 Vrste adsorpcionih hemijskih i bioloških mikro- i nanosenzora (FBAR – *thin Film Bulk Acoustic wave Resonator*, SAW – *Surface Acoustic Wave*, FET – *Field Effect Transistor*, NW – *NanoWire*, CNT – *Carbon NanoTube*, SPR – *Surface Plasmon Resonance*).

adsorbovana masa. Sa smanjenjem dimenzija i mase gredica osetljivost na masu dodatu adsorpcijom raste. Minimalna detektovana masa rezonantnih senzora sa gredicama izrađenim *top-down* tehnologijama je reda veličine $1 \text{ zg} = 10^{-21} \text{ g}$, dok primena *bottom-up* struktura omogućuje detekciju i manjih masa ($\sim 1 \text{ yg} = 10^{-24} \text{ g}$) [77, 44]. Ove vrednosti su ostvarene merenjima u vakuumu. Minimalna masa detektovana primenom senzora sa gredicama u dinamičkom režimu u vazduhu je $\sim 1 \text{ ag}$ ($1 \text{ ag} = 10^{-18} \text{ g}$) [78], a u tečnostima iznosi $\sim 1 \text{ ng}$ [76]. Detektovane vrednosti koncentracije ostvarene merenjima u tečnostima u statičkom režimu su tipično između $\sim 100 \text{ pM}$ i $\sim 1 \text{ nM}$ (jedinica $1 \text{ M} = 1 \text{ mol/dm}^3$), a u dinamičkom režimu one mogu biti $< 1 \text{ pM}$ npr. za detekciju virusa ili $\sim 1 \text{ }\mu\text{M}$ kod detekcije malih proteina [29].

Statički ili dinamički pomeraj gredice se najčešće meri optičkom, piezootpornom ili kapacitivnom metodom. Kod metode optičke poluge otklon gredice se meri na osnovu skretanja laserskog zraka reflektovanog od površine gredice. Koristi se poziciono osetljivi fotodetektor za pretvaranje optičkog signala u električni. Kod piezootporne metode gredica sadrži integrisan piezootpornik za pretvaranje mehaničkog naprezanja strukture usled deformacije u električni signal (tj. u promenu otpornosti piezootpornika koji može biti deo Vitstonovog mosta). Kod kapacitivne metode se promena rastojanja između gredice (usled pomeraja gredice) i paralelne elektrode pretvara u promenu kapacitivnosti. Gredice sa piezootpornom i kapacitivnom metodom očitavanja pomeraja pogodne su za integraciju svih komponenti senzorskog sistema (osetljivog elementa, pretvarača, elektronskih kola za obradu signala i mikroprotočnog sistema), zahvaljujući kompatibilnosti MEMS/NEMS i IC tehnologija. Detaljan prikaz ovih i drugih mehanizama pretvaranja promene mehaničkog parametra u električni signal dat je u referencama [31, 79].

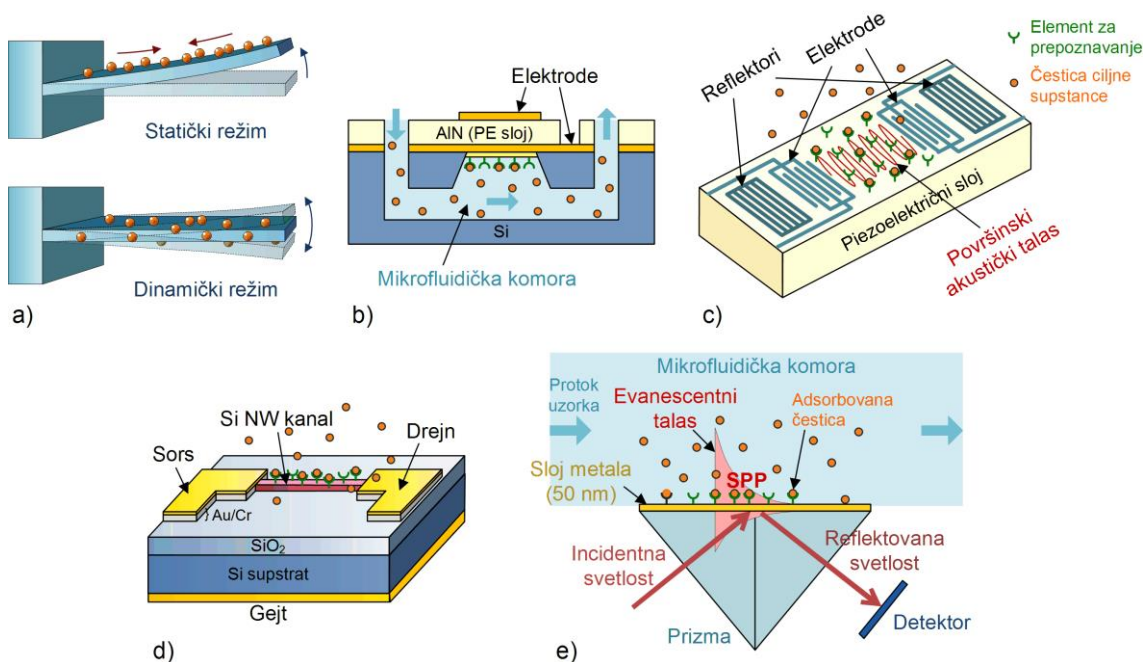
- Mehanički MEMS senzori sa površinskim i zapreminskim akustičkim talasima sadrže tanak sloj piezoelektričnog (PE) materijala (aluminijum nitrida, cink oksida, olovo cirkonat titanata), debljine reda veličine $0.1\text{--}1 \text{ }\mu\text{m}$, a lateralnih dimenzija $\sim 10\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$, koji ima ulogu pretvarača. Pobuda akustičkih talasa se zasniva na inverznom piezoelektričnom efektu (energija pobudnog električnog signala dovedenog na ulaznu elektrodu pretvara se u mehaničku energiju akustičkih talasa). Adsorpcija čestica analita menja uslove u kojima se prostiru akustički talasi (gustinu, viskoznost, masu osetljivog

elementa, koji je najčešće u vidu sloja ili membrane na površini PE sloja), što menja parametre akustičkih talasa (brzinu prostiranja, amplitudu, fazu, kašnjenje, slabljenje, rezonantnu učestanost). Ova promena se detektuje posredstvom napona koji se generiše između električnih izvoda na izlazu, kao rezultat piezoelektričnog efekta. PE sloj, elektrode i reflektorske strukture (koje postoje kod rezonantnih senzora) izrađuju se MEMS tehnologijama. MEMS PE slojevi su tanji i manje mase od onih koji su izrađeni konvencionalnim tehnologijama, pa su frekvencije mehaničkih oscilacija rezonantnih PE naprava više, a osetljivost na dodatu masu veća [80, 81]. Oni mogu da budu integrisani sa CMOS kolima za očitavanje i obradu signala senzora i sa komponentama mikrofluidičkog sistema kojim se doprema uzorak i u kojem se vrši detekcija ciljne supstance.

Kod **rezonantnih tankoslojnih senzora sa zapreminskim akustičkim talasima (FBAR – *thin Film Bulk Acoustic Wave Resonators*)** elektrode su na naspranim stranama PE sloja (Slika 2.3b), a akustički talasi se formiraju u njegovoj zapremini. Ovi talasi ostaju "zarobljeni" u zapremini sloja refleksijama od naspramnih graničnih površina, tako da se struktura ponaša kao akustički rezonator. Tipične rezonantne učestanosti su reda veličine 100 MHz – 1 GHz i zavise od debljine PE sloja. Adsorpcija se dešava na jednoj površini rezonatora. Masa adsorbovanih čestica mehanički opterećuje PE sloj usled čega se menja rezonantna učestanost. FBAR senzori se koriste za detekciju supstanci u gasovitim i tečnim sredinama. Minimalna detektovana masa u tečnostima (adsorpcija proteina) je npr. ~ 10 fg ($1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g}$) za aktivnu površinu dimenzija $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ($3 \cdot 10^{-6} \text{ g/m}^2$) [82].

Kod **rezonantnih senzora sa površinskim akustičkim talasima (SAW – *Surface Acoustic Wave*)** pobudne i izlazne interdigitalne elektrode i reflektorske strukture se nalaze na istoj površi PE sloja (Slika 2.3c). Površinski akustički talasi se prostiru kroz tanak površinski sloj PE materijala, neposredno uz tu površ. Frekvencija talasa je u opsegu ~ 10 MHz – ~ 1 GHz. Adsorpcija čestica analita u oblasti između elektroda dovodi do akumulacije mase, usled čega se menja brzina prostiranja akustičkih talasa, a zatim i njihova rezonantna učestanost. Ova promena se piezoelektričnim mehanizmom pretvara u promenu učestanosti električnog signala. Drugi tip SAW senzora su **SAW linije za kašnjenje**, koji sadrže ulazne i izlazne interdigitalne elektrode na jednoj površi PE sloja (ne sadrže reflektore, za razliku od SAW rezonatora). Kada se primeni

sinusoidalni napon na ulazne elektrode nastaje osciljuća mehanička deformacija PE materijala u vidu putujućih površinskih akustičkih talasa. Mehanički talasi se detektuju i pretvaraju ponovo u napon na izlaznim elektrodama. Adsorpcija se dešava u zoni između elektroda, na putu akustičkih talasa. Ona dovodi do promene mehaničkih parametara površinskog sloja (gustine, viskoznosti, mase), koja prouzrokuje promenu brzine i kašnjenja u prostiranju akustičkih talasa. Detektovani napon je zato različite faze i amplitude u odnosu na pobudni napon. Primeri vrednosti izmerenih SAW senzorom su: adsorbovana masa u vazduhu ~ 1 pg, koncentracija analita u tečnom uzorku ~ 1 nM [83].



Slika 2.3 Šematski prikaz adsorpcionih hemijskih i bioloških MEMS senzora i nanosenzora – osetljivi element i pretvarač: a) Senzor sa mikro/nanogredicama (statički i dinamički režim rada), b) Senzor sa zapreminskim akustičkim talasima (FBAR), c) Rezonantni senzor sa površinskim akustičkim talasima (SAW), d) FET senzor sa nanožicom (NW FET), e) Plazmonski senzor (SPR).

- **FET** (*Field Effect Transistor*) senzori su primer električnih adsorpcionih senzora. Poznato je da se kod ovog tipa tranzistora koristi električno polje za upravljanje provodnošću kanala u poluprovodničkom materijalu između dve elektrode (sorsa i drejna). Provodnost se menja promenom električnog potencijala na trećoj elektrodi,

gejtu, u odnosu na potencijal sorsa. U linearnom režimu FET se ponaša kao promenljivi otpornik, dok u režimu zasićenja FET radi kao izvor konstantne struje, koja je određena naponom između gejta i sorsa. Kod jedne varijante FET senzora na mestu gejta je osetljivi element (sloj oksida ili drugog pogodnog materijala) [84]. Adsorpcija jona ili naelektrisanih biomolekula na osetljivom elementu menja površinsku raspodelu naelektrisanja i električni potencijal (akumulacija naelektrisanja može da bude i rezultat hemijske reakcije između adsorbovanih čestica analita i adsorpcionih mesta), što ima isti efekat kao promena potencijala na gejtju konvencionalnog FET-a: menjaju se provodnost kanala i struja drejna. Količina akumuliranog naelektrisanja odgovara koncentraciji analita u uzorku, koja se na opisani način pretvara u električni signal senzora. FET senzore odlikuju male dimenzije, mala potrošnja energije, potpuno integrisani mehanizam pretvaranja promene izazvane adsorpcijom u električni signal i mogućnost integracije sa elektronskim kolima za obradu signala i MEMS protočnim sistemom za dopremanje uzorka.

Kod **FET senzora sa poluprovodničkim nanožicama** (NW FET – *NanoWire* FET) koristi se nanožica kao kanal tranzistora umesto silicijuma koji se tradicionalno koristi kod MOSFET naprava (Slika 2.3d) [85-87]. Nanožica ima funkciju senzorskog elementa, a istovremeno je deo pretvarača (FET-a). Adsorpcija čestica analita na površini nanožice menja njeno površinsko naelektrisanje, a time i provodnost nanožice, tj. provodnost kanala FET-a [84, 88, 89]. U literaturi su prikazani NW FET senzori gasova [90] i senzori za biološku detekciju u tečnostima [87]. Objavljene najmanje izmerene koncentracije sekvenci DNK u tečnostima su reda veličine 10 fM, najniže izmerene vrednosti koncentracije proteina su ~ 1 pM kada se koristi merenje signala senzora u vremenskom domenu, a analiza fluktuacija signala senzora u frekvencijskom domenu omogućuje merenje za red veličine nižih koncentracija proteina (0.15 pM) [91, 29, 40, 85, 86].

FET senzori sa ugljeničnim nanocjevima (CNT FET – *Carbon NanoTube* FET) imaju istu konfiguraciju kao NW FET senzori, samo što ulogu osetljivog elementa i kanala promenljive provodnosti ima CNT [92].

- **Plazmonski senzori** (SPR – *Surface Plasmon Resonance* senzori) su danas među najpoznatijim hemijskim i biološkim optičkim sensorima (Slika 2.3e) [93-95].

Površinski plazmon polariton (SPP - *Surface Plasmon Polariton*) prostire se na graničnoj površini dve sredine, od kojih jedna ima pozitivnu, a druga negativnu vrednost relativne dielektrične permitivnosti. Takve dve sredine su npr. metal i dielektrik, a u slučaju plazmonske senzora, to su površina osetljivog elementa u vidu tankog sloja metala (npr. zlato ili srebro) i medijum (gasovit ili tečni) koji sadrži čestice analita. SPP talas je rezultat sprege oscilacija slobodnih nosilaca u sloju metala i oscilacija elektromagnetnog talasa koji se prostire po graničnoj površini između dve sredine. Ova sprega rezultuje minimumom u spektru reflektovane svetlosti na talasnoj dužini koja odgovara SPP rezonanciji. Obično se sprezanje između SPP i prostirućeg talasa postiže korišćenjem spreznog elementa kao što je Krečmanova (*Kretschmann*) prizma, prelamanjem upadnog talasa pod uglom totalne refleksije. Pošto je intenzitet SPP očigledno najveći tačno na međuspoju pozitivna-negativna permitivnost, prisustvo i najtanjeg sloja adsorbovane supstance će značajno uticati na njegovo prostiranje, odnosno promeniti uslove plazmonske rezonancije time što će promeniti indeks prelamanja sredine kroz koju se SPP kreće. Na taj način, prisustvo analita će rezultovati promenom ugla refleksije koji odgovara rezonantnom minimumu spektra. Još krajem 1990-tih plazmonske senzori su mogli da detektuju promene ispod 1% adsorbovanog monosloja [96], dok se danas proizvode nanoplazmonske naprave sposobne da detektuju pojedinačni molekul [97]. Uobičajena mera kvaliteta SPR senzora je promena indeksa prelamanja izražena u RIU (*refractive index unit*) i ona kod konvencionalnih senzora tipično iznosi 10^{-7} - 10^{-8} RIU [98]. Minimalna vrednost koncentracije izmerene u tečnostima je reda veličine 1 nM [29].

2.3.4 Osnovni parametri senzora

Osnovni parametri senzora su osetljivost, selektivnost, vreme odziva, odnos signal/šum, minimalni detektabilni signal i dinamički opseg.

Osetljivost senzora je jednaka promeni vrednosti signala senzora po jediničnoj promeni vrednosti veličine koja se meri. Kod hemijskih i bioloških senzora veličina koja se meri je najčešće koncentracija ciljnog analita.

Selektivnost je mera u kojoj je senzor osetljiviji na veličinu koju treba izmeriti u odnosu na osetljivost prema ostalim veličinama iste prirode. Kod hemijskih senzora i

biosenzora, veličina koju treba izmeriti je npr. koncentracija ciljnog analita, a ostale veličine iste prirode su tada koncentracije ostalih supstanci u uzorku.

Vreme odziva je vreme potrebno da odziv senzora na pobudu u vidu Hevisajdove funkcije dostigne vrednost koja se definiše u odnosu na njegovo konačno ustaljeno stanje (npr. 90% vrednosti u ustaljenom stanju).

Odnos signal/šum je odnos srednje snage korisnog signala i srednje snage šuma u posmatranoj tački mernog sistema.

Minimalni detektabilni signal (MDS) je minimalna vrednost merne veličine koja može da se izmeri datim sensorom. Definiše se kao ona vrednost merne veličine koja daje izlazni signal jednak šumu (tj. kao vrednost merne veličine pri kojoj je odnos signal/šum na izlazu jednak 1). MDS je jednak odnosu šuma na izlazu senzora i osetljivosti. Kod hemijskih i bioloških senzora odgovarajući parametar je npr. minimalna detektabilna koncentracija.

Dinamički opseg je određen vrednostima merne veličine između minimalne i maksimalne detektabilne vrednosti. Gornja granica ovog opsega može biti određena zasićenjem senzorske površine adsorbovanim česticama.

Uobičajeno je da se selektivnost adsorpcionih senzora ostvaruje tako što se funkcionalizacijom površine stvaraju uslovi za adsorpciju samo ciljne supstance. Pri izboru vrste elemenata prepoznavanja koji se koriste za funkcionalizaciju potrebno je da se istovremeno vodi računa o osetljivosti, selektivnosti i regeneraciji senzora (proces koji omogućuje da se posle jednog završenog merenja osetljivi element pripremi za naredno merenje). Potreba za regeneracijom sužava izbor na one elemente prepoznavanja koji omogućuju dovoljno slabu interakciju sa analitom (npr. posredstvom vodoničnih veza, polarnih interakcija, van der Valsovih sila i sl.), koja je reverzibilna. To ograničava osetljivost i selektivnost senzora, jer često nije moguća primena funkcionalizacije koja je visokospecifična za dati analit i koja bi dala maksimalan signal zbog visokog afiniteta za vezivanje ciljnih čestica.

Postizanje visoke selektivnosti senzora posebno je kritično u uzorcima uzetim iz okruženja ili organizma, koji su složenog sastava. Zbog neidealne selektivnosti adsorpcionih mesta, za njih se, pored ciljne supstance, vezuju i druge supstance prisutne u složenom uzorku. Iako je afinitet adsorpcionih mesta prema ovim supstancama niži,

njihova adsorpcija može da daje značajnu komponentu odziva ako su koncentracije ovih supstanci mnogo veće od koncentracije ciljne supstance.

Svi senzori opisani u Delu 2.3.3 mogu da vrše detekciju prisustva i merenje koncentracije analita bez primene tehnika obeležavanja analita (*label free*), što omogućuje rad sa nativnim uzorcima, bez njihove složene pripreme. Iako obeležavanjem može da se poveća osetljivost i/ili poboljša selektivnost senzora, ono nije poželjno kod prenosivih senzora namenjenih za detekciju na licu mesta u realnom vremenu, jer zahteva primenu složenih postupaka koji se vrše u laboratoriji. Ovi postupci znatno povećavaju cenu metode i vreme između uzimanja uzorka i dobijanja rezultata. Važan nedostatak obeležavanja je što menja karakteristike čestica analita i njihovu interakciju sa adsorpcionim mestima i tako utiče na vrednosti merenih parametara analita i interakcije.

2.3.5 Prednosti minijaturizacije senzora

Strukture mikrometarskih i submikrometarskih dimenzija i ekstremno male mase mehanički su osetljivije od većih struktura na dejstvo spoljašnjih sila [99]. Veliki odnos površine i zapremine mikro- i nanostruktura čini ih posebno osetljivim na promene koje se dešavaju na njihovoj površini (npr. na adsorbovanu masu ili površinsko naelektrisanje). Zato su one pogodne za realizaciju osetljivih elemenata i pretvarača senzora za merenje izuzetno malih signala, kao što su masa pojedinačnih molekula i ekstremno niske koncentracije supstanci.

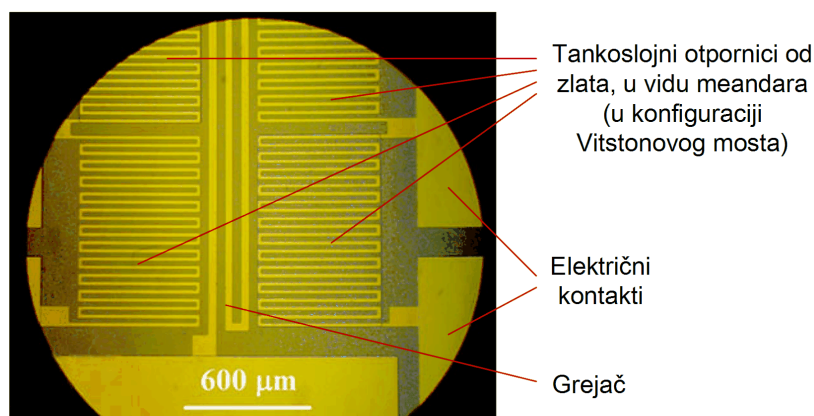
Senzori malih dimenzija, koji se proizvode masovno i po niskoj ceni, a odlikuje ih mala potrošnja energije, pogodni su za realizaciju senzorskih nizova i matrica senzora na jednom čipu, koje omogućuju istovremeno dobijanje velikog broja podataka o sadržaju nekog uzorka.

MEMS i NEMS tehnologije omogućuju integraciju osetljivog elementa i pretvarača sa elektronskim kolima za obradu signala, što značajno smanjuje dimenzije i cenu sistema. Moguća je i integracija sa mikro/nanofluidičkim komponentama kojima se doprema uzorak i u kojima se vrši detekcija ciljne supstance. Takav potpuno integrisan sistem naziva se laboratorija na čipu (*lab on a chip*).

Smanjenje dimenzija senzora, uz nisku cenu i malu potrošnju energije, omogućuje mnoštvo novih primena, uključujući autonomne, prenosive i distribuirane senzore i merne sisteme, ugradnju senzora u odeću i medicinske implante i dr.

2.3.6 Razvoj MEMS hemijskih senzora u IHTM-CMT

U IHTM-CMT se uporedo vrše teorijska i eksperimentalna istraživanja čiji je cilj razvoj MEMS hemijskih senzora i biosenzora. Prvi praktični rezultati ostvareni u Centru u ovoj oblasti su mikrogredice od zlata za merenje koncentracije gasovite žive [15] i MEMS tankoslojni senzor gasovite žive realizovan u konfiguraciji sa Vitstonovim mostom (Slika 2.4) [11].



Slika 2.4 MEMS tankoslojni senzor gasovite žive, realizovan u IHTM-CMT (vidi se deo strukture), čiji se princip rada zasniva na promeni otpornosti zlatnog filma usled adsorpcije [11].

U nastavku će biti prikazani rezultati projektovanja, realizacije (na nivou prototipa) i karakterizacije zlatnih mikrogredica, kojima je doprineo autor disertacije [15].

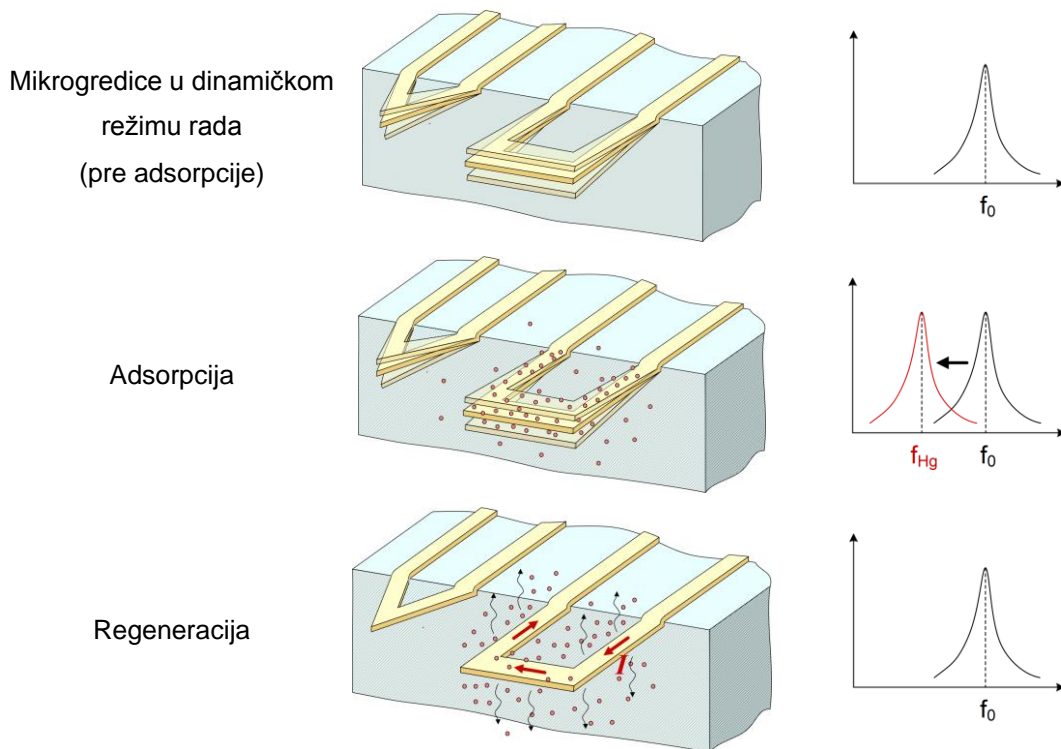
2.3.6.1 Mikrogredice za merenje koncentracije gasovite žive

Sloj zlata na površini osetljivog elementa obezbeđuje selektivnost za adsorpciju gasovite žive iz okruženja (zlato sa živom gradi amalgam). Izabrano je da gredica bude homogenog sastava, potpuno izrađena od zlata, da bi se izbegli problemi u vezi sa postojanjem ugrađenih mehaničkih napona (koji nastaju u procesu izrade čije se faze odvijaju na različitim temperaturama), kao i bimaterijalni efekat, koji su karakteristični za MEMS strukture koje se sastoje od dva ili više slojeva različitih materijala (takve su

npr. strukture od silicijuma, silicijum dioksida ili silicijum nitrida, na koje je nanet sloj zlata). Adsorpcija na svim površinama gredice upućuje na njenu primenu u dinamičkom režimu rada. Kao što je navedeno u Delu 2.3.3, princip rada senzora sa gredicom koji se koristi u dinamičkom režimu zasniva se na promeni rezonantne učestanosti usled adsorpcije (Slika 2.5). Ova promena je rezultat dva efekta: povećanja mase gredice i promene konstante krutosti gredice usled formiranja amalgama. Eksperimentalni rezultati [100] pokazuju da adsorpcija prouzrokuje smanjenje rezonantne učestanosti i da je ta promena dominantno određena povećanjem mase gredice koja osciluje. Adsorbovana masa na gredici je tada jednaka:

$$\Delta m_a = k \left(\frac{1}{f_{Hg}^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) / (4\pi^2), \quad (2.1)$$

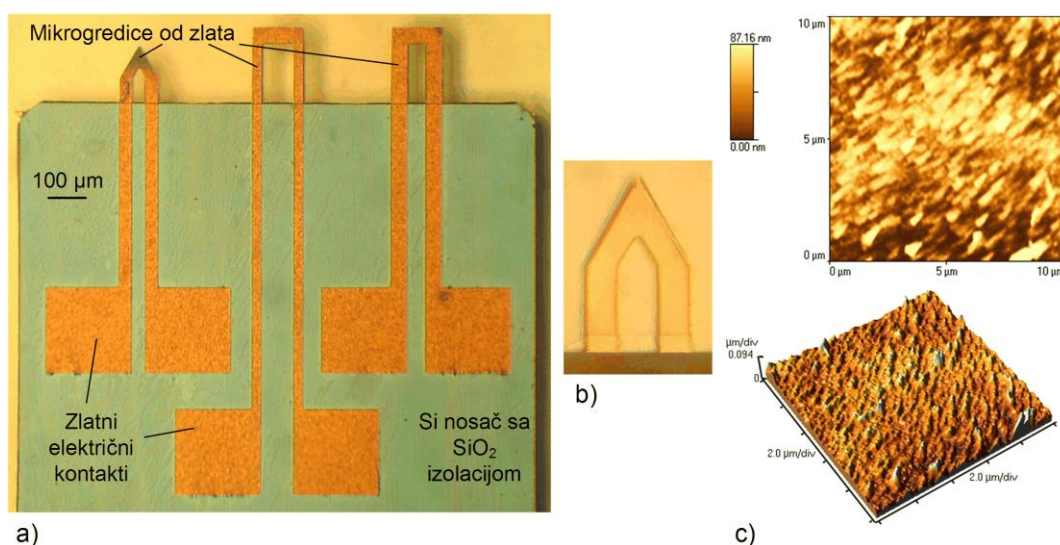
gde je k konstanta krutosti gredice, f_0 njena rezonantna učestanost pre izlaganja atmosferi gasovite žive, a f_{Hg} rezonantna učestanost gredice sa adsorbovanom živom. Merenjem ovih rezonantnih učestanosti određuje se masa adsorbovane žive, a zatim i parcijalni pritisak žive u okruženju, korišćenjem Langmirove relacije [71].



Slika 2.5 Princip rada projektovanog senzora sa mikrogredicom u dinamičkom režimu: adsorpcija prouzrokuje promenu rezonantne učestanosti gredice, a regeneracija površine za novo merenje vrši se zagrevanjem (propuštanjem struje I kroz provodnu gredicu).

Projektovani oblik ("U" i "V") i sastav mikrogedica omogućuju jednostavnu regeneraciju senzora. Naime, propuštanjem struje kroz provodnu gredicu postiže se porast temperature koji podstiče desorpciju žive, tj. njeno oslobađanje iz amalgama. Na taj način se dobija očišćena zlatna površina za novo merenje, uz nepromenjene mehaničke karakteristike gredice.

Osetljivost i minimalni detektabilni signal senzora zavise od mehaničkih karakteristika mikrogedice, konstante krutosti i rezonantne učestanosti. Dimenzije gredica su zato izabrane nakon analize zavisnosti ovih parametara od dimenzija i oblika strukture. Procena vrednosti rezonantne učestanosti i konstante krutosti izvršena je primenom približnih analitičkih izraza i metode konačnih elemenata. Međutim, pošto vrednosti mehaničkih parametara proizvedenih gredica uvek u izvesnoj meri odstupaju od projektovanih (zbog tolerancija u procesu izrade i nepoznavanja tačnih vrednosti Jungovog modula i gustine spaterovanog zlata), izrađeno je nekoliko serija gredica, koje se međusobno razlikuju po dužini. Time je ostavljena mogućnost za eksperimentalno testiranje osetljivosti gredica različitih mehaničkih karakteristika.



Slika 2.5 a) Silicijumski nosač sa tri MEMS gredice od zlata za detekciju žive, izrađen u IHTM-CMT (fotografija), b) Mikrogedica "V" oblika (fotografija), c) AFM snimak morfologije spaterovanog zlata [15].

Projektovan je i izrađen kompletan set fotolitografskih maski. Silicijumski nosač gredica projektovan je tako da bude kompatibilan sa AFM-uređajem kojim raspolaže Centar, sa idejom da se on koristi za karakterizaciju proizvedenih gredica. Svaki nosač

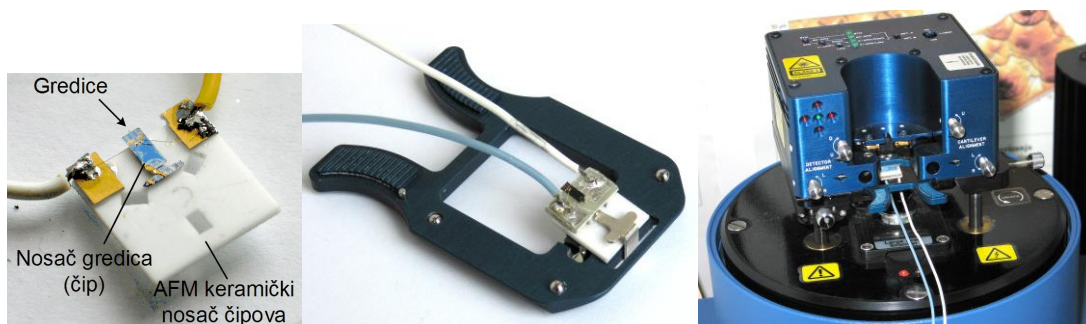
sadrži tri gredice, dve "U" i jednu "V" oblika. Na nosaču su izvedeni električni kontakti od zlata, koji omogućuju povezivanje gredica na strujni izvor. Zlatni kontakti i mikro-gredice formirani su u istom tehnološkom postupku. Opis tehnološkog procesa izrade dat je u referenci [15]. Na Slici 2.5a prikazana je fotografija nosača sa tri mikro-gredice, izrađenog u jednoj od serija. Slika 2.5b prikazuje mikro-gredicu "V" oblika.

Izmerene vrednosti dimenzija testiranih "U" i "V" gredica su date u Tabeli 2.1 (gredice pripadaju različitim serijama). Debljina zlatnog sloja je $0.8 \mu\text{m}$. Za eksperimentalnu karakterizaciju morfoloških i mehaničkih parametara (rezonantne učestanosti i konstante krutosti) proizvedenih zlatnih gredica korišćen je AFM. Na Slici 2.5c je prikazana morfologija spaterovanog zlata, snimljena u kontaktnom modu AFM.

Tabela 2.1 Izmerene dimenzije (L – dužina, w – širina pri osnovi, w_l – širina nožice), konstanta krutosti i rezonantna učestanost tri proizvedene mikro-gredice.

Mikro-gredica	L [μm]	w [μm]	w_l [μm]	k_{exp} [N/m]	f_{0exp} [kHz]
U1	145	150	25	2.85	13.27
U2	216	150	48.6	44.12	193.2
V	79.3	91.6	37.8	2.71	58.2

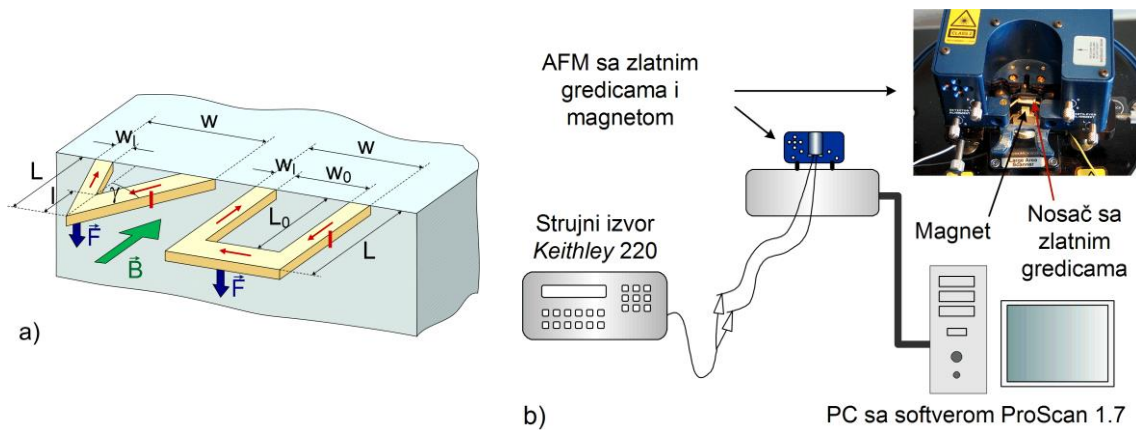
Rezonantna učestanost i konstanta krutosti izrađenih gredica određene su eksperimentalno, korišćenjem AFM-a u statičkom i dinamičkom režimu rada. Nosač gredica je montiran na standardnu keramičku pločicu koja se postavlja u AFM-kertridž (Slika 2.6).



Slika 2.6 Nosač mikro-gredica montiran na standardnu keramičku pločicu (levo), koja se postavlja u kertridž (u sredini) uređaja AFM Veeco (desno).

Konstanta krutosti gredica, k_{exp} , eksperimentalno je određena metodom direktne kalibracije. Metod se sastoji od merenja statičkog otklona gredice z_{exp} pomoću AFM-a u statičkom režimu rada, pri primeni sile poznatog intenziteta F . Konstanta krutosti

gredice je tada $k_{exp}=F/z_{exp}$. U datom slučaju korišćeno je dejstvo magnetske sile F , koja deluje na provodnu gredicu u magnetskom polju indukcije B , kada kroz nju protiče konstantna struja jačine I (Slika 2.7 a). U blizinu gredice je postavljen stalni magnet čija je kalibracija prethodno izvršena, tako da je poznata zavisnost $B(d)$, gde je d rastojanje od magnetu. Električni kontakti testirane gredice bondovani su za električne kontakte na keramičkoj pločici, za koje su zalemljene provodne žice (Slika 2.6 levo) i time je omogućeno povezivanje na strujni izvor. Na Slici 2.7 b je šematski prikazana aparatura korišćena za metodu direktne kalibracije.



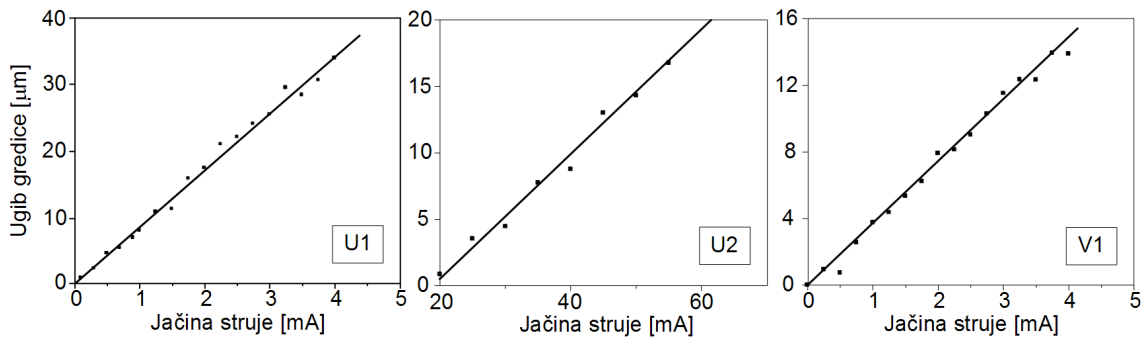
Slika 2.7 Eksperimentalno određivanje konstante krutosti gredice: a) Provodne mikrogredice u polju stalnog magnetu, b) Šematski prikaz korišćene aparature.

Gredica kroz koju protiče struja savija se usled dejstva magnetske sile. Intenzitet ove sile je $F=I(w-w_l)B$ (w je ukupna širina gredice na mestu učvršćenja, a w_l širina nožice), pa je $z_{exp}=[(w-w_l)B/k_{exp}]I=KI$. Sada je jasno da je vrednost konstante krutosti moguće odrediti kao:

$$k_{exp} = (w - w_l)B / K , \quad (2.2)$$

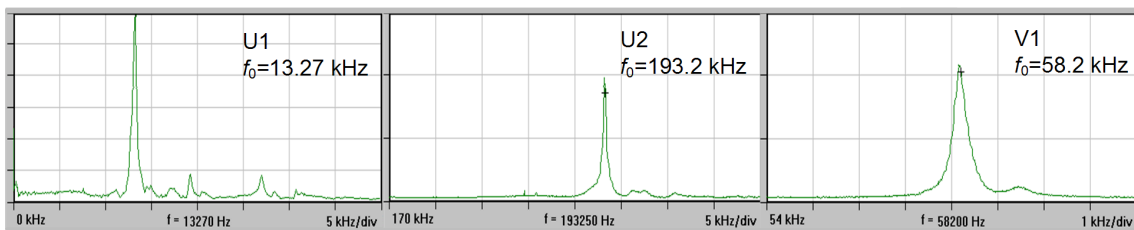
gde je K koeficijent pravca prave kojom se aproksimira eksperimentalno dobijena zavisnost $z_{exp}(I)$.

Na Slici 2.8 su prikazane zavisnosti statičkog ugiba tri gredice od jačine struje, kada je rastojanje $d=1$ mm između gredice i magnetu. Na osnovu njih je određen parametar K , a zatim i konstante krutosti testiranih gredica, korišćenjem izraza (2.2). Dobijene vrednosti su prikazane u Tabeli 2.1.



Slika 2.8 Eksperimentalno određena zavisnost statičkog ugiba proizvedenih gredica od jačine struje koja kroz njih protiče (gredice su u magnetskom polju stalnog magneta).

Rezonantna učestanost testiranih gredica određena je u dinamičkom režimu AFM-a. Na Slici 2.9 su prikazane frekvencijske karakteristike tri ispitivane gredice, sa označenim prvim rezonantnim modom.



Slika 2.9 Frekvencijske karakteristike realizovanih gredica, dobijene u dinamičkom modu AFM.

Prikazani laboratorijski prototip će biti predmet daljih analiza i testiranja, čiji je krajnji cilj izrada komercijalnog MEMS senzora za merenje vrlo niskih koncentracija žive u gasovitom stanju. Potreba za ovim senzorom postoji npr. u energetskejoj i procesnoj industriji, u cilju zaštite životne sredine.

3. Vremenski odziv hemijskih i bioloških MEMS senzora zasnovanih na adsorpciji

3.1 Uvod

Princip rada velike grupe MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora zasnovan je na reverzibilnoj adsorpciji čestica ciljne supstance na aktivnoj površini senzorskog elementa, što dovodi do promene nekog od njegovih mehaničkih, električnih ili optičkih parametara. Promena parametra senzorskog elementa se odgovarajućim mehanizmom očitavanja pretvara u električni izlazni signal senzora.

U ovom radu će se smatrati da je vremenski odziv senzora jednak promeni parametra senzorskog elementa u vremenu, koji je proporcionalan broju adsorbovanih čestica.

U idealnom slučaju, vremenska zavisnost broja adsorbovanih čestica na aktivnoj površini senzorskog elementa, koja utiče na vremenski odziv senzora, određena je koncentracijom i parametrima adsorpciono-desorpcionog (AD) procesa ciljne supstance i parametrima senzorskog elementa. U realnim situacijama, drugi procesi koji se dešavaju u okruženju senzorskog elementa ili na njegovoj površini, a spregnuti su sa AD procesom ciljnih čestica, takođe utiču na vremensku evoluciju broja adsorbovanih čestica i odziva senzora. Za pravilnu interpretaciju mernih rezultata, optimizaciju dizajna senzora i eksperimentalnih uslova u cilju poboljšanja performansi senzora (osetljivosti, selektivnosti, brzine odziva), kao i za razvoj novih mernih metoda, neophodno je da analiza vremenskog odziva obuhvati sve procese koji u datom sistemu utiču na promenu broja adsorbovanih čestica u vremenu.

U nastavku će biti dat kratak pregled objavljenih rezultata drugih autora u oblasti teorijske analize vremenskog odziva MEMS i NEMS senzora zasnovanih na adsorpciji, a zatim će biti dat sadržaj narednih delova poglavlja 3, sa teorijskim rezultatima kojima je doprineo autor disertacije.

3.1.1 Pregled objavljenih rezultata u oblasti teorijske analize vremenskog odziva MEMS i NEMS senzora zasnovanih na adsorpciji

U analizama vremenskog odziva MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora koje su objavljene u literaturi, najčešće se smatra da promena broja adsorbovanih čestica nastaje samo usled AD procesa ciljne supstance i u skladu sa tim se vrši interpretacija eksperimentalnih rezultata [101-103]. Ova pojednostavljena slika dešavanja na osetljivoj površini senzora opravdana je pri uslovima koji obezbeđuju zanemarljiv uticaj drugih fizičkih procesa. Analize koje pored AD procesa ciljne supstance obuhvataju još neki od procesa koji utiče na dinamiku promene trenutnog broja adsorbovanih čestica i na broj adsorbovanih ciljnih čestica u ustaljenom stanju su u literaturi manje zastupljene, dok su analize koje se bave spregom većeg broja procesa veoma retke. Na primer, proces prenosa mase čestica ciljnog adsorbata u reakcionoj komori senzora ka adsorpcionim mestima na osetljivoj površini i od njih, razmatran je u sprezi sa AD procesom u [104-106]. U referencama [103, 107] su analizirani kompetitivni AD procesi ciljne i konkurentske supstance. Kao primer analize u kojoj se razmatra veći broj fenomena, može da se navede istraživanje adsorpcionih procesa tri analita na površini istog senzora, koji su u sprezi sa procesima prenosa mase njihovih čestica [108]. Ipak, osim u slučaju sprege AD procesa i procesa transporta čestica jedne supstance u komorama pravougaonog poprečnog preseka [105, 106], detaljna teorijska analiza odziva senzora u kojoj se razmatra zajednički efekat ciljnog AD procesa i drugih procesa nije do sada prikazana u literaturi o MEMS i NEMS sensorima. Sistematizacija teorijskih modela odziva senzora, koji uzimaju u obzir različite procese u različitim slučajevima od praktičnog značaja, takođe nedostaje u literaturi.

3.1.2 Sadržaj Dela 3

U Delu 3.2 će biti prikazana teorijska analiza vremenskog odziva MEMS i NEMS senzora, polazeći od opšteg matematičko-fizičkog modela koji obuhvata procese od interesa u slučaju jednoslojne adsorpcije jedne supstance i opšteg modela u slučaju višekomponentne adsorpcije, pretpostavljajući linearnu vezu između vrednosti posmatranog parametra senzorskog elementa i broja adsorbovanih čestica. Matematički aspekt opšteg teorijskog modela je izuzetno složen, pa nije moguće dobiti analitičko

rešenje za vremensku zavisnost broja adsorbovanih čestica, koje važi u opštem slučaju. Zato će za određene slučajeve od praktičnog značaja u Delu 3.3 biti definisani pojednostavljeni fizički modeli i predstavljeni odgovarajućim skupovima polaznih jednačina. Takođe će biti definisani uslovi pri kojima je opravdana primena aproksimativnih modela.

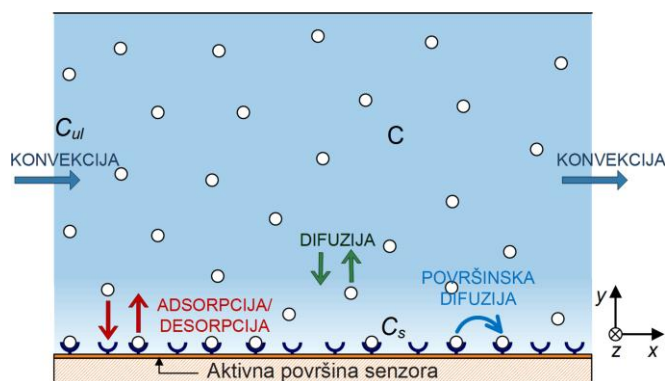
Polazne jednačine omogućuju analizu zavisnosti vremenskog odziva senzora u datim slučajevima od parametara senzorskog elementa, eksperimentalnih uslova i parametara procesa od značaja, primenom analitičkih i numeričkih metoda rešavanja, kao i računarskih simulacija. Poznavanje ovih zavisnosti je neophodno za razvoj senzora optimizovanih performansi. Pored toga, korisno je i za razvoj novih metoda za određivanje parametara adsorbata i metoda za karakterizaciju interakcije čestica adsorbata sa adsorpcionim mestima ili procesa spregnutih sa AD procesom, na osnovu izmerenog vremenskog odziva senzora. Rezultati analize vremenskog odziva senzora, koja se zasniva na jednačinama i teorijskim izrazima datim u ovom delu rada, biće prikazani u Delu 5. Za sve analizirane slučajeve, u Delu 3.3 će biti izvedene jednačine neophodne za analizu fluktuacija broja adsorbovanih čestica, koja će biti prikazana u Delu 4.

Teorijsko razmatranje vremenskog odziva MEMS i NEMS senzora će obuhvatiti slučajeve analizirane u literaturi (kao što su jednoslojna adsorpcija jednog adsorbata, kompetitivna adsorpcija dva adsorbata, višeslojna adsorpcija jednog adsorbata, jednoslojna adsorpcija jednog adsorbata spregnuta sa prenosom mase), ali i razvoj novih i unapređenih modela u odnosu na postojeće (uopšteni model višeslojne adsorpcije sa različitim parametrima AD procesa za svaki od slojeva, kompetitivna adsorpcija proizvoljnog broja supstanci spregnuta sa prenosom mase, adsorpcija analita sa prenosom mase u reakcionoj komori cilindričnog oblika, model dva kompartmenta za dve supstance i za proizvoljan broj supstanci).

3.2. Opšti model vremenskog odziva adsorpcionih hemijskih i bioloških senzora

Osetljivi element hemijskih senzora i biosenzora kod kojih se detekcija i merenje koncentracije ciljne supstance zasnivaju na adsorpciji, nalazi se u reakcionoj komori u koju se uvodi uzorak koji se analizira. Reakciona komora je najčešće u vidu kanala koji je deo mikro/nanoprotočnog sistema [104, 109].

Vezivanje čestice analita za površinu osetljivog elementa može da se desi samo kada se ona nađe u neposrednoj blizini adsorpcionog mesta. Broj adsorbovanih čestica u nekom trenutku zato zavisi od afiniteta adsorpcionih mesta za dati tip adsorbata, adsorpciono-desorpcione šeme i od koncentracije adsorbata u blizini površine senzorskog elementa. Ova koncentracija se menja usled sprege AD procesa i procesa transporta, tj. procesa prenosa mase (konvekcija i difuzija), kojima se čestice adsorbata prisutne u uzorku prenose ka adsorpcionim mestima i od njih. Adsorbovane čestice migriraju od jednog adsorpcionog mesta do drugog u procesu površinske difuzije, što menja površinsku gustinu adsorbovanih čestica. Dakle, pored AD procesa, na odziv senzora utiču i procesi transporta (Slika 3.1). Kod senzora koji su predmet ovog istraživanja ne postoji dejstvo spoljašnjeg električnog ili magnetskog polja na čestice adsorbata, koje bi prouzrokovalo dodatnu komponentu njihovog transporta.



Slika 3.1 Prosesi u reakcionoj komori koji utiču na promenu broja adsorbovanih čestica na površini senzorskog elementa u vremenu.

Koncentracija adsorbata u reakcionoj komori C je zavisna od vremena i od prostornih koordinata, $C=C(t,x,y,z)$, a menja se usled sprege procesa transporta i AD procesa čestica analita.

Proticanje fluida koji nosi čestice analita kroz mikro/nanokomore je laminarno, jer su vrednosti Reynoldsovog broja Re male (uslov za laminaran tok je $Re < 1000$ [110]), pa brzina konvekcije ima komponentu samo u pravcu dužine protočne komore (pravac x -ose, paralelan površini senzorskog elementa). Pravac i smer difuzije čestica u reakcionoj komori zavise od prostorne raspodele njihove koncentracije. Difuzija čestica adsorbata se karakteriše parametrom koji se naziva koeficijent difuzije ili difuzivnost, D . Za čestice čiji oblik može da se aproksimira sferom važi:

$$D = k_B T / (6\pi\mu R_H) \quad (3.1)$$

(k_B je Bolcmanova konstanta, T je apsolutna temperatura, μ je dinamička viskoznost, a R_H je hidrodinamički poluprečnik čestice), dok je za čestice izduženog, štapićastog oblika (npr. molekuli DNK):

$$D = k_B T / (c_f \pi \mu l_a) \quad (3.2)$$

(l_a je dužina čestice, a c_f je korekcionni faktor) [111].

Koeficijent površinske difuzije, D_s , u opštem slučaju zavisi od pokrivenosti površine adsorbovanim česticama i funkcija je vremena i prostornih koordinata.

3.2.1 Jednokomponentna adsorpcija

Jednokomponentna adsorpcija je jednoslojna adsorpcija čestica jedne supstance.

Koncentracija adsorbata u reakcionoj komori, $C=C(t,x,y,z)$, određena je parcijalnom diferencijalnom jednačinom:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} \vec{\mathbf{j}} \quad (3.3)$$

i graničnim i početnim uslovima za dati protočni mikro/nanosistem. U prethodnoj jednačini $\vec{\mathbf{j}}$ je transportni fluks, a komponente ovog vektora zavise od vremenski promenljive prostorne raspodele koncentracije adsorbata, prostorne raspodele brzine proticanja fluida u komori, $v(t,x,y,z)$, i koeficijenta difuzije adsorbata:

$$\vec{\mathbf{j}} = \vec{v}C - D\text{grad}(C). \quad (3.4)$$

Promena površinske gustine adsorbovanih čestica na aktivnoj površini senzora u

vremenu i u funkciji prostornih koordinata, $\eta(t,x,z)$, kojom je određen vremenski odziv senzora, zavisi od procesa koji se dešavaju na aktivnoj površini i data je jednačinom:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \mathfrak{R}(\eta, \eta_m, C_s, \text{afinitet adsorbata za adsorpciona mesta}) + \mathfrak{T}_{SD}(\eta, D_s), \quad (3.5)$$

u kojoj prvi član sa desne strane znaka jednakosti predstavlja promenu η u jedinici vremena usled reverzibilne adsorpcije proizvoljno složene kinetike (izraz zavisi od adsorpciono-desorpcione šeme u konkretnom slučaju), a drugi član predstavlja površinski transportni fluks čestica. U prethodnoj jednačini C_s označava prostorno i vremenski zavisnu koncentraciju adsorbata, neposredno uz aktivnu površinu senzora, $C_s(t,x,z)=C(t,x,0,z)$, a η_m je površinska gustina adsorpcionih mesta.

Promena površinske gustine adsorbovanih čestica u vremenu usled reverzibilne adsorpcije u opštem slučaju je data jednačinom:

$$\mathfrak{R} = a_{S,ef} - d_{S,ef}, \quad (3.6)$$

gde $a_{S,ef}$ i $d_{S,ef}$ označavaju efektivne trenutne brzine porasta i smanjenja broja adsorbovanih čestica po jedinici površine, respektivno. Efektivna brzina $a_{S,ef}$ predstavlja zajednički efekat svih procesa koji doprinose porastu trenutnog broja adsorbovanih čestica, a $d_{S,ef}$ je rezultat procesa koji dovode do smanjenja broja adsorbovanih čestica.

Uticaoj površinske difuzije na trenutnu brzinu promene površinske gustine adsorbovanih čestica je u opštem slučaju opisan jednačinom:

$$\mathfrak{T}_{SD} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Sx}(t,x,z) \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{Sz}(t,x,z) \frac{\partial \eta}{\partial z} \right). \quad (3.7)$$

Rešenje $\eta(t,x,z)$ treba da zadovolji granične i početne uslove za dati sistem.

Vremenska zavisnost broja adsorbovanih čestica $N_D(t)$ dobija se integracijom $\eta(t,x,z)$ po površini osetljivog elementa senzora. Vremenski odziv je tada:

$$R(t) = mN_D(t), \quad (3.8)$$

gde je m težinski faktor, jednak prosečnom doprinosu jedne adsorbovane čestice odzivu senzora, a njegovo fizičko značenje zavisi od vrste parametra senzorskog elementa, koji se menja proporcionalno broju adsorbovanih čestica (parametar može biti npr. indeks prelamanja kod SPR senzora, adsorbovana masa ili rezonantna učestanost kod

mehaničkih rezonantnih senzora, otpornost tankog sloja kod rezistivnih senzora gasova, provodnost kanala FET senzora i dr.). Smatra se da ne dolazi do fizičke ili hemijske promene adsorbovanih čestica između trenutaka njihove adsorpcije i desorpcije, koja bi dovela do promene parametara AD procesa ili faktora proporcionalnosti između promene parametra senzorskog elementa, koja generiše izlazni signal senzora, i broja adsorbovanih čestica.

Sistemom parcijalne diferencijalne jednačine (3.3) i kinetičke jednačine (3.5) sa odgovarajućim graničnim i početnim uslovima predstavljen je opšti matematičko-fizički model vremenskog odziva adsorpcionih hemijskih i bioloških senzora u slučaju adsorpcije jedne supstance. Pomenutim sistemom je definisana promena koncentracije analita u prostoru i vremenu, kao i vremenska promena broja adsorbovanih čestica u tačkama aktivne površine senzorskog elementa, usled sprege AD procesa, procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore i površinske difuzije. Ovaj sistem jednačina ne može da se reši analitički po $C(t,x,y,z)$ i $\eta(t,x,z)$ u opštem slučaju.

3.2.2 Višekomponentna adsorpcija

Višekomponentna adsorpcija je skup većeg broja spregnutih adsorpciono-desorpcionih procesa. Primeri su adsorpcija čestica većeg broja supstanci na istoj aktivnoj površini senzora i adsorpcija supstanci u većem broju slojeva.

Ako je n broj komponenti višekomponentnog AD procesa (broj supstanci koje se adsorbuju na površini osetljivog elementa ili broj adsorpcionih slojeva), odziv senzora je određen sistemom $2n$ jednačina (svi parametri su već definisani za opšti model u slučaju jednokomponentne adsorpcije, a indeks i odgovara i -toj komponenti, tj. i -toj supstanci u smeši ili i -tom sloju):

- n jednačina konvekcije i difuzije, koje opisuju vremensku promenu koncentracije $C_i(t,x,y,z)$ svake komponente u svakoj tački prostora u reakcionoj komori senzora:

$$\partial C_i / \partial t = -\text{div}(\vec{v}C_i - D_i \text{grad}(C_i)), \quad i=1, 2, \dots, n \quad (3.9)$$

sa odgovarajućim graničnim i početnim uslovima,

- n spregnutih jednačina višekomponentnog AD procesa, kojima je određena površinska gustina broja adsorbovanih čestica svake komponente (tj. adsorbovanih čestica i -te supstance ili čestica adsorbovanih u i -tom sloju):

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = \mathfrak{R}_i(\eta_1, \eta_{m1}, C_{s1}, \eta_2, \eta_{m2}, C_{s2}, \dots, \eta_n, \eta_{mn}, C_{sn}, n \text{ afiniteta za adsorpciona mesta}) + \mathfrak{T}_{SD_i}(\eta_1, D_{S1}, \eta_2, D_{S2}, \dots, \eta_n, D_{Sn}), i=1, 2, \dots, n \quad (3.10)$$

i njihovim graničnim i početnim uslovima. Važi: $C_{si}(t, x, z) = C_i(t, x, 0, z)$. Smatra se da čestice analita međusobno ne interaguju.

Vremenska zavisnost broja adsorbovanih čestica i -te komponente složenog AD procesa, $N_{Di}(t)$, dobija se integracijom $\eta_i(t, x, z)$ po površini osetljivog elementa senzora. Kada je ukupan odziv senzora jednak zbiru doprinosa n komponenti, od kojih je svaki jednak proizvodu broja adsorbovanih čestica date komponente $N_{Di}(t)$ i odgovarajućeg težinskog faktora m_i ($i=1, 2, \dots, n$), vremenski odziv je:

$$R(t) = m_1 N_{D1}(t) + m_2 N_{D2}(t) + \dots + m_n N_{Dn}(t) \quad (3.11)$$

(težinski faktor m_i je jednak prosečnom doprinosu jedne adsorbovane čestice i -te komponente odzivu senzora; smatra se da između trenutaka adsorpcije i desorpcije čestice ne dolazi do njene fizičke ili hemijske promene, koja bi dovela do promene parametara AD procesa ili faktora proporcionalnosti m_i). Fizičko značenje faktora m_i zavisi od vrste parametra senzorskog elementa koji se menja proporcionalno broju adsorbovanih čestica.

Sistemom jednačina (3.9) i (3.10) predstavljen je opšti matematičko-fizički model vremenskog odziva adsorpcionih hemijskih i bioloških senzora u slučaju višekomponentne adsorpcije. Parcijalne diferencijalne jednačine (3.9) i (3.10) su spregnute posredstvom graničnog uslova koji se odnosi na površinu na kojoj se dešava svaka od komponenti složenog AD procesa, što čini analizu odziva senzora koji radi u uslovima multikomponentne adsorpcije matematički veoma složenom.

3.3 Model vremenskog odziva MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora u slučajevima od praktičnog značaja

Opšti matematičko-fizički model koji je predstavljen sistemom jednačina (3.3) i (3.5) za jednokomponentnu adsorpciju, a za višekomponentnu adsorpciju jednačinama (3.9) i (3.10), čak i u slučaju najjednostavnije adsorpciono-desorpcione šeme matematički je izuzetno složen za analizu i zahteva primenu numeričkih metoda, kao što je metoda konačnih elemenata (FEM – *Finite Element Method*). Opštim modelima je opisan veliki skup situacija koje su veoma raznovrsne u pogledu adsorpciono-desorpcione kinetike, graničnih i početnih uslova i mogućih kombinacija vrednosti brojnih parametara. Međutim, za sistem date geometrije, sa određenom adsorpciono-desorpcionom kinetikom i definisanim graničnim i početnim uslovima, mogu da se formulišu kriterijumi pomoću kojih se identifikuju procesi čiji su efekti značajni i oni čiji su efekti zanemarljivi i da se prema tome definiše veći broj transportno-adsorpcionih režima, za koje je moguće formirati pojednostavljene matematičko-fizičke modele. Odnosi između brzine konvekcije, difuzije i adsorpcije u sistemu datih parametara ključni su za definisanje transportno-adsorpcionih režima i aproksimacija koje je opravdano primeniti u tim slučajevima.

U nastavku Dela 3.3 će biti prikazani pojednostavljeniji matematičko-fizički modeli za analizu vremenskog odziva u slučajevima od praktičnog značaja kod MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora.

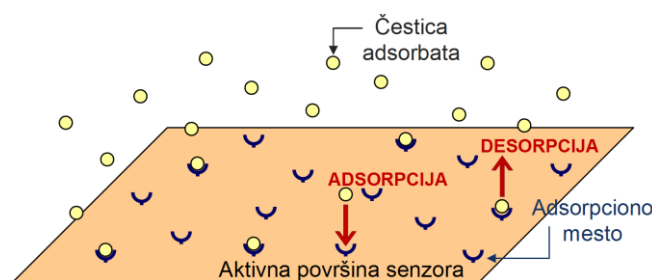
3.3.1 Jednoslojna adsorpcija jednog adsorbata na površini senzora

Adsorpcija jednog adsorbata se dešava na površini senzora koji radi u atmosferi jednog gasa (površina može, ali ne mora biti funkcionalizovana). Pri određenim uslovima (koji su definisani vrednostima pritiska i temperature) adsorpcija je jednoslojna. Takođe, adsorpcija jednog adsorbata se dešava na površini senzora u atmosferi smeše gasova ili u prisustvu tečnog uzorka složenog sastava, ako adsorbent ima afinitet za vezivanje samo jedne od prisutnih supstanci ili ako je površina funkcionalizovana tako da se adsorbuje samo jedna vrsta supstance [29]. Veliki broj eksperimenata je kreiran tako da adsorpcija ciljne supstance bude jednoslojna.

Neka na površini senzora postoji ukupno N_m mesta za adsorpciju čestica adsorbata. AD proces čestica jedne vrste adsorbata na površini senzora (ilustrovan na Slici 3.2) odgovara Langmirovoj (*Langmuir*) adsorpciji [71], ako važi:

- jedna čestica adsorbata može da se adsorbuje na jedno adsorpciono mesto,
- adsorpcija čestica je jednoslojna,
- verovatnoća adsorpcije na posmatrano mesto, odn. desorpcije sa njega, ne zavisi od popunjenosti susednih mesta adsorbovanim česticama,
- adsorpciona mesta su međusobno ekvivalentna (konstanta brzine adsorpcije i konstanta brzine desorpcije, odn. desorpciona energija, imaju konstantnu vrednost na celoj površini adsorbenta i ne zavise od pokrivenosti površine adsorbovanim česticama),
- adsorbovane čestice međusobno ne interaguju.

Ovaj model adsorpcije će biti korišćen u analizi, jer on na zadovoljavajući način opisuje većinu slučajeva jednoslojne adsorpcije na površini senzora [109].



Slika 3.2 Ilustracija procesa jednoslojne adsorpcije i desorpcije čestica jedne supstance na aktivnoj površini senzora.

Smatra se da tokom adsorpcije koncentracija adsorbata u reakcionoj komori ostaje konstantna u vremenu i nezavisna od prostornih koordinata, što je ispunjeno kada su procesi prenosa mase, kojima se čestice adsorbata dopremaju u blizinu adsorpcionih mesta, brzi u odnosu na adsorpciju (u Delu 3.3.4 će biti definisan kriterijum za ispunjenost ovog uslova). Adsorpcija iz gasovite faze najčešće pripada ovoj grupi slučajeva. Jednačina (3.3) opšteg modela se tada svodi na $C(t,x,y,z)=const=C$. Zato je i $C_s(t,x,z)=C$. Pri takvim uslovima η je takođe prostorno uniformna veličina, pa je jednačinu (3.5) moguće prikazati u funkciji ukupnog broja adsorbovanih čestica na osetljivoj površini senzora, $N_D(t)$.

Prvo će biti prikazana analiza sistema u kojem je adsorbat gas, čija je količina predstavljena njegovim pritiskom (umesto koncentracijom) u reakcionoj komori senzora. Dakle, pritisak gasa je vremenski i prostorno nepromenljiva veličina.

Kinetička jednačina koja opisuje promenu broja čestica adsorbovanih na površini A u vremenu je:

$$\frac{dN_D(t)}{dt} = a(t) - d(t) = \alpha_S \Phi A_S(t) - \frac{N_D(t)}{\tau}. \quad (3.12)$$

Prvi član sa desne strane jednačine (3.12) je brzina adsorpcije, $a(t)$, tj. broj čestica koje se adsorbuju u jedinici vremena, a drugi član predstavlja brzinu desorpcije, $d(t)$, jednaku broju čestica koje se u jedinici vremena desorbuju.

Brzina adsorpcije zavisi od incidentnog fluksa čestica analita Φ [čestica/(m²s)] na površ senzora, aktivne površine senzora koja je slobodna za adsorpciju u trenutku t , $A_S(t)$, i koeficijenta stikcije, α_S (α_S je verovatnoća da se čestica koja dođe do površine, zaista i adsorbuje, $0 \leq \alpha_S \leq 1$). Incidentni fluks čestica može da se izrazi u funkciji pritiska analita koji je u gasovitoj fazi, kao:

$$\Phi = pC_1,$$

gde je p pritisak gasa, a parametar $C_1 = (2\pi Mk_B T)^{-1/2}$ zavisi od mase jedne čestice gasa, M , i apsolutne temperature, T ($k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K je Bolcmanova konstanta).

Brzina desorpcije je određena trenutnim brojem adsorbovanih čestica i srednjim vremenom života čestica u adsorbovanom stanju (od trenutka adsorpcije do trenutka spontane desorpcije), $\bar{\tau}$:

$$\bar{\tau} = \tau_0 e^{E_d / (RT)} \quad (3.13)$$

(τ_0 je period termičkih vibracija adsorbovanih čestica u pravcu normalnom na površ adsorbenta, E_d je desorpciona energija, a $R = 8.3145$ J/(mol·K) je gasna konstanta).

Pokrivenost adsorpcionih mesta adsorbovanim česticama u trenutku t je data izrazom $\theta_D(t) = N_D(t)/N_m$. Ona je jednaka odnosu prekrivene i ukupne aktivne površine senzora, pa je površina koja nije pokrivena adsorbovanim česticama $A_S(t) = (1 - \theta_D(t))A = (N_m - N_D(t))A/N_m = (N_m - N_D(t))/N_{mp}$, gde je A ukupna aktivna površina izložena atmosferi gasa, a $N_{mp} = N_m/A$ maksimalan broj čestica koji može da se adsorbuje po jedinici

površine (broj adsorpcionih mesta po jedinici površine). Kinetička jednačina (3.12) postaje:

$$\frac{dN_D(t)}{dt} = \frac{\alpha_S C_1}{N_{mp}} p(N_m - N_D(t)) - \frac{N_D(t)}{\bar{\tau}} = a(N_D(t)) - d(N_D(t)). \quad (3.14)$$

Prethodnom jednačinom su definisane funkcije $a(N_D(t))$ i $d(N_D(t))$, kao linearne funkcije broja adsorbovanih čestica $N_D(t)$:

$$\begin{aligned} a(N_D(t)) &= \frac{\alpha_S C_1}{N_{mp}} p(N_m - N_D(t)) = c_0 + c_1 N_D(t), \\ d(N_D(t)) &= \frac{N_D(t)}{\bar{\tau}} = q_0 + q_1 N_D(t), \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$c_0 = \frac{\alpha_S C_1}{N_{mp}} N_m p = \frac{N_m}{\bar{\tau}} b p, \quad c_1 = -\frac{\alpha_S C_1}{N_{mp}} p = -\frac{1}{\bar{\tau}} b p, \quad q_0 = 0, \quad q_1 = \frac{1}{\bar{\tau}}. \quad (3.16)$$

Uveden je parametar b [1/Pa]:

$$b = \frac{\alpha_S C_1 \bar{\tau}}{N_{mp}} = \frac{\alpha_S \bar{\tau}}{N_{mp} \sqrt{2\pi M k_B T}}. \quad (3.17)$$

Jednačina (3.14) može da se prikaže u obliku:

$$\frac{dN_D(t)}{dt} + (q_1 - c_1) N_D(t) = c_0 - q_0,$$

odn.

$$\frac{dN_D(t)}{dt} + \frac{1 + b p}{\bar{\tau}} N_D(t) = \frac{b p}{\bar{\tau}} N_m, \quad (3.18)$$

a njeno rešenje je, uz početni uslov $N_D(0)=0$, vremenski zavisan broj adsorbovanih čestica:

$$N_D(t) = N_e (1 - e^{-t/\tau_L}). \quad (3.19)$$

Od početka adsorpcije, sa porastom t , broj adsorbovanih čestica $N_D(t)$ se povećava, brzina adsorpcije se smanjuje, a brzina desorpcije raste. Nakon dovoljno dugog vremena, brzine adsorpcije i desorpcije postaju jednake, uspostavlja se ustaljeno stanje, a broj adsorbovanih čestica $N_D(t)$ dostiže ravnotežnu vrednost, N_e (indeks "e" označava vrednost parametra u ravnoteži (*equilibrium*)):

$$N_e = \frac{bp}{1+bp} N_m = \frac{c_0 - q_0}{q_1 - c_1}. \quad (3.20)$$

N_e se dobija kao partikularno rešenje diferencijalne jednačine (3.18). Ovaj rezultat se dobija i iz uslova ustaljenog stanja, $dN_D(t)/dt=0$, koji na osnovu (3.14) daje:

$$a(N_e) = d(N_e) \Rightarrow N_e = \frac{bp}{1+bp} N_m. \quad (3.21)$$

Vremenska konstanta AD procesa, kojom je određena brzina postizanja ravnoteže, data je izrazom:

$$\tau_L = \frac{\bar{\tau}}{1+bp} = \frac{1}{q_1 - c_1}. \quad (3.22)$$

Za dati par adsorbat-adsorbent, ravnotežni broj adsorbovanih čestica i brzina postizanja ravnoteže zavise od pritiska gasa i temperature.

Kinetička jednačina Langmirove adsorpcije može da se prikaže i u formi u kojoj je incidentni adsorpcioni fluks izražen u funkciji koncentracije supstance koja se adsorbuje, C [104]:

$$\frac{dN_D(t)}{dt} = k_a C(N_m - N_D(t)) - k_d N_D(t) = a(N_D(t)) - d(N_D(t)), \quad (3.23)$$

gde je k_a konstanta brzine adsorpcije, a k_d konstanta brzine desorpcije. Brzina adsorpcije i brzina desorpcije su tada linearne funkcije $N_D(t)$:

$$a(N_D(t)) = k_a C(N_m - N_D(t)), \quad d(N_D(t)) = k_d N_D(t). \quad (3.24)$$

Rešenje jednačine (3.23) uz početni uslov $N_D(0)=0$ dato je izrazom (3.19), gde je:

$$N_e = \frac{k_a C}{k_d + k_a C} N_m, \quad (3.25)$$

a vremenska konstanta postizanja ravnoteže:

$$\tau_L = \frac{1}{k_d + k_a C}. \quad (3.26)$$

Smatrajući da je vremenski odziv proporcionalan trenutnom broju adsorbovanih čestica, prema (3.8) je:

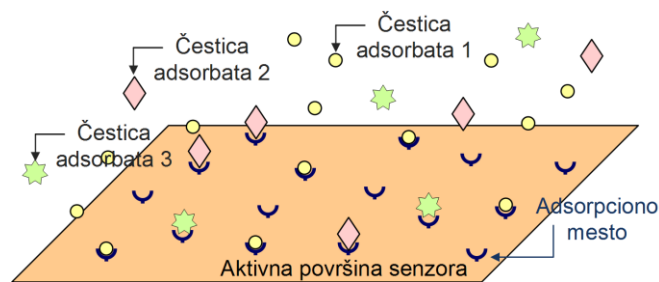
$$R(t) = mN_D(t), \quad (3.27)$$

gde je $N_D(t)$ dato izrazom (3.19).

3.3.2 Jednoslojna adsorpcija proizvoljnog broja adsorbata na površini senzora

Adsorpcija većeg broja adsorbata se dešava na površini senzora koji radi u atmosferi smeše gasova, kao i kod senzora koji rade sa tečnim uzorcima složenog sastava, bilo da je površina na kojoj se dešava adsorpcija funkcionalizovana ili ne. U procesu fizičke adsorpcije, koja se spontano dešava na površini svakog čvrstog tela izloženog gasovitoj atmosferi, učestvuju sve supstance prisutne u okruženju osetljivog elementa senzora. Nefunkcionalizovane površine mikro/nanosistema imaju u svom sastavu različite native funkcionalne grupe koje imaju hemijski afinitet za reverzibilno ili nereverzibilno vezivanje različitih supstanci, pa se na ovakvim površinama često adsorbuju čestice većeg broja supstanci (na primer, na zidovima protočnih mikrokanaala od stakla postoje native funkcionalne grupe koje vezuju različite vrste proteina iz bioloških uzoraka [112]). Funkcionalizacija aktivne površine u idealnom slučaju obezbeđuje selektivnost senzora, tj. visokospecifično vezivanje samo jedne, ciljne supstance iz složenog uzorka. Međutim, u realnim situacijama, uzorci sadrže i druge supstance za koje funkcionalizovana mesta imaju izvestan afinitet, pa ove supstance konkurišu ciljnoj u procesu vezivanja za površinu [29, 113-116]. Takva vrsta višekomponentne adsorpcije se naziva konkurentna ili kompetitivna adsorpcija (Slika 3.3). Adsorpcija ciljne supstance se naziva specifičnom, a vezivanje konkurentskih supstanci je nespecifična adsorpcija.

U slučajevima kada je cilj detekcija samo jedne supstance, vezivanje drugih vrsta čestica je najčešće nepovoljno, jer utiče na broj adsorbovanih ciljnih čestica i proizvodi komponentu odziva senzora, koja interferira sa korisnim signalom. S druge strane, adsorpcija čestica većeg broja supstanci može biti poželjna, ako je cilj istovremena detekcija većeg broja analita na osnovu ukupnog signala jednog senzora ili kada se detekcija ciljne supstance zasniva na kompetitivnoj adsorpciji sa supstancom poznate koncentracije i parametara AD procesa [113, 117, 118]. Obe grupe slučajeva zahtevaju analizu odziva senzora koji je rezultat multikomponentne adsorpcije.



Slika 3.3 Jednoslojna kompetitivna adsorpcija čestica većeg broja supstanci (tri supstance u prikazanom slučaju) na aktivnoj površini senzora.

U nastavku Dela 3.3.2 razmatra se teorijski model reverzibilne adsorpcije čestica n supstanci ($n \geq 2$) na osetljivoj površini senzora, koji važi za fizičku i hemijsku adsorpciju (površina može, a ne mora da bude funkcionalizovana). Smatra se da tokom adsorpcije koncentracija svakog od n adsorbata u reakcionoj komori ostaje konstantna u vremenu i prostorno uniformna, što znači da je prenos mase brži od adsorpcije. Zato se jednačine (3.9) opšteg modela svode na $C_i(t,x,y,z) = \text{const} = C_i$ za $i=1,2,\dots,n$, a jednačine (3.10) mogu da se predstavljaju kinetičkim jednačinama za promenu broja adsorbovanih čestica svake supstance na celoj površini, umesto za njihove površinske gustine (jer su one uniformne na osetljivoj površini).

Neka je $N_{m,i}$ maksimalan broj čestica i -tog ($1 \leq i \leq n$) adsorbata koji može da se adsorbuje na datoj površini. Uvode se sledeće pretpostavke (ekvivalentne uslovima Langmirove adsorpcije u slučaju jednog adsorbata) [22]:

- na jedno adsorpciono mesto može da se adsorbuje jedna čestica,
- adsorpcija je jednoslojna,
- verovatnoća adsorpcije na posmatrano mesto, odn. desorpcije sa njega, ne zavisi od popunjenosti susednih mesta adsorbovanim česticama,
- sva adsorpciona mesta su za i -ti analit međusobno ekvivalentna (desorpciona energija, odn. konstanta brzine adsorpcije i konstanta brzine desorpcije, imaju konstantnu vrednost na celoj aktivnoj površini i ne zavise od pokrivenosti površine adsorbovanim česticama),
- adsorbovane čestice međusobno ne interaguju.

Prvo će biti prikazana analiza adsorpcije n gasova, od kojih je i -ti ($i=1,2,\dots,n$) zastupljen sa vremenski i prostorno nepromenljivim parcijalnim pritiskom p_i u reakcionoj komori senzora.

Polazna jednačina u analizi je kinetička jednačina, koja opisuje promenu broja adsorbovanih čestica i -tog gasa, $N_{Di}(t)$:

$$\frac{dN_{Di}(t)}{dt} = a_i(t) - d_i(t), \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (3.28)$$

Brzina adsorpcije i -tog analita, $a_i(t)=\alpha_{Si}\Phi_i A_s(t)$, određena je incidentnim fluksom čestica na površ senzora Φ_i , aktivnom površinom senzora raspoloživom za adsorpciju u trenutku t , $A_s(t)$, i koeficijentom stikcije i -tog analita, α_{Si} ($0\leq\alpha_{Si}\leq 1$). Pokrivenost površine adsorbovanim česticama i -tog adsorbata u trenutku t je data izrazom:

$$\theta_{Di}(t)=N_{Di}(t)/N_{m,i}=N_{Di}(t)/(AN_{mp,i}), \quad (3.29)$$

gde je $N_{mp,i}=N_{m,i}/A$ maksimalan broj čestica i -tog tipa koji može da se adsorbuje po jedinici površine, a A ukupna aktivna površina izložena adsorpciji. Tada je ukupna površina pokrivena adsorbovanim česticama svih n adsorbata jednaka zbiru površina pokrivenih svakim od adsorbata, $\theta_{Di}(t)A$, pa je površina koja je slobodna za adsorpciju:

$$A_S(t) = A - \sum_{j=1}^n \theta_{Dj}(t)A = \left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_{Dj}(t)\right)A = \left(1 - \sum_{j=1}^n \frac{N_{Dj}(t)}{N_{m,j}}\right)A. \quad (3.30)$$

Incidentni fluks čestica i -tog gasa je:

$$\Phi_i = p_i C_{li}, \quad C_{li} = 1/\sqrt{2\pi M_i k_B T} = 2.635 \cdot 10^{24} / \sqrt{M_i T} \quad [1/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (3.31)$$

gde je M_i masa jedne čestice gasa i .

Brzina desorpcije i -tog gasa:

$$d_i(t) = N_{Di}(t) / \bar{\tau}_i \quad (3.32)$$

zavisi od trenutnog broja adsorbovanih čestica i srednjeg vremena života čestica u adsorbovanom stanju, $\bar{\tau}_i$ (τ_{0i} je period termičkih vibracija adsorbovanih čestica, a E_{di} desorpciona energija i -tog gasa):

$$\bar{\tau}_i = \tau_{0i} e^{E_{di}/(RT)}. \quad (3.33)$$

Na osnovu izraza (3.28) i (3.30)-(3.32), AD proces n gasova opisuje se sistemom n kinetičkih jednačina (sistem linearnih diferencijalnih jednačina):

$$\frac{dN_{Di}(t)}{dt} = \frac{\alpha_{Si}C_{1i}}{N_{mp,i}} p_i \left(N_{m,i} - N_{mp,i} \sum_{j=1}^n \frac{N_{Dj}(t)}{N_{mp,j}} \right) - \frac{N_{Di}(t)}{\tau_i}, \quad 1 \leq i \leq n. \quad (3.34)$$

Brzina adsorpcije i -tog adsorbata zavisi od trenutnih vrednosti brojeva adsorbovanih čestica svih n adsorbata i jednaka je njihovoj linearnoj kombinaciji:

$$a_i(N_{D1}, N_{D2}, \dots, N_{Dn}) = c_{i0} + c_{i1}N_{D1} + c_{i2}N_{D2} + \dots + c_{in}N_{Dn}, \quad (3.35)$$

$$c_{i0} = \alpha_{Si}C_{1i}p_iA, \quad c_{ij} = -\alpha_{Si}C_{1i}p_i/N_{mp,j} \text{ [1/s]} \text{ za } 1 \leq j \leq n,$$

dok je brzina desorpcije linearna funkcija promenljive N_{Di} :

$$d_i(N_{Di}) = q_{ii}N_{Di}, \quad (3.36)$$

$$q_{ii} = 1/\bar{\tau}_i \text{ [1/s]}.$$

Vremenska zavisnost brojeva adsorbovanih čestica n adsorbata dobija se rešavanjem sistema jednačina (3.34) uz početne uslove $N_{D1}(0) = N_{D2}(0) = \dots = N_{Dn}(0) = 0$. U svakom trenutku važi $0 \leq N_{D1} + N_{D2} + \dots + N_{Dn} \leq N_{m,max}$, $N_{m,max} = \max(N_{m1}, N_{m2}, \dots, N_{mn})$.

Sistem jednačina (3.28) može da se prikaže u matricnom obliku:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{N}_D(t) = \mathbf{A}_v - \mathbf{D}_v, \quad (3.37)$$

gde su $\mathbf{N}_D(t)$, \mathbf{A}_v i \mathbf{D}_v vektori-kolone (matrice dimenzija $n \times 1$): $\mathbf{N}_D(t) = [N_{D1}(t) \ N_{D2}(t) \ \dots \ N_{Dn}(t)]^T$, $\mathbf{A}_v = [a_1 \ a_2 \ \dots \ a_n]^T$, $\mathbf{D}_v = [d_1 \ d_2 \ \dots \ d_n]^T$. Diferenciranje u vremenu se primenjuje na svaki element matrice $\mathbf{N}_D(t)$. Za analizu koja će biti prikazana u nastavku ovog rada, pogodno je prethodni sistem jednačina napisati u obliku:

$$\begin{bmatrix} \frac{dN_{D1}(t)}{dt} \\ \frac{dN_{D2}(t)}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dN_{Dn}(t)}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{b_1 p_1 N_{m1}}{\tau_1} \\ \frac{b_2 p_2 N_{m2}}{\tau_2} \\ \vdots \\ \frac{b_n p_n N_{mn}}{\tau_n} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \frac{1}{\tau_1} (1 + b_1 p_1) & \frac{b_1 p_1 N_{mp,1}}{\tau_1 N_{mp,2}} & \dots & \frac{b_1 p_1 N_{mp,1}}{\tau_1 N_{mp,n}} \\ \frac{b_2 p_2 N_{mp,2}}{\tau_2 N_{mp,1}} & \frac{1}{\tau_2} (1 + b_2 p_2) & \dots & \frac{b_2 p_2 N_{mp,2}}{\tau_2 N_{mp,n}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{b_n p_n N_{mp,n}}{\tau_n N_{mp,1}} & \frac{b_n p_n N_{mp,n}}{\tau_n N_{mp,2}} & \dots & \frac{1}{\tau_n} (1 + b_n p_n) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_{D1}(t) \\ N_{D2}(t) \\ \vdots \\ N_{Dn}(t) \end{bmatrix}, \quad (3.38)$$

gde su parametri b_i , $i=1, 2, \dots, n$, dati izrazom:

$$b_i = \frac{\alpha_{Si} C_{1i} \bar{\tau}_i}{N_{mp,i}} = \frac{\alpha_{Si} \bar{\tau}_i}{N_{mp,i} \sqrt{2\pi M_i k_B T}}. \quad (3.39)$$

Uvođenjem oznake \mathbf{K}_L za kvadratnu matricu (dimenzija $n \times n$) čiji su elementi (i, j) ($i, j=1, 2, \dots, n$):

$$K_{L,ij} = \begin{cases} -\frac{\partial(a_i - d_i)}{\partial N_j} = -\frac{\partial a_i}{\partial N_j} = -c_{ij} = \frac{b_i p_i N_{mp,i}}{\bar{\tau}_i N_{mp,j}}, & i \neq j \\ -\frac{\partial(a_i - d_i)}{\partial N_i} = -(c_{ii} - q_{ii}) = \frac{1}{\bar{\tau}_i} (1 + b_i p_i) = \frac{1}{\tau_i}, & i = j \end{cases} \quad (3.40)$$

i \mathbf{H}_v , za matricu-kolonu čiji su elementi $H_i = c_{i0} = b_i p_i N_{mi} / \bar{\tau}_i$ ($i, j=1, 2, \dots, n$), matrična jednačina (3.38) može da se prikaže u kraćoj formi:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{N}_D(t) = \mathbf{H}_v - \mathbf{K}_L \cdot \mathbf{N}_D(t). \quad (3.41)$$

Korisno je primetiti da je $K_{L,ii}=1/\tau_i$ (izraz (3.40)), gde je τ_i dato izrazom za vremensku konstantu AD procesa i -te supstance, kada bi ta supstanca bila jedini adsorbat (izraz (3.22)).

Nakon postizanja termodinamičke ravnoteže AD procesa svih n adsorbata, uspostavlja se ustaljeno stanje. Tada su brzina adsorpcije i brzina desorpcije i -tog ($i=1, 2, \dots, n$) adsorbata jednake i važi $dN_{Di}(t)/dt=0$, $N_{Di}(t)=N_{ie}$. Na osnovu jednačine (3.41) se dobija:

$$\mathbf{N}_e = \mathbf{K}_L^{-1} \cdot \mathbf{H}_v, \quad (3.42)$$

$\mathbf{N}_e=[N_{1e} \ N_{2e} \ \dots \ N_{ne}]^T$, a posle transformacije izraza:

$$\begin{bmatrix} \frac{N_{1e}}{N_{m1}} \\ \frac{N_{2e}}{N_{m2}} \\ \vdots \\ \frac{N_{ne}}{N_{mn}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1+b_1 p_1}{b_1 p_1} & 1 & \dots & 1 \\ 1 & \frac{1+b_2 p_2}{b_2 p_2} & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \dots & \frac{1+b_n p_n}{b_n p_n} \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (3.43)$$

Sada je moguće izraziti ravnotežne brojeve adsorbovanih čestica, N_{ie} :

$$N_{ie} = \frac{b_i p_i}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + \dots + b_n p_n} N_{mi}, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (3.44)$$

Sistem kinetičkih jednačina (3.28) koji opisuje AD proces n supstanci može da se prikaže u sledećem obliku, ako se brzina adsorpcije i -tog adsorbata izrazi u funkciji koncentracije adsorbata C_i , $a_i(t)=k_{ai}C_iN_{mp,i}A_s(t)$ ($N_{mp,i}A_s(t)$ je broj slobodnih mesta na površini za adsorpciju čestica i -te supstance, $A_s(t)$ je dato izrazom (3.30)), a brzina desorpcije kao $d_i(t)=k_{di}N_{Di}(t)$ (k_{ai} je konstanta brzine adsorpcije, a k_{di} konstanta brzine desorpcije i -tog adsorbata):

$$\frac{dN_{Di}(t)}{dt} = k_{ai}C_i \left(N_{mi} - N_{mp,i} \sum_{j=1}^n \frac{N_{Dj}(t)}{N_{mp,j}} \right) - k_{di}N_{Di}(t), \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (3.45)$$

Brzina adsorpcije i -tog adsorbata je jednaka linearnoj kombinaciji trenutnih vrednosti brojeva adsorbovanih čestica n adsorbata:

$$a_i(N_{D1}, N_{D2}, \dots, N_{Dn})=c_{i0}+c_{i1}N_{D1}+c_{i2}N_{D2}+\dots+c_{in}N_{Dn}, \quad (3.46)$$

$$c_{i0}=k_{ai}C_iN_{mi}, \quad c_{ij}=-k_{ai}C_iN_{mp,i}/N_{mp,j} \quad [1/s] \quad \text{za } 1 \leq j \leq n,$$

a brzina desorpcije je linearna funkcija promenljive N_{Di} :

$$d_i(N_{Di})=q_{ii}N_{Di}, \quad (3.47)$$

$$q_{ii} = k_{di} \quad [1/s].$$

Rešavanjem sistema jednačina (3.45) uz početne uslove $N_{D1}(0)=N_{D2}(0)=\dots=N_{Dn}(0)=0$ dobija se vremenska zavisnost brojeva adsorbovanih čestica n supstanci na površini osetljivog elementa.

Sistem jednačina (3.45) može da se prikaže u matičnom obliku:

$$\begin{bmatrix} \frac{dN_{D1}(t)}{dt} \\ \frac{dN_{D2}(t)}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dN_{Dn}(t)}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{a1}C_1N_{m1} \\ k_{a2}C_2N_{m2} \\ \vdots \\ k_{an}C_nN_{mn} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} k_{d1} + k_{a1}C_1 & k_{a1}C_1 \frac{N_{mp,1}}{N_{mp,2}} & \dots & k_{a1}C_1 \frac{N_{mp,1}}{N_{mp,n}} \\ k_{a2}C_2 \frac{N_{mp,2}}{N_{mp,1}} & k_{d2} + k_{a2}C_2 & \dots & k_{a2}C_2 \frac{N_{mp,2}}{N_{mp,n}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{an}C_n \frac{N_{mp,n}}{N_{mp,1}} & k_{an}C_n \frac{N_{mp,n}}{N_{mp,2}} & \dots & k_{dn} + k_{an}C_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} N_{D1}(t) \\ N_{D2}(t) \\ \vdots \\ N_{Dn}(t) \end{bmatrix}, \quad (3.48)$$

koji može da se predstavi jednačinom (3.41). Elementi matrice \mathbf{K}_L i vektora-kolone \mathbf{H}_v su tada ($i, j=1, 2, \dots, n$):

$$K_{L,ij} = \begin{cases} -\frac{\partial(a_i - d_i)}{\partial N_j} = -\frac{\partial a_i}{\partial N_j} = -c_{ij} = k_{ai} C_i \frac{N_{mp,i}}{N_{mp,j}}, & i \neq j \\ -\frac{\partial(a_i - d_i)}{\partial N_i} = -(c_{ii} - q_{ii}) = k_{di} + k_{ai} C_i = \frac{1}{\tau_i}, & i = j \end{cases}, \quad (3.49)$$

$$H_i = c_{i0} = k_{ai} C_i N_{mi}, \quad (3.50)$$

respektivno.

U ustaljenom stanju važi $dN_{Di}(t)/dt=0$, odn. $a_i(t)=d_i(t)$, $N_{Di}(t)=N_{ie}$ ($i=1, 2, \dots, n$), a jednačina (3.41) postaje jednačina (3.42). Nakon transformacije izraza, dobija se formula za ravnotežne brojeve adsorbovanih čestica, N_{ie} :

$$N_{ie} = \frac{k_{ai} C_i / k_{di}}{1 + k_{a1} C_1 / k_{d1} + k_{a2} C_2 / k_{d2} + \dots + k_{an} C_n / k_{dn}} N_{mi}, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (3.51)$$

Ako su m_i ($i=1, 2, \dots, n$) težinski faktori koji kvantifikuju prosečni pojedinačni doprinos svake čestice analita i odzivu senzora, odziv može da se izrazi kao:

$$R(t) = m_1 N_{D1}(t) + m_2 N_{D2}(t) + \dots + m_n N_{Dn}(t). \quad (3.52)$$

U slučaju kompetitivne adsorpcije (čestice svih adsorbata konkurišu međusobno jedna drugoj u procesu vezivanja za ista adsorpciona mesta, kojih ukupno ima N_m), važe izrazi dati u Delu 3.3.2, ali uz zamenu $N_{mp,i}=N_{mp}$, odn. $N_{mi}=N_m$, za svako $i=1, 2, \dots, n$.

3.3.2.1 Analitičko rešenje za dva analita

Najjednostavniji slučaj adsorpcije većeg broja supstanci je adsorpcija čestica dve supstance. Ovaj slučaj je ilustrativan jer je moguće dobiti analitičke izraze za komponente odziva senzora [119], koji su zbog jednostavnosti pogodni za analizu zavisnosti zajedničkog efekta adsorpcije dva analita od parametara sistema, kao i uticaja prisustva dodatnog adsorbata na detekciju ciljne supstance. Adsorpcija dve supstance se analizira kao slučaj n -komponentne adsorpcije razmatrane u prvom delu Dela 3.3.2 za $n=2$.

Polazeći od matrice jednačine (3.41) za $n=2$, dobijaju se kinetičke jednačine u formi koja je zajednička za sve tipove dvokomponentne adsorpcije, kod kojih je zavisnost trenutnih brzina adsorpcije i desorpcije od N_{D1} i N_{D2} linearna:

$$\frac{dN_{D1}}{dt} = H_1 - K_{L,11}N_{D1} - K_{L,12}N_{D2}, \quad (3.53)$$

$$\frac{dN_{D2}}{dt} = H_2 - K_{L,21}N_{D1} - K_{L,22}N_{D2}. \quad (3.54)$$

Rešenje ovog sistema jednačina je [24]:

$$N_{D1}(t) = N_{1e} + K_I e^{-t/\tau_I} + K_{II} e^{-t/\tau_{II}}, \quad (3.55)$$

$$N_{D2}(t) = N_{2e} + K_{III} e^{-t/\tau_I} + K_{IV} e^{-t/\tau_{II}}, \quad (3.56)$$

gde su ravnotežne vrednosti brojeva adsorbovanih čestica:

$$N_{1e} = \frac{H_1 K_{L,22} - H_2 K_{L,12}}{K_{L,11} K_{L,22} - K_{L,12} K_{L,21}}, \quad N_{2e} = \frac{H_2 K_{L,11} - H_1 K_{L,21}}{K_{L,11} K_{L,22} - K_{L,12} K_{L,21}}, \quad (3.57)$$

a vremenske konstante dvokomponentnog AD procesa:

$$\tau_{I,II} = 2 \left[K_{L,11} + K_{L,22} \mp \sqrt{(K_{L,11} - K_{L,22})^2 + 4K_{L,12}K_{L,21}} \right]^{-1}. \quad (3.58)$$

Konstante K_I - K_{IV} su dobijene korišćenjem početnih uslova $N_{D1}(0)=N_{D2}(0)=0$ i činjenice da jednačine (3.53)-(3.56) treba da budu zadovoljene za svako t :

$$\begin{aligned} K_I &= -H_1 \tau_I / (\tau_I - \tau_{II}), & K_{II} &= H_1 \tau_{II} / (\tau_I - \tau_{II}), \\ K_{III} &= -H_2 \tau_I / (\tau_I - \tau_{II}), & K_{IV} &= H_2 \tau_{II} / (\tau_I - \tau_{II}). \end{aligned} \quad (3.59)$$

Jednačine (3.34) za senzor koji radi u atmosferi smeše dva adsorbata (čiji su parcijalni pritisci p_1 i p_2) su:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{D1}}{dt} &= \frac{\alpha_{S1} C_{11}}{N_{mp,1}} p_1 \left(N_{m,1} - N_{D1} - \frac{N_{mp,1}}{N_{mp,2}} N_{D2} \right) - \frac{N_{D1}}{\tau_1} \\ &= \frac{b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} N_{m1} - \frac{1 + b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} N_{D1} - \frac{b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} \frac{N_{m1}}{N_{m2}} N_{D2}, \end{aligned} \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned}\frac{dN_{D2}}{dt} &= \frac{\alpha_{S2}C_{12}}{N_{mp,2}} p_2 \left(N_{m,2} - \frac{N_{mp,2}}{N_{mp,1}} N_{D1} - N_{D2} \right) - \frac{N_{D2}}{\tau_2} \\ &= \frac{b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} N_{m2} - \frac{b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} \frac{N_{m2}}{N_{m1}} N_{D1} - \frac{1+b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} N_{D2}\end{aligned}\quad (3.61)$$

gde su parametri $\bar{\tau}_1$ i $\bar{\tau}_2$ dati izrazom (3.33), a b_1 i b_2 dati izrazom (3.39) za $i=1$, odn. za $i=2$. Brzine adsorpcije i desorpcije svakog od analita su na osnovu prethodnih jednačina:

$$a_1(N_{D1}, N_{D2}) = \alpha_{S1} C_{11} p_1 A \left(1 - \frac{1}{N_{m1}} N_{D1} - \frac{1}{N_{m2}} N_{D2} \right), \quad d_1(N_{D1}) = \frac{N_{D1}}{\tau_1}, \quad (3.62)$$

$$a_2(N_{D1}, N_{D2}) = \alpha_{S2} C_{12} p_2 A \left(1 - \frac{1}{N_{m1}} N_{D1} - \frac{1}{N_{m2}} N_{D2} \right), \quad d_2(N_{D2}) = \frac{N_{D2}}{\tau_2}. \quad (3.63)$$

Poređenjem jednačina (3.60) i (3.61) sa (3.53) i (3.54), dobijaju se elementi matrice \mathbf{K}_L :

$$K_{L,11} = \frac{1+b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} = \frac{1}{\tau_1}, \quad K_{L,12} = \frac{b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} \frac{N_{m1}}{N_{m2}}, \quad K_{L,21} = \frac{b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} \frac{N_{m2}}{N_{m1}}, \quad K_{L,22} = \frac{1+b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} = \frac{1}{\tau_2}. \quad (3.64)$$

Rešenje prethodnog sistema je dato izrazima (3.55) i (3.56), u kojima su ravnotežne vrednosti:

$$N_{1e} = \frac{b_1 p_1}{1+b_1 p_1 + b_2 p_2} N_{m1}, \quad N_{2e} = \frac{b_2 p_2}{1+b_1 p_1 + b_2 p_2} N_{m2}, \quad (3.65)$$

a vremenske konstante AD procesa dve supstance:

$$\tau_{I,II} = 2 \left[\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \mp \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right)^2 + 4 \frac{b_1 p_1 b_2 p_2}{\bar{\tau}_1 \bar{\tau}_2}} \right]^{-1}, \quad (3.66)$$

$$\tau_1 = \frac{\bar{\tau}_1}{1+b_1 p_1}, \quad \tau_2 = \frac{\bar{\tau}_2}{1+b_2 p_2}.$$

Konstante K_I - K_{IV} su date izrazima (3.59) u kojima je $H_1 = b_1 p_1 N_{m1} / \bar{\tau}_1$ i $H_2 = b_2 p_2 N_{m2} / \bar{\tau}_2$.

Ako se brzina adsorpcije svakog od dva adsorbata izrazi u funkciji njegove koncentracije, sistem kinetičkih jednačina (3.45) postaje:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{D1}}{dt} &= k_{a1}C_1 \left(N_{m1} - N_{D1} - \frac{N_{mp,1}}{N_{mp,2}} N_{D2} \right) - k_{d1}N_{D1} \\ &= k_{a1}C_1 N_{m1} - (k_{a1}C_1 + k_{d1})N_{D1} - k_{a1}C_1 \frac{N_{m1}}{N_{m2}} N_{D2}\end{aligned}\quad (3.67)$$

$$\begin{aligned}\frac{dN_{D2}}{dt} &= k_{a2}C_2 \left(N_{m2} - \frac{N_{mp,2}}{N_{mp,1}} N_{D1} - N_{D2} \right) - k_{d2}N_{D2} \\ &= k_{a2}C_2 N_{m2} - k_{a2}C_2 \frac{N_{m2}}{N_{m1}} N_{D1} - (k_{a2}C_2 + k_{d2})N_{D2}.\end{aligned}\quad (3.68)$$

Trenutne brzine adsorpcije i desorpcije su:

$$a_1(N_{D1}, N_{D2}) = k_{a1}C_1 \left(N_{m1} - N_{D1} - \frac{N_{mp,1}}{N_{mp,2}} N_{D2} \right), \quad d_1(N_{D1}) = k_{d1}N_{D1}, \quad (3.69)$$

$$a_2(N_{D1}, N_{D2}) = k_{a2}C_2 \left(N_{m2} - \frac{N_{mp,2}}{N_{mp,1}} N_{D1} - N_{D2} \right), \quad d_2(N_{D2}) = k_{d2}N_{D2}, \quad (3.70)$$

a elementi matrice \mathbf{K}_L (definisani izrazima (3.49)):

$$K_{L,11} = k_{a1}C_1 + k_{d1} = \frac{1}{\tau_1}, \quad K_{L,12} = k_{a1}C_1 \frac{N_{m1}}{N_{m2}}, \quad K_{L,21} = k_{a2}C_2 \frac{N_{m2}}{N_{m1}}, \quad K_{L,22} = k_{a2}C_2 + k_{d2}. \quad (3.71)$$

Rešenje sistema jednačina (3.67), (3.68) je:

$$N_{D1}(t) = N_{1e} + K_{I}e^{-t/\tau_I} + K_{II}e^{-t/\tau_{II}}, \quad (3.72)$$

$$N_{D2}(t) = N_{2e} + K_{III}e^{-t/\tau_I} + K_{IV}e^{-t/\tau_{II}}, \quad (3.73)$$

gde su ravnotežni brojevi adsorbovanih čestica:

$$N_{1e} = \frac{k_{a1}C_1/k_{d1}}{1 + k_{a1}C_1/k_{d1} + k_{a2}C_2/k_{d2}} N_{m1}, \quad N_{2e} = \frac{k_{a2}C_2/k_{d2}}{1 + k_{a1}C_1/k_{d1} + k_{a2}C_2/k_{d2}} N_{m2}, \quad (3.74)$$

a vremenske konstante:

$$\tau_{I,II} = 2 \left[\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \mp \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right)^2 + 4k_{a1}C_1k_{a2}C_2} \right]^{-1}$$

$$= 2 \left[k_{a1}C_1 + k_{d1} + k_{a2}C_2 + k_{d2} \mp \sqrt{(k_{a1}C_1 + k_{d1} - k_{a2}C_2 - k_{d2})^2 + 4k_{a1}C_1k_{a2}C_2} \right]^{-1}, \quad (3.75)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{k_{a1}C_1 + k_{d1}}, \quad \tau_2 = \frac{1}{k_{a2}C_2 + k_{d2}}.$$

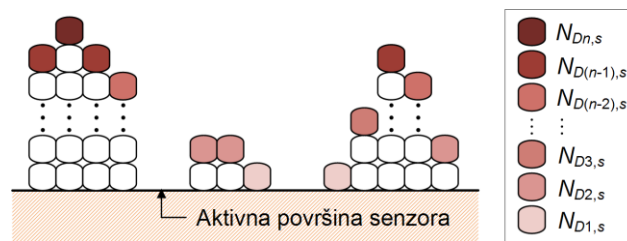
Konstante K_I - K_{IV} su određene izrazima (3.59) u kojima je $H_1 = k_{a1}C_1N_{m1}$ i $H_2 = k_{a2}C_2N_{m2}$.

Vremenski odziv je dat izrazom:

$$R(t) = m_1N_{D1}(t) + m_2N_{D2}(t). \quad (3.76)$$

3.3.3 Adsorpcija jednog analita u proizvoljnom broju slojeva

Jednoslojna fizička adsorpcija čestica tipično se dešava pri niskim pritiscima adsorbata. Na višim pritiscima čestice adsorbata mogu u procesu fizičke adsorpcije da formiraju višestruke slojeve na površini adsorbenta [72] (Slika 3.4). Višeslojna adsorpcija se takođe sreće kod biosenzora, kod kojih se detekcija ciljane supstance često zasniva na vezivanju većeg broja različitih bioloških elemenata u niz, što je ekvivalentno formiranju većeg broja adsorpcionih slojeva (eksperimenti poznati kao "sandwich assays" [29], zatim eksperimenti sa dendrimernim strukturama [120] i dr.).



Slika 3.4 Adsorpcija čestica analita u proizvoljnom broju (n) slojeva na aktivnoj površini senzora. $N_{Di,s}$ ($i=1, 2, \dots, n$) je broj čestica u sloju i , koje nisu pokrivene česticama viših slojeva, pa predstavljaju slobodna mesta za adsorpciju čestica narednog sloja.

Višeslojna adsorpcija se analizira kao specijalan slučaj višekomponentne adsorpcije, dakle, polazeći od opšteg modela prikazanog u Delu 3.2.2.

Višeslojna adsorpcija gasova može da se opiše BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) izotermom [72]. Osnovne pretpostavke BET modela su sledeće:

- površina je uniformna,
- moguća je fizička adsorpcija čestica u proizvoljnom broju slojeva,
- formiranje novog sloja može da počne pre nego što se potpuno popuni prethodni (niži) sloj,
- desorpciona energija za adsorpciju čestica gasa u svim slojevima osim prvog, jednaka je toploti kondenzacije adsorbata.

U ovom radu višeslojna adsorpcija čestica jedne supstance se analizira korišćenjem opštijeg modela od BET [121]. Naime, pretpostavka o jednakosti parametara AD procesa u svim slojevima osim prvog, nije ispunjena u svim slučajevima od interesa kod hemijskih i bioloških senzora. Pretpostavke opštijeg modela adsorpcije u n ($n \geq 2$) slojeva su sledeće [121]:

- površina je uniformna,
- formiranje novog sloja može da počne pre nego što se potpuno popuni prethodni (niži) sloj,
- samo čestice koje nisu pokrivene česticama viših slojeva mogu da se desorbuju, a na jedno nepokriveno mesto može da se adsorbuje u jednom trenutku najviše jedna čestica (nije moguće da se u jednom trenutku na jednom mestu broj slojeva poveća za više od jedan),
- maksimalan broj čestica koje mogu da se adsorbuju u svakom sloju je N_m ,
- sva adsorpciona mesta u okviru jednog (k -tog, $k=1, 2, \dots, n$) sloja su ekvivalentna (jednaki su parametri AD procesa, kao što su koeficijent stikcije, desorpciona energija, konstante brzine adsorpcije i desorpcije),
- parametri AD procesa mogu (a ne moraju) da imaju različite vrednosti za svaki od slojeva.

Smatra se da je prenos mase brz u odnosu na adsorpciju, što obezbeđuje vremenski i prostorno konstantnu vrednost koncentracije (ili pritiska) adsorbata u reakcionoj komori senzora. Time se analiza svodi na jednačine za vremensku promenu brojeva adsorbovanih čestica u svakom od slojeva, u kojima je $C_{s1}(t,x,z)=C_{s2}(t,x,z)=\dots=$

$C_{sn}(t,x,z)=C$. Pošto se posmatra višeslojna adsorpcija čestica gasa, njegova količina u reakcionoj komori će biti izražena pritiskom p , koji je vremenski i prostorno konstantna veličina.

Neka je $N_{Di,s}(t)$ broj čestica adsorbovanih u sloju i ($i=1, 2, \dots, n-1$), koje nisu prekrivene česticama sloja $i+1$ ($N_{Di,s}(t)$ je broj mogućih mesta za adsorpciju čestica koje formiraju sloj $i+1$), a $N_{Dn,s}(t)$ broj čestica u najvišem, n -tom sloju, kao što je ilustrovano na Slici 3.4.

Ukupan broj adsorbovanih čestica u svih n slojeva je:

$$\begin{aligned} N_{Du}(t) &= N_{D1}(t) + N_{D2}(t) + \dots + N_{Dn}(t) \\ &= N_{D1,s}(t) + 2N_{D2,s}(t) + \dots + iN_{Di,s}(t) + \dots + nN_{Dn,s}(t) \end{aligned} \quad (3.77)$$

gde je $N_{Di}(t)$ broj čestica u sloju i :

$$N_{Di}(t) = N_{Di,s}(t) + N_{D(i+1),s}(t) + \dots + N_{Dn,s}(t), \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (3.78)$$

Deo površine koji je pokriven najviše sa i slojeva je $S_i(t)$, a $S_0(t)$ je nepokriveni deo površine adsorbenta ($N_{D0,s}(t)$ je broj slobodnih mesta na površini adsorbenta za adsorpciju čestica koje čine prvi sloj):

$$S_i(t) = N_{Di,s}(t)/N_m, \quad S_0(t) = 1 - (S_1(t) + S_2(t) + \dots + S_n(t)) = N_{D0,s}(t)/N_m. \quad (3.79)$$

Neka je moguća desorpcija samo onih čestica koje nisu prekrivene sledećim slojem. Srednje vreme boravka nepokrivene čestice sloja i u adsorbovanom stanju je:

$$\bar{\tau}_i = \tau_{0i} e^{E_{di}/(RT)}, \quad (3.80)$$

gde je τ_{0i} period termičkih vibracija nepokrivenih adsorbovanih čestica u sloju i , a E_{di} desorpciona energija za AD proces i -tog sloja.

AD proces čestica gasa u proizvoljnom broju (n) slojeva može da se opiše sistemom jednačina:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{D1,s}(t)}{dt} &= N_m \left(f_1 p S_0 + \frac{S_2}{\bar{\tau}_2} - f_2 p S_1 - \frac{S_1}{\bar{\tau}_1} \right), \\ \frac{dN_{Di,s}(t)}{dt} &= N_m \left(f_i p S_{i-1} + \frac{S_{i+1}}{\bar{\tau}_{i+1}} - f_{i+1} p S_i - \frac{S_i}{\bar{\tau}_i} \right), \quad i=2, \dots, n-1, \end{aligned} \quad (3.81)$$

$$\frac{dN_{Dn,s}(t)}{dt} = N_m \left(f_n p S_{n-1} - \frac{S_n}{\bar{\tau}_n} \right).$$

U jednačinama prethodnog sistema, koje važe za $i=1, 2, \dots, n-1$, prvi i drugi član u zagradi sa desne strane znaka jednakosti opisuju povećanje $N_{Di,s}(t)$ usled adsorpcije na slobodna mesta na nižem ($i-1$) sloju i usled desorpcije čestica iz nepokrivenog narednog ($i+1$) sloja, respektivno, a treći i četvrti član opisuju smanjenje $N_{Di,s}(t)$ usled desorpcije iz nepokrivenog posmatranog (i -tog) sloja i usled adsorpcije na nepokrivena mesta sloja i , respektivno. Promena broja čestica u najvišem sloju, $N_{Dn,s}(t)$, dešava se samo usled adsorpcije na sloj $n-1$ i usled desorpcije iz sloja n , što je opisano poslednjom jednačinom sistema (3.81).

Uvode se ekvivalentna brzina adsorpcije i ekvivalentna brzina desorpcije za sloj i ($i=1, 2, \dots, n$), $a_i(t)$ i $d_i(t)$, od kojih prva objedinjuje procese koji dovode do porasta broja čestica u sloju i , a druga objedinjuje procese koji smanjuju $N_{Di,s}(t)$:

$$\begin{aligned} & a_1(N_{D1,s}, N_{D2,s}, \dots, N_{Dn,s}) \\ &= N_m \left(f_1 p S_0 + \frac{S_2}{\bar{\tau}_2} \right) = f_1 p (N_m - N_{D1,s}(t) - N_{D2,s}(t) - \dots - N_{Dn,s}(t)) + \frac{1}{\bar{\tau}_2} N_{D2,s}(t) \\ &= f_1 p N_m - f_1 p N_{D1,s}(t) - \left(f_1 p - \frac{1}{\bar{\tau}_2} \right) N_{D2,s}(t) - f_1 p N_{D3,s}(t) - \dots - f_1 p N_{Dn,s}(t), \quad (3.82) \end{aligned}$$

$$d_1(N_{D1,s}) = N_m \left(f_2 p S_1 + \frac{S_1}{\bar{\tau}_1} \right) = \left(f_2 p + \frac{1}{\bar{\tau}_1} \right) N_{D1,s}(t), \quad (3.83)$$

$$\begin{aligned} & a_i(N_{D(i-1),s}, N_{D(i+1),s}) \\ &= N_m \left(f_i p S_{i-1} + \frac{S_{i+1}}{\bar{\tau}_{i+1}} \right) = f_i p N_{D(i-1),s}(t) + \frac{1}{\bar{\tau}_{i+1}} N_{D(i+1),s}(t), \quad i=2, \dots, n-1, \quad (3.84) \end{aligned}$$

$$d_i(N_{Di,s}) = N_m \left(f_{i+1} p S_i + \frac{S_i}{\bar{\tau}_i} \right) = \left(f_{i+1} p + \frac{1}{\bar{\tau}_i} \right) N_{Di,s}(t), \quad i=2, \dots, n-1, \quad (3.85)$$

$$a_n(N_{D(n-1),s}) = N_m f_n p S_{n-1} = f_n p N_{D(n-1),s}(t), \quad (3.86)$$

$$d_n(N_{Dn,s}) = N_m \frac{S_n}{\bar{\tau}_n} = \frac{1}{\bar{\tau}_n} N_{Dn,s}(t). \quad (3.87)$$

Može se zaključiti da je zavisnost brzina adsorpcije i desorpcije od brojeva adsorbovanih čestica linearna.

U sistemu (3.81) i izrazima (3.82)-(3.87):

$$f_i = \frac{\alpha_{Si} C_1}{N_{mp}} = \frac{\alpha_{Si}}{N_{mp} \sqrt{2\pi M k_B T}}, \quad i=1, 2, \dots, n \quad (3.88)$$

α_{Si} ($0 \leq \alpha_{Si} \leq 1$) je koeficijent stikcije čestica za formiranje i -tog sloja na sloju $i-1$, $N_{mp} = N_m/A$ je površinska gustina adsorpcionih mesta, koja je jednaka za sve slojeve, a M je masa jedne čestice gasa. Pogodno je uvesti zamene:

$$b_i = f_i \bar{\tau}_i, \quad g_i = b_i p = f_i p \bar{\tau}_i, \quad (3.89)$$

i predstaviti sistem jednačina (3.81) u matričnom obliku:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{N}_{D,s}(t) = \mathbf{A}_v - \mathbf{D}_v = \mathbf{H}_v - \mathbf{K}_L \cdot \mathbf{N}_{D,s}(t), \quad (3.90)$$

gde je $\mathbf{N}_{D,s}(t) = [N_{D1,s}(t) \ N_{D2,s}(t) \ \dots \ N_{Dn,s}(t)]^T$, \mathbf{A}_v i \mathbf{D}_v su vektori-kolone dimenzije n , čiji su elementi a_i i d_i ($i=1, 2, \dots, n$), respektivno, \mathbf{K}_L je kvadratna ($n \times n$) matrica elemenata:

$$\begin{aligned} K_{L,11} &= \frac{b_1 p + 1}{\bar{\tau}_1} + \frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2}, \quad K_{L,12} = \frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} - \frac{1}{\bar{\tau}_2}, \quad K_{L,l1} = \frac{b_l p}{\bar{\tau}_1}, \quad l=3, 4, \dots, n \\ K_{L,i(i-1)} &= -\frac{b_i p}{\bar{\tau}_i}, \quad K_{L,ii} = \frac{1}{\bar{\tau}_i} + \frac{b_{i+1} p}{\bar{\tau}_{i+1}}, \quad K_{L,i(i+1)} = -\frac{1}{\bar{\tau}_{i+1}}, \quad i=2, 3, \dots, n-1 \\ K_{L,n(n-1)} &= -\frac{b_n p}{\bar{\tau}_n}, \quad K_{L,nn} = \frac{1}{\bar{\tau}_n}, \end{aligned} \quad (3.91)$$

ostali elementi su jednaki nuli,

a \mathbf{H}_v je vektor-kolona dimenzije n , čiji su elementi:

$$H_1 = \frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} N_m, \quad H_j = 0, \quad j=2, 3, \dots, n. \quad (3.92)$$

Vremenska zavisnost brojeva adsorbovanih čestica $N_{Di,s}(t)$, zatim brojeva čestica adsorbovanih u svakom od slojeva, $N_{Di}(t)$ (jednačina (3.78)), ili adsorbovanih u svih n slojeva, $N_{Du}(t)$ (jednačina (3.77)), dobija se rešavanjem sistema jednačina (3.81) ili (3.90) sa početnim uslovom $N_{D1,s}(0) = N_{D2,s}(0) = \dots = N_{Dn,s}(0) = 0$.

Nakon uspostavljanja ravnoteže AD procesa broj adsorbovanih čestica ostaje konstantan. Polazeći od sistema (3.81) u ravnoteži, za ravnotežne pokrivenosti se dobija:

$$S_{1e} = g_1 S_{0e}, S_{2e} = g_1 g_2 S_{0e}, \dots, S_{ne} = g_1 g_2 \dots g_n S_{0e} \quad (3.93)$$

(faktori g_i su dati izrazom (3.89)). Na osnovu (3.93) i (3.79) brojevi čestica koje su adsorbovane u sloju i u ravnoteži (a nisu pokrivena višim slojevima) su:

$$N_{1,se} = g_1 N_{0,se}, N_{2,se} = g_1 g_2 N_{0,se}, \dots, N_{n,se} = g_1 g_2 \dots g_n N_{0,se}. \quad (3.94)$$

Zamenom izraza (3.94) u jednakost:

$$N_m = \sum_{i=0}^n N_{i,se}, \quad (3.95)$$

dobija se:

$$N_{0,se} = \frac{1}{1 + g_1 + g_1 g_2 + \dots + g_1 g_2 \dots g_n} N_m, \quad (3.96)$$

$$N_{i,se} = \frac{g_1 g_2 \dots g_i}{1 + g_1 + g_1 g_2 + \dots + g_1 g_2 \dots g_n} N_m = g_i N_{i-1,se}, \quad (3.97)$$

a na osnovu (3.78) i ukupan broj adsorbovanih čestica u sloju i u ravnoteži (računaju se čestice i koje jesu i i koje nisu pokrivena višim slojevima):

$$N_{ie} = \frac{g_1 g_2 \dots g_i + g_1 g_2 \dots g_{i+1} + \dots + g_1 g_2 \dots g_n}{1 + g_1 + g_1 g_2 + \dots + g_1 g_2 \dots g_n} N_m. \quad (3.98)$$

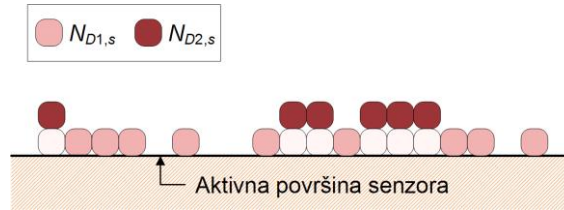
Na osnovu prethodnih izraza i (3.77) ukupan ravnotežni broj adsorbovanih čestica u svih n slojeva je:

$$N_{ue} = \frac{g_1 + 2g_1 g_2 + \dots + i g_1 g_2 \dots g_i + \dots + n g_1 g_2 \dots g_n}{1 + g_1 + g_1 g_2 + \dots + g_1 g_2 \dots g_n} N_m. \quad (3.99)$$

Vremenski odziv, ukoliko je proporcionalan ukupnom broju adsorbovanih čestica, dat je izrazom (3.8) u kojem je $N_D(t) = N_{Du}(t)$ ($N_{Du}(t)$ je definisano izrazom (3.77)).

3.3.3.1 Analitičko rešenje za dva sloja

Adsorpcija čestica u dva sloja je najjednostavniji slučaj višeslojne adsorpcije (Slika 3.5). Analiza dvoslojne adsorpcije je u osnovi analize fenomena formiranja proizvoljnog broja adsorbovanih slojeva, pa ima smisla da se prikažu jednačine uopštene BET adsorpcije za slučaj $n=2$ (n je broj slojeva), koje daju jednostavno analitičko rešenje za vremensku zavisnost broja adsorbovanih čestica.



Slika 3.5 Adsorpcija čestica u dva sloja na aktivnoj površini senzora.

Jednačine (3.81) tada čine sistem dve jednačine [122]:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{D1,s}}{dt} &= N_m \left(\frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} S_0 + \frac{S_2}{\bar{\tau}_2} - \frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2} S_1 - \frac{S_1}{\bar{\tau}_1} \right) \\ &= \frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} N_m - \left(\frac{1+b_1 p}{\bar{\tau}_1} + \frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2} \right) N_{D1,s} - \left(\frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} - \frac{1}{\bar{\tau}_2} \right) N_{D2,s}, \end{aligned} \quad (3.100)$$

$$\frac{dN_{D2,s}}{dt} = N_m \left(\frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2} S_1 - \frac{S_2}{\bar{\tau}_2} \right) = \frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2} N_{D1,s} - \frac{1}{\bar{\tau}_2} N_{D2,s}, \quad (3.101)$$

$N_{D1,s}=N_m S_1$, $N_{D2,s}=N_m S_2$, srednja vremena boravka nepokrivene čestice slojeva $i=1$ i $i=2$ u adsorbovanom stanju ($\bar{\tau}_1$ i $\bar{\tau}_2$) su data izrazom (3.80), a parametri b_1 i b_2 izrazom (3.89).

Rešenje sistema jednačina (3.100) i (3.101) je:

$$N_{D1,s}(t) = N_{1s,e} + K_I e^{-t/\tau_I} + K_{II} e^{-t/\tau_{II}}, \quad (3.102)$$

$$N_{D2,s}(t) = N_{2s,e} + K_{III} e^{-t/\tau_I} + K_{IV} e^{-t/\tau_{II}}, \quad (3.103)$$

gde su ravnotežne vrednosti date izrazom (3.97) za $i=1$ i $i=2$ ($g_1=b_1 p$, $g_2=b_2 p$):

$$N_{1,se} = \frac{g_1}{1+g_1+g_1 g_2} N_m = \frac{b_1 p}{1+b_1 p+b_1 p b_2 p} N_m, \quad (3.104)$$

$$N_{2,se} = \frac{g_1 g_2}{1 + g_1 + g_1 g_2} N_m = \frac{b_1 p b_2 p}{1 + b_1 p + b_1 p b_2 p} N_m. \quad (3.105)$$

Vremenske konstante prelaznog režima (τ_I i τ_{II}) i konstante K_I - K_{IV} su određene korišćenjem početnog uslova $N_{D1,s}(0)=N_{D2,s}(0)=0$ i $dN_{D1,s}/dt=dN_{D2,s}/dt=0$ za $t=0$:

$$\tau_{I,II} = 2 \left[\frac{1+b_1 p}{\bar{\tau}_1} + \frac{1+b_2 p}{\bar{\tau}_2} \mp \sqrt{\left(\frac{1+b_1 p}{\bar{\tau}_1} + \frac{1+b_2 p}{\bar{\tau}_2} \right)^2 - 4 \frac{1+b_1 p + b_1 p b_2 p}{\bar{\tau}_1 \bar{\tau}_2}} \right]^{-1}, \quad (3.106)$$

$$\begin{aligned} K_I &= -N_{D1,se} \tau_I / (\tau_I - \tau_{II}), & K_{II} &= N_{D1,se} \tau_{II} / (\tau_I - \tau_{II}), \\ K_{III} &= -N_{D2,se} \tau_I / (\tau_I - \tau_{II}), & K_{IV} &= N_{D2,se} \tau_{II} / (\tau_I - \tau_{II}). \end{aligned} \quad (3.107)$$

Ovi rezultati se dobijaju direktnom primenom izraza (3.58) i (3.59) važećih za dvokomponentnu adsorpciju, kojoj pripada i dvoslojna adsorpcija, pri čemu se za elemente matrice \mathbf{K}_L koriste izrazi (3.91) za slučaj $n=2$:

$$K_{L,11} = \frac{b_1 p + 1}{\bar{\tau}_1} + \frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2}, \quad K_{L,12} = \frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} - \frac{1}{\bar{\tau}_2}, \quad K_{L,21} = -\frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2}, \quad K_{L,22} = \frac{1}{\bar{\tau}_2}. \quad (3.108)$$

Broj adsorpcionih mesta na površini u ravnoteži, koja nisu prekrivena adsorbovanim česticama, je na osnovu (3.96):

$$N_{0,se} = \frac{1}{1 + g_1 + g_1 g_2} N_m, \quad (3.109)$$

a prema izrazu (3.77) ravnotežni broj adsorbovanih čestica u oba sloja je ukupno:

$$N_{ue} = \frac{g_1 + 2g_1 g_2}{1 + g_1 + g_1 g_2} N_m. \quad (3.110)$$

Vremenska zavisnost ukupnog broja adsorbovanih čestica je:

$$N_{Du}(t) = N_{D1,s}(t) + 2N_{D2,s}(t). \quad (3.111)$$

Vremenski odziv, ukoliko se doprinosi odzivu čestica adsorbovanih u različitim slojevima razlikuju, jednak je (m_1 je prosečni doprinos čestice adsorbovane u prvom sloju, a m_2 je prosečni doprinos čestice drugog sloja):

$$R(t) = m_1 N_{D1,s}(t) + (m_1 + m_2) N_{D2,s}(t). \quad (3.112)$$

Ako je prosečni doprinos svih adsorbovanih čestica jednak i iznosi m , vremenski odziv je dat izrazom:

$$R(t) = mN_{Du}(t) = m(N_{D1,s}(t) + 2N_{D2,s}(t)). \quad (3.113)$$

Ekvivalentna brzina adsorpcije i ekvivalentna brzina desorpcije za sloj i ($i=1, 2$), $a_i(t)$ i $d_i(t)$, od kojih prva objedinjuje procese koji dovode do porasta broja čestica $N_{Di,s}(t)$ u sloju i , a druga objedinjuje procese koji smanjuju $N_{Di,s}(t)$, date su izrazima:

$$\begin{aligned} a_1(N_{D1,s}, N_{D2,s}) &= N_m \left(f_1 p S_0 + \frac{S_2}{\bar{\tau}_2} \right) = f_1 p (N_m - N_{D1,s}(t) - N_{D2,s}(t)) + \frac{1}{\bar{\tau}_2} N_{D2,s}(t) \\ &= f_1 p N_m - f_1 p N_{D1,s}(t) - \left(f_1 p - \frac{1}{\bar{\tau}_2} \right) N_{D2,s}(t) \\ &= \frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} N_m - \frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} N_{D1,s}(t) - \left(\frac{b_1 p}{\bar{\tau}_1} - \frac{1}{\bar{\tau}_2} \right) N_{D2,s}(t), \end{aligned} \quad (3.114)$$

$$d_1(N_{D1,s}) = N_m \left(f_2 p S_1 + \frac{S_1}{\bar{\tau}_1} \right) = \left(f_2 p + \frac{1}{\bar{\tau}_1} \right) N_{D1,s}(t) = \left(\frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2} + \frac{1}{\bar{\tau}_1} \right) N_{D1,s}(t), \quad (3.115)$$

$$a_2(N_{D1,s}) = N_m f_2 p S_1 = f_2 p N_{D1,s}(t) = \frac{b_2 p}{\bar{\tau}_2} N_{D1,s}(t), \quad (3.116)$$

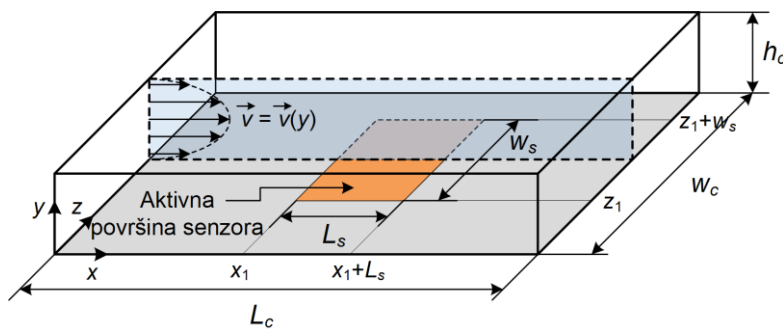
$$d_2(N_{D2,s}) = N_m \frac{S_2}{\bar{\tau}_2} = \frac{1}{\bar{\tau}_2} N_{D2,s}(t). \quad (3.117)$$

3.3.4 Adsorpcija jednog analita spregnuta sa prenosom mase u zapremini reakcione komore senzora

U ovom delu se analizira vremenski odziv senzora kada je prenos mase u zapremini reakcione komore uporediv po brzini sa AD procesom adsorbata ili sporiji od njega, pa su spregom ovih procesa određene vremenske i prostorne zavisnosti koncentracije adsorbata u reakcionoj komori i površinske gustine adsorbovanih čestica (najčešće slučaj kod adsorpcije iz tečne faze, a naročito kod adsorpcije krupnih čestica, velike mase, kakvi su biomolekuli). Analiza se odnosi na senzore sa protočnom reakcionom mikrokomorom pravougaonog poprečnog preseka i sa protočnom komorom cilindričnog oblika.

3.3.4.1 Reakciona komora pravougaonog poprečnog preseka

Protočna reakciona komora većine mikro/nanosenzora čiji se princip rada zasniva na adsorpciji je pravougaonog poprečnog preseka, a osetljivi element (adsorbujuća površina) se nalazi na njenom zidu. Na Slici 3.6 je dat šematski prikaz komore i osetljivog elementa, sa oznakama dimenzija i osa koordinatnog sistema. Zbog tipično velikog odnosa širine i visine komore ($w_c/h_c \geq 10$, w_c je širina, a h_c visina komore) i male vrednosti Rejnoldsovog broja ($Re=2\rho v_m h_c/\mu$, ρ je gustina, μ je dinamička viskoznost fluida; za vodene rastvore $\rho=10^3 \text{ kg/m}^3$, $\mu=10^{-3} \text{ kg/(ms)}$) opravdano je pretpostaviti nepromenljivost veličina u pravcu širine komore (pravac z -ose), što omogućuje analizu transportnih procesa u dvodimenzionalnom (x, y) sistemu (npr. u izdvojenom uzdužnom preseku u ravni $z=\text{const}$ na Slici 3.6, čije su granice označene isprekidanom linijom). Iz istog razloga nije neophodno uzeti u obzir granične uslove na bočnim zidovima komore ($z=0$ i $z=w_c$).



Slika 3.6 Šematski prikaz protočne reakcione komore senzora, koja je pravougaonog poprečnog preseka: geometrija sistema sa oznakama dimenzija i osa koordinatnog sistema. Izdvojeni uzdužni presek u ravni $z=\text{const}$, čije su granice označene isprekidanom linijom, koristi se za analizu transportnih procesa u dvodimenzionalnom (x, y) sistemu. Prikazan je profil brzine konvekcije u ovom poprečnom preseku (za slučaj laminarnog toka fluida).

Pri laminarnom toku fluida u komori se formira parabolični profil brzine konvekcije (profil pripada ravni $z=\text{const}$, Slika 3.6, i nepromenljiv je u pravcu z -ose u zoni adsorbujuće površine):

$$v = v(y) = 4V_m \frac{y}{h_c} \left(1 - \frac{y}{h_c}\right) = 6v_m \frac{y}{h_c} \left(1 - \frac{y}{h_c}\right) = 6 \frac{Q}{w_c h_c^2} y \left(1 - \frac{y}{h_c}\right), \quad \vec{v} = v(y) \vec{i}_x, \quad 0 \leq y \leq h_c \quad (3.118)$$

(V_m je maksimalna brzina, $v_m=2V_m/3$ je srednja brzina, a protok $Q=v_m A_{cs}$, gde je $A_{cs}=w_c h_c$ površina poprečnog preseka komore).

Transportni fluks je sada:

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{j}}(t, x, y) &= \vec{v}C(t, x, y) - D\text{grad}(C(t, x, y)) \\ &= v(y)C(t, x, y)\vec{i}_x - D\left(\frac{\partial C(t, x, y)}{\partial x}\vec{i}_x + \frac{\partial C(t, x, y)}{\partial y}\vec{i}_y\right),\end{aligned}\quad (3.119)$$

pa je vremenski i prostorno zavisna koncentracija analita $C(t,x,y)$ u reakcionoj komori data jednačinom konvekcije i difuzije (jednačina (3.3)):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v(y)\frac{\partial C}{\partial x} + D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right)\quad (3.120)$$

(D ne zavisi od vremena i prostornih koordinata) i sledećim graničnim i početnim uslovima:

1. na ulazu u komoru ($x=0$) koncentracija je jednaka koncentraciji u analiziranom uzorku: $C(t,0,y)=C_{ul}$,
2. na izlazu iz komore ($x=L_c$) uslov kontinuiteta podrazumeva slobodnu konvekciju (čestice adsorbata napuštaju komoru isključivo konvekcijom): $\partial C(t,L_c,y)/\partial x=0$,
3. na delovima površine komore na kojima se dešava adsorpcija (zona osetljivog elementa), koja je definisana koordinatama $y=0$, $x_1 \leq x \leq x_1 + L_s$, $z_1 \leq z \leq z_1 + w_s$ (L_s je dužina adsorpcione zone, a w_s njena širina), postoji balans između difuzionog fluksa u pravcu normalnom na površinu i neto brzine adsorpcije po jedinici površine (koja je izražena kao broj čestica koje se adsorbuju u jedinici vremena po jedinici površine):

$$D\frac{\partial C}{\partial y}\Big|_{(t,x,0)} = \mathfrak{R}(\eta, C_s) = k_a C_s (\eta_m - \eta) - k_d \eta, \quad x_1 \leq x \leq x_1 + L_s.\quad (3.121)$$

Ovde je $C_s=C(t,x,0)$ koncentracija čestica adsorbata neposredno uz površinu senzorskog elementa, a $\eta=\eta(t,x)$ je broj adsorbovanih čestica po jedinici površine (može da se smatra i da je η broj čestica u traci širine w_s i dužine dx ($dx \rightarrow 0$)). U jednačini (3.121) adsorpcioni fluks je predstavljen u funkciji koncentracije analita,

jer je uticaj prenosa mase naročito izražen kod biosenzora kod kojih su uzorci u tačnom stanju, pa se količina adsorbata u uzorku opisuje koncentracijom (a ne pritiskom). Takođe, koristi se Langmuirova šema adsorpcije jer je dovoljno generalna da može da se primeni za modelovanje većine AD procesa u molekularnoj biologiji, u kojima učestvuju dve vrste biomolekula (npr. receptor i ligand, ili antitelo i antigen, ili komplementarni lanci DNK), a koji su od interesa za detekciju kod biosenzora. η_m je prostorno uniformna površinska gustina adsorpcionih mesta, k_a je konstanta brzine adsorpcije, a k_d je konstanta brzine desorpcije.

Na površinama komore na kojima se ne dešava adsorpcija (površ $y=0$ bez adsorpcione zone i cela površ $y=h_c$) važi uslov nepostojanja fluksa: $(\partial C/\partial y)|_{(t,x,0)}=0$.

4. početna raspodela čestica adsorbata u komori je uniformna: $C(0,x,y)=C_{ul}$ (podrazumeva se brza injekcija uzorka u komoru).

Površinska gustina adsorbovanih čestica se menja u vremenu prema jednačini adsorpcije (3.5) opšteg modela, koja je u ovom slučaju (površinska difuzija se smatra zanemarljivom):

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \mathfrak{R}(\eta, C_s) = k_a C_s (\eta_m - \eta) - k_d \eta. \quad (3.122)$$

Rešenje jednačine (3.122), $\eta=\eta(t,x)$, treba da zadovolji granični i početni uslov:

5. na ivicama adsorbujuće zone fluks je jednak nuli (adsorbovane čestice samo desorpcijom napuštaju adsorbujuću zonu):

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{x=x_1}^{x=x_1+L_s} = 0,$$

6. adsorpcija počinje u trenutku $t=0$: $\eta(0,x)=0$.

Parcijalnom diferencijalnom jednačinom (3.120) sa graničnim i početnim uslovima definisana je promena koncentracije analita u prostoru i vremenu, usled sprege procesa prenosa mase i AD procesa. Ova jednačina ne može da se reši analitički u opštem slučaju. Umesto toga, ona se rešava numerički primenom FEM po $C(t,x,y)$, a rešavanjem zajedno sa jednačinom (3.122) dobija se $\eta(t,x)$. Broj adsorbovanih čestica $N_D(t)$ se tada dobija integracijom $\eta(t,x)$ po površini osetljivog elementa senzora.

Za analizu AD fluktuacija i šuma koja će biti prikazana u Delu 4, potrebno je odrediti analitički izraz za $C_s=C(t,x,0)$. Da bi to bilo moguće, potreban je jednostavniji matematički model od prikazanog, koji se zasniva na izvesnim aproksimacijama. Međutim, generalni aproksimativni model ne može da se razvije, zbog velike raznovrsnosti mogućih kombinacija vrednosti brojnih parametara kojima su određeni transportno-adsorpcioni uslovi u datom sistemu. Ovi uslovi su određeni geometrijom i dimenzijama sistema (reakcione komore, osetljive površine), brzinom proticanja uzorka, površinskom gustinom adsorpcionih mesta, difuzivnošću i koncentracijom analita, kao i parametrima afiniteta između čestica analita i adsorpcionih mesta. Na osnovu međusobnih odnosa parametara mogu da se definišu različiti transportno-adsorpcioni režimi [105, 106], a za režime od praktičnog značaja mogu da se uvedu određene aproksimacije kojima se znatno pojednostavljaju jednačine (3.120) i (3.122). Odnosi između vremena konvekcije, difuzije i adsorpcije u sistemu datih parametara ključni su za definisanje transportno-adsorpcionih režima i aproksimacija koje je opravdano primeniti u tim slučajevima.

Značajno smanjenje matematičke složenosti problema moguće je kada je opravdano pretpostaviti da je koncentracija analita u komori prostorno uniformna, konstantna u vremenu i jednaka koncentraciji u uzorku koji se injektuje u komoru (što odgovara slučajevima prikazanim u Delovima 3.2.1-3.2.3). Jednačina (3.120) se tada svodi na $C(t,x,y)=C_{ul}$. Pri takvim uslovima η je takođe prostorno uniformna veličina, pa je na osnovu jednačine (3.122) broj adsorbovanih čestica na osetljivoj površini senzora $A=L_s w_s$, $N_D(t)=A\eta(t)$, dat jednačinom:

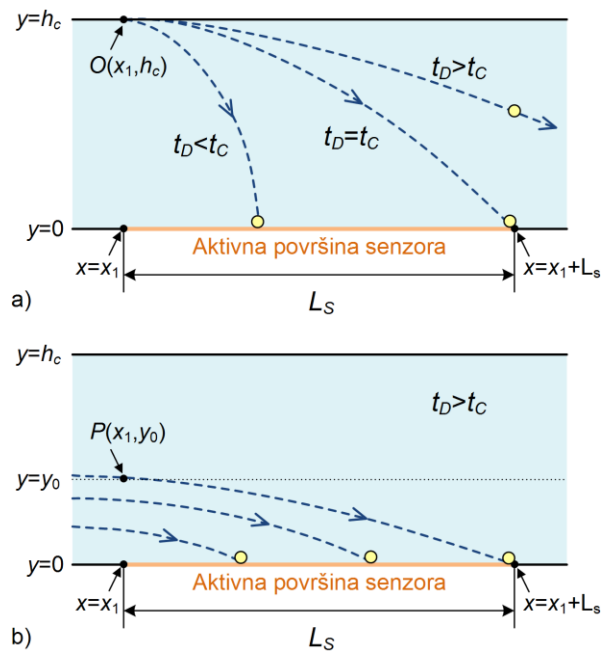
$$\frac{dN_D}{dt} = k_a C_{ul} (N_m - N_D) - k_d N_D \quad (3.123)$$

($N_m=A\eta_m$ je ukupan broj adsorpcionih mesta). Prethodna jednačina je identična jednačini (3.23) za $C=C_{ul}$, pa je sada jasno da analiza prikazana u Delovima 3.3.1-3.3.3 važi kada je moguće smatrati prostorno uniformnom i vremenski konstantnom koncentraciju (ili pritisak) analita u komori. Rešenje jednačine (3.123) je:

$$N_D(t) = \frac{k_a C_{ul}}{k_d + k_a C_{ul}} N_m \left(1 - e^{-(k_d + k_a C_{ul})t} \right) = N_e (1 - e^{-t/\tau_L}) \quad (3.124)$$

i jednako je rešenju koje je dato izrazima (3.19), (3.25) i (3.26).

Ovaj transportno-adsorpcijski režim je karakterističan za sisteme u kojima procesi prenosa mase (konvekcija i difuzija) dopremaju čestice adsorbata mnogo brže nego što se one vezuju za površinu u procesu adsorpcije (tačnije, kada je transportni fluks čestica do adsorbujuće površine veći od adsorpcionog fluksa) [104, 23]. Naziva se režim brzog mešanja (brzim prenosom mase uspostavlja se i održava se uniformna koncentracija analita u komori), a tipičan je za čestice koje brzo difunduju, kao što su čestice gasova i neki biomolekuli male mase. Vremenska konstanta postizanja ravnoteže u ovom slučaju je jednaka vremenskoj konstanti AD procesa τ_L (jednačina (3.124)). Kinetika procesa vezivanja čestica analita za osetljivu površinu je **ograničena AD procesom**, jer je uticaj prenosa mase zanemarljiv. To je idealan slučaj za dobijanje podataka o AD procesu i njegovoj kinetici iz izmerenog vremenskog odziva senzora.



Slika 3.7 a) Mogućnost čestica adsorbata da dosegnu aktivnu površinu senzora i učestvuju u adsorpciji, u zavisnosti od odnosa vremena difuzije i vremena konvekcije (prikazani oblik putanje čestice je pojednostavljen i služi samo za ilustraciju): ako je $t_D \leq t_C$ čestica koja polazi iz tačke O stiže do aktivne površine, dok za $t_D > t_C$ čestica preleće aktivnu površinu, pa ne može da učestvuje u procesu adsorpcije, b) Slučaj $t_D > t_C$: samo čestice koje su u ravni $x=x_1$ na visini $y \leq y_0 < h_c$ mogu da stignu do adsorbujuće površine i učestvuju u procesu adsorpcije, dok ostale čestice (u tačkama sa koordinatom $y > y_0$) preleću adsorbujuću zonu nošene konvekcijom, pre nego što stignu do nje.

Ako je adsorpcija brža od transporta čestica do adsorbujuće površine (adsorpcioni fluks veći od transportnog), koncentracija analita u komori je prostorno i vremenski zavisna. Tada je bitno razmotriti odnos vremena difuzije i vremena konvekcije u komori. Vreme potrebno da čestica iz tačke $O(x_1, h_c)$ (Slika 3.7a) stigne difuzijom u pravcu y -ose do površine $y=0$ (kojoj pripada i adsorbujuća zona) je:

$$t_D = \frac{h_c^2}{D} \quad (3.125)$$

dok se vreme potrebno toj čestici da konvekcijom kroz komoru pređe rastojanje jednako dužini adsorbujuće zone L_s procenjuje korišćenjem izraza:

$$t_C = \frac{L_s}{v_m} . \quad (3.126)$$

Ako je $t_D < t_C$, sve čestice koje su u ravni $x=x_1$ na proizvoljnom rastojanju y ($0 \leq y \leq h_c$) od površi $y=0$ mogu da stignu difuzijom do adsorbujuće zone (Slika 3.7a). Tada se usled brze adsorpcije koncentracija adsorbata u celoj zapremini komore smanjuje u odnosu na koncentraciju u uzorku koji ulazi u komoru, tj. cela zapremina postaje ispražnjena u odnosu na početni trenutak posmatranja, koji se poklapa sa početkom procesa adsorpcije. Izrazi (3.125) i (3.126) pokazuju da je formiranje ovog režima verovatnije u komorama malih dimenzija, pre svega, male visine h_c [23].

Međutim, ako je $t_D > t_C$ (tj. $h_c^2 v_m / (DL_s) > 1$), samo one čestice koje su u ravni $x=x_1$ na visini $y \leq y_0 < h_c$ mogu da stignu do adsorbujuće površine i učestvuju u procesu adsorpcije, dok ostale čestice (u tačkama sa koordinatom $y > y_0$) preleću adsorbujuću zonu nošene konvekcijom, pre nego što stignu do nje (Slika 3.7b). Tada se usled brze adsorpcije u komori formira sloj ispražnjen od čestica analita, neposredno uz adsorbujuću površinu, čija je debljina manja od h_c , a naziva se koncentracioni granični sloj. Transportno-adsorpcioni režim kod kojeg je ispražnjeni sloj tanak i u odnosu na visinu komore i u odnosu na dužinu adsorbujuće zone je posebno interesantan, jer se sreće kod mnogih biosenzora sa protočnom reakcionom mikrokomorom, kao što su plazmonski senzori (SPR), rezonantni senzori sa površinskim i zapreminskim akustičkim talasima (SAW i FBAR), senzori sa kvarcnom mikrovagom (QCM – *Quartz Crystal Microbalance*) i drugi [104, 123-125]. Veće brzine protoka fluida, veća visina komore ($h_c > 10 \mu\text{m}$ [126]) i sporodifundujući molekuli (većina biomolekula u tečnim uzorcima) idu u prilog

formiranja ovog režima (izrazi (3.125) i (3.126)). U slučaju ovog transportno-adsorpcionog režima, pojednostavljeni sistem jednačina koje opisuju AD proces spregnut sa procesima prenosa mase može da se dobije uvođenjem **modela dva kompartmenta** (TCM – *Two-Compartment Model*), kojim se aproksimira prostorna zavisnost koncentracije analita u reakcionoj komori senzora [104].

Jednačine modela dva kompartmenta

Model dva kompartmenta daje dobru aproksimaciju kinetike procesa vezivanja čestica analita za osetljivu površinu, koja je pod uticajem procesa prenosa mase (tj. kinetike koja je **ograničena prenosom mase**), ako transportno-adsorpcioni režim rezultuje u formiranju tanke ispražnjene zone neposredno uz aktivnu (adsorbujuću) površinu. Ispražnjena zona mora da bude tanka i u odnosu na visinu komore i u odnosu na dužinu osetljivog elementa senzora. Tačnost ovog modela je eksperimentalno potvrđena u analizama vremenskog odziva mikrofluidičkih senzora [104, 125].

Debljina ispražnjene zone, δ (koja je funkcija koordinate x , $\delta=\delta(x)$), može da se proceni korišćenjem uslova za jednakost vremena difuzije za rastojanje δ i vremena t_c :

$$\frac{\tilde{\delta}^2}{D} = \frac{L_s}{v_m}, \quad (3.127)$$

na osnovu kojeg je $\tilde{\delta} = (L_s D / v_m)^{1/2}$. Sada može da se formuliše uslov pri kojem je ispražnjena zona mnogo tanja od debljine komore ($\tilde{\delta} \ll h_c$):

$$\frac{h_c^2 v_m}{D L_s} \gg 1. \quad (3.128)$$

Ako je ovaj uslov ispunjen, umesto brzine paraboličnog profila u ravni $z=\text{const}$ u tankoj ispražnjenoj zoni je dovoljno posmatrati linearizovanu brzinu:

$$u_{sh}(y) = y \frac{\partial v}{\partial y} \Big|_{y=0} = 6 \frac{v_m}{h_c} y = 4 \frac{V_m}{h_c} y = 6 \frac{Q}{w_c h_c^2} y = \gamma \cdot y, \quad y \ll h_c. \quad (3.129)$$

Česticama adsorbata koje su u ravni $x=x_1$ na rastojanju $y=y_0$ ($y_0 \ll h_c$) od adsorbujuće površine potrebno je vreme $t_{Cs}=L_s/u_{sh}=L_s/(\gamma y_0)$ da konvekcijom pređu rastojanje L_s , dok je vreme njihove difuzije do površine $t_{Ds}=y_0^2/D$. Izjednačavanjem ovih vremena dobija

se maksimalno rastojanje (u pravcu y -ose, u ravni $x=x_1$) između aktivne površine i čestica koje mogu da stignu do aktivne površine i učestvuju u procesu adsorpcije:

$$y_0 = \sqrt[3]{\frac{DL_s}{\gamma}} = \sqrt[3]{\frac{DL_s h_c}{6v_m}}. \quad (3.130)$$

Ova vrednost može da se koristi za procenu debljine ispražnjene zone (kada se zna da je ona mnogo manja od h_c) i za dobijanje uslova pri kojem je ona mnogo manja od dužine adsorbujuće zone ($y_0 \ll L_s$):

$$\frac{L_s^2 \gamma}{D} = \frac{6v_m L_s^2}{D h_c} \gg 1. \quad (3.131)$$

Nejednakosti (3.128) i (3.131) definišu uslove pri kojima je ispražnjena zona tanka i u odnosu na visinu komore i u odnosu na dužinu osetljivog elementa senzora. Tada zapremina komore u zoni $x_1 \leq x \leq x_1 + L_s$ može da se aproksimira sa dva kompartmenta. Unutrašnji kompartment odgovara ispražnjenoj zoni, a u njemu je koncentracija adsorbata $C_{s,u}$. Koncentracija adsorbata u spoljašnjem kompartmentu, koji obuhvata preostali deo zapremine reakcione komore, smatra se jednakom koncentraciji u uzorku koji se uvodi u komoru, C_{ul} . Jednačina (3.120) za unutrašnji kompartment je tada:

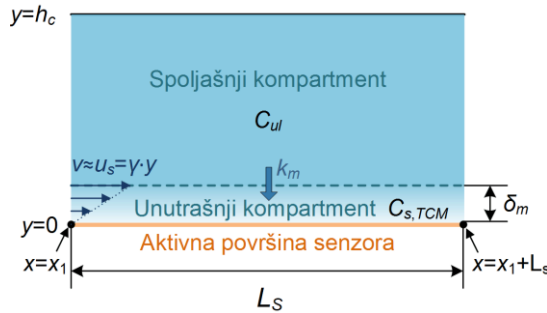
$$\frac{\partial C_{s,u}}{\partial t} = -\gamma y \frac{\partial C_{s,u}}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_{s,u}}{\partial y^2} \quad (3.132)$$

jer je $v \approx u_{sh} = \gamma y$. Jednačina (3.132) je napisana smatrajući da se difuzija u x -pravcu može zanemariti u odnosu na konvekciju, što je opravdano ako je vreme difuzije za rastojanje L_s mnogo duže od vremena konvekcije, a iskazuje se uslovom $L_s^2/D \gg L_s/v_m$, tj. $L_s v_m/D \gg 1$. Ispunjenost ovog uslova može da se proveri sledećom analizom. Uvodi se parametar $Pe_L = L_s v_m/D$ (kao vrsta Pekleovog (*Péclet*) broja koji je definisan u odnosu na dužinu L_s). Jednačina (3.128) postaje $Pe_L (h_c/L_s)^2 \gg 1$, a jednačina (3.131) je tada $6Pe_L (L_s/h_c) \gg 1$. Iz istovremene ispunjenosti oba ova uslova (a jednačina (3.132) je podrazumeva) proističe $Pe_L \gg 1$, tj. da je difuzija u pravcu x -ose zaista zanemarljiva u odnosu na konvekciju.

Model dva kompartmenta omogućuje dalje pojednostavljenje analize (Slika 3.8). Prema modelu, sve veličine su usrednjene po adsorbujućoj površini. Debljina unutrašnjeg kompartmenta je jednaka debljini ispražnjene zone, usrednjenoj po dužini osetljivog elementa, δ_m ($\delta_m \ll h_c$). Koncentracija adsorbata u ovom kompartmentu,

$C_{s,TCM}(t)$, menja se u vremenu kvazistacionarno usled transporta čestica adsorbata iz jednog kompartmenta u drugi i usled AD procesa na aktivnoj površini. Tada je promena broja čestica adsorbata u unutrašnjem kompartmentu čija je zapremina $V_{in}=\delta_m A$, data jednačinom [104]:

$$V_{in} \frac{\partial C_{s,TCM}}{\partial t} = A(-k_a C_{s,TCM} (\eta_m - \eta) + k_d \eta + k_m (C_{ul} - C_{s,TCM})). \quad (3.133)$$



Slika 3.8 Model dva kompartmenta primenjen za aproksimaciju raspodele koncentracije analita u reakcionoj komori senzora. Parametar k_m karakteriše transport čestica adsorbata između spoljašnjeg i unutrašnjeg kompartmenta.

U TCM se uvodi koeficijent prenosa mase k_m , koji karakteriše transport čestica adsorbata iz jednog kompartmenta u drugi.

Kvazistacionarnost koncentracije $C_{s,TCM}(t)$ rezultuje balansom transportnog fluksa ($k_m(C_{ul}-C_{s,TCM})$) iz udaljenog kompartmenta na osetljivu površinu i neto AD fluksa (dN_D/dt), pa se iz prethodne jednačine dobija:

$$C_{s,TCM}(t) = \frac{C_{ul} + k_d N_D / (k_m A)}{1 + k_a (N_m - N_D) / (k_m A)}, \quad (3.134)$$

gde je $N_D=\eta A$, $N_m=\eta_m A$, pošto su svi parametri modela dva kompartmenta (pa i η i η_m) usrednjeni po površini. Jednačina TCM koja važi na adsorbujućoj površini je:

$$dN_D / dt = k_a C_{s,TCM} (N_m - N_D) - k_d N_D = a_{ef}(N_D) - d_{ef}(N_D), \quad (3.135)$$

gde je $C_{s,TCM}$ dato izrazom (3.134).

Može da se primeti da je primena modela dva kompartmenta omogućila da promena broja adsorbovanih čestica u vremenu bude opisana jednom jednačinom (jednačina (3.135)), koja uzima u obzir procese prenosa mase, a nezavisna je od

prostornih koordinata. Primenom TCM problem je sveden na analizu bezdimenzione veličine $N_D(t)$, koja se odnosi na celu adsorbujuću površinu, a ne na pojedine tačke u prostoru. Zato su i efektivna trenutna brzina adsorpcije i efektivna trenutna brzina desorpcije analitičke funkcije koje zavise samo od vremena. Tačnije, one eksplicitno zavise samo od veličine $N_D(t)$. Efektivna trenutna brzina adsorpcije je nelinearna funkcija N_D :

$$a_{ef}(N_D) = k_a \frac{C_{ul} + k_d N_D / (k_m A)}{1 + k_a (N_m - N_D) / (k_m A)} (N_m - N_D), \quad (3.136)$$

a efektivna trenutna brzina desorpcije je linearna funkcija N_D :

$$d_{ef}(N_D) = k_d N_D. \quad (3.137)$$

Broj adsorbovanih čestica se dobija rešavanjem jednačine (3.135) uz početni uslov $N_D(0)=0$, što je mnogo jednostavnije od rešavanja sistema koji čine parcijalna diferencijalna jednačina (3.120) sa njenim graničnim i početnim uslovima i parcijalna diferencijalna jednačina (3.122). Dobija se:

$$\frac{t}{\tau_{TCM}} = a_{TCM} \frac{N_D}{N_e} - \ln \left(1 - \frac{N_D}{N_e} \right) \quad (3.138)$$

gde je:

$$\tau_{TCM} = \tau_L [1 + \tau_L k_a k_d \eta_m / k_m], \quad (3.139)$$

$$a_{TCM} = (\tau_L^2 k_a^2 C_{ul} \eta_m / k_m) / \tau_{TCM}, \quad (3.140)$$

a N_e i τ_L su dati izrazima (3.25) i (3.26), respektivno:

$$N_e = \frac{k_a C_{ul}}{k_d + k_a C_{ul}} N_m, \quad \tau_L = \frac{1}{k_d + k_a C_{ul}}. \quad (3.141)$$

Broj adsorbovanih čestica $N_D(t)$ je dat jednačinom (3.138) u implicitnom obliku. Može da se zaključi da prenos mase utiče na kinetiku procesa vezivanja čestica za aktivnu površinu senzora (tj. na brzinu odziva senzora), ali ne i na broj adsorbovanih čestica u ravnoteži (tj. na signal senzora).

Parametar a_{TCM} je mera odstupanja kinetike procesa vezivanja čestica analita od eksponencijalne kinetike. Kada a_{TCM} ima dovoljno malu vrednost da je prvi član sa

desne strane jednačine (3.138) zanemarljiv ($a_{TCM} \ll 1$ [123]), dobija se eksponencijalna kinetika:

$$N_D(t) = N_e (1 - e^{-t/\tau_{TCM}}). \quad (3.142)$$

Na osnovu izraza za parametar τ_{TCM} se pokazuje da će pri uslovu:

$$k_m \gg k_a \eta_m \theta_{se} = k_a \eta_m k_d / (k_d + k_a C_{ul}) = k_{m,krit} \quad (3.143)$$

biti $\tau_{TCM} \approx \tau_L$ ($\theta_{se} = 1 - N_e / N_m = 1 - \theta_e$ je deo površine koji je u ravnoteži slobodan za adsorpciju). Kada važi $k_m \gg k_{m,krit}$ (ispunjen uslov (3.143)) ispunjen je i uslov $a_{TCM} \approx 0$. Tada prenos mase ne utiče na kinetiku vezivanja čestica, pa je $k_m \gg k_{m,krit}$ uslov pri kojem se smatra da je transport čestica do adsorbujuće površine brži od adsorpcije, tj. da se radi o režimu sa kinetikom koja je ograničena AD procesom ($N_D(t)$ je dato izrazom (3.124)). Pri vrednostima k_m koje su uporedive sa $k_{m,krit}$ ili manje od $k_{m,krit}$, prenos mase menja kinetiku vezivanja čestica adsorbata za aktivnu površinu senzora.

Potrebno je još odrediti koeficijent prenosa mase, parametar uveden modelom dva kompartimenta kao usrednjena vrednost lokalnog koeficijenta prenosa mase. Dakle:

$$k_m = \frac{1}{L_s} \int_{x_1}^{x_1+L_s} k_{m,l}(x) dx. \quad (3.144)$$

gde je $k_{m,l}(x)$ lokalni koeficijent prenosa mase usrednjen po širini osetljivog elementa [127]:

$$k_{m,l}(x) = -\frac{J(x)}{C_b - C_s}, \quad J(x) = D \left. \frac{\partial C_{s,u}}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (3.145)$$

($J(x)$ je difuzioni fluks čestica adsorbata na adsorbujuću površinu, C_b je koncentracija adsorbata u delovima komore koji su udaljeni od površine, a C_s je koncentracija adsorbata neposredno uz adsorbujuću površinu).

Polazeći od jednačine (3.132) u kojoj je $C_{s,u}$ kvazistacionarna koncentracija:

$$\gamma y \frac{\partial C_{s,u}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_{s,u}}{\partial y^2} \quad (3.146)$$

uz uslove $C_{s,u}(y \rightarrow \infty) = C_{ul}$, $C_b = C_{ul}$, $C_{s,u}(y, x \leq x_1) = C_{ul}$, $C_s \ll C_{ul}$, u referenci [127] je određen profil koncentracije $C_{s,u}(y)$, a zatim i fluks $J(x)$. Korišćenjem tog rezultata, na osnovu jednačine (3.145) je:

$$k_{m,l}(x) = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \sqrt[3]{\frac{D^2 \gamma}{9(x-x_1)}}, \quad (3.147)$$

a posle usrednjavanja po dužini osetljive zone (jednačina (3.144)) dobija se koeficijent prenosa mase:

$$k_m = \frac{1}{2\Gamma(4/3)} \sqrt[3]{\frac{3D^2 \gamma}{L_s}} = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \sqrt[3]{\frac{9D^2 v_m}{4L_s h_c}} = 1.467 \sqrt[3]{\frac{D^2 v_m}{L_s h_c}}, \quad (3.148)$$

gde je gama-funkcija $\Gamma(4/3) = \Gamma(1/3)/3 \approx 0.893$. k_m može da se izrazi u funkciji maksimalne brzine proticanja uzorka [104] ili protoka Q :

$$k_m = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \sqrt[3]{\frac{3D^2 V_m}{2L_s h_c}} = 1.282 \sqrt[3]{\frac{D^2 V_m}{L_s h_c}}, \quad k_m = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \sqrt[3]{\frac{9D^2 Q}{4L_s w_c h_c^2}} = 1.467 \sqrt[3]{\frac{D^2 Q}{L_s w_c h_c^2}}. \quad (3.149)$$

Srednja širina ispražnjene zone (tj. debljina unutrašnjeg kompartmenta kod TCM), δ_m , jednaka je srednjoj vrednosti lokalne širine ispražnjene zone, $\delta(x)$:

$$\delta_m = \frac{1}{L_s} \int_{x_1}^{x_1+L_s} \delta(x) dx. \quad (3.150)$$

Određivanje profila ispražnjene zone u ravni $z = \text{const}$, $\delta(x)$, prikazano je u referenci [128] za komoru visine $2h$. Dobijeni izraz u slučaju komore visine h_c je:

$$\delta(x) = 1.3155 \sqrt[3]{\frac{D(x-x_1)}{\gamma}} = 0.724 \sqrt[3]{\frac{D h_c (x-x_1)}{v_m}}, \quad (3.151)$$

a srednja širina ispražnjene zone je na osnovu (3.150):

$$\delta_m = 0.543 \sqrt[3]{\frac{D h_c L_s}{v_m}}. \quad (3.152)$$

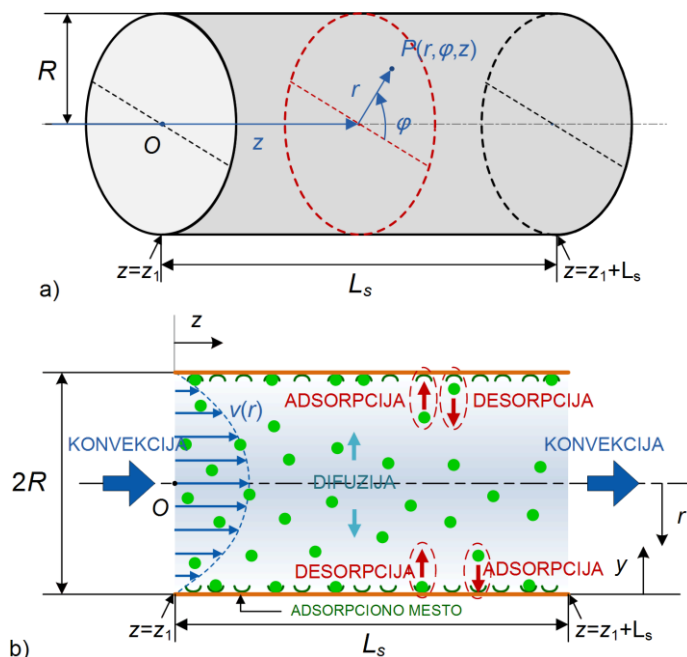
Za procenu reda veličine parametra k_m često se koristi izraz D/δ_m (tačna vrednost k_m je data izrazima (3.148) i (3.149)).

Vremenski odziv je dat izrazom (3.27).

3.3.4.2 Cilindrična reakciona komora

Reakciona komora adsorpcionih mikro/nanosenzora može biti cilindričnog oblika. Adsorpcija čestica iz uzorka se dešava na zidu komore. U ovom odeljku će biti data teorija adsorpcije kod senzora sa cilindričnom protočnom komorom, koja je prikazana u radu [129].

Na Slici 3.9a je dat šematski prikaz komore sa oznakama dimenzija i osa koordinatnog sistema. Ako je adsorpciona zona oblika omotača cilindra, a adsorpciona mesta uniformno raspoređena po površini, zbog rotacione simetrije sistema parametri transporta uzorka kroz komoru i adsorpcije ne zavise od ugaone koordinate φ . Tada je dovoljno posmatrati sve procese i veličine na uzdužnom preseku cilindrične komore (Slika 3.9b).



Slika 3.9 Šematski prikaz cilindrične reakcione komore senzora: a) Osnovna struktura sa oznakama geometrijskih parametara i koordinata cilindričnog koordinatnog sistema, b) Ilustracija adsorpciono-desorpcionog procesa i procesa prenosa mase, sa koordinatama bitnim za teorijsku analizu.

U mikro/nanokanalima tok fluida je laminaran zbog male vrednosti Reynoldsovog broja ($Re=2\rho v_m R/\mu$, R je poluprečnik poprečnog preseka komore), pa je u proizvoljnoj aksijalnoj ravni profil brzine parabolican (u prostoru se formira paraboloid):

$$v = V_m(1 - r^2 / R^2) = 2v_m(1 - r^2 / R^2) \quad (3.153)$$

(V_m je maksimalna brzina, v_m je srednja brzina, a r je radijalna koordinata cilindričnog koordinatnog sistema ($0 \leq r \leq R$)). Brzina $v=v(r)$ ima komponentu samo u aksijalnom (z) pravcu. Jednačina konvekcije i difuzije (3.3) je tada:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right], \quad (3.154)$$

gde je $C=C(t,r,z)$ prostorno i vremenski zavisna koncentracija analita u komori, a početni i granični uslovi su:

1. $C(t,r,0)=C_{ul}$ (na ulazu u komoru koncentracija analita je jednaka koncentraciji u uzorku),
2. $\partial C(t,r,L_c)/\partial z=0$ (čestice adsorbata izlaze iz komore konvekcijom),
3. na površinama unutrašnjeg zida komore na kojima se dešava adsorpcija ($r=R$, $0 \leq z \leq L_s$, L_s je dužina adsorpcione zone, $C_s=C(t,R,z)$, $\eta=\eta(t,z)$, a ostali parametri su već definisani; i ovde se razmatra Langmirova adsorpcija):

$$D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{(t,R,z)} = \mathfrak{R}(\eta, C_s) = k_a C_s (\eta_m - \eta) - k_d \eta \quad (3.155)$$

tj. važi balans difuzionog fluksa u pravcu normalnom na površinu i neto brzine adsorpcije po jedinici površine, a na površinama unutrašnjeg zida van osetljive zone:

$$(\partial C / \partial r) \Big|_{(t,R,z)} = 0 \text{ (uslov nultog fluksa),}$$

4. $C(0,r,z)=C_{ul}$ (uniformna početna raspodela koncentracije adsorbata u komori, kao rezultat brze injekcije uzorka).

Površinska raspodela adsorbovanih čestica se menja u vremenu prema jednačini adsorpcije, koja je data izrazom (3.122):

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_a C_s (\eta_m - \eta) - k_d \eta, \quad (3.156)$$

čiji su granični i početni uslov:

5. na ivicama adsorbujuće zone fluks je jednak nuli (adsorbovane čestice napuštaju adsorbujuću zonu samo desorpcijom):

$$\left. \frac{\partial \eta}{\partial x} \right|_{z=z_1}^{z=z_1+L_s} = 0,$$

6. $\eta(0,z)=0$ (adsorpcija počinje u trenutku $t=0$).

Parcijalna diferencijalna jednačina (3.154) se rešava primenom numeričke metode konačnih elemenata po $C(t,r,z)$, a rešavanjem zajedno sa jednačinom (3.156) daje $\eta(t,x)$. Zatim se integracijom po površini osetljivog elementa dobija broj adsorbovanih čestica, $N_D(t)$. Uvođenjem izvesnih aproksimacija u slučajevima transportno-adsorpcionih režima koji su od praktičnog značaja, jednačina (3.154) može da se pojednostavi tako da bude moguće da se odredi analitičko rešenje za $C_s=C(t,R,z)$, što je potrebno za analizu fluktuacija i šuma koja će biti prikazana u Delu 4. Kao što je navedeno u slučaju komore pravougaonog poprečnog preseka, odnosi između vremena konvekcije, difuzije i adsorpcije u sistemu datih parametara bitni su za definisanje transportno-adsorpcionih režima i aproksimacija koje je opravdano primeniti u tim slučajevima.

Najjednostavniji je režim brzog mešanja, definisan u delu o adsorpciji na zidu komore pravougaonog poprečnog preseka, kod kojeg je koncentracija adsorbata konstantna u vremenu i nezavisna od prostornih koordinata ($C(t,r,z)=C_{ul}$, za svako t, r i z), a broj adsorbovanih čestica dat izrazom (3.124). Nastaje kada je prenos mase mnogo brži od adsorpcije čestica. Kinetika procesa vezivanja čestica za površinu je eksponencijalna (brzina uspostavljanja ravnoteže je ograničena AD procesom).

Kada je adsorpcija čestica brza u poređenju sa transportom, potrebno je razmotriti odnos vremena konvekcije u z -smeru tokom prelaska rastojanja jednakog dužini adsorbujuće zone, koje se aproksimira izrazom:

$$t_C = L_s / v_m \quad (3.157)$$

i vremena difuzije u radijalnom pravcu od ose cilindrične komore do zida:

$$t_D = R^2 / D. \quad (3.158)$$

Ako je $t_D < t_C$ čestice koje su u ravni $z=z_1$ (Slika 3.9) na proizvoljnom rastojanju r od ose cilindra, $0 \leq r \leq R$, mogu da stignu difuzijom do zida komore sa koordinatom z ,

takvom da je $z_1 \leq z \leq z_1 + L_s$. U tom slučaju, smanjenje koncentracije adsorbata u odnosu na C_{ul} se dešava u celoj zapremini komore. Izrazi (3.157) i (3.158) pokazuju da se ovaj transportno-reakcioni režim javlja kod komora malog poluprečnika (kao što su nanofluidički kanali).

Ako je $t_D > t_C$ (tj. $R^2 v_m / (DL_s) > 1$), samo čestice iz sloja tanjeg od R , koji naleže na adsorbujuću površinu, mogu da je dosegnu i učestvuju u procesu adsorpcije, dok ostale čestice preleću zonu adsorpcije i izlaze iz komore nošene konvekcijom. Usled brze adsorpcije se tada prazni samo deo zapremine komore, neposredno uz adsorbujuću površinu, koji je u vidu šupljeg cilindra debljine $\delta = \delta(z) < R$.

Kada važi:

$$\frac{t_D}{t_C} = \frac{R^2 v_m}{DL} \gg 1 \quad (3.159)$$

ispražnjeni sloj je mnogo tanji od poluprečnika komore ($\delta = \delta(z) \ll R$). Tada je opravdano da se unutar ovog sloja (tj. u blizini $r=R$) posmatra linearizovana brzina. Uvodi se koordinata $y=R-r$, koja označava rastojanje od zida komore (kanala), pa je linearizovana brzina:

$$u_{sh}(y) = y \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial y} \right|_{y=0} = -(R-r) \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial r} \right|_{r=R} = 2 \frac{V_m}{R} (R-r) = 2 \frac{V_m}{R} y = \gamma \cdot y, \quad y \ll R. \quad (3.160)$$

Maksimalno rastojanje y_0 (u pravcu y -ose, u ravni $z=z_1$) između aktivne površine i čestica koje mogu da stignu do aktivne površine i učestvuju u procesu adsorpcije je tada:

$$y_0 = \sqrt[3]{\frac{DL_s}{\gamma}} = \sqrt[3]{\frac{DL_s R}{2V_m}}, \quad (3.161)$$

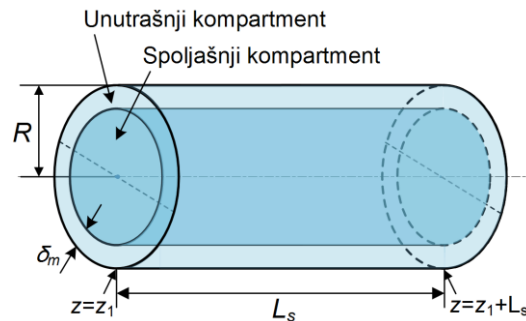
a dobijeno je izjednačavanjem vremena konvekcije čestica tokom prelaska između tačaka (x, y_0, z_1) i $(x, y_0, z_1 + L_s)$, $t_{Cs} = L_s / u_{sh} = L_s / (\gamma y_0)$, i vremena difuzije tih čestica do zida komore, $t_{Ds} = y_0^2 / D$. Ako se izraz (3.161) koristi za procenu debljine ispražnjene zone (kada se zna da je ona mnogo manja od R), uslov pri kojem je ona mnogo manja od dužine adsorbujuće zone ($y_0 \ll L_s$) je:

$$\frac{L_s^2 \gamma}{D} = \frac{2V_m L_s^2}{DR} = \frac{4v_m L_s^2}{DR} \gg 1. \quad (3.162)$$

Kada su ispunjeni uslovi (3.161) i (3.162), u zapremini komore se u zoni $z_1 \leq z \leq z_1 + L_s$ izdvajaju dva koaksijalna cilindrična kompartmenta (Slika 3.10). Unutrašnji kompartment (šuplji cilindar) odgovara ispražnjenoj zoni, sa koncentracijom adsorbata $C_{s,u}$. Koncentracija adsorbata u spoljašnjem kompartmentu, koji obuhvata unutrašnjost cilindra (naziv "spoljašnji" se odnosi na položaj kompartmenta u odnosu na adsorbujuću površinu), smatra se konstantnom i jednakom C_{ul} . Jednačina (3.154) može tada da se aproksimira jednačinom:

$$\gamma(R-r) \frac{\partial C_{s,u}}{\partial z} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{s,u}}{\partial r} \right) \quad (3.163)$$

koja važi u unutrašnjem kompartmentu, gde je $v \approx u_{sh} = \gamma(R-r)$. U prethodnoj jednačini difuzija u aksijalnom pravcu (z -osa) je zanemarena u odnosu na konvekciju, što je opravdano kada su ispunjeni uslovi (3.159) i (3.160) (dokaz je sličan onom u slučaju komore pravougaonog poprečnog preseka).



Slika 3.10 Model dva kompartmenta kod cilindrične reakcione komore senzora: unutrašnji kompartment, u vidu šupljeg cilindra koji naleže na adsorbujuću površinu, tj. na unutrašnji zid komore, i spoljašnji kompartment u vidu cilindra u unutrašnjosti komore.

Uslovi (3.161) i (3.162) omogućuju primenu jednačina modela dva kompartmenta i rezultata koji iz njih proističu, a oni su dati istim jednačinama kao kod komore pravougaonog poprečnog preseka (jednačine (3.133)-(3.142)). Ovo nije neočekivano, pošto su prema TCM veličine nezavisne od prostornih koordinata. Razlika je u izrazu za površinu adsorbujuće zone, $A = 2\pi RL_s$, za koeficijent prenosa mase, k_m , i za srednju

širinu ispražnjene zone, δ_m . Parametar k_m je definisan izrazom (3.144). Tačan izraz za lokalni koeficijent $k_{m,l}(z)$ kod komore cilinričnog oblika nije dat u literaturi prema saznanju autora. Ovde će biti određen približan izraz za $k_{m,l}(z)$.

Poznato je da se za procenu vrednosti parametra $k_{m,l}(z)$ koristi odnos difuzivnosti i lokalne debljine ispražnjene zone, $D/\delta(z)$ [127]. Lokalna debljina ispražnjene zone će biti određena korišćenjem postupka koji je u literaturi [128] prikazan za komore pravougaonog poprečnog preseka. Polazeći od jednačine (3.163) u kojoj je $R-r(z)=\delta(z)$, i diferenciranjem po y umesto po r , dobija se:

$$\gamma\delta\frac{\partial C_{s,u}}{\partial y}\frac{dy}{dz}=D\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial C_{s,u}}{\partial y}\right)-\frac{1}{R-\delta}\frac{\partial C_{s,u}}{\partial y}\right) \quad (3.164)$$

Primenom aproksimacija (linearizacija gradijenta) $\partial C_{s,u}/\partial y \approx \Delta C_{s,u}/\Delta y \approx \Delta C_{s,u}/\delta$, $(\partial/\partial y)(\partial C_{s,u}/\partial y) \approx \Delta C_{s,u}/\delta^2$ i $dy/dz \approx d\delta/dz$ za malo δ (tanki ispražnjena zona, $\delta \ll R$) jednačina (3.164) se transformiše u $\gamma d\delta/dz = D/\delta^2$, čije je rešenje $\delta(z) = (3D(z-z_1)/\gamma)^{1/3}$. Sada je $k_{m,l}(z) \approx D/\delta(z) = (D^2\gamma/3/(z-z_1))^{1/3}$, a na osnovu (3.144) se dobija približan izraz za k_m (koristi se za procenu reda veličine ovog parametra):

$$k_m \approx \frac{3}{2} \sqrt[3]{\frac{D^2\gamma}{3L_s}} = \frac{3}{2} \sqrt[3]{\frac{4D^2v_m}{3L_sR}} = \tilde{k}_m. \quad (3.165)$$

Usrednjavanjem $\delta(z)$ duž adsorbujuće zone, dobija se približan izraz, koristan za procenu srednje debljine ispražnjene zone:

$$\delta_m \approx \frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3DL_s}{\gamma}} = \frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3DL_sR}{4v_m}} = \tilde{\delta}_m. \quad (3.166)$$

3.3.5 Kompetitivna adsorpcija proizvoljnog broja analita spregnuta sa prenosom mase u zapremini reakcione komore senzora

Uzorci za analizu uzeti iz okruženja u cilju merenja parametara životne sredine ili iz organizma su uvek složenog sastava, što znači da sadrže veći broj supstanci koje se sa izvesnim afinitetom vezuju za površinu osetljivog elementa senzora. Problem je složen za analizu jer pored adsorpcije različitih supstanci, treba uzeti u obzir procese prenosa mase (transporta) čestica svih supstanci [130], koji takođe utiču na odziv senzora.

Ako je n broj supstanci koje međusobno konkurišu jedna drugoj za ista adsorpciona mesta na površini osetljivog elementa, odziv senzora je određen sistemom $2n$ jednačina. Sistem sadrži n jednačina konvekcije i difuzije ošteg modela (jednačine (3.9)) i n kinetičkih jednačina (3.10), koje su za višekomponentni kompetitivni AD proces ($\eta_{mi}=\eta_m$ za svako $i=1,2,\dots,n$) i Langmirovu šemu adsorpcije oblika (pretpostavlja se nepostojanje interakcije između čestica adsorbata):

$$\partial\eta_i / \partial t = k_{ai}C_{Si}(\eta_m - \sum_{j=1}^n \eta_j) - k_{di}\eta_i, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (3.167)$$

Parcijalne diferencijalne jednačine (3.9) i (3.167) su spregnute posredstvom graničnog uslova koji se odnosi na površinu na kojoj se dešava kompetitivna adsorpcija n supstanci, što čini analizu odziva senzora koji radi sa multikomponentnim uzorcima matematički veoma složenom.

U ovom radu se razmatra mikro/nanoprotočni sistem sledećih karakteristika (koje su tipične za SPR senzore, QCM, FBAR senzore i dr. [104, 125, 127]) (Slika 3.6):

1. reakciona komora je pravougaonog poprečnog preseka, sa kontinualnim, laminarnim protokom uzorka u pravcu x -ose (brzina proticanja ima samo x -komponentu),
2. odnos širine komore (dimenzija u pravcu z -ose) i njene visine (pravac y -ose) je veći od 10,
3. adsorbujuća (osetljiva) zona se nalazi u središnjem delu jedne od unutrašnjih površina komore (npr. one koja pripada ravni xz).

U takvom sistemu je opravdano razmatrati problem konvekcije i difuzije kao dvodimenzionalni, sa parabolničnim profilom brzine proticanja fluida (izraz (3.118)) i koncentracijom analita C_i koja zavisi samo od dve prostorne koordinate, x i y , dok je površinska gustina adsorbovanih čestica funkcija samo jedne prostorne koordinate, x (geometrija sistema kao na Slici 3.6). Time jednačine (3.9) dobijaju jednostavniju formu:

$$\partial C_i / \partial t = -v\partial C_i / \partial x + D_i(\partial^2 C_i / \partial x^2 + \partial^2 C_i / \partial y^2), \quad (3.168)$$

a granični i početni uslovi 1, 2 i 4 navedeni u delu 3.3.4.1. ovde se primenjuju za svaki analit, dok je granični uslov 3 (važeći na adsorbujućoj površini, kojoj u 2D sistemu odgovaraju koordinate $x_1 \leq x \leq x_1 + L_s$ i $y=0$) sada:

$$D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \Big|_{(t,x,0)} = \mathfrak{R}_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n, C_{si}) = k_{ai} C_{si} (\eta_m - \sum_{j=1}^n \eta_j) - k_{ai} \eta_i, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (3.169)$$

Granični i početni uslovi 5 i 6 dati u delu 3.3.4.1. uz jednačinu AD procesa ovde važe za svaki analit pojedinačno.

$C_i(t,x,y)$ i $\eta_i(t,x)$ se dobijaju rešavanjem sistema jednačina (3.168) i (3.167) primenom numeričkih metoda, a broj adsorbovanih čestica i -te supstance, $N_{Di}(t)$, dobija se integracijom $\eta_i(t,x)$ po površini senzorskog elementa.

Određivanje analitičkih izraza za koncentracije $C_{si}=C_i(t,x,0)$, koji su potrebni za teoriju AD šuma (Deo 4), moguće je samo ako se sistem jednačina (3.168) uprosti uvođenjem aproksimacija. Kao kod adsorpcije jedne vrste analita, to će i ovde biti urađeno za slučajeve transportno-adsorpcionih režima od praktičnog značaja.

Režim brzog mešanja (brz transport čestica u odnosu na adsorpciju svakog analita) svodi problem na slučaj razmatran u Delu 3.3.2.

Analizom sličnom onoj koja se odnosi na jedan adsorbat, a prikazana je u Delu 3.3.4., dolazi se do uslova pri kojima je opravdano uvođenje aproksimacija koje omogućuju primenu modela dva kompartmenta u slučaju višekomponentne adsorpcije. Pretpostavljajući da je za svaki od adsorbata adsorpcija brža od transporta čestica do adsorbujuće površine (adsorpcioni fluks veći od transportnog) i da su ispunjeni uslovi (3.128) i (3.131):

$$\frac{h_c^2 v_m}{D_i L_s} \gg 1, \quad \frac{L_s^2 \gamma}{D_i} = \frac{6 v_m L_s^2}{D_i h_c} \gg 1, \quad (3.170)$$

jednačina modela dva kompartmenta (3.133) se može primeniti u slučaju kvazistacionarne višekomponentne adsorpcije za svaki od analita u obliku (kvazistacionarnost podrazumeva da je promena koncentracije analita neposredno uz aktivnu površinu, $C_{s,TCM}$, dovoljno spora da se može smatrati konstantnom [104, 106]; $C_{ul,i}$ je koncentracija i -tog analita u uzorku koji se analizira) [131]:

$$Ak_{mi}(C_{ul,i} - C_{S,TCMi}) = k_{ai}C_{S,TCMi}(N_m - \sum_{j=1}^n N_{Dj}) - k_{di}N_{Di}, i=1, 2, \dots, n. \quad (3.171)$$

k_{mi} je koeficijent prenosa mase koji karakteriše transport čestica i -tog analita iz jednog kompartmenta u drugi, A je aktivna površina, $N_{Di}=A\eta_i$ je broj adsorbovanih čestica i -tog analita, a $N_m=A\eta_m$ je ukupan broj adsorpcionih mesta (kod TCM sve veličine su usrednjene po adsorbujućoj površini). Iz prethodne jednačine se dobija:

$$C_{S,TCMi} = (C_{ul,i}k_{mi}A + k_{di}N_{Di}) / [k_{mi}A + k_{ai}(N_m - \sum_{j=1}^n N_{Dj})], \quad (3.172)$$

a jednačine TCM koje važe na adsorbujućoj površini su:

$$\frac{dN_{Di}(t)}{dt} = k_{ai}C_{S,TCMi}(t)(N_m - \sum_{j=1}^n N_{Dj}(t)) - k_{di}N_{Di}(t), i=1, 2, \dots, n. \quad (3.173)$$

Primenom TCM, promena broja adsorbovanih čestica n analita u vremenu određena je sistemom n prostih diferencijalnih jednačina (3.173) (u kojima su koncentracije $C_{S,TCMi}$ date izrazom (3.172)), koji je znatno jednostavniji od početnog sistema $2n$ parcijalnih diferencijalnih jednačina (3.168) i (3.167). Pored toga, svaka od jednačina (3.173) ima oblik:

$$\frac{dN_{Di}(t)}{dt} = a_{ef,i}(N_{D1}(t), N_{D2}(t), \dots, N_{Dn}(t)) - d_{ef,i}(N_{Di}(t)), \quad (3.174)$$

u kojem je promena broja adsorbovanih čestica i -te supstance izražena u vidu razlike efektivne trenutne brzine adsorpcije i efektivne trenutne brzine desorpcije. Ove brzine uzimaju u obzir sve procese koji utiču na porast i smanjenje broja adsorbovanih čestica, respektivno. Upravo to je važan rezultat primene TCM: jednačine (3.173) opisuju promenu brojeva adsorbovanih čestica uzimajući u obzir i AD procese i procese prenosa mase, pri čemu je zavisnost od prostornih koordinata eliminisana, a brzine $a_{ef,i}$ i $d_{ef,i}$ su date analitičkim izrazima:

$$\begin{aligned} & a_{ef,i}(N_{D1}, N_{D2}, \dots, N_{Dn}) \\ & = k_{ai}(N_m - \sum_{j=1}^n N_{Dj})(C_{ul,i}k_{mi}A + k_{di}N_{Di}) / [k_{mi}A + k_{ai}(N_m - \sum_{j=1}^n N_{Dj})], \end{aligned} \quad (3.175)$$

$$d_{ef,i}(N_{Di}) = k_{di}N_{Di}. \quad (3.176)$$

Rešavanjem sistema jednačina (3.173) uz početne uslove $N_{D1}(0)=N_{D2}(0)=\dots=N_{Dn}(0)=0$, dobijaju se zavisnosti brojeva adsorbovanih čestica od vremena. Ovi brojevi dostižu ravnotežne vrednosti:

$$N_{ie} = (N_m C_{ul,i} k_{ai} / k_{di}) / (1 + \sum_{j=1}^n C_{ul,j} k_{aj} / k_{dj}), \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (3.177)$$

koje ne zavise od parametara prenosa mase (jednake su onim u slučaju brzog mešanja, izraz (3.51)).

Parametri k_{mi} ($i=1, 2, \dots, n$) modela dva kompartmenta dati su izrazima (3.148) i (3.149) u kojima je D_i umesto D . Srednja debljina unutrašnjeg kompartmenta δ_{mi} je data izrazom (3.152) za $D=D_i$.

Ako se uvedu težinski faktori m_i ($i=1, 2, \dots, n$), koji kvantifikuju doprinos jedne adsorbovane čestice supstance i ukupnom odzivu senzora, vremenski odziv je jednak:

$$R(t) = m_1 N_{D1}(t) + m_2 N_{D2}(t) + \dots + m_n N_{Dn}(t). \quad (3.178)$$

3.3.5.1 Kompetitivna adsorpcija dva adsorbata spregnuta sa zapreminskim prenosom mase

Analiza vremenskog odziva senzora u slučaju kompetitivnog AD procesa dve supstance spregnutog sa zapreminskim prenosom mase (konvekcijom i difuzijom čestica adsorbata u reakcionoj komori senzora), koja će biti prikazana u ovom delu rada, važi pod pretpostavkom da je za svaki od adsorbata adsorpcija brža od transporta čestica do adsorbujuće površine (adsorpcioni fluks veći od transportnog) i da su ispunjeni uslovi (3.170). Jednačine modela dva kompartmenta kojima je određena promena u vremenu broja adsorbovanih čestica dve supstance na aktivnoj površini su na osnovu (3.172) i (3.173):

$$\frac{dN_{D1}}{dt} = k_{a1} \frac{C_{ul,1} + k_{d1} N_{D1} / (k_{m1} A)}{1 + k_{a1} (N_m - N_{D1} - N_{D2}) / (k_{m1} A)} (N_m - N_{D1} - N_{D2}) - k_{d1} N_{D1}, \quad (3.179)$$

$$\frac{dN_{D2}}{dt} = k_{a2} \frac{C_{ul,2} + k_{d2} N_{D2} / (k_{m2} A)}{1 + k_{a2} (N_m - N_{D1} - N_{D2}) / (k_{m2} A)} (N_m - N_{D1} - N_{D2}) - k_{d2} N_{D2}, \quad (3.180)$$

i kao što se vidi, one čine sistem dve nelinearne diferencijalne jednačine. Koeficijenti prenosa mase k_{m1} i k_{m2} dati su izrazima (3.148) i (3.149) u kojima je D zamenjeno koeficijentima difuzije prvog i drugog adsorbata, D_1 i D_2 , respektivno.

Efektivne trenutne brzine adsorpcije i desorpcije, kojima je predstavljen zajednički uticaj dvokomponentnog kompetitivnog AD procesa i procesa prenosa mase na porast, odnosno, smanjenje broja adsorbovanih čestica su jednake:

$$a_{ef,1}(N_{D1}, N_{D2}) = k_{a1} \frac{C_{ul,1} + k_{d1}N_{D1}/(k_{m1}A)}{1 + k_{a1}(N_m - N_{D1} - N_{D2})/(k_{m1}A)} (N_m - N_{D1} - N_{D2}), \quad (3.181)$$

$$a_{ef,2}(N_{D1}, N_{D2}) = k_{a2} \frac{C_{ul,2} + k_{d2}N_{D2}/(k_{m2}A)}{1 + k_{a2}(N_m - N_{D1} - N_{D2})/(k_{m2}A)} (N_m - N_{D1} - N_{D2}), \quad (3.182)$$

$$d_{ef,1}(N_{D1}) = k_{d1}N_{D1}, \quad d_{ef,2}(N_{D2}) = k_{d2}N_{D2}. \quad (3.183)$$

Sistem jednačina (3.179) i (3.180) se rešava uz početne uslove $N_{D1}(0)=N_{D2}(0)=0$. Brojevi adsorbovanih čestica u ravnoteži:

$$N_{1e} = \frac{k_{a1}C_1/k_{d1}}{1 + k_{a1}C_1/k_{d1} + k_{a2}C_2/k_{d2}} N_m, \quad N_{2e} = \frac{k_{a2}C_2/k_{d2}}{1 + k_{a1}C_1/k_{d1} + k_{a2}C_2/k_{d2}} N_m, \quad (3.184)$$

dobijeni su iz jednačina (3.179) i (3.180) za $dN_{D1}/dt=dN_{D2}/dt=0$, i jednaki su onima kod adsorpcije dve supstance u slučaju brzog mešanja (izrazi (3.74)).

Kao i u drugim slučajevima adsorpcije dve supstance, u kojima se doprinosi čestica različitih supstanci vremenskom odzivu razlikuju, odziv je jednak:

$$R(t) = m_1N_{D1}(t) + m_2N_{D2}(t). \quad (3.185)$$

3.3.6 Adsorpcija jednog analita spregnuta sa zapreminskim prenosom mase i površinskom difuzijom

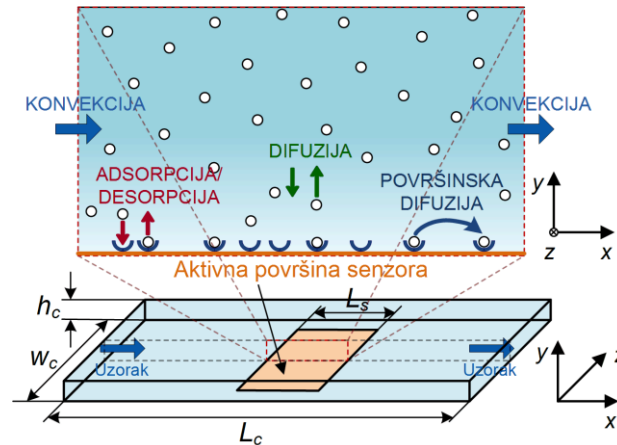
Adsorbovane čestice mogu da migriraju po aktivnoj površini senzora, premeštajući se od jednog adsorpcionog mesta do drugog. Ovaj proces se naziva površinska difuzija, a opisuje se koeficijentom površinske difuzije D_s . Na Slici 3.11 je šematski prikazana reakciona komora sa procesima koji utiču na promenu broja adsorbovanih čestica na aktivnoj površini senzora tokom vremena i u funkciji prostornih koordinata.

Za geometriju sistema prikazanu na Slici 3.11, koja je tipična za mikro/nanoprotočne komore senzora ($L_c/w_c \geq 10$, $w_c/h_c \geq 10$, L_c je dužina, w_c širina, a h_c visina komore) i male vrednosti Rejnoldsovog broja, opravdano je pretpostaviti da veličine ne zavise od koordinate z . Tada je broj adsorbovanih čestica po jedinici površine zavisian od vremena i promenljiv samo duž x -ose, $\eta = \eta(t, x)$, i određen je jednačinom:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) + \mathfrak{R}(\eta, C_s), \quad (3.186)$$

gde je $\mathfrak{R}(\eta, C_s)$ neto brzina promene η usled AD procesa. Izraz za $\mathfrak{R}(\eta, C_s)$ je određen adsorpciono-desorpcionom šemom. U opštem slučaju, ovaj član predstavlja AD proces proizvoljno složene kinetike. Takođe, u opštem slučaju, D_s je funkcija prostornih koordinata i pokrivenosti aktivne površine adsorbovanim česticama. U ovom radu se smatra da D_s ima konstantnu vrednost i u vremenu i u prostoru (opravdano npr. za male pokrivenosti [132]). Za Langmirovu adsorpciju, jednačina (3.186) ima oblik:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + k_a C_s (\eta_m - \eta) - k_d \eta. \quad (3.187)$$



Slika 3.11 Šematski prikaz tipične reakcione komore mikro/nanosenzora, sa procesima koji utiču na vremensku i prostornu promenu broja adsorbovanih čestica na aktivnoj površini senzora.

Vremenski i prostorno zavisna koncentracija analita $C(t, x, y)$ u reakcionoj komori određena je jednačinom konvekcije i difuzije (3.120) i graničnim i početnim uslovima

1-4 navedenim u Delu 3.3.4.1. C_s je koncentracija analita neposredno uz aktivnu površinu.

U zavisnosti od transportno-adsorpcionih uslova u reakcionoj komori senzora, može da se primeni neki od aproksimativnih modela opisanih u Delu 3.3.4.1, koji omogućuju da se C_s odredi u analitičkom, eksplicitnom obliku. I ovde su posebno interesantni režim brzog mešanja i režim u kojem je primenljiv model dva kompartmenta.

Sistem jednačina (3.120) i (3.187) rešava se primenom numeričke metode konačnih elemenata po $C(t,x,y)$ i $\eta(t,x)$.

4. Adsorpciono-desorpcioni šum hemijskih i bioloških MEMS senzora

4.1 Uvod

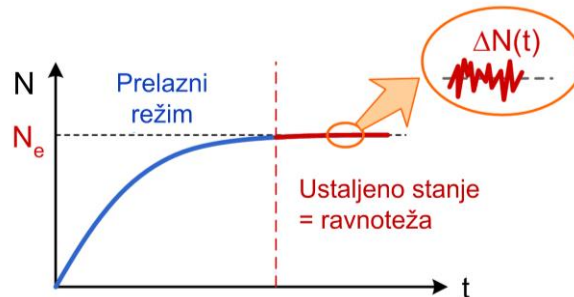
Makroskopska fizika tretira prirodu materije kao kontinualnu, a fizičkim fenomenima se bavi na osnovu njihovih makroskopski primetnih efekata. Dinamika sistema na makroskopskom nivou opisuje se vremenskom evolucijom determinističkih fizičkih veličina. Međutim, deterministička vrednost je rezultat zajedničkog, makroskopskog ("usrednjenog") efekta brojnih pojedinačnih stohastičkih događaja, koji se dešavaju na nivou mikroskopskih, diskretnih konstituenata sistema (npr. elektrona i fotona u čvrstoj materiji kod elektronskih i optoelektronskih senzora). Makroskopski sistemi imaju ogroman broj konstituenata, pa su stohastička odstupanja od makroskopski primetnih vrednosti izuzetno mala. Kod MEMS i NEMS sistema brojevi konstituenata su znatno manji, pa detaljno opisivanje fizičkih fenomena mora da uzme u obzir zakone statističke mehanike.

Teorija prikazana u Delu 3 je zasnovana na principima i zakonima makroskopske fizike. Vremenska evolucija broja adsorbovanih čestica $N_D(t)$ je za date početne uslove jednoznačno određena determinističkim kinetičkim jednačinama datim u Delu 3, koje se nazivaju makroskopske ili fenomenološke jednačine. Ova teorija omogućuje analizu makroskopskog, determinističkog vremenskog odziva senzora, određenog brojem adsorbovanih čestica $N_D(t)$, koji je makroskopska, deterministička veličina.

Trenutni broj adsorbovanih čestica je rezultat niza pojedinačnih slučajnih događaja vezivanja čestica iz gasovite ili tečne faze za slobodna adsorpciona mesta na površini, i odvajanja od njih. Zbog toga je stvarni broj adsorbovanih čestica $N(t)$ na površini osetljivog elementa MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora stohastička veličina. U svakom trenutku $N(t)$ može da se predstavi zbirom očekivane vrednosti, $\langle N \rangle(t)$, i fluktuacione, stohastičke komponente, $\Delta N(t)$ (Slika 4.1):

$$N(t) = \langle N \rangle(t) + \Delta N(t) \quad (4.1)$$

($\langle \Delta N \rangle(t) = 0$). $N_D(t)$ se u determinističkoj formulaciji može shvatiti kao kontinualna aproksimacija inherentno diskretne stohastičke veličine $N(t)$, čija je fluktuaciona komponenta izgubljena "usrednjavanjem".



Slika 4.1 Očekivana vrednost i stohastička komponenta broja adsorbovanih čestica $N(t)$.

Fluktuacije broja adsorbovanih čestica rezultuju u fluktuacijama vremenskog odziva senzora $\Delta r(t)$, koje čine adsorpciono-desorpcioni (AD) šum. Poznavanje statističkih parametara slučajnog procesa $N(t)$, kao što su očekivana vrednost, varijansa, autokorelaciona funkcija i spektralna gustina srednje snage (SGSS), omogućuje da se odrede statistički parametri slučajnog procesa $r(t)$ ($r(t)$ je stohastički odziv senzora). Zbog toga je statistička teorija slučajnog procesa $N(t)$ osnovni alat za analizu fluktuacija odziva senzora koje su posledica stohastičke prirode procesa od uticaja na $N(t)$.

Broj adsorbovanih čestica stohastički fluktuiraju oko očekivane vrednosti usled stohastičke prirode procesa koji su bitni za vezivanje čestice za adsorpciono mesto, kao i onih koji dovode do odvajanja adsorbovane čestice od površine. Ovi procesi su u osnovi rada adsorpcionih senzora, pa su fluktuacije broja adsorbovanih čestica, koje od njih potiču, fundamentalne, što znači da su neizbežne i svojstvene ovoj vrsti senzora.

Granične performanse senzora (šum, minimalni detektabilni signal, odnos signal/šum) i drugih naprava koje sadrže funkcionalne delove mikrometarskih i/ili nanometarskih dimenzija često su određene fluktuacijama koje su generisane fundamentalnim mehanizmima [21, 133-135]. Kod struktura manjih dimenzija i mase uticaj AD fluktuacija raste [133-139], pa AD šum može da postane dominantan u odnosu na druge vrste fundamentalnog šuma kod MEMS i NEMS senzora [137, 138, 140-146]. Zbog toga, sa sadašnjim trendom razvoja mikro- i nanosenzora, analiza AD

fluktuacija postaje sve značajnija za procenu graničnih performansi ovih naprava i optimizaciju dizajna senzora i eksperimentalnih metoda, čiji je cilj povećanje odnosa signal/šum i minimizacija minimalnog detektabilnog signala.

I pored rastućeg značaja, tematika AD šuma MEMS i NEMS senzora je malo zastupljena u literaturi. Mali broj istraživačkih grupa u svetu se bavi teorijskim modelovanjem AD šuma senzora, a objavljeni eksperimentalni rezultati su izuzetno retki. U tekstu koji sledi će biti dat pregled objavljenih rezultata drugih autora u ovoj oblasti, a zatim će biti najavljen sadržaj narednih delova poglavlja 4, u kojima će biti prikazani teorijski rezultati koji su originalni doprinos autora disertacije.

4.1.1 Pregled teorijskih i eksperimentalnih rezultata u oblasti AD šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora

Prvi radovi o AD šumu kod MEMS i NEMS naprava odnose se na rezonantne strukture [136, 141, 137, 134]. Iz istog perioda datira i prvi rad o AD šumu mikrobiosenzora [138]. Za analizu AD šuma MEMS/NEMS rezonatora u referencama [136, 141, 134] je direktno primenjena teorija razvijena za jednoslojnu Langmirovu adsorpciju čestica jednog gasa na površini kvarcnih rezonatora [140], dok je u radu [137] prikazano izvođenje teorije AD šuma rezonatora koji radi u atmosferi jednog gasa, korišćenjem uspostavljene analogije između Langmirovog AD procesa koji se dešava u jednom sloju na površini rezonatora i generaciono-rekombinacionog (GR) procesa nosilaca naelektrisanja kod poluprovodnika (u referenci [137] je prvi put upotrebljen naziv adsorpciono-desorpcioni šum za fluktuacije učestanosti rezonantne strukture usled fluktuacija broja adsorbovanih čestica). Slede radovi u kojima se koristi jedan od ova dva teorijska pristupa za analizu AD fluktuacija kod različitih tipova senzora (senzora mase sa mikro/nanogredicama [143, 147], (tankoslojnih) poluprovodničkih otpornih senzora gasa [148], plazmonskih senzora [149], senzora gasa sa kvarcnom mikrovagom [150], [151]), koji rade u okruženju jednog gasa (podrazumeva se Langmirova adsorpcija). Za analizu AD fluktuacija učestanosti MEMS rezonatora usled Langmirove adsorpcije n gasova u radu [141] se predlaže primena teorije frekvencijskog AD šuma kvarcnih rezonatora, predstavljena u [152]. Očekivana vrednost indeksa prelamanja plazmonskih senzora i relativne fluktuacije u prelaznom režimu pri jednoslojnoj adsorpciji smeše gasova razmatrane su u radu [153]. U referenci

[154] je prikazan teorijski model AD šuma za Volkenštajnovu (Volkenstein) jednoslojnu adsorpciju čestica jednog gasa, koji je primenljiv u slučaju hemijske adsorpcije kod poluprovodničkih otpornih senzora gasa. Volkenštajnov model adsorpcije uzima u obzir razmenu elektrona između adsorbovanih čestica i adsorbenta, koja utiče na koncentraciju slobodnih elektrona u osetljivom sloju senzora, a time i na njegovu provodnost. Ni u jednom od pomenutih radova nije uzet u razmatranje uticaj prenosa mase čestica adsorbata na fluktuacije broja adsorbovanih čestica.

U radu [143] su predstavljeni rezultati eksperimentalnih istraživanja, koji su pokazali da AD šum čestica gasa prisutnog u maloj količini u okolini rezonatora dominantno određuje spektar frekvencijskog šuma i minimalnu detektabilnu masu visokofrekvencijskih rezonantnih MEMS i NEMS senzora mase. Spektralna gustina snage AD šuma, kao dominantnog na frekvencijama do 1 kHz, dobijena je eksperimentalno kod metaloksidnih senzora gasova [145]. U eksperimentalno dobijenim spektrima šuma senzora gasa sa kvarcnom mikrovagom i amperometrijskog senzora gasa takođe se primećuju oblasti frekvencija u kojima je izmereni šum određen AD šumom [150, 155]. Eksperimentalna istraživanja niskofrekvencijskih fluktuacija otpornosti FET senzora sa slojem grafena u prisustvu različitih gasova i smeše dva gasa su pokazala da je SGSS šuma dominantno određena stohastičkim AD procesom gasova na grafenu [144].

Fluktuacije signala bioloških mikrosenzora usled stohastičkog AD procesa su prvi put razmatrane u radu [138]. Izvedeni su izrazi za očekivanje i varijansu broja adsorbovanih čestica u prelaznom i stacionarnom režimu rada senzora, za slučaj jednoslojne adsorpcije jednog analita, smatrajući zanemarljivim uticaj difuzije čestica analita na njihovu interakciju sa adsorpcionim mestima na površini senzora. Prikazana analiza fluktuacija se zasniva na teoriji stohastičkih hemijskih i biohemijskih reakcija [156-158], koja je razvijena mnogo pre pojave mikro/nanobiosenzora. Noviji radovi iz oblasti statističke analize odziva biosenzora koje vredi pomenuti su [139] i [159]. U prvom je izveden izraz za SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica u slučaju ravnotežne jednokomponentne adsorpcije, uzimajući u obzir uticaj jednodimenzione difuzije čestica analita u zatvorenoj reakcionoj komori i smatrajući da se adsorpcijom čestica broj raspoloživih adsorpcionih mesta na površini ne smanjuje (adsorbujuća površina ima beskonačan kapacitet). Pored toga, dat je izraz za odnos signal/šum za slučaj adsorpcije dva analita, koji važi pod pretpostavkom da adsorpcija čestica jednog

analita ne smanjuje broj raspoloživih mesta za adsorpciju drugog analita. U radu [159] je određen izraz za odnos signal/šum u ravnoteži, u slučaju adsorpcije jednog ciljnog i m drugih analita, takođe za adsorbujuću površinu neograničenog kapaciteta. Kada se razmatra slučaj adsorbujuće površine konačnog kapaciteta, koji podrazumeva mogućnost zasićenja adsorpcionih mesta, autori ovog rada koriste alternativni pristup: problem pojednostavljaju uvođenjem pretpostavke da broj čestica analita u zatvorenoj reakcionoj komori senzora ostaje konstantan u vremenu (tj. da se adsorbuje veoma mali procenat čestica analita iz okruženja), što ograničava važenje prikazanih rezultata za signal/šum senzora. Nedavno su objavljeni još neki radovi sa tematikom AD šuma biosenzora [160-162], međutim, bez značajnih novina u pogledu analitičkih teorijskih rezultata. U radovima [160, 161] je prikazana analiza odnosa signal/šum biosenzora sa nanožicama, koja je zasnovana na stohastičkoj simulaciji jednačine AD procesa u sprezi sa difuzijom.

Pored fluktuacija broja adsorbovanih čestica, koje su izazvane stohastičkom prirodom AD procesa, broj adsorbovanih čestica na osetljivoj površini senzora može da fluktuiraju i usled površinske difuzije, kojom se adsorbovane čestice stohastički premeštaju od jednog do drugog adsorpcionog mesta. Kada se u rubnim zonama osetljive površine adsorbovane čestice premeštaju između adsorpcionih mesta koja pripadaju osetljivoj površini i onih mesta koja su van nje, stohastički fluktuiraju broj adsorbovanih čestica u zoni od interesa za detekciju. Teorijski model fluktuacija učestanosti rezonantnih hemijskih senzora sa površinskim akustičkim talasima usled jednodimenzionalne površinske difuzije dat u [163], dobijen je korišćenjem teorije razvijene za kontaktni šum poluprovodnika.

Na osnovu datog pregleda literature o AD šumu MEMS i NEMS senzora može da se zaključi da je analiza AD šuma najčešće ograničena na specifične slučajeve koji se odnose na jedan određeni tip senzora i da se u većini radova razmatraju pojedinačni fenomeni u vezi sa fluktuacijama broja adsorbovanih čestica – na primer, samo fluktuacije koje potiču od stohastičkog AD procesa ili samo fluktuacije usled površinske difuzije [163]. U realnim situacijama i drugi procesi (npr. procesi prenosa mase i razne forme nespecifične adsorpcije) koji su spregnuti sa AD procesom ciljnih čestica utiču na formiranje odziva senzora, pa utiču i na fluktuacije odziva. Zbog toga je potrebno da analiza AD šuma obuhvati spregu AD i ovih procesa. Međutim, fluktuacije broja

adsorbovanih čestica usled sprege dva procesa ili većeg broja njih su razmatrane u malom broju radova (kao što je već navedeno, analizirani su AD proces i difuzija [139, 160-161]). Analitički teorijski rezultati u tim slučajevima su izuzetno retki i uglavnom se odnose na statističke parametre kao što su očekivana vrednost, varijansa ili odnos signal/šum, a ne i na analitičke izraze za SGSS fluktuacija, koja sadrži kompletniju informaciju o fluktuacijama broja adsorbovanih čestica i odziva senzora (izraz za SGSS ravnotežnih fluktuacija broja adsorbovanih čestica određen je samo za slučaj AD procesa jednog analita spregnutog sa jednodimenzionom difuzijom [139], pretpostavljajući adsorbujuću površinu beskonačnog kapaciteta, što je ograničenje za njegovu primenu u praktičnim situacijama).

4.1.2 Sadržaj Dela 4

Nakon uvodnog razmatranja, u Delu 4 će biti prikazani rezultati teorijskih istraživanja čiji je cilj razvoj matematičko-fizičkih modela AD šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora, koji omogućuju dobijanje analitičkih izraza za SGSS fluktuacija odziva senzora, za različite slučajeve od praktičnog značaja. Ovi rezultati su objavljeni u radovima [164-168, 22-24, 121, 122, 130].

U Delu 4.2 se predstavlja klasa Markovljevih procesa poznatih pod nazivom procesi dobitaka i gubitaka, kojima pripada i slučajan proces $N(t)$ (broj adsorbovanih čestica u trenutku t) i definišu se pojmovi "linearan" i "nelinearan" slučajni proces.

U Delovima 4.3 i 4.4 će biti detaljno prikazana statistička teorija procesa $N(t)$, razvijena korišćenjem makroskopskih pristupa za analizu šuma [169]: pristupa zasnovanog na master jednačini i pristupa koji je zasnovan na Lanževenovoj (*Langevin*) jednačini, sa primenom Viner-Hinčinove teoreme. U Delu 4.3 se razmatra jednokomponentna adsorpcija, a u Delu 4.4 višekomponentna adsorpcija na površini senzorskog elementa. U slučaju jednokomponentne adsorpcije korišćenjem pristupa zasnovanog na master jednačini izvedene su opšte jednačine kojima su definisane vremenske evolucije očekivane vrednosti broja adsorbovanih čestica i varijanse ove slučajne veličine, dok je u slučaju višekomponentne adsorpcije izveden opšti sistem jednačina za vremenski promenljive očekivane vrednosti i za varijanse i kovarijanse n -komponentne slučajne promenljive. Zatim su date forme ovih jednačina kojima su

određene stacionarne (ravnotežne) vrednosti pomenutih statističkih parametara. Izvedene su odgovarajuće jednačine za linearne procese dobitaka i gubitaka, a zatim i aproksimativne jednačine za analizu nelinearnih procesa. Za obe grupe procesa određena je uslovna očekivana vrednost slučajne promenljive u ravnoteži. Korišćenjem svih ovih rezultata, izvedeni su izrazi za autokorelacionu funkciju i SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica u slučaju jednokomponentne adsorpcije (linearne i nelinearne), a nakon toga i korelaciona matrica, kao i matrica spektralnih i krosspektralnih gustina srednje snage višekomponentnog slučajnog procesa (za linearan i za nelinearan slučaj). Na kraju su izvedeni izrazi za SGSS fluktuacija odziva senzora. U posebnom odeljku Dela 4.3 prikazan je Lanževenov pristup koji omogućuje efikasno određivanje analitičkog izraza za SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica, polazeći od makroskopskih jednačina za jednokomponentni AD proces (obuhvaćeni su i linearni i nelinearni procesi). Deo 4.4 sadrži prikaz Lanževenovog pristupa za višekomponentne slučajne procese, koji je zasnovan na sistemu kinetičkih makroskopskih jednačina višekomponentnog AD procesa, a primenljiv je i za linearne i za nelinearne procese. Dati su kriterijumi za važenje izvedenih teorijskih rezultata u slučaju nelinearnih jednokomponentnih i višekomponentnih slučajnih procesa.

Kao što je već navedeno, i u slučaju jednokomponentne i u slučaju višekomponentne adsorpcije, uvedene su aproksimacije koje proširuju primenljivost izvedenih teorijskih rezultata i na nelinearne slučajne procese dobitaka i gubitaka, što ima veliki praktični značaj, jer je ključno za dobijanje analitičkih izraza za SGSS AD šuma koji potiče od sprege AD procesa sa procesima prenosa mase, ali i analitičkih izraza za druge statističke parametre AD fluktuacionih procesa. Definisani su opsezi važenja aproksimativnih rešenja u funkciji parametara sistema. Ovi rezultati nisu do sada objavljeni u literaturi drugih autora iz oblasti fluktuacija broja adsorbovanih čestica i AD šuma senzora.

U Delu 4.5 je prikazana analiza fluktuacija broja adsorbovanih čestica kod hemijskih i bioloških senzora, za različite slučajeve od praktičnog značaja. Analiza se zasniva na primeni teorijskih rezultata izvedenih u Delovima 4.3 i 4.4 na konkretne slučajeve. Cilj je da se uključivanjem u analizu sve većeg broja značajnih fenomena razvije što kompletniji model fluktuacija, koji omogućuje tačniju procenu graničnih performansi senzora. Zato pored AD procesa ciljnog analita na površini senzorskog

elementa, analiza obuhvata i druge fizičke procese i fenomene (kao što su procesi prenosa mase (konvekcija i difuzija) u zapremini reakcione komore senzora, kompetitivna adsorpcija i formiranje većeg broja adsorpcionih slojeva) koji utiču na slučajne fluktuacije broja adsorbovanih čestica, a time i na fluktuacije odziva senzora. Takođe, obuhvaćeni su i slučajevi u kojima se razmatraju zajednički efekti AD procesa i većeg broja drugih procesa (na primer, prenosa mase i kompetitivne adsorpcije, ili zapreminskog prenosa mase i površinske difuzije). Stohastički modeli za analizu fluktuacija odziva zasnovani su na matematičko-fizičkim modelima za analizu odziva senzora koji su prikazani u Delu 3.2, a odnose se na iste slučajeve od praktičnog značaja.

Razvojem matematičko-fizičkih modela fluktuacionih procesa kod MEMS i NEMS bio/hemijskih senzora, koji istovremeno uzimaju u obzir veći broj fizičkih fenomena, ostvareni su novi rezultati na međunarodnom nivou. Pošto su sveobuhvatniji od postojećih modela, oni omogućuju tačniju procenu ukupnog šuma i minimalnog detektabilnog signala senzora. Izvedeni analitički izrazi za SGSS fluktuacija odziva omogućuju pa se izvrši detaljna kvantitativna analiza AD šuma u višedimenzionom prostoru parametara, za različite praktično značajne situacije. Rezultati ove analize će biti prikazani u Delu 5.

4.2 Procesi dobitaka i gubitaka

4.2.1 Jednokomponentna adsorpcija

Procesi dobitaka i gubitaka ("*gain/loss*" processes) ili procesi "rađanja i umiranja" ("*birth/death*" processes), kontinualni u vremenu, čine posebnu klasu homogenih Markovljevih procesa koji su diskretni po vrednostima [170-172]. Proces dobitaka i gubitaka predstavlja vremensku evoluciju broja određenih entiteta, koji se u proizvoljnom trenutku sa nekom verovatnoćom povećava ili smanjuje za jedan u vremenskom intervalu širine $\delta t \rightarrow 0$ usled stohastičkih prelaza posmatranih entiteta između dva rezervoara. Slučajnom procesu $N(t)$ se pridružuje slučajna promenljiva η , koja označava vrednost procesa u posmatranom trenutku. Ove vrednosti su stanja procesa. Procesi koji se razmatraju u ovom radu imaju konačan broj diskretnih stanja, s : $\eta \in \{n_1, n_2, \dots, n_s\}$. Kod posmatrane klase procesa mogući su samo prelazi između susednih stanja (zato se oni nazivaju i "procesu sa jednim korakom" ("*one step*"

processes) [172]). Definiše se verovatnoća prelaza iz posmatranog stanja n_i u stanje $n_{i+1}=n_i+1$ tokom vremenskog intervala $\delta t \rightarrow 0$, koja se naziva verovatnoća dobitka u jedinici vremena (ili brzina dobitka), kao i verovatnoća prelaza iz posmatranog stanja n_i u stanje $n_{i-1}=n_i-1$ tokom vremenskog intervala $\delta t \rightarrow 0$, koja se naziva verovatnoća gubitka u jedinici vremena (ili brzina gubitka). Ove verovatnoće zavise samo od stanja procesa iz kojeg se prelazi u novo stanje (osobina Markovljevih procesa), dakle od n_i . Prema tipu ove zavisnosti, *gain/loss* procesi mogu biti [172]:

1. linearni, kod kojih je zavisnost verovatnoća prelaza od stanja n_i linearna,
2. nelinearni, kod kojih je zavisnost bar jedne od verovatnoća prelaza od stanja n_i nelinearna,
3. *random walks*, kod kojih su verovatnoće prelaza u jedinici vremena konstante (nezavisne su od n_i).

Statistička teorija procesa dobitaka i gubitaka ima primenu u raznim oblastima i disciplinama nauke i tehnike, od fizike poluprovodnika, hemijske kinetike, analize slučajnog odziva adsorpcionih senzora, populacione biologije, epidemiologije, do telekomunikacija, računarskih mreža i ekonomije. Na primer, slučajna promenljiva η može biti:

1. broj elektrona na određenom energetskom nivou, koji se menja usled slučajnih prelaza elektrona između dva energetska nivoa, tj. usled procesa generacije i rekombinacije,
2. broj čestica adsorbata u adsorbovanom stanju, promenljiv usled procesa adsorpcije i desorpcije,
3. broj jedinki u prirodnoj populaciji, koji se menja usled procesa rađanja i umiranja,
4. broj korisnika u redu za čekanje u telekomunikacionom saobraćaju, koji se povećava procesom dolazaka korisnika, a smanjuje procesom obrade.

Iako u suštini veoma različiti, slučajni procesi koji predstavljaju broj određenih entiteta u navedenim primerima su ekvivalentni u statističkom smislu i analiziraju se korišćenjem istog statističkog matematičkog pristupa. Za statističku analizu *gain/loss*

procesa uobičajeno se koriste pristupi zasnovani na master jednačini ili na Lanževenovoj jednačini [169]. Ovi pristupi polaze od makroskopskog opisa šuma (jednačina (4.1)) i koriste fenomenološke jednačine za srednje vrednosti.

Kod jednokomponentne adsorpcije, slučajan proces $N(t)$ označava vremensku evoluciju broja čestica koje se u trenutku t nalaze adsorbovane na aktivnoj površini senzora. Povećanje ("dobitak") i smanjenje ("gubitak") broja adsorbovanih čestica se ostvaruju slučajnim događajima vezivanja čestice za adsorpciono mesto i odvajanja od njega (tj. adsorpcijom i desorpcijom), koji su spregnuti sa procesima transporta čestica do tog mesta i od njega. Zato se uvode pojmovi "efektivna adsorpcija" i "efektivna desorpcija", koji označavaju zajednički efekat svih fizičkih procesa koji doprinose povećanju vrednosti η (dakle "dobitku") i zajednički efekat svih procesa koji dovode do smanjenja η (tj. do "gubitka"), respektivno. U zavisnosti od procesa koji se uzimaju u obzir, brzina efektivne adsorpcije i brzina efektivne desorpcije mogu biti linearne ili nelinearne funkcije η . U Delu 4.3 će se umesto opštijih pojmova "efektivna adsorpcija" i "efektivna desorpcija" koristiti nazivi "adsorpcija" i "desorpcija", podrazumevajući moguće pomenuto šire značenje.

Adsorpciono-desorpcioni proces se sastoji od niza diskretnih slučajnih događaja, usled kojih se broj adsorbovanih čestica u posmatranom vremenskom intervalu menja za ceo broj. Moguće vrednosti slučajne promenljive η su nenegativni celi brojevi, $0 \leq n_i \leq N_m$, gde je N_m ukupan broj mesta na aktivnoj površini senzora, na kojima može da dođe do adsorpcije čestica adsorbata. Dakle, postoji $s=N_m+1$ mogućih stanja, koja su određena brojem adsorbovanih čestica na površini. Stanja su: 0 (čestica), 1 (čestica), ..., N_m (čestica). Smatra se da tokom proizvoljnog vremenskog intervala $(t-\delta t, t]$ širine $\delta t \rightarrow 0$, može da se dogodi najviše jedan prelaz (prelaz jedne čestice iz skupa adsorbovanih u skup desorbovanih čestica ili obrnuto), tj. vrednost slučajne veličine η u proizvoljnom trenutku može da se poveća ili smanji najviše za jedan.

Kada se završi prelazni režim svih fizičkih procesa koji utiču na promenu broja adsorbovanih čestica, uspostavlja se ustaljeno stanje, tj. stanje ravnoteže. U ovom radu se analizira slučajan proces $N(t)$ koji je ergodičan i stacionaran u ravnoteži. Njegovi statistički parametri (matematičko očekivanje, varijansa, autokorelaciona funkcija, spektralna gustina srednje snage) u ravnoteži su vremenski nezavisni.

4.2.2 Višekomponentna adsorpcija

Kada se procesi adsorpcije i desorpcije čestica većeg broja supstanci dešavaju na aktivnoj površini senzora, broj adsorbovanih čestica svakog od adsorbata stohastički fluktuiraju u vremenu. Svi oni posmatrani zajedno čine jedan složeni slučajni proces, koji pripada klasi višekomponentnih Markovljevih procesa "dobitaka i gubitaka" [158]. Broj adsorbovanih čestica jedne supstance čini jednu komponentu složenog procesa. Kod višeslojne adsorpcije čestica neke supstance, gde stohastički fluktuiraju broj čestica u svakom sloju, svaki od tih slučajnih procesa predstavlja jednu komponentu složenog *gain/loss* procesa.

Složeni proces koji ima n ($n \geq 2$) komponenti može da se predstavi n -dimenzionim vektorom-kolonom $\mathbf{N}(t)$. Elementi ovog vektora su slučajni procesi $N_1(t), N_2(t), \dots, N_n(t)$, koji označavaju komponentu 1, komponentu 2, ..., komponentu n složenog procesa, respektivno:

$$\mathbf{N}(t)=[N_1(t) N_2(t) \dots N_n(t)]^T$$

(" T " označava operaciju transponovanja matrice). Vektoru $\mathbf{N}(t)$ se pridružuje n -dimenzioni vektor-kolona $\boldsymbol{\eta}$, čiji su elementi diskretne slučajne promenljive $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$, koje označavaju vrednosti procesa $N_1(t), N_2(t), \dots, N_n(t)$, respektivno, u trenutku t :

$$\boldsymbol{\eta}=[\eta_1 \eta_2 \dots \eta_n]^T.$$

U jednom trenutku, svaka slučajna promenljiva η_i može da ima vrednost iz određenog skupa vrednosti. Svaka od ovih vrednosti je jedno stanje promenljive η_i . Posmatramo slučajne promenljive sa konačnim brojem diskretnih vrednosti. Neka je s_i broj mogućih vrednosti, tj. stanja, slučajne promenljive η_i :

$$\eta_i \in \{n_{i,1}, n_{i,2}, \dots, n_{i,s_i}\} \quad (1 \leq i \leq n).$$

Pošto je η_i broj entiteta i -te vrste, vrednosti $n_{i,j}$ ($j=1, 2, \dots, s_i$) su nenegativni celi brojevi. Kod posmatrane klase procesa mogući su prelazi samo između susednih stanja.

Jedna kombinacija vrednosti promenljivih $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ je jedno stanje n -dimenzione slučajne promenljive $\boldsymbol{\eta}$. Višekomponentna slučajna promenljiva je definisana skupom svih mogućih stanja (tj. svih vektora $\boldsymbol{\eta}$ koji sadrže sve kombinacije mogućih

vrednosti promenljivih $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$) i raspodelom verovatnoće nad ovim skupom vektora (tj. skupom verovatnoća stanja).

Svaka od promenljivih $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ se karakteriše verovatnoćom "dobitka" u jedinici vremena (tj. verovatnoćom prelaza u susedno stanje u kojem slučajna promenljiva ima veću vrednost; to je prelaz iz stanja $\eta_i = n_{i,j}$ (j ima jednu od vrednosti 1, 2, ..., s_i-1) u susedno stanje $\eta_i^* = n_{i,j+1} = n_{i,j} + 1$), i verovatnoćom "gubitka" u jedinici vremena (tj. verovatnoćom prelaza u susedno stanje u kojem je vrednost slučajne promenljive manja; to je prelaz iz stanja $\eta_i = n_{i,j}$ (j ima jednu od vrednosti 2, 3, ..., s_i) u susedno stanje $\eta_i^* = n_{i,j-1} = n_{i,j} - 1$). Verovatnoća dobitka u jedinici vremena se naziva i brzina dobitka, a drugi naziv za verovatnoću gubitka u jedinici vremena je brzina gubitka.

Verovatnoće dobitka i gubitka u jedinici vremena i -te ($i=1, 2, \dots, n$) slučajne promenljive zavise od trenutnog stanja višekomponentne slučajne promenljive η , iz kojeg se prelazi u novo stanje. Zavisnosti ovih verovatnoća prelaza od promenljivih $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ mogu biti linearne (odlika linearnih procesa) ili nelinearne (kod nelinearnih procesa).

U slučaju adsorpciono-desorpcionih procesa, n je broj supstanci (adsorbata) ili slojeva čestica koje se adsorbuju na površini senzora i desorbuju sa nje, a η_i je broj čestica i -tog adsorbata ili i -tog sloja ($1 \leq i \leq n$) u trenutku t . Tokom vremenskog intervala širine $\delta t \rightarrow 0$, vrednost η_i može da ostane nepromenjena ili da se promeni za 1 (poveća ili smanji). Moguće vrednosti slučajne promenljive η_i su nenegativni celi brojevi $n_{i,j}$ iz intervala $[0, N_{m,i}]$

$$\eta_i \in \{n_{i,1}, n_{i,2}, \dots, n_{i,N_{m,i}+1}\} = \{0, 1, 2, \dots, N_{m,i}\} \quad (1 \leq i \leq n),$$

gde je $N_{m,i}$ maksimalan broj čestica i -te komponente koji može da se adsorbuje na datoj površini. Dakle, slučajna promenljiva η_i ima $s_i = N_{m,i} + 1$ mogućih stanja. U Delu 4.4 će se za konkretnu vrednost promenljive η_i koristiti oznaka n_i umesto $n_{i,j}$.

Kao i kod jednokomponentne adsorpcije, za svaki slučajni proces $N_i(t)$ mogu da se definišu "efektivna adsorpcija" i "efektivna desorpcija", koje označavaju zajednički efekat svih fizičkih procesa koji doprinose povećanju vrednosti η_i (dakle "dobitku") i

zajednički efekat svih procesa koji dovode do smanjenja η_i (tj. do "gubitka"), respektivno. U zavisnosti od procesa koji se uzimaju u obzir, brzina efektivne adsorpcije (brzina dobitka) i brzina efektivne desorpcije (brzina gubitka) i -te komponente mogu da budu linearne ili nelinearne funkcije promenljivih $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$. U Delu 4.4 će se umesto pojmova "efektivna adsorpcija" i "efektivna desorpcija" koristiti nazivi "adsorpcija" i "desorpcija", podrazumevajući pomenuto šire značenje kada je AD proces spregnut sa drugim procesima. Stacionarnost i ergodičnost procesa $N_i(t)$ ($1 \leq i \leq n$) u ustaljenom stanju (nakon završetka prelaznog režima svih procesa od značaja za promenu broja adsorbovanih čestica) se u analizi koja sledi (Deo 4.4) podrazumevaju.

Pored AD procesa većeg broja komponenti na površini senzora ili višeslojnog AD procesa, postoje brojni primeri procesa u fizici, tehnici, hemiji, biologiji i drugim oblastima, koji takođe pripadaju opisanoj klasi višekomponentnih slučajnih procesa. Na primer, generaciono-rekombinacioni procesi nosilaca naelektrisanja kod poluprovodnika, kod kojih su mogući prelazi između većeg broja energetskih nivoa [173], višekomponentne hemijske reakcije i redovi za čekanje u telekomunikacionom saobraćaju gde postoji više tipova korisnika sa različitim procesima dolazaka (različitim srednjim vremenom između dva uzastopna dolaska) i različitim procesima obrade (različitim prosečnim trajanjem servisa).

4.3 Statistička teorija jednokomponentnog AD procesa

4.3.1 Pristup zasnovan na Master jednačini

4.3.1.1 Master jednačina

Jednokomponentni AD proces se posmatra od trenutka $t=0$, u kojem nema adsorbovanih čestica na površini ($N(0)=0$, odn. u trenutku $t=0$ stanje procesa $N(t)$ je $\eta=0$). U trenutku t će biti n_i čestica u adsorbovanom stanju (događaj $N(t)=n_i$) ako se desio jedan od tri međusobno isključiva združena događaja:

1. U trenutku $t-\delta t$ u adsorbovanom stanju je n_i-1 čestica (događaj $N(t-\delta t)=n_i-1$, označen kao X_{-1}) i adsorpcija čestice u vremenskom intervalu $(t-\delta t, t]$ (događaj A)

2. U trenutku $t-\delta t$ u adsorbovanom stanju je n_i+1 čestica (događaj $N(t-\delta t)=n_i+1$, označen kao X_{+1}) i desorpcija čestice u vremenskom intervalu $(t-\delta t, t]$ (događaj D)
3. U trenutku $t-\delta t$ u adsorbovanom stanju je n_i čestica (događaj $N(t-\delta t)=n_i$, označen kao X) i nedešavanje ni adsorpcije ni desorpcije u vremenskom intervalu $(t-\delta t, t]$ (događaj C).

Verovatnoća dešavanja adsorpcije ili desorpcije dve ili većeg broja čestica u vremenskom intervalu širine $\delta t \rightarrow 0$ je zanemarljivo mala (reda veličine δt^2) u odnosu na verovatnoće događaja A, D i C (koje su reda δt ili veće).

Verovatnoća da slučajna promenljiva η u trenutku t ima vrednost n_i , tj. da je u trenutku t broj adsorbovanih čestica na površini senzora n_i , $P_\eta(\eta, t)$, jednaka je zbiru verovatnoća združenih događaja $X_{-1} \cdot A$, $X_{+1} \cdot D$ i $X \cdot C$:

$$\begin{aligned}
P_\eta(\eta, t) &= P(X_{-1} \cdot A) + P(X_{+1} \cdot D) + P(X \cdot C) \\
&= P(X_{-1}) \cdot P(A|X_{-1}) + P(X_{+1}) \cdot P(D|X_{+1}) + P(X) \cdot P(C|X) \\
&= P_\eta(\eta-1, t-\delta t) \cdot P(A|X_{-1}) + P_\eta(\eta+1, t-\delta t) \cdot P(D|X_{+1}) + P_\eta(\eta, t-\delta t) \cdot P(C|X) \\
&= P_\eta(\eta-1, t-\delta t) \cdot P(A|\eta-1, t-\delta t) + P_\eta(\eta+1, t-\delta t) \cdot P(D|\eta+1, t-\delta t) \\
&\quad + P_\eta(\eta, t-\delta t) \cdot P(C|\eta, t-\delta t). \tag{4.2}
\end{aligned}$$

Prethodna jednačina važi za $n_i=1, 2, \dots, N_m-1$. Ona će važiti i za $n_i=0$ ako se definiše da je u tom slučaju $P(X_{-1})=0$, a važiće i za $n_i=N_m$ ako se uvede $P(X_{+1})=0$. U jednačini (4.2) $P(A|X_{-1})$ označava verovatnoću da se tokom vremenskog intervala $(t-\delta t, t]$ broj adsorbovanih čestica promeni sa $\eta-1$ na η . Jasno je da je $P(D|X_{+1})$ verovatnoća da se u intervalu $(t-\delta t, t]$ broj adsorbovanih čestica promeni sa $\eta+1$ na η . Ove verovatnoće prelaza, tj. adsorpcije, odn. desorpcije, u intervalu $(t-\delta t, t]$ zavise samo od broja čestica u adsorbovanom stanju u trenutku $t-\delta t$, i jednake su:

$$P(A|X_{-1}) = a(\eta-1)\delta t, \quad P(D|X_{+1}) = d(\eta+1)\delta t, \tag{4.3}$$

respektivno, gde su $a(\eta)$ i $d(\eta)$ tzv. funkcije sklonosti (*propensity functions*). Funkcija sklonosti je verovatnoća prelaza u jedinici vremena: $a(\eta)$ je verovatnoća adsorpcije u jedinici vremena, a $d(\eta)$ je verovatnoća desorpcije u jedinici vremena. Kada su

fluktuacije male u odnosu na očekivanu vrednost slučajne promenljive (što se smatra ispunjenim u svim razmatranjima u ovom radu) funkcije sklonosti su date istim izrazima kao efektivne trenutne brzine adsorpcije i desorpcije u kinetičkoj makroskopskoj jednačini ($a(N_D(t))$ i $d(N_D(t))$) u jednačini (3.12), a $a_{ef}(N_D(t))$ i $d_{ef}(N_D(t))$ u jednačini (3.135)) (poznato iz teorije drugih procesa dobitaka i gubitaka, na primer u oblasti generaciono-rekombinacionih procesa, hemijskih reakcija i biohemijskih procesa [169, 173-175]).

Takođe, važi:

$$P(C|X) = 1 - (a(\eta) + d(\eta))\delta t,$$

jer je $C = \overline{A} \cdot \overline{D} = \overline{A+D} = 1 - (A+D)$. Jednačina (4.2) sada postaje:

$$\begin{aligned} P_\eta(\eta, t) = & P_\eta(\eta-1, t-\delta t) \cdot a(\eta-1)\delta t + P_\eta(\eta+1, t-\delta t) \cdot d(\eta+1)\delta t \\ & + P_\eta(\eta, t-\delta t) \cdot [1 - (a(\eta) + d(\eta))\delta t]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Oduzimanjem $P_\eta(\eta, t-\delta t)$ od izraza sa obe strane prethodne jednačine, deljenjem sa δt i nalaženjem granične vrednosti izraza sa obe strane dobijene jednačine kada $\delta t \rightarrow 0$, dobija se **master jednačina**:

$$\frac{d}{dt} P_\eta(\eta, t) = P_\eta(\eta-1, t) \cdot a(\eta-1) + P_\eta(\eta+1, t) \cdot d(\eta+1) - P_\eta(\eta, t) \cdot (a(\eta) + d(\eta)). \quad (4.5)$$

Master jednačina je jednačina "dobitaka i gubitaka" za verovatnoću svakog stanja $\eta=n_i$. Prva dva člana sa desne strane jednačine predstavljaju "dobitak" usled prelaza iz drugih stanja (u ovom slučaju iz n_i-1 ili n_i+1) u stanje n_i tokom vremenskog intervala širine dt , a treći član je "gubitak" usled prelaza iz stanja n_i u stanje n_i-1 ili n_i+1 . Master jednačinom je određena raspodela verovatnoće slučajne promenljive η u proizvoljnom trenutku $t, t \geq 0$, za dato početno stanje $\eta(0)$ (ako je $t=0$ trenutak u kojem počinje AD proces na površini senzora, važi $\eta(0)=0$). $P_\eta(n, t)$ je, zapravo, raspodela uslovne verovatnoće, gde je uslov dat definisanim početnim stanjem. Polazeći od master jednačine mogu da se odrede momenti slučajne promenljive (očekivana vrednost, varijansa, autokorelaciona funkcija) bez određivanja izraza za raspodelu verovatnoće $P_\eta(n, t)$.

4.3.1.2 Očekivana vrednost i varijansa slučajne promenljive

Očekivana vrednost slučajne promenljive η je data izrazom:

$$\langle \eta \rangle (t) = \sum_{\eta=0}^{N_m} \eta P_{\eta}(\eta, t). \quad (4.6)$$

Važi:

$$\frac{d(\langle \eta \rangle (t))}{dt} = \sum_{\eta=0}^{N_m} \eta \frac{dP_{\eta}(\eta, t)}{dt},$$

a primenom master jednačine se dobija:

$$\begin{aligned} \frac{d(\langle \eta \rangle (t))}{dt} &= \\ &= \sum_{\eta=0}^{N_m} \eta [P_{\eta}(\eta-1, t) \cdot a(\eta-1) + P_{\eta}(\eta+1, t) \cdot d(\eta+1) - P_{\eta}(\eta, t) \cdot (a(\eta) + d(\eta))] \quad (4.7) \\ &= \sum_{\eta=1}^{N_m} \eta [P_{\eta}(\eta-1, t) \cdot a(\eta-1) - P_{\eta}(\eta, t) d(\eta)] + \sum_{\eta=1}^{N_m-1} \eta [P_{\eta}(\eta+1, t) \cdot d(\eta+1) - P_{\eta}(\eta, t) a(\eta)] \\ &= \sum_{\eta=1}^{N_m} (\eta-1) P_{\eta}(\eta-1, t) \cdot a(\eta-1) + \sum_{\eta=1}^{N_m} P_{\eta}(\eta-1, t) \cdot a(\eta-1) - \sum_{\eta=1}^{N_m} \eta P_{\eta}(\eta, t) d(\eta) \\ &+ \sum_{\eta=1}^{N_m-1} (\eta+1) P_{\eta}(\eta+1, t) \cdot d(\eta+1) - \sum_{\eta=1}^{N_m-1} P_{\eta}(\eta+1, t) \cdot d(\eta+1) - \sum_{\eta=1}^{N_m-1} \eta P_{\eta}(\eta, t) a(\eta). \end{aligned}$$

U prethodnom izvođenju je iskorišćeno $P_{\eta}(N_m+1, t)=0$ i $a(N_m)=0$. Uvođenjem smene $\eta-1=k$ u prvi i drugi član poslednjeg izraza, odn. smene $\eta+1=\lambda$ u četvrti i peti, dobija se:

$$\begin{aligned} \frac{d(\langle \eta \rangle (t))}{dt} &= \\ &= \underbrace{\sum_{k=0}^{N_m-1} k P_{\eta}(k, t) \cdot a(k)} + \sum_{k=0}^{N_m-1} P_{\eta}(k, t) \cdot a(k) - \sum_{\eta=1}^{N_m} \eta P_{\eta}(\eta, t) d(\eta) \\ &+ \sum_{\lambda=2}^{N_m} \lambda P_{\eta}(\lambda, t) \cdot d(\lambda) - \sum_{\lambda=2}^{N_m} P_{\eta}(\lambda, t) \cdot d(\lambda) - \underbrace{\sum_{\eta=1}^{N_m-1} \eta P_{\eta}(\eta, t) a(\eta)} \\ &= \sum_{k=0}^{N_m-1} P_{\eta}(k, t) \cdot a(k) - \sum_{\eta=1}^{N_m} \eta P_{\eta}(\eta, t) d(\eta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\lambda=1}^{N_m} \lambda P_{\eta}(\lambda, t) \cdot d(\lambda) - \sum_{\lambda=1}^{N_m} P_{\eta}(\lambda, t) \cdot d(\lambda) - \underline{P_{\eta}(1, t) \cdot d(1)} + \underline{P_{\eta}(1, t) \cdot d(1)} \\
& = \sum_{k=0}^{N_m-1} P_{\eta}(k, t) \cdot a(k) - \sum_{\lambda=1}^{N_m} P_{\eta}(\lambda, t) \cdot d(\lambda) \\
& = \sum_{\eta=0}^{N_m} P_{\eta}(\eta, t) \cdot [a(\eta) - d(\eta)] \tag{4.8}
\end{aligned}$$

(podvučeni članovi u svakom od izraza se međusobno poništavaju). Dobijeni izraz je po definiciji jednak očekivanoj vrednosti funkcije $a(\eta)-d(\eta)$, tako da je jednačina za **vremensku evoluciju očekivane vrednosti slučajne promenljive**:

$$\frac{d\langle \eta \rangle (t)}{dt} = \langle a(\eta) - d(\eta) \rangle = \langle a(\eta) \rangle - \langle d(\eta) \rangle \tag{4.9}$$

(u literaturi je jednačina za očekivanu vrednost istog oblika, ali dobijena za druge procese dobitaka i gubitaka, široko zastupljena).

Pošto je u ustaljenom stanju (tj. u uslovima ravnoteže), koje se uspostavlja po završetku prelaznog režima svih procesa bitnih za formiranje odziva senzora, slučajan proces stacionaran, njegovi statistički parametri ne zavise od vremena. U ravnoteži važi $d\langle \eta \rangle (t)/dt=0$. Jednačina (4.9) postaje jednačina za **očekivanu vrednost u ravnoteži**:

$$\langle a(\eta) \rangle_e = \langle d(\eta) \rangle_e \tag{4.10}$$

Očekivana vrednost u ravnoteži je označena sa $\langle \eta \rangle_e$ (parametri koji se odnose na ravnotežu imaju indeks "e", prema nazivu "ekvilibrijum" koji se koristi za stanje ravnoteže).

Varijansa (srednje kvadratno odstupanje od očekivane vrednosti) slučajne promenljive η je po definiciji data izrazom:

$$\sigma^2(t) = \langle (\Delta\eta)^2 \rangle = \langle (\eta - \langle \eta \rangle)^2 \rangle = \sum_{\eta=0}^{N_m} (\eta - \langle \eta \rangle)^2 P_{\eta}(\eta, t) \tag{4.11}$$

Slučajna promenljiva $\Delta\eta = \eta - \langle \eta \rangle$ označava poremećaj broja adsorbovanih čestica u odnosu na očekivanu vrednost u trenutku t .

Diferenciranjem po t obe strane jednačine (4.11) i primenom sličnih transformacija kao prilikom izvođenja izraza za matematičko očekivanje, dobija se diferencijalna jednačina:

$$\frac{d(\sigma^2(t))}{dt} = \langle a(\eta) + d(\eta) \rangle + 2\langle (\eta - \langle \eta \rangle)[a(\eta) - d(\eta)] \rangle. \quad (4.12)$$

U ravnoteži je $d(\sigma^2(t))/dt=0$, pa je jednačina za **varijansu slučajne promenljive η** tada:

$$\langle a(\eta) \rangle_{|\eta=\langle \eta \rangle_e} + \langle d(\eta) \rangle_{|\eta=\langle \eta \rangle_e} + 2\langle \Delta\eta[a(\eta) - d(\eta)] \rangle_{|\eta=\langle \eta \rangle_e} = 0, \quad (4.13)$$

a korišćenjem jednačine (4.10) ona postaje:

$$\langle a(\eta) \rangle_{|\eta=\langle \eta \rangle_e} + \langle \Delta\eta[a(\eta) - d(\eta)] \rangle_{|\eta=\langle \eta \rangle_e} = 0 \quad (4.14)$$

ili:

$$\langle d(\eta(t)) \rangle_{|\eta=\langle \eta \rangle_e} + \langle \Delta\eta[a(\eta(t)) - d(\eta(t))] \rangle_{|\eta=\langle \eta \rangle_e} = 0. \quad (4.15)$$

Kada su brzine adsorpcije i desorpcije **linearne funkcije** broja adsorbovanih čestica, $a(\eta)=c_0+c_1\eta$ i $d(\eta)=q_0+q_1\eta$, važi:

$$\begin{aligned} \langle a(\eta) \rangle &= a(\langle \eta \rangle), \\ \langle d(\eta) \rangle &= d(\langle \eta \rangle). \end{aligned} \quad (4.16)$$

Tada je jednačina za **vremensku evoluciju očekivane vrednosti slučajne promenljive** (4.9):

$$\frac{d(\langle \eta \rangle(t))}{dt} = a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) \quad (4.17)$$

i jednaka je fenomenološkoj jednačini, tj. kinetičkoj determinističkoj (makroskopskoj) jednačini za $N_D(t)$ (za razliku od $N(t)$, $N_D(t)$ nije stohastička veličina, dakle, ima tačno određenu vrednost, kao što se uobičajeno smatra u makroskopskoj fizici).

Rešenje jednačine (4.17) je vremenski promenljiva očekivana vrednost $\langle \eta \rangle(t)$, određena uz početni uslov $\langle \eta \rangle=0$:

$$\langle \eta \rangle = \frac{c_0 - q_0}{q_1 - c_1} (1 - e^{-(q_1 - c_1)t}). \quad (4.18)$$

Može se primetiti da je:

$$q_1 - c_1 = - \left(\frac{da}{d\eta} - \frac{dd}{d\eta} \right) = \frac{1}{\tau_{f,L}} = K_L, \quad (4.19)$$

gde je $\tau_{f,L}$ vremenska konstanta fluktuacionog procesa u slučaju linearnih funkcija $a(\eta)$ i $d(\eta)$. Dakle, kada su $a(N_D(t))$ i $d(N_D(t))$ linearne funkcije $N_D(t)$, fluktuaciona vremenska konstanta $\tau_{f,L}$ je jednaka vremenskoj konstanti uspostavljanja ravnoteže, τ_L (izraz (3.22)). Takođe:

$$\langle \eta \rangle_e = (c_0 - q_0) / (q_1 - c_1) = (c_0 - q_0) / K_L = (c_0 - q_0) \tau_L = N_e, \quad (4.20)$$

tj. **očekivana vrednost u ravnoteži** ($\langle \eta \rangle \rightarrow \langle \eta \rangle_e$ kada $t \rightarrow \infty$) jednaka je ravnotežnoj vrednosti determinističke (makroskopske) komponente, N_e (izraz (3.20)). Zato je:

$$\langle \eta \rangle = \langle \eta \rangle_e (1 - e^{-t/\tau_{f,L}}) = N_e (1 - e^{-t/\tau_L}). \quad (4.21)$$

Očigledno, rešenje jednačine (4.17) dato izrazom (4.21) identično je rešenju kinetičke jednačine (3.18) za determinističku veličinu $N_D(t)$ (izraz (3.19)).

Izrazi (4.20) se mogu dobiti i iz jednačine za **srednju vrednost u ravnoteži**:

$$a(\langle \eta \rangle_e) = d(\langle \eta \rangle_e), \quad (4.22)$$

koja proističe iz jednačine (4.17) i uslova $d(\langle \eta \rangle(t))/dt=0$.

U slučaju **linearnih funkcija** $a(\eta)$ i $d(\eta)$ jednačina (4.12) za varijansu može da se transformiše na sledeći način. Pošto je $\eta = \langle \eta \rangle + \Delta\eta$, važi: $a(\eta) = c_0 + c_1 \langle \eta \rangle + c_1 \Delta\eta = a(\langle \eta \rangle) + c_1 \Delta\eta$ i $d(\eta) = q_0 + q_1 \langle \eta \rangle + q_1 \Delta\eta = d(\langle \eta \rangle) + q_1 \Delta\eta$. Tada je **jednačina za varijansu**:

$$\begin{aligned} & \frac{d(\sigma^2(t))}{dt} \\ &= \langle a(\langle \eta \rangle) + c_1 \Delta\eta \rangle + \langle d(\langle \eta \rangle) + q_1 \Delta\eta \rangle + 2 \langle \Delta\eta [a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) + (c_1 - q_1) \Delta\eta] \rangle \\ &= a(\langle \eta \rangle) + d(\langle \eta \rangle) + (c_1 + q_1) \langle \Delta\eta \rangle + 2 \langle \Delta\eta \rangle a(\langle \eta \rangle) \\ & \quad - 2 \langle \Delta\eta \rangle d(\langle \eta \rangle) + 2(c_1 - q_1) \langle (\Delta\eta)^2 \rangle \\ &= a(\langle \eta \rangle) + d(\langle \eta \rangle) + 2(c_1 - q_1) \sigma^2 \end{aligned} \quad (4.23)$$

(jer je $\langle \Delta\eta \rangle = 0$). Na osnovu (4.19) je:

$$\frac{d(\sigma^2(t))}{dt} = a(\langle \eta \rangle) + d(\langle \eta \rangle) - 2K_L \sigma^2, \quad (4.24)$$

odn.

$$\frac{d(\sigma^2(t))}{dt} = a(\langle \eta \rangle) + d(\langle \eta \rangle) - \frac{2}{\tau_{f,L}} \sigma^2. \quad (4.25)$$

Rešenje ove jednačine je **vremenski promenljiva varijansa linearnog procesa** $N(t)$:

$$\sigma^2(t) = d(\langle \eta \rangle_e) \tau_{f,L} (1 - e^{-t/\tau_{f,L}}) \left(1 - \frac{c_1}{q_1} e^{-t/\tau_{f,L}}\right). \quad (4.26)$$

Ravnotežna varijansa σ_e^2 se dobija iz prethodnog izraza kada $t \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \sigma_e^2 &= \frac{c_0 + c_1 \langle \eta \rangle_e}{q_1 - c_1} = \frac{q_0 + q_1 \langle \eta \rangle_e}{q_1 - c_1} \\ &= a(\langle \eta \rangle_e) \tau_{f,L} = d(\langle \eta \rangle_e) \tau_{f,L} = a(\langle \eta \rangle_e) / K_L = d(\langle \eta \rangle_e) / K_L. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Izraz (4.27) se može direktno dobiti i iz jednačine za varijansu (4.25) u ravnoteži ($d(\sigma^2(t))/dt=0$), koja glasi:

$$\sigma_e^2 = \frac{1}{2} (a(\langle \eta \rangle_e) + d(\langle \eta \rangle_e)) \tau_{f,L}. \quad (4.28)$$

Kada brzine adsorpcije i desorpcije $a(\eta)$ i $d(\eta)$ **nisu linearne funkcije**, vrši se njihov razvoj u Tejlorov red u okolini očekivane vrednosti $\langle \eta \rangle$, uz pretpostavku da su fluktuacije $\Delta \eta$ oko ravnotežne vrednosti $\langle \eta \rangle$ male ($\Delta \eta = \eta - \langle \eta \rangle \ll \langle \eta \rangle$):

$$a(\eta) = a(\langle \eta \rangle) + \left. \frac{da}{d\eta} \right|_{\langle \eta \rangle} \cdot \Delta \eta + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 a}{d\eta^2} \right|_{\langle \eta \rangle} \cdot (\Delta \eta)^2 + \dots \quad (4.29)$$

$$d(\eta) = d(\langle \eta \rangle) + \left. \frac{dd}{d\eta} \right|_{\langle \eta \rangle} \cdot \Delta \eta + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 d}{d\eta^2} \right|_{\langle \eta \rangle} \cdot (\Delta \eta)^2 + \dots \quad (4.30)$$

Uvode se oznake:

$$a' = \left. \frac{da}{d\eta} \right|_{\langle \eta \rangle}, \quad a'' = \left. \frac{d^2 a}{d\eta^2} \right|_{\langle \eta \rangle}, \quad d' = \left. \frac{dd}{d\eta} \right|_{\langle \eta \rangle}, \quad d'' = \left. \frac{d^2 d}{d\eta^2} \right|_{\langle \eta \rangle}. \quad (4.31)$$

Jednačina za očekivanu vrednost (4.9) se može prikazati u približnom obliku zamenom funkcija $a(\eta)$ i $d(\eta)$ njihovim razvojem u Tejlorov red, u kojem se zadržavaju članovi razvoja do drugog reda:

$$\begin{aligned} \frac{d(\langle \eta \rangle (t))}{dt} &= \langle a(\eta) \rangle - \langle d(\eta) \rangle \\ &\approx a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) + \frac{a''-d''}{2} \langle (\Delta\eta)^2 \rangle \\ &= a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) + Q, \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$Q = \frac{a''-d''}{2} \sigma^2 \quad (4.33)$$

(jer je $\langle \Delta\eta \rangle = 0$). Q je član koji predstavlja korekciju fenomenološke jednačine (4.17) kada se koristi kvadratna aproksimacija razvoja funkcija $a(\eta)$ i $d(\eta)$ u Tejlorov red u okolini $\langle \Delta\eta \rangle$. Jednačina za očekivanu vrednost zavisi od viših momenata (u ovom slučaju, od varijanse), a ne samo od srednje vrednosti, pa se rešava zajedno sa jednačinom za varijansu.

Jednačina za varijansu u približnom obliku dobija se polazeći od jednačine (4.12), zamenom funkcija $a(\eta)$ i $d(\eta)$ u drugom sabirku njihovim razvojem u Tejlorov red (jednačine (4.29) i (4.30)), tako da približna jednačina sadrži momente do drugog reda:

$$\frac{d(\sigma^2(t))}{dt} = \langle a(\eta) + d(\eta) \rangle + 2\langle \Delta\eta [a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) + (a'-d')\Delta\eta] \rangle \quad (4.34)$$

$$\frac{d(\sigma^2(t))}{dt} = \langle a(\eta) \rangle + \langle d(\eta) \rangle + 2(a'-d')\sigma^2. \quad (4.35)$$

Dakle, kada su funkcije $a(\eta)$ i $d(\eta)$ **nelinearne**, vremenski promenljiva očekivana vrednost i vremenski promenljiva varijansa se dobijaju rešavanjem sistema jednačina (4.32) i (4.35):

$$\frac{d(\langle \eta \rangle (t))}{dt} = \langle a(\eta) \rangle - \langle d(\eta) \rangle = a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) + \frac{a''-d''}{2} \sigma^2 \quad (4.36)$$

$$\frac{d(\sigma^2(t))}{dt} = \langle a(\eta) \rangle + \langle d(\eta) \rangle + 2(a'-d')\sigma^2.$$

U drugoj od ove dve jednačine $\langle a(\eta) \rangle$ i $\langle d(\eta) \rangle$ mogu da se zamene istim izrazima kao u jednačini (4.32). To ovde neće biti urađeno, jer je dati oblik jednačine (4.35) pogodan za analizu koja će biti prikazana u Delu 4.5.

Za **nelinearne** $a(\eta)$ i $d(\eta)$ može da se definiše uslov pri kojem jednačina za očekivanu vrednost (4.32) postaje jednaka determinističkoj (makroskopskoj) jednačini ($d(\langle \eta \rangle)/dt = a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle)$) i pri kojem je $\langle \eta \rangle(t) = N_D(t)$:

$$|Q| = \left| \frac{a'' - d''}{2} \sigma^2 \right| \langle \langle a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) \rangle \rangle. \quad (4.37)$$

U ravnoteži sistem jednačina (4.36) postaje:

$$\langle a(\eta) \rangle_e = \langle d(\eta) \rangle_e, \text{ odn. } a(\langle \eta \rangle_e) - d(\langle \eta \rangle_e) = -\frac{a''_e - d''_e}{2} \sigma_e^2 = -Q_e \quad (4.38)$$

$$\langle a(\eta) \rangle_e = \langle d(\eta) \rangle_e = -(a'_e - d'_e) \sigma_e^2. \quad (4.39)$$

a njegova rešenja su ravnotežna očekivana vrednost i ravnotežna varijansa (a'_e , a''_e , d'_e , d''_e su dati izrazima (4.31), a predstavljaju izvode u tački $\langle \eta \rangle_e$). Sada je moguće izraziti Q_e samo pomoću funkcija $a(\eta)$ i $d(\eta)$:

$$Q_e = \frac{1}{2} \frac{a''_e - d''_e}{d'_e - a'_e} \langle d(\eta) \rangle_e. \quad (4.40)$$

Uslov da ravnotežna očekivana vrednost bude jednaka rešenju N_e kinetičke determinističke jednačine u ravnoteži (u slučaju nelinearnih funkcija $a(N_D)$ i $d(N_D)$), tj. uslov pri kojem je moguće odrediti $\langle \eta \rangle_e$ iz jednačine $a(\langle \eta \rangle_e) = d(\langle \eta \rangle_e)$ je:

$$|Q_e| = \left| \frac{a''_e - d''_e}{2} \sigma_e^2 \right| \langle \langle a(\langle \eta \rangle_e) - d(\langle \eta \rangle_e) \rangle \rangle. \quad (4.41)$$

Jednačina (4.38) može da se prikaže na sledeći način:

$$a(\langle \eta \rangle_e) = d(\langle \eta \rangle_e) [1 - Q_e / d(\langle \eta \rangle_e)] \quad (4.42)$$

$$a(\langle \eta \rangle_e) = d(\langle \eta \rangle_e) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{a''_e - d''_e}{d'_e - a'_e} \frac{\langle d(\eta) \rangle_e}{d(\langle \eta \rangle_e)} \right] \quad (4.43)$$

pa je potreban uslov da jednačina za očekivanu vrednost bude jednaka kinetičkoj determinističkoj jednačini u ravnoteži ($a(\langle \eta \rangle_e) = d(\langle \eta \rangle_e)$) u slučaju nelinearnog procesa $N(t)$:

$$|Q_e / d(\langle \eta \rangle_e)| \ll 1, \text{ tj. } \left| \frac{1}{2} \frac{a''_e - d''_e}{d'_e - a'_e} \frac{\langle d(\eta) \rangle_e}{d(\langle \eta \rangle_e)} \right| \ll 1. \quad (4.44)$$

Takođe, moguće je formulisati skup od dva uslova [174]:

$$\left| \frac{1}{2} a''_e \sigma_e^2 \right| \ll a(\langle \eta \rangle_e) \text{ i } \left| \frac{1}{2} d''_e \sigma_e^2 \right| \ll d(\langle \eta \rangle_e). \quad (4.45)$$

koji treba da budu ispunjeni da bi moglo da se smatra da je očekivana vrednost u ravnoteži određena determinističkom jednačinom.

Ako se uvedu parametri K i τ_f :

$$K = - \left(\frac{da}{d\eta} - \frac{dd}{d\eta} \right) \Big|_{\langle \eta \rangle_e} = d'_e - a'_e = \frac{1}{\tau_f} \quad (4.46)$$

na osnovu (4.39) varijansa u ravnoteži može da se prikaže sledećim izrazima:

$$\sigma_e^2 = \frac{\langle d(\eta) \rangle_e}{d'_e - a'_e} = \frac{\langle d(\eta) \rangle_e}{K} = \langle d(\eta) \rangle_e \tau_f, \quad \sigma_e^2 = \frac{\langle a(\eta) \rangle_e}{d'_e - a'_e} = \frac{\langle a(\eta) \rangle_e}{K} = \langle a(\eta) \rangle_e \tau_f. \quad (4.47)$$

Ako su ispunjena dva uslova (4.45), važi $\langle a(\eta) \rangle_e \approx a(\langle \eta \rangle_e)$ i $\langle d(\eta) \rangle_e \approx d(\langle \eta \rangle_e)$, pa su izrazi (4.47) za varijansu:

$$\sigma_e^2 = \frac{d(\langle \eta \rangle_e)}{d'_e - a'_e} = \frac{d(\langle \eta \rangle_e)}{K} = d(\langle \eta \rangle_e) \tau_f, \quad \sigma_e^2 = \frac{a(\langle \eta \rangle_e)}{d'_e - a'_e} = \frac{a(\langle \eta \rangle_e)}{K} = a(\langle \eta \rangle_e) \tau_f. \quad (4.48)$$

Kada uslovi (4.45) nisu ispunjeni, ravnotežna očekivana vrednost i ravnotežna varijansa su određene jednačinama (4.38) i (4.47). U referenci [158] je prikazan postupak kojim se dobija približno rešenje ovih jednačina. On se sastoji iz sledećih koraka:

1. Smatrajući da je nejednakost (4.41) ispunjena, ravnotežna očekivana vrednost se odredi iz jednačine za srednju vrednost $a(\langle \eta \rangle_e) = d(\langle \eta \rangle_e)$.
2. Korišćenjem ovog rezultata, odredi se σ_e^2 iz jednačine (4.47) u kojoj je $\langle d(\eta) \rangle_e = d(\langle \eta \rangle_e)$.

Napomena: Koraci 1 i 2 su ekvivalentni rešavanju jednačine za očekivanu vrednost (4.22) i jednačine (4.27) za varijansu u linearnom slučaju.

3. Sledeći korak je izračunavanje Q_e :

$$Q_e = \frac{a''_e - d''_e}{2} \sigma_e^2.$$

4. Zatim se uvodi dodatna jednačina za korekcionni član u_e :

$$\frac{d}{dt} u_e = -K u_e + Q_e = 0, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.49)$$

5. Korigovana očekivana vrednost je jednaka zbiru nekorigovane očekivane vrednosti i korekcionog člana u_e :

$$\langle \eta \rangle_{kor} = \langle \eta \rangle_e + u_e. \quad (4.50)$$

Ravnotežna srednja vrednost će biti određena determinističkom (makroskopskom) jednačinom ako je $\langle \eta \rangle_e \gg u_e$.

Napomena: Ova korekcija srednje vrednosti se radi i van ravnoteže (srednja vrednost i korekcionni član u tada zavise od vremena).

Ako je funkcija $a(\eta)$ **nelinearna**, a $d(\eta)$ **linearna funkcija** η (što je ispunjeno u nekim slučajevima jednodimenzionalne adsorpcije koji će biti analizirani u Delu 4.5), važi $\langle d(\eta) \rangle_{\langle \eta \rangle_e} = d(\langle \eta \rangle_e)$. Jednačine (4.32) i (4.33) tada postaju:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \eta \rangle(t)}{dt} &= \langle a(\eta) \rangle - \langle d(\eta) \rangle \approx a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) + \frac{a''}{2} \langle (\Delta \eta)^2 \rangle \\ &= a(\langle \eta \rangle) - d(\langle \eta \rangle) + Q_{Ld}, \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$Q_{Ld} = \frac{a''}{2} \sigma_{Ld}^2 \quad (4.52)$$

(jer je $\langle \Delta \eta \rangle = 0$). U ravnoteži je:

$$\langle a(\eta) \rangle_e = d(\langle \eta \rangle_e), \quad \text{odn.} \quad a(\langle \eta \rangle_e) - d(\langle \eta \rangle_e) = -\frac{a''_e}{2} \sigma_{Ld,e}^2 = -Q_{Ld,e}, \quad (4.53)$$

a ravnotežna varijansa je:

$$\sigma_{Ld,e}^2 = \frac{d(\langle \eta \rangle_e)}{d'_e - a'_e} = \frac{d(\langle \eta \rangle_e)}{K} = d(\langle \eta \rangle_e) \tau_f \quad (4.54)$$

(parametri K i τ_f su definisani izrazima (4.46)).

Uslov (4.44) za jednakost ravnotežne očekivane vrednosti i rešenja determinističke jednačine u ravnoteži (tj. ravnotežne determinističke vrednosti) je:

$$\left| Q_{Ld,e} / d(\langle \eta \rangle_e) \right| \ll 1, \text{ tj. } \left| \frac{1}{2} \frac{a''_e}{d'_e - a'_e} \right| \ll 1, \quad (4.55)$$

a uslovi (4.45) se svode samo na prvi od njih (jer je drugi uslov za linearnu funkciju $d(\eta)$ uvek ispunjen):

$$\left| \frac{1}{2} a''_e \sigma_{Ld,e}^2 \right| \ll a(\langle \eta \rangle_e). \quad (4.56)$$

Ako je ispunjen uslov (4.56), važi $\langle a(\eta) \rangle_e \approx a(\langle \eta \rangle_e)$.

4.3.1.3 Uslovna očekivana vrednost slučajne promenljive

AD proces počinje da se dešava u trenutku $t=0$ ($\eta=0$ u trenutku $t=0$). Nakon nekog vremena svi procesi bitni za formiranje odziva senzora dostižu ravnotežu. Trenutak $t=t_1$ pripada vremenskom periodu nakon dostizanja ravnoteže. Vremenska t' -osa je pomerena u odnosu na t -osu ($t'=t-t_1$) tako da je u svakom trenutku $t' \geq 0$ sistem u ravnoteži (u ustaljenom, stacionarnom stanju). Za početni trenutak posmatranja u ustaljenom stanju procesa dobitaka i gubitaka izabran je trenutak $t'=0$. U ravnoteži je stanje procesa u trenutku t $\eta = \langle \eta \rangle_e + \Delta \eta$, dakle, odstupa od ravnotežne očekivane vrednosti za iznos malih fluktuacija $\Delta \eta$, $\Delta \eta \ll \langle \eta \rangle_e$. Potrebno je odrediti očekivanu vrednost slučajne promenljive u trenutku t' (tj. u trenutku $t=t_1+t'$) pod uslovom da je u trenutku $t'=0$ (odn. $t=t_1$) stanje procesa $\eta_0 = \langle \eta \rangle_e + \Delta \eta_0$. Ova očekivana vrednost se označava $(\langle \eta \rangle(t'))_{\eta_0}$, a naziva se **uslovna očekivana vrednost** u ravnoteži. Uslov da je u trenutku $t'=0$ stanje η_0 jednak je uslovu da je u trenutku $t'=0$ odstupanje od ravnotežne vrednosti jednako $\Delta \eta = \Delta \eta_0 = \eta_0 - \langle \eta \rangle_e$.

Uslovna očekivana vrednost je definisana izrazom:

$$\langle \eta \rangle (t')_{\eta_0} = \sum_{\eta=0}^{N_m} \eta P_{\eta}(\eta, t' | \eta_0, 0), \quad (4.57)$$

gde je $P_{\eta}(\eta, t' | \eta_0, 0)$ uslovna verovatnoća da u trenutku $t' < 0$ stanje procesa bude η , ako je u trenutku $t'=0$ stanje bilo η_0 . Korišćenjem master jednačine i postupka prikazanog u Delu 4.3.1.2, koji je primenjen za izvođenje jednačine (4.9), dobija se jednačina za vremensku evoluciju očekivane vrednosti:

$$\frac{d\langle \eta \rangle (t')_{\eta_0}}{dt'} = \langle a(\eta) - d(\eta) \rangle_{\eta_0}. \quad (4.58)$$

Ovom jednačinom se opisuje povratak u ravnotežu sistema koji je u trenutku $t'=0$ bio u stanju η_0 , tj. van ravnoteže (sistem izveden iz ravnoteže teži da se vrati u ravnotežu). Važi:

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} \langle \eta \rangle (t')_{\eta_0} = \langle \eta \rangle_e. \quad (4.59)$$

Razvojem u Tejlorov red izraza $a(\eta) - d(\eta)$ u okolini $\langle \eta \rangle_e$ i zadržavanjem prva dva člana reda, dobija se linearna aproksimacija koja važi za mala odstupanja (fluktuacije) oko ravnotežne (stacionarne) vrednosti:

$$a(\eta) - d(\eta) = a(\langle \eta \rangle_e) - d(\langle \eta \rangle_e) - K \cdot \Delta\eta + O(\Delta\eta^2), \quad (4.60)$$

gde je $\Delta\eta = \eta - \langle \eta \rangle_e$, a K je parametar definisan izrazom (4.46) (ako su funkcije $a(\eta)$ i $d(\eta)$ linearne ovaj parametar je K_L , dat izrazom (4.19)).

Na osnovu analogije između adsorpciono-desorpcionih i generaciono-rekombinacionih procesa, za dalju analizu je moguće primeniti postupak prikazan u referencama [169, 174]. Usrednjavanjem po ansamblu izraza (4.60) pokazuje se da je razlika $\langle a(\eta) - d(\eta) \rangle - (a(\langle \eta \rangle_e) - d(\langle \eta \rangle_e))$ reda veličine $O(\Delta\eta^2)$. Zato se zamena $a(\langle \eta \rangle_e) - d(\langle \eta \rangle_e)$ u jednačini (4.60) izrazom $\langle a(\eta) - d(\eta) \rangle$ smatra opravdanom sve dok se razmatra kvazilinearno ponašanje. U ravnoteži (tj. stacionarnom stanju, $t \rightarrow \infty$) je $\langle a(\eta) - d(\eta) \rangle = 0$ (na osnovu jednačine (4.9)), pa je jednačina (4.60):

$$a(\eta) - d(\eta) = -K \cdot \Delta\eta + O(\Delta\eta^2). \quad (4.61)$$

Zamenom ovog rezultata u (4.58) dobija se fenomenološka jednačina za uslovnu očekivanu vrednost fluktuacione komponente:

$$\frac{d(\langle \Delta\eta \rangle (t'))_{\eta_0 - \langle \eta \rangle_e}}{dt'} = -K \cdot (\langle \Delta\eta \rangle (t'))_{\eta_0 - \langle \eta \rangle_e} = -\frac{1}{\tau_f} \cdot (\langle \Delta\eta \rangle (t'))_{\eta_0 - \langle \eta \rangle_e}. \quad (4.62)$$

Prethodna jednačina se može dobiti i na sledeći način. Kada su funkcije $a(\eta)$ i $d(\eta)$ linearne ravnotežna očekivana vrednost zadovoljava determinističku jednačinu, pa je $a(\langle \eta \rangle_e) - d(\langle \eta \rangle_e) = 0$. Jednačina (4.60) se svodi na jednačinu (4.61), a od (4.58) se dobija jednačina (4.62). Isto važi i kada su $a(\eta)$ i $d(\eta)$ nelinearne funkcije, pod uslovom (4.44) (odn. ako su ispunjeni uslovi (4.45)). Ako je funkcija $a(\eta)$ nelinearna, a $d(\eta)$ linearna, jednačina (4.62) se dobija ako je ispunjen prvi od uslova (4.45). U nastavku analize će biti korišćena jednačina (4.62), smatrajući da su ovi uslovi ispunjeni (što je neophodno proveriti za svaki od slučajeva AD procesa koji će biti razmotreni u Delu 4.5).

Rešenje jednačine (4.62) je [174]:

$$(\langle \Delta\eta \rangle (t'))_{\eta_0 - \langle \eta \rangle_e} = e^{-Kt'} \cdot (\eta_0 - \langle \eta \rangle_e). \quad (4.63)$$

Uslovna očekivana vrednost slučajne promenljive u trenutku t' ako je u trenutku $t'=0$ stanje procesa η_0 je:

$$(\langle \eta \rangle (t'))_{\eta_0} = \langle \eta \rangle_e + (\langle \Delta\eta \rangle (t'))_{\eta_0 - \langle \eta \rangle_e} = \langle \eta \rangle_e + e^{-Kt'} \cdot (\eta_0 - \langle \eta \rangle_e). \quad (4.64)$$

Drugi sabirak predstavlja poremećaj broja adsorbovanih čestica u odnosu na ravnotežnu očekivanu vrednost, koji eksponencijalno opada u vremenu. Zato je fluktuacionom vremenskom konstantom $\tau_f = 1/K$ određena brzina povratka sistema u ravnotežu.

4.3.1.4 Autokorelaciona funkcija

Autokorelaciona funkcija slučajnog procesa $N(t)$ u ravnoteži, čija se stacionarnost i ergodičnost podrazumevaju, može da se odredi statističkim usrednjavanjem:

$$R_\eta(t_p) = \langle \eta(t')\eta(t'+t_p) \rangle \quad (4.65)$$

(t' -osa je pomeren u odnosu na t -osu, tako da je trenutak $t'=0$ izabran za početni trenutak posmatranja u ustaljenom stanju procesa, $t=0$ je trenutak kada AD proces počinje da se dešava na površini senzora, a t_p je pomeraj u vremenu u odnosu na trenutak t'). Pošto je proces stacionaran, ravnotežna autokorelaciona funkcija, računata

kao srednja vrednost "po ansamblu", ne zavisi od izbora vremenskih trenutaka t' i $t'+t_p$ u kojima se posmatraju vrednosti pojedinih realizacija procesa, već samo od širine vremenskog intervala između ovih trenutaka, t_p . Zbog toga je:

$$R_\eta(t_p) = \langle \eta(t')\eta(t'+t_p) \rangle = \langle \eta(0)\eta(t_p) \rangle = \sum_{k=0}^{N_m} \sum_{j=0}^{N_m} kjP(k,0; j, t_p), \quad (4.66)$$

gde je $P(k,0; j, t_p)$ združena verovatnoća događaja da je u trenutku $t'=0$ na površini k adsorbovanih čestica i da u trenutku $t'=t_p$ ima j adsorbovanih čestica. Za određivanje autokorelacione funkcije, kao i za određivanje očekivane vrednosti i varijanse slučajnog procesa, dovoljno je poznavati master jednačinu (nije neophodno da raspodela verovatnoće bude eksplicitno određena).

Korišćenjem formule za verovatnoću združenih događaja A i B ($P(AB)=P(A)P(B/A)$) dobija se:

$$R_\eta(t_p) = \sum_{k=0}^{N_m} kP(k,0) \sum_{j=0}^{N_m} jP(j, t_p / k, 0). \quad (4.67)$$

Druga suma u izrazu (4.67) jednaka je očekivanoj vrednosti slučajne promenljive η u trenutku $t'=t_p$, ako je poznato da je $\eta=k$ u trenutku $t'=0$. Ova uslovna očekivana vrednost se označava $\langle \eta \rangle(t_p)_{\eta(0)=k} = \langle \eta \rangle(t_p)_k$, a dobija se korišćenjem izraza (4.64):

$$\langle \eta \rangle(t_p)_k = \langle \eta \rangle_e + e^{-Kt_p} \cdot (k - \langle \eta \rangle_e).$$

Nakon zamene ovog rezultata jednačina (4.67) postaje:

$$\begin{aligned} R_\eta(t_p) &= \langle \eta \rangle_e^2 + e^{-Kt_p} \sum_{k=0}^{N_m} k(k - \langle \eta \rangle_e)P(k,0) \\ &= \langle \eta \rangle_e^2 + e^{-Kt_p} (\langle \eta^2 \rangle_e - \langle \eta \rangle_e^2) \\ &= \langle \eta \rangle_e^2 + \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e e^{-Kt_p}. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Autokorelaciona funkcija fluktuacionog procesa $\Delta N(t)$ u ustaljenom stanju dobija se na osnovu prethodnog izraza, korišćenjem relacije $R_\eta(t_p) = \langle \eta(0)\eta(t_p) \rangle = \langle \eta \rangle_e^2 + \langle \Delta\eta(0)\Delta\eta(t_p) \rangle = \langle \eta \rangle_e^2 + R_{\Delta\eta}(t_p)$ (važi $\langle \Delta\eta \rangle(0) = \langle \Delta\eta \rangle(t_p) = \langle \Delta\eta \rangle = 0$):

$$R_{\Delta\eta}(t_p) = \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e e^{-K|t_p|} = \sigma_e^2 e^{-K|t_p|}. \quad (4.69)$$

Dati izraz važi i za pozitivne i za negativne vrednosti vremenskog pomaka t_p .

4.3.1.5 Spektralna gustina srednje snage slučajnog procesa; Viner-Hinčinova teorema

Prema Viner-Hinčinovoj (*Wiener-Khintchine*) teoremi, dvostrana spektralna gustina srednje snage (SGSS) slučajnog procesa $\Delta N(t)$ je jednaka Furijeovoj (*Fourier*) transformaciji autokorelacione funkcije [176]:

$$S_{D,\Delta\eta}^2(f) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{\Delta\eta}(t_p) e^{-j2\pi f t_p} dt_p = 2 \int_0^{\infty} R_{\Delta\eta}(t_p) \cos(2\pi f t_p) dt_p. \quad (4.70)$$

Korišćenjem izraza (4.69) i veze jednostrane i dvostrane spektralne gustine snage, dobija se da je **jednostrana SGSS fluktuacija ravnotežnog broja adsorbovanih čestica**:

$$S_{\Delta\eta}^2(f) = 2S_{D,\Delta\eta}^2(f) = \frac{4\sigma_e^2 K}{K^2 + (2\pi f)^2} = \frac{4\sigma_e^2 \tau_f}{1 + (2\pi f)^2 \tau_f^2} = \frac{4d(\langle \eta \rangle_e) \tau_f^2}{1 + (2\pi f)^2 \tau_f^2}. \quad (4.71)$$

Potrebno je napomenuti da je izraz (4.71) dobijen korišćenjem jednačine (4.62), pa važi pod uslovima pod kojima je ona izvedena ($a(\eta)$ i $d(\eta)$ linearne funkcije, ili $a(\eta)$ i $d(\eta)$ nelinearne funkcije, a ispunjen uslov (4.44) (odn. ispunjeni uslovi (4.45)), ili $a(\eta)$ nelinearna, $d(\eta)$ linearna funkcija i ispunjen prvi od uslova (4.45)).

4.3.1.6 Raspodela verovatnoće slučajne promenljive u ravnoteži

Raspodela verovatnoće slučajne promenljive η u ravnoteži, $P_\eta(n)$, takođe može da se odredi polazeći od master jednačine. U ustaljenom stanju je $dP_\eta(n,t)/dt=0$, pa master jednačina (4.5) postaje:

$$P_\eta(n-1) \cdot a(n-1) + P_\eta(n+1) \cdot d(n+1) = P_\eta(n) \cdot (a(n) + d(n)).$$

Njeno rešenje je:

$$P_\eta(n) = P_\eta(0) \prod_{k=0}^{n-1} a(k) / \prod_{k=1}^n d(k). \quad (4.72)$$

$P_\eta(0)$ je konstanta koja se određuje iz uslova normiranosti verovatnoće

$$\left(\sum_{n=0}^{N_m} P_\eta(n) = 1\right).$$

4.3.2 Pristup zasnovan na Lanževenovoj jednačini

Lanževenova (*Langevin*) jednačina je stohastička diferencijalna jednačina, koja se zasniva na fenomenološkoj jednačini (4.9) za moment prvog reda (očekivanu vrednost) slučajne promenljive, a takođe i ona koja se zasniva na fenomenološkoj jednačini za uslovnu očekivanu vrednost fluktuacione komponente (tj. na linearizovanoj fenomenološkoj jednačini (4.62), u kojoj je uslovom specificirano stanje koje se smatra početnim) [174]. Obe fenomenološke jednačine su dobijene iz master jednačine. Fenomenološka jednačina opisuje brzinu promene posmatrane veličine, a prema Onzagerovom (*Onsager*) principu [177] ona može da se koristi za opisivanje regresije posmatrane veličine od proizvoljnog specificiranog početnog stanja, tako što se odnosi na statistički uslovno usrednjenu vrednost slučajne veličine (na očekivanu vrednost slučajne veličine u posmatranom trenutku, pod uslovom da je poznata vrednost slučajne veličine u početnom trenutku) [169]. Kod Lanževenovog pristupa, fenomenološka jednačina se koristi u notaciji u kojoj se izostavlja uslovno usrednjavanje, a dodaje stohastički član poznat kao Lanževenov izvor, $\xi(t)$. Fenomenološke jednačine (4.9) i (4.62) tada dobijaju formu Lanževenove jednačine:

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = a(\eta) - d(\eta) + \xi(t), \quad (4.73)$$

$$\frac{d(\Delta\eta(t))}{dt} = -\frac{1}{\tau_f} \cdot \Delta\eta(t) + \zeta(t). \quad (4.74)$$

Lanževenov izvor može da se predstavi kao $\xi(t) = \Delta a(t) - \Delta d(t)$, gde su $\Delta a(t)$ i $\Delta d(t)$ stohastičke komponente brzina adsorpcije i desorpcije.

Radi konzistentnosti sa jednačinama (4.9) i (4.62), stohastički član $\xi(t)$ mora da zadovolji određene uslove. Prvo, potrebno je da važi $\langle \xi(t) \rangle_{\eta(0)=\eta_0} = 0$, za svako $t > 0$ i proizvoljno η_0 . Takođe, pošto očekivana vrednost $\langle \xi(t) \rangle$ treba da bude nezavisna od izbora početne vrednosti, potrebno je da korelacija sa $\xi(0)$ bude jednaka nuli za svaki

pozitivan vremenski pomak, pa i infinitezimalni. Zaključuje se da su dva potrebna i dovoljna uslova:

$$1) \langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (\text{za usrednjavanje u vremenskom intervalu proizvoljne} \quad (4.75)$$

širine T , $0 < T < \infty$),

$$2) \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \Xi \cdot \delta(t-t'), \text{ tj. } \langle \xi(t)\xi(t+t_p) \rangle = \Xi \cdot \delta(t_p). \quad (4.76)$$

Primenom Viner-Hinčinove teoreme, dobija se da je jednostrana spektralna gustina srednje kvadratne vrednosti Lanževenovog izvora:

$$S_{\xi}^2(f) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \Xi \delta(t_p) e^{-j2\pi f t_p} dt_p = 2\Xi, \quad (4.77)$$

tj. spektar Lanževenovog izvora je nezavisan od učestanosti (beli spektar).

Primenom Furijeove analize dobija se Lanževenova jednačina (4.74) u frekvencijskom domenu ($\omega = 2\pi f$):

$$j\omega \Delta N(j\omega) = -\frac{1}{\tau_f} \cdot \Delta N(j\omega) + \xi(j\omega), \quad (4.78)$$

a zatim i jednostrana SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica:

$$S_{\Delta N}^2(\omega) = |\Delta N^2(\omega)| = |\Delta N(j\omega)\Delta N(-j\omega)| = \frac{S_{\xi}^2 \tau_f^2}{1 + \omega^2 \tau_f^2}. \quad (4.79)$$

Primenom Lanževenovog postupka dobijena je veza između spektara Markovljeve slučajne promenljive $\eta(t)$ i slučajne promenljive $\xi(t)$.

Izraz za spektar Lanževenovog izvora, S_{ξ}^2 , može se dobiti primenom formalnog statističkog pristupa u kojem se polazi od jednačine (4.74) [169]. U ovom radu, određivanje S_{ξ}^2 može značajno da se pojednostavi pošto je izraz za jednostranu SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica već određen (formula (4.71)). Izjednačavanjem izraza (4.79) i (4.71) dobija se:

$$\Xi = 2d(\langle \eta \rangle_e), \quad S_{\xi}^2 = 4d(\langle \eta \rangle_e). \quad (4.80)$$

Jednačinom (4.80) uspostavljena je važna veza između spektralne gustine srednje snage Lanževenovog izvora i ravnotežne brzine desorpcije.

Lanževenov pristup (dobijanje jednačina u Lanževenovom obliku (4.73) i (4.74) i određivanje spektra Lanževenovog izvora) je zasnovan na rezultatima koji proističu iz master jednačine. Međutim, uobičajeno je da se Lanževenove jednačine uvode *ad hoc*, polazeći od kinetičke (makroskopske) jednačine (za $N_D(t)$), bez potrebe za složenom statističkom analizom. Zahvaljujući tome, određivanje spektralne gustine snage fluktuacione veličine ovim pristupom je najčešće veoma efikasno. Naime, posmatranjem jednačine (4.73) zaključuje se da se ona može dobiti direktno iz kinetičke jednačine (npr. (3.14) ili (3.135)), dodavanjem Lanževenovog izvora sa desne strane jednačine. Jednačina (4.74) se dobija na sledeći način. Kada su $a(N(t))$ i $d(N(t))$ linearne funkcije, zamenom izraza $N(t)=N_e+\Delta N(t)$ u makroskopsku kinetičku jednačinu (npr. (3.18)), dobija se linearna jednačina:

$$\frac{d\Delta N(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_L} \Delta N(t). \quad (4.81)$$

Kada $a(N(t))$ i $d(N(t))$ nisu linearne funkcije promenljive $N(t)$, vrši se njihov razvoj u Tejlorov red po N u okolini ravnotežne vrednosti N_e , i zadržavaju se samo prva dva člana razvoja. Na taj način se od polazne kinetičke jednačine (npr. (3.135)) dobija linearizovana jednačina za fluktuacije:

$$\frac{d\Delta N}{dt} = \left(\frac{\partial a}{\partial N} - \frac{\partial d}{\partial N} \right) \Big|_{N=N_e} \cdot \Delta N = -\frac{1}{\tau_f} \cdot \Delta N. \quad (4.82)$$

Lanževenova jednačina (4.74) se dobija dodavanjem Lanževenovog izvora sa desne strane jednačine (4.81), odn. (4.82).

Spektar Lanževenovog izvora takođe može da se odredi iz kinetičke jednačine, jer je prema (4.80) spektar jednak četverostrukoj vrednosti ravnotežne brzine desorpcije.

Primena Lanževenovog pristupa u slučajevima kada funkcije $a(\eta)$ i $d(\eta)$ nisu linearne je opravdana ako su ispunjeni isti uslovi pod kojima je izvedena jednačina (4.62).

4.3.3 Spektralna gustina snage fluktuacija odziva senzora

U zavisnosti od vrste adsorpcionog senzora, parametar senzorskog elementa koji se menja proporcionalno broju adsorbovanih čestica može biti masa, rezonantna

učestanost, površinsko naprežanje, indeks prelamanja, provodnost, ili dr.. Trenutna vrednost ovog parametra, kojom je određen vremenski odziv senzora, jednaka je proizvodu trenutnog broja adsorbovanih čestica $N(t)$ i faktora proporcionalnosti m (koji je jednak doprinosu jedne adsorbovane čestice vremenskom odzivu) prema izrazu (3.27):

$$r(t) = mN(t). \quad (4.83)$$

U ravnoteži važi:

$$r(t) = \langle r \rangle_e + \Delta r(t), \quad (4.84)$$

gde je $\langle r \rangle_e$ ravnotežna očekivana vrednost, a $\Delta r(t)$ označava fluktuacije:

$$\Delta r(t) = m\Delta N(t). \quad (4.85)$$

Jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija odziva u ravnoteži je prema Viner-Hinčinovoj teoremi jednaka Furijeovoj transformaciji autokorelacione funkcije te veličine, $R_{\Delta r}(t_p)$:

$$\begin{aligned} S_{\Delta r}^2(\omega) &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} R_{\Delta r}(t_p) e^{-j\omega t_p} dt_p = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Delta r(0)\Delta r(t_p) \rangle e^{-j\omega t_p} dt_p \\ &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} m^2 \langle \Delta \eta(0)\Delta \eta(t_p) \rangle e^{-j\omega t_p} dt_p = 2m^2 \int_{-\infty}^{+\infty} R_{\Delta \eta} e^{-j\omega t_p} dt_p = m^2 S_{\Delta \eta}^2(\omega). \end{aligned} \quad (4.86)$$

Nakon zamene izraza (4.71) dobija se izraz za **jednostranu spektralnu gustinu srednje snage fluktuacija odziva u ravnoteži**:

$$S_{\Delta r}^2(f) = \frac{4m^2 d(\langle \eta \rangle_e) \tau_f^2}{1 + (2\pi f)^2 \tau_f^2}. \quad (4.87)$$

Dobijena spektralna gustina je Lorencovog (*Lorentz*) tipa – ima zaravnjen deo, tzv. plato, u oblasti niskih učestanosti ($f \ll 1/(2\pi\tau_f)$), a sa porastom učestanosti monotono opada. Položaj karakterističnog "kolena" krive je određen učestanošću $f=1/(2\pi\tau_f)$, na kojoj $S_{\Delta r}^2(f)$ ima 2 puta manju vrednost u odnosu na plato.

4.4 Statistička teorija višekomponentnog AD procesa

4.4.1 Pristup zasnovan na Master jednačini

4.4.1.1 Master jednačina

U trenutku t na površini senzora će biti adsorbovano n_1 čestica komponente 1, n_2 čestica komponente 2, ..., n_n čestica n -te komponente složenog procesa dobitaka i gubitaka, tj. stanje n -komponentnog procesa će biti $\boldsymbol{\eta}=[n_1 \ n_2 \ \dots \ n_n]^T$ ako je:

1. u prethodnom trenutku $(t-\delta t)$ sistem bio u stanju $\boldsymbol{\eta}^*=[n_1^* \ n_2^* \ \dots \ n_n^*]^T$ i desila se adsorpcija ili desorpcija jedne čestice samo jedne komponente (komponente 1, ili komponente 2, ... ili komponente n) tokom vremenskog intervala $(t-\delta t, t]$, $\delta t \rightarrow 0$; ako je to čestica k -te komponente, biće: $n_k^*=n_k-1$ ili $n_k^*=n_k+1$, i $n_j^*=n_j$ za ostale komponente kojih ima $n-1$; za ovaj događaj, koji predstavlja prelazak iz stanja $\boldsymbol{\eta}^*$ u stanje $\boldsymbol{\eta}$, uvodi se oznaka $A_{\boldsymbol{\eta}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}$;

ili ako je:

2. u prethodnom trenutku $(t-\delta t)$ sistem bio u stanju $\boldsymbol{\eta}=[n_1 \ n_2 \ \dots \ n_n]^T$ i nije se desila promena broja adsorbovanih čestica nijedne komponente tokom vremenskog intervala $(t-\delta t, t]$, $\delta t \rightarrow 0$ (događaj C).

Smatra se da je verovatnoća promene broja adsorbovanih čestica dve ili više komponenti tokom vremenskog intervala trajanja $\delta t \rightarrow 0$ zanemarljivo mala.

Tada je verovatnoća da je u trenutku t proces u stanju $\boldsymbol{\eta}$:

$$P_{\boldsymbol{\eta}}(\mathbf{N}(t) = \boldsymbol{\eta}) = \sum_{\substack{i=1 \\ \boldsymbol{\eta}_i^* \neq \boldsymbol{\eta}}}^{2n} P(\mathbf{N}(t-\delta t) = \boldsymbol{\eta}_i^*; A_{\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}) + P(\mathbf{N}(t-\delta t) = \boldsymbol{\eta}; C). \quad (4.88)$$

Sumiranje u prvom članu sa desne strane jednačine (4.88) se vrši tako da obuhvati sva moguća stanja $\boldsymbol{\eta}^*$ iz kojih se može preći u stanje $\boldsymbol{\eta}$ na način opisan u tački 1, što znači da $\boldsymbol{\eta}_i^*$ može biti $[n_1-1 \ n_2 \ \dots \ n_n]^T$, $[n_1+1 \ n_2 \ \dots \ n_n]^T$, $[n_1 \ n_2-1 \ \dots \ n_n]^T$, $[n_1 \ n_2+1 \ \dots \ n_n]^T$, ... $[n_1 \ n_2 \ \dots \ n_{n-1}]^T$ ili $[n_1 \ n_2 \ \dots \ n_{n+1}]^T$. Ovi vektori (ukupno ih je $2n$) mogu da se označe sa $\boldsymbol{\eta}^*_{(n-1)}$, $\boldsymbol{\eta}^*_{(n+1)}$, $\boldsymbol{\eta}^*_{(n_2-1)}$, $\boldsymbol{\eta}^*_{(n_2+1)}$, ..., $\boldsymbol{\eta}^*_{(n_{m-1})}$ i $\boldsymbol{\eta}^*_{(n_{m+1})}$, respektivno, da bi se istakla razlika između svakog od njih i vektora stanja $\boldsymbol{\eta}$. $P(\mathbf{N}(t-\delta t) = \boldsymbol{\eta}_i^*; A_{\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}})$ je verovatnoća

združenih događaja $\mathbf{N}(t-\delta t)=\boldsymbol{\eta}_i^*$ i $A_{\boldsymbol{\eta}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}$. Umesto $P_{\boldsymbol{\eta}}(\mathbf{N}(t)=\boldsymbol{\eta})$ u daljem tekstu će biti korišćena kraća oznaka $P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t)$, a za pomenuto sumiranje će biti korišćena oznaka Σ^* . Verovatnoća stanja $\boldsymbol{\eta}$ u trenutku t je verovatnoća vektora $[n_1 \ n_2 \ \dots \ n_n]^T$, tj. verovatnoća uređene n -torke (n_1, n_2, \dots, n_n) :

$$P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) = P_{\boldsymbol{\eta}}([n_1 \ n_2 \ \dots \ n_n]^T, t) = P_{\boldsymbol{\eta}}((n_1, n_2, \dots, n_n), t). \quad (4.89)$$

Transformacijama izraza sa desne strane formule (4.88) dobija se:

$$P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) = \sum^* P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_i^*, t - \delta t) P(A_{\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}} | \boldsymbol{\eta}_i^*, t - \delta t) + P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t - \delta t) P(C | \boldsymbol{\eta}, t - \delta t). \quad (4.90)$$

U izrazu (4.90) $P(A_{\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}} | \boldsymbol{\eta}_i^*, t - \delta t)$ označava verovatnoću da se tokom vremenskog intervala $(t, t - \delta t]$ stanje procesa promeni iz $\boldsymbol{\eta}_i^*$ u $\boldsymbol{\eta}$. Ova verovatnoća se naziva **verovatnoća prelaza** i može da se prikaže kao (za $\delta t \rightarrow 0$) [172]:

$$P(A_{\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}} | \boldsymbol{\eta}_i^*, t - \delta t) = W_{\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_i^*) \cdot \delta t, \quad (4.91)$$

gde je $W_{\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_i^*)$ verovatnoća prelaza $\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}$ u jedinici vremena (naziva se i funkcija sklonosti višekomponentnog slučajnog procesa), koja zavisi samo od stanja $\boldsymbol{\eta}_i^*$ (osobina Markovljevog procesa), tj. od broja adsorbovanih čestica svih komponenti u trenutku $t - \delta t$.

Uslovna verovatnoća događaja C ako je u trenutku $t - \delta t$ stanje sistema $\boldsymbol{\eta}$, jednaka je:

$$\begin{aligned} P(C | \boldsymbol{\eta}, t - \delta t) &= P(\prod^* \overline{A_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_i^*}} | \boldsymbol{\eta}, t - \delta t) = P(\sum^* A_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_i^*} | \boldsymbol{\eta}, t - \delta t) \\ &= 1 - P(\sum^* A_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_i^*} | \boldsymbol{\eta}, t - \delta t) = 1 - \sum^* P(A_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_i^*} | \boldsymbol{\eta}, t - \delta t) \end{aligned} \quad (4.92)$$

(\prod^* označava množenje po svim mogućim stanjima $\boldsymbol{\eta}^*$, koja zadovoljavaju uslove navedene pod tačkom 1). Zamenom izraza (4.91) i (4.92) u (4.90), dobija se:

$$P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) = \sum^* P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_i^*, t - \delta t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_i^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_i^*) \delta t + P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t - \delta t) \cdot \left(1 - \sum^* W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_i^*}(\boldsymbol{\eta}) \delta t \right). \quad (4.93)$$

Pošto je:

$$\frac{dP_{\eta}(\eta, t)}{dt} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{P_{\eta}(\eta, t) - P_{\eta}(\eta, t - \delta t)}{\delta t},$$

na osnovu (4.93) se dobija **master jednačina**:

$$\frac{dP_{\eta}(\eta, t)}{dt} = \sum^* P_{\eta}(\eta_i^*, t) \cdot W_{\eta_i^* \rightarrow \eta}(\eta_i^*) - P_{\eta}(\eta, t) \cdot \sum^* W_{\eta \rightarrow \eta_i^*}(\eta). \quad (4.94)$$

Master jednačina je jednačina "dobitaka i gubitaka" za verovatnoću svakog stanja η : prvi član sa desne strane predstavlja "dobitak" usled svih mogućih prelaza (iz stanja $\eta_{(nj+1)}^*$ i $\eta_{(nj-1)}^*$, $j=1,2,\dots,n$) u stanje η tokom intervala širine dt , a drugi član predstavlja "gubitak" usled svih mogućih prelaza iz stanja η (u stanja $\eta_{(nj+1)}^*$ i $\eta_{(nj-1)}^*$, $j=1,2,\dots,n$). Master jednačinom je određena verovatnoća da n -dimenziona slučajna promenljiva bude u stanju η u trenutku t , $t \geq 0$, ako je poznato stanje u početnom trenutku $\eta(0)$. Polazeći od master jednačine mogu da se odrede momenti slučajne promenljive (očekivana vrednost, varijansa, korelaciona funkcija) bez određivanja izraza za raspodelu verovatnoće $P_{\eta}(\eta, t)$.

4.4.1.2 Očekivana vrednost n -dimenzione slučajne promenljive; Matrica varijansi i kovarijansi n -dimenzione slučajne promenljive

Očekivana vrednost vektora slučajnih promenljivih η je po definiciji:

$$\langle \eta \rangle (t) = [\langle \eta_1(t) \rangle \ \langle \eta_2(t) \rangle \ \dots \ \langle \eta_n(t) \rangle]^T = \sum_{\eta} \eta P_{\eta}(\eta, t) \quad (4.95)$$

(sumiranje se vrši po svim mogućim stanjima η).

Množenjem jednačine (4.94) sa η i sabiranjem po svim η , dobija se:

$$\frac{d}{dt} \langle \eta \rangle (t) = \sum_{\eta} \sum^* \eta P_{\eta}(\eta_i^*, t) \cdot W_{\eta_i^* \rightarrow \eta}(\eta_i^*) - \sum_{\eta} \left(\eta P_{\eta}(\eta, t) \cdot \sum^* W_{\eta \rightarrow \eta_i^*}(\eta) \right). \quad (4.96)$$

Na osnovu jednačine (4.96) jednačina za očekivanu vrednost prve slučajne promenljive (tj. broja adsorbovanih čestica prve supstance) je:

$$\frac{d}{dt} \langle \eta_1 \rangle (t) = \sum_{\eta} \sum^* \eta_1 P_{\eta}(\eta_i^*, t) \cdot W_{\eta_i^* \rightarrow \eta}(\eta_i^*) - \sum_{\eta} \left(\eta_1 P_{\eta}(\eta, t) \cdot \sum^* W_{\eta \rightarrow \eta_i^*}(\eta) \right).$$

Kada se suma \sum^* napiše u razvijenom obliku, prethodni izraz postaje:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \eta_1 \rangle (t) = & \sum_{\boldsymbol{\eta}} \left[\eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^*) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^*) \right. \\
& + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_2-1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_2-1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_2-1)}^*) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_2+1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_2+1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_2+1)}^*) \\
& + \dots + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^*) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^*) \\
& + \dots + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_n-1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_n-1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_n-1)}^*) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_n+1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_n+1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_n+1)}^*) \left. \right] \\
& - \sum_{\boldsymbol{\eta}} \left[\eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) \right. \\
& + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_2-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_2+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) \\
& + \dots + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) \\
& \left. + \dots + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_n-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_n+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) \right]. \quad (4.97)
\end{aligned}$$

Suma po svim $\boldsymbol{\eta}$ označava višestruko sumiranje $\sum_{\eta_1=0}^{N_{m,1}} \sum_{\eta_2=0}^{N_{m,2}} \dots \sum_{\eta_n=0}^{N_{m,n}}$. Da bismo

pojednostavili prethodnu jednačinu, prvo ćemo posmatrati članove kod kojih se prelazi dešavaju na svim drugim komponentama vektora $\boldsymbol{\eta}$, osim na prvog. Kao njihovog predstavnika dovoljno je posmatrati članove koji se odnose na prelaze na k -tom elementu vektora $\boldsymbol{\eta}$ (tj. na adsorpciju i desorpciju k -te komponente). Mogući prelazi su tada između stanja $\boldsymbol{\eta} = [\eta_1 \ \eta_2 \ \dots \ \eta_k \ \dots \ \eta_n]^T$ i $\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^* = [\eta_1 \ \eta_2 \ \dots \ \eta_{k-1} \ \dots \ \eta_n]^T$, kao i između stanja $\boldsymbol{\eta}$ i $\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^* = [\eta_1 \ \eta_2 \ \dots \ \eta_{k+1} \ \dots \ \eta_n]^T$. Ako se izdvoje članovi sa ovim prelazima i promeni redosled sumiranja u višestrukoj sumi, tako da se prvo vrši sumiranje po svim η_k , dobija se:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\eta_1=0}^{N_{m,1}} \sum_{\eta_2=0}^{N_{m,2}} \dots \sum_{\eta_n=0}^{N_{m,n}} \left\{ \sum_{\eta_k=1}^{N_{m,k}} P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^*) + \sum_{\eta_k=0}^{N_{m,k}-1} P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^*) \right. \\
& \left. - \sum_{\eta_k=1}^{N_{m,k}} P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) - \sum_{\eta_k=0}^{N_{m,k}-1} P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) \right\}. \quad (4.98)
\end{aligned}$$

Uvođenjem smene $\eta_k-1 = \mu_k$ u prvu sumu i smene $\eta_k+1 = \lambda_k$ u drugu sumu prethodnog izraza, dobija se:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\eta_1=0}^{N_{m,1}} \eta_1 \sum_{\eta_2=0}^{N_{m,2}} \cdots \sum_{\eta_n=0}^{N_{m,n}} \left\{ \sum_{\mu_k=0}^{N_{m,k}-1} P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\mu_k)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\mu_k)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\mu_k+1)}}(\boldsymbol{\eta}_{(\mu_k)}^*) + \sum_{\lambda_k=1}^{N_{m,k}} P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\lambda_k)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\lambda_k)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\lambda_k-1)}}(\boldsymbol{\eta}_{(\lambda_k)}^*) \right. \\
& \left. - \sum_{\eta_k=1}^{N_{m,k}} P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_k-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) - \sum_{\eta_k=0}^{N_{m,k}-1} P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_k+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) \right\} = 0, \quad (4.99)
\end{aligned}$$

jer se prvi i četvrti član međusobno potiru, kao i drugi i treći. Isti rezultat se dobija i za sve druge članove izraza (4.97) kod kojih se prelazi dešavaju na jednoj od svih drugih komponenti vektora $\boldsymbol{\eta}$, osim prve. Dakle, jednačina (4.97) postaje:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \eta_1 \rangle (t) &= \sum_{\boldsymbol{\eta}} [\eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^*) + \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^*) \\
& - \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) - \eta_1 P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^*}(\boldsymbol{\eta})]. \quad (4.100)
\end{aligned}$$

Sličnom transformacijom izraza sa desne strane jednačine (4.100), onoj koja je primenjena na izraz (4.99), dobija se:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \eta_1 \rangle (t) &= \sum_{\boldsymbol{\eta}} [P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot (W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) - W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}))] \\
& = \langle W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_1+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) - W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_1-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) \rangle. \quad (4.101)
\end{aligned}$$

Na isti način mogu da se izvedu jednačine za srednju vrednost preostale $n-1$ slučajne promenljive. Za i -tu slučajnu promenljivu, $i=1, 2, \dots, n$, važi:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \eta_i \rangle (t) &= \sum_{\boldsymbol{\eta}} [P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot (W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_i+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) - W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_i-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}))] \\
& = \langle W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_i+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) - W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_i-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) \rangle. \quad (4.102)
\end{aligned}$$

Verovatnoće prelaza u jedinici vremena $W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_i+1)}^*}(\boldsymbol{\eta})$ i $W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(\eta_i-1)}^*}(\boldsymbol{\eta})$ moguće je smatrati jednakim efektivnoj brzini adsorpcije $a_i(\boldsymbol{\eta})=a_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ i efektivnoj brzini desorpcije $d_i(\boldsymbol{\eta})=d_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ i -te komponente, respektivno, kada su fluktuacije male u odnosu na očekivanu vrednost slučajne promenljive [175]. Sledi:

$$\frac{d}{dt} \langle \eta_i \rangle (t) = \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle = \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle - \langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle, \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (4.103)$$

ili u matričnom obliku:

$$\frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\eta} \rangle (t) = \langle \mathbf{A}_v(\boldsymbol{\eta}) - \mathbf{D}_v(\boldsymbol{\eta}) \rangle = \langle \mathbf{A}_v(\boldsymbol{\eta}) \rangle - \langle \mathbf{D}_v(\boldsymbol{\eta}) \rangle, \quad (4.104)$$

gde je $\mathbf{A}_v(\boldsymbol{\eta}) = [a_1(\boldsymbol{\eta}) \ a_2(\boldsymbol{\eta}) \ \dots \ a_n(\boldsymbol{\eta})]^T$, $\mathbf{D}_v(\boldsymbol{\eta}) = [d_1(\boldsymbol{\eta}) \ d_2(\boldsymbol{\eta}) \ \dots \ d_n(\boldsymbol{\eta})]^T$.

Sistem jednačina (4.103), odn. (4.104) za srednju vrednost višekomponentne slučajne promenljive $\boldsymbol{\eta}$ proistekao je iz master jednačine i koristi se za dobijanje **vremenske evolucije očekivanih vrednosti slučajnih promenljivih** (tj. brojeva adsorbovanih čestica svakog adsorbata) $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$: $\langle \eta_1 \rangle (t), \langle \eta_2 \rangle (t), \dots, \langle \eta_n \rangle (t)$.

U ustaljenom stanju (tj. u uslovima ravnoteže), koje se uspostavlja kada se završe svi prelazni procesi, važi $d\langle \eta_i \rangle (t)/dt = 0$ za svako $i, i=1, 2, \dots, n$. Tada se, polazeći od jednačine (4.103), dobija sistem jednačina za **očekivane vrednosti u ustaljenom stanju (ravnotežne očekivane vrednosti)** $\langle \eta_1 \rangle_e, \langle \eta_2 \rangle_e, \dots, \langle \eta_n \rangle_e$, koje su elementi vektora $\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e = [\langle \eta_1 \rangle_e \ \langle \eta_2 \rangle_e \ \dots \ \langle \eta_n \rangle_e]^T$:

$$\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\boldsymbol{\eta} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = \langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\boldsymbol{\eta} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}. \quad (4.105)$$

U slučaju višekomponentnog slučajnog procesa **analiza varijanse** obuhvata određivanje jednačine koja opisuje vremensku zavisnost elemenata matrice (dimenzija $n \times n$):

$$\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle (t) = \langle (\Delta \boldsymbol{\eta}) \cdot (\Delta \boldsymbol{\eta})^T \rangle (t) = \sum_{\boldsymbol{\eta}} (\Delta \boldsymbol{\eta}) \cdot (\Delta \boldsymbol{\eta})^T P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t), \quad (4.106)$$

koja se naziva **matrica varijansi i kovarijansi**. U prethodnom izrazu $\Delta \boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta} - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle$ je matrica-kolona, a $\Delta \boldsymbol{\eta}^T$ matrica-vrsta, dobijena transponovanjem $\Delta \boldsymbol{\eta}$. Sumiranje u jednačini (4.106) se vrši po svim mogućim stanjima $\boldsymbol{\eta}$. Elementi (i, j) matrice $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle$ su očekivane vrednosti proizvoda $\Delta \eta_i \Delta \eta_j, i, j=1, 2, \dots, n$. Za $i=j$ ove srednje vrednosti su **varijanse** $\langle \Delta \eta_i^2 \rangle$, a za $i \neq j$ **kovarijanse** $\langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle$:

$$\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle (t) = \begin{bmatrix} \langle \Delta \eta_1^2 \rangle (t) & \langle \Delta \eta_1 \Delta \eta_2 \rangle (t) & \dots & \langle \Delta \eta_1 \Delta \eta_i \rangle (t) & \dots & \langle \Delta \eta_1 \Delta \eta_n \rangle (t) \\ \langle \Delta \eta_2 \Delta \eta_1 \rangle (t) & \langle \Delta \eta_2^2 \rangle (t) & \dots & \langle \Delta \eta_2 \Delta \eta_i \rangle (t) & \dots & \langle \Delta \eta_2 \Delta \eta_n \rangle (t) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_1 \rangle (t) & \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_2 \rangle (t) & \dots & \langle \Delta \eta_i^2 \rangle (t) & \dots & \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_n \rangle (t) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \langle \Delta \eta_n \Delta \eta_1 \rangle (t) & \langle \Delta \eta_n \Delta \eta_2 \rangle (t) & \dots & \langle \Delta \eta_n \Delta \eta_i \rangle (t) & \dots & \langle \Delta \eta_n^2 \rangle (t) \end{bmatrix}.$$

Važi:

$$\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle (t) = \langle \boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\eta}^T \rangle (t) - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle (t) \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle (t) \quad (4.107)$$

$$\langle \boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\eta}^T \rangle (t) = \sum_{\boldsymbol{\eta}} \boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\eta}^T P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t). \quad (4.108)$$

Diferenciranjem jednačine (4.108) po vremenu i korišćenjem master jednačine (jednačina (4.94)) dobija se:

$$\frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\eta}^T \rangle (t) = \sum_{\boldsymbol{\eta}} \sum_{\boldsymbol{\eta}^*} \boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\eta}^T P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}^*) - \sum_{\boldsymbol{\eta}} \left(\boldsymbol{\eta} \cdot \boldsymbol{\eta}^T P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot \sum_{\boldsymbol{\eta}^*} W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}^*}(\boldsymbol{\eta}) \right). \quad (4.109)$$

Za element (i, j) matrice $\boldsymbol{\eta} \boldsymbol{\eta}^T$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$), važi:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \eta_i \eta_j \rangle (t) &= \sum_{\boldsymbol{\eta}} (\eta_i \eta_j P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(i-1)}^*, t) W_{\boldsymbol{\eta}_{(i-1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(i-1)}^*)) \\ &+ \sum_{\boldsymbol{\eta}} (\eta_i \eta_j P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(i+1)}^*, t) W_{\boldsymbol{\eta}_{(i+1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(i+1)}^*)) \\ &+ \sum_{\boldsymbol{\eta}} (\eta_i \eta_j P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(j-1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(j-1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(j-1)}^*)) \\ &+ \sum_{\boldsymbol{\eta}} (\eta_i \eta_j P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(j+1)}^*, t) \cdot W_{\boldsymbol{\eta}_{(j+1)}^* \rightarrow \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}_{(j+1)}^*)) \\ &- \sum_{\boldsymbol{\eta}} \left(\eta_i \eta_j P_{\boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta}, t) \cdot (W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(i-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) + W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(i+1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) + W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(j-1)}^*}(\boldsymbol{\eta}) + W_{\boldsymbol{\eta} \rightarrow \boldsymbol{\eta}_{(j+1)}^*}(\boldsymbol{\eta})) \right). \quad (4.110) \end{aligned}$$

Razlikuju se dve grupe slučajeva:

a) $i \neq j$

Uvođenjem smene $\eta_{i-1} = \mu_i$ u prvu sumu izraza sa desne strane jednačine (4.110), zatim $\eta_{i+1} = \lambda_i$ u drugu sumu, $\eta_{j-1} = \zeta_j$ u treću i $\eta_{j+1} = \kappa_i$ u četvrtu, dobija se:

$$\frac{d}{dt} \langle \eta_i \eta_j \rangle (t) = \langle \eta_i [a_j(\boldsymbol{\eta}) - d_j(\boldsymbol{\eta})] \rangle + \langle \eta_j [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle. \quad (4.111)$$

b) $i = j$

Sličnim postupkom kao pod a) dobija se:

$$\frac{d}{dt} \langle \eta_i^2 \rangle (t) = \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) + d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle + 2 \langle \eta_i [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle. \quad (4.112)$$

Na osnovu izraza (4.107) mogu da se napišu jednačine za pojedinačne elemente matrice kovarijansi i varijansi:

a) za $i \neq j$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle (t) &= \frac{d}{dt} \langle \eta_i \eta_j \rangle (t) - \frac{d}{dt} (\langle \eta_i \rangle (t) \langle \eta_j \rangle (t)) \\ &= \frac{d}{dt} \langle \eta_i \eta_j \rangle (t) - \langle \eta_i \rangle (t) \frac{d}{dt} \langle \eta_j \rangle (t) - \langle \eta_j \rangle (t) \frac{d}{dt} \langle \eta_i \rangle (t), \end{aligned}$$

a korišćenjem izraza (4.103) i (4.111):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle (t) &= \langle (\eta_i - \langle \eta_i \rangle) [a_j(\boldsymbol{\eta}) - d_j(\boldsymbol{\eta})] \rangle \\ &\quad + \langle (\eta_j - \langle \eta_j \rangle) [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle. \end{aligned} \quad (4.113)$$

Na osnovu prethodnih izraza se može zaključiti da važi:

$$\langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle (t) = \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_i \rangle (t) \quad (4.114)$$

za svaki par (i, j) , $i \neq j$, tj. da je matrica $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle$ simetrična.

b) za $i=j$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle (\Delta \eta_i)^2 \rangle (t) &= \frac{d}{dt} \langle \eta_i^2 \rangle (t) - \frac{d}{dt} ((\langle \eta_i \rangle (t))^2) \\ &= \frac{d}{dt} \langle \eta_i^2 \rangle (t) - 2 \langle \eta_i \rangle (t) \frac{d}{dt} \langle \eta_i \rangle (t), \end{aligned}$$

što nakon zamene (4.103) i (4.112) daje jednačinu:

$$\frac{d}{dt} \langle (\Delta \eta_i)^2 \rangle (t) = \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) + d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle + 2 \langle (\eta_i - \langle \eta_i \rangle) [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle, \quad (4.115)$$

koja se u slučaju jednodimenzionalnog AD procesa svodi na jednačinu (4.12).

Kovarijanse $\langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle (t)$, $i, j=1, 2, \dots, n$, koje su (i, j) elementi matrice $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle (t)$, $i \neq j$, i **varijanse** $\langle \Delta \eta_i^2 \rangle (t)$, $i=1, 2, \dots, n$, koje su (i, i) elementi matrice $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle (t)$, dobijaju se rešavanjem ukupno $n(n+1)/2$ jednačina: n jednačina oblika (4.115) i $n(n-1)/2$ jednačina oblika (4.114) (za sve parove (i, j) , $i, j=1, 2, \dots, n$, $i \neq j$, ima ukupno

$n^2-n=n(n-1)$ jednačina oblika (4.114), ali je broj međusobno različitih jednačina $n(n-1)/2$, jer je za svaki par (i, j) jednačina ista kao za par (j, i) .

U ravnoteži je $d\langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle(t)/dt=0$. Polazeći od jednačine (4.114), za $i \neq j$, $i, j=1, 2, \dots, n$, tada važi:

$$\langle \Delta \eta_i [a_j(\boldsymbol{\eta}) - d_j(\boldsymbol{\eta})] \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} + \langle \Delta \eta_j [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = 0, \quad (4.116)$$

$$\langle \Delta \eta_i \frac{d\eta_j}{dt} \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} + \langle \Delta \eta_j \frac{d\eta_i}{dt} \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = 0. \quad (4.117)$$

U ravnoteži se, na osnovu jednačine (4.115), za $i=j$, $i=1, 2, \dots, n$, dobija:

$$\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) + d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} + 2\langle \Delta \eta_i [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = 0, \quad (4.118)$$

a na osnovu jednačine (4.105):

$$\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} + \langle \Delta \eta_i [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = 0$$

ili:

$$\langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} + \langle \Delta \eta_i [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta}=\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = 0.$$

Kada su sve brzine adsorpcije i desorpcije **linearne funkcije** (jednake linearnoj kombinaciji) n promenljivih η_k ($k=1,2,\dots,n$), tj. $a_i(\boldsymbol{\eta}(t))=a_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)=c_{i0}+c_{i1}\eta_1+c_{i2}\eta_2+\dots+c_{in}\eta_n$ i $d_i(\boldsymbol{\eta}(t))=d_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)=q_{i0}+q_{i1}\eta_1+q_{i2}\eta_2+\dots+q_{in}\eta_n$ za svako i , važi:

$$\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle = a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle), \quad \langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle), \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (4.119)$$

$$\langle \mathbf{A}_v(\boldsymbol{\eta}) \rangle = \mathbf{A}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle), \quad \langle \mathbf{D}_v(\boldsymbol{\eta}) \rangle = \mathbf{D}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) \quad (4.120)$$

pa sistem jednačina za srednju vrednost (4.104) postaje:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\eta} \rangle(t) &= \mathbf{A}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) - \mathbf{D}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) \\ &= \mathbf{H}_v - \mathbf{K}_L \cdot \langle \boldsymbol{\eta} \rangle(t). \end{aligned} \quad (4.121)$$

gde je $\mathbf{H}_v=[c_{10}-q_{10} \ c_{20}-q_{20} \ \dots \ c_{n0}-q_{n0}]^T$, a \mathbf{K}_L je kvadratna matrica dimenzija $n \times n$, čiji su elementi:

$$K_{L,ii} = -(c_{ii} - q_{ii}) = - \left(\frac{\partial a_i}{\partial \eta_i} - \frac{\partial d_i}{\partial \eta_i} \right) \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle},$$

$$K_{L,ij} = -(c_{ij} - q_{ij}) = - \left(\frac{\partial a_i}{\partial \eta_j} - \frac{\partial d_i}{\partial \eta_j} \right) \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle}, \quad i, j=1, 2, \dots, n. \quad (4.122)$$

Tada za svako i ($i=1, 2, \dots, n$) važi:

$$\frac{d}{dt} \langle \eta_i \rangle (t) = a_i(\langle \eta_1 \rangle, \langle \eta_2 \rangle, \dots, \langle \eta_n \rangle) - d_i(\langle \eta_1 \rangle, \langle \eta_2 \rangle, \dots, \langle \eta_n \rangle), \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (4.123)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \eta_i \rangle (t) = a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) - d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) \quad (4.124)$$

$$= H_i - K_{L,i1} \langle \eta_1 \rangle (t) - K_{L,i2} \langle \eta_2 \rangle (t) - \dots - K_{L,in} \langle \eta_n \rangle (t), \quad i=1, 2, \dots, n \quad (4.125)$$

($H_i=c_{i0}-q_{i0}$). Dobijeni sistem jednačina ((4.121) ili (4.125)) je identičan sistemu fenomenoloških jednačina, tj. kinetičkih determinističkih jednačina (jednačine (3.37), (3.41), (3.90)), kojima je opisana vremenska evolucija determinističkih veličina $N_{Di}(t)$. Rešavanjem ovog sistema linearnih diferencijalnih jednačina, uz početne uslove $\eta_1(0)$, $\eta_2(0)$, ..., $\eta_n(0)$ ($t=0$ je trenutak početka adsorpcije), dobija se **vremenska evolucija očekivanih vrednosti slučajnih promenljivih** (tj. brojeva adsorbovanih čestica svake komponente) $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$: $\langle \eta_1 \rangle (t)$, $\langle \eta_2 \rangle (t)$, ..., $\langle \eta_n \rangle (t)$. Ova rešenja su identična rešenjima sistema kinetičkih jednačina za determinističke komponente $N_{Di}(t)$.

Kada su brzine adsorpcije i desorpcije **linearne funkcije**, na osnovu (4.121, 4.123-4.125) se dobija sistem linearnih jednačina za srednje vrednosti **u ravnoteži**, koji se može prikazati u sledećim oblicima:

$$\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e = \mathbf{K}_L^{-1} \cdot \mathbf{H}_v = \mathbf{N}_e, \quad (4.126)$$

$$a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e), \quad (4.127)$$

$$a_i(\langle \eta_1 \rangle_e, \langle \eta_2 \rangle_e, \dots, \langle \eta_n \rangle_e) = d_i(\langle \eta_1 \rangle_e, \langle \eta_2 \rangle_e, \dots, \langle \eta_n \rangle_e), \quad i=1, 2, \dots, n,$$

$$K_{L,i1} \langle \eta_1 \rangle_e + K_{L,i2} \langle \eta_2 \rangle_e + \dots + K_{L,in} \langle \eta_n \rangle_e = H_i, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.128)$$

(\mathbf{N}_e je vektor-kolona čiji su elementi $N_{1e}, N_{2e}, \dots, N_{ne}$ rešenja sistema kinetičkih, determinističkih jednačina u ravnoteži, izraz (3.42)).

Ravnotežne varijanse i kovarijanse se u slučaju **linearnih funkcija** $a_i(\boldsymbol{\eta}(t))=a_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ i $d_i(\boldsymbol{\eta}(t))=d_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ mogu dobiti polazeći od jednačina (4.116) i (4.118) za $i \neq j$ i $i=j$, respektivno:

a) za $i \neq j$:

Zamenom $\eta_i = \langle \eta_i \rangle + \Delta \eta_i$ u izraze za a_i i d_i , a zatim $\eta_j = \langle \eta_j \rangle + \Delta \eta_j$ u izraze za a_j i d_j , jednačina (4.116) nakon sređivanja postaje (jer je $\langle \Delta \eta_i \rangle = 0$, $\langle \Delta \eta_j \rangle = 0$, za svako $i, j=1, 2, \dots, n$):

$$\begin{aligned} & \langle \Delta \eta_i (-K_{L,j1} \Delta \eta_1 - K_{L,j2} \Delta \eta_2 - \dots - K_{L,ji} \Delta \eta_i - \dots - K_{L,jn} \Delta \eta_n) \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} \\ & + \langle \Delta \eta_j (-K_{L,i1} \Delta \eta_1 - K_{L,i2} \Delta \eta_2 - \dots - K_{L,ij} \Delta \eta_j - \dots - K_{L,in} \Delta \eta_n) \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = 0, \quad (4.129) \end{aligned}$$

$$[K_{L,j1} \ K_{L,j2} \ \dots \ K_{L,jn}] \cdot \begin{bmatrix} \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_1 \rangle_e \\ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_2 \rangle_e \\ \vdots \\ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_n \rangle_e \end{bmatrix} + [K_{L,i1} \ K_{L,i2} \ \dots \ K_{L,in}] \cdot \begin{bmatrix} \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_1 \rangle_e \\ \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_2 \rangle_e \\ \vdots \\ \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_n \rangle_e \end{bmatrix} = 0. \quad (4.130)$$

$K_{L,ij}$ su elementi matrice \mathbf{K} , definisani formulama (4.122).

b) za $i=j$:

Zamenom $\eta_i = \langle \eta_i \rangle + \Delta \eta_i$ u izraze za a_i i d_i , jednačina (4.118) postaje (iskorišćena je jednakost $\langle \Delta \eta_i \rangle = 0$, koja važi za svako $i=1, 2, \dots, n$):

$$\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) + d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = 2 \langle \Delta \eta_i (K_{L,i1} \Delta \eta_1 + K_{L,i2} \Delta \eta_2 + \dots + K_{L,ii} \Delta \eta_i + \dots + K_{L,in} \Delta \eta_n) \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}$$

a kada se iskoristi matrični prikaz i jednačina (4.127):

$$[K_{L,i1} \ K_{L,i2} \ \dots \ K_{L,in}] \cdot \begin{bmatrix} \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_1 \rangle_e \\ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_2 \rangle_e \\ \vdots \\ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_n \rangle_e \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) + d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle \Big|_{\boldsymbol{\eta} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e). \quad (4.131)$$

Ravnotežne varijanse i kovarijanse su elementi kvadratne matrice $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e$ (elementi (i, j) su $\langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle_e$, $i, j=1, 2, \dots, n$), a dobijaju se rešavanjem sistema jednačina (4.130) i (4.131).

Zbog analize koja će biti data u Delu 4.4.1.5 jednačine (4.130) i (4.131) je pogodno predstaviti u sledećem obliku:

$$\mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Ki} + \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kj} = 0 \Rightarrow \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Ki} = -\mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kj}, \quad (4.132)$$

$$\mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Ki} = d_{ie}, \quad (4.133)$$

respektivno, gde je $\mathbf{K}_{LVj}=[K_{L,j1} \ K_{L,j2} \ \dots \ K_{L,jn}]$ vektor-vrsta koji sadrži elemente j -te vrste matrice \mathbf{K}_L , $\mathbf{K}_{L,Vi}=[K_{L,i1} \ K_{L,i2} \ \dots \ K_{L,in}]$ vektor-vrsta koji sadrži elemente i -te vrste matrice \mathbf{K}_L , $\mathbf{V}_{Ki}=[\langle \Delta \eta_i \Delta \eta_1 \rangle_e \ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_2 \rangle_e \ \dots \ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_n \rangle_e]^T$ je vektor-kolona koji sadrži elemente i -te kolone matrice $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e$, $\mathbf{V}_{Kj}=[\langle \Delta \eta_j \Delta \eta_1 \rangle_e \ \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_2 \rangle_e \ \dots \ \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_n \rangle_e]^T$ je vektor-kolona koji sadrži elemente j -te kolone matrice $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e$, a $d_{ie}=d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)$. Tada je:

$$\mathbf{K}_L \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e =$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{K1} & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \dots & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \dots & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \dots & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{K1} & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \dots & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \dots & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \dots & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{K1} & \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \dots & \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \dots & \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \dots & \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{K1} & \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \dots & \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \dots & \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \dots & \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{K}_{LVn-1} \cdot \mathbf{V}_{K1} & \mathbf{K}_{LVn-1} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \dots & \mathbf{K}_{LVn-1} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \dots & \mathbf{K}_{LVn-1} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \dots & \mathbf{K}_{LVn-1} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LVn-1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \mathbf{K}_{LVn} \cdot \mathbf{V}_{K1} & \mathbf{K}_{LVn} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \dots & \mathbf{K}_{LVn} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \dots & \mathbf{K}_{LVn} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \dots & \mathbf{K}_{LVn} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LVn} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \end{bmatrix}. \quad (4.134)$$

Kvadratna $n \times n$ matrica sa desne strane jednačine (4.134) označena je kao matrica \mathbf{F}_L :

$$\mathbf{K}_L \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e = \mathbf{F}_L. \quad (4.135)$$

Svaki element matrice \mathbf{F}_L je skalarna veličina, koja je rezultat odgovarajućeg proizvoda vektora-vrste i vektora-kolone. Na osnovu jednačine (4.133) elementi (i, i) matrice \mathbf{F}_L , $i=1, 2, \dots, n$, na dijagonali (podvučeni u matrici u jednačini (4.134)) su jednaki d_{ie} , dok prema jednačini (4.132) za ostale elemente matrice važi da je element (i, j) jednak negativnoj vrednosti elementa (j, i) :

$$\mathbf{F}_L =$$

$$\begin{bmatrix} \underline{d}_{1e} & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \cdots & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \cdots & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ -\mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \underline{d}_{2e} & \cdots & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \cdots & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & -\mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \cdots & \underline{d}_{ie} & \cdots & \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & -\mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & -\mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & \underline{d}_{je} & \cdots & \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ -\mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & -\mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \cdots & -\mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \cdots & -\mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \cdots & \underline{d}_{n-1e} & \mathbf{K}_{LVn-1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ -\mathbf{K}_{LV1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & -\mathbf{K}_{LV2} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & \cdots & -\mathbf{K}_{LVi} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & \cdots & -\mathbf{K}_{LVj} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & \cdots & -\mathbf{K}_{LVn-1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & \underline{d}_{ne} \end{bmatrix} \cdot (4.136)$$

Za matricu sa takvim svojstvima važi:

$$\mathbf{F}_L + \mathbf{F}_L^T = \begin{bmatrix} 2d_{1e} & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 2d_{2e} & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 2d_{ie} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 2d_{n-1e} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 2d_{ne} \end{bmatrix} = \mathbf{F}_{2,L}, \quad (4.137)$$

tj. dati zbir daje dijagonalnu matricu.

Matrična jednačina (4.135) može da se prikaže u obliku:

$$\langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e = \mathbf{K}_L^{-1} \cdot \mathbf{F}_L, \quad (4.138)$$

kojim su definisane ravnotežne varijanse i kovarijanse u slučaju kada su $a_i(\boldsymbol{\eta}(t))=a_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ i $d_i(\boldsymbol{\eta}(t))=d_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ linearne funkcije. Na osnovu jednačina (4.135) i (4.137) i osobine simetričnosti matrice $\langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e$ (koja proističe iz j. (4.114), a prema kojoj je $\langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e^T = \langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e$), važi:

$$\mathbf{K}_L \cdot \langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e + (\mathbf{K}_L \cdot \langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e)^T = \mathbf{K}_L \cdot \langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e + \langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e \cdot \mathbf{K}_L^T = \mathbf{F}_L + \mathbf{F}_L^T = \mathbf{F}_{2,L}. \quad (4.139)$$

Jednačina (4.138) je analogna jednačini (4.27) za ravnotežnu varijansu jednokomponentne slučajne promenljive (tj. za slučaj AD procesa jednog adsorbata), čije su verovatnoće prelaza u jedinici vremena linearne funkcije η .

Kada brzine adsorpcije i desorpcije $a_i(\boldsymbol{\eta}(t))=a_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ i $d_i(\boldsymbol{\eta}(t))=d_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ **nisu linearne funkcije**, vrši se njihov razvoj u Tejlorov red u okolini očekivane vrednosti n -dimenzione promenljive $\langle \eta_1 \rangle, \langle \eta_2 \rangle, \dots, \langle \eta_n \rangle$, uz pretpostavku da su

fluktuacije $\Delta\eta_i$ oko ravnotežne vrednosti $\langle\eta_i\rangle$ male ($\Delta\eta_i = \eta_i - \langle\eta_i\rangle \ll \langle\eta_i\rangle$) za svako i , $i=1, 2, \dots, n$:

$$\begin{aligned}
a_i(\boldsymbol{\eta}) &= a_i(\langle\boldsymbol{\eta}\rangle) + \left.\frac{\partial a_i}{\partial\eta_1}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot \Delta\eta_1 + \left.\frac{\partial a_i}{\partial\eta_2}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot \Delta\eta_2 + \dots + \left.\frac{\partial a_i}{\partial\eta_i}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot \Delta\eta_i + \dots + \left.\frac{\partial a_i}{\partial\eta_n}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot \Delta\eta_n \\
&+ \frac{1}{2} \left[\left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_1^2}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_1)^2 + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_1\partial\eta_2}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_1\Delta\eta_2) + \dots + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_1\partial\eta_i}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_1\Delta\eta_i) + \dots + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_1\partial\eta_n}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_1\Delta\eta_n) \right. \\
&+ \dots \\
&+ \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_i\partial\eta_1}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_i\Delta\eta_1) + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_i\partial\eta_2}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_i\Delta\eta_2) + \dots + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_i^2}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_i)^2 + \dots + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_i\partial\eta_n}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_i\Delta\eta_n) \right. \\
&+ \dots \\
&+ \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_n\partial\eta_1}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_n\Delta\eta_1) + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_n\partial\eta_2}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_n\Delta\eta_2) + \dots + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_n\partial\eta_i}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_n\Delta\eta_i) + \dots + \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_n^2}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle} \cdot (\Delta\eta_n)^2 \right] \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{4.140}$$

(uveden je kraći zapis (indeks " $\langle\boldsymbol{\eta}\rangle$ ") koji označava izračunavanje vrednosti parcijalnih izvoda u tački $\boldsymbol{\eta} = \langle\boldsymbol{\eta}\rangle$). Razvoj funkcije n promenljivih $d_i(\boldsymbol{\eta})$ u Tejlorov red vrši se na isti način. Uvode se oznake:

$$a_i^{(j)} = \left.\frac{\partial a_i}{\partial\eta_j}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle}, \quad a_i^{(j,k)} = \left.\frac{\partial^2 a_i}{\partial\eta_j\partial\eta_k}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle}, \quad d_i^{(j)} = \left.\frac{\partial d_i}{\partial\eta_j}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle}, \quad d_i^{(j,k)} = \left.\frac{\partial^2 d_i}{\partial\eta_j\partial\eta_k}\right|_{\langle\boldsymbol{\eta}\rangle}. \tag{4.141}$$

Jednačine za srednju vrednost (4.103) se sada mogu prikazati u približnom obliku zamenom funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ njihovim razvojem u Tejlorov red, korišćenjem kvadratne aproksimacije (zadržavaju se članovi razvoja do drugog reda):

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle\eta_i\rangle(t) &= \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle \approx \\
&\approx a_i(\langle\boldsymbol{\eta}\rangle) - d_i(\langle\boldsymbol{\eta}\rangle) + \\
&+ \frac{a_i^{(1,1)} - d_i^{(1,1)}}{2} \langle (\Delta\eta_1)^2 \rangle + \dots + \frac{a_i^{(1,i)} - d_i^{(1,i)}}{2} \langle \Delta\eta_1\Delta\eta_i \rangle + \dots + \frac{a_i^{(1,n)} - d_i^{(1,n)}}{2} \langle \Delta\eta_1\Delta\eta_n \rangle + \\
&+ \dots + \\
&+ \frac{a_i^{(i,1)} - d_i^{(i,1)}}{2} \langle \Delta\eta_i\Delta\eta_1 \rangle + \dots + \frac{a_i^{(i,i)} - d_i^{(i,i)}}{2} \langle (\Delta\eta_i)^2 \rangle + \dots + \frac{a_i^{(i,n)} - d_i^{(i,n)}}{2} \langle \Delta\eta_i\Delta\eta_n \rangle +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \dots + \\
& + \frac{a_i^{(n,1)} - d_i^{(n,1)}}{2} \langle \Delta \eta_n \Delta \eta_1 \rangle + \dots + \frac{a_i^{(n,i)} - d_i^{(n,i)}}{2} \langle \Delta \eta_n \Delta \eta_i \rangle + \dots + \frac{a_i^{(n,n)} - d_i^{(n,n)}}{2} \langle (\Delta \eta_n)^2 \rangle \\
& = a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) - d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) + Q_i, \quad i=1, 2, \dots, n,
\end{aligned} \tag{4.142}$$

$$Q_i = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n (a_i^{(k,j)} - d_i^{(k,j)}) \langle \Delta \eta_k \Delta \eta_j \rangle \tag{4.143}$$

(iskorišćeno je $\langle \Delta \eta_i \rangle = 0$). Q_i je član koji predstavlja korekciju fenomenološke jednačine (4.124) kada se koristi kvadratna aproksimacija razvoja $a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})$ u Tejlorov red u okolini očekivane vrednosti. Jednačine za srednju vrednost u slučaju nelinearnih funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ zavise od viših momenata (varijansi i kovarijansi), a ne samo od srednjih vrednosti, pa se rešavaju zajedno sa jednačinama za varijanse i kovarijanse. Jednačine (4.142) postaju jednake determinističkim (makroskopskim) jednačinama ako važi:

$$|Q_i| \ll |a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) - d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle)|. \tag{4.144}$$

Tada je očekivana vrednost $\langle \eta_i \rangle(t)$ jednaka makroskopskoj veličini $N_{D_i}(t)$, koja je rešenje makroskopske (determinističke) kinetičke jednačine.

U **ravnoteži** su jednačine za očekivane vrednosti (za **nelinearne** $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$):

$$a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) - d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = -Q_{ie}, \tag{4.145}$$

gde Q_{ie} zavisi od ravnotežnih varijansi i kovarijansi i vrednosti svih parcijalnih drugih izvoda funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ u tački $(\langle \eta_1 \rangle_e, \langle \eta_2 \rangle_e, \dots, \langle \eta_n \rangle_e)$.

Pod uslovom:

$$|Q_{ie}| \ll |a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) - d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)| \tag{4.146}$$

važi $a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)$, tj. tada je ravnotežna očekivana vrednost i u nelinearnom slučaju određena determinističkim (makroskopskim) jednačinama: $\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e = \langle \mathbf{N} \rangle_e$, $\langle \mathbf{N} \rangle_e = [N_{1e} \ N_{2e} \ \dots \ N_{ne}]^T$, gde su N_{ie} , $i=1, 2, \dots, n$, rešenja sistema kinetičkih, determinističkih jednačina višekomponentne adsorpcije.

Jednačina (4.145) može da se prikaže na sledeći način:

$$a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)(1 - Q_{ie} / d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)). \quad (4.147)$$

Tada može da se formuliše uslov:

$$Q_{ie} / d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) \ll 1 \quad (4.148)$$

pri kojem je ravnotežna srednja vrednost određena determinističkim (makroskopskim) jednačinama (ovaj uslov je ekvivalentan uslovu (4.146)).

U ref. [174] je dat skup od dva uslova koji treba da budu ispunjeni da bi moglo da se smatra da je očekivana vrednost u ravnoteži određena determinističkom jednačinom u slučaju jednokomponentnog slučajnog procesa. Odgovarajući uslovi za n -komponentni proces mogu da se definišu na osnovu jednačine (4.142):

$$\left| \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^{(k,j)} \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} \langle \Delta \eta_k \Delta \eta_j \rangle_e \right| \ll a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e),$$

$$\left| \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n d_i^{(k,j)} \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} \langle \Delta \eta_k \Delta \eta_j \rangle_e \right| \ll d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e), \quad (4.149)$$

za svako i , $i=1, 2, \dots, n$, gde je $\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e = \langle \mathbf{N} \rangle_e$ rešenje ravnotežnih makroskopskih jednačina. Ovi uslovi obezbeđuju da važi $\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_e \approx a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)$ i $\langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_e \approx d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)$.

Jednačine za kovarijanse i varijanse u približnom obliku takođe se dobijaju polazeći od jednačina (4.113) i (4.115), zamenom funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ njihovim razvojem u Tejlorov red, tako da jednačine sadrže momente do drugog reda:

a) za $i \neq j$ (polazi se od jednačine (4.113)):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle(t) &= \langle \Delta \eta_i [a_j(\boldsymbol{\eta}) - d_j(\boldsymbol{\eta})] \rangle + \langle \Delta \eta_j [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle \approx \\ &\approx (a_j^{(1)} - d_j^{(1)}) \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_1 \rangle + (a_j^{(2)} - d_j^{(2)}) \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_2 \rangle + \dots + (a_j^{(i)} - d_j^{(i)}) \langle (\Delta \eta_i)^2 \rangle + \\ &+ \dots + (a_j^{(j)} - d_j^{(j)}) \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle + \dots + (a_j^{(n)} - d_j^{(n)}) \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_n \rangle + \\ &+ (a_i^{(1)} - d_i^{(1)}) \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_1 \rangle + (a_i^{(2)} - d_i^{(2)}) \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_2 \rangle + \dots + (a_i^{(i)} - d_i^{(i)}) \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_i \rangle + \\ &+ \dots + (a_i^{(j)} - d_i^{(j)}) \langle (\Delta \eta_j)^2 \rangle + \dots + (a_i^{(n)} - d_i^{(n)}) \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_n \rangle, \end{aligned} \quad (4.150)$$

b) za $i=j$ (polazi se od jednačine (4.115)):

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle (\Delta\eta_i)^2 \rangle (t) &= \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) + d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle + 2 \langle \Delta\eta_i [a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta})] \rangle \approx \\
&\approx \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle + \langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle + \\
&+ 2(a_i^{(1)} - d_i^{(1)}) \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_1 \rangle + 2(a_i^{(2)} - d_i^{(2)}) \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_2 \rangle + \dots + 2(a_i^{(i)} - d_i^{(i)}) \langle (\Delta\eta_i)^2 \rangle + \\
&+ \dots + 2(a_i^{(j)} - d_i^{(j)}) \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_j \rangle + \dots + 2(a_i^{(n)} - d_i^{(n)}) \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_n \rangle. \quad (4.151)
\end{aligned}$$

Članovi $\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle$ i $\langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle$ mogu da se zamene istim izrazima kao u jednačini (4.142). Oni su funkcija srednjih vrednosti, varijansi i kovarijansi. Ipak, takva zamena ovde neće biti izvršena, jer je data forma jednačine (4.151) pogodna za analizu koja će biti prikazana u nastavku rada.

Dakle, kada su brzine adsorpcije i desorpcije **nelinearne funkcije**, očekivane vrednosti, varijanse i kovarijanse mogu da se dobiju rešavanjem sistema jednačina (4.142, 4.150, 4.151) za $i, j=1, 2, \dots, n$ (ima $n(n-1)/2$ jednačina (4.150) jer je $\langle \Delta\eta_i \Delta\eta_j \rangle = \langle \Delta\eta_j \Delta\eta_i \rangle$ i n jednačina (4.151), što daje ukupno $n(n+1)/2$ jednačina za varijanse i kovarijanse). **Ravnotežne vrednosti** očekivanih vrednosti, varijansi i kovarijansi se dobijaju korišćenjem istih jednačina, u kojima su svi izvodi po vremenu izjednačeni sa nulom:

a) za $i \neq j$:

Uvode se oznake:

$$\begin{aligned}
K_{ij} &= -(a_i^{(j)} - d_i^{(j)}) \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = - \left(\frac{\partial a_i}{\partial \eta_j} - \frac{\partial d_i}{\partial \eta_j} \right) \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}, \\
K_{ii} &= -(a_i^{(i)} - d_i^{(i)}) \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = - \left(\frac{\partial a_i}{\partial \eta_i} - \frac{\partial d_i}{\partial \eta_i} \right) \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}, \quad i, j=1, 2, \dots, n, \quad (4.152)
\end{aligned}$$

gde su K_{ij} i K_{ii} elementi matrice \mathbf{K} dimenzija $n \times n$. Skup jednačina (4.150) u ravnoteži je sada moguće prikazati u obliku:

$$\begin{aligned}
&K_{j1} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_1 \rangle_e + K_{j2} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_2 \rangle_e + \dots + K_{ji} \langle (\Delta\eta_i)^2 \rangle_e + \\
&+ \dots + K_{jj} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_j \rangle_e + \dots + K_{jn} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_n \rangle_e + \\
&+ K_{i1} \langle \Delta\eta_j \Delta\eta_1 \rangle_e + K_{i2} \langle \Delta\eta_j \Delta\eta_2 \rangle_e + \dots + K_{ii} \langle \Delta\eta_j \Delta\eta_i \rangle_e + \\
&+ \dots + K_{ij} \langle (\Delta\eta_j)^2 \rangle_e + \dots + K_{in} \langle \Delta\eta_j \Delta\eta_n \rangle_e = 0 \quad (4.153)
\end{aligned}$$

ili:

$$[K_{j1} \ K_{j2} \ \dots \ K_{jn}] \cdot \begin{bmatrix} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_1 \rangle_e \\ \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_2 \rangle_e \\ \vdots \\ \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_n \rangle_e \end{bmatrix} + [K_{i1} \ K_{i2} \ \dots \ K_{in}] \cdot \begin{bmatrix} \langle \Delta\eta_j \Delta\eta_1 \rangle_e \\ \langle \Delta\eta_j \Delta\eta_2 \rangle_e \\ \vdots \\ \langle \Delta\eta_j \Delta\eta_n \rangle_e \end{bmatrix} = 0. \quad (4.154)$$

Dakle, jednačine su istog oblika kao odgovarajuće jednačine (4.130) u slučaju linearnih funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$.

b) za $i=j$:

Na osnovu jednačine (4.142) u ravnoteži važi $\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = \langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}$, pa su jednačine (4.151):

$$\begin{aligned} & \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} + \langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} - \\ & - 2K_{i1} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_1 \rangle_e - 2K_{i2} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_2 \rangle_e - \dots - 2K_{ii} \langle (\Delta\eta_i)^2 \rangle_e - \\ & - \dots - 2K_{ij} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_j \rangle_e - \dots - 2K_{in} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_n \rangle_e = 0 \end{aligned} \quad (4.155)$$

ili:

$$[K_{i1} \ K_{i2} \ \dots \ K_{in}] \cdot \begin{bmatrix} \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_1 \rangle_e \\ \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_2 \rangle_e \\ \vdots \\ \langle \Delta\eta_i \Delta\eta_n \rangle_e \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) + d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = \langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}. \quad (4.156)$$

Ravnotežne očekivane vrednosti, varijanse i kovarijanse se u slučaju **nelinearnih funkcija** $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ dobijaju rešavanjem sistema jednačina (4.145), (4.154) i (4.156). Time su potpuno određene matrice $\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e$ i $\langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e = \langle \Delta\boldsymbol{\eta} \Delta\boldsymbol{\eta}^T \rangle_e$.

Umesto rešavanja sistema jednačina (4.145), (4.154) i (4.156), može se koristiti sledeći postupak (u ref. [158] taj postupak je prikazan za slučaj jednodimenzione slučajne promenljive):

1. Pretpostavi se da je nejednakost (4.146) ispunjena. Tada su jednačine za srednje vrednosti $a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)$, $i=1, 2, \dots, n$, što daje očekivane vrednosti $\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e$:

$$a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e), \quad i=1, 2, \dots, n \quad \Rightarrow \quad \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e = [\langle \eta_1 \rangle_e \ \langle \eta_2 \rangle_e \ \dots \ \langle \eta_n \rangle_e]^T.$$

2. Korišćenjem ovog rezultata, reše se po $\langle (\Delta \eta_i)^2 \rangle_e$ i $\langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle_e$ jednačine (4.154) i (4.156), pri čemu je u jednačini (4.156) $\langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_e = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e)$, za svako $i, j=1, 2, \dots, n$.

Napomena: Koraci 1 i 2 su ekvivalentni rešavanju jednačina za očekivane vrednosti (4.127) i jednačina (4.130) i (4.131) za varijanse i kovarijanse u linearnom slučaju.

3. Sledeći korak je izračunavanje Q_{ie} (na osnovu jednačine (4.143)).
4. Zatim se uvodi dodatni skup jednačina za korekzione članove u_{ie} :

$$\frac{d}{dt} u_{ie} = -K_{i1} u_{1e} - K_{i2} u_{2e} - \dots - K_{in} u_{ne} + Q_{ie} = 0, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.157)$$

5. Korigovana očekivana vrednost je jednaka zbiru nekorigovane očekivane vrednosti i odgovarajućeg korekcionog člana u_{ie} . U matricnom obliku je ($\mathbf{u}_e = [u_{1e} \ u_{2e} \ \dots \ u_{ne}]^T$):

$$\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_{kor} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e + \mathbf{u}_e. \quad (4.158)$$

Ravnotežna srednja vrednost će biti određena determinističkim (makroskopskim) jednačinama ako je $\langle \eta_i \rangle_e \gg u_{ie}$.

Napomena: Ova korekcija srednje vrednosti može da se radi i van ravnoteže (srednje vrednosti i u_i tada zavise od vremena).

I u slučaju nelinearnih funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$, zbog potreba analize koja će biti prikazana u delu 4.4.1.5, jednačine (4.154) i (4.156) mogu da se prikažu u matricnom obliku, a zatim i da se formira matricna jednačina kojom su definisane **ravnotežne varijanse i kovarijanse** $\langle \Delta \eta_i \Delta \eta_j \rangle_e$ **u nelinearnom slučaju**, kao (i, j) elementi matrice $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e$:

$$\mathbf{K} \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e = \mathbf{F}. \quad (4.159)$$

Matrica \mathbf{K} je definisana izrazima (4.152), a \mathbf{F} je matrica definisana na isti način kao matrica \mathbf{F}_L u linearnom slučaju (jednačina (4.136)), samo su njeni elementi (i, j) proizvodi $\mathbf{K}_{Vi} \cdot \mathbf{V}_{Kj}$ umesto proizvoda $\mathbf{K}_{L,Vi} \cdot \mathbf{V}_{Kj}$ ($\mathbf{K}_{Vi} = [K_{i1} \ K_{i2} \ \dots \ K_{in}]$ je vektor-vrsta koji sadrži elemente i -te vrste matrice \mathbf{K} , a $\mathbf{V}_{Kj} = [\langle \Delta \eta_j \Delta \eta_1 \rangle_e \ \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_2 \rangle_e \ \dots \ \langle \Delta \eta_j \Delta \eta_n \rangle_e]^T$ je vektor-kolona koji sadrži elemente j -te kolone matrice $\langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e$). Na glavnoj dijagonali matrice \mathbf{F} su elementi $\langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}$.

Kada je za svako i ($i=1, 2, \dots, n$) ispunjen uslov (4.149) važi $\langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} \approx d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_{ie}$, pa je matrica \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} d_{1e} & \mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{K2} & \cdots & \mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \cdots & \mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & \mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ -\mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{K2} & d_{2e} & \cdots & \mathbf{K}_{V2} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \cdots & \mathbf{K}_{V2} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & \mathbf{K}_{V2} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{V2} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & -\mathbf{K}_{V2} \cdot \mathbf{V}_{Ki} & \cdots & d_{ie} & \cdots & \mathbf{K}_{Vi} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & \mathbf{K}_{Vi} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{Vi} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & -\mathbf{K}_{V2} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & -\mathbf{K}_{Vi} \cdot \mathbf{V}_{Kj} & \cdots & d_{je} & \cdots & \mathbf{K}_{Vj} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \mathbf{K}_{Vj} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ -\mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & -\mathbf{K}_{V2} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \cdots & -\mathbf{K}_{Vi} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \cdots & -\mathbf{K}_{Vj} \cdot \mathbf{V}_{Kn-1} & \cdots & d_{n-1e} & \mathbf{K}_{Vn-1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} \\ -\mathbf{K}_{V1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & -\mathbf{K}_{V2} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & \cdots & -\mathbf{K}_{Vi} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & \cdots & -\mathbf{K}_{Vj} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & \cdots & -\mathbf{K}_{Vn-1} \cdot \mathbf{V}_{Kn} & d_{ne} \end{bmatrix}. \quad (4.160)$$

Za matricu \mathbf{F} važi svojstvo dato jednačinom (4.137): zbir $\mathbf{F} + \mathbf{F}^T$ je dijagonalna matrica \mathbf{F}_2 . Kada je \mathbf{F} dato izrazom (4.160), elementi na glavnoj dijagonali matrice \mathbf{F}_2 su $2d_{ie}$, $i=1, 2, \dots, n$. Takođe, važi jednačina (analogna jednačini (4.139)):

$$\mathbf{K} \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e + (\mathbf{K} \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e) = \mathbf{K} \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e + \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e \cdot \mathbf{K}^T = \mathbf{F} + \mathbf{F}^T = \mathbf{F}_2. \quad (4.161)$$

Ako se prepostavi da je funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ **nelinearna**, a $d_i(\boldsymbol{\eta})$ **linearna funkcija koja zavisi samo od η_i** (što je ispunjeno u nekim slučajevima adsorpcije koji će biti analizirani u Delu 4.5), važi $\langle d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle} = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) = d_i(\langle \eta_i \rangle)$. Jednačine (4.142) i (4.143) tada postaju:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \eta_i \rangle(t) &= \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle \approx \langle a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) - d_i(\langle \eta_i \rangle) \rangle + Q_i^{Ld} \\ &= \langle a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle) - d_i(\langle \eta_i \rangle) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^{(k,j)} \langle \Delta \eta_k \Delta \eta_j \rangle, \quad i=1, 2, \dots, n. \end{aligned} \quad (4.162)$$

U **ravnoteži** je:

$$\langle a_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_i(\langle \eta_i \rangle_e). \quad (4.163)$$

Uslov (4.148) za jednakost ravnotežnih očekivanih vrednosti i rešenja determinističke jednačine u ravnoteži važi i u ovom slučaju (uslov sadrži Q_{ie}^{Ld} umesto Q_{ie}), a uslovi (4.149) se svode samo na prvi od njih (jer je drugi uslov za linearnu funkciju $d_i(\boldsymbol{\eta}) = d_i(\eta_i)$ uvek ispunjen). Kada je taj uslov ispunjen, u ravnoteži važi:

$$a_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_i(\langle \eta_i \rangle_e). \quad (4.164)$$

Jednačine za ravnotežne varijanse i kovarijanse su date jednačinama (4.154), u kojima su K_{ij} zamenjeni elementima $K_{Ld,ij}$:

$$K_{Ld,ij} = -a_i^{(j)} \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = -\frac{\partial a_i}{\partial \eta_j} \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}, \quad K_{Ld,ii} = -(a_i^{(i)} - d_i^{(i)}) \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = -\left(\frac{\partial a_i}{\partial \eta_i} - \frac{\partial d_i}{\partial \eta_i} \right) \Big|_{\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}, \quad i, j=1, 2, \dots, n \quad (4.165)$$

i jednačinama (proisteklim iz jednačine (4.156)):

$$[K_{Ld,i1} \ K_{Ld,i2} \ \dots \ K_{Ld,in}] \cdot \begin{bmatrix} \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_1 \rangle_e \\ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_2 \rangle_e \\ \vdots \\ \langle \Delta \eta_i \Delta \eta_n \rangle_e \end{bmatrix} = d_i(\langle \eta_i \rangle_e) = d_{ie}, \quad (4.166)$$

koje se mogu prikazati u matricnom obliku:

$$\mathbf{K}_{Ld} \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e = \mathbf{F}_{Ld}. \quad (4.167)$$

(elementi $K_{Ld,ij}$ matrice \mathbf{K}_{Ld} su definisani izrazima (4.165), a matrica \mathbf{F}_{Ld} je data izrazom (4.160), sa elementima $d_i(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = d_{ie}$ na glavnoj dijagonali i vektorima-vrstama $\mathbf{K}_{VLd,i} = [K_{Ld,i1} \ K_{Ld,i2} \ \dots \ K_{Ld,in}]$ umesto \mathbf{K}_{Vi}).

I ovde važi:

$$\mathbf{K}_{Ld} \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e + (\mathbf{K}_{Ld} \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e) = \mathbf{K}_{Ld} \cdot \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e + \langle (\Delta \boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e \cdot \mathbf{K}_{Ld}^T = \mathbf{F}_{Ld} + \mathbf{F}_{Ld}^T = \mathbf{F}_{2,Ld}, \quad (4.168)$$

gde je $\mathbf{F}_{2,Ld}$ dijagonalna matrica (elementi na glavnoj dijagonali su $2d_{ie}$).

4.4.1.3 Uslovna očekivana vrednost n -dimenzione slučajne promenljive

Posmatramo sistem u ravnoteži (u ustaljenom, stacionarnom stanju). Vremenska t' -osa je pomerena u odnosu na t -osu, tako da je trenutak $t'=0$ izabran za početni trenutak posmatranja u ustaljenom stanju procesa dobitaka i gubitaka, a $t=0$ je trenutak kada proces počinje da se dešava (u trenutku $t=0$ je $\boldsymbol{\eta} = [0 \ 0 \ \dots \ 0]^T$). U ravnoteži je stanje procesa u trenutku t $\boldsymbol{\eta}(t) = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e + \Delta \boldsymbol{\eta}(t)$, dakle, odstupa od ravnotežne očekivane vrednosti za iznos malih fluktuacija $\Delta \boldsymbol{\eta}(t)$, $\Delta \boldsymbol{\eta}(t) \ll \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e$. Neka je u trenutku $t=t_1$ (koji pripada vremenskom periodu nakon dostizanja ravnoteže) $\boldsymbol{\eta}(t_1) = \boldsymbol{\eta}_0$. Potrebno je odrediti očekivanu vrednost procesa nakon vremena t' , tj. u trenutku $t=t_1+t'$.

Dakle, sistem je izveden iz ravnoteže, a poremećaj ravnoteže se karakteriše početnim stanjem $\boldsymbol{\eta}_0$. Pošto se posmatra vremenska evolucija procesa od trenutka t_1 , on je izabran za početni trenutak na vremenskoj osi t' . Tada zadatak ovog dela rada može da se formuliše na sledeći način: potrebno je odrediti očekivanu vrednost slučajne promenljive $\boldsymbol{\eta}$ u trenutku t' , pod uslovom da je u trenutku $t'=0$ stanje procesa $\boldsymbol{\eta}_0$. Ova očekivana vrednost se označava $(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0}$, a naziva se **uslovna očekivana vrednost** u ravnoteži. Početni uslov $\boldsymbol{\eta}(0)=\boldsymbol{\eta}_0$ je jednak uslovu da u trenutku $t'=0$ važi $\Delta \boldsymbol{\eta}(0)=\boldsymbol{\eta}_0-\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e$.

Nakon izvođenja iz ravnoteže, sistem teži da se vrati u ravnotežu. Očekivana vremenska evolucija procesa je određena matričnom jednačinom:

$$\frac{d(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0}}{dt'} = \langle \mathbf{A}_v(\boldsymbol{\eta}) - \mathbf{D}_v(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\boldsymbol{\eta}_0}. \quad (4.169)$$

Ova jednačina se dobija polazeći od definicije uslovne očekivane vrednosti, korišćenjem master jednačine i postupka primenjenog za izvođenje jednačine (4.104). Ona je ekvivalentna sistemu jednačina:

$$\frac{d(\langle \eta_i \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0}}{dt'} = \langle a_i(\boldsymbol{\eta}) - d_i(\boldsymbol{\eta}) \rangle_{\boldsymbol{\eta}_0}, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.170)$$

Važi:

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} (\langle \boldsymbol{\eta} \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e. \quad (4.171)$$

Razvojem u Tejlorov red izraza $a_i(\boldsymbol{\eta})-d_i(\boldsymbol{\eta})$ u okolini $\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e$ i zadržavanjem prva dva člana reda, dobija se linearna aproksimacija koja važi za mala odstupanja (fluktuacije) oko ravnotežne (stacionarne) vrednosti. Ona se može prikazati u matričnoj formi:

$$\mathbf{A}_v(\boldsymbol{\eta}) - \mathbf{D}_v(\boldsymbol{\eta}) = \mathbf{A}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) - \mathbf{D}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) - \mathbf{K} \cdot \Delta \boldsymbol{\eta} + O(\Delta \boldsymbol{\eta}^2), \quad (4.172)$$

gde je $\Delta \boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta} - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e$, a \mathbf{K} kvadratna matrica čiji su elementi definisani izrazima (4.152) (u slučaju linearnih funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ to je matrica \mathbf{K}_L , čiji su elementi dati izrazima (4.122), a kada su samo funkcije $d_i(\boldsymbol{\eta})=d_i(\eta_i)$ linearne to je matrica \mathbf{K}_{Ld} , sa elementima datim jednačinama (4.165)).

Kada su funkcije $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ linearne (za svako $i=1, 2, \dots, n$), ravnotežna očekivana vrednost zadovoljava determinističke jednačine, pa je $\mathbf{A}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) - \mathbf{D}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = 0$. Isto važi i kada su funkcije $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ nelinearne, pod uslovom (4.148) (odn. ako važe uslovi (4.149)). Ako je funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ nelinearna, a $d_i(\boldsymbol{\eta})$ linearna, potrebno je da bude ispunjen prvi od uslova (4.149) da bi važilo $\mathbf{A}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) - \mathbf{D}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = 0$. Tada jednačina (4.172) postaje:

$$\mathbf{A}_v(\boldsymbol{\eta}) - \mathbf{D}_v(\boldsymbol{\eta}) = -\mathbf{K} \cdot \Delta \boldsymbol{\eta} + O(\Delta \boldsymbol{\eta}^2). \quad (4.173)$$

Zamenom ovog rezultata u (4.169) dobija se fenomenološka jednačina za uslovnu očekivanu vrednost fluktuacione komponente:

$$\frac{d(\langle \Delta \boldsymbol{\eta} \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0 - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}}{dt'} = -\mathbf{K} \cdot (\langle \Delta \boldsymbol{\eta} \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0 - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e}. \quad (4.174)$$

Smatrajući da su pomenuti uslovi za važenje jednakosti $\mathbf{A}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) - \mathbf{D}_v(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) = 0$ ispunjeni (što je neophodno proveriti za svaki od slučajeva AD procesa koji će biti razmatrani u Delu 4.5), u nastavku analize koristimo jednačinu (4.174).

Rešenje matrične jednačine (4.174) je [174]:

$$(\langle \Delta \boldsymbol{\eta} \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0 - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = e^{-\mathbf{K}t'} \cdot (\boldsymbol{\eta}_0 - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e). \quad (4.175)$$

Matrična eksponencijalna funkcija je definisana jednakošću [169]:

$$e^{-\mathbf{K}t'} = \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \frac{t'^r \mathbf{K}^r}{r!}. \quad (4.176)$$

Ako je u trenutku $t'=0$ stanje procesa $\boldsymbol{\eta}_0$, **uslovna očekivana vrednost vektora $\boldsymbol{\eta}$ u trenutku t' je:**

$$(\langle \boldsymbol{\eta} \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e + (\langle \Delta \boldsymbol{\eta} \rangle (t'))_{\boldsymbol{\eta}_0 - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e} = \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e + e^{-\mathbf{K}t'} \cdot (\boldsymbol{\eta}_0 - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e). \quad (4.177)$$

4.4.1.4 Korelaciona matrica

Korelaciona matrica $\mathbf{R}_{\boldsymbol{\eta}}(t_p)$ n -komponentnog procesa u ravnoteži, čija se stacionarnost podrazumeva, je kvadratna $n \times n$ matrica:

$$\mathbf{R}_{\boldsymbol{\eta}}(t_p) = \langle \boldsymbol{\eta}(t') \cdot \boldsymbol{\eta}^T(t'+t_p) \rangle. \quad (4.178)$$

Pošto je proces stacionaran, ravnotežna očekivana vrednost ne zavisi od vremena, pa važi:

$$\mathbf{R}_\eta(t_p) = \langle \boldsymbol{\eta}(t') \cdot \boldsymbol{\eta}^T(t'+t_p) \rangle = \langle \boldsymbol{\eta}(0) \cdot \boldsymbol{\eta}^T(t_p) \rangle. \quad (4.179)$$

Elementi (i, j) matrice $\mathbf{R}_\eta(t_p)$ su **kroskorelacione funkcije** $R_{\eta_i\eta_j}(t_p) = \langle \eta_i(0)\eta_j(t_p) \rangle$ slučajnih procesa $N_i(t)$ i $N_j(t)$ za $i \neq j$, a **autokorelacione funkcije** $R_{\eta_i\eta_i}(t_p) = \langle \eta_i(0)\eta_i(t_p) \rangle$ procesa $N_i(t)$ za $i=j$. Po definiciji je:

$$\mathbf{R}_\eta(t_p) = \langle \boldsymbol{\eta}(0) \cdot \boldsymbol{\eta}^T(t_p) \rangle = \sum_{\boldsymbol{\eta}^*} \sum_{\boldsymbol{\eta}^{**}} \boldsymbol{\eta}^* \cdot \boldsymbol{\eta}^{**T} P(\boldsymbol{\eta}^*, 0; \boldsymbol{\eta}^{**}, t_p), \quad (4.180)$$

gde je $P(\boldsymbol{\eta}^*, 0; \boldsymbol{\eta}^{**}, t_p)$ združena verovatnoća događaja da je proces u stanju $\boldsymbol{\eta}^*$ u trenutku $t'=0$, a u stanju $\boldsymbol{\eta}^{**}$ u trenutku $t'=t_p$. Nakon jednostavnih transformacija se dobija:

$$\mathbf{R}_\eta(t_p) = \sum_{\boldsymbol{\eta}^*} \boldsymbol{\eta}^* P(\boldsymbol{\eta}^*, 0) \sum_{\boldsymbol{\eta}^{**}} \boldsymbol{\eta}^{**T} P(\boldsymbol{\eta}^{**}, t_p | \boldsymbol{\eta}^*, 0) = \sum_{\boldsymbol{\eta}^*} \boldsymbol{\eta}^* P(\boldsymbol{\eta}^*, 0) \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_{\boldsymbol{\eta}^*}(t_p), \quad (4.181)$$

gde je $\langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_{\boldsymbol{\eta}^*}(t_p)$ očekivana vrednost vektora $\boldsymbol{\eta}^T$ u trenutku $t'=t_p$, pod uslovom da je u trenutku $t'=0$ $\boldsymbol{\eta}(0) = \boldsymbol{\eta}^*$ (smatra se da je ravnotežno stanje uspostavljeno pre vremenskog trenutka $t'=0$). Korišćenjem rezultata (4.177), prethodni izraz postaje:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_\eta(t_p) &= \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e + \sum_{\boldsymbol{\eta}^*} \boldsymbol{\eta}^* P(\boldsymbol{\eta}^*, 0) \cdot (e^{-\mathbf{K}t_p} \cdot (\boldsymbol{\eta}^* - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e))^T \\ &= \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e + \sum_{\boldsymbol{\eta}^*} \left(\boldsymbol{\eta}^* P(\boldsymbol{\eta}^*, 0) \cdot \left(\sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \frac{t_p^r \mathbf{K}^r}{r!} \cdot (\boldsymbol{\eta}^* - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) \right)^T \right) \\ &= \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e + \sum_{\boldsymbol{\eta}^*} \left(\boldsymbol{\eta}^* P(\boldsymbol{\eta}^*, 0) \cdot (\boldsymbol{\eta}^{*T} - \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e) \left(\sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \frac{t_p^r \mathbf{K}^r}{r!} \right)^T \right) \\ &= \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e + \left(\sum_{\boldsymbol{\eta}^*} \left(\boldsymbol{\eta}^* P(\boldsymbol{\eta}^*, 0) \cdot (\boldsymbol{\eta}^{*T} - \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e) \right) \right) \cdot \left(\sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \frac{t_p^r \mathbf{K}^r}{r!} \right)^T \\ &= \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e + (\langle \boldsymbol{\eta} \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e) \cdot \left(\sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \frac{t_p^r \mathbf{K}^r}{r!} \right)^T \\ &= \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e + \langle \Delta \boldsymbol{\eta} \Delta \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e \cdot e^{-\mathbf{K}^T t_p}. \end{aligned} \quad (4.182)$$

Ravnotežna korelaciona matrica fluktuacionog n -komponentnog procesa $\Delta\eta$, $\mathbf{R}_{\Delta\eta}(t_p)$, je kvadratna $n \times n$ matrica, čiji su elementi (i, j) kroskorelacione funkcije $R_{\Delta\eta_i\Delta\eta_j}(t_p) = \langle \Delta\eta_i(0)\Delta\eta_j(t_p) \rangle$ slučajnih procesa $\Delta N_i(t)$ i $\Delta N_j(t)$ za $i \neq j$, a autokorelacione funkcije $R_{\Delta\eta_i\Delta\eta_i}(t_p) = \langle \Delta\eta_i(0)\Delta\eta_i(t_p) \rangle$ procesa $\Delta N_i(t)$ za $i=j$:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{\Delta\eta}(t_p) &= \langle \Delta\eta(0) \cdot \Delta\eta^T(t_p) \rangle = \langle (\boldsymbol{\eta}(0) - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e) \cdot (\boldsymbol{\eta}^T(t_p) - \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e) \rangle \\ &= \langle \boldsymbol{\eta}(0) \cdot \boldsymbol{\eta}^T(t_p) \rangle - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e \\ &= \mathbf{R}_{\boldsymbol{\eta}}(t_p) - \langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e \cdot \langle \boldsymbol{\eta}^T \rangle_e. \end{aligned} \quad (4.183)$$

Zamenom izraza (4.182) u (4.183) dobija se:

$$\mathbf{R}_{\Delta\eta}(t_p) = \langle \Delta\eta\Delta\eta^T \rangle_e \cdot e^{-\mathbf{K}^T t_p} = \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e \cdot e^{-\mathbf{K}^T t_p}, \quad (4.184)$$

gde je $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e$ **matrica ravnotežnih varijansi i kovarijansi.**

4.4.1.5 Matrica spektralnih i krosspektralnih gustina snage slučajnog procesa; Viner-Hinčinova teorema za višekomponentne procese

Kvadratna $n \times n$ matrica jednostranih spektralnih i krosspektralnih gustina srednje snage n -komponentnog slučajnog procesa u ravnoteži, $\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega)$, je matrica čiji su elementi (i, j) jednostrane **krosspektralne gustine srednje snage $S_{\Delta\eta_i\Delta\eta_j}^2(\omega)$ procesa $\Delta N_i(t)$ i $\Delta N_j(t)$ za $i \neq j$, a jednostrane **spektralne gustine srednje snage** $S_{\Delta\eta_i\Delta\eta_i}^2(\omega)$ procesa $\Delta N_i(t)$ za $i=j$. Matrica $\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega)$ je definisana Viner-Hinčinovom (Wiener-Khinchin) teoremom za vektorske (višekomponentne) slučajne promenljive [178]:**

$$\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) = 2 \int_0^{\infty} (\mathbf{R}_{\Delta\eta}(t_p) e^{j\omega t_p} + (\mathbf{R}_{\Delta\eta}(t_p))^T e^{-j\omega t_p}) dt_p, \quad (4.185)$$

$\omega = 2\pi f$. Zamenom izraza (4.184) u prethodni izraz i korišćenjem jednakosti $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e^T = \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e$ (koja je rezultat činjenice da je matrica $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e$ simetrična, što je pokazano u delu u kojem su razmatrane varijanse i kovarijanse, jednačina (4.114)), dobija se:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) &= 2 \int_0^{\infty} \left[\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e \cdot e^{(j\omega - \mathbf{K}^T)t_p} + e^{-(j\omega + \mathbf{K})t_p} \cdot \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e \right] dt_p \\ &= 2 \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e \cdot (\mathbf{K}^T - j\omega \mathbf{I})^{-1} + 2(\mathbf{K} + j\omega \mathbf{I})^{-1} \cdot \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e, \end{aligned} \quad (4.186)$$

a nakon množenja jednačine (4.186) sa leve strane sa $(\mathbf{K}+j\omega\mathbf{I})$, a sa desne strane sa $(\mathbf{K}^T-j\omega\mathbf{I})$:

$$(\mathbf{K} + j\omega\mathbf{I}) \cdot \mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) \cdot (\mathbf{K}^T - j\omega\mathbf{I}) = 2\mathbf{K} \cdot \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e + 2 \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e \cdot \mathbf{K}^T + 2(j\omega - j\omega) \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e. \quad (4.187)$$

Pošto je (jednačine (4.139), (4.161), (4.168)):

$$\mathbf{K} \cdot \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e + \langle (\Delta\eta)^2 \rangle_e \cdot \mathbf{K}^T = \mathbf{F} + \mathbf{F}^T = \mathbf{F}_2$$

(matrica \mathbf{F}_2 je dijagonalna matrica; u linearnom slučaju to je matrica $\mathbf{F}_{2,L}$ data izrazom (4.137), a $\mathbf{F}_{2,Ld}$ kada su funkcije $d_i(\boldsymbol{\eta})=d_i(\eta_i)$ linearne, a $a_i(\boldsymbol{\eta})$ nelinearne), matrica $\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega)$ je:

$$\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) = 2(\mathbf{K} + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{F}_2 \cdot (\mathbf{K}^T - j\omega\mathbf{I})^{-1}. \quad (4.188)$$

Potrebno je napomenuti da je izraz (4.188) dobijen korišćenjem jednačine (4.174), pa važi pod uslovima pod kojima je ona izvedena ($a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ linearne funkcije, ili $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ nelinearne funkcije i ispunjen uslov (4.148), odn. uslovi (4.149), ili $a_i(\boldsymbol{\eta})$ nelinearna funkcija, $d_i(\boldsymbol{\eta})=d_i(\eta_i)$ linearna funkcija i ispunjen prvi od uslova (4.149)).

4.4.2 Pristup zasnovan na Lanževenovoj jednačini

Fenomenološka jednačina (4.174) za uslovnu očekivanu vrednost fluktuacione komponente n -komponentnog procesa, $\Delta\mathbf{N}$, dobija oblik Lanževenove jednačine kada se izostavi uslovno usrednjavanje i doda vektor-kolona Lanževenovih izvora $\boldsymbol{\xi}(t)=[\xi_1(t) \ \xi_2(t) \ \dots \ \xi_n(t)]^T$:

$$\frac{d(\Delta\boldsymbol{\eta}(t))}{dt} = -\mathbf{K} \cdot \Delta\boldsymbol{\eta}(t) + \boldsymbol{\xi}(t). \quad (4.189)$$

\mathbf{K} je kvadratna matrica čiji su elementi definisani izrazima (4.152) (u slučaju linearnih funkcija $a_i(\boldsymbol{\eta})$ i $d_i(\boldsymbol{\eta})$ to je matrica \mathbf{K}_L , čiji su elementi dati izrazima (4.122), a kada su samo funkcije $d_i(\boldsymbol{\eta})=d_i(\eta_i)$ linearne to je matrica \mathbf{K}_{Ld} , sa elementima datim jednačinama (4.165)).

Da bi se obezbedila konzistentnost sa jednačinom (4.174), potrebno je da stohastički članovi $\xi_i(t)$, $i=1, 2, \dots, n$, zadovoljavaju sledeće uslove:

$$1) \langle \xi_i(t) \rangle = 0 \quad (4.190)$$

$$2) \langle \xi_i(t) \xi_i(t') \rangle = \Xi_i \delta(t-t'), \text{ tj. } \langle \xi_i(t) \xi_i(t+t_p) \rangle = \Xi_i \delta(t_p) \\ \langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \langle \xi_i(t) \rangle \langle \xi_j(t') \rangle = 0, i \neq j \quad (4.191)$$

(Lanževenovi izvori su međusobno statistički nezavisni).

Korelaciona matrica Lanževenovih izvora $\mathbf{R}_\xi(t_p) = \langle \xi(0) \xi^T(t_p) \rangle$ je dijagonalna, a matrica njihovih jednostranih spektralnih i krosspektralnih gustina snage, dobijena korišćenjem Viner-Hinčinove teoreme, takođe ima elemente različite od nule samo na glavnoj dijagonali:

$$\mathbf{S}_\xi^2(\omega) = 2 \int_0^\infty (\mathbf{R}_\xi(t_p) e^{j\omega t_p} + (\mathbf{R}_\xi(t_p))^T e^{-j\omega t_p}) dt_p = 2\Xi \\ \mathbf{S}_\xi^2(f) = 2\Xi = \begin{bmatrix} 2\Xi_1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 2\Xi_2 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 2\Xi_i & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 2\Xi_n \end{bmatrix} \quad (4.192)$$

tj. spektar Lanževenovih izvora ne zavisi od učestanosti.

Iz Lanževenove jednačine u frekvencijskom domenu (dobijene od jednačine (4.189)) dobija se:

$$\Delta\eta(j\omega) = (\mathbf{K} + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \xi(j\omega), \quad (4.193)$$

gde je $\Delta\eta(j\omega) = [\Delta\eta_1(j\omega) \Delta\eta_2(j\omega) \dots \Delta\eta_n(j\omega)]^T$, a zatim i matrica jednostranih spektralnih i krosspektralnih gustina snage:

$$\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) = \langle \Delta\eta(j\omega) \Delta\eta^T(-j\omega) \rangle = (\mathbf{K} + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \langle \xi(j\omega) \cdot \xi^T(-j\omega) \rangle \cdot ((\mathbf{K} - j\omega\mathbf{I})^{-1})^T \\ = (\mathbf{K} + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{S}_\xi^2 \cdot (\mathbf{K}^T - j\omega\mathbf{I})^{-1}. \quad (4.194)$$

Izvođenje izraza za elemente matrice \mathbf{S}_ξ^2 korišćenjem formalnog statističkog pristupa polazeći od jednačine (4.189), može da se izvrši na način prikazan u referenci [169]. U ovom radu određivanje \mathbf{S}_ξ^2 može značajno da se pojednostavi pošto je matrica spektralnih i krosspektralnih gustina snage već određena u Delu 4.4.1.5 (izraz (4.188)). Izjednačavanjem izraza (4.188) i (4.194) dobija se važna veza između spektralnih

gustina snage Lanževenovih izvora i brzina desorpcije (ili adsorpcije) u ravnoteži (smatra se da su ispunjeni uslovi za važenje jednačine (4.174)):

$$\mathbf{S}_{\xi}^2(\omega) = 2\mathbf{F}_2 = \begin{bmatrix} 4d_{1e} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 4d_{2e} & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 4d_{ie} & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 4d_{n-1e} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 4d_{ne} \end{bmatrix} \quad (4.195)$$

(matrica \mathbf{F}_2 je data jednačinom (4.161), u linearnom slučaju to je matrica $\mathbf{F}_{2,L}$ data izrazom (4.137), a $\mathbf{F}_{2,Ld}$ (izraz (4.168)) kada su funkcije $d_i(\boldsymbol{\eta})=d_i(\eta_i)$ linearne, a $a_i(\boldsymbol{\eta})$ nelinearne). Sada je moguće koristiti izraz (4.194) za dobijanje matrice $\mathbf{S}_{\Delta\boldsymbol{\eta}}^2(\omega)$.

4.4.3 Spektralna gustina snage fluktuacija odziva senzora

Neka je slučajan proces $r(t)$ jednak zbiru n slučajnih procesa $N_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, n$) pomnoženih odgovarajućim težinskim faktorima m_i :

$$r(t) = m_1 N_1(t) + m_2 N_2(t) + \dots + m_n N_n(t) = \sum_{i=1}^n m_i N_i(t). \quad (4.196)$$

U slučaju višekomponentne adsorpcije, prethodnim izrazom je data trenutna vrednost vremenskog odziva senzora kada na ukupan odziv aditivno utiče n adsorpcionih komponenti. Tada je $N_i(t)$ trenutni broj adsorbovanih čestica i -te komponente, a faktori m_i označavaju doprinos jedne adsorbovane čestice i -te komponente odzivu senzora.

Proces $r(t)$ će biti u ravnoteži kada svi procesi $N_i(t)$ postignu ravnotežu. U ravnoteži važi:

$$r(t) = \langle r \rangle_e + \Delta r(t), \quad (4.197)$$

gde je $\langle r \rangle_e$ ravnotežna očekivana vrednost, a $\Delta r(t)$ označava fluktuacije:

$$\Delta r(t) = \sum_{i=1}^n m_i \Delta N_i(t). \quad (4.198)$$

Jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija odziva u ravnoteži je prema Viner-Hinčinovoj teoremi jednaka Furijeovoj transformaciji autokorelacione funkcije te veličine, $R_{\Delta r}(t_p)$:

$$\begin{aligned}
 S_{\Delta r}^2(\omega) &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} R_{\Delta r}(t_p) e^{-j\omega t_p} dt_p = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Delta r(0) \Delta r(t_p) \rangle e^{-j\omega t_p} dt_p \\
 &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i m_j \langle \Delta N_i(0) \Delta N_j(t_p) \rangle \right) e^{-j\omega t_p} dt_p = \\
 &= 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(m_i m_j \int_{-\infty}^{+\infty} R_{\Delta \eta_i \Delta \eta_j} e^{-j\omega t_p} dt_p \right) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(m_i m_j S_{\Delta \eta_i \Delta \eta_j}^2(\omega) \right). \tag{4.199}
 \end{aligned}$$

$S_{\Delta \eta_i \Delta \eta_j}^2(\omega)$ je element (i, j) matrice $\mathbf{S}_{\Delta \eta}^2(\omega)$. Uvođenjem vektora-kolone težinskih faktora $\mathbf{m} = [m_1 \ m_2 \ \dots \ m_n]$ prethodni izraz se može predstaviti u matričnom obliku:

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = \mathbf{m} \cdot \mathbf{S}_{\Delta \eta}^2(\omega) \cdot \mathbf{m}^T, \tag{4.200}$$

a nakon zamene izraza (4.188) dobija se izraz za **jednostranu spektralnu gustinu srednje snage fluktuacija odziva u ravnoteži**:

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = 2\mathbf{m} \cdot (\mathbf{K} + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{F}_2 \cdot (\mathbf{K}^T - j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{m}^T. \tag{4.201}$$

4.5 AD šum kod MEMS i NEMS senzora u slučajevima od praktičnog značaja

Opšti teorijski model za analizu fluktuacija broja adsorbovanih čestica bi bio izuzetno matematički složen, zbog spregnutog efekta većeg broja stohastičkih procesa koji su u osnovi ovih fluktuacija. Umesto toga, analitički izrazi za SGSS AD šuma i druge statističke parametre AD fluktuacija mogu da se dobiju primenom rezultata izvedenih u Delovima 3.2, 4.3 i 4.4 za slučajeve od praktičnog značaja, kada je opravdano zanemariti efekte pojedinih procesa ili uvesti izvesne aproksimacije prilikom razmatranja sprege većeg broja procesa.

Naime, fluktuacioni procesi u opštem slučaju mogu da se svrstaju u jednu od dve kategorije. Prva kategorija obuhvata procese nezavisne od prostornih koordinata. Oni su karakteristični za prostorno homogene sisteme, čiji ukupan broj konstituenata fluktuiraju u vremenu. Fluktuacije u prostorno kontinualnim sistemima, u kojima postoji zavisnost

veličina (promenljivih) i od prostornih koordinata i od vremena, pripadaju drugoj kategoriji. Fluktuacije broja određenih entiteta u ovakvim sistemima rezultat su zajedničkog efekta stohastičkih prelaza koji su u osnovi procesa dobitaka i gubitaka i transporta činilaca sistema.

Fenomen fluktuacija broja čestica adsorbovanih na osetljivoj površini hemijskih i bioloških senzora, pripada drugoj kategoriji. Međutim, u slučaju transportno-adsorpcionog režima poznatog kao režim brzog mešanja, kod kojeg je zavisnost promenljivih od prostornih koordinata zanemarljiva, fluktuacije mogu da se analiziraju korišćenjem statističkog pristupa razvijenog za prvu kategoriju fluktuacionih procesa. Ovaj pristup je najčešće primenljiv u slučaju AD procesa čestica gasova. U ostalim slučajevima (npr. kod bioloških senzora, kod kojih se tipično adsorbuju krupni makromolekuli, koji sporo difunduju u tečnim uzorcima) neophodno je uzeti u obzir uticaj transportnih procesa na fluktuacije broja adsorbovanih čestica.

Ovaj deo rada sadrži prikaz statističke teorije fluktuacija broja adsorbovanih čestica i stohastičkog odziva hemijskih i bioloških senzora za različite slučajeve od praktičnog značaja. Analizom su obuhvaćeni slučajni procesi iz dve pomenute kategorije fluktuacionih procesa. U slučaju procesa iz prve kategorije (koji su karakteristični za režim brzog mešanja kod jednokomponentne i višekomponentne adsorpcije) direktno su primenljive statističke metode za analizu procesa dobitaka i gubitaka, zasnovane na master jednačini ili Lanževenovoj jednačini, koje su prikazane u Delovima 4.3 i 4.4. Za statističku analizu fluktuacionih procesa koji pripadaju drugoj kategoriji (karakteristični za jednokomponentnu i višekomponentnu adsorpciju u sprezi sa zapreminskim prenosom mase) koristi se postupak zasnovan na aproksimacijama uvedenim u Delu 3 za analizu vremenskog odziva u istim slučajevima. Ove aproksimacije su u Delu 3 omogućile da se makroskopske kinetičke jednačine prikažu u formi u kojoj je promena broja adsorbovanih čestica u jedinici vremena jednaka razlici trenutnih brzina efektivne adsorpcije i efektivne desorpcije koje ne zavise od prostornih koordinata (iako uzimaju u obzir efekte i AD procesa i procesa prenosa mase). U analizi fluktuacija, ove aproksimacije omogućuju da se efektivna adsorpcija tretira kao efektivni proces dobitaka, a efektivna desorpcija kao efektivni proces gubitaka, sa verovatnoćama dobitaka i gubitaka u jedinici vremena čija je zavisnost od trenutnog stanja slučajnog procesa određena zavisnostima pomenutih trenutnih brzina efektivne adsorpcije i

desorpcije od trenutnog broja adsorbovanih čestica, respektivno (verovatnoća dobitaka je, dakle, nelinearna funkcija stanja procesa). Time je omogućeno da se za analizu ove klase procesa primene statistički pristupi razvijeni za analizu nelinearnih *gain/loss* procesa u prostorno homogenim sistemima (pristup zasnovan na master jednačini i Lanževenov pristup), koji su takođe prikazani u Delovima 4.3 i 4.4. Za svaki od ovih slučajeva biće definisani opsezi važenja aproksimativnih rešenja u funkciji parametara sistema. U svim analiziranim slučajevima se smatra da se tokom vremena ne dešavaju promene ni na nivou čestica adsorbata ni na nivou adsorpcionih mesta, koje bi narušile stacionarnost i ergodičnost ravnotežnog slučajnog procesa (tj. koje bi prouzrokovale promenu statističkih parametara slučajnog procesa u vremenu ili po ansamblu).

4.5.1 Jednoslojna adsorpcija jednog adsorbata na površini senzora

Analiza stohastičkih fluktuacija broja adsorbovanih čestica u slučaju jednoslojne adsorpcije čestica jedne supstance na površini senzora se vrši primenom statističke teorije AD procesa prikazane u Delu 4.3.

Pod uslovom da su procesi prenosa mase, kojima se čestice adsorbata dopremaju u blizinu adsorpcionih mesta, brzi u odnosu na adsorpciju (što je najčešće ispunjeno kod adsorpcije iz gasovite faze), trenutna brzina adsorpcije a i trenutna brzina desorpcije d su za jednoslojnu jednokomponentnu adsorpciju linearne funkcije broja adsorbovanih čestica, a date su izrazima (3.15) i (3.16):

$$a(N_D(t)) = \frac{\alpha_S C_1}{N_{mp}} p(N_m - N_D(t)) = c_0 + c_1 N_D(t), \quad d(N_D(t)) = \frac{N_D(t)}{\bar{\tau}} = q_0 + q_1 N_D(t), \quad (4.202)$$

$$c_0 = \frac{\alpha_S C_1}{N_{mp}} N_m p = \frac{N_m}{\bar{\tau}} b p, \quad c_1 = -\frac{\alpha_S C_1}{N_{mp}} p = -\frac{1}{\bar{\tau}} b p, \quad q_0 = 0, \quad q_1 = \frac{1}{\bar{\tau}} \quad (4.203)$$

($\bar{\tau} = \tau_0 e^{E_d/(RT)}$, E_d je desorpciona energija).

Funkcije sklonosti, kojima su određene verovatnoće adsorpcije i desorpcije u jedinici vremena, $a(\eta)$ i $d(\eta)$, takođe su date linearnim funkcijama (4.202), respektivno. Tada je $\langle a(\eta) \rangle = a(\langle \eta \rangle)$ i $\langle d(\eta) \rangle = d(\langle \eta \rangle)$.

Na osnovu (4.21) vremenski promenljiva očekivana vrednost $\langle \eta \rangle(t)$, određena uz početni uslov $\langle \eta \rangle = 0$, je:

$$\langle \eta \rangle = \langle \eta \rangle_e (1 - e^{-t/\tau_{f,L}}), \quad (4.204)$$

gde je vremenska konstanta fluktuacionog procesa (izraz (4.19)):

$$\tau_{f,L} = \left(\frac{da}{d\eta} - \frac{dd}{d\eta} \right)^{-1} = (q_1 - c_1)^{-1} = \frac{\bar{\tau}}{1+bp} = \tau_L, \quad (4.205)$$

a ravnotežna očekivana vrednost (izraz (4.20)):

$$\langle \eta \rangle_e = \frac{c_0}{q_1 - c_1} = \frac{bp}{1+bp} N_m = N_e. \quad (4.206)$$

Kao što se vidi, ovi parametri su jednaki vremenskoj konstanti dostizanja ravnoteže determinističkog AD procesa (3.22) i ravnotežnoj determinističkoj vrednosti (3.20), respektivno, a vremenska zavisnost očekivane vrednosti jednaka je rešenju determinističke kinetičke jednačine (izraz (3.19)) po $N_D(t)$.

Vremenski promenljiva varijansa je data izrazom (4.26) za $q_0=0$:

$$\begin{aligned} \sigma^2(t) &= \frac{c_0 q_1}{(q_1 - c_1)^2} (1 - e^{-(q_1 - c_1)t}) \left(1 + \frac{c_1}{q_1} e^{-(q_1 - c_1)t}\right) \\ &= \frac{bp}{(1+bp)^2} N_m (1 - e^{-t(1+bp)/\bar{\tau}}) (1 + bpe^{-t(1+bp)/\bar{\tau}}), \end{aligned} \quad (4.207)$$

sa ravnotežnom vrednošću:

$$\sigma_e^2 = \frac{bp}{(1+bp)^2} N_m. \quad (4.208)$$

Autokorelaciona funkcija fluktuacionog procesa $\Delta N(t)$ u ustaljenom stanju (jednačina (4.62)) je:

$$R_{\Delta\eta}(t_p) = \sigma_e^2 e^{-|t_p|/\tau_{f,L}}, \quad (4.209)$$

a jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija ravnotežnog broja adsorbovanih čestica (izraz (4.71)), određena korišćenjem Viner-Hinčinove teoreme, tada je:

$$S_{\Delta\eta}^2(f) = \frac{4\sigma_e^2 \tau_{f,L}}{1 + (2\pi f)^2 \tau_{f,L}^2} = \frac{4q_1 \langle \eta \rangle_e \tau_{f,L}^2}{1 + (2\pi f)^2 \tau_{f,L}^2},$$

$$S_{\Delta\eta}^2(f) = \frac{S_{\Delta\eta}^2(0)}{1 + (2\pi f)^2 \tau_{f,L}^2} = \frac{4bpN_m \bar{\tau}}{(1+bp)^3 + (2\pi f)^2 \bar{\tau}^2 (1+bp)}. \quad (4.210)$$

SGSS je Lorencovog tipa. Njeni parametri su niskofrekvencijska vrednost (na frekvencijama $f \ll 1/(2\pi \tau_f)$) i frekvencija "kolena":

$$S_{\Delta\eta}^2(0) = \frac{4bpN_m \bar{\tau}}{(1+bp)^3}, \quad f_c = \frac{1}{2\pi\tau_{f,L}} = \frac{1+bp}{2\pi\bar{\tau}}, \quad (4.211)$$

respektivno.

Isti rezultat za spektralnu gustinu srednje snage može da se dobije korišćenjem Lanževenovog pristupa (Deo 4.3.2). Pošto su funkcije $a(N)$ i $d(N)$ linearne, Lanževenov pristup može direktno da se primeni. Lanževenova jednačina za fluktuacije je na osnovu kinetičke (makroskopske) jednačine (3.14):

$$\frac{d(\Delta\eta(t))}{dt} = -\frac{1}{\tau_{f,L}} \cdot \Delta\eta(t) + \zeta(t) = -(q_1 - c_1) \cdot \Delta\eta(t) + \zeta(t), \quad (4.212)$$

odn. u frekvencijskom domenu ($\omega=2\pi f$):

$$j\omega\Delta N(j\omega) = -(q_1 - c_1) \cdot \Delta N(j\omega) + \zeta(j\omega). \quad (4.213)$$

Jednostrana SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica je tada:

$$S_{\Delta N}^2(\omega) = |\Delta N^2(\omega)| = |\Delta N(j\omega)\Delta N(-j\omega)| = \frac{S_{\zeta}^2 \tau_{f,L}^2}{1 + \omega^2 \tau_{f,L}^2}, \quad (4.214)$$

a korišćenjem rezultata (4.80) prema kojem je spektar Lanževenovog izvora jednak četverostrukoj vrednosti ravnotežne brzine desorpcije (ili adsorpcije):

$$S_{\zeta}^2 = 4d(\langle \eta \rangle_e) = 4q_1 \langle \eta \rangle_e = 4 \frac{\langle \eta \rangle_e}{\bar{\tau}} = \frac{4bpN_m}{(1+bp)\bar{\tau}}, \quad (4.215)$$

dolazi se do izraza (4.211).

Jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija odziva u ravnoteži je jednaka (izraz (4.87)):

$$S_{\Delta r}^2(f) = m^2 S_{\Delta\eta}^2(f) \quad (4.216)$$

(faktor m je jednak doprinosu jedne adsorbovane čestice odzivu senzora).

Raspodela verovatnoće slučajne promenljive η u ravnoteži je na osnovu (4.72) i izraza $a(k)=(N_m-k)/\tau_A$ i $d(k)=k/\bar{\tau}$, gde je $1/\tau_A=\alpha_S C_1 p/N_{mp}$:

$$P_\eta(n) = P_\eta(0) \frac{\prod_{k=0}^{N_m-1} a(k)}{\prod_{k=1}^{N_m} d(k)} = \frac{N_m!}{(N_m-n)!n!} \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_A + \bar{\tau}} \right)^n \left(\frac{\tau_A}{\tau_A + \bar{\tau}} \right)^{N_m-n} = \binom{N_m}{n} w^n (1-w)^{N_m-n} \quad (4.217)$$

(konstanta $P_\eta(0)$ je određena iz uslova normiranosti verovatnoće). Izraz (4.217) odgovara **binomnoj raspodeli**: verovatnoća da je u ustaljenom stanju na površini senzora n adsorbovanih čestica, $P_\eta(n)$, jeste verovatnoća da od ukupno N_m adsorpcionih mesta, na n mesta budu adsorbovane čestice, a da ostane N_m-n slobodnih mesta. w je verovatnoća da bilo koje adsorpciono mesto bude zauzeto adsorbovanom česticom, a data je izrazom:

$$w = \frac{\bar{\tau}}{\tau_A + \bar{\tau}} = \frac{bp}{1+bp}. \quad (4.218)$$

Ako je trenutna brzina adsorpcije, a time i odgovarajuća funkcija sklonosti, izražena u funkciji koncentracije adsorbata, za funkcije sklonosti $a(\eta)$ i $d(\eta)$ se koriste izrazi (3.24). Detaljna analiza fluktuacija broja adsorbovanih čestica i u ovom slučaju može da se izvrši korišćenjem izraza datih u Delu 4.3. Ovde će biti dati samo izrazi neophodni za numerička izračunavanja čiji će rezultati biti prikazani u Delu 5.

Vremenski promenljiva očekivana vrednost $\langle \eta \rangle(t)$, određena uz početni uslov $\langle \eta \rangle=0$, data je izrazom (4.21):

$$\langle \eta \rangle = \langle \eta \rangle_e (1 - e^{-t/\tau_{f,L}}) = \frac{k_a C}{k_d + k_a C} N_m (1 - e^{-(k_d + k_a C)t}), \quad (4.219)$$

jer su ravnotežna očekivana vrednost $\langle \eta \rangle_e$ i fluktuaciona vremenska konstanta $\tau_{f,L}$ jednake ravnotežnoj determinističkoj vrednosti (izraz (3.25)) i vremenskoj konstanti postizanja ravnoteže (izraz (3.26)), respektivno. Ravnotežna varijansa je na osnovu (4.27):

$$\sigma_e^2 = d(\langle \eta \rangle_e) \tau_{f,L} = \frac{k_d k_a C}{(k_d + k_a C)^2} N_m. \quad (4.220)$$

Jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija ravnotežnog broja adsorbovanih čestica (4.71) je data izrazom:

$$S_{\Delta N}^2(\omega) = \frac{4k_d N_e \tau_{f,L}^2}{1 + (2\pi f)^2 \tau_{f,L}^2} = \frac{4k_d k_a C N_m}{(k_d + k_a C)^3 + (2\pi f)^2 (k_d + k_a C)}. \quad (4.221)$$

4.5.2 Jednoslojna adsorpcija proizvoljnog broja adsorbata na površini senzora

Fluktuacije odziva senzora koje su posledica stohastičke prirode AD procesa čestica proizvoljnog broja (n) supstanci analiziraju se primenom statističke teorije AD procesa, koja je prikazana u Delu 4.4. U ovom delu će biti određeni statistički parametri višekomponentnog AD procesa koji je u ustaljenom, ravnotežnom stanju. Neki od teorijskih rezultata koji će biti prikazani objavljeni su u radovima [165, 22].

Ako je transport čestica svih adsorbata do adsorpcionih mesta brži od njihove adsorpcije (što je najčešće ispunjeno kod adsorpcije čestica gasova) i ako važe pretpostavke uvedene na početku Dela 3.2.2 za višekomponentnu jednoslojnu adsorpciju koja je ekvivalentna Langmirovoj, trenutna brzina adsorpcije a_i i trenutna brzina desorpcije d_i i -tog ($i=1, 2, \dots, n$) adsorbata su date izrazima (3.35) i (3.36):

$$a_i(N_{D1}, N_{D2}, \dots, N_{Dn}) = c_{i0} + c_{i1}N_{D1} + c_{i2}N_{D2} + \dots + c_{in}N_{Dn}, \quad d_i(N_{Di}) = q_{ii}N_{Di}, \quad (4.222)$$

$$c_{i0} = \frac{\alpha_{Si} C_{1i}}{N_{mp,i}} N_{mi} p_i = \frac{N_{mi}}{\bar{\tau}_i} b_i p_i, \quad c_{ij} = -\frac{\alpha_{Si} C_{1i}}{N_{mp,i}} \frac{N_{mi}}{N_{mj}} p_i = -\frac{N_{mi}}{N_{mj} \bar{\tau}_i} b_i p_i \quad \text{za } 1 \leq j \leq n, \quad q_{ii} = 1/\bar{\tau}_i, \quad (4.223)$$

tj. jednake su linearnoj kombinaciji promenljivih N_{Di} , $i=1, 2, \dots, n$ ($\bar{\tau}_i = \tau_{0i} e^{E_{di}/(RT)}$).

Funkcije sklonosti $a_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n)$ i $d_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n) = d_i(\eta_i)$ su takođe date ovim izrazima, za svako i . Tada je $\langle a_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n) \rangle = a_i(\langle \eta_1 \rangle, \langle \eta_2 \rangle, \dots, \langle \eta_n \rangle)$ i $\langle d_i(\eta_i) \rangle = d_i(\langle \eta_i \rangle)$, a sistem jednačina za očekivane vrednosti $\langle \eta_1 \rangle, \langle \eta_2 \rangle, \dots, \langle \eta_n \rangle$ je jednak sistemu kinetičkih (makroskopskih) jednačina (3.38), kojim je opisana vremenska evolucija determinističkih veličina $N_{Di}(t)$. Ovaj sistem linearnih diferencijalnih jednačina u matričnom obliku je (izraz (4.121)):

$$\frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\eta} \rangle (t) = \mathbf{H}_v - \mathbf{K}_L \cdot \langle \boldsymbol{\eta} \rangle (t), \quad (4.224)$$

gde je $\boldsymbol{\eta} = [\eta_1 \ \eta_2 \ \dots \ \eta_n]^T$, \mathbf{H}_v je vektor-kolona:

$$\mathbf{H}_v = [c_{10} \ c_{20} \ \dots \ c_{n0}]^T = \left[\frac{N_{m1}}{\bar{\tau}_1} b_1 p_1 \quad \frac{N_{m2}}{\bar{\tau}_2} b_2 p_2 \quad \dots \quad \frac{N_{mn}}{\bar{\tau}_n} b_n p_n \right]^T, \quad (4.225)$$

a \mathbf{K}_L je kvadratna matrica dimenzija $n \times n$, čiji su elementi definisani izrazima (4.122) (odn. (3.40)):

$$K_{L,ii} = \frac{1 + b_i p_i}{\bar{\tau}_i} = \frac{1}{\tau_i}, \quad K_{L,ij} = \frac{N_{mp,i}}{N_{mp,j} \bar{\tau}_i} b_i p_i, \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \quad (4.226)$$

Rešenja sistema (4.224), određena uz početne uslove $\eta_1(0), \eta_2(0), \dots, \eta_n(0)$ ($t=0$ je trenutak početka adsorpcije), su **vremenski zavisne očekivane vrednosti slučajnih promenljivih** $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$, i identična su rešenjima sistema kinetičkih jednačina (3.38) za determinističke komponente $N_{Di}(t)$.

Na osnovu jednačine (4.224) za srednje vrednosti **u ravnoteži** se dobija:

$$\langle \boldsymbol{\eta} \rangle_e = \mathbf{K}_L^{-1} \cdot \mathbf{H}_v = \mathbf{N}_e, \quad (4.227)$$

tj. ravnotežne srednje vrednosti su jednake elementima vektora-kolone $\mathbf{N}_e = [N_{1e} \ N_{2e} \ \dots \ N_{ne}]^T$, koji su rešenja sistema kinetičkih determinističkih jednačina (3.43) u ravnoteži i dati su izrazom (3.44):

$$\langle \eta_i \rangle_e = \frac{b_i p_i}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + \dots + b_n p_n} N_{mi}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.228)$$

Matrica ravnotežnih varijansi i kovarijansi, kao i matrica autokorelacionih i kroskorelacionih funkcija n -komponentnog slučajnog procesa $\boldsymbol{\eta}$ u ravnoteži, date su u Delu 4.4. Za opšti broj n i poznate funkcije a_i i d_i (izraz (4.222)), odn. za poznate elemente matrice K_L (izraz (4.226)), ove matrice nije moguće prikazati u sređenijem obliku. Zato će ovde, kao najznačajniji rezultat, biti data samo matrica spektralnih i krosspektralnih gustina snage fluktuacija n -komponentnog slučajnog procesa (izraz (4.188)):

$$\mathbf{S}_{\Delta\boldsymbol{\eta}}^2(\omega) = 2(\mathbf{K}_L + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{F}_{2,L} \cdot (\mathbf{K}_L^T - j\omega\mathbf{I})^{-1}, \quad (4.229)$$

gde je matrica $\mathbf{F}_{2,L}$ na osnovu izraza (4.137):

$$\mathbf{F}_{2,L} = \mathbf{F}_L + \mathbf{F}_L^T = 2 \begin{bmatrix} \langle \eta_1 \rangle_e / \bar{\tau}_1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \langle \eta_2 \rangle_e / \bar{\tau}_2 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \langle \eta_i \rangle_e / \bar{\tau}_i & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & \langle \eta_{n-1} \rangle_e / \bar{\tau}_{n-1} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \langle \eta_n \rangle_e / \bar{\tau}_n \end{bmatrix} \quad (4.229)$$

Ako se brzina adsorpcije i -tog adsorbata izrazi u funkciji koncentracije adsorbata C_i , a brzina desorpcije u funkciji konstante brzine desorpcije i -tog adsorbata k_{di} , funkcije sklonosti su jednake:

$$a_i(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n) = c_{i0} + c_{i1}\eta_1 + c_{i2}\eta_2 + \dots + c_{in}\eta_n, \quad d_i(\eta_i) = q_{ii}\eta_i, \quad (4.230)$$

$$c_{i0} = k_{ai}C_iN_{mi}, \quad c_{ii} = -k_{ai}C_i, \quad c_{ij} = -k_{ai}C_i \frac{N_{mi}}{N_{mj}} \quad \text{za } 1 \leq j \leq n, i \neq j, \quad q_{ii} = k_{di}, \quad (4.231)$$

(N_{mi} je ukupan broj mesta na površini za adsorpciju čestica i -te supstance, a k_{ai} je konstanta brzine adsorpcije). Pošto su funkcije sklonosti linearno zavisne od $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$, očekivane vrednosti brojeva adsorbovanih čestica $\langle \eta_i \rangle$ ($i=1, 2, \dots, n$) su jednake rešenjima kinetičkih determinističkih jednačina (3.45), pa su njihove ravnotežne vrednosti jednake:

$$\langle \eta_i \rangle_e = \frac{k_{ai}C_i / k_{di}}{1 + k_{a1}C_1 / k_{d1} + k_{a2}C_2 / k_{d2} + \dots + k_{an}C_n / k_{dn}} N_{mi} = N_{ie}, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.232)$$

Matrica spektralnih i krosspektralnih gustina snage fluktuacija n -komponentnog slučajnog procesa je data izrazom (4.229), gde su elementi matrice \mathbf{K}_L (definisani izrazima (4.122)):

$$K_{L,ii} = k_{ai}C_i + k_{di} = \frac{1}{\tau_i}, \quad K_{L,ij} = k_{ai}C_i \frac{N_{mi}}{N_{mj}}, \quad i, j=1, 2, \dots, n, \quad (4.233)$$

a matrica $\mathbf{F}_{2,L}$ data izrazom (4.137), sa elementima na glavnoj dijagonali:

$$2d_{ie} = 2k_{di} \langle \eta_i \rangle_e, \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.234)$$

Matrica spektralnih i krosspektralnih gustina snage AD fluktuacija može da se dobije i polazeći od Lanževenove jednačine:

$$\frac{d(\Delta\eta(t))}{dt} = -\mathbf{K}_L \cdot \Delta\eta(t) + \xi(t), \quad (4.235)$$

koja nakon rešavanja u frekvencijskom domenu daje:

$$\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) = (\mathbf{K}_L + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{S}_{\xi}^2 \cdot (\mathbf{K}_L^T - j\omega\mathbf{I})^{-1}, \quad (4.236)$$

gde je matrica spektralnih i krosspektralnih gustina srednje snage Lanževenovih izvora (4.195):

$$\mathbf{S}_{\xi}^2(\omega) = 2\mathbf{F}_{2,L}. \quad (4.237)$$

Pošto se smatra da je ukupan odziv senzora jednak zbiru doprinosa n adsorbata, od kojih je svaki jednak proizvodu broja adsorbovanih čestica datog adsorbata $N_i(t)$ i odgovarajućeg težinskog faktora m_i ($i=1, 2, \dots, n$) (izraz (3.11)), fluktuacije odziva potiču od fluktuacija brojeva adsorbovanih čestica svih supstanci, čiji se efekti takođe sabiraju (izraz (4.198)). Jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija odziva u ravnoteži je zato jednaka (4.200):

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = \mathbf{m} \cdot \mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) \cdot \mathbf{m}^T, \quad (4.238)$$

$\mathbf{m}=[m_1 \ m_2 \ \dots \ m_n]$. Matematičkim transformacijama prethodni izraz se može prikazati u obliku racionalne funkcije, sa polinomom stepena n u imeniocu i polinomom stepena $n-1$ u brojiocu. Nakon faktorizacije ovih polinoma, jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija odziva dobija formu:

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = S_{\Delta r}^2(0) \left(\frac{\prod_{j=1}^{n-1} (1 + (f/f_{zj})^2)}{\prod_{k=1}^n (1 + (f/f_{pk})^2)} \right). \quad (4.239)$$

4.5.2.1 Jednoslojna adsorpcija dva adsorbata na površini senzora

Teorija fluktuacija brojeva adsorbovanih čestica dve supstance će biti detaljno prikazana, jer se statistički parametri ove (najjednostavnije) višekomponentne adsorpcije mogu dobiti u vidu izraza u kojima je zavisnost od parametara AD procesa, ambijentalnih uslova, parametara adsorbata i dimenzija aktivne površine senzora eksplicitna, što ih čini pogodnim za analizu uticaja višekomponentne (npr. nespecifične, kompetitivne) adsorpcije na AD šum senzora.

Analizira se jednoslojna adsorpcija dve supstance u uslovima brzog mešanja (efekti prenosa mase na kinetiku vezivanja čestica za adsorpciona mesta su zanemarljivi, jer je adsorpcija sporiji proces od transporta), koja zadovoljava pretpostavke navedene na početku Dela 3.2.2 za višekomponentnu adsorpciju koja je ekvivalentna Langmirovoj (teorijska analiza fluktuacija za adsorpciju ovog tipa prikazana je u radovima [164] i [24], a detaljna statistička teorija je data u Dodatku rada [24]). Trenutne brzine adsorpcije i desorpcije adsorbata su tada jednake linearnoj kombinaciji promenljivih N_{D1} i N_{D2} (izrazi (3.62) i (3.63)):

$$\begin{aligned} a_1(N_{D1}, N_{D2}) &= \alpha_{S1} C_{11} p_1 A \left(1 - \frac{1}{N_{m1}} N_{D1} - \frac{1}{N_{m2}} N_{D2} \right) \\ &= \frac{b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} N_{m1} - \frac{b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} N_{D1} - \frac{b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} \frac{N_{m1}}{N_{m2}} N_{D2}, \quad d_1(N_{D1}) = \frac{N_{D1}}{\tau_1}, \end{aligned} \quad (4.240)$$

$$\begin{aligned} a_2(N_{D1}, N_{D2}) &= \alpha_{S2} C_{12} p_2 A \left(1 - \frac{1}{N_{m1}} N_{D1} - \frac{1}{N_{m2}} N_{D2} \right) \\ &= \frac{b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} N_{m2} - \frac{b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} \frac{N_{m2}}{N_{m1}} N_{D1} - \frac{b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} N_{D2}, \quad d_2(N_{D2}) = \frac{N_{D2}}{\tau_2} \end{aligned} \quad (4.241)$$

($\bar{\tau}_i = \tau_{0i} e^{E_{di}/(RT)}$, $i=1, 2$). Istim izrazima su date funkcije sklonosti $a_1(\eta_1, \eta_2)$, $d_1(\eta_1)$, $a_2(\eta_1, \eta_2)$ i $d_2(\eta_2)$, tako da važi $\langle a_i(\eta_1, \eta_2) \rangle = a_i(\langle \eta_1 \rangle, \langle \eta_2 \rangle)$ i $\langle d_i(\eta_i) \rangle = d_i(\langle \eta_i \rangle)$, pa je sistem jednačina za očekivane vrednosti $\langle \eta_1 \rangle$ i $\langle \eta_2 \rangle$ jednak sistemu kinetičkih (makroskopskih) jednačina (3.60) i (3.61) za N_{D1} i N_{D2} :

$$\begin{bmatrix} \frac{d \langle \eta \rangle_1}{dt} \\ \frac{d \langle \eta \rangle_2}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} N_{m1} \\ \frac{b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} N_{m2} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \frac{1 + b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} & \frac{b_1 p_1}{\bar{\tau}_1} \frac{N_{m1}}{N_{m2}} \\ \frac{b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} \frac{N_{m2}}{N_{m1}} & \frac{1 + b_2 p_2}{\bar{\tau}_2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \langle \eta \rangle_1 \\ \langle \eta \rangle_2 \end{bmatrix}. \quad (4.242)$$

Rešenje prethodnog sistema su vremenski zavisne očekivane vrednosti [164]:

$$\langle \eta_1 \rangle(t) = \langle \eta_1 \rangle_e + K_{fI} e^{-t/\tau_{fI}} + K_{fII} e^{-t/\tau_{fII}}, \quad (4.243)$$

$$\langle \eta_2 \rangle(t) = \langle \eta_2 \rangle_e + K_{fIII} e^{-t/\tau_{fIII}} + K_{fIV} e^{-t/\tau_{fIV}}, \quad (4.244)$$

gde su ravnotežne očekivane vrednosti:

$$\langle \eta_1 \rangle_e = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} N_{m1} = N_{1e}, \quad \langle \eta_2 \rangle_e = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} N_{m2} = N_{2e} \quad (4.245)$$

i vremenske konstante fluktuacionog dvokomponentnog AD procesa:

$$\tau_{fl,II} = 2 \left[\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \mp \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right)^2 + 4 \frac{b_1 p_1 b_2 p_2}{\bar{\tau}_1 \bar{\tau}_2}} \right]^{-1} = \tau_{I,II}, \quad (4.246)$$

($\tau_1 = \frac{\bar{\tau}_1}{1 + b_1 p_1}$, $\tau_2 = \frac{\bar{\tau}_2}{1 + b_2 p_2}$), kao i konstante $K_{fl}-K_{flV}$ (koje su određene korišćenjem početnih uslova $\langle \eta_1(0) \rangle = \langle \eta_2(0) \rangle = 0$ jednake odgovarajućim parametrima determinističkih komponenti $N_{D1}(t)$ i $N_{D2}(t)$ vremenskog odziva senzora (izrazi (3.65), (3.66) i (3.59)).

Uvodi se kvadratna matrica \mathbf{K}_L dimenzija 2×2 , čiji su elementi definisani izrazima (4.226) za $n=2$:

$$K_{L,ii} = \frac{1 + b_i p_i}{\bar{\tau}_i} = \frac{1}{\tau_i}, \quad K_{L,ij} = \frac{N_{mp,i}}{N_{mp,j} \bar{\tau}_i} b_i p_i, \quad i, j = 1, 2. \quad (4.247)$$

Tada vremenske konstante date izrazom (4.246) mogu da se predstavje u funkciji elemenata matrice \mathbf{K}_L :

$$\tau_{fl,II} = 2 \left[K_{L,11} + K_{L,22} \mp \sqrt{(K_{L,11} - K_{L,22})^2 + 4 K_{L,12} K_{L,21}} \right]^{-1}. \quad (4.248)$$

Ravnotežne varijanse i kovarijanse slučajnih promenljivih η_1 i η_2 se dobijaju korišćenjem jednačina (4.130) i (4.131) koje važe kada su funkcije $a_i(\boldsymbol{\eta}(t))$ i $d_i(\boldsymbol{\eta}(t))$ linearne, a koje za $n=2$ postaju:

$$K_{L,11} \langle (\Delta \eta_1)^2 \rangle_e + K_{L,12} \langle \Delta \eta_1 \Delta \eta_2 \rangle_e = d_{1e}, \quad (4.249)$$

$$K_{L,11} \langle \Delta \eta_2 \Delta \eta_1 \rangle_e + K_{L,12} \langle (\Delta \eta_2)^2 \rangle_e + K_{L,21} \langle (\Delta \eta_1)^2 \rangle_e + K_{L,22} \langle \Delta \eta_1 \Delta \eta_2 \rangle_e = 0, \quad (4.250)$$

$$K_{L,21} \langle \Delta \eta_2 \Delta \eta_1 \rangle_e + K_{L,22} \langle (\Delta \eta_2)^2 \rangle_e = d_{2e}. \quad (4.251)$$

Uvedena je oznaka $d_i(\langle \eta_i \rangle_e) = d_{ie}$, $i=1, 2$, a ovde je:

$$d_{1e} = \frac{\langle \eta_1 \rangle_e}{\bar{\tau}_1}, \quad d_{2e} = \frac{\langle \eta_2 \rangle_e}{\bar{\tau}_2}. \quad (4.252)$$

Pošto je $\langle \Delta\eta_1\Delta\eta_2 \rangle_e = \langle \Delta\eta_2\Delta\eta_1 \rangle_e$ jednačine (4.249)-(4.251) mogu da se reše po $\langle \Delta\eta_1\Delta\eta_2 \rangle_e$, $\langle (\Delta\eta_1)^2 \rangle_e$ i $\langle (\Delta\eta_2)^2 \rangle_e$. Ova rešenja omogućuju da se prethodne tri jednačine napišu u obliku:

$$\begin{aligned} K_{L,11} \langle (\Delta\eta_1)^2 \rangle_e + K_{L,12} \langle \Delta\eta_1\Delta\eta_2 \rangle_e &= d_{1e}, \\ K_{L,11} \langle \Delta\eta_2\Delta\eta_1 \rangle_e + K_{L,12} \langle (\Delta\eta_2)^2 \rangle_e &= -\frac{K_{L,21}d_{1e} - K_{L,12}d_{2e}}{K_{L,11} + K_{L,22}}, \\ K_{L,21} \langle (\Delta\eta_1)^2 \rangle_e + K_{L,22} \langle \Delta\eta_1\Delta\eta_2 \rangle_e &= \frac{K_{L,21}d_{1e} - K_{L,12}d_{2e}}{K_{L,11} + K_{L,22}}, \\ K_{L,21} \langle \Delta\eta_2\Delta\eta_1 \rangle_e + K_{L,22} \langle (\Delta\eta_2)^2 \rangle_e &= d_{2e}, \end{aligned}$$

što može da se prikaže u matričnoj formi:

$$\begin{bmatrix} K_{L,11} & K_{L,12} \\ K_{L,21} & K_{L,22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \langle (\Delta\eta_1)^2 \rangle_e & \langle \Delta\eta_2\Delta\eta_1 \rangle_e \\ \langle \Delta\eta_1\Delta\eta_2 \rangle_e & \langle (\Delta\eta_2)^2 \rangle_e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{1e} & -\frac{K_{L,21}d_{1e} - K_{L,12}d_{2e}}{K_{L,11} + K_{L,22}} \\ \frac{K_{L,21}d_{1e} - K_{L,12}d_{2e}}{K_{L,11} + K_{L,22}} & d_{2e} \end{bmatrix}. \quad (4.253)$$

Za kvadratnu matricu sa desne strane prethodne jednačine uvodi se oznaka \mathbf{F}_L (u skladu sa (4.136)). Zbog svojstva simetričnosti matrice ravnotežnih varijansi i kovarijansi važi $\langle \Delta\boldsymbol{\eta} \cdot \Delta\boldsymbol{\eta}^T \rangle_e^T = \langle \Delta\boldsymbol{\eta} \cdot \Delta\boldsymbol{\eta}^T \rangle_e = \langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e$, pa iz jednačine (4.253) sledi izraz za matricu:

$$\langle (\Delta\boldsymbol{\eta})^2 \rangle_e = \mathbf{K}_L^{-1} \cdot \mathbf{F}_L, \quad (4.254)$$

čiji su elementi ravnotežne varijanse i kovarijanse:

$$\langle (\Delta\eta_1)^2 \rangle_e = \frac{[K_{L,22}(K_{L,11} + K_{L,22}) - K_{L,12}K_{L,21}]d_{1e} + K_{L,12}^2 d_{2e}}{(K_{L,11} + K_{L,22})(K_{L,11}K_{L,22} - K_{L,12}K_{L,21})}, \quad (4.255)$$

$$\langle \Delta\eta_1\Delta\eta_2 \rangle_e = \langle \Delta\eta_2\Delta\eta_1 \rangle_e = -\frac{K_{L,21}K_{L,22}d_{1e} + K_{L,11}K_{L,12}d_{2e}}{(K_{L,11} + K_{L,22})(K_{L,11}K_{L,22} - K_{L,12}K_{L,21})}, \quad (4.256)$$

$$\langle (\Delta\eta_2)^2 \rangle_e = \frac{K_{L,21}^2 d_{1e} + [K_{L,11}(K_{L,11} + K_{L,22}) - K_{L,12}K_{L,21}]d_{2e}}{(K_{L,11} + K_{L,22})(K_{L,11}K_{L,22} - K_{L,12}K_{L,21})}. \quad (4.257)$$

Kada se trenutne brzine adsorpcije adsorbata izraze u funkciji njihovih koncentracija, funkcije sklonosti su date izrazima (na osnovu (3.69) i (3.70)):

$$a_1(\eta_1, \eta_2) = k_{a1}C_1 \left(N_{m1} - \eta_1 - \frac{N_{mp,1}}{N_{mp,2}} \eta_2 \right), \quad d_1(\eta_1) = k_{d1}\eta_1, \quad (4.258)$$

$$a_2(\eta_1, \eta_2) = k_{a2}C_2 \left(N_{m2} - \frac{N_{mp,2}}{N_{mp,1}} \eta_1 - \eta_2 \right), \quad d_2(\eta_2) = k_{d2}\eta_2, \quad (4.259)$$

u kojima su zavisnosti od η_1 i η_2 linearne. Jednačine za očekivane vrednosti brojeva adsorbovanih čestica su tada jednake kinetičkim determinističkim jednačinama (3.67) i (3.68), pa su i njihova rešenja jednaka (izrazi (3.72)-(3.73)). Očekivane vrednosti su, dakle, date izrazima (4.243) i (4.244), sa ravnotežnim očekivanim vrednostima:

$$\langle \eta_1 \rangle_e = \frac{k_{a1}C_1/k_{d1}}{1 + k_{a1}C_1/k_{d1} + k_{a2}C_2/k_{d2}} N_{m1} = N_{1e}, \quad (4.260)$$

$$\langle \eta_2 \rangle_e = \frac{k_{a2}C_2/k_{d2}}{1 + k_{a1}C_1/k_{d1} + k_{a2}C_2/k_{d2}} N_{m2} = N_{2e}, \quad (4.261)$$

i vremenskim konstantama:

$$\tau_{fl,fl} = 2 \left[k_{a1}C_1 + k_{d1} + k_{a2}C_2 + k_{d2} \mp \sqrt{(k_{a1}C_1 + k_{d1} - k_{a2}C_2 - k_{d2})^2 + 4k_{a1}C_1k_{a2}C_2} \right]^{-1}. \quad (4.262)$$

Ravnotežne varijanse su određene izrazima (4.255)-(4.257), u kojima su elementi matrice \mathbf{K}_L (definisani izrazima (4.122)):

$$K_{L,11} = k_{a1}C_1 + k_{d1} = \frac{1}{\tau_1}, \quad K_{L,12} = k_{a1}C_1 \frac{N_{m1}}{N_{m2}}, \quad K_{L,21} = k_{a2}C_2 \frac{N_{m2}}{N_{m1}}, \quad K_{L,22} = k_{a2}C_2 + k_{d2} = \frac{1}{\tau_2}, \quad (4.263)$$

a ravnotežne brzine desorpcije:

$$d_{1e} = k_{d1} \langle \eta_1 \rangle_e \quad \text{i} \quad d_{2e} = k_{d2} \langle \eta_2 \rangle_e. \quad (4.264)$$

I kada su trenutne brzine adsorpcije izražene u funkciji pritiska adsorbata, i kada su one izražene u funkciji koncentracija adsorbata, jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija merne veličine senzora u ravnoteži je jednaka (4.200):

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = \mathbf{m} \cdot \mathbf{S}_{\Delta \eta}^2(\omega) \cdot \mathbf{m}^T, \quad (4.265)$$

gde je $\mathbf{S}_{\Delta \eta}^2(\omega)$ matrica spektralnih i krosspektralnih gustina snage slučajnog procesa $\Delta \mathbf{N}(t)$, a $\mathbf{m} = [m_1 \ m_2]$ vektor težinskih faktora. Nakon zamene matrice $\mathbf{S}_{\Delta \eta}^2(\omega)$ izrazom (4.229) za $n=2$:

$$\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) = 2(\mathbf{K}_L + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 2d_{1e} & 0 \\ 0 & 2d_{2e} \end{bmatrix} \cdot (\mathbf{K}_L^T - j\omega\mathbf{I})^{-1}$$

u jednačinu (4.265), matematičkim transformacijama se dobija:

$$S_{\Delta r}^2(f) = 4(m_1^2 d_{1e} + m_2^2 d_{2e}) \frac{\tau_{fI}^2 \tau_{fII}^2}{\tau_{fIII}^2} \frac{1 + (2\pi f)^2 \tau_{fIII}^2}{(1 + (2\pi f)^2 \tau_{fI}^2)(1 + (2\pi f)^2 \tau_{fII}^2)}, \quad (4.266)$$

gde su τ_{fI} i τ_{fII} dati izrazom (4.246) kada su brzine a_1 i a_2 izražene u funkciji pritiska, odnosno izrazom (4.262) kada su one date u funkciji koncentracija adsorbata, d_{1e} i d_{2e} su dati izrazima (4.252), odnosno (4.264) u ova dva slučaja, respektivno, a τ_{fIII} je:

$$\tau_{fIII} = \sqrt{(m_1^2 d_{1e} + m_2^2 d_{2e}) [(m_1^2 K_{L,22} - m_2^2 K_{L,21})^2 d_{1e} + (m_2^2 K_{L,11} - m_1^2 K_{L,12})^2 d_{2e}]}^{-1} \quad (4.267)$$

($K_{L,ij}$ za $i, j=1, 2$ su dati izrazima (4.247), odn. (4.263), kada su a_1 i a_2 zavisne od pritiska, odn. od koncentracija adsorbata).

Poređenjem (4.266) sa izrazom (4.239) zaključuje se da su karakteristične učestanosti spektra AD šuma: $f_{p1}=1/(2\pi \tau_{fI})$, $f_{p2}=1/(2\pi \tau_{fII})$ i $f_{z1}=1/(2\pi \tau_{fIII})$.

4.5.3 Adsorpcija jednog analita u proizvoljnom broju slojeva

Višeslojna adsorpcija je vrsta višekomponentne adsorpcije, kao što je to i jednoslojna adsorpcija čestica proizvoljnog broja supstanci. Kada se analizira vremenski odziv senzora i -ta komponenta višeslojne adsorpcije je broj adsorbovanih čestica u i -tom sloju, $i=1, 2, \dots, n$. Međutim, kada se analiziraju fluktuacije, i -tu komponentu ove složene pojave čini broj čestica i -tog sloja koje nisu pokrivena višim slojevima, jer samo one učestvuju u desorpciji i predstavljaju adsorpciona mesta za formiranje narednog sloja, tj. samo one učestvuju u variranju ukupnog broja adsorbovanih čestica. Za analizu stohastičkih fluktuacija odziva senzora, koje su izazvane fluktuacijama broja čestica adsorbovanih u proizvoljnom broju (n) slojeva, može da se koristi teorija prikazana u Delu 4.4, pri čemu je potrebno voditi računa o tome da su komponente složenog procesa $\mathbf{N}(t)$ slučajni procesi $N_{1,s}(t)$, $N_{2,s}(t)$, ... $N_{n,s}(t)$, koji označavaju brojeve nepokrivenih čestica sloja 1, sloja 2, ..., sloja n , respektivno, u trenutku t .

Analiziramo višeslojnu adsorpciju prema modelu koji je opštiji od BET modela, a koji je definisan na početku Dela 3.2.3, smatrajući da transportno-adsorpcioni uslovi u

reakcionoj komori senzora odgovaraju režimu brzog mešanja (detaljniji prikaz teorijskih rezultata za ovaj tip adsorpcije dat je u radu [121]; analiza je primenljiva i kod AD procesa koji se dešavaju prema pretpostavkama BET modela, izjednačavanjem parametara AD procesa viših slojeva sa onima koji odgovaraju drugom sloju). Efektivne trenutne brzine adsorpcije i desorpcije, kojima je određena brzina promene broja adsorbovanih čestica $N_{Di,s}(t)$ za svako $i, i=1, 2, \dots, n, a_i$ i d_i , date su izrazima (3.82)-(3.87). Isti izrazi važe i za odgovarajuće funkcije sklonosti (tj. za verovatnoće adsorpcije i desorpcije u vremenskom intervalu $\delta t \rightarrow 0$). One su jednake linearnoj kombinaciji slučajnih promenljivih $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ (koje su pridružene slučajnim procesima $N_{1,s}(t), N_{2,s}(t), \dots, N_{n,s}(t)$, respektivno), pa je sistem jednačina za očekivane vrednosti identičan sistemu n kinetičkih makroskopskih jednačina (3.81). Rešenje ovog sistema uz početne uslove $\langle \eta_i \rangle(0)=0$ za svako i , su vremenski zavisne očekivane vrednosti $\langle \eta_i \rangle(t)$. Ravnotežne očekivane vrednosti su jednake ravnotežnim determinističkim vrednostima $N_{i,se}$ (izraz (3.97)):

$$\langle \eta_i \rangle_e = \frac{g_1 g_2 \dots g_i}{1 + g_1 + g_1 g_2 + \dots + g_1 g_2 \dots g_n} N_m, \quad (4.268)$$

$g_i = b_i p$, p je pritisak adsorbata (gasa), a b_i je dato izrazima (3.88) i (3.89).

Matrica ravnotežnih varijansi i kovarijansi, kao i matrica autokorelacionih i kroskorelacionih funkcija n -komponentnog slučajnog procesa $\boldsymbol{\eta}$ u ravnoteži, date su u Delu 4.4 (izrazi su isti kao u slučaju adsorpcije n supstanci, ali su sada funkcije a_i i d_i date izrazima (3.82)-(3.87), elementi matrice \mathbf{K}_L su dati izrazima (3.91), a ravnotežne očekivane vrednosti izrazom (4.268)). Ove matrice nije moguće prikazati u sređenijem obliku za opšti broj n .

Matrica spektralnih i krosspektralnih gustina snage slučajnog procesa $\Delta \mathbf{N}(t)$ (koji odgovara fluktuacijama AD procesa koji se dešava u n slojeva) data je izrazom koji je izveden za n -komponentnu adsorpciju (4.188):

$$\mathbf{S}_{\Delta \boldsymbol{\eta}}^2(\omega) = 2(\mathbf{K}_L + j\omega \mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{F}_{2,L} \cdot (\mathbf{K}_L^T - j\omega \mathbf{I})^{-1}, \quad (4.269)$$

u kojem je potrebno zameniti elemente matrica \mathbf{K}_L i $\mathbf{F}_{2,L}$ odgovarajućim izrazima za višeslojnu adsorpciju (izrazi (3.91) i (4.137)). Isto važi i za određivanje matrice $\mathbf{S}_{\Delta \boldsymbol{\eta}}^2(\omega)$

primenom Lanževenog pristupa (jednačine (4.235)-(4.237)). Elementi dijagonalne matrice $\mathbf{F}_{2,L}$ su jednaki $2d_{ie}$, $i=1, 2, \dots, n$, gde su (na osnovu (3.85), (3.86) i (3.97)):

$$d_{ie} = \frac{N_{i+1,se}}{\bar{\tau}_{i+1}} + \frac{N_{i,se}}{\bar{\tau}_i}, \quad i=1, 2, \dots, n-1$$

$$d_{ne} = \frac{N_{n,se}}{\bar{\tau}_n}.$$

Fluktuacije ukupnog odziva senzora određene su fluktuacijama ukupnog broja adsorbovanih čestica, koje su jednake zbiru fluktuacija nepokrivenih čestica u svih n slojeva. Ako je m doprinos svake adsorbovane čestice odzivu senzora (smatra se da je jednak uticaj čestica svih slojeva na odziv), jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija merne veličine u ravnoteži je jednaka (4.200):

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = m^2 [1 \ 1 \ \dots \ 1]_{1 \times n} \cdot \mathbf{S}_{\Delta \eta}^2(\omega) \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}_{n \times 1}, \quad (4.270)$$

gde je matrica $\mathbf{S}_{\Delta \eta}^2(\omega)$ data izrazom (4.269). Nakon matematičkih transformacija prethodni izraz dobija oblik racionalne funkcije, koji je karakterističan za n -komponentnu adsorpciju:

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = S_{\Delta r}^2(0) \left(\frac{\prod_{j=1}^{n-1} (1 + (f/f_{zj})^2)}{\prod_{k=1}^n (1 + (f/f_{pk})^2)} \right). \quad (4.271)$$

4.5.3.1 Dvoslojna adsorpcija adsorbata na površini senzora

Fluktuacije broja čestica koje su na površini senzora adsorbovane najviše u dva sloja, mogu da se analiziraju korišćenjem izraza koji su dati u Delu 4.5.3. Ipak, umesto navođenja ovih izraza za slučaj $n=2$, u kojima se koriste izrazi (3.108) za elemente matrice \mathbf{K}_L i izrazi (3.104) i (3.105) za očekivane vrednosti $\langle \eta_1 \rangle_e$ i $\langle \eta_2 \rangle_e$, ovde će biti prikazano određivanje matrice $\mathbf{S}_{\Delta \eta}^2(\omega)$ primenom Lanževenovog pristupa za dvokomponentne slučajne procese (opisan u Delu 4.4). Teorijska analiza fluktuacija u slučaju dvoslojne adsorpcije prikazana je u radu [122].

Pošto su $a_i(\mathbf{N}(t))$ i $d_i(\mathbf{N}(t))$ linearne funkcije, zamenom izraza $N_i(t)=N_{ie}+\Delta N_i(t)$ ($i=1, 2$) u makroskopske kinetičke jednačine (3.100) i (3.101) i dodavanjem Lanževenovog izvora sa desne strane svake od pomenutih jednačina, one dobijaju Lanževenovu formu:

$$\frac{d(\Delta N_1(t))}{dt} = -K_{L,11}\Delta N_1(t) - K_{L,12}\Delta N_2(t) + \zeta_1(t), \quad (4.272)$$

$$\frac{d(\Delta N_2(t))}{dt} = -K_{L,21}\Delta N_1(t) - K_{L,22}\Delta N_2(t) + \zeta_2(t) \quad (4.273)$$

($\Delta N_i(t)$ označava fluktuacije broja čestica adsorbovanih u sloju i , a koeficijenti $K_{L,ij}$ za $i, j=1, 2$ su dati izrazima (3.108)).

Rešavanjem jednačina (4.272) i (4.273) u frekvencijskom domenu dobija se:

$$\Delta N_1(j\omega) = \frac{K_{L,22}\zeta_1(j\omega) + j\omega\zeta_1(j\omega) - K_{L,12}\zeta_2(j\omega)}{K_{L,11}K_{L,22} - K_{L,12}K_{L,21} - \omega^2 + j\omega(K_{L,11} + K_{L,22})}, \quad (4.274)$$

$$\Delta N_2(j\omega) = \frac{K_{L,11}\zeta_2(j\omega) + j\omega\zeta_2(j\omega) - K_{L,21}\zeta_1(j\omega)}{K_{L,11}K_{L,22} - K_{L,12}K_{L,21} - \omega^2 + j\omega(K_{L,11} + K_{L,22})}, \quad (4.275)$$

pa su spektralne i krosspektralne gustine srednje snage AD fluktuacija:

$$\begin{aligned} \Delta N_1(j\omega)\Delta N_1(-j\omega) &= \frac{(K_{L,22}^2 + \omega^2)\zeta_1(j\omega)\zeta_1(-j\omega) + K_{L,12}^2\zeta_2(j\omega)\zeta_2(-j\omega)}{(K_{L,11}K_{L,22} - K_{L,12}K_{L,21} - \omega^2)^2 + \omega^2(K_{L,11} + K_{L,22})^2} \\ &= 2\tau_{fl}^2\tau_{flI}^2 \frac{(K_{L,22}^2 + \omega^2)\Xi_1 + K_{L,12}^2\Xi_2}{(1 + \omega^2\tau_{fl}^2)(1 + \omega^2\tau_{flI}^2)}, \end{aligned} \quad (4.276)$$

$$\begin{aligned} \Delta N_2(j\omega)\Delta N_2(-j\omega) &= \frac{(K_{L,11}^2 + \omega^2)\zeta_2(j\omega)\zeta_2(-j\omega) + K_{L,21}^2\zeta_1(j\omega)\zeta_1(-j\omega)}{(K_{L,11}K_{L,22} - K_{L,12}K_{L,21} - \omega^2)^2 + \omega^2(K_{L,11} + K_{L,22})^2} \\ &= 2\tau_{fl}^2\tau_{flI}^2 \frac{(K_{L,11}^2 + \omega^2)\Xi_2 + K_{L,21}^2\Xi_1}{(1 + \omega^2\tau_{fl}^2)(1 + \omega^2\tau_{flI}^2)}, \end{aligned} \quad (4.277)$$

$$\begin{aligned} \Delta N_1(j\omega)\Delta N_2(-j\omega) &= \frac{-K_{L,21}(K_{L,22} + j\omega)\zeta_1(j\omega)\zeta_1(-j\omega) - K_{L,12}(K_{L,11} - j\omega)\zeta_2(j\omega)\zeta_2(-j\omega)}{(K_{L,11}K_{L,22} - K_{L,12}K_{L,21} - \omega^2)^2 + \omega^2(K_{L,11} + K_{L,22})^2} \\ &= 2\tau_{fl}^2\tau_{flI}^2 \frac{-K_{L,21}(K_{L,22} + j\omega)\Xi_1 - K_{L,12}(K_{L,11} - j\omega)\Xi_2}{(1 + \omega^2\tau_{fl}^2)(1 + \omega^2\tau_{flI}^2)}, \end{aligned} \quad (4.278)$$

$$\Delta N_2(j\omega)\Delta N_1(-j\omega) = 2\tau_{fl}^2\tau_{flI}^2 \frac{-K_{L,21}(K_{L,22} - j\omega)\Xi_1 - K_{L,12}(K_{L,11} + j\omega)\Xi_2}{(1 + \omega^2\tau_{fl}^2)(1 + \omega^2\tau_{flI}^2)}. \quad (4.279)$$

τ_{fl} i τ_{flI} su fluktuacione vremenske konstante, koje su jednake vremenskim konstantama uspostavljanja ravnoteže (izraz (3.58) ili (3.106)), a spektralne gustine srednje snage Lanževenovih izvora su (na osnovu izraza (4.192), (3.115) i (3.117)):

$$2\Xi_1 = 4d_{1e} = 4\left(\frac{b_2p}{\bar{\tau}_2} + \frac{1}{\bar{\tau}_1}\right)N_{1,se}, \quad 2\Xi_2 = 4d_{2e} = \frac{4}{\bar{\tau}_2}N_{2,se}.$$

$N_{1,se}$ i $N_{2,se}$ su dati izrazima (3.104), (3.105), $\bar{\tau}_1 = \tau_{01}e^{E_{d1}/(RT)}$, $\bar{\tau}_2 = \tau_{02}e^{E_{d2}/(RT)}$, a E_{d1} i E_{d2} su desorpcione energije za adsorpciju čestica u prvom i drugom sloju, respektivno.

Izrazima (4.276)-(4.279) su određeni elementi matrice $\mathbf{S}^2_{\Delta\eta}(\omega)$: $S^2_{\Delta\eta_1\Delta\eta_1}(\omega)$, $S^2_{\Delta\eta_1\Delta\eta_2}(\omega)$, $S^2_{\Delta\eta_2\Delta\eta_1}(\omega)$ i $S^2_{\Delta\eta_2\Delta\eta_2}(\omega)$, respektivno.

Fluktuacije odziva senzora koje potiču od fluktuacija broja adsorbovanih čestica, jednake su zbiru fluktuacija nepokrivenih čestica u oba sloja. Ako je m doprinos svake adsorbovane čestice odzivu senzora, jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija merne veličine u ravnoteži je jednaka (4.200):

$$\begin{aligned} S^2_{\Delta r}(\omega) &= m^2(S^2_{\Delta\eta_1\Delta\eta_1}(\omega) + S^2_{\Delta\eta_1\Delta\eta_2}(\omega) + S^2_{\Delta\eta_2\Delta\eta_1}(\omega) + S^2_{\Delta\eta_2\Delta\eta_2}(\omega)) \\ &= 4m^2(d_{1e} + d_{2e}) \frac{\tau_{fl}^2\tau_{flI}^2}{\tau_{flI}^2} \frac{1 + (2\pi f)^2\tau_{flI}^2}{(1 + (2\pi f)^2\tau_{fl}^2)(1 + (2\pi f)^2\tau_{flI}^2)}. \end{aligned} \quad (4.280)$$

Vremenske konstante τ_{fl} i τ_{flI} su date izrazom (4.246) ili (4.248), dok je τ_{flII} :

$$\tau_{flII} = \sqrt{(d_{1e} + d_{2e}) \left[m^2(K_{L,22} - K_{L,21})^2 d_{1e} + m^2(K_{L,11} - K_{L,12})^2 d_{2e} \right]^{-1}}. \quad (4.281)$$

Karakteristične učestanosti spektra AD šuma su, dakle: $f_{p1}=1/(2\pi\tau_{fl})$, $f_{p2}=1/(2\pi\tau_{flI})$ i $f_{z1}=1/(2\pi\tau_{flII})$.

4.5.4 Adsorpcija jednog analita spregnuta sa prenosom mase

U opštem slučaju, fluktuacije broja čestica adsorbovanih na osetljivoj površini senzora potiču od stohastičke prirode svih procesa koji su od značaja za vezivanje čestice koja se nalazi u reakcionoj komori za adsorpciono mesto, kao i za raskidanje te

veze. Povećanje ili smanjenje broja adsorbovanih čestica se ostvaruje slučajnim događajima vezivanja čestice za adsorpciono mesto i odvajanja od njega, koji su spregnuti sa procesima transporta čestica do tog mesta i od njega. Dakle, u takvom sistemu, u kojem su fizičke veličine (pre svega, koncentracija analita u reakcionoj komori) zavisne i od prostornih koordinata i od vremena, fluktuacije broja čestica u nekom od stanja (slobodno/adsorbovano) su rezultat stohastičkih prelaza između stanja, u sprezi sa procesima njihovog transporta.

Cilj ovog dela rada je dobijanje analitičkog izraza za spektralnu gustinu srednje snage fluktuacija broja adsorbovanih čestica, uzimajući u obzir uticaj procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore senzora. Posmatraju se fluktuacije oko ravnotežne očekivane vrednosti, tj. u ustaljenom stanju koje se uspostavlja po završetku svih prelaznih procesa. Teorijski model ravnotežnih fluktuacija broja adsorbovanih čestica usled sprege AD procesa i zapreminskog prenosa mase koji će biti prikazan predstavljen je u radovima [166, 23].

U analizi se polazi od jednačine konvekcije i difuzije (3.3) i kinetičke jednačine (3.122) kojom je određena promena u vremenu prostorno zavisne površinske gustine adsorbovanih čestica (a time i odziv senzora). U Delu 3 kinetička jednačina (3.112) je makroskopska, tj. površinska gustina adsorbovanih čestica je deterministička veličina. U ovom delu rada, ta veličina je stohastička. Usled matematičke složenosti problema neophodno je uvesti izvesne aproksimacije i pretpostavke koje omogućuju dobijanje pojednostavljene stohastičke jednačine, a zatim i analitičkih izraza za željene statističke parametre fluktuacionog procesa. Međutim, zbog velike raznovrsnosti mogućih kombinacija transportno-adsorpcionih uslova u reakcionoj komori i na aktivnoj površini senzora, primenljivost određenih aproksimacija je ograničena na pojedine transportno-reakcione režime.

Teorija fluktuacija koja će biti prikazana u ovom delu rada, izvodi se smatrajući da su ispunjene sledeće pretpostavke: 1. adsorpcija je Langmirovog tipa, 2. površinska raspodela adsorpcionih mesta je uniformna na aktivnoj površini, 3. nema nespecifične adsorpcije, 4. u sistemu ne postoje faktori koji mogu da naruše stacionarnost i ergodičnost analiziranog slučajnog procesa u ravnoteži, 5. prostorna raspodela koncentracije čestica adsorbata u reakcionoj komori senzora može da se aproksimira

modelom dva kompartmenta (TCM). Kao što je pokazano u Delu 3.2.4, primena TCM aproksimacije je opravdana u slučaju transportno-adsorpcionog režima koji dovodi do formiranja tankog sloja, neposredno uz aktivnu površinu, koji je ispražnjen od čestica adsorbata (kinetika vezivanja čestica za aktivnu površinu je ograničena procesima prenosa mase). Ovaj transportno-adsorpcioni režim, definisan uslovima (3.128) i (3.131), tipičan je za veliki broj adsorpcionih senzora sa protočnom reakcionom mikrokomorom, kao što su plazmonski senzori (SPR), senzori sa kvarcnom mikrovagom (QCM), senzori sa površinskim (SAW) i zapreminskim (FBAR) akustičkim talasima, senzori sa mikrogredicama i dr. [104, 106, 123]. Teorija će biti prikazana za reakcionu komoru pravougaonog poprečnog preseka (što je uobičajena geometrija kod navedenih tipova senzora).

U Delu 3.2.4.1 je primenom aproksimacija modela dva kompartmenta izvedena jednačina (3.135) za vremenski promenljiv broj adsorbovanih čestica N , u kojoj veličine ne zavise od prostornih koordinata, iako je uzet u obzir uticaj procesa prenosa mase. Ova jednačina ima oblik:

$$dN/dt = a_{ef}(N) - d_{ef}(N), \quad (4.282)$$

gde je $a_{ef}(N)$ trenutna brzina porasta broja adsorbovanih čestica, nazvana efektivna brzina adsorpcije, a $d_{ef}(N)$ trenutna brzina smanjenja broja čestica u adsorbovanom stanju, nazvana efektivna brzina desorpcije. Ove brzine eksplicitno zavise samo od N , modeluju zajednički efekat AD procesa i prenosa mase na porast, odn. na smanjenje broja adsorbovanih čestica, a date su analitičkim izrazima (3.136) i (3.137), respektivno.

Jednačina (4.282) ima isti oblik kao jednačina koja opisuje vremensku promenu broja nosilaca naelektrisanja u poluprovodnicima usled generaciono-rekombinacionih procesa (ili promenu broja određenih entiteta kod drugih procesa dobitaka i gubitaka), u kojoj trenutne brzine generacije (dobitaka) i rekombinacije (gubitaka) zavise eksplicitno samo od trenutnog broja nosilaca (entiteta). Na taj način, primena TCM je omogućila da se promena broja adsorbovanih čestica opiše jednom jednačinom (umesto složenim sistemom jednačina (3.3) i (3.122)) u kojoj je eliminisana zavisnost od prostornih koordinata, zatim, da se dobiju analitički izrazi za efektivne brzine adsorpcije i desorpcije i uspostavi analogija sa *gain-loss* procesima, i kao važan rezultat toga, da se fluktuacije broja adsorbovanih čestica usled stohastičke prirode AD procesa spregnutog

sa prenosom mase analiziraju korišćenjem statističkih matematičkih pristupa koji se uobičajeno koriste za analizu *gain-loss* procesa u prostorno homogenim sistemima (pristup zasnovan na master-jednačini i Lanževenov pristup, koji su prikazani u Delu 4.3).

Efektivna trenutna brzina adsorpcije je nelinearna funkcija N (izraz (3.136)):

$$a_{ef}(N) = k_a \frac{C_{ul} + k_d N / (k_m A)}{1 + k_a (N_m - N) / (k_m A)} (N_m - N), \quad (4.283)$$

a efektivna brzina desorpcije je linearna funkcija (izraz (3.137)):

$$d_{ef}(N) = k_d N. \quad (4.284)$$

N je stohastička veličina, tačnije, jednaka je zbiru očekivane vrednosti $\langle N \rangle$ i fluktuacione komponente ΔN . C_{ul} je koncentracija analita u analiziranom uzorku, k_a je konstanta brzine adsorpcije, k_d je konstanta brzine desorpcije, η_m je prostorno uniformna površinska gustina adsorpcionih mesta, A je površina aktivne zone, a k_m koeficijent prenosa mase (dat izrazima (3.148) i (3.149)).

Biće prikazana analiza u kojoj se koristi pristup (opisan u Delu 4.3) zasnovan na Lanževenovoj jednačini za slučaj efektivne brzine adsorpcije koja je nelinearna funkcija broja N i efektivne brzine desorpcije koja je linearna funkcija N . Smatrajući da su fluktuacije broja adsorbovanih čestica ΔN oko ravnotežne očekivane vrednosti $\langle N \rangle_e$ male ($N = \langle N \rangle_e + \Delta N$, $\Delta N \ll \langle N \rangle_e$), vrši se linearizacija desne strane jednačine (4.282) razvojem funkcija $a_{ef}(N)$ i $d_{ef}(N)$ u Tejlorov red u okolini očekivane vrednosti $\langle N \rangle_e$ i zadržavanjem prva dva člana razvoja:

$$a_{ef}(N) - d_{ef}(N) \approx a_{ef}(\langle N \rangle_e) - d_{ef}(\langle N \rangle_e) - \left(\frac{\partial a_{ef}}{\partial N} - \frac{\partial d_{ef}}{\partial N} \right) \Big|_{N=\langle N \rangle_e} \cdot \Delta N. \quad (4.285)$$

Ako je ispunjen uslov (4.55) (što je potrebno proveriti), važi $a_{ef}(\langle N \rangle_e) = d_{ef}(\langle N \rangle_e)$, pa je jednačina dobijena linearizacijom:

$$\frac{d\Delta N}{dt} = - \left(\frac{\partial a_{ef}}{\partial N} - \frac{\partial d_{ef}}{\partial N} \right) \Big|_{N=\langle N \rangle_e} \cdot \Delta N = - \frac{1}{\tau_{TCM, f}} \cdot \Delta N. \quad (4.286)$$

Odgovarajuća stohastička jednačina koja se koristi za analizu fluktuacija dobija se dodavanjem stohastičkog člana sa desne strane prethodne jednačine, čime ona dobija Lanževenovu formu:

$$\frac{d\Delta N}{dt} = -\frac{1}{\tau_{TCM,f}} \cdot \Delta N + \zeta. \quad (4.287)$$

Fluktuaciona vremenska konstanta, $\tau_{TCM,f}$, je data izrazom:

$$\tau_{TCM,f} = -\left(\left(\frac{\partial a_{ef}}{\partial N} - \frac{\partial d_{ef}}{\partial N} \right) \Big|_{N=\langle N \rangle_e} \right)^{-1} \quad (4.288)$$

$$= \frac{1}{k_d + k_a C_{ul}} + \frac{k_a k_d \eta_m}{(k_d + k_a C_{ul})^2 k_m} = \tau_L \left(1 + \frac{\tau_L k_a k_d \eta_m}{k_m} \right) = \tau_{TCM}, \quad (4.289)$$

tj. jednaka je parametru τ_{TCM} , kojim je određena brzina dostizanja ravnoteže determinističke veličine $N_D(t)$ (3.139). τ_L je dato izrazom (3.26).

Takođe, kada je ispunjen uslov (4.55), ravnotežna očekivana vrednost $\langle N \rangle_e$ se dobija iz jednačine $a_{ef}(\langle N \rangle_e) = d_{ef}(\langle N \rangle_e)$. Pošto tada $\langle N \rangle_e$ zadovoljava determinističku jednačinu u ravnoteži, očekivana vrednost je jednaka ravnotežnoj determinističkoj vrednosti N_e (izraz (3.141)):

$$\langle N \rangle_e = \frac{k_a C_{ul}}{k_d + k_a C_{ul}} N_m = N_e. \quad (4.290)$$

Iz Lanževenove jednačine (4.287) se dobija spektralna gustina srednje snage fluktuacija broja adsorbovanih čestica u ravnoteži:

$$S_{\Delta N}^2(\omega) = \frac{S_{\zeta}^2 \tau_{TCM,f}^2}{1 + \omega^2 \tau_{TCM,f}^2}, \quad (4.291)$$

koja korišćenjem rezultata (4.80) za spektar Lanževenovog izvora S_{ζ}^2 , postaje jednaka:

$$S_{\Delta N}^2(\omega) = \frac{4k_d N_e \tau_{TCM,f}^2}{1 + \omega^2 \tau_{TCM,f}^2}. \quad (4.292)$$

Ovaj izraz je dobijen pod pretpostavkom da važi uslov (4.55):

$$\left| \frac{1}{2} \frac{a''_{ef}}{d'_{ef} - a'_{ef}} \right|_{N \approx N_e} \ll 1,$$

pa je potrebno utvrditi kada je opravdano smatrati da je ta pretpostavka ispunjena. Korišćenjem izraza (4.283) i (4.284) prethodni uslov postaje:

$$\left| \frac{1}{2} \frac{a''_{ef}}{d'_{ef} - a'_{ef}} \right|_{N \approx N_e} = \frac{k_a}{k_m A + k_a (N_m - N_e)} \ll 1. \quad (4.293)$$

Ovde je $N_m - N_e \geq 0$ broj slobodnih mesta za adsorpciju u ravnoteži. Uslov (4.293) može da se prikaže u obliku ($\theta_{se} = (N_m - N_e)/N_m$ je deo ukupnog broja adsorpcionih mesta, koji je u ravnoteži slobodan, a $\theta_e = N_e/N_m$ je deo ukupnog broja adsorpcionih mesta, koji je u ravnoteži zauzet adsorbovanim česticama):

$$A \gg \frac{k_a / k_m}{1 + \theta_{se} \eta_m k_a / k_m}, \quad \theta_{se} = 1 - \theta_e = \frac{1}{1 + k_a C_{ul} / k_d}, \quad (4.294)$$

što znači da je za date vrednosti parametara, prethodnim uslovom definisana minimalna površina za koju je prikazana teorija primenljiva.

4.5.5 Adsorpcija proizvoljnog broja analita spregnuta sa prenosom mase u zapremini reakcione komore senzora

Ako je u uzorku prisutno n analita ($n \geq 2$), od kojih svaki ima izvestan afinitet za vezivanje za adsorpciona mesta na osetljivoj površini senzora, AD šum je rezultat stohastičke prirode procesa adsorpcije n supstanci, koji je spregnut sa prenosom mase (konvekcijom i difuzijom) svih analita u reakcionoj komori senzora.

U ovom delu rada će biti prikazan teorijski model AD šuma senzora koji rade sa uzorcima složenog sastava (ovaj teorijski model je dat u radu [130]). Uzorak sadrži n supstanci koje međusobno konkurišu jedna drugoj u procesu reverzibilnog vezivanja za ista adsorpciona mesta. Geometrija i odnos dimenzija reakcione komore su definisani na početku Dela 3.2.5. Smatra se da je adsorpcija svakog od adsorbata brža od transporta njegovih čestica do adsorbujuće površine (adsorpcioni fluks je veći od transportnog) i da su za svaki analit ispunjeni uslovi (3.170) (ispražnjena zona je tanka u odnosu na visinu kanala i dužinu osetljive zone senzora), što omogućuje primenu modela dva

kompartmenta u slučaju višekomponentne adsorpcije. Tada je promena broja adsorbovanih čestica n analita određena sistemom n TCM jednačina (na osnovu jednačina (3.174)), u kojima su N_i ($i=1, 2, \dots, n$) stohastičke veličine:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = a_{ef,i}(N_1(t), N_2(t), \dots, N_n(t)) - d_{ef,i}(N_i(t)), \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.295)$$

Kao što se vidi, brzina promene broja adsorbovanih čestica svake (i -te) supstance izražena je u vidu razlike efektivne trenutne brzine adsorpcije i efektivne trenutne brzine desorpcije. Ove brzine uzimaju u obzir sve procese koji utiču na porast i smanjenje broja adsorbovanih čestica, respektivno, dakle, i AD procese n supstanci i procese prenosa mase n supstanci, pri čemu je zavisnost od prostornih koordinata eliminisana. Date su analitičkim izrazima:

$$a_{ef,i}(N_1, N_2, \dots, N_n) = k_{ai}(N_m - \sum_{j=1}^n N_j)(C_{ul,i}k_{mi}A + k_{di}N_i) / [k_{mi}A + k_{ai}(N_m - \sum_{j=1}^n N_j)], \quad (4.296)$$

$$d_{ef,i}(N_i) = k_{di}N_i. \quad (4.297)$$

$C_{ul,i}$ je koncentracija i -tog analita u uzorku, k_{ai} i k_{di} su konstante brzine adsorpcije i desorpcije i -te supstance, respektivno, k_{mi} je koeficijent prenosa mase koji karakteriše transport čestica i -tog analita (dat izrazima (3.148) ili (3.149) u kojima je D_i umesto D), A je aktivna površina, a N_m je ukupan broj adsorpcionih mesta (kod TCM sve veličine su usrednjene po aktivnoj površini).

Aproksimativni model višekomponentnog AD procesa koji je spregnut sa prenosom mase, zasnovan na modelu dva kompartmenta, omogućuje da se fluktuacije broja adsorbovanih čestica u ravnoteži analiziraju primenom teorije koja važi za višekomponentne slučajne *gain-loss* procese, dakle, primenom teorije prikazane u Delu 4.4 za slučaj efektivnih brzina adsorpcije koje su nelinearne funkcije n promenljivih N_i i efektivnih brzina desorpcije koje su linearne funkcije jedne promenljive. Ovde će biti korišćen Lanževenov pristup.

Posmatraju se male fluktuacije broja adsorbovanih čestica ΔN_i oko ravnotežne očekivane vrednosti $\langle N_i \rangle_e$ ($N_i = \langle N_i \rangle_e + \Delta N_i$, $\Delta N_i \ll \langle N_i \rangle_e$) za svako i . Podrazumevajući ispunjenost uslova (4.148) koji u slučaju funkcija $a_{ef,i}$ i $d_{ef,i}$ datih prethodnim izrazima glasi:

$$\left| \frac{Q_{ie}^{Ld}}{d_{ef,i}} \langle N_i \rangle_e \right| \ll 1, \quad Q_{ie}^{Ld} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n (a_{ef,i}^{(k,j)} \Big|_{\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e, \dots, \langle N_n \rangle_e} \cdot \langle \Delta N_k \Delta N_j \rangle_e), \quad (4.298)$$

opravdano je smatrati da u ravnoteži važi (izraz (4.164)):

$$a_{ef,i}(\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e, \dots, \langle N_n \rangle_e) = d_{ef,i}(\langle N_i \rangle_e), \quad (4.299)$$

pa su ravnotežne očekivane vrednosti jednake ravnotežnim determinističkim vrednostima (izraz (3.177)):

$$\langle N_i \rangle_e = N_{ie} = (N_m C_{ul,i} k_{ai} / k_{di}) / (1 + \sum_{j=1}^n C_{ul,j} k_{aj} / k_{dj}), \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.300)$$

U (4.298) izraz za Q_{ie}^{Ld} je napisan na osnovu (4.162), gde je $a_{ef,i}^{(k,j)} \Big|_{\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e, \dots, \langle N_n \rangle_e} = (\partial^2 a_{ef,i} / (\partial N_k \partial N_j)) \Big|_{\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e, \dots, \langle N_n \rangle_e}$ (kao što je definisano izrazom (4.141)), a $\langle \Delta N_k \Delta N_j \rangle_e$ je ravnotežna kovarijansa (određena jednačinama (4.154), (4.166) i (4.165)).

Za male fluktuacije broja adsorbovanih čestica ΔN_i u odnosu na $\langle N_i \rangle_e$ za svako i , vrši se linearizacija desne strane jednačine (4.295) razvojem funkcije $a_{ef,i}(N_1, N_2, \dots, N_n)$ u Tejlorov red u okolini ravnotežne očekivane vrednosti n -dimenzione promenljive $(\langle N_1 \rangle_e, \langle N_1 \rangle_e, \dots, \langle N_n \rangle_e)$. Pošto se smatra da važi (4.299), dobija se:

$$\frac{d\Delta N_i}{dt} = -K_{Ld,ii} \Delta N_i - K_{Ld,i2} \Delta N_2 - \dots - K_{Ld,ii} \Delta N_i - \dots - K_{Ld,in} \Delta N_n, \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (4.301)$$

gde su konstante $K_{Ld,ij}$ definisane izrazima (4.165):

$$K_{Ld,ij} = - \frac{\partial a_{ef,i}}{\partial N_j} \Big|_{\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e, \dots, \langle N_n \rangle_e} = \frac{k_{ai} C_{ul,i}}{1 + k_{ai} \langle N_{sl} \rangle_e / (k_{mi} A)} = \frac{K_{L,ij}}{Y_i}, \quad i \neq j, \quad (4.302)$$

$$K_{Ld,ii} = - \frac{\partial (a_{ef,i} - d_{ef,i})}{\partial N_i} \Big|_{\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e, \dots, \langle N_n \rangle_e} = \frac{k_{ai} C_{ul,i} + k_{di}}{1 + k_{ai} \langle N_{sl} \rangle_e / (k_{mi} A)} = \frac{K_{L,ii}}{Y_i}. \quad (4.303)$$

$\langle N_{sl} \rangle_e$ je ravnotežni očekivani broj slobodnih adsorpcionih mesta:

$$\langle N_{sl} \rangle_e = 1 - \sum_{k=1}^n \langle N_k \rangle_e = \frac{N_m}{1 + \sum_{k=1}^n C_{ul,k} k_{ak} / k_{dk}}. \quad (4.304)$$

Izrazima (4.302) i (4.303) je data veza između elemenata matrice \mathbf{K}_{Ld} (za slučaj kompetitivne adsorpcije n adsorbata, spregnute sa prenosom mase) i elemenata matrice

\mathbf{K}_L (za slučaj kompetitivne adsorpcije n adsorbata sa brzim mešanjem), koji su dati izrazima (4.233).

Uvođenjem funkcije Lanževenog izvora ξ_i u svaku od jednačina (4.301) dobija se sistem n Lanževenovih jednačina:

$$\frac{d\Delta N_i}{dt} = -\sum_{k=1}^n K_{Ld,ik} \Delta N_k + \xi_i, \quad i=1, 2, \dots, n,$$

koje su u frekvencijskom domenu oblika ($\omega=2\pi f$, f je Furijeova učestanost):

$$(K_{Ld,ii} + j\omega)\Delta N_i(j\omega) + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n (K_{Ld,ik} \Delta N_k(j\omega)) = \xi_i(j\omega), \quad i=1, 2, \dots, n. \quad (4.305)$$

Ovaj sistem se može predstaviti u matricnom obliku:

$$\Delta \mathbf{N}(j\omega) = (\mathbf{K}_{Ld} + j\omega \mathbf{I})^{-1} \cdot \boldsymbol{\xi}(j\omega) \quad (4.306)$$

($\Delta \mathbf{N}(j\omega)$ i $\boldsymbol{\xi}(j\omega)$ su vektori-kolone koji sadrže n elemenata $\Delta N_i(j\omega)$ i $\xi_i(j\omega)$ ($i=1, 2, \dots, n$), respektivno, \mathbf{K}_{Ld} je $n \times n$ matrica elemenata $K_{Ld,ij}$ koji su definisani izrazima (4.302) i (4.303), a \mathbf{I} je $n \times n$ jedinična matrica). Matrica jednostranih spektralnih i krosspektralnih gustina srednje snage brojeva adsorbovanih čestica je tada (izraz (4.194)):

$$\mathbf{S}_{\Delta \mathbf{N}}^2(\omega) = \langle \Delta \mathbf{N}(j\omega) \Delta \mathbf{N}^T(-j\omega) \rangle = (\mathbf{K}_{Ld} + j\omega \mathbf{I})^{-1} \cdot \mathbf{S}_{\boldsymbol{\xi}}^2 \cdot ((\mathbf{K}_{Ld} - j\omega \mathbf{I})^{-1})^T, \quad (4.307)$$

gde je matrica $\mathbf{S}_{\boldsymbol{\xi}}^2$ na osnovu (4.195) i (4.300):

$$\mathbf{S}_{\boldsymbol{\xi}}^2 = \frac{4N_m}{1 + \sum_{i=1}^n C_{ul,i} \frac{k_{ai}}{k_{di}}} \begin{bmatrix} C_{ul,1} k_{a1} & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & C_{ul,2} k_{a2} & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & C_{ul,i} k_{ai} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & C_{ul,n} k_{an} \end{bmatrix}. \quad (4.308)$$

Odziv senzora je jednak zbiru doprinosa n adsorbata. Svaki od ovih doprinosa je jednak proizvodu broja adsorbovanih čestica datog adsorbata $N_i(t)$ i odgovarajućeg težinskog faktora m_i ($i=1, 2, \dots, n$) (izraz (4.196)). Fluktuacije odziva signala senzora potiču od fluktuacija brojeva adsorbovanih čestica svih supstanci, čiji se efekti takođe

sabiraju (izraz (4.198)). Jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija odziva u ravnoteži je zato jednaka (4.200):

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = \mathbf{m} \cdot \mathbf{S}_{\Delta N}^2(\omega) \cdot \mathbf{m}^T, \quad (4.309)$$

$\mathbf{m}=[m_1 \ m_2 \ \dots \ m_n]$. Matematičkim transformacijama prethodni izraz se može prikazati u obliku racionalne funkcije:

$$S_{\Delta r}^2(f) = S_{\Delta r}^2(0) \left(\prod_{j=1}^{n-1} (1 + (f/f_{zj})^2) \right) / \left(\prod_{k=1}^n (1 + (f/f_{pk})^2) \right), \quad (4.310)$$

gde se karakteristične frekvencije spektra (f_{zj} i f_{pk} , $j=1, 2, \dots, n-1$, $k=1, 2, \dots, n$) dobijaju faktorizacijom polinoma u brojiocu i imeniocu.

4.5.5.1 Kompetitivna adsorpcija dve supstance spregnuta sa zapreminskim prenosom mase

U ovom delu rada će biti prikazana analiza fluktuacija brojeva adsorbovanih čestica u slučaju kompetitivne reverzibilne adsorpcije dve supstance, koja je spregnuta sa procesima konvekcije i difuzije čestica adsorbata u reakcionoj komori senzora (ovaj slučaj adsorpcije je detaljno teorijski razmatran u radu [24]). Smatra se da su ispunjeni uslovi pri kojima je opravdana primena aproksimacija zasnovanih na modelu dva kompartmenta (adsorpcioni fluks veći od transportnog i uslovi (3.170)), tako da su efektivne trenutne brzine adsorpcije i desorpcije (izrazi (3.181)-(3.183)):

$$a_{ef,1}(N_1, N_2) = k_{a1} \frac{C_{ul,1} + k_{d1}N_1/(k_{m1}A)}{1 + k_{a1}(N_m - N_1 - N_2)/(k_{m1}A)} (N_m - N_1 - N_2), \quad (4.311)$$

$$a_{ef,2}(N_1, N_2) = k_{a2} \frac{C_{ul,2} + k_{d2}N_2/(k_{m2}A)}{1 + k_{a2}(N_m - N_1 - N_2)/(k_{m2}A)} (N_m - N_1 - N_2), \quad (4.312)$$

$$d_{ef,1}(N_1) = k_{d1}N_1, \quad d_{ef,2}(N_2) = k_{d2}N_2, \quad (4.313)$$

gde su N_1 i N_2 stohastičke veličine.

Posmatraju se male fluktuacije broja adsorbovanih čestica ΔN_i oko ravnotežne očekivane vrednosti $\langle N_i \rangle_e$ ($N_i = \langle N_i \rangle_e + \Delta N_i$, $\Delta N_i \ll \langle N_i \rangle_e$) za svako i , $i=1, 2$. Za analizu fluktuacija može da se primeni Lanževenov pristup za nelinearne procese, prikazan u Delu 4.4.2, ako važe uslovi (4.148):

$$\left| Q_{1e}^{Ld} / d_{ef,1}(\langle N_1 \rangle_e) \right| \ll 1, \left| Q_{2e}^{Ld} / d_{ef,2}(\langle N_2 \rangle_e) \right| \ll 1, \quad (4.314)$$

gde su:

$$Q_{1e}^{Ld} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 (a_{ef,1})^{(i,j)} \Big|_{\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e} \cdot \langle \Delta N_i \Delta N_j \rangle_e, \quad (4.315)$$

$$Q_{2e}^{Ld} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 (a_{ef,2})^{(i,j)} \Big|_{\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e} \cdot \langle \Delta N_i \Delta N_j \rangle_e, \quad (4.316)$$

odn. u razvijenom obliku za $i=1, 2$:

$$Q_{ie}^{Ld} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a_{ef,i}}{\partial N_1^2} \Big|_e \langle (\Delta N_1)^2 \rangle_e + 2 \frac{\partial^2 a_{ef,i}}{\partial N_1 \partial N_2} \Big|_e \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle_e + \frac{\partial^2 a_{ef,i}}{\partial N_2^2} \Big|_e \langle (\Delta N_2)^2 \rangle_e \right). \quad (4.317)$$

Uslovi (4.314) obezbeđuju da u ravnoteži važi (izraz (4.164)):

$$a_{ef,i}(\langle N_1 \rangle_e, \langle N_2 \rangle_e) = d_{ef,i}(\langle N_i \rangle_e), \quad i=1, 2, \quad (4.318)$$

pa su ravnotežne očekivane vrednosti jednake ravnotežnim determinističkim vrednostima (izraz (3.177)):

$$\begin{aligned} \langle N_1 \rangle_e &= \frac{N_m C_{ul,1} k_{a1} / k_{d1}}{1 + C_{ul,1} k_{a1} / k_{d1} + C_{ul,2} k_{a2} / k_{d1}} = N_{1e}, \\ \langle N_2 \rangle_e &= \frac{N_m C_{ul,2} k_{a2} / k_{d2}}{1 + C_{ul,1} k_{a1} / k_{d1} + C_{ul,2} k_{a2} / k_{d1}} = N_{2e}. \end{aligned} \quad (4.319)$$

Za dobijanje uslova (4.315) i (4.316) u funkciji parametara AD procesa i transporta čestica dva adsorbata potrebno je odrediti elemente 2×2 matrice \mathbf{K}_{Ld} , koji su definisani izrazima (4.165):

$$K_{Ld,12} = \frac{k_{a1} C_{ul,1} + k_{d1}}{1 + \frac{k_{a1}}{k_{m1} A} \frac{N_m}{1 + C_{ul,1} k_{a1} / k_{d1} + C_{ul,2} k_{a2} / k_{d2}}} = \frac{k_{a1} C_{ul,1} + k_{d1}}{Y_1} = \frac{K_{L,11}}{Y_1}, \quad (4.320)$$

$$K_{Ld,12} = \frac{k_{a1} C_{ul,1}}{Y_1} = \frac{K_{L,12}}{Y_1}, \quad (4.321)$$

$$K_{Ld,21} = \frac{k_{a2} C_{ul,2}}{1 + \frac{k_{a2}}{k_{m2} A} \frac{N_m}{1 + C_{ul,1} k_{a1} / k_{d1} + C_{ul,2} k_{a2} / k_{d2}}} = \frac{k_{a2} C_{ul,2}}{Y_2} = \frac{K_{L,21}}{Y_2}, \quad (4.322)$$

$$K_{Ld,22} = \frac{k_{a2}C_{ul,2} + k_{d2}}{Y_2} = \frac{K_{L,22}}{Y_2}. \quad (4.323)$$

Prethodnim izrazima data je veza elemenata matrice \mathbf{K}_{Ld} (za slučaj kompetitivne adsorpcije dva adsorbata, koja je spregnuta sa prenosom mase) i elemenata matrice \mathbf{K}_L (za slučaj kompetitivne adsorpcije dva adsorbata sa brzim mešanjem), koji su dati izrazima (4.263).

Kada se na osnovu izraza (4.311) odrede svi drugi izvodi funkcije $a_{ef,1}(N_1, N_2)$ za $N_1 = \langle N_1 \rangle_e$ i $N_2 = \langle N_2 \rangle_e$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 a_{ef,1}}{\partial N_1^2} \right|_e &= -2 \frac{k_{a1}}{k_{m1}A} \frac{K_{Ld,11}}{Y_1}, \quad \left. \frac{\partial^2 a_{ef,1}}{\partial N_2^2} \right|_e = -2 \frac{k_{a1}}{k_{m1}A} \frac{K_{Ld,12}}{Y_1}, \\ \left. \frac{\partial^2 a_{ef,1}}{\partial N_1 \partial N_2} \right|_e &= \left. \frac{\partial^2 a_{ef,1}}{\partial N_2 \partial N_1} \right|_e = -\frac{k_{a1}}{k_{m1}A} \frac{K_{Ld,11} + K_{Ld,12}}{Y_1}, \end{aligned} \quad (4.324)$$

i na osnovu (4.312) svi drugi izvodi funkcije $a_{ef,2}(N_1, N_2)$ za $N_1 = \langle N_1 \rangle_e$ i $N_2 = \langle N_2 \rangle_e$ (dati su izrazima (4.324) u kojima je potrebno indeks 1 zameniti indeksom 2, i obrnuto), a zatim i ravnotežne varijanse i kovarijanse na osnovu izraza (4.255)-(4.257), u kojima su umesto $K_{L,ij}$ elementi $K_{Ld,ij}$, uslovi (4.315) i (4.316) postaju:

$$\left. \frac{k_{a1}}{k_{m1}A} \frac{1}{Y_1} \left| -1 + \frac{K_{Ld,21}(Y_1 - Y_2)}{(K_{Ld,11} + K_{Ld,22})Y_1} \right| \ll 1, \quad \left. \frac{k_{a2}}{k_{m2}A} \frac{1}{Y_2} \left| -1 + \frac{K_{Ld,12}(Y_2 - Y_1)}{(K_{Ld,11} + K_{Ld,22})Y_2} \right| \ll 1. \quad (4.325)$$

Potrebno je da oba uslova istovremeno budu ispunjena. Nakon zamene izraza za $K_{Ld,21}$, $K_{Ld,11}$, $K_{Ld,22}$, Y_1 i Y_2 , matematičkim transformacijama se pokazuje da je za $N_{se} \gg 1$ (gde je $N_{se} = N_m - N_{1e} - N_{2e} = N_m / (1 + C_{ul,1}k_{a1}/k_{m1} + C_{ul,2}k_{a2}/k_{m2})$ ravnotežni broj slobodnih mesta za adsorpciju) dovoljno da važi:

$$\frac{1}{\frac{k_{m1}A}{k_{a1}} + N_{se} \frac{k_{a2}}{k_{a1}} \frac{k_{m1}}{k_{m2}}} \ll 1 \quad \text{i} \quad \frac{1}{\frac{k_{m2}A}{k_{a2}} + N_{se} \frac{k_{a1}}{k_{a2}} \frac{k_{m2}}{k_{m1}}} \ll 1 \quad (4.326)$$

da bi uslovi (4.325) bili ispunjeni. Zajednički uslov za ispunjenost obe nejednakosti je:

$$\begin{aligned} A \gg A_{\min} &= \max(A_{\min1}, A_{\min2}), \\ A_{\min1} &= \frac{k_{a1}/k_{m1}}{1 + \theta_{se} \eta_m k_{a2}/k_{m2}}, \quad A_{\min2} = \frac{k_{a2}/k_{m2}}{1 + \theta_{se} \eta_m k_{a1}/k_{m1}}, \end{aligned} \quad (4.327)$$

gde je $\theta_{se}=1-\theta_e=1-(N_{1e}+N_{2e})/N_m=N_{se}/N_m$ deo površine osetljivog elementa koji u ravnoteži nije pokriven adsorbovanim česticama (θ_e je ravnotežna pokrivenost površine).

Dakle, ako su ispunjeni prethodni uslovi, opravdano je primeniti izraz (4.194) za matricu jednostranih spektralnih i krosspektralnih gustina srednje snage ravnotežnog dvokomponentnog AD procesa spregnutog sa prenosom mase, koji je dobijen primenom Lanževenovog pristupa:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) &= (\mathbf{K}_{Ld} + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 4d_{1e} & 0 \\ 0 & 4d_{2e} \end{bmatrix} \cdot (\mathbf{K}_{Ld}^T - j\omega\mathbf{I})^{-1} \\ &= \frac{4N_m}{1 + C_{ul,1}k_{a1}/k_{d1} + C_{ul,2}k_{a2}/k_{d2}} (\mathbf{K}_{Ld} + j\omega\mathbf{I})^{-1} \cdot \begin{bmatrix} k_{a1}C_{ul,1} & 0 \\ 0 & k_{a2}C_{ul,2} \end{bmatrix} \cdot (\mathbf{K}_{Ld}^T - j\omega\mathbf{I})^{-1}. \end{aligned} \quad (4.328)$$

Isti uslovi omogućuju primenu rezultata (4.188) za $\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega)$ koji je dobijen pristupom zasnovanim na master jednačini.

Jednostrana spektralna gustina srednje snage fluktuacija odziva senzora u ravnoteži je sada (4.200):

$$S_{\Delta r}^2(\omega) = \begin{bmatrix} m_1 & m_2 \end{bmatrix} \cdot \mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega) \cdot \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \end{bmatrix}, \quad (4.329)$$

koja nakon zamene matrice $\mathbf{S}_{\Delta\eta}^2(\omega)$ izrazom (4.328) i matematičkih transformacija dobijenog izraza postaje:

$$S_{\Delta r}^2(f) = 4(m_1^2 d_{1e} + m_2^2 d_{2e}) \frac{\tau_{fl}^2 \tau_{fII}^2}{\tau_{fIII}^2} \frac{1 + (2\pi f)^2 \tau_{fIII}^2}{(1 + (2\pi f)^2 \tau_{fl}^2)(1 + (2\pi f)^2 \tau_{fII}^2)}. \quad (4.330)$$

Vremenske konstante τ_{fl} , τ_{fII} i τ_{fIII} su date izrazima:

$$\tau_{fl,II} = 2 \left[K_{Ld,11} + K_{Ld,22} \mp \sqrt{(K_{Ld,11} - K_{Ld,22})^2 + 4K_{Ld,12}K_{Ld,21}} \right]^{-1}, \quad (4.331)$$

$$\tau_{fIII} = \sqrt{(m_1^2 d_{1e} + m_2^2 d_{2e}) \left[(m_1^2 K_{Ld,22} - m_2^2 K_{Ld,21})^2 d_{1e} + (m_2^2 K_{Ld,11} - m_1^2 K_{Ld,12})^2 d_{2e} \right]^{-1}}, \quad (4.332)$$

$d_{1e}=k_{d1}N_{1e}$, $d_{2e}=k_{d2}N_{2e}$ (ravnotežni brojevi adsorbovanih čestica su dati izrazima (4.319)). Karakteristične frekvencije spektra AD šuma su: $f_{p1}=1/(2\pi\tau_{f1})$, $f_{p2}=1/(2\pi\tau_{fII})$ i $f_{z1}=1/(2\pi\tau_{fIII})$.

4.5.6 Adsorpcija jednog analita spregnuta sa zapreminskim prenosom mase i površinskom difuzijom

Odziv senzora u svakom trenutku je određen trenutnim brojem adsorbovanih čestica na osetljivoj površini, koji je rezultat sprege AD procesa, procesa zapreminskog transporta čestica adsorbata u reakcionoj komori senzora i površinske difuzije adsorbovanih čestica. Fluktuacije broja adsorbovanih čestica, koje se prevode u fluktuacije odziva senzora, prouzrokovane su stohastičkom prirodom svih pomenutih spregnutih procesa. U ovom delu rada će biti prikazana teorijska analiza ovih fluktuacija u ravnoteži, pri uslovima navedenim na početku Dela 3.2.6 [167, 168]. Uslovi se odnose na geometriju i dimenzije sistema koji obezbeđuju analizu problema kao jednodimenzionog (broj adsorbovanih čestica po jedinici površine zavisi samo od koordinate x , $\eta=\eta(t,x)$), Langmirovu adsorpciju i nezavisnost koeficijenta površinske difuzije od prostornih koordinata i od pokrivenosti površine adsorbovanim česticama, dakle, i od vremena (što je opravdano za male pokrivenosti i male varijacije pokrivenosti u okolini prostorno uniformne ravnotežne vrednosti [132, 168]). Pretpostavlja se uniformna površinska raspodela adsorpcionih mesta (η_m je nezavisno od prostornih koordinata), transportno-adsorpcioni režim koji obezbeđuje primenu modela dva kompartmenta za aproksimaciju raspodele koncentracije adsorbata u zapremini reakcione komore i uniformna očekivana površinska gustina adsorbovanih čestica u ustaljenom stanju na osetljivoj površini ($\partial\langle\eta\rangle/\partial x=0$) [168].

U ravnoteži, koja se uspostavlja kada svi procesi od interesa dostignu ustaljeno stanje, trenutna vrednost površinske gustine adsorbovanih čestica je $\eta=\langle\eta\rangle_e+\Delta\eta$, gde je $\langle\eta\rangle_e$ ravnotežna očekivana vrednost, a $\Delta\eta$ označava male fluktuacije oko nje ($\Delta\eta\ll\langle\eta\rangle_e$). Polazeći od kinetičke jednačine (3.187), u kojoj je koncentracija C_s (koncentracija analita neposredno uz aktivnu površinu) određena korišćenjem modela dva kompartmenta, dobija se jednačina za fluktuacije [167, 168]:

$$\partial\Delta\eta/\partial t = D_s\partial^2\Delta\eta/\partial x^2 - \Delta\eta/\tau_f. \quad (4.333)$$

Vremenska konstanta τ_f kojom se karakteriše vreme života fluktuacija broja adsorbovanih čestica usled sprege AD procesa i zapreminskog prenosa mase, data je izrazom (4.289):

$$\tau_f = \frac{1}{k_d + k_a C_{ul}} + \frac{k_a k_d \eta_m}{(k_d + k_a C_{ul})^2 k_m} = \tau_{TCM, f}. \quad (4.334)$$

Korišćenjem pristupa prikazanog u [169, 174] za analizu generaciono-rekombinacionog procesa spregnutog sa jednodimenzionom difuzijom, polazeći od jednačine (4.333) dobija se analitički izraz za spektralnu gustinu snage fluktuacija broja adsorbovanih čestica [167, 168]:

$$S_{\Delta\eta}^2(X) = 4 \langle \Delta\eta^2 \rangle \tau_f \cdot \left\{ 1 - [(2-X)\sqrt{X+1}(1 - e^{-\beta\sqrt{X+1}} \cos(\beta\sqrt{X-1})) + (2+X)\sqrt{X-1}e^{-\beta\sqrt{X+1}} \sin(\beta\sqrt{X-1})] / (2\beta X) \right\} / X^2, \quad (4.335)$$

gde je: $X = (1 + \omega^2 \tau_f^2)^{1/2}$, $\beta = L_s / (2D_s \tau_f)^{1/2} = (\tau_D / \tau_f)^{1/2}$, $\langle \Delta\eta^2 \rangle_e = \langle d_{ef}(\eta) \rangle_e \tau_f = k_d k_a C_{ul} \eta_m A \tau_f / (k_d + k_a C_{ul})$ (na osnovu izraza (4.47)), $\omega = 2\pi f$, a L_s i A su dužina i površina osetljive zone senzora. τ_D je difuziona vremenska konstanta, $\tau_D = L_s^2 / (2D_s)$.

Polazeći od (4.335) dobijaju se poznati izrazi važeći u dva granična slučaja:

1. kada je $\tau_D \gg \tau_f$, (4.335) se transformiše u izraz (4.292) za spektralnu gustinu snage fluktuacija broja adsorbovanih čestica usled AD procesa spregnutog sa zapreminskim prenosom mase:

$$S_{\Delta\eta}^2(\omega) = \frac{4 \langle \Delta\eta^2 \rangle_e \tau_f}{1 + \omega^2 \tau_f^2}, \quad (4.336)$$

2. kada je $\tau_D \ll \tau_f$ i važi $\omega \tau_f \gg 1$, (4.335) se transformiše u izraz za spektralnu gustinu fluktuacija usled površinske difuzije [163, 174]:

$$S_{\Delta\eta, SD}^2(\omega) = \frac{N_e L_s^2}{D_s \theta^3} [1 - e^{-\theta} (\cos \theta - \sin \theta)], \quad (4.337)$$

gde je $\theta = L_s (\omega / (2D_s))^{1/2}$.

5. Primene teorijskih modela vremenskog odziva i AD šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora i njihov praktični značaj

5.1 Uvod

U Delu 5 će biti prikazana kvalitativna i kvantitativna analiza uticaja različitih procesa, parametara senzora i eksperimentalnih uslova na vremenski odziv i adsorpciono-desorpcioni šum MEMS i NEMS hemijskih senzora i biosenzora, koja se zasniva na primeni teorijskih rezultata prikazanih u Delovima 3 i 4. Analizom će biti obuhvaćeni različiti praktični slučajevi, karakteristični za adsorpcione mikro- i nanosenzore koji se koriste za detekciju supstanci u gasovitim ili tečnim uzorcima. Ovi slučajevi se razlikuju po procesima bitnim za generisanje odziva senzora i njegovih fluktuacija. Vrednosti parametara analita i njihovih koncentracija (ili pritisaka), zatim parametara AD procesa, geometrijskih parametara senzorskog sistema i radnih uslova (brzine protoka uzorka, površinske gustine adsorpcionih mesta i dr.), koje su korišćene u analizi, pripadaju opsezima stvarnih eksperimentalnih vrednosti. Diskusija dobijenih rezultata će ukazati na izraženost pojedinih uticaja, a takođe na praktične primene teorijskih modela vremenskog odziva i AD šuma adsorpcionih senzora.

Rezultati analiza koji će biti prikazani, objavljeni su u radovima [22-25, 52, 119, 121, 122, 129, 130, 164-168, 179-181].

U Delu 5.2 će biti razmotren uticaj prenosa mase u zapremini reakcione komore senzora na njegov vremenski odziv. Biće istražena izraženost ovog uticaja u funkciji koncentracije supstance koja se adsorbuje, kao i parametara (transportnog fluksa i površinske gustine adsorpcionih mesta) na čiju vrednost može da se utiče prilikom projektovanja senzorskog sistema i kreiranja eksperimentalnih uslova.

Deo 5.3 sadrži analizu reverzibilne adsorpcije u protočnim cilindričnim mikro/nanokanalima. Analiza je zasnovana na računarskim simulacijama 3D i 2D raspodele koncentracije analita u kanalu i vremenskog odziva, prema opštem teorijskom modelu AD procesa spregnutog sa prenosom mase. Takođe će biti razmotrena

primenljivost modela dva kompartmenta za aproksimaciju vremenske evolucije broja čestica adsorbovanih na zidu kanala, jer on značajno olakšava analizu koja daje optimalne vrednosti parametara sistema za određenu primenu.

Deo 5.4 prikazuje analizu fluktuacija odziva senzora koji funkcioniše u atmosferi smeše gasova. Cilj je da se utvrdi kvalitativni i kvantitativni uticaj adsorpcije većeg broja gasova na promenu SGSS fluktuacija odziva. U okviru analize će biti razmotrena mogućnost smanjenja AD šuma dodavanjem smeše gasova poznatog sastava, kao i mogućnost za identifikaciju gasova u smeši na osnovu SGSS AD šuma senzora.

Analiza faznog AD šuma mikro/nanomehaničkih rezonatora, koja će biti prikazana u Delu 5.5, pokazuje primenljivost teorijskih modela AD šuma senzora i kod drugih MEMS i NEMS naprava. Ona obuhvata istraživanje uticaja smanjenja dimenzija rezonatora u cilju postizanja viših rezonantnih učestanosti na AD fazni šum ovih komponenti, zatim uticaja pritiska gasa u kućištu rezonatora na njegov fazni šum i promene faznog šuma u zavisnosti od sastava smeše gasova u okruženju rezonatora.

U Delu 5.6 će biti analiziran uticaj formiranja većeg broja adsorpcionih slojeva na SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica i adsorbovane mase na površini senzora koji se koristi za detekciju supstanci u gasovitom stanju. Biće razmotreni i upoređeni slučajevi višeslojne fizičke adsorpcije koji se opisuju BET modelom i uopštenim BET modelom.

U Delu 5.7 će biti prikazana analiza uticaja prenosa mase u zapremini reakcione komore senzora na spektralnu gustinu fluktuacija broja adsorbovanih čestica, kao i zavisnosti ovog uticaja od koncentracije analita u uzorku, parametara AD procesa i parametara eksperimentalnog sistema. Analiza će pružiti uvid u kvantitativnu promenu spektra AD šuma za realne vrednosti parametara u oblasti biosenzora. Jedan od ciljeva analize je i da se razmotri mogućnost za razvoj novih metoda detekcije supstanci čija je adsorpcija pod uticajem prenosa mase, kao i za dobijanje dodatnih informacija o analitu na osnovu analize fluktuacija signala senzora u frekvencijskom domenu, pored onih koje se dobijaju iz vremenskog odziva senzora.

Deo 5.8 sadrži analizu pojedinačnog i zajedničkog uticaja konkurentne adsorpcije dve supstance i procesa prenosa mase na vremenski odziv i na ravnotežne fluktuacije odziva adsorpcionih senzora, primenom razvijenih teorijskih modela. Prvo će biti

analizirano odstupanje kinetike odziva u odnosu na slučaj adsorpcije ciljne supstance u režimu brzog mešanja, usled zajedničkog efekta neidealne selektivnosti senzora i procesa prenosa mase. Kombinovani efekat će biti upoređen sa njihovim pojedinačnim uticajima na vremenski odziv. Zatim će biti razmotreni pojedinačni i zajednički kvantitativni uticaji kompetitivne adsorpcije i prenosa mase na SG fluktuacija ukupne adsorbovane mase. Za proveru opravdanosti primene teorijskih modela zasnovanih na modelu dva kompartmenta biće izvršena računarska simulacija 2D prostorne raspodele koncentracije ciljnog i konkurentskog analita i kinetike vezivanja dve vrste čestica za senzorsku površinu, korišćenjem COMSOL *Multiphysics* softvera.

U Delu 5.9 će primenom teorijskog modela AD šuma u slučaju višekomponentne adsorpcije proizvoljnog broja analita, koja je spregnuta sa zapreminskim prenosom mase, biti istražena mogućnost istovremene detekcije većeg broja supstanci u jednom složenom uzorku, korišćenjem jednog senzorskog elementa, na osnovu analize SGSS šuma.

Primenom teorijskog modela, u Delu 5.10 će biti prikazana detaljna analiza SGSS AD šuma, koji uzima u obzir spregu AD procesa, procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore i površinsku difuziju adsorbovanih čestica. Karakteristične učestanosti SGSS će biti izražene u funkciji parametara koji su korisni za identifikaciju adsorbovanog analita. Teorijski rezultati će biti upoređeni sa eksperimentalnim rezultatima iz literature za grafenski adsorpcioni senzor gasova. Primenom teorijskog modela će biti ispitana mogućnost za ostvarivanje selektivnosti senzora na nov način, bez potrebe za funkcionalizacijom površine na kojoj se dešava adsorpcija.

5.2 Analiza uticaja prenosa mase u zapremini reakcione komore na vremenski odziv adsorpcionih senzora

Koncentracija ciljnog analita u uzorku i parametri reverzibilne reakcije između dve vrste čestica (od kojih su čestice jednog tipa prisutne u uzorku, a čestice drugog tipa su imobilisane na osetljivoj površini, gde predstavljaju adsorpciona mesta za reverzibilno vezivanje čestica prvog tipa) uobičajeno se dobijaju iz vremenskog odziva senzora, kako iz njegove vrednosti u ustaljenom stanju, tako i iz vremenske zavisnosti mernog parametra tokom uspostavljanja ravnoteže. Poznato je da je iz izlaznog signala senzora,

merenog tokom prelaznog režima, moguće odrediti parametre AD procesa (konstante brzine adsorpcije i desorpcije). Njihove vrednosti su bitne jer su mera afiniteta između dve vrste čestica. One takođe karakterišu kinetiku reakcije vezivanja dve vrste čestica, a takve reakcije su u osnovi mnogih, pa i vitalno važnih, biohemijskih procesa, koje je neophodno okarakterisati u cilju razumevanja njihove biološke funkcije, kao i za potrebe istraživanja u oblasti medicine i farmacije. Pored toga, vrednosti parametara k_a i k_d mogu da pruže dodatnu informaciju o analitu, koja omogućuje njegovu identifikaciju u slučaju da adsorpciona mesta imaju afinitet za vezivanje različitih vrsta čestica. Za pravilnu interpretaciju mernih rezultata, koja omogućuje tačno određivanje pomenutih parametara, potrebno je poznavati efekte različitih procesa koji utiču na vremenski odziv.

Ovde će biti prikazana analiza uticaja procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore na promenu odziva senzora u vremenu (rezultati su prethodno objavljeni u radovima [180, 119]). Analiza se odnosi na senzor kod kojeg su geometrijski parametri sistema, gustina adsorpcionih mesta i brzina proticanja uzorka kroz komoru takvi da je za prostornu raspodelu koncentracije datog analita u reakcionoj komori opravdana primena modela dva kompartmenta [104, 123-125]. Posmatra se senzor čija je protočna reakciona komora pravougaonog poprečnog preseka. Površina osetljive zone senzora je $A=10^{-9}$ m². Konstante brzine adsorpcije i desorpcije analita su $k_a=8 \cdot 10^7$ 1/(Ms) i $k_d=0.08$ 1/s, respektivno. Odziv senzora je određen masom adsorbovanih čestica.

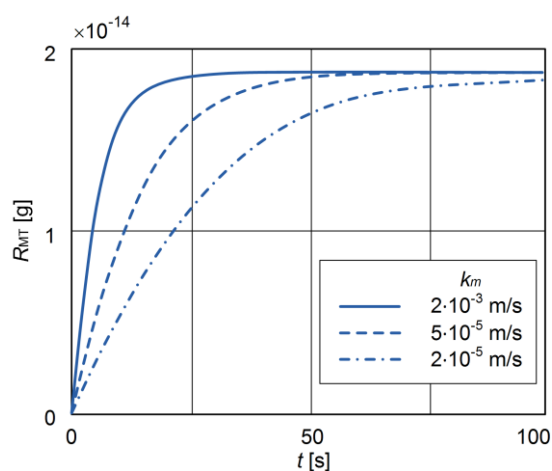
Odziv senzora je dat izrazom $R_{MT}(t)=M_1 N_{D,MT}(t)$, gde je broj adsorbovanih čestica $N_{D,MT}(t)$ određen jednačinom modela dva kompartmenta:

$$\frac{dN_{D,MT}}{dt} = k_a \frac{C_{ul} + k_d N_{D,MT} / (k_m A)}{1 + k_a (N_m - N_{D,MT}) / (k_m A)} (N_m - N_{D,MT}) - k_d N_{D,MT}, \quad (5.1)$$

koja je dobijena na osnovu rezultata (3.134) i (3.135), a M_1 je masa jedne čestice analita.

Za tri različite vrednosti koeficijenta prenosa mase analita ($k_{m1}=2 \cdot 10^{-3}$ m/s, $k_{m2}=5 \cdot 10^{-5}$ m/s, $k_{m3}=2 \cdot 10^{-5}$ m/s) čije su čestice mase $M_1=5$ kDa (tipična masa molekula proteina; 1 Da= 1.66×10^{-27} kg), a koncentracija 1 nM, i za površinsku gustinu adsorpcionih mesta $\eta_m=10^{-11}$ Mm, numeričkim izračunavanjem koje se zasniva na

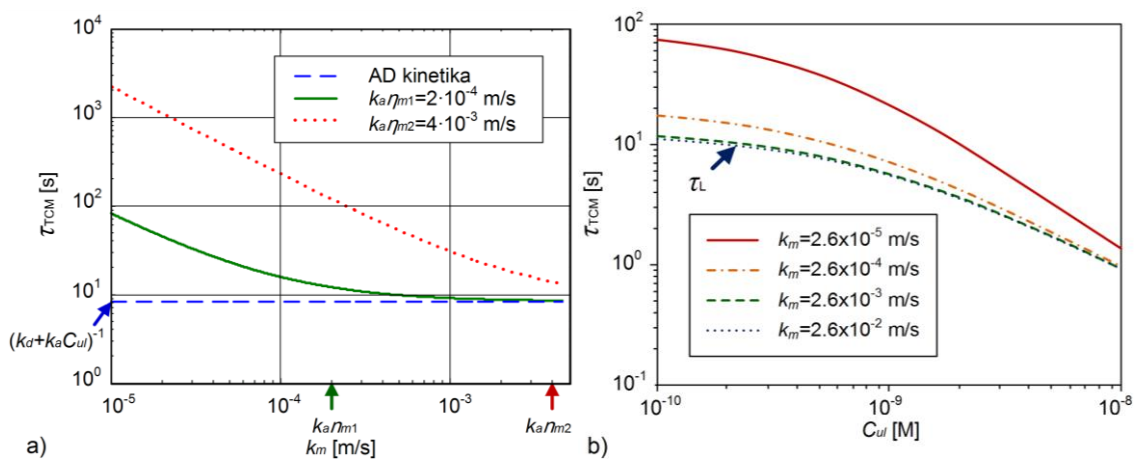
jednačini (5.1) dobijene su vremenske evolucije odziva senzora i prikazane na Slici 5.1. Dok brzina prenosa mase ne utiče na vrednost signala u ravnoteži, kao što se vidi na dijagramu, vreme potrebno da se uspostavi ustaljeno stanje značajno zavisi od koeficijenta prenosa mase: pri malim vrednostima k_m kinetika odziva se usporava i odstupa od sopstvene kinetike AD procesa. Uslov $k_m \gg k_a \eta_m$ (dobijen u Delu 3.3.4.1), koji obezbeđuje zanemarljiv uticaj prenosa mase na vremenski odziv senzora, za prethodno navedene vrednosti parametara je jednak $k_m \gg 8 \cdot 10^{-4}$ m/s. Odziv koji odgovara koeficijentu prenosa mase k_{m1} zato je vrlo blizak onom koji je određen isključivo parametrima AD procesa i odnosi se na režim brzog mešanja.



Slika 5.1 Vremenski odziv senzora (adsorbovana masa) za različite vrednosti koeficijenta prenosa mase (ostali parametri imaju iste vrednosti za sve tri krive $R_{MT}(t)$).

Zavisnost parametra τ_{TCM} (izraz (3.139)), koji je mera trajanja prelaznog režima odziva senzora (a time i mera brzine odziva), od koeficijenta prenosa mase, prikazana je na Slici 5.2a, za dve različite vrednosti površinske gustine adsorpcionih mesta: $\eta_{m1}=2.5 \cdot 10^{-12}$ Mm i $\eta_{m2}=5 \cdot 10^{-11}$ Mm. Parametri AD procesa su $k_a=8 \cdot 10^7$ 1/(Ms) i $k_d=0.08$ 1/s, a koncentracija analita $5 \cdot 10^{-10}$ M. Prava, predstavljena isprekidanom linijom na dijagramu, odgovara vrednosti vremenske konstante τ_L (izraz (3.26)), kojom je određeno uspostavljanje ravnotežne vrednosti odziva prema eksponencijalnom zakonu, u režimu brzog mešanja. Rezultati prikazani na dijagramu pokazuju da kada je transportni fluks k_m manji od adsorpcionog fluksa $k_a \eta_m$, brzina dostizanja ravnotežnog stanja može biti i za dva reda veličine manja nego kada je ona određena samo AD kinetikom. Pri većem odnosu $k_a \eta_m / k_m$ (npr. pri većoj vrednosti η_m ili k_m) uticaj prenosa

mase je izraženiji, tj. odziv senzora se više usporava. Kada je $k_m \gg k_a \eta_m$ vrednost τ_{TCM} postaje približno jednaka τ_L (krive $\tau_{TCM}(k_m)$ teže isprekidanoj liniji $\tau_{TCM} = \tau_L$). Smanjenjem broja adsorpcionih mesta po jedinici površine (η_m), može da se eliminiše uticaj prenosa mase, ali bi se istovremeno smanjio i signal senzora (koji je proporcionalan N_e , a time i η_m), što je neophodno imati u vidu tokom planiranja eksperimenta. Na osnovu dijagrama zavisnosti τ_{TCM} od koncentracije analita (prikazan na Slici 5.2b, za različite vrednosti koeficijenta prenosa mase) zaključuje se da uticaj prenosa mase na kinetiku odziva raste pri malim koncentracijama ciljne supstance.



Slika 5.2 Parametar τ_{TCM} kojim je određeno trajanje uspostavljanja odziva senzora: a) u funkciji brzine prenosa mase, gde je parametar površinska gustina adsorpcionih mesta ($\eta_{m1} = 2.5 \cdot 10^{-12}$ Mm i $\eta_{m2} = 5 \cdot 10^{-11}$ Mm), b) u zavisnosti od koncentracije analita u uzorku, za različite vrednosti koeficijenta prenosa mase.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

Prikazana analiza je pokazala da brzina prenosa mase značajno utiče na kinetiku vezivanja čestica analita za adsorpciona mesta, tako što povećava vreme uspostavljanja ravnotežnog broja adsorbovanih čestica. Usled toga, kinetika vremenskog odziva senzora neće biti određena isključivo parametrima AD procesa. Ako bi uticaj prenosa mase, koji realno postoji, bio zanemaren prilikom određivanja parametara k_a i k_d iz eksperimentalno dobijenog odziva senzora, dobijene vrednosti bi odstupale od stvarnih vrednosti. Netačna interpretacija mernih rezultata dovela bi do grešaka u karakterizaciji kinetike biohemijskih reakcija i afiniteta između dva učesnika u reakciji. Uticaj prenosa mase na odziv je izražen pri malim koncentracijama analita i većoj gustini adsorpcionih

mesta, a zavisi i od drugih eksperimentalnih uslova (brzine proticanja fluida) i od dimenzija sistema, kojima je određena vrednost koeficijenta prenosa mase.

Može da se zaključi da je prenos mase čestica analita u reakcionoj komori senzora efekat koji je neophodno uzeti u obzir kada se vrši karakterizacija reverzibilnih reakcija između dva učesnika na osnovu kinetike vremenskog odziva senzora. Izborom dimenzija komponenti sistema, brzine proticanja uzorka i površinske gustine funkcionalizujućih mesta na osetljivoj površini u procesu projektovanja senzorskog sistema i planiranja eksperimenta, može da se minimizuje uticaj prenosa mase na vremenski odziv senzora. Teorijski rezultati dati u Delu 3.3.4.1 upravo su za to korisni.

5.3 Analiza reverzibilne adsorpcije u protočnim cilindričnim mikro/nanokanalima

Mikro/nanokanali mogu da se koriste za transport fluida između različitih delova mikrosistema. Oni mogu da budu i mesto gde se odvija glavna funkcija mikrosistema (hemijska reakcija, detekcija analita, sinteza nanočestica i dr.). Najperspektivnije primene mikro/nanoprotočnih naprava su u oblasti medicine (gde se koriste, na primer, kao biohemijski senzori za personalizovani nadzor zdravstvenih parametara pacijenta ili kao delovi dijagnostičke ili terapijske instrumentacije) i u oblasti zaštite životne sredine (npr. kao hemijski i biološki senzori zagađivača vode i vazduha) [32, 67, 68].

Na zidovima mikro/nanokanala dolazi do adsorpcije čestica prisutnih u fluidu, koja može biti poželjna ili nepoželjna. Kod hemijskih i bioloških senzora adsorpcija omogućuje detekciju ciljne supstance ili eliminaciju konkurentskih čestica. Adsorpcija takođe može da prouzrokuje razređivanje fluida koji se transportuje, što je korisno za prečišćavanje uzorka, a štetno ako fluid neizmenjenog hemijskog sastava treba da bude dopremljen u naredni deo mikrosistema. Kod obe grupe primena analiza fenomena adsorpcije je neophodna da bi mogla da se izvrši procena, a zatim i optimizacija performansi mikro/nanoprotočnog sistema.

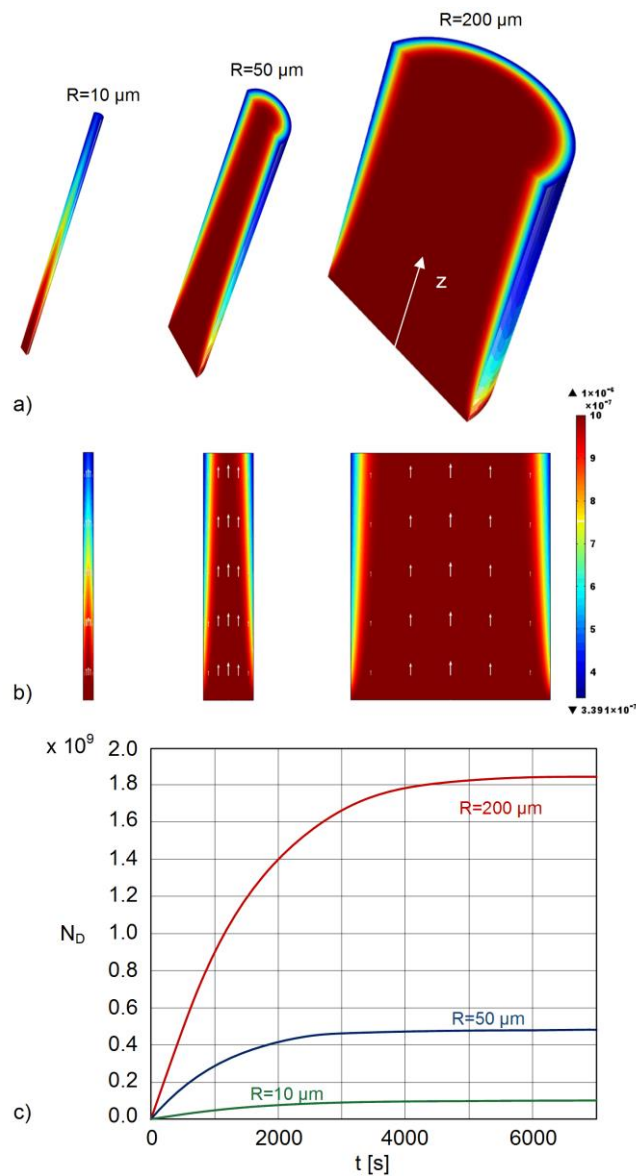
U ovom delu će biti prikazana analiza reverzibilne adsorpcije u cilindričnim protočnim mikro/nanokanalima korišćenjem teorijskih izraza izvedenih u Delu 3.3.4.2 i računarskih simulacija (COMSOL *Multiphysics* softver), čiji su rezultati objavljeni u radovima [129, 181]. Takođe će biti razmotrena primenljivost modela dva

kompartmenta za aproksimaciju raspodele koncentracije čestica analita u kanalu, jer on može značajno da olakša analizu AD procesa.

Kod hemijskih i bioloških adsorpcionih senzora sa protočnom mikro/nanokomorom dešava se reverzibilna reakcija vezivanja ciljnih čestica iz uzorka za adsorpciona mesta na zidu kanala. Odziv senzora je određen brojem adsorbovanih čestica. Broj adsorbovanih čestica može da bude i mera eliminacije (korisne ili štetne, stimulisane ili spontane) određene vrste čestica iz fluida koji protiče kroz kanal. Na primer, afinitet površine za vezivanje proteina može da dovede do uklanjanja proteina iz prenošenog medijuma, a može da se kvantifikuje brojem adsorbovanih molekula proteina. Broj adsorbovanih čestica je određen jednačinama (3.154) i (3.156) i njihovim početnim i graničnim uslovima. Ove jednačine se rešavaju po $C(t,r,z)$ i $\eta(t,x)$ primenom numeričke metode konačnih elemenata (C je prostorno i vremenski zavisna koncentracija analita u komori, a η površinska gustina adsorbovanih čestica), a zatim se integracijom η po površini osetljivog elementa dobija broj adsorbovanih čestica, $N_D(t)$. Pomenuti sistem diferencijalnih jednačina, od kojih je prva parcijalna diferencijalna jednačina, može da se pojednostavi korišćenjem modela dva kompartmenta i reši po $N_D(t)$ (izraz (3.138)), kao što je pokazano u Delovima 3.3.4.2 i 3.3.4.1.

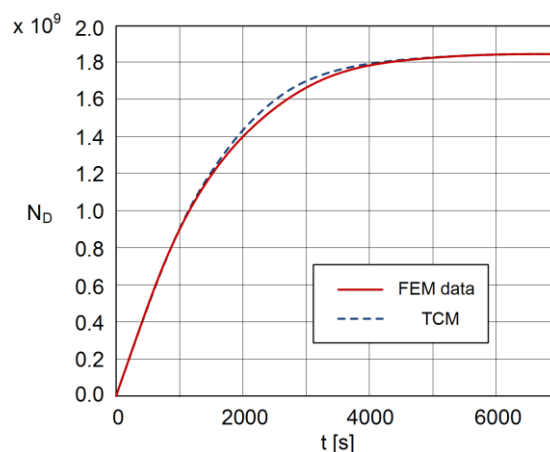
Na Slici 5.3a je prikazana 3D raspodela koncentracije adsorbata u tri mikrokanala različitih poluprečnika (200 μm , 50 μm and 10 μm), dok su vrednosti ostalih parametara iste za sve kanale ($L=500 \mu\text{m}$, $v_m=0.5 \text{ mm/s}$, $D=8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $\eta_m=1 \cdot 10^{-11} \text{ mM}$, $C_{ul}=1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, $k_a=8 \cdot 10^7 \text{ 1/(Ms)}$, $k_d=0.08 \text{ 1/s}$). 3D raspodele su dobijene računarskom simulacijom izvršenom primenom COMSOL Multiphysics softvera, koja se zasniva na jednačinama (3.154) i (3.156) i metodi konačnih elemenata. Na Slici 5.3b su date odgovarajuće 2D raspodele koncentracije po uzdužnom preseku kanala. Rezultati pokazuju da se u kanalu najvećeg poluprečnika formira sloj ispražnjen od čestica adsorbata, koji je tanak u odnosu i na R i na L , dok se u najužem kanalu prazni cela zapremina. Na osnovu izraza (3.159) i (3.162) može da se zaključi da sa porastom R pri fiksnoj dužini L dolazi do smanjenja debljine ispražnjene zone u odnosu na R , a povećanja debljine u odnosu na L . Opravdanost primene modela dva kompartmenta (TCM) raste pri porastu R za dato L , sve dok nije ugrožena ispunjenost uslova (3.162). Kritična vrednost R , iznad koje primena TCM prestaje da bude opravdana, zavisi od vrednosti Pekleovog broja P_{eL}

($P_{eL}=Lv_m/D$), jer uslov (3.162) može da se predstavi kao $4P_{eL}L/R \gg 1$. Na Slici 5.3c su prikazane vremenske evolucije broja adsorbovanih čestica na zidovima tri kanala.



Slika 5.3 Rezultati FEM simulacije (COMSOL *Multiphysics*) zasnovane na opštim jednačinama (3.154) i (3.156): a) 3D raspodela koncentracije adsorbata u mikrokanalima poluprečnika $200 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$ i $10 \mu\text{m}$ (zbog aksijalne simetrije prikazana je samo polovina svakog kanala), b) Odgovarajuće 2D raspodele koncentracije u uzdužnom poprečnom preseku kanala; ispražnjena zona je jasno vidljiva, c) Vremenske evolucije broja adsorbovanih čestica za tri kanala.

Kanal poluprečnika $R=200\ \mu\text{m}$ (Slika 5.3) je dobar kandidat za primenu TCM aproksimacije. To može da se proveriti na osnovu teorijskih izraza, a zatim i računarskom simulacijom. Za vrednosti parametara koje se koriste u analizi, dobija se $R^2v_m/(DL)=500\gg 1$ (uslov (3.154)), $4v_mL^2/(DR)=31250\gg 1$ (uslov (3.156)) i $P_{eL}=3125\gg 1$, što znači da su uslovi za primenu TCM ispunjeni. Na osnovu izraza (3.165) određena je približna vrednost koeficijenta prenosa mase, $k_m=5.24\cdot 10^{-6}\ \text{m/s}$. Uslov $k_m < k_a\eta_m=8\cdot 10^{-4}\ \text{m/s}$ za formiranje ispražnjene zone je takođe ispunjen. Srednja debljina ispražnjene zone $\delta_m=17\ \mu\text{m}$ procenjena je korišćenjem izraza (3.166). Ona je mnogo tanja i od R i od L . Rezultati teorijske analize pokazuju da izraz (3.138) može da se koristi za određivanje broja adsorbovanih čestica na zidu ovog kanala. Sada će to biti provereno primenom računarske simulacije.



Slika 5.4 Vremenska evolucija broja adsorbovanih čestica na zidu kanala ($R=200\ \mu\text{m}$) dobijena FEM računarskom simulacijom (puna linija) na osnovu jednačina (3.154) i (3.156) i dobijena numeričkim izračunavanjem prema izrazu (3.138) koji je rezultat primene TCM aproksimacije (isprekidana linija).

Slika 5.4 prikazuje vremensku evoluciju broja adsorbovanih čestica na zidu mikrokanala. Prečnik kanala iznosi $200\ \mu\text{m}$, dok su vrednosti drugih parametara jednake onim koje su korišćene u dosadašnjoj analizi. Zavisnosti $N_D(t)$ su dobijene FEM računarskom simulacijom (puna linija) na osnovu jednačina (3.154) i (3.156) i numeričkim izračunavanjem prema izrazu (3.138) koji je rezultat primene TCM aproksimacije (isprekidana linija). Slaganje dve krive znači da je odziv dobijen primenom TCM dobra aproksimacija. Na taj način je i računarskom simulacijom

potvrđena primenljivost izraza (3.138) za analizu vremenskog odziva senzora, kod kojeg je zid kanala adsorbujuća površina. Simulacija je takođe potvrdila da su ispravni teorijski definisani uslovi za primenljivost TCM aproksimacije.

Zavisnost $N_D(t)$, prikazana na Slici 5.4 isprekidanom linijom, dobijena je za $k_{mc}=2.9 \cdot 10^{-6}$ m/s, što je korigovana vrednost koeficijenta prenosa mase. Ona je dobijena podešavanjem, polazeći od teorijski određene približne vrednosti k_m , sve dok nije minimizovana razlika između odziva dobijenog na osnovu izraza (3.138) i rezultata simulacije. Korekcionni faktor je jednak $c=k_{mc}/k_m=0.56$. Za nekoliko drugih primera cilindričnih mikro/nanokanala, adsorbata i brzina proticanja uzorka, dobijena je približno jednaka vrednost faktora c . To omogućuje da se za proizvoljan cilindrični kanal kod kojeg je primenljiv TCM, odredi tačnija vrednost koeficijenta prenosa mase, kao $k_{mc}=k_m c$, gde je k_m dato izrazom (3.165).

Vreme potrebno da se uzorak adsorpcijom razblaži u određenoj meri može da se odredi na osnovu zavisnosti koja je dobijena simulacijom (Slika 5.4) ili korišćenjem jednačine (3.138) u slučajevima kada je primenljiv model dva kompartmenta. Pored toga, analizom zavisnosti $N_D(t)$ od različitih parametara, mogu da se odrede uslovi (brzina konvekcije, vrsta i površinska gustina funkcionalizacije, dimenzije kanala, trajanje proticanja uzorka) pri kojima će se postići potreban nivo ispražnjenosti. Moguće je i da se odrede uslovi pri kojima će razblaživanje uzorka biti zanemarljivo ili maksimalno, u zavisnosti od toga šta treba postići za datu primenu mikro/nanokanala.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

U ovom delu rada je prikazana analiza reverzibilne adsorpcije kod protočnih cilindričnih mikro/nanokanala, koja je izvršena primenom teorijskih rezultata datih u Delu 3.3.4.2 i računarskih simulacija. Takva analiza može da se izvrši pre početka izrade komponenti, pa doprinosi ekonomičnosti i bržem razvoju mikro/nanosistema optimalnih performansi. Računarske simulacije zasnovane na kompletnom sistemu jednačina konvekcije, difuzije i adsorpcije i metodi konačnih elemenata (FEM) omogućuju analizu zavisnosti prostorne raspodele koncentracije adsorbata i vremenske evolucije broja adsorbovanih čestica od dimenzija kanala, brzine konvekcije i površinske gustine adsorpcionih mesta, koja daje optimalne vrednosti parametara

sistema za datu primenu (detekcija supstanci u uzorku, transport fluida nepromenjenih hemijskih karakteristika, razblaživanje uzorka i dr.).

Poređenje rezultata FEM simulacija sa onim koji su dobijeni primenom modela dva kompartmenta izvršeno je da bi se istražila primenljivost TCM jednačina za različite skupove vrednosti parametara, jer ove jednačine značajno pojednostavljaju analizu. Slaganje rezultata je dobijeno za parametre koji zadovoljavaju teorijski definisane uslove za primenljivost TCM aproksimacije. Time je potvrđena opravdanost primene TCM jednačina za analizu i interpretaciju vremenske zavisnosti broja adsorbovanih čestica, a potvrđena je i tačnost teorijski definisanih kriterijuma za primenljivost TCM. Takođe je određen korekcionni faktor, koji omogućuje dobijanje tačnije vrednosti koeficijenta prenosa mase, polazeći od teorijskog izraza za približnu vrednost ovog parametra TCM jednačina.

Teorijski model za analizu adsorpcije u cilindričnim mikro/nanokanalima je primenljiv kod senzora sa protokom uzorka (npr. plazmonski senzori sa cilindričnim protočnim otvorima mikrometarskih i nanometarskih dimenzija), kod mikroprotočnih sistema za sintezu nanočestica i mikro/nanoprotočnih sistema za transport ili prečišćavanje uzoraka.

5.4 Analiza fluktuacija odziva MEMS i NEMS senzora u atmosferi smeše gasova

U većini praktičnih situacija, osetljivi element senzora gasa je okružen smešom gasova. Nezavisno od toga da li je senzorska površina funkcionalizovana za vezivanje jedne određene supstance ili ne, na njoj će se dešavati AD procesi čestica većeg broja gasova, kao što je objašnjeno u uvodu Dela 3.3.2. Pošto je priroda AD procesa slučajna, broj adsorbovanih čestica svakog od adsorbata stohastički fluktuiru u vremenu oko ravnotežne vrednosti. Ove fluktuacije zajedno prouzrokuju AD šum senzora, čiji je teorijski model prikazan u Delu 4.5.2.

U ovom delu će biti prikazana analiza fluktuacija odziva senzora koji funkcioniše u okruženju smeše gasova (objavljena u radovima [22, 164]). Cilj analize je da se utvrdi kvalitativni i kvantitativni uticaj adsorpcije većeg broja gasova na promenu SGSS

fluktuacija odziva. U okviru ove analize će biti razmotrena mogućnost smanjenja šuma dodavanjem smeše gasova poznatog sastava.

Dosadašnji rezultati razvoja metoda za identifikaciju gasova korišćenjem analize šuma hemijskih senzora u frekvencijskom domenu, odnose se na senzore koji rade u okruženju jednog gasa [182, 148]. Još jedan cilj analize koja će ovde biti prikazana je da se istraži mogućnost za identifikaciju gasova u smeši na osnovu SGSS AD šuma senzora.

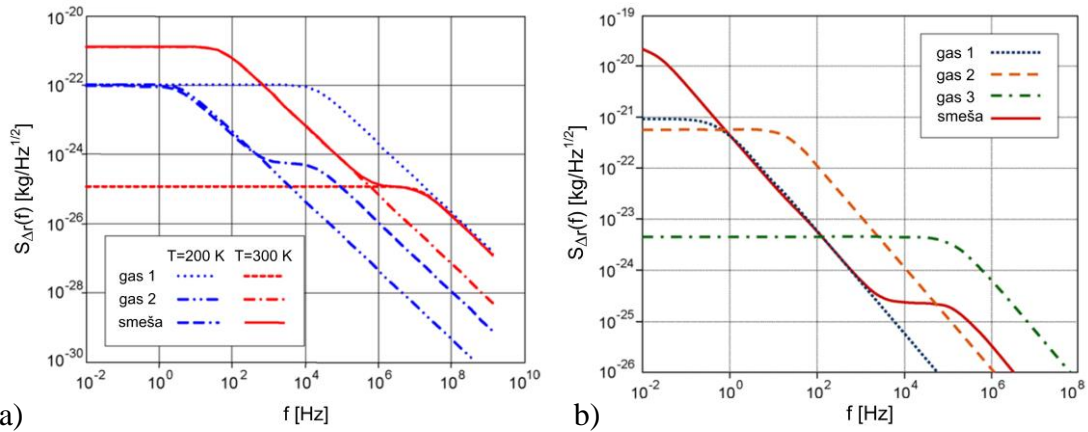
Analiza se odnosi na senzor gasa sa mikrogredicom kao osetljivim elementom, koji funkcioniše u dinamičkom režimu, u atmosferi smeše dva ili tri gasa. Adsorpcija čestica svih komponenti smeše rezultuje u dodatnoj masi na površini gredice, koja je stohastička veličina i usled koje njena rezonantna učestanost fluktuiru. Ove fluktuacije čine AD komponentu ukupnog frekvencijskog šuma senzora.

Dimenzije MEMS gredice od silicijuma su $200 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, a parametri gasova su dati u Tabeli 5.1 (koeficijent stikcije svih gasova je $\alpha_5=1$, a period termičkih vibracija adsorbovanih čestica $\tau_0=10^{-13}$ s).

Tabela 5.1 Parametri gasova: molarna masa M_m , maksimalan broj adsorbovanih čestica po jedinici površine N_m i desorpciona energija E_d .

Gas	M_m	N_m [čestica/m ²]	E_d [kcal/mol]
1	28	$8 \cdot 10^{18}$	15.5
2	32	$8 \cdot 10^{18}$	21
3	4	$2 \cdot 10^{19}$	10
4	20	$2 \cdot 10^{19}$	8

Na Slikama 5.5a i b su prikazane spektralne gustine fluktuacija adsorbovane mase $S_{\Delta r}(f)$ na gredici pri adsorpciji smeše dva i tri gasa, respektivno, kao i kada je u okruženju prisutan samo jedan od tih gasova (SG u slučaju adsorpcije dva i tri gasa izračunate su korišćenjem izraza (4.266) i (4.239), kao kvadratni koren SGSS, dok je SG za adsorpciju jednog gasa dobijena na osnovu izraza (4.210) i (4.216)). Pritisak svakog od gasova kada je senzor okružen atmosferom jednog gasa jednak je parcijalnom pritisku tog gasa u smeši.



Slika 5.5 Spektralna gustina fluktuacija adsorbovane mase za adsorpciju: a) dva gasa (gasovi 1 i 4 iz Tabele 1, $p_1=0.001$ Pa i $p_4=1$ Pa), b) tri gasa (gasovi 1, 2 i 3 iz Tabele 1, $p_1=p_2=0.001$ Pa i $p_3=100$ Pa), na površini mikrogredice, kada je svaki od njih jedini gas u okruženju senzora i kada su deo smeše.

U slučaju dijagrama na Slici 5.5a, smešu čine gasovi 1 i 4 iz Tabele 1. Adsorpcija je posmatrana na dve različite temperature: 200 K (SG su prikazane plavom bojom) i 300 K (crvene linije), a pritisci gasova su $p_1=0.001$ Pa i $p_4=1$ Pa. SG fluktuacija adsorbovane mase kada je samo gas 1 u okolini senzora ima višu niskofrekvencijsku vrednost i nižu karakterističnu frekvenciju na nižoj temperaturi. U slučaju adsorpcije samo gasa 4, viša niskofrekvencijska vrednost i niža karakteristična učestanost SG odgovaraju temperaturi $T=300$ K. Adsorpcija smeše gasova daje SG fluktuacija ukupne adsorbovane mase, kod koje se primećuju tri karakteristične frekvencije. Za date vrednosti parametara, ova SGSS na $T=300$ K prati spektralne gustine koje odgovaraju adsorpciji u atmosferi pojedinačnih gasova, tako što se poklapa sa onom SG koja u datom regionu učestanosti dominira (SG gasa 4 na nižim frekvencijama, a gasa 1 na višim frekvencijama). Međutim, na $T=200$ K, fluktuacije ukupne adsorbovane mase su na nižim učestanostima određene fluktuacijama mase pri adsorpciji samo gasa 4, dok su u preostalom delu spektra više nego kada je u okruženju senzora samo gas 4, a niže nego kada postoji samo gas 1.

Na Slici 5.5b SG adsorbovane mase odgovaraju adsorpciji gasova 1, 2 i 3 iz Tabele 1, kada je svaki od njih jedini gas u okruženju senzora i kada su deo zajedničke smeše. Pritisci gasova su $p_1=p_2=0.001$ Pa i $p_3=100$ Pa. SG fluktuacija ukupne adsorbovane mase u slučaju adsorpcije smeše gasova (prikazana punom linijom) u

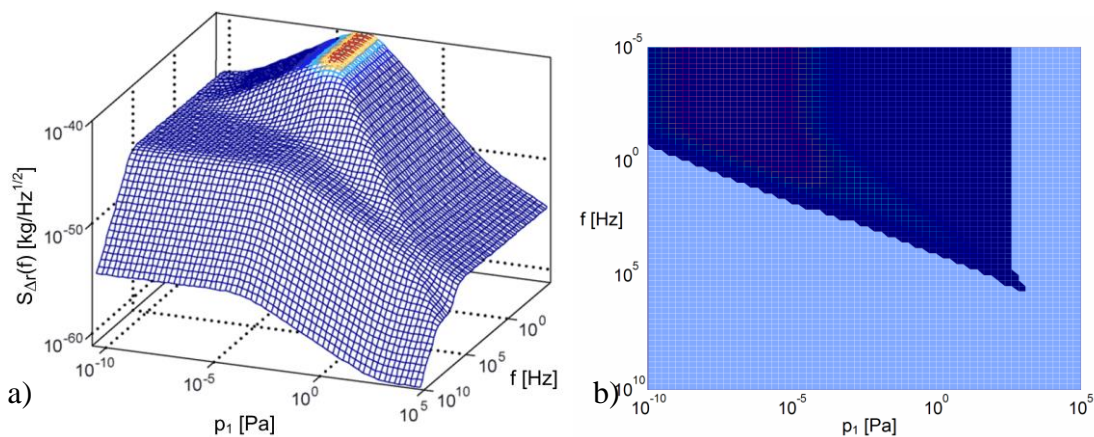
oblasti niskih frekvencija dominira nad ostalim SG, ali je u najvećem delu prikazanog opsega učestanosti manja nego u slučaju adsorpcije gasa 2, kada samo on postoji u okruženju senzora. Takođe, primećuje se da SG fluktuacija koja odgovara smeši gasova opada u odnosu na SG fluktuacija mase adsorbovanih čestica gasa 3, kada su jedino one adsorbovane na senzorskoj površini.

Na Slikama 5.5a i b se vidi da je u slučaju jednog gasa SG fluktuacija adsorbovane mase Lorencovog tipa (postoji jedna karakteristična učestanost spektra). Kada se adsorbuje veći broj gasova, SG fluktuacija ukupne adsorbovane mase može da ima jednu ili više karakterističnih frekvencija, a najviše $2n-1$, gde je n broj gasova u smeši, što zavisi od parametara gasova i njihove količine u smeši. To se jasnije vidi na 3D dijagramu datom na Slici 5.6a, koji prikazuje SGSS fluktuacija adsorbovane mase u slučaju adsorpcije smeše dva gasa (gasovi 1 i 4 iz Tabele 1) u širokom opsegu pritiska gasa 1 i pri konstantnom pritisku gasa 4 ($p_4=1000$ Pa, $T=250$ K).

U zavisnosti od količine gasa 1 u smeši, pri konstantnoj temperaturi, oblik frekvenzijske zavisnosti srednje kvadratne vrednosti fluktuacija mase varira: menja se broj karakterističnih frekvencija između jedan i tri, a menjaju se i vrednosti ovih frekvencija i niskofrekvencijska vrednost SGSS (Slika 5.6a). Dakle, broj "kolena" krive $S^2_{\Delta r}(f)$, koja odgovara jednoj temperaturi, nije pouzdan pokazatelj broja gasova u smeši. Međutim, analiza spektralne gustine AD šuma senzora korišćenjem teorijskog modela prikazanog u Delu 4.5.2 omogućuje da se primeti razlika između različitih smeša gasova. Kada je poznat broj komponenti smeše, aproksimiranjem eksperimentalno dobijenih SGSS korišćenjem teorijskog modela mogu da se odrede parametri modela, a zatim i parametri adsorbovanih gasova. Pored toga, promenom radne temperature može da se utiče na vrednost karakterističnih frekvencija SGSS i time na "vidljivost" većeg broja njih u eksperimentalno određenoj krivoj $S^2_{\Delta r}(f)$, što može da posluži za razvoj metode za prepoznavanje broja i vrste gasova u smeši.

Na Slikama 5.5a, 5.5b i 5.6a se primećuje da SG fluktuacija u slučaju adsorpcije smeše gasova može biti manja nego kada je u okruženju senzorskog elementa samo jedan gas, čiji je pritisak jednak njegovom parcijalnom pritisku u smeši. To znači da dodavanjem određene (čak i vrlo male) količine odgovarajućeg gasa može da se postigne smanjenje AD fluktuacija. Kao što se vidi na Slici 5.5b, to bi moglo da se

postigne dodavanjem gasa 1 smeši gasova 2 i 3. Na Slici 5.6b je prikazana zona pritiska gasa 1 i frekvencija, u kojoj postoji smanjenje SGSS fluktuacija adsorbovane mase na površini senzorskog elementa. Na osnovu izračunavanja se pokazuje da se SGSS fluktuacija smanjuje najviše oko 160 puta dodavanjem gasa 4.



Slika 5.6 a) SGSS fluktuacija adsorbovane mase u slučaju adsorpcije smeše dva gasa (gasovi 1 i 4 iz Tabele 1) u širokom opsegu pritiska gasa 1 ($p_4=1000$ Pa), b) Zona pritiska i učestanosti (označena tamnom bojom), u kojoj se dodavanjem gasa 4 u senzorsku komoru, u kojoj je gas 1, postiže smanjenje SGSS fluktuacija adsorbovane mase.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

Primenom teorijskih rezultata prikazanih u Delu 4.5.2, izvršene su kvalitativna i kvantitativna analiza uticaja adsorpcije smeše gasova na promenu SGSS fluktuacija odziva senzora. Pokazano je da pri adsorpciji smeše, fluktuacije u pojedinim delovima spektra mogu biti veće ili manje nego u slučaju adsorpcije jednog gasa, a u izvesnom opsegu učestanosti uticaj adsorpcije dodatnih gasova može biti zanemarljiv.

Važan zaključak ove analize je da dodavanjem određene (čak i vrlo male) količine odgovarajućeg gasa može da se postigne smanjenje AD fluktuacija odziva. Korišćenjem teorijskih izraza, prvi put je izvršena analiza koja je omogućila kvantitativnu procenu smanjenja AD šuma u slučaju adsorpcije većeg broja gasova u odnosu na adsorpciju čestica samo jednog gasa. Teorija omogućuje da se odredi koji gas i u kojoj količini treba da se doda da bi se postiglo smanjenje AD šuma. Teorijski model AD šuma je zato primenljiv za optimizaciju radnih uslova MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora,

ali i drugih naprava (na primer, radiofrekvencijskih MEMS i NEMS rezonatora i oscilatora) na čije performanse utiče AD šum.

Razmotrena je mogućnost za prepoznavanje gasova u smeši na osnovu SGSS AD šuma senzora. Zaključeno je da oblik SGSS (određen brojem karakterističnih frekvencija koje se uočavaju), eksperimentalno dobijene na jednoj temperaturi, nije pouzdan pokazatelj broja gasova koji učestvuju u adsorpciji. Međutim, kada je poznat broj komponenti smeše, aproksimiranjem eksperimentalno dobijenih SGSS korišćenjem teorijskog modela mogu da se odrede parametri modela, a zatim i parametri adsorbovanih gasova, korisni za njihovu identifikaciju. U slučaju smeše koja sadrži nepoznat broj komponenti, variranjem radne temperature dobija se više spektralnih krivih, koje su izvor većeg broja informacija korisnih za karakterizaciju smeše.

5.5 AD fazni šum MEMS i NEMS rezonatora

Teorijski modeli AD šuma razvijeni u Delu 4.5, osim kod adsorpcionih hemijskih i bioloških senzora, primenljivi su i kod drugih MEMS i NEMS naprava. Ovaj deo rada prikazuje analizu adsorpciono-desorpcionog faznog šuma koji je važan parametar radiofrekvencijskih MEMS i NEMS rezonatora za primenu u bežičnim telekomunikacionim sistemima, ali i rezonantnih mehaničkih senzora, kao što su senzori sa mikro/nanogredicama koje rade u dinamičkom (oscilujućem) režimu rada. Rezultati analize koja sledi prikazani su u magistarskom radu autora teze [52] i radovima [179, 25].

Fazni šum je mera kratkoročne stabilnosti učestanosti rezonatora i oscilatora. Fazni šum oscilatora degradira kvalitet prenošenog signala, a potiče od fluktuacija faze koje su prouzrokovane različitim mehanizmima generisanja šuma u električnom kolu oscilatora i šumom rezonatora. Fundamentalni mehanički šumovi (termomehanički šum, šum usled temperaturskih fluktuacija i AD šum) prouzrokuju neizbežne stohastičke fluktuacije faze i frekvencije oscilacija rezonantne strukture. Njima je određena najniža (fundamentalna) granica šuma MEMS/NEMS rezonatora. Ovi šumovi se razmatraju kao mera graničnih performansi rezonantnih komponenti.

Generalni trend smanjivanja dimenzija MEMS struktura i tehnološki prodor u domen mehaničkih komponenti nanometarskih dimenzija praćen je porastom

fundamentalnog šuma komponenti, što može biti ograničenije za performanse sistema, a time i za primenu RF MEMS i NEMS komponenti u bežičnim telekomunikacionim sistemima. Šum usled fluktuacija broja adsorbovanih čestica gasova iz okruženja na površini rezonatora postaje sve izraženiji sa smanjenjem dimenzija i mase komponenti. Fluktuacije broja čestica na površini su u osnovi fluktuacija mase, koje prouzrokuju fluktuacije mehaničke rezonantne učestanosti rezonatora $\Delta v(t)$, tj. adsorpciono-desorpcioni frekvencijski i fazni šum rezonatora.

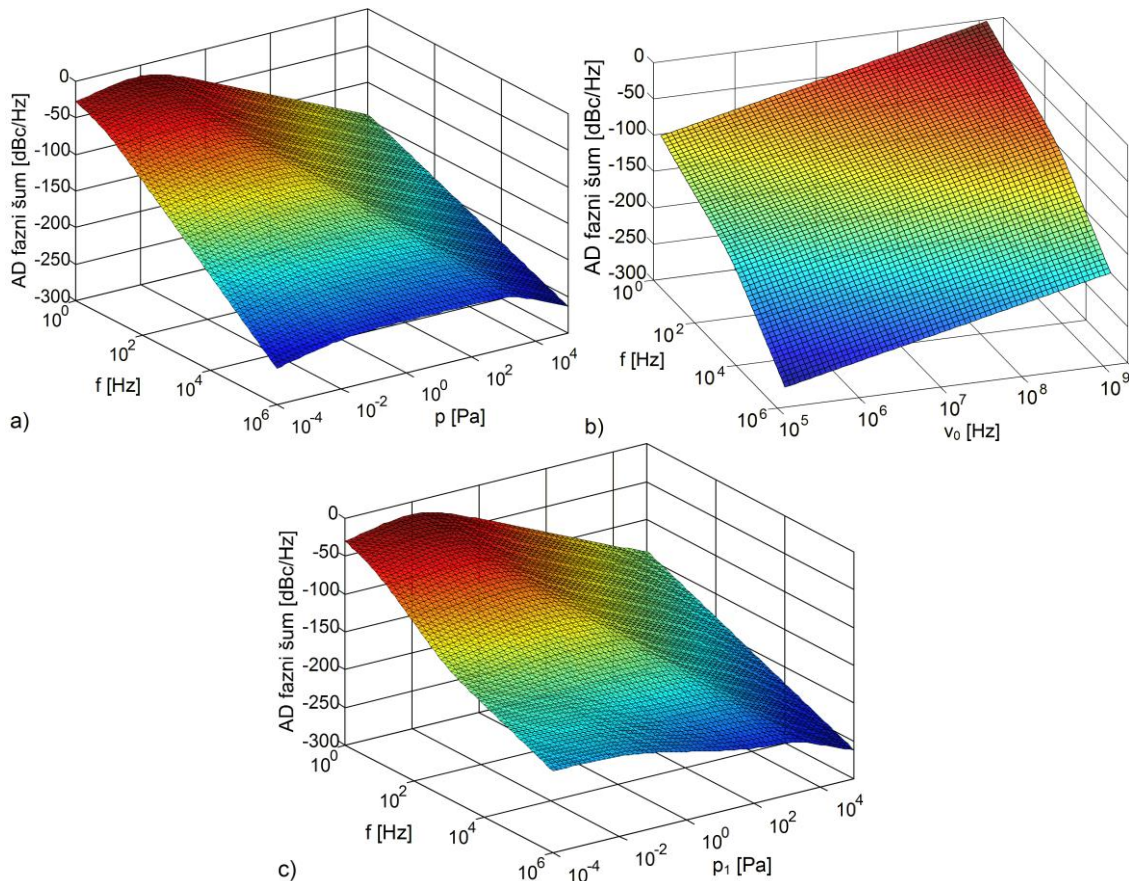
Srednja snaga AD faznog šuma rezonatora u frekvencijskom opsegu širine 1 Hz na frekvenciji f u odnosu na nominalnu učestanost rezonatora ν_0 , izražena u dBc/Hz, $L(f)$, određena je izrazom [25]:

$$L(f) = 10 \log \left(\frac{1}{2} \frac{\nu_0^2}{f^2} S_y^2(f) \right) = 10 \log \left(\frac{1}{2} \frac{S_{\Delta v}^2(f)}{f^2} \right) = 10 \log \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\nu_0}{2m_0} \right)^2 \frac{S_{\Delta m}^2(f)}{f^2} \right), \quad (5.2)$$

gde je $S_y^2(f)$ jednostrana SGSS fluktuacija učestanosti, koje su normalizovane u odnosu na nominalnu učestanost, $S_{\Delta v}^2(f)$ je jednostrana SGSS AD frekvencijskog šuma rezonatora, a $S_{\Delta m}^2(f)$ jednostrana SGSS fluktuacija adsorbovane mase (m_0 je masa rezonatora). SGSS fluktuacija adsorbovane mase data je izrazom (4.216) kada rezonator funkcioniše u atmosferi jednog gasa, a izrazom (4.238) kada je okružen smešom n gasova (za $n=2$ koristi se izraz (4.266)).

Na Slici 5.7a je prikazana zavisnost AD faznog šuma $L(f)$ MEMS silicijumskog rezonatora (nominalne rezonantne učestanosti 50 MHz, mase $8.18 \cdot 10^{-16}$ kg i površine $A=8.89 \cdot 10^{-12}$ m²) od pritiska jedinog gasa u njegovom okruženju, na temperaturi $T=300$ K. Gas je azot. Molekulska masa azota je 28 g/mol, a maksimalan broj adsorbovanih čestica po jedinici površine, kojim je definisana površinska gustina adsorpcionih mesta, iznosi $\eta_m=10^{18}$ čestica/m². Primećuje se da je nivo ovog šuma nizak na pritiscima koji su bliski atmosferskom, a da sa smanjenjem pritiska prvo raste, pa opada. Ovo zapažanje je važno za optimizaciju radnih uslova MEMS/NEMS rezonatora. Naime, u većini studija iz oblasti šuma MEMS i NEMS rezonatora razmatra se termomehanički (TM) šum, pa se radni uslovi biraju tako da se on minimizuje. To znači da se biraju niske vrednosti pritiska (kućište rezonatora se vakuumira), na kojima je disipacija energije usled okolnog medijuma dovoljno mala, pa je i TM šum redukovan. Na tipičnim vrednostima pritiska u vakuumiranom kućištu MEMS/NEMS rezonatora, AD

šum ima maksimum, pa može da dominira u odnosu na druge vrste faznog šuma [137, 179]. Zbog toga optimizacija radnih uslova rezonatora, čiji je cilj minimizacija ukupnog šuma, treba da se izvrši na osnovu analize koja će obuhvatiti sve vrste šuma koje zavise od pritiska i temperature. Značaj AD faznog šuma u toj analizi raste sa porastom rezonantne učestanosti rezonatora (tj. sa smanjenjem njegovih dimenzija), što pokazuje dijagram na Slici 5.7b.



Slika 5.7 a) Zavisnost AD faznog šuma MEMS/NEMS rezonatora pri jednoslojnoj adsorpciji jednog gasa, od pritiska gasa ($T=300$ K, gas je azot, $\nu_0=50$ MHz, frekvencija f se računa u odnosu na ν_0), b) AD fazni šum (adsorpcija jednog gasa u jednom sloju) u funkciji mehaničke rezonantne učestanosti rezonatora ($p=0.01$ Pa, ostali parametri isti kao pod a), c) AD fazni šum u slučaju smeše dva gasa, u funkciji pritiska jednog od gasova i frekvencije f (pritisk drugog gasa je 10^3 Pa).

AD fazni šum istog rezonatora, ali kada je njegovo kućište ispunjeno smešom dva gasa, prikazan je na Slici 5.7c, u funkciji frekvencije f (računate u odnosu na ν_0) i pritiska jednog od gasova (pritisk drugog gasa je 10^3 Pa, $T=300$ K). Može da se primeti

da prisustvo većeg broja gasova u okruženju rezonatora menja njegov AD šum. U radovima [22, 164] je pokazano da je u određenim opsezima frekvencija i pritisaka, SGSS AD šuma u slučaju adsorpcije dva gasa manja nego kada se adsorbuje samo jedan od njih. Međutim, pošto se smanjenje ne odnosi na sve učestanosti, potrebno je da se razmotri uticaj adsorpcije smeše gasova na AD šum u frekvencijskom opsegu od interesa. Teorijski modeli prikazani u Delu 4.5 omogućuju da se izvrši analiza u cilju određivanja optimalnog sastava smeše, pri kojem će AD šum biti minimizovan.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

Zbog izuzetno male mase i velikog odnosa površine i zapremine MEMS i NEMS rezonatora, rezonantne karakteristike ovih komponenti su veoma osetljive na masu dodatu procesom adsorpcije čestica gasova iz okruženja. Stohastičke fluktuacije adsorbovane mase prouzrokuju fluktuacije parametara rezonatora i izvor su frekvencijskog i faznog adsorpciono-desorpcionog šuma, koji doprinosi ukupnom šumu rezonatora.

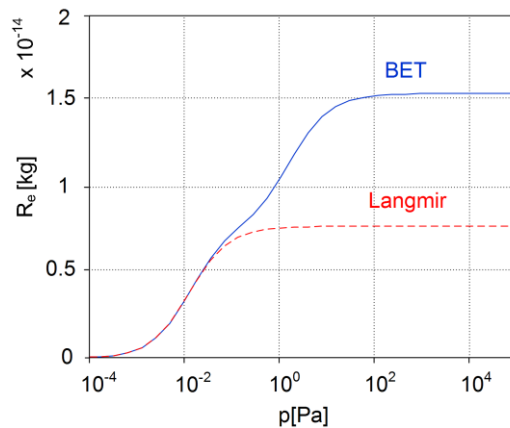
Rezultati kvantitativne analize AD faznog šuma MEMS rezonatora pokazuju da nivo faznog šuma raste sa porastom rezonantne učestanosti, a time i sa smanjenjem dimenzija rezonatora. Primećeno je da ovaj šum ima malu vrednost pri pritiscima bliskim atmosferskom, ali da postaje izražen na nižim pritiscima, čije vrednosti odgovaraju tipičnim radnim pritiscima u kućištu rezonatora. Analiza je pokazala da sastav smeše gasova u okruženju rezonatora utiče na nivo faznog šuma. Teorijski modeli AD šuma, razvijeni u Delu 4.5, imaju praktični značaj, jer omogućuju procenu doprinosa faznog AD šuma ukupnom šumu RF MEMS i NEMS rezonatora, procenu njegovog uticaja na performanse na nivou celog sistema, optimizaciju dizajna komponenti i radnih uslova u cilju minimizacije šuma, kao i razvoj novih metoda za minimizaciju šuma.

5.6 Analiza uticaja višeslojne adsorpcije na fluktuacije odziva MEMS i NEMS senzora gasa

Model Langmirove adsorpcije se najčešće koristi za opisivanje kinetike AD procesa i za analizu AD šuma kod MEMS i NEMS senzora i drugih naprava, kada je adsorpcija

jednoslojna. U slučajevima kada se adsorpcija dešava u većem broju slojeva, potrebno je koristiti drugi model (BET ili modifikovani BET model), kao što je urađeno u Delovima 3.3.3 i 4.5.3.

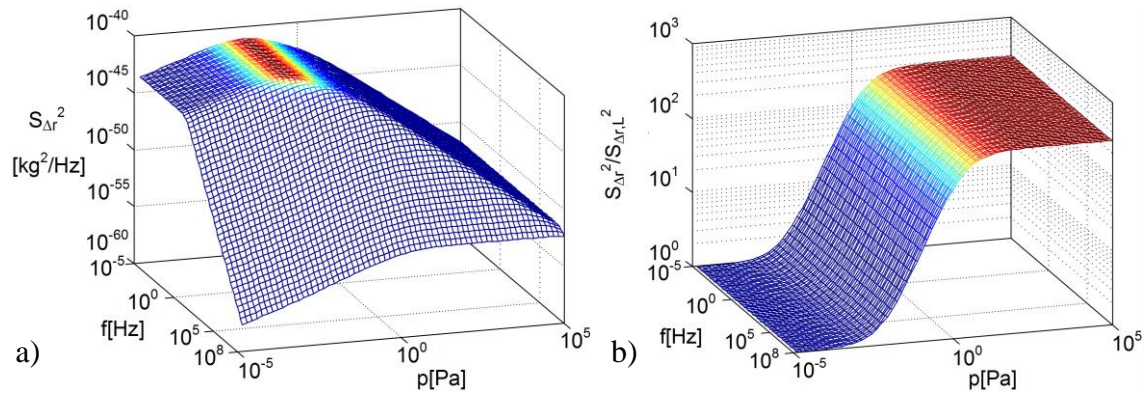
U ovom delu će biti prikazana analiza uticaja višeslojne fizičke adsorpcije na fluktuacije broja adsorbovanih čestica i adsorbovane mase na površini senzora koji se koristi za detekciju supstanci u gasovitom stanju (rezultati ove analize su objavljeni u radovima [122, 121]). Podrazumeva se režim "brzog mešanja" u zapremini reakcione komore senzora (transport čestica gasova je tipično brži od adsorpcije). Za analizu se koriste teorijski rezultati izvedeni u Delu 4.5.3. Prvo se razmatra adsorpcija u dva sloja, a zatim i u većem broju slojeva, na primeru adsorpcije azota na površinu silicijumske mikrogredice ($200 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$), na temperaturi $T=300 \text{ K}$. Desorpciona energija za adsorpciju u prvom sloju iznosi $E_{d1}=15.5 \text{ kcal/mol}$, a za formiranje narednog sloja $E_{d2}=12.5 \text{ kcal/mol}$.



Slika 5.8 Adsorbovana masa u ravnotežnom stanju AD procesa azota na površini mikrogredice u slučaju jednoslojne (Langmirove) adsorpcije (isprekidana linija) i dvoslojne (BET) adsorpcije (puna linija) u funkciji pritiska.

Na Slici 5.8 je prikazana adsorbovana masa na površini osetljivog elementa senzora nakon dostizanja ravnotežne vrednosti, R_e , u funkciji pritiska gasa, za slučajeve jednoslojne Langmirove (izraz (3.21), $R_e=mN_e$, gde je težinski faktor $m=M$, M je masa jednog molekula azota) i dvoslojne (BET) adsorpcije (izrazi (3.104), (3.105) i (3.112), gde je $m_1=m_2=M$). Vidi se da se dva modela adsorpcije slažu pri niskim pritiscima gasa, a da sa porastom pritiska razlika između adsorbovanih masa određenih prema dva modela postaje značajna. Prema Langmirovom modelu (kriva prikazana isprekidanom

linijom), nakon popunjavanja kompletnog monosloja, adsorbovana masa ne može više da se povećava sa daljim porastom pritiska. Kriva koja odgovara BET modelu (prikazana punom linijom) pokazuje da formiranje drugog sloja počinje pre popunjavanja kompletnog prvog sloja, a zasićenje dostiže nakon potpunog popunjavanja drugog sloja adsorbovanim česticama.



Slika 5.9 a) SGSS fluktuacija mase čestica azota adsorbovanih u dva sloja na površini rezonantnog MEMS senzora sa gredicom, u funkciji pritiska, b) Odnos spektralnih gustina srednje snage fluktuacija izračunatih prema BET modelu (dvoslojna adsorpcija) i prema Langmirovom modelu (jednoslojna adsorpcija).

Slika 5.9a prikazuje SGSS fluktuacija adsorbovane mase, $S_{\Delta r}^2(f)$ (izraz (4.280), $m=M$), u slučaju dvoslojne BET adsorpcije u opsegu pritiska od 10^{-5} Pa do 10^5 Pa. Na Slici 5.9b je dat odnos spektralnih gustina srednje snage fluktuacija izračunatih prema BET modelu i prema Langmirovom modelu. BET model daje veću amplitudu fluktuacija u većem delu prikazanog opsega pritiska.

SGSS AD fluktuacija u slučaju adsorpcije čestica gasa u dva sloja (izraz (4.280)) za jednu vrednost pritiska ima različite oblike za različite gasove: razlikuju se nisko-frekvencijske vrednosti (za $f \ll f_{p1} = 1/(2\pi\tau_I)$, gde je $\tau_I > \tau_{II}$; ovi parametri su definisani u Delu 4.5.3.1), kao i broj karakterističnih "kolena" krive $S_{\Delta r}^2(f)$ i njihova pozicija na frekvencijskoj osi. Takođe, za jedan isti gas, oblik SGSS i vrednost njenih parametara ($S_{\Delta r}^2(0)$, f_{p1} , f_{p2} i f_{p3}) se menjaju u zavisnosti od pritiska. Vrednost SGSS u zoni "platoa" i pozicija "kolena" na frekvencijskoj i na p -osi mogu da se iskoriste za identifikaciju gasa i merenje njegovog pritiska. U analiziranom primeru adsorpcije azota (Slika 5.9a), u celom opsegu pritiska, SGSS ima jedno karakteristično "koleno", jer je $\tau_{II} \approx \tau_{III}$.

Uticaj formiranja viših adsorbovanih slojeva ($n \geq 3$, gde je n broj slojeva) na SGSS fluktuacija će biti istražen na istom primeru (adsorpcija azota na površini mikrogredice, $T=300$ K), za slučaj BET adsorpcije: desorpcione energije AD procesa svih slojeva osim prvog su jednake i iznose $E_{d2}=12.5$ kcal/mol, a za prvi sloj je $E_{d1}=15.5$ kcal/mol. I drugi parametri (koeficijent stikcije, $\tau_0=10^{-13}$ s) AD procesa se ne menjaju sa porastom i , gde je i redni broj sloja ($2 \leq i \leq n$). Za analizu se koriste izrazi (4.269) i (4.270), za $m=M$. Izračunavanja pokazuju porast fluktuacija sa porastom broja slojeva. Kao mera ovog porasta, uvodi se parametar P , koji je funkcija ukupnog broja slojeva n :

$$P(n) = \max(P_{n,n-1}(n)) = \max\left(\frac{S_{\Delta m,n}^2(f) - S_{\Delta m,n-1}^2(f)}{S_{\Delta m,n-1}^2(f)} \cdot 100\right). \quad (5.3)$$

Ovaj parametar je jednak maksimalnom procentualnom porastu amplitude SGSS fluktuacija adsorbovane mase kada je broj adsorbovanih slojeva n u odnosu na fluktuacije kada je broj slojeva $n-1$. Za dati gas i date vrednosti desorpcione energije i temperature, funkcija $P_{n,n-1}(n)$ ima apsolutni maksimum na određenom pritisku, u određenom opsegu frekvencija. Na Slici 5.10a prikazana je zavisnost $P(n)$.

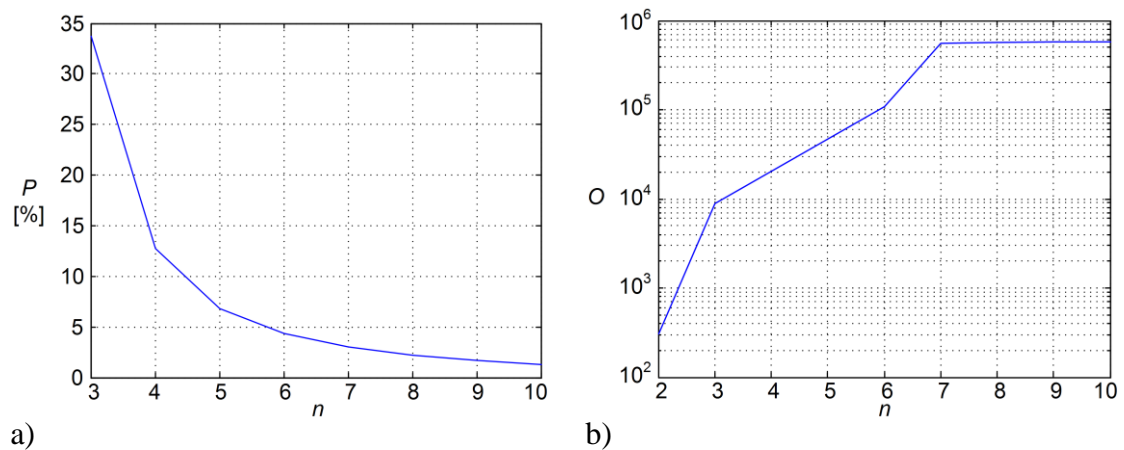
Dijagram pokazuje da maksimalno povećanje SGSS fluktuacija za $n=3$ u odnosu na adsorpciju u dva sloja iznosi skoro 35%. Adsorpcija u još jednom (četvrtom) sloju, povećala bi SGSS fluktuacija najviše za još 12.5% u odnosu na SGSS u slučaju tri adsorpciona sloja (videti na dijagramu rezultat za $n=4$). Sa daljim porastom broja slojeva, SGSS fluktuacija procentualno sve manje raste, i iznad određene vrednosti n može se smatrati konstantnom.

Na Slici 5.10b je prikazan maksimalni odnos SGSS fluktuacija adsorbovane mase u slučaju adsorpcije u n slojeva i SGSS fluktuacija kod jednoslojne Langmirove adsorpcije:

$$O(n) = \max(O_{n,1}(n)) = \max\left(\frac{S_{\Delta r,n}^2(f)}{S_{\Delta r,1}^2(f)}\right) \quad (5.4)$$

($O_{n,1}(n)$ ima apsolutni maksimum u funkciji p i f). Pretpostavljeno je da se višeslojna adsorpcija dešava prema uopštenom BET modelu: desorpciona energija nema istu vrednost u svim slojevima iznad prvog. Za isti gas, senzor i radne uslove koji su korišćeni u dosadašnjoj analizi, izabrane su sledeće vrednosti: $E_{d1}=15.5$ kcal/mol, $E_{d2}=12.5$ kcal/mol, $E_{d3}=10.5$ kcal/mol, $E_{d4}=10$ kcal/mol, $E_{d5}=9.5$ kcal/mol,

$E_{d6}=9$ kcal/mol, $E_{d7}=E_{d8}=E_{d9}=E_{d10}=8$ kcal/mol, kako bi se istražio uticaj različitih vrednosti desorpcione energije slojeva na SGSS fluktuacija adsorbovane mase. Na osnovu dijagrama može da se zaključi da je odnos SGSS fluktuacija u slučaju n slojeva i SGSS kada je broj slojeva $n-1$ (tj. $S^2_{\Delta r,n}(f)/S^2_{\Delta r,n-1}(f)$) veći što je veća razlika između desorpcionih energija slojeva n i $n-1$.



a) Slika 5.10 Višeslojna adsorpcija azota na površini senzora sa mikrogredicom:
 a) Maksimalno procentualno povećanje SGSS adsorbovane mase pri adsorpciji u n slojeva u odnosu na adsorpciju u $n-1$ slojeva, za višeslojnu BET adsorpciju ($E_{d1}=15.5$ kcal/mol, a za sve adsorpcione slojeve iznad prvog je $E_{d2}=15.5$ kcal/mol),
 b) Maksimalni odnos SGSS fluktuacija adsorbovane mase u slučaju uopštene BET adsorpcije u n slojeva i SGSS fluktuacija kod jednoslojne Langmirove adsorpcije ($E_{d1}=15.5$ kcal/mol, $E_{d2}=12.5$ kcal/mol, $E_{d3}=10.5$ kcal/mol, $E_{d4}=10$ kcal/mol, $E_{d5}=9.5$ kcal/mol, $E_{d6}=9$ kcal/mol, $E_{d7}=E_{d8}=E_{d9}=E_{d10}=8$ kcal/mol).

Na osnovu dijagrama datih na Slikama 5.9 i 5.10a može da se odredi maksimalno povećanje SGSS AD fluktuacija usled BET adsorpcije u n slojeva ($2 \leq n \leq 10$) u odnosu na SGSS kada postoji samo jedan adsorpcioni sloj. Kao mera ovog povećanja posmatra se odnos dve SGSS. On iznosi između 300 (za $n=2$) i 550 (za $n=10$). Poređenjem ovih vrednosti sa rezultatima prikazanim na Slici 5.10b zaključuje se da je porast fluktuacija izraženiji kada viši adsorpcioni slojevi imaju međusobno različite desorpcione energije.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

Teorijski model AD šuma usled fluktuacija broja čestica adsorbovanih u većem broju slojeva na površini senzorskog elementa, prikazan u Delu 4.5.3, je opštiji od

teorijskog modela AD šuma razvijenog za slučaj jednoslojne adsorpcije. On je važeći za proizvoljan broj adsorpcionih slojeva n ($n \geq 1$), pa omogućuje analizu jednoslojne Langmirove adsorpcije, višeslojne adsorpcije opisane BET modelom, a takođe i adsorpcije koja rezultuje formiranjem višestrukih slojeva prema modelu koji je opštiji od BET, jer podrazumeva različite vrednosti parametara AD procesa u različitim slojevima. Prema saznanju autora, to je jedini razvijeni teorijski model koji se bavi fluktuacijama broja čestica adsorbovanih u većem broju slojeva na površini MEMS i NEMS struktura, a analiza uticaja višeslojne adsorpcije na AD šum takođe ne postoji u literaturi drugih autora.

Primenom pomenutog teorijskog modela AD šuma, u ovom delu rada je prvo analizirana dvoslojna adsorpcija molekula gasa na površini MEMS senzorskog elementa, kao najjednostavniji slučaj višeslojne adsorpcije. Pokazano je da fluktuacije adsorbovane mase azota na MEMS gredici mogu biti veće za dva reda veličine kod adsorpcije u dva sloja u poređenju sa jednoslojnom adsorpcijom. Zatim je model primenjen za analizu uticaja porasta broja adsorpcionih slojeva ($n \geq 3$) na SGSS fluktuacija adsorbovane mase. Kod BET adsorpcije, sa porastom n , SGSS fluktuacija procentualno sve manje raste (od maksimalno oko 35% sa formiranjem trećeg sloja, do 1.5% sa formiranjem desetog sloja), a iznad određene vrednosti n može se smatrati da porast broja slojeva nema uticaja. Znatno veći porast SGSS fluktuacija primećen je u slučaju uopštene BET adsorpcije. Sa svakim novim slojem porast SGSS fluktuacija je veći što je veća razlika između desorpcionih energija novog i prethodnog najvišeg sloja.

Teorijski model fluktuacija broja adsorbovanih čestica, koji uzima u obzir moguće postojanje većeg broja adsorpcionih slojeva, omogućuje tačniju procenu AD šuma, ukupnog šuma i minimalnog detektabilnog signala MEMS i NEMS senzora gasova.

U ovom delu rada prikazana je analiza višeslojne fizičke adsorpcije molekula gasova. Međutim, višeslojna adsorpcija se dešava i kod biosenzora, kod kojih se detekcija ciljnih čestica zasniva na vezivanju većeg broja različitih bioloških elemenata u niz, što je ekvivalentno formiranju većeg broja adsorpcionih slojeva (eksperimenti poznati kao "*sandwich assays*"). Takođe, kod biosenzora je moguće parazitno vezivanje biomolekula ili drugih čestica iz rastvora za adsorbovani ciljni analit, što je oblik višeslojne adsorpcije. Razvijeni teorijski model AD šuma za uopštenu model BET adsorpcije primenljiv je za analizu graničnih performansi biosenzora, koja obuhvata i ove slučajeve.

5.7 Analiza uticaja procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore na ravnotežne fluktuacije odziva adsorpcionih senzora

Vremenski odziv senzora sadrži informaciju o koncentraciji supstance koju treba detektovati, a takođe i o kinetici AD procesa (parametri k_a i k_d) i transportnim svojstvima čestica (parametar k_m). Ove dodatne informacije su korisne za karakterizaciju bimolekularnih reakcija i za identifikaciju adsorbovanog analita. Međutim, određivanje većeg broja nepoznatih parametara (koji bi omogućili istovremenu identifikaciju i kvantifikaciju analita) uobičajenom analizom odziva senzora u vremenskom domenu najčešće nije moguće [183]. Postoji potreba za novim metodama kako bi se poboljšala efikasnost i osetljivost detekcije analita i dobile dodatne informacije o procesu interakcije čestica ciljne supstance i adsorpcionih mesta.

Fluktuacije odziva senzora u ravnoteži takođe sadrže informacije o analitu i procesima koji utiču na slučajnu promenu broja adsorbovanih čestica (AD proces i procesi prenosa mase). To je dalo ideju za razvoj metoda koje se zasnivaju na analizi fluktuacija u frekvencijskom domenu, što je pristup komplementaran konvencionalnim metodama baziranim na analizi odziva u vremenskom domenu.

Fluktuacije broja adsorbovanih čestica, kada je uticaj prenosa mase zanemarljiv, analizirane su u Delovima 5.4-5.6. Takva analiza je najčešće opravdana kod adsorpcije iz gasovite faze. Međutim, biosenzori često rade sa tečnim uzorcima, gde je prenos mase znatno sporiji nego u gasovima, pa je u analizi fluktuacija neophodno razmotriti spregu stohastičkog AD procesa i prenosa mase. U ovom delu rada će biti prikazana kvantitativna analiza uticaja prenosa mase na SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica, korišćenjem modela AD šuma koji je izveden u Delu 4.5.4 (izraz (4.292)), za senzore kod kojih je opravdana primena TCM aproksimacije i smatrajući da je ispunjen uslov (4.294). Rezultati analize su objavljeni u radovima [23, 166] i prema saznanju autora, jedini su koji pružaju uvid u kvantitativni efekat prenosa mase na spektar šuma. Vrednosti parametara (k_a , k_d , C_{ul} , η_m) koje će biti korišćene u analizi, izabrane su tako da budu obuhvaćeni slučajevi kada prenos mase utiče na spektar fluktuacija, kao i kada je spektar nezavisan od transporta čestica analita.

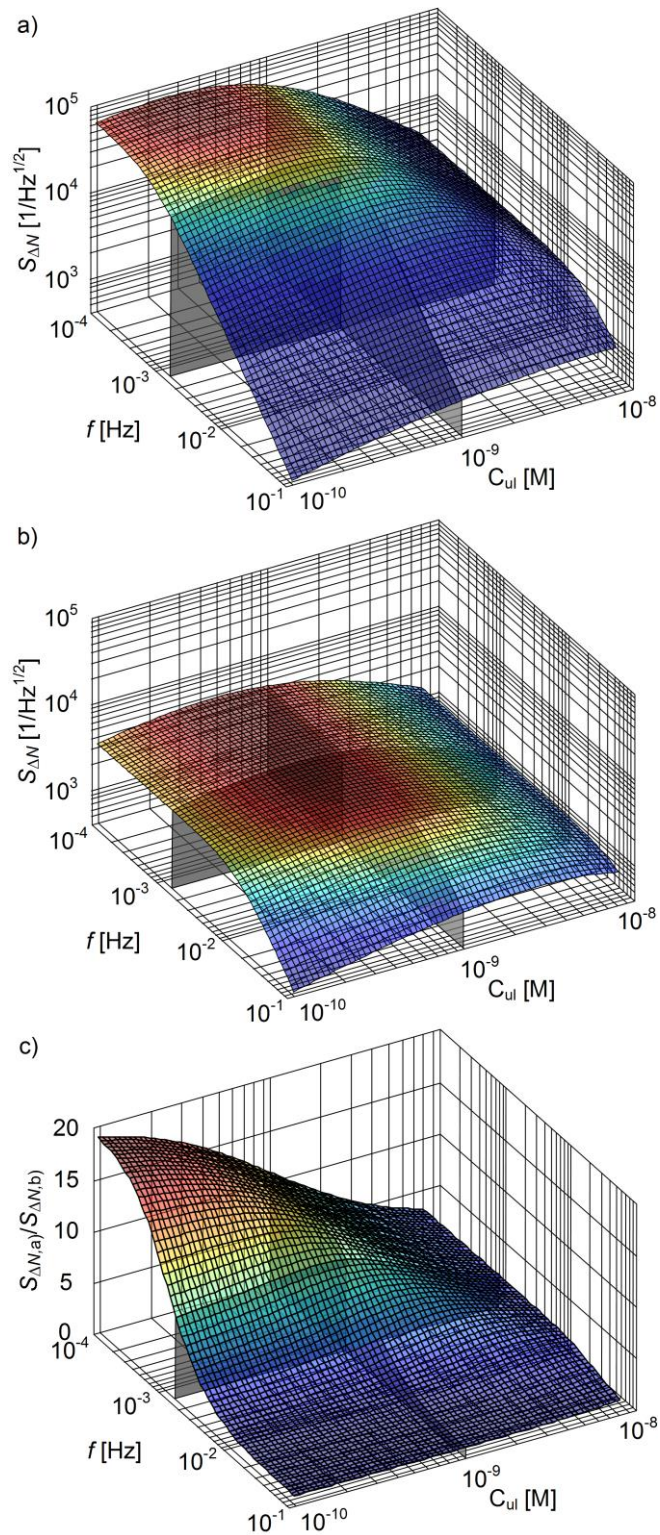
Na Slikama 5.11a i b je prikazana spektralna gustina fluktuacija broja adsorbovanih čestica, $S_{\Delta N}(f)$, u funkciji frekvencije f i koncentracije analita u uzorku C_{ul} (parametri AD procesa su $k_a=8 \cdot 10^7$ 1/(Ms) i $k_d=0.08$ 1/s, a površinska gustina adsorpcionih mesta $\eta_m=5 \cdot 10^{-12}$ Mm. Osetljiva površina senzorskog elementa iznosi $A=100 \times 10 \mu\text{m}^2$. Za slučaj prikazan na Slici 5.11a koeficijent prenosa mase je $k_m=2 \cdot 10^{-5}$ m/s, a njegova vrednost je $2 \cdot 10^{-2}$ m/s u slučaju prikazanom na Slici 5.11b. Za obe vrednosti k_m je $A \gg k_d/k_m$ (za $k_m=2 \cdot 10^{-5}$ m/s je $k_d/k_m=6.64 \cdot 10^{-15}$ m²) što obezbeđuje ispunjenost uslova (4.294), a time i važenje izraza (4.292), na kojem se analiza zasniva.

Na Slici 5.11c je dat odnos spektralnih gustina fluktuacija prikazanih na Slikama 5.11a i 5.11b. Na sva tri 3D dijagrama, ukrštene vertikalne ravni omogućuju da se bolje uoče zavisnosti prikazanih veličina od f (za $C_{ul}=\text{const}$) ili od C_{ul} (za $f=\text{const}$).

Slika 5.12 prikazuje istu veličinu kao Slike 5.11a i b, ali samo u funkciji frekvencije, sa koeficijentom prenosa mase kao parametrom ($C_{ul}=1$ nM, dok se red veličine k_m menja od 10^{-6} m/s do 10^{-2} m/s i daje vrednosti odnosa k_d/k_m između $1.33 \cdot 10^{-17}$ m² i $4.43 \cdot 10^{-14}$ m², pa je uslov (4.294) ispunjen; ostali parametri imaju vrednosti navedene u prethodnom pasusu).

Spektar fluktuacija je Lorencovog tipa: funkcija $S_{\Delta N}(f)$ za fiksnu vrednost C_{ul} ima ravan deo u oblasti niskih učestanosti ($f \ll 1/(2\pi \tau_{TCM})$), tzv. plato, a na višim frekvencijama monotono opada (Slike 5.11a i b i 5.12). Pozicija karakterističnog "kolena" ove krive je određena frekvencijom $f=1/(2\pi \tau_{TCM})$, na kojoj funkcija $S_{\Delta N}(f)$ ima $\sqrt{2}$ puta manju vrednost u odnosu na plato.

Posmatranjem dijagrama prikazanih na Slikama 5.11a i b uočava se razlika između dve SG, koja potiče od različitih koeficijenata prenosa mase. Zapaža se da prenos mase utiče i na plato SG i na karakterističnu učestanost (tj. učestanost kolena) krive $S_{\Delta N}(f)$ za $C_{ul}=\text{const}$. U slučaju k_m manje vrednosti, vrednost SG fluktuacija je veća u odnosu na SG koja odgovara većem transportnom fluksu, pri istoj koncentraciji analita. Porast SG fluktuacija usled uticaja prenosa mase može da se kvantitativno odredi na osnovu dijagrama 5.11c. Za date vrednosti parametara, SG u slučaju sporijeg prenosa mase veća je između 2 i 20 puta u zoni platoa. Sa smanjenjem k_m , porast SG u oblasti $f \ll 1/(2\pi \tau_{TCM})$ postaje izraženiji (Slika 5.12). To je i očekivano, jer je u toj oblasti

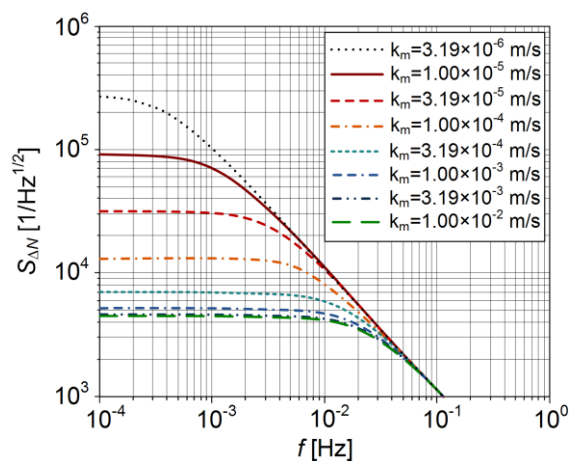


Slika 5.11 Spektralna gustina fluktuacija broja adsorbovanih čestica u funkciji frekvencije i koncentracije analita u uzorku za različite vrednosti koeficijenta prenosa mase: a) $k_m=2 \cdot 10^{-5}$ m/s, b) $k_m=2 \cdot 10^{-2}$ m/s. c) Odnos SG fluktuacija u slučaju sporog prenosa mase (slučaj prikazan pod a)) i u slučaju brzog prenosa mase (prikazan pod b)).

učestanosti spektralna gustina fluktuacija proporcionalna parametru τ_{TCM}^2 , koji se povećava sa smanjenjem k_m (izraz (4.289)).

Na dijagramima se takođe primećuje promena karakteristične učestanosti ($f=1/(2\pi\tau_{TCM})$) krive $S_{\Delta N}(f)$ za $C_{ul}=\text{const}$, koja ima manju vrednost pri sporijem prenosu mase (tj. pri manjem k_m). "Koleno" se kontinualno pomera ka višim učestanostima sa porastom k_m (Slika 5.12), ka maksimalnoj vrednosti koja je jednaka $1/(2\pi\tau_L)$. Kao mera uticaja prenosa mase na promenu karakteristične frekvencije spektra može da se posmatra odnos τ_{TCM}/τ_L , koji je jednak:

$$\tau_{TCM} / \tau_L = 1 + k_a k_d \eta_m / (k_m (k_d + (k_d + k_a C_{ul}))) = 1 + k_a \eta_m (1 - \theta_e) / k_m. \quad (5.5)$$



Slika 5.12 Spektralna gustina fluktuacija broja adsorbovanih čestica, sa koeficijentom prenosa mase kao parametrom.

Odnos platoa spektralne gustine fluktuacija za dato k_m (čija je kvadratna vrednost data izrazom (4.292)) i SG fluktuacija u slučaju brzog mešanja (izraz (4.221)), za iste vrednosti parametara k_a , k_d , η_m i C_{ul} , takođe je jednak odnosu τ_{TCM}/τ_L . Zato je moguće da se na osnovu izraza (5.11) formuliše kriterijum na osnovu kojeg je moguće utvrditi da li je uticaj prenosa mase na SG fluktuacija značajan ili ne:

- Ako je k_m manje od $k_a \eta_m (1 - \theta_e)$ (ovim izrazom je definisan adsorpcioni volumetrijski fluks u ravnoteži) ili uporedive vrednosti sa tim izrazom, uticaj prenosa mase na SG fluktuacija broja adsorbovanih čestica je značajan.
- Ako važi:

$$k_m \gg k_a \eta_m (1 - \theta_e) \quad (5.6)$$

(tada je $\tau_{TCM} \approx \tau_L$) efekat prenosa mase je zanemarljiv, pa je spektar fluktuacija jednak onom u slučaju brzog mešanja (spektar je određen AD procesom).

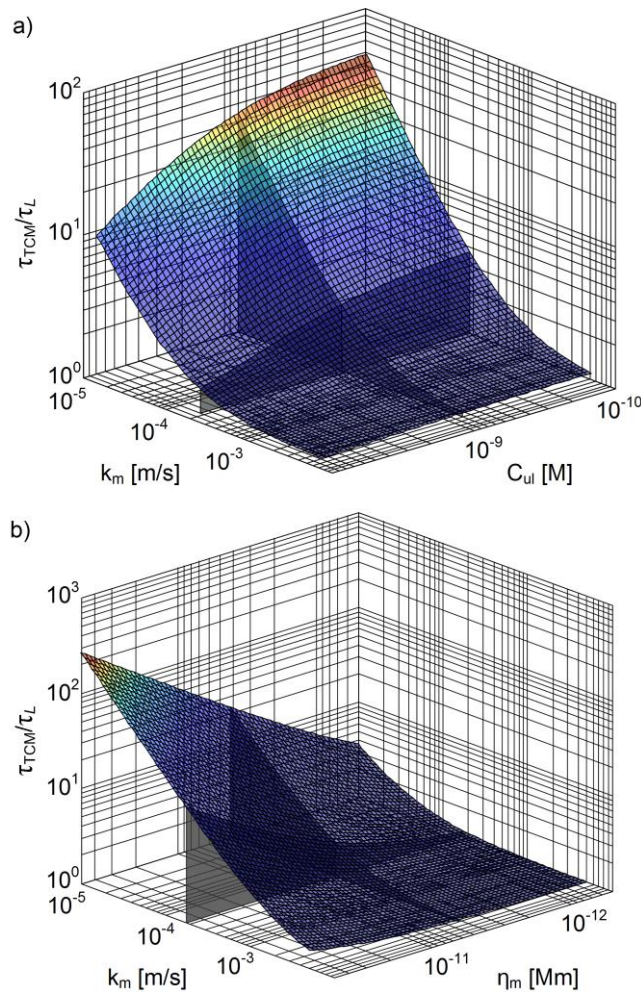
Ovi uslovi se poklapaju sa onim za značajan ili zanemarljiv (izraz (3.143)) uticaj transportnih procesa na vremenski odziv senzora.

Za parametre kojima odgovaraju SG prikazane na Slikama 5.11a i b, uticaj prenosa mase je zanemarljiv u celom analiziranom opsegu koncentracija C_{ul} ako važi $k_m \gg 3.64 \cdot 10^{-4}$ m/s. Spektar prikazan na Slici 5.11b je zato isti onakav kakav bi se dobio kada prenos mase ne bi bio uzet u obzir.

Odnos τ_{TCM}/τ_L je takođe kvantitativni pokazatelj odstupanja parametara SG (vrednosti platoa i karakteristične frekvencije) stvarnog spektra u odnosu na parametre spektra koji bi se dobio zanemarivanjem uticaja prenosa mase onda kada on inače postoji. Slika 5.11c ilustruje ovo odstupanje za $k_m = 2 \cdot 10^{-5}$ m/s u analiziranom primeru.

U cilju optimizacije dizajna senzorskog sistema i eksperimentalne metode, potrebno je istražiti kako uticaj prenosa mase određene vrednosti koeficijenta k_m zavisi od koncentracije analita u rastvoru, površinske gustine adsorpcionih mesta i konstanti brzina adsorpcije i desorpcije. Prethodna analiza je pokazala da ove zavisnosti mogu da se istraže razmatranjem odnosa τ_{TCM}/τ_L u funkciji izabranog parametra (k_a , k_d , η_m ili C_{ul}): što je veći odnos τ_{TCM}/τ_L za dato k_m , izraženiji je uticaj prenosa mase na spektar fluktuacija.

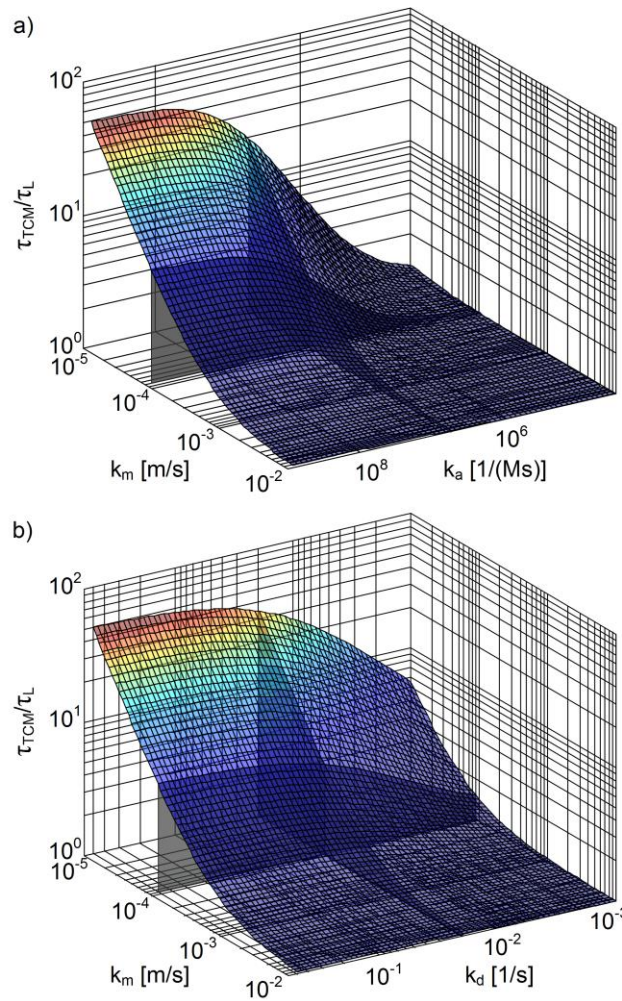
SG fluktuacija broja adsorbovanih čestica se razlikuje za različite vrednosti koncentracije C_{ul} , pri $k_m = \text{const}$ (videti krive $S_{\Delta N}(f)$ za različite fiksne vrednosti C_{ul} na Slici 5.11a). Dijagram na Slici 5.11c pokazuje da odnos dve SG takođe zavisi od C_{ul} . Za analizu zavisnosti uticaja prenosa mase od C_{ul} pogodno je posmatrati dijagram na Slici 5.13a, gde je prikazan odnos τ_{TCM}/τ_L u funkciji koncentracije analita i k_m , za $k_a = 5 \cdot 10^7$ 1/(Ms), $k_d = 0.08$ 1/s i $\eta_m = 10^{-11}$ Mm (za sve vrednosti k_m je $k_d/k_m \leq 8.3 \cdot 10^{-15}$ m², pa je $A \gg k_d/k_m$ i ispunjen je uslov (4.294) za važenje teorijskog modela koji se koristi u analizi). Prikazane vertikalne ravni čine očiglednijom zavisnost τ_{TCM}/τ_L od svakog od dva parametra posebno (ovo važi za Slike 5.13 i 5.14).



Slika 5.13 Odnos karakterističnih vremena τ_{TCM}/τ_L , kao mera uticaja prenosa mase na parametre spektralne gustine fluktuacija broja adsorbovanih čestica, u zavisnosti od: a) koncentracije analita u uzorku i koeficijenta prenosa mase, b) površinske gustine adsorpcionih mesta i koeficijenta prenosa mase.

Za $k_m = \text{const}$ uticaj prenosa mase opada sa porastom C_{ul} (Slika 5.13a). Na primer, za $k_m = 10^{-5}$ m/s i $C_{ul} = 10^{-10}$ M spektar ima 50 puta veći plato i 50 puta nižu karakterističnu frekvenciju nego u slučaju brzog mešanja. Međutim, pri istom transportnom fluksu i $C_{ul} = 10^{-8}$ M promena parametara spektra u odnosu na slučaj brzog mešanja je manja (oko 8 puta). To se može objasniti smanjenjem adsorpcionog fluksa $k_a \eta_m (1 - \theta_e)$ usled porasta ravnotežne pokrivenosti θ_e sa porastom C_{ul} . Zbog toga je na višim C_{ul} odnos $k_m / k_a \eta_m (1 - \theta_e)$ veći, a τ_{TCM} / τ_L je manje. Sa smanjenjem C_{ul} deo površine slobodan za adsorpciju $(1 - \theta_e)$ teži 1, pa odnos τ_{TCM} / τ_L raste. Kada je $C_{ul} \ll k_d / k_a$ (u ovom primeru $k_d / k_a = 1.6 \cdot 10^{-9}$ M) odnos τ_{TCM} / τ_L (za fiksno k_m) asimptotski teži maksimalnoj vrednosti

$1+k_a\eta_m/k_m$, koja odgovara najizraženijem efektu prenosa mase. Prenos mase ima zanemarljiv uticaj za $k_m \geq 4.7 \cdot 10^{-3}$ m/s kada je $C_{ul} = 10^{-10}$ M, dok je pri koncentraciji $C_{ul} = 10^{-8}$ M minimalna vrednost k_m , za koju je prenos mase zanemarljiv, za red veličine manja. Ako je $k_m \gg k_a\eta_m = 5 \cdot 10^{-4}$ m/s, uslov (5.6) važi za proizvoljnu koncentraciju analita, pa je uticaj prenosa mase zanemarljiv bez obzira na vrednost C_{ul} .



Slika 5.14 Odnos karakterističnih vremena τ_{TCM}/τ_L , kao mera uticaja prenosa mase na parametre spektralne gustine fluktuacija broja adsorbovanih čestica, u zavisnosti od koeficijenta prenosa mase i: a) konstante brzine adsorpcije, b) konstante brzine desorpcije.

Slika 5.13b, dobijena za sledeće vrednosti parametara: $k_a = 8 \cdot 10^7$ 1/(Ms), $k_d = 0.08$ 1/s i $C_{ul} = 5 \cdot 10^{-10}$ M, prikazuje zavisnost odnosa τ_{TCM}/τ_L od površinske gustine adsorpcionih mesta, za k_m iz opsega od 10^{-5} m/s do $5 \cdot 10^{-3}$ m/s (maksimalna vrednost odnosa k_d/k_m

iznosi $1.33 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$, pa je $A \gg k_d/k_m$, a time i (4.294), ispunjeno za sve vrednosti k_m iz pomenutog opsega). Vidi se da je porast τ_{TCM} u odnosu na τ_L usled uticaja prenosa mase veći pri većim vrednostima η_m . Za $\eta_m > 2 \cdot 10^{-11} \text{ Mm}$ τ_{TCM} postaje za dva reda veličine veće od τ_L , što znači da je za toliko plato spektralne gustine veći, a karakteristična frekvencija spektra za toliko redova veličine manja u odnosu na odgovarajuće parametre SG u slučaju brzog mešanja. Vrednost k_m pri kojoj uticaj prenosa mase postaje zanemarljiv (tj. pri kojoj postaje $\tau_{TCM} \approx \tau_L$) opada sa smanjenjem gustine adsorpcionih mesta.

Uticaj prenosa mase je izraženiji pri većim vrednostima konstante brzine adsorpcije, što se vidi na Slici 5.14a, na kojoj je veličina τ_{TCM}/τ_L prikazana u funkciji k_a i k_m , za $C_{ul}=10^{-9} \text{ M}$, $\eta_m=2.5 \cdot 10^{-11} \text{ Mm}$ i $k_d=0.02 \text{ 1/s}$ (za analizirane opsege parametara k_a i k_m uvek važi $A \gg k_d/k_m$, jer je $(k_d/k_m)_{\max}=1.66 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$, pa je time ispunjen uslov za primenu teorijskog modela AD fluktuacija, koji je dat u Delu 4.5.4). Kada je $k_m=10^{-5} \text{ m/s}$, τ_{TCM} je 50 puta veće od τ_L za $k_a=10^8 \text{ 1/(Ms)}$, a za $k_a=10^5 \text{ 1/(Ms)}$ odnos τ_{TCM}/τ_L je neznatno veći od 1. Razlog je porast adsorpcionog fluksa sa porastom k_a . Zato će pri većim vrednostima k_a na spektar fluktuacija uticati transport analita takve vrednosti k_m , pri kojoj je za manje k_a uticaj prenosa mase zanemarljiv (videti npr. krivu τ_{TCM}/τ_L u funkciji k_a za $k_m=10^{-5} \text{ m/s}$ na Slici 5.14a). To znači da je pri većim k_a potrebno da prenos mase bude brži da bi njegov uticaj bio eliminisan. Maksimalna vrednost, kojoj se odnos τ_{TCM}/τ_L asimptotski približava sa porastom k_a za $k_m=\text{const}$, iznosi $1+k_d\eta_m/(C_{ul}k_m)$. Najizraženiji uticaj prenosa mase se ostvaruje kada je $k_a \gg k_d/C_{ul}$ ($k_a \gg 2 \cdot 10^7 \text{ 1/(Ms)}$ u analiziranom primeru). Za $k_a \ll k_mk_d/(k_d\eta_m-k_mC_{ul})$ uticaj prenosa mase je bez značaja. Međutim, ako je $k_m \gg k_d\eta_m/C_{ul}=5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ on će biti nebitan bez obzira na vrednost parametra k_a .

Slični su zaključci analize zavisnosti odnosa τ_{TCM}/τ_L od konstante brzine desorpcije i k_m (Slika 5.14b, dobijena za $C_{ul}=5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, $\eta_m=10^{-11} \text{ Mm}$, $k_d=5 \cdot 10^7 \text{ 1/(Ms)}$; teorijski model na kojem se zasniva analiza važi i u ovom slučaju, jer je $k_d/k_m < 8.3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, pa je $A \gg k_d/k_m$ i uslov (4.294) je ispunjen): što je veće k_d , uticaj prenosa mase na spektar fluktuacija je izraženiji. Pri istom koeficijentu prenosa mase, odnos τ_{TCM}/τ_L se menja za red veličine, zavisno od vrednosti k_d . Maksimum ovog odnosa iznosi $1+k_d\eta_m/k_m$, a

dostiže se kada je $k_d \gg k_a C_{ul} = 0.025$ 1/s. Prenos mase ima zanemarljiv uticaj za svaku vrednost $k_d \ll k_m k_a C_{ul} / (k_a \eta_m - k_m)$. S druge strane, ako je $k_m \gg k_a \eta_m$ uticaj prenosa mase je zanemarljiv za proizvoljnu vrednost k_d . Dijagrami na Slici 5.14 pokazuju zajednički uticaj kinetike AD procesa i prenosa mase na SG fluktuacija broja adsorbovanih čestica.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

Korišćenjem teorijskog modela AD šuma koji je izveden u Delu 4.5.4, a koji potiče od sprege AD procesa i procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore senzora izvršena je kvalitativna i kvantitativna analiza uticaja prenosa mase na spektralnu gustinu fluktuacija, kao i zavisnosti ovog uticaja od parametara AD procesa, analita i eksperimentalnog sistema. Analiza je obuhvatila široke opsege vrednosti parametara, koji odgovaraju stvarnim vrednostima u oblastima MEMS biosenzora i detekcije biomolekula. Potvrđena je ispunjenost uslova za primenu izvedenih teorijskih rezultata za sve vrednosti parametara iz tih opsega, kod senzora čija je osetljiva zona mikrometarskih dimenzija (reda veličine 1 μm i većeg). Takođe, formulisan je kriterijum na osnovu kojeg je moguće utvrditi da li je uticaj prenosa mase na SG fluktuacija značajan ili ne.

Rezultati prikazane analize pokazuju da spori prenos mase čestica analita u reakcionoj komori senzora može značajno da utiče na spektralnu gustinu fluktuacija broja adsorbovanih čestica. To posebno važi kod biosenzora koji rade sa tečnim uzorcima, jer je transport krupnih biomolekula u tečnostima dosta sporiji u odnosu na atome i molekule gasa. Analiza je takođe pokazala da uticaj prenosa mase ne zavisi samo od koeficijenta prenosa mase k_m , nego i od drugih parametara (konstanti brzina adsorpcije i desorpcije, površinske gustine adsorpcionih mesta, koncentracije analita u uzorku). Tačnije, ovaj uticaj zavisi od odnosa vrednosti volumetrijskog transportnog fluksa i adsorpcionog fluksa u ravnoteži. Za vrednosti parametara koje su korišćene u analizi, a koje odgovaraju realnim vrednostima, amplituda SG može biti i za dva reda veličine veća u odnosu na slučaj brzog mešanja. Pri drugim eksperimentalnim uslovima, takođe realističnim (npr. pri manjem k_m , što odgovara krupnim biomolekulima ili rastvorima veće viskoznosti), ova razlika može biti i veća.

Dobijena izražena zavisnost spektra fluktuacija od različitih parametara ukazuje na mogućnost da se razviju nove metode za detekciju analita i karakterizaciju

biomolekulskih interakcija koje su pod uticajem prenosa mase. Ove metode bi se zasnivale na analizi fluktuacija signala senzora u frekvencijskom domenu. Na primer, podaci o kinetici AD procesa mogu da se dobiju podešavanjem vrednosti parametara teorijskog analitičkog izraza za SG fluktuacija broja adsorbovanih čestica, tako da se aproksimira eksperimentalno dobijena SG. Pošto su konstante brzine AD procesa karakteristika određenog para analit-adsorpciono mesto, ove metode mogu da pruže dodatnu informaciju o adsorbovanom analitu, koja je neophodna za njegovu identifikaciju (ako veći broj supstanci ima afinitet za vezivanje za ista adsorpciona mesta). Ako bi uticaj prenosa mase, koji stvarno postoji, bio zanemaren tokom analize eksperimentalno dobijenog spektra, interpretacija rezultata bi bila pogrešna: parametri kinetike AD procesa i koncentracija analita određene na taj način ne bi odgovarale stvarnim vrednostima, a pogrešna bi bila i identifikacija supstance.

Pošto usporava kinetiku odziva i povećava fluktuacije signala, prenos mase može da se razmatra kao jedan od fizičkih ograničavajućih faktora za performanse senzora. AD fluktuacije, koje su značajne kod mikro- i nanosenzora, postaju veće ako postoji uticaj prenosa mase, pa je veća i mogućnost da dominiraju u odnosu na fluktuacije generisane drugim fundamentalnim mehanizmima i da određuju granične performanse (ukupan šum i minimalni detektabilni signal) senzora. Performanse biosenzora mogu biti zavisne od veličine transportnog fluksa. Zanemarivanjem efekata prenosa mase onda kada on postoji, procenjene vrednosti šuma i minimalnog detektabilnog signala bi bile nerealno male. Očigledno, prenos mase je neophodno uzeti u razmatranje pri proceni šuma i minimalnog detektabilnog signala biosenzora koji se koriste za detekciju u tečnim uzorcima, kao i kada se vrši analiza eksperimentalno dobijene SG fluktuacija odziva u cilju dobijanja dodatnih informacija o analitu ili procesu bimolekularne interakcije.

Teorijski model AD šuma koji potiče od sprege AD procesa i procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore senzora, prikazan u Delu 4.5.4, omogućuje realističnu kvantitativnu procenu graničnih performansi biosenzora. Može da se koristi i za istraživanje zavisnosti performansi senzora od različitih parametara, što je preduslov za optimizaciju dizajna senzora i radnih uslova, kojom se minimizuju nepoželjni efekti prenosa mase i time smanjuju šum i minimalni detektabilni signal. Dakle, teorijski model AD šuma ima praktičan značaj za razvoj biosenzora poboljšanih karakteristika.

I teorijski rezultati (Deo 4.5.4) i prikazana analiza mogu da se primene za razvoj novih visokoosetljivih metoda ekstrakcije informacija o analitu i reverzibilnom procesu vezivanja biomolekula iz spektra fluktuacija izlaznog signala senzora. Razvoj modela AD šuma, koji uzima u obzir uticaj prenosa mase, predstavlja značajan korak ka sveobuhvatnoj teoriji fluktuacija adsorpcionih senzora, koja je neophodna za pravilnu interpretaciju eksperimentalno dobijenih rezultata.

5.8 Analiza zajedničkog uticaja konkurentske adsorpcije dve supstance i procesa prenosa mase na vremenski odziv i na ravnotežne fluktuacije odziva adsorpcionih senzora

Ovaj deo rada sadrži analizu uticaja adsorpcije supstance koja konkuriše ciljnoj supstanci u procesu vezivanja za ista adsorpciona mesta na senzorskoj površini i procesa prenosa mase na vremenski odziv senzora i šum prouzrokovan fluktuacijama broja adsorbovanih čestica. Analiza se zasniva na modelu vremenskog odziva koji je prikazan u Delu 3.3.5.1 i na modelu AD šuma opisanom u Delu 4.5.5.1, a njeni rezultati su objavljeni u radovima [119, 24]. Oba modela važe za transportno-adsorpcioni režim kod kojeg se za svaki od analita formira koncentracioni granični sloj koji je tanak i u odnosu na visinu reakcione komore i u odnosu na dužinu adsorbujuće zone, što omogućuje aproksimaciju raspodele koncentracije analita u zapremini komore senzora modelom dva kompartmenta. Takav režim je tipičan za mnoge biosenzore sa protočnom reakcionom mikrokomorom, kao što su plazmonski senzori, rezonantni senzori sa površinskim i zapreminskim akustičkim talasima, senzori sa kvarcnom mikrovagom i drugi [104-106, 123-125]. Model vremenskog odziva i model AD šuma koji će biti korišćeni u analizi, dakle, važe pod pretpostavkom da je adsorpcioni fluks svakog od dva adsorbata na površinu veći ili uporediv sa transportnim fluksom čestica i da su ispunjeni uslovi (3.170). Dodatni uslov za primenu modela AD šuma je dat izrazima (4.327).

Posmatra se senzor čiji je odziv određen ukupnom masom adsorbovanih čestica, što znači da zavisi od broja adsorbovanih čestica svakog od analita prema izrazu (3.185). Težinski faktori m_1 i m_2 , kojima je predstavljen doprinos jedne adsorbovane čestice određenog analita odzivu senzora, jednaki su masi jedne čestice prvog analita, M_1 , i

masi jedne čestice drugog analita, M_2 , respektivno. Vrednosti parametara ciljnog analita su sledeće: $k_{a1}=8 \times 10^7$ 1/(Ms), $k_{d1}=0.08$ 1/s, $k_{m1}=2 \times 10^{-5}$ m/s, $M_1=5$ kDa. Broj adsorpcionih mesta po jedinici površine osetljivog elementa iznosi $\eta_m=1 \times 10^{-11}$ Mm, a njegova površina je $A=1 \times 10^{-9}$ m². Tri različite vrste konkurentskih supstanci (označene kao supstance "a", "b" i "c") su razmatrane u analizi, da bi bili obuhvaćeni različiti efekti kompetitivne adsorpcije na odziv senzora, koji su primećeni u eksperimentima i opisani u literaturi [107, 103, 184]. Koncentracija ciljnog analita u uzorku je C_{ul1} , a konkurentske supstance "i" C_{ul2i} ($i=a, b, c$).

Dijagrami na Slikama 5.15a-c prikazuju vremenski odziv senzora (promenu ukupne adsorbovane mase u vremenu). Koncentracija ciljnog analita u uzorku je $C_{ul1}=1$ nM. Na svakom dijagramu je dat vremenski odziv za četiri slučaja, koji su označeni "T" (puna linija), "MT" (tačkasta linija), "CA" (isprekidana linija) i "CA+MT" (linija tačka-crta), a razlikuju se po procesima koji su uzeti u razmatranje, a bitni su za generisanje odziva:

- Slučaj "T" (*target analyte* (engl.) = ciljni analit) se odnosi na adsorpciju čestica samo ciljne supstance u režimu "brzog mešanja" (transport čestica do adsorpcionih mesta je mnogo brži od adsorpcije). Na osnovu jednačina (3.27), (3.19), (3.25) i (3.26) vremenski odziv je tada dat izrazom:

$$R_T(t) = M_1 N_{eT} (1 - e^{-t/\tau_T}), \quad (5.7)$$

gde su ravnotežni broj adsorbovanih ciljnih čestica $N_{eT}=N_m k_{a1} C_{ul1}/(k_{d1}+k_{a1} C_{ul1})$ i vremenska konstanta dostizanja ravnoteže $\tau_T=1/(k_{d1}+k_{a1} C_{ul1})$.

- U slučaju "MT" (*mass transfer* (engl.) = prenos mase) u razmatranje su uzeti adsorpcija i prenos mase čestica ciljnog analita. Kinetika odziva je tada definisana jednačinama (3.27) i (3.138):

$$R_{MT}(t) = M_1 N_{D,MT}(t), \quad \frac{t}{\tau_{MT}} = a_{MT} \frac{N_{D,MT}}{N_{eT}} - \ln \left(1 - \frac{N_{D,MT}}{N_{eT}} \right), \quad (5.8)$$

gde su parametri $a_{MT}=(\tau_T^2 k_{a1}^2 C_{ul1} \eta_m / k_{m1}) / \tau_{MT} = N_{eT} \tau_T k_{a1} / (k_{m1} A \tau_{MT})$ i $\tau_{MT} = \tau_T (1 + \tau_T k_{a1} k_{d1} \eta_m / k_{m1})$, a N_{eT} i τ_T su definisani za slučaj "T". Ravnotežna vrednost u slučaju "MT" je $N_{e,MT}$ i jednaka je N_{eT} . $N_{D,MT}(t)$ može da se izrazi Lamberovom

specijalnom funkcijom [123]. Ako je $a_{MT} \ll 1$, kinetika je približno eksponencijalna, $R_{MT}(t) \approx M_1 N_{eT} (1 - e^{-t/\tau_{MT}})$.

- Slučaj "CA" (*competitive adsorption* (engl.) = konkurentska adsorpcija) uzima u obzir konkurentsku adsorpciju čestica ciljane i konkurentske supstance, a zanemaruje efekte prenosa mase (tj. podrazumeva se režim "brzog mešanja"). Vremenski odziv je dat izrazom (3.76):

$$\begin{aligned} R_{CA,i}(t) &= M_1 N_{D1,CA}(t) + M_{2i} N_{D2i,CA}(t) \\ &= M_1 N_{e1,CA} + M_{2i} N_{e2i,CA} + (K_{II} + K_{III}) e^{-t/\tau_{II}} + (K_{III} + K_{IVi}) e^{-t/\tau_{III}}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

dakle, zbirom vremenski nezavisne komponente i dve komponente koje se menjaju eksponencijalno u vremenu sa različitim vremenskim konstantama. Indeks i može biti a , b ili c , jer označava jednu od tri konkurentske supstance. Vremenske zavisnosti brojeva adsorbovanih čestica su određene analitičkim izrazima (3.72) i (3.73), ravnotežne vrednosti ovih brojeva, $N_{e1,CA}$ i $N_{e2,CA}$ izrazima (3.74), a vremenske konstante τ_{II} i τ_{III} izrazima (3.75). Vrednosti koeficijenata K_{II} - K_{IVi} se računaju korišćenjem izraza (3.59), u kojima je $H_1 = k_{a1} C_{ul1} \eta_m A$ i $H_{2i} = k_{a2i} C_{ul2,i} \eta_m A$.

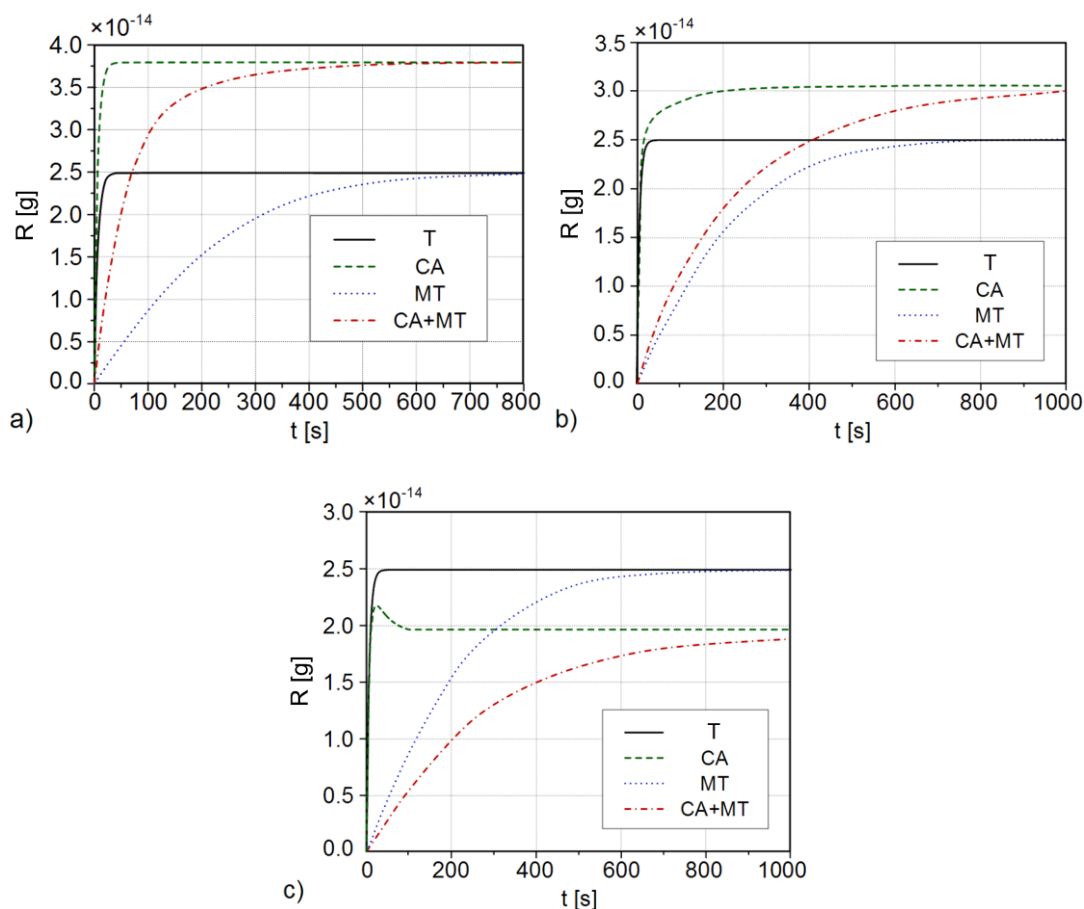
- U slučaju "CA+MT" se razmatra kompetitivna adsorpcija ciljane i konkurentskog analita u sprezi sa prenosom mase čestica obe vrste. Vremenski odziv u obliku:

$$R_{CA+MT,i}(t) = M_1 N_{D1,CA+MT}(t) + M_{2i} N_{D2i,CA+MT}(t) \quad (5.10)$$

dobija se numeričkim rešavanjem jednačina (3.179) i (3.180) po $N_{D1,CA+MT}(t)$ i $N_{D2i,CA+MT}(t)$ ($i=a, b, c$). U ravnoteži (uspostavljenoj po završetku svih tranzijentnih procesa) vrednost odziva je jednaka vremenski nezavisnom članu u izrazu (5.9).

Poređenje odziva senzora u slučajevima "T" i "MT" omogućuje da se analizira odstupanje kinetike odziva od idealne (koja odgovara slučaju "T") usled procesa prenosa mase. Za ciljnu supstancu koja je odabrana za ovu analizu, prenos mase značajno usporava kinetiku odziva i time smanjuje brzinu odziva senzora, ali ne utiče na vrednost odziva u ravnoteži, što može da se primeti na Slikama 5.15a-c.

Razlika odziva u slučaju "CA" u odnosu na slučaj "T" omogućuje analizu neidealne selektivnosti senzora na njegov odziv.



Slika 5.15 Vremenski odziv senzora (promena adsorbovane mase u vremenu) za četiri slučaja koji se razlikuju po procesima uzetim u razmatranje, a bitnim za generisanje odziva: adsorpcija ciljnog analita u režimu brzog mešanja - "T" (puna linija), adsorpcija ciljnog analita spregnuta sa prenosom mase - "MT" (tačkasta linija), kompetitivna adsorpcija dva analita sa brzim mešanjem - "CA" (isprekidana linija) i kompetitivna adsorpcija spregnuta sa prenosom mase obe supstance - "CA+MT" (linija tačka-crta). Svi dijagrami se odnose na jedan isti ciljni analit, dok je konkurentski analit: a) analit "a", čije su čestice 6 puta veće mase u odnosu na ciljni analit, afinitet za ista adsorpciona mesta 10 puta manji, b) analit "b", sa česticama 2 puta veće mase, 12.5 puta manjeg afiniteta i 2 puta veće koncentracije u odnosu na ciljne čestice, c) analit "c", sa česticama 10 puta manje mase, 2.5 puta manjeg afiniteta i dvostruko veće koncentracije u odnosu na ciljni analit.

U slučajevima prikazanim na Slici 5.15a čestice konkurentske supstance "a" imaju veću masu od čestica ciljnog analita ($M_{2a}=6M_1$), prisutne su u uzorku u istoj koncentraciji ($C_{u2a}=1$ nM) i imaju 10 puta manji afinitet za adsorpciona mesta na

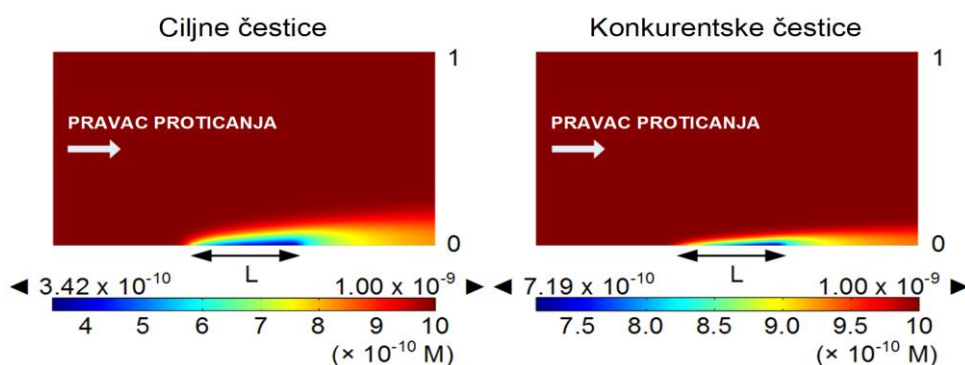
osetljivoj površini senzorskog elementa ($k_{a2a}=8\times 10^6$ 1/(Ms), $k_{d2a}=0.08$ 1/s, $k_{m2a}=2\times 10^{-5}$ m/s). Primećuje se značajan porast ravnotežne vrednosti odziva senzora usled adsorpcije konkurentske supstance (slučaj "CA") u odnosu na senzor idealne selektivnosti (slučaj "T"), dok je uticaj na trajanje prelaznog režima zanemarljiv. Kada se razmatra prenos mase oba analita (slučaj "CA+MT"), vreme uspostavljanja ravnotežnog stanja je duže od vremena uspostavljanja u slučajevima "T" i "CA", a kraće nego u slučaju "MT". Adsorpcija konkurentske supstance spregnuta sa prenosom mase u ovom slučaju je ubrzala uspostavljanje ravnoteže u odnosu na adsorpciju ciljne supstance, koja je pod uticajem transporta bila usporena.

Kao što se vidi na Slici 5.15b, adsorpcija konkurentske supstance "b", čije su čestice takođe veće mase od ciljnih čestica ($M_{2b}=2M_1$), koncentracija dvostruko veća ($C_{ul2b}=2$ nM), a afinitet za adsorpciju nešto više od 10 puta manji ($k_{a2b}=8\times 10^5$ 1/(Ms), $k_{d2b}=0.01$ 1/s, $k_{m2b}=2\times 10^{-5}$ m/s), prouzrokuje porast ravnotežne vrednosti odziva ("CA" kriva), ali i vremena dostizanja ravnoteže, u odnosu na adsorpciju samo ciljne supstance (kriva "T"). Zajednički efekat kompetitivne adsorpcije i prenosa mase obe supstance se ogleda u smanjenju brzine odziva senzora u odnosu na sva tri ostala slučaja ("T", "CA" i "MT").

Slika 5.15c se odnosi na kompetitivnu adsorpciju ciljne supstance i čestica supstance "c", koje su manje mase u odnosu na ciljne čestice ($M_{2c}=M_1/10$). Koncentracija ovog kompetitora u uzorku je $C_{ul2c}=2$ nM, koeficijent prenosa mase $k_{m2c}=2\times 10^{-5}$ m/s, a afinitet za adsorpciju 2.5 puta manji ($k_{a2c}=8\times 10^6$ 1/(Ms), $k_{d2c}=0.02$ 1/s) u odnosu na afinitet ciljne supstance za ista adsorpciona mesta. Iako se za osetljivu površinu senzora vezuje dodatna vrsta čestica, ukupan odziv senzora ("CA") je manji nego u slučaju adsorpcije samo ciljnog analita. Ovakav rezultat se objašnjava kompeticijom između čestica dva analita za ista adsorpciona mesta, što smanjuje broj mesta za adsorpciju čestica ciljnog analita u odnosu na njegovu adsorpciju u odsustvu konkurentske supstance. Iz izraza (5.7) i (5.9) sledi da će potiskivanje adsorpcije ciljne supstance dovesti do smanjenja ukupne ravnotežne adsorbovane mase ako je $M_2 < M_1 \theta_{1T}$, gde je $\theta_{1T} = N_{eT}/N_m$ pokrivenost adsorpcionih mesta u slučaju "T". Kriva "CA" na Slici 5.15c ima premašaj buduće ravnotežne vrednosti tokom prelaznog režima, a prelazni režim vremenskog odziva traje duže nego u "T" slučaju. Kombinovani efekat

kompetitivne adsorpcije i prenosa mase na smanjenje brzine odziva senzora je još izraženiji od pojedinačnih uticaja ova dva procesa.

Dok prenos mase može da utiče samo na produžetak trajanja prelaznog režima, a ne i na vrednost odziva u ravnoteži, neidealna selektivnost senzora (usled koje se na osetljivoj površini adsorbuje pored ciljne i konkurentska supstanca) dovodi do promene i tranzijentnog i ravnotežnog odziva. Sprega konkurentske adsorpcije i prenosa mase menja vreme odziva senzora u odnosu na pojedinačne efekte ovih procesa, a ravnotežna vrednost odziva i u slučaju kompetitivne adsorpcije ne zavisi od prenosa mase.

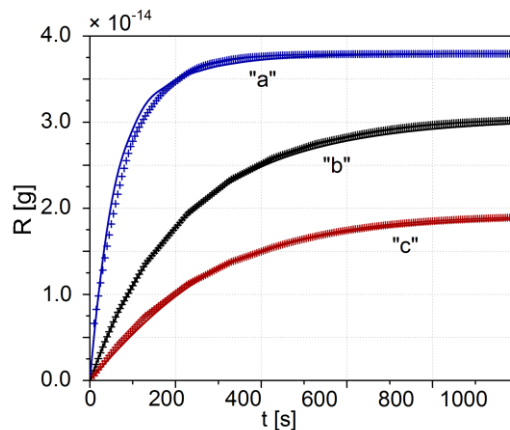


Slika 5.16 Računarska simulacija (COMSOL *Multiphysics* softver) 2D raspodele koncentracije ciljnih čestica (slika levo) i konkurentske čestice tipa "a" (slika desno) kada oba analita istovremeno postoje u uzorku (prikazan je deo uzdužnog preseka reakcione komore).

Da bi se proverila opravdanost primene modela dva kompartmenta za aproksimiranje prostorne raspodele koncentracije ciljnog i konkurenskog analita, izvršena je računarska simulacija raspodele koncentracije obe supstance i vremenskog odziva senzora, koja koristi metodu konačnih elemenata (COMSOL *Multiphysics* softver). Simulacija je zasnovana na kompletnom sistemu jednačina konvekcije i difuzije za dva analita (izraz (3.9)) i jednačina kompetitivne adsorpcije (3.167), i drugim graničnim i početnim uslovima definisanim u Delu 3.3.5. Na Slici 5.16 je prikazana 2D raspodela koncentracije ciljnih čestica (slika levo) i konkurentske čestice tipa "a" (slika desno) u trenutku $t=150$ s nakon početka AD procesa, kada oba analita istovremeno postoje u uzorku. Vidi se da se neposredno uz osetljivu površinu senzora formira tanak sloj ispražnjen od čestica oba analita, što odgovara transportno-adsorpcionom režimu kod kojeg je opravdana primena modela dva kompartmenta. Za date dimenzije osetljive

površine i reakcione komore senzora ($L_s=50 \mu\text{m}$, $h_c=100 \mu\text{m}$), brzine konvekcije ($v_m=0.05 \text{ mm/s}$) i difuzivnosti (D je iz opsega 10^{-10} - $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), za svaki od analita su ispunjena oba uslova definisana nejednakostima (3.170) ($h_c^2 v_m / (DL_s)$ je veće od 100, a $6v_m L_s^2 / (Dh_c)$ je veće od 75). Time je potvrđena pretpostavka da je ispražnjena zona tanka u odnosu na debljinu komore i u odnosu na dužinu adsorbujuće zone. Isti zaključci važe i kada je konkurentski analit tipa "b" ili "c".

Za tri analizirana para ciljnih-konkurentskih analita, na Slici 5.17 su punom linijom prikazani odzivi senzora u slučaju "CA+MT", dobijeni numeričkim izračunavanjem na osnovu jednačina (3.179), (3.180) i (5.10), koje su izvedene primenom TCM aproksimacije. Na istom dijagramu su prikazani vremenski odzivi senzora (u vidu diskretnih vrednosti koje su označene simbolom "+") za ista tri para supstanci, dobijeni računarskom simulacijom (COMSOL *Multiphysics*) u kojoj se koriste jednačine (3.9) i (3.167). Odlično slaganje dobijenih krivih je potvrda opravdanosti primene jednačina zasnovanih na modelu dva kompartenta za modelovanje kinetike odziva senzora.



Slika 5.17 Vremenski odzivi senzora u slučaju "CA+MT", dobijeni numeričkim izračunavanjima u kojima se koriste jednačine modela dva kompartenta (puna linija) i vremenski odzivi dobijeni računarskim simulacijama (COMSOL *Multiphysics*) koje se zasnivaju na opštim jednačinama (diskretne vrednosti, označene simbolom "+") za tri različite konkurentne supstance ("a", "b" i "c").

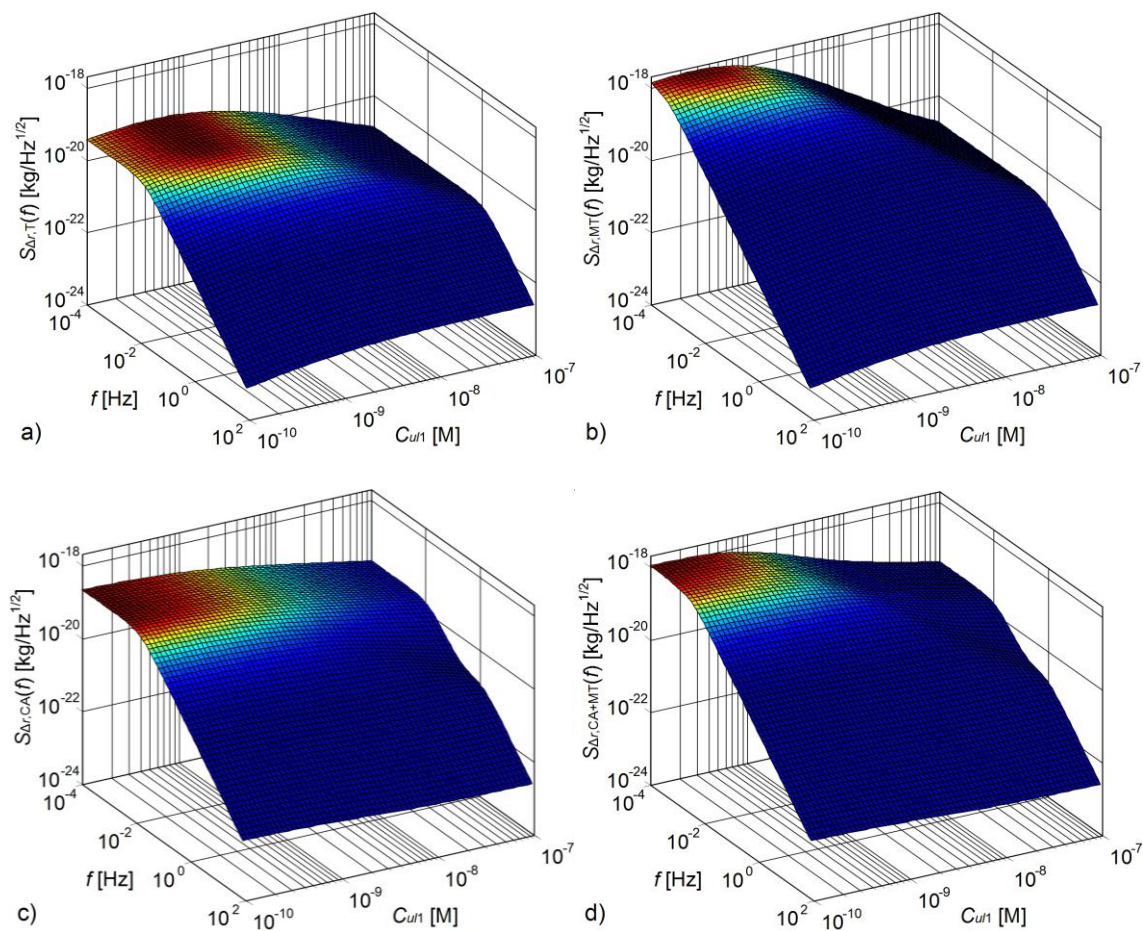
Na Slikama 5.18a-d su prikazane SG fluktuacija odziva senzora (fluktuacije ukupne adsorbovane mase) za četiri opisana slučaja ("T", "MT", "CA", "CA+MT"), koji se razlikuju po procesima koji su uzeti u razmatranje kao bitni za generisanje odziva, ali i za generisanje fluktuacija odziva, imajući u vidu njihovu stohastičku prirodu. 3D

dijagrami prikazuju SG u funkciji koncentracije ciljnih čestica, u opsegu [10^{-10} M, 10^{-7} M]. Analiza AD fluktuacija se odnosi na isti ciljni analit i isti senzorski sistem za koji je prikazana analiza vremenskog odziva.

Dijagram na Slici 5.18a, na kojem je data SG fluktuacija odziva koja odgovara adsorpciji samo ciljne supstance u režimu "brzog mešanja" (slučaj "T"), dobijen je korišćenjem izraza (4.221) za fluktuacije broja adsorbovanih čestica $S_{\Delta N,T}(f)$ i veze $S_{\Delta r,T}(f) = M_1 S_{\Delta N,T}(f)$. Ove fluktuacije potiču od slučajne prirode AD procesa ciljnih čestica. Spektar odgovarajuće SGSS fluktuacija je Lorencovog tipa.

Zasebni uticaji prenosa mase i konkurentne adsorpcije, kao i zajednički uticaj ova dva fenomena na spektar fluktuacija, mogu da se analiziraju poređenjem dijagrama prikazanih na Slikama 5.18b-d, koji se odnose na slučajeve "MT", "CA" i "CA+MT", sa dijagramom datim na Slici 5.18a, koji je dobijen zanemarivanjem pomenutih fenomena.

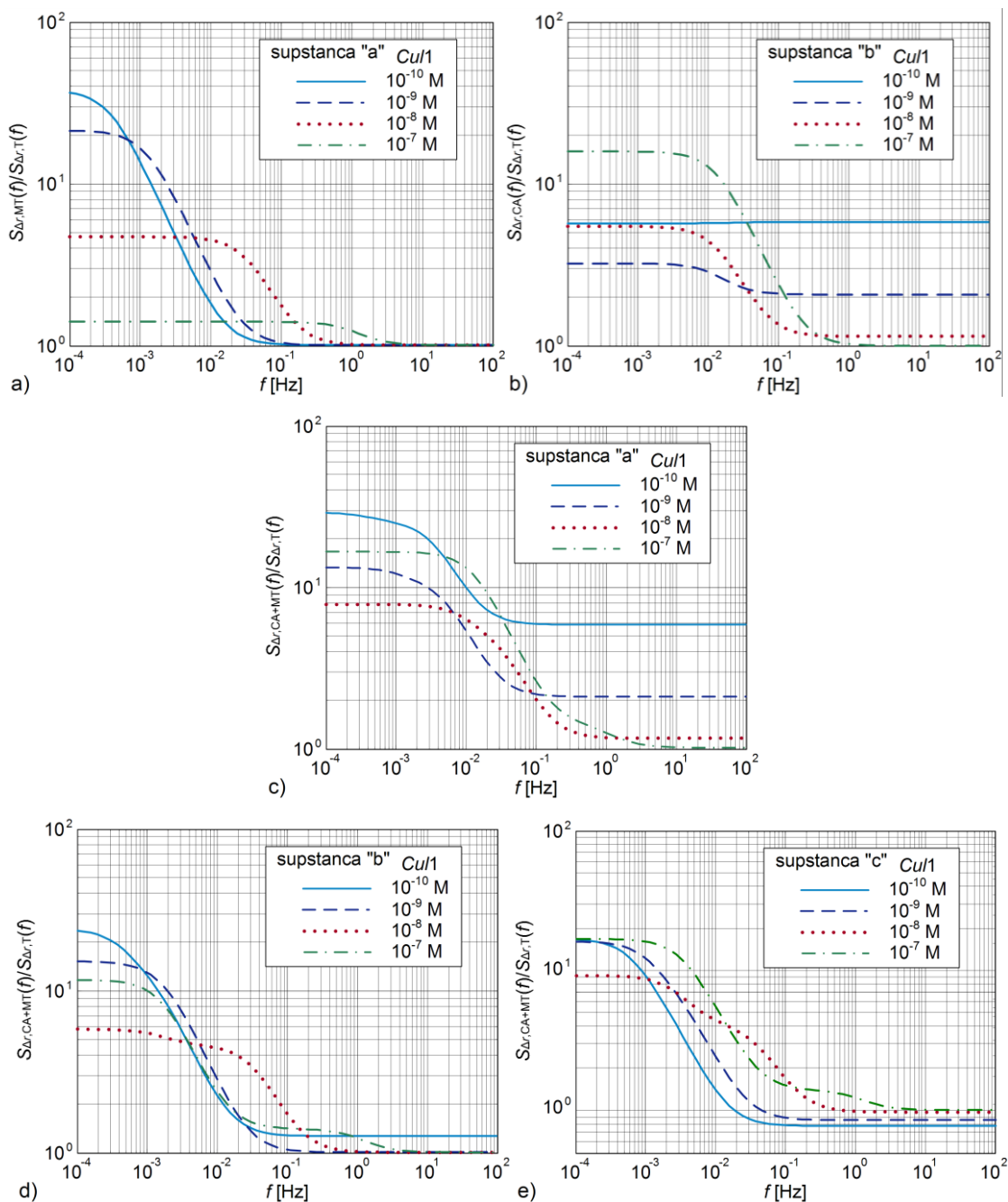
SG AD fluktuacija $S_{\Delta r,MT}(f) = M_1 S_{\Delta N,MT}^2(f)$, koja je prikazana na Slici 5.18b, potiče od sprege stohastičkog AD procesa i procesa prenosa mase čestica ciljnog analita (slučaj "MT"), a dobijena je primenom izraza (4.292) za $S_{\Delta N,MT}(f)$, koji važi pod uslovom (4.294). Ovaj uslov je ispunjen u analiziranom slučaju, jer važi: $A \gg k_{a1}/k_{m1} = 6.64 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, što je stroži uslov od (4.294). Izraz (4.292) je izveden u Delu 4.3.4 korišćenjem TCM aproksimacije. Opravdanost ove aproksimacije sledi iz ispunjenosti nejednakosti (3.128) i (3.131). Kao i u slučaju "T" SGSS je Lorencovog tipa. Detaljna analiza uticaja procesa transporta čestica analita na spektar fluktuacija adsorbovane mase u odsustvu kompetitivne adsorpcije (slučaj "MT") prikazana je u Delu 5.7. Pokazano je da prenos mase dovodi do porasta fluktuacija ako je koeficijent k_{m1} uporedive ili manje vrednosti od adsorpcionog volumetrijskog fluksa ($k_{d1}k_{a1}\eta_m/(k_{a1}C_{ul1}+k_{d1})$), dok je u ostalim slučajevima uticaj prenosa mase zanemarljiv. Takav zaključak sledi i iz poređenja dijagrama datih na Slikama 5.18a i 5.18b. Iz uslova $k_{m1} \gg k_{d1}k_{a1}\eta_m/(k_{a1}C_{ul1}+k_{d1})$ proističe da za parametre datog ciljnog analita prenos mase ima zanemarljiv uticaj na spektar fluktuacija pri koncentracijama $C_{ul1} \gg 3.9 \cdot 10^{-8}$ M, pa je u celom prikazanom opsegu koncentracija C_{ul1} ovaj uticaj primetan.



Slika 5.18 Zavisnost SG fluktuacija odziva senzora (tj. ukupne adsorbovane mase) od koncentracije ciljnih čestica, za četiri slučaja: a) "T", b) "MT", c) "CA", d) "CA+MT". Ciljni analit i senzorski sistem su isti kao u analizi vremenskog odziva, a konkurentna supstanca je analit "a" iz pomenute analize (u odnosu na ciljni analit njegove čestice su 6 puta veće mase, afinitet 10 puta manji, a koncentracija 1 nM).

Kvantitativni uticaj prenosa mase na SG fluktuacija za dati ciljni analit može da se analizira na osnovu odnosa $S_{\Delta r,MT}(f)/S_{\Delta r,T}(f)$, koji je dat na Slici 5.19a za četiri vrednosti koncentracije ciljnog analita: 10^{-10} M, 10^{-9} M, 10^{-8} M i 10^{-7} M. Amplituda fluktuacija $S_{\Delta r,MT}(f)$ u zoni platoa (tj. za $f < f_{cT} = 1/(2\pi\tau_L)$) pri koncentraciji $C_{ul1} = 10^{-7}$ M veća je 1.3 puta u odnosu na plato $S_{\Delta r,T}(f)$, dok je za $C_{ul1} = 10^{-10}$ M on veći više od 30 puta u odnosu na spektar fluktuacija određen pri zanemarenom uticaju prenosa mase.

Na Slici 5.18c je prikazana SG fluktuacija adsorbovane mase $S_{\Delta r,CA}(f)$ usled stohastičkog konkurentskog AD procesa ciljne supstance i supstance "a", podrazumevajući režim brzog mešanja za oba analita (slučaj "CA"). Ova SG je



Slika 5.19 Odnos SG AD fluktuacija odziva senzora u slučaju: a) "MT", b) "CA", c)-e) "CA+MT", i SG fluktuacija u slučaju "T", za različite vrednosti koncentracije ciljnog analita. Ciljni analit i senzorski sistem su isti kao u analizi vremenskog odziva, a konkurentska supstanca je: b)-c) analit "a" (u odnosu na ciljni analit njegove čestice su 6 puta veće mase, afinitet 10 puta manji, a koncentracija 1 nM), d) analit "b" (čestice 2 puta veće mase i afinitet 12.5 puta manji u odnosu na ciljnu supstancu, koncentracija 2 nM), e) analit "c" (masa čestica 10 puta manja, a afinitet 2.5 puta manji u odnosu na odgovarajuće parametre ciljne supstance, koncentracija 2 nM).

izračunata korišćenjem izraza (4.266), u kojem su težinski faktori $m_1=M_1$ i $m_2=M_{2a}$. Poređenjem sa dijagramom na Slici 5.18a, koji se odnosi na slučaj "T", primećuje se značajna razlika između dve SG, koja je prouzrokovana konkurentskim AD procesom. U oblasti koncentracija $C_{ul1}>2\cdot 10^{-9}$ M spektar SGSS odstupa od Lorencovog: vidljive su sve tri karakteristične frekvencije ove SGSS.

Kao kvantitativna mera uticaja konkurentske adsorpcije na SG AD šuma posmatra se odnos $S_{\Delta r,CA}(f)/S_{\Delta r,T}(f)$. Ovaj odnos je prikazan na Slici 5.19b za četiri različite vrednosti C_{ul1} : 10^{-10} M, 10^{-9} M, 10^{-8} M i 10^{-7} M. Vidi se da je uticaj konkurentske adsorpcije najizraženiji (oko 15 puta je $S_{\Delta r,CA}(0)$ veće od $S_{\Delta r,T}(0)$) pri koncentraciji $C_{ul1}=10^{-7}$ M, a da unutar prikazanog opsega koncentracije postoji minimum ovog uticaja, dok je na krajevima opsega on izraženiji. Takav trend je drugačiji u odnosu na uticaj prenosa mase u istom opsegu C_{ul1} .

Na Slici 5.18d je prikazana SG AD šuma (tj. fluktuacija ukupne adsorbovane mase), koji je prouzrokovan fluktuacijama brojeva adsorbovanih čestica ciljne i konkurentske supstance "a" usled sprege njihovih AD procesa i prenosa mase (slučaj "CA+MT"), za koncentracije ciljnih čestica iz opsega [10^{-10} M, 10^{-7} M]. Dijagram je dobijen korišćenjem teorijskog izraza (4.330), u kojem su težinski faktori m_1 i m_2 jednaki M_1 i M_{2a} , respektivno, i koji je oblika:

$$S_{\Delta r,CA+MT}(f) = S_{\Delta r,CA+MT}(0) \left(\frac{1 + (f / f_{z1})^2}{(1 + (f / f_{p1})^2)(1 + (f / f_{p2})^2)} \right)^{1/2}. \quad (5.11)$$

Parametri $S_{\Delta r,CA+MT}(0)$, f_{z1} , f_{p1} i f_{p2} su definisani analitičkim izrazima u Delu 4.5.5.1. Izraz (4.330) je izveden pod pretpostavkom da je ispunjen uslov definisan nejednakošću (4.327). Pošto je $A=10^{-9}$ m², $k_{a1}/k_{m1}=6.64\cdot 10^{-15}$ m² i $k_{a2a}/k_{m2a}=6.64\cdot 10^{-16}$ m², važi $A \gg k_{a1}/k_{m1}$ i $A \gg k_{a2}/k_{m2}$. Time je obezbeđena ispunjenost uslova (4.327), jer su vrednosti A_{min1} i A_{min2} manje od k_{a1}/k_{m1} i k_{a2}/k_{m2} , respektivno. Na dijagramu (Slika 5.18d) se primećuje da na nižim koncentracijama ciljnog analita C_{ul1} SGSS ima oblik Lorencove krive, a na višim koncentracijama se u spektru uočavaju sve tri karakteristične učestanosti.

Odnos SG fluktuacija u slučajevima "CA+MT" i "T", $S_{\Delta r,CA+MT}(f)/S_{\Delta r,T}(f)$, prikazan je za četiri različite koncentracije C_{ul1} (10^{-10} M, 10^{-9} M, 10^{-8} M i 10^{-7} M) na Slici 5.19c

kao mera zajedničkog uticaja konkurentske adsorpcije i procesa prenosa mase na spektar fluktuacija odziva. Primećuje se da postoji značajna razlika između dva spektra, čak i u opsegu vrednosti C_{ul1} za koje je spektar u slučaju "CA+MT" Lorencov. Niskofrekvencijska vrednost AD šuma je tada i do 30 puta veća u posmatranom opsegu koncentracija ciljnog analita. Takođe, mogu da se uoče opsezi vrednosti koncentracija u kojima dominira uticaj prenosa mase ili uticaj kompetitivne adsorpcije, kao i opsezi u kojima je njihov efekat kombinovan.

Na Slikama 5.19d i e je prikazan odnos spektralnih gustina $S_{\Delta r, CA+MT}(f)/S_{\Delta r, T}(f)$ za isti ciljni analit i iste njegove koncentracije kao na Slici 5.19c, ali za konkurentski analit tipa *b* i tipa *c*, respektivno, čiji su parametri definisani u delu o analizi vremenskog odziva senzora. Poređenjem dijagrama na Slikama 5.19c-e primećuje se da se efekat konkurentske adsorpcije i prenosa mase na spektar fluktuacija razlikuje u zavisnosti od parametara konkurentske supstance. U slučaju kompeticije sa analitom (*c*) magnituda fluktuacija $S_{\Delta r, CA+MT}(f)$ je u određenom opsegu učestanosti manja u odnosu na $S_{\Delta r, T}(f)$ (Slika 5.19e). Takav efekat prenosa mase na spektar fluktuacija ne postoji.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

Kvalitativna i kvantitativna analiza zajedničkog uticaja adsorpcije konkurentskog analita i procesa prenosa mase na vremenski odziv i SG AD šuma senzora izvršena je korišćenjem analitičkih teorijskih modela koji su opisani u Delovima 3.3.5.1 i 4.5.5.1. Razmotreni su pojedinačni uticaji ovih procesa, ali i njihov kombinovani efekat. Analiza je obuhvatila različite konkurentske supstance, čija adsorpcija u kompeticiji sa istim ciljnim analitom ima drugačije efekte na vremenski odziv senzora, kako bi se istražio njihov uticaj na spektar AD fluktuacija odziva. Prema saznanju autora ove disertacije, ovakva analiza nije objavljena u radovima drugih autora.

Analiza je pokazala da procesi konkurentske adsorpcije i prenosa mase mogu značajno da utiču na vremenski odziv i na spektar fluktuacija signala na izlazu senzora. U zavisnosti od vrste analita, njihovih koncentracija i eksperimentalnih uslova, ovi procesi zajedno mogu da prouzrokuju porast ili smanjenje trajanja prelaznog režima, ravnotežne vrednosti signala i magnitude fluktuacija u pojedinim opsezima učestanosti. Zato je neophodno da se uzmu u obzir mogući uticaji prenosa mase i konkurentske adsorpcije prilikom interpretacije mernih rezultata u vremenskom ili frekvencijskom

domenu, kao i prilikom procene graničnih performansi senzora (brzine odziva, šuma, minimalnog detektabilnog signala). Imajući u vidu ograničenu selektivnost senzora pomenuti matematički modeli odziva i AD šuma su značajan alat za poboljšanje postojećih metoda hemijske i biološke detekcije kod senzora zasnovanih na adsorpciji (u smislu bolje selektivnosti, veće brzine odziva i niže granice detektabilnosti), posebno onih koji rade sa tečnim uzorcima.

Analiza zasnovana na teorijskim modelima vremenskog odziva i šuma je takođe primenljiva za istraživanje afiniteta između adsorbata i adsorpcionih mesta, kao i kompetitivne adsorpcije biomolekula ili hemijskih supstanci.

5.9 AD šum kao izvor informacija o ciljnoj supstanci u složenim uzorcima i o većem broju supstanci koje su prisutne u jednom uzorku kod senzora sa protočnim mikrokomorama

Adsorpcioni senzori sa protočnim mikro/nanokomorama se smatraju vrlo perspektivnim za nove primene u zaštiti životne sredine i biomedicini, posebno za realizaciju prenosivih integrisanih ekonomičnih uređaja, koji mogu da vrše *in situ* analizu uzoraka u realnom vremenu. Primeri takvih primena su monitoring parametara životne sredine ili personalizovani nadzor zdravstvenog stanja pacijenata. Međutim, uzorci uzeti iz okruženja ili organizma često predstavljaju složeno okruženje za osetljivi element senzora, jer sadrže veći broj analita čija adsorpcija može da proizvede odziv senzora. Postizanje potrebne osetljivosti i selektivnosti senzora kada treba detektovati ciljani analit u takvom uzorku nije jednostavan zadatak, a vrlo su složeni i obrada i interpretacija mernih podataka. Problem je posebno izražen kada uzorak sadrži supstance čije su koncentracije za više redova veličine veće od koncentracije ciljnog analita. Dodatni merni podaci, pored onih koji se dobijaju uobičajenom analizom odziva senzora u vremenskom domenu, bili bi vrlo korisni za razvoj pouzdanijih metoda za određivanje parametara ciljnog analita u složenom uzorku.

Monitoring životne sredine i zdravstvenog stanja pacijenta često zahtevaju praćenje vrednosti većeg broja parametara, kao što su koncentracije različitih supstanci-zagađivača vazduha, vode ili zemljišta, ili različitih proteina, antitela i drugih sastojaka telesnih tečnosti. Prednosti istovremene detekcije većeg broja analita u jednom uzorku u

odnosu na konvencionalne tehnike detekcije jednog analita su manja ukupna količina uzorka, niža cena po testu i veća efikasnost [185]. Hemijski i biološki senzori sa protočnim mikrokomorama za paralelnu detekciju većeg broja analita, realizovani u vidu složenih mikrosistema, već postoje [186]. Najčešće su realizovani u vidu senzorskih nizova, kod kojih se uzorak dovodi u kontakt sa različito funkcionalizovanim površinama, a podaci se dobijaju primenom složenih tehnika prepoznavanja oblika odziva dobijenih sa svih adsorpcionih zona (ove tehnike su poznate pod nazivom *pattern recognition techniques*) [187-190]. Istovremena detekcija većeg broja analita korišćenjem jedne adsorpcione površine je krajnji cilj, jer podrazumeva najkompaktnije i najekonomičnije rešenje. Analiza i interpretacija mernih rezultata su i tada vrlo komplikovane, pa postoji potreba za novim metodama koje bi omogućile dobijanje dodatnih informacija o većem broju supstanci u jednom uzorku.

Analiza šuma adsorpcionih senzora u frekvencijskom domenu je predložena kao metod koji može da pruži više podataka o adsorbovanom analitu od konvencionalnih metoda kod kojih se koristi analiza vremenskog odziva [191, 46, 40, 23]. U cilju istraživanja mogućnosti za razvoj metoda za istovremenu detekciju i određivanje parametara većeg broja analita u jednom uzorku na osnovu eksperimentalno dobijene SGSS šuma neophodno je poznavanje teorijskih modela šumova karakterističnih za dati tip senzora i merni sistem. Šum usled fluktuacija broja adsorbovanih čestica, koje su prouzrokovane slučajnom prirodom AD procesa spregnutih sa procesima prenosa mase svih adsorbata, neizbežan je kod adsorpcionih senzora sa protočnim mikro/nanokomorama, jer su pomenuti procesi upravo oni koji generišu odziv senzora.

U ovom delu rada će biti prikazana analiza AD šuma senzora kao potencijalnog izvora informacija o većem broju supstanci koje su prisutne u uzorku, a adsorbuju se na jednoj osetljivoj površini senzora kompetitivnim AD procesima. U analizi se koristi teorijski model šuma opisan u Delu 4.5.5, koji je razvijen za višekomponentnu adsorpciju proizvoljnog broja analita, spregnutu sa prenosom mase u zapremini reakcione komore senzora, a primenljiv je kod različitih tipova adsorpcionih senzora sa protočnim mikrokomorama (plazmonski senzori, FBAR senzori, SAW senzori, QCM senzori i dr.). Rezultati analize koja sledi objavljeni su u radu [130], a odnose se na biosenzor na čijoj osetljivoj površini se istovremeno adsorbuju tri analita (npr. tri različita proteina) iz tečnog uzorka. Smatra se da je odziv senzora određen ukupnom

masom svih adsorbovanih čestica, pa je doprinos odzivu jedne adsorbovane čestice svakog od tri analita određen masom čestice i -tog analita, M_i ($i=1, 2, 3$). Tada je SGSS fluktuacija odziva senzora usled sprege tri kompetitivna AD procesa i prenosa mase čestica tri analita u reakcionoj komori na osnovu izraza (4.310) jednaka:

$$S_{\Delta r}^2(f) = S_{\Delta r}^2(0) \left(\prod_{j=1}^2 \left(1 + (f/f_{zj})^2 \right) \right) / \left(\prod_{k=1}^3 \left(1 + (f/f_{pk})^2 \right) \right), \quad (5.12)$$

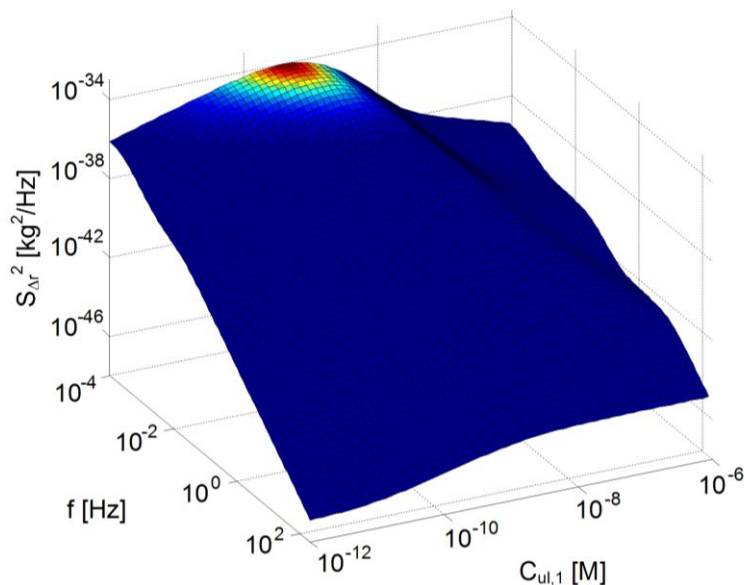
gde su $f_{z1}, f_{z2}, f_{p1}, f_{p2}$ i f_{p3} karakteristične frekvencije spektra, a $S_{\Delta r}^2(0)$ niskofrekvencijska vrednost. Uslov (4.298) za važenje ovog izraza ispunjen je za sve vrednosti parametara koje će biti korišćene u analizi.

Vrednosti parametara su sledeće: $M_1=6M_2=10M_3=30000$ Da, $C_{ul,2}=0.5C_{ul,3}=5 \times 10^{-8}$ M ($C_{ul,i}$ je koncentracija analita i u uzorku), $k_{m1}=5k_{m2}=5k_{m3}=5 \times 10^{-6}$ m/s (k_{mi} je koeficijent prenosa mase i -tog analita), $k_{a1}/k_{d1}=250k_{a2}/k_{d2}=315k_{a3}/k_{d3}=10^9$ 1/M (odnosom k_{ai}/k_{di} je definisan afinitet između čestica analita i i adsorpcionih mesta na senzorskoj površini), $A=10^{-9}$ m² (površina adsorpcione zone) i $\eta_m=N_m/A=5 \times 10^{-9}$ mol/m² (površinska gustina adsorpcionih mesta). Opseg koncentracije $C_{ul,1}$ je od 10^{-12} M do 10^{-6} M.

Na Slici 5.20 je prikazana zavisnost SGSS AD šuma (izraz (5.12)) od koncentracije analita 1 u uzorku. Zapaža se promena oblika spektra u zavisnosti od koncentracije $C_{ul,1}$: broj karakterističnih frekvencija, koje se mogu primetiti kao mesta na kojima se spektralna kriva za dato $C_{ul,1}$ savija, varira između jedan i pet, a menjaju se i njihove vrednosti. Niskofrekvencijska vrednost SGSS takođe se menja sa $C_{ul,1}$.

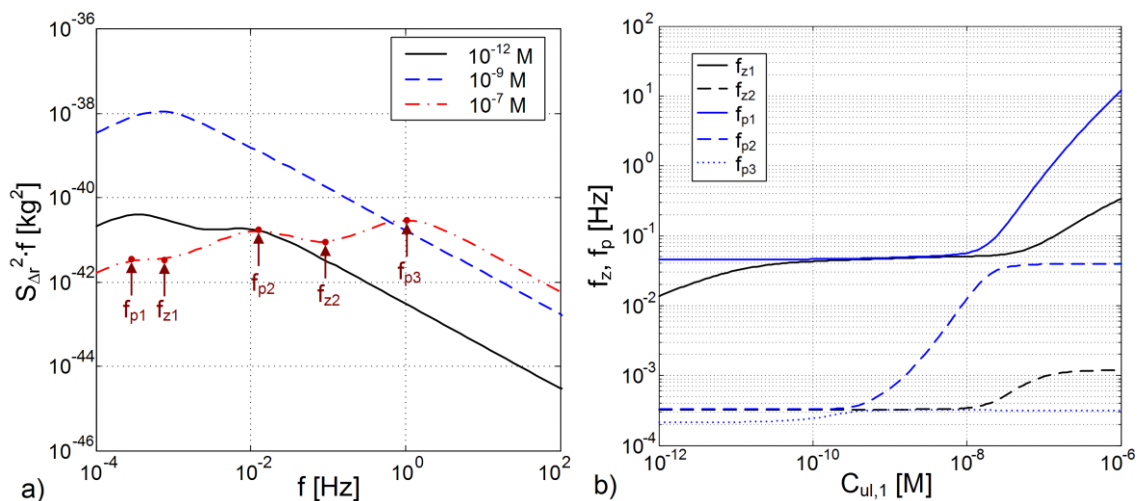
Karakteristične frekvencije mogu da se analiziraju na osnovu dijagrama SGSS AD šuma $S_{\Delta r}^2(f)$ koja je pomnožena frekvencijom f . Ovaj dijagram je dat na Slici 5.21a za tri različite vrednosti koncentracije $C_{ul,1}$: 10^{-12} M (puna linija), 10^{-9} M (isprekidana linija) i 10^{-7} M (tačka-crta linija). Frekvencije f_p odgovaraju (lokalnim) maksimumima krivih, a frekvencije f_z njihovim lokalnim minimumima. Zahvaljujući tome, krive $f \cdot S_{\Delta r}^2(f)$ pružaju bolji uvid u vrednosti karakterističnih frekvencija u odnosu na krive $S_{\Delta r}^2(f)$.

Promenljiv broj karakterističnih frekvencija koje mogu da se primete na Slikama 5.20 i 5.21a može da se objasni pomoću dijagrama datog na Slici 5.21b, koji prikazuje



Slika 5.20 SGSS AD šuma senzora na čijoj osjetljivoj površini se adsorbuju tri analita iz jednog uzorka, u funkciji koncentracije analita #1.

vrednosti karakterističnih frekvencija u funkciji koncentracije $C_{ul,1}$. Vidi se da pri određenim koncentracijama $C_{ul,1}$ postoje parovi frekvencija f_p i f_z koje imaju jednake ili približne vrednosti, pa nijednu od njih nije moguće primetiti posmatranjem teorijski izračunate ili eksperimentalno dobijene SGSS AD šuma.



5.21 Kompetitivni AD proces tri analita na osjetljivoj površini senzora, spregnut sa prenosom mase u zapremini reakcione komore: a) SGSS AD šuma senzora pomnožena frekvencijom f za tri različite vrednosti koncentracije analita 1, $C_{ul,1}$: 10^{-12} M (puna linija), 10^{-9} M (isprekidana linija) i 10^{-7} M (tačka-crta linija), b) Zavisnost vrednosti karakterističnih frekvencija SGSS od koncentracije $C_{ul,1}$.

Aproksimiranjem eksperimentalno dobijene SGSS šuma funkcijom (5.12) dobijaju se vrednosti parametara $S^2_{\Delta r}(0)$, f_{z1} , f_{z2} , f_{p1} , f_{p2} i f_{p3} . Pošto su teorijskim modelom AD šuma, koji je prikazan u Delu 4.5.5, određene zavisnosti ovih šest parametara spektra od koncentracije i drugih parametara tri analita u vidu analitičkih izraza, tim postupkom se dobija šest jednačina koje mogu da se iskoriste za istovremeno određivanje većeg broja parametara analita upotrebom jednog senzora, nego kada se koristi postupak koji je danas uobičajen kod hemijskih i bioloških senzora (merenje odziva senzora nakon dostizanja ravnotežne vrednosti). U slučaju adsorpcije n supstanci, primenom teorijskog izraza (4.310) za aproksimiranje eksperimentalnih podataka dobija se $2n$ jednačina koje povezuju njihove koncentracije i druge parametre.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

Teorijski model AD šuma koji potiče od sprege stohastičkih AD procesa n analita na jednoj senzorskoj površini i transportnih procesa njihovih čestica u zapremini reakcione komore senzora, razvijen u Delu 4.5.5, značajan je za razvoj metoda za određivanje koncentracije i parametara ciljnog analita u složenim uzorcima na osnovu analize spektra šuma. On je primenljiv i za istovremenu detekciju većeg broja supstanci u jednom uzorku, korišćenjem jednog senzorskog elementa. Metode zasnovane na merenju šuma, osim detekcije, omogućuju i određivanje parametara analita koji su bitni za njihovu identifikaciju. To otvara mogućnost za ostvarivanje selektivnosti senzora na nov način: sam rezultat merenja sadrži informaciju o identitetu adsorbovanih supstanci. U budućem istraživanju će biti razmotrena mogućnost za razvoj metode zasnovane na pomenutom teorijskom modelu AD šuma, kod koje bi se određivali parametri nepoznatog analita, pa čak i vršilo njegovo prepoznavanje, merenjem šuma nakon dodavanja smeše analita poznatih parametara.

5.10 Visokoosetljivi hemijski i biološki senzori zasnovani na grafenu, čija se selektivnost ostvaruje merenjem niskofrekvencijskog šuma – Teorijsko razmatranje

Istraživanja vršena tokom prethodnih nekoliko godina su pokazala da je grafen pogodan materijal za realizaciju adsorpcionih hemijskih i bioloških senzora, zbog

ekstremno velikog odnosa površine i zapremine i drugih fizičko-hemijskih svojstava [192, 45]. U eksperimentima je dobijena linearna zavisnost odziva grafenskih senzora od koncentracije analita u okruženju [46], a već je demonstrirana osetljivost na nivou pojedinačnih adsorbovanih čestica [45]. Kao i kod drugih adsorpcionih senzora koji rade sa nativnim uzorcima, i kod grafenskih senzora je zahtevan zadatak da se obezbedi visoka selektivnost, tj. da odziv senzora potiče samo od adsorpcije ciljnog analita. Uobičajeno je da se selektivnost postiže primenom složenih, vremenski zahtevnih i skupih, ali i nesavršenih, postupaka funkcionalizacije adsorpcione površine. Bilo bi korisno da se nađu novi načini za ostvarivanje visoke selektivnosti hemijskih i bioloških adsorpcionih senzora.

Nedavna istraživanja su pokazala da selektivnost nefunkcionalizovanih grafenskih adsorpcionih senzora može da se ostvari merenjem šuma [183, 46, 193]. Eksperimentalno je pokazano da prisustvo različitih gasova u okruženju senzora menja spektar fluktuacija njegovog izlaznog signala, tako što uvodi nove oblike u spektar šuma na različitim frekvencijama, koje su specifične za određeni gas. Autori rada [183] su utvrdili da nije moguće odrediti vrstu i koncentraciju gasa merenjem provodnosti grafena koja se menja usled adsorpcije. Zatim su eksperimentalnim putem pokazali da izmereni šum i podaci o promeni provodnosti zajedno omogućuju identifikaciju gasa i određivanje njegove koncentracije. Naime, SGSS fluktuacija izlazne struje senzora izmerena u prisustvu određenog gasa (metanol, acetonitril, tetrahidrofuran i dr.), pomnožena frekvencijom, ima maksimum na karakterističnoj učestanosti ($1-10^4$ Hz), što može da se iskoristi za identifikaciju adsorbovanog gasa. Podaci iz literature pokazuju da je metod pouzdan: u ponovljenim eksperimentima dobijene su identične karakteristične frekvencije. Međutim, naglašeno je da nije poznato kojem mehanizmu generisanja šuma odgovara izmereni spektar koji ukazuje na vrstu adsorbovanog gasa, jer kompletna teorijska osnova za analizu šuma nije razvijena. Posledica toga je da nije poznato od kojih parametara gasa i procesa koji se dešavaju na površini senzora, kao i od kojih geometrijskih i fizičkih parametara senzora, zavisi karakteristična frekvencija bitna za identifikaciju analita. Da bi se znalo koja informacija o analitu može da se dobije iz eksperimentalno dobijenog spektra, a takođe i da bi mogla da se izvrši optimizacija dizajna senzora za ovakvu metodu, potrebno je raspolagati teorijskim modelima šumova koji su karakteristični za datu vrstu senzora. AD šum je sigurno

neophodno uzeti u obzir, jer je kod adsorpcionih senzora uvek prisutan i može da bude dominantan u odnosu na druge vrste šuma, naročito kod senzora mikrometarskih i nanometarskih dimenzija [144, 194].

Ovde će biti prikazana kvantitativna analiza teorijskog modela AD šuma, koji uzima u obzir spregu AD procesa, procesa prenosa mase u zapremini reakcione komore i površinsku difuziju adsorbovanih čestica (izraz (4.335)). Zatim će biti upoređeni rezultati dobijeni primenom teorijskog modela sa pomenutim eksperimentalnim rezultatima. Analiza je objavljena u radovima [167] i [168].

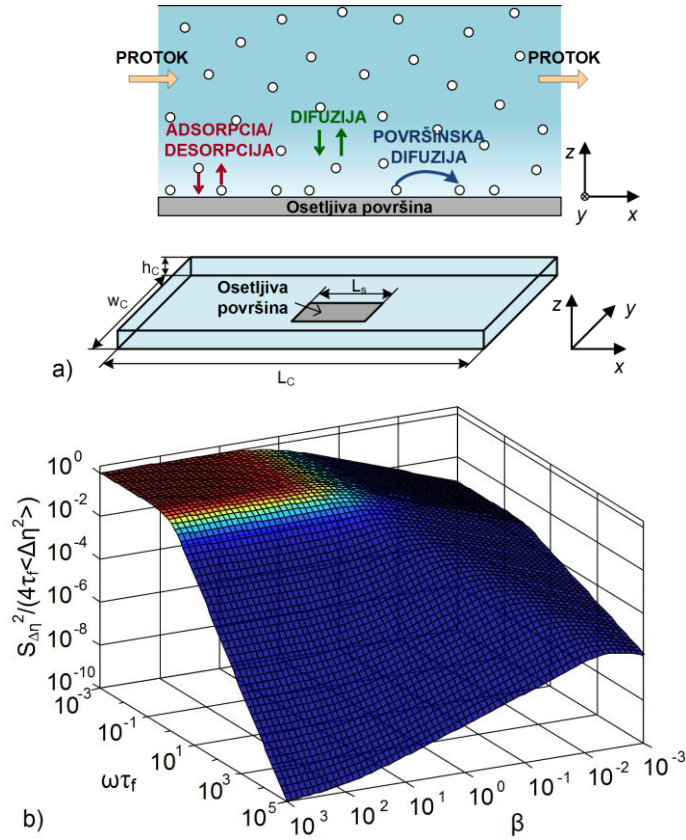
Na Slici 5.22a su dati šematski prikaz geometrije sistema (slika dole) i ilustracija procesa koji utiču na vremensku i prostornu promenu broja adsorbovanih čestica na aktivnoj površini senzora, a time i na njegove stohastičke fluktuacije (slika gore). Slika 5.22b prikazuje normalizovanu SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica (normalizacija je izvršena u odnosu na niskofrekvencijsku vrednost AD šuma koja odgovara zanemarljivom uticaju površinske difuzije):

$$S_{\Delta\eta}^2(X)/(4 < \Delta\eta^2 > \tau_f) = \left\{ 1 - [(2-X)\sqrt{X+1}(1 - e^{-\beta\sqrt{X+1}} \cos(\beta\sqrt{X-1})) + (2+X)\sqrt{X-1}e^{-\beta\sqrt{X+1}} \sin(\beta\sqrt{X-1})] / (2\beta X) \right\} / X^2 \quad (5.13)$$

u funkciji parametra $\beta = (\tau_D/\tau_f)^{1/2}$ i $\omega\tau_f (X = (1 + \omega^2\tau_f^2)^{1/2})$. Tako dobijena SGSS zavisi samo od vremenskih konstanti τ_f i τ_D i njihovog odnosa, a ne zavisi eksplicitno od parametara analita ili senzorske površine. Zbog toga je pogodna za uporednu analizu uticaja AD procesa i površinske difuzije na spektar šuma, čiji zaključci važe za proizvoljan analit i proizvoljnu osetljivu površinu.

Na dijagramu se primećuje promena oblika spektra fluktuacija sa promenom odnosa τ_D/τ_f : pored promene niskofrekvencijske vrednosti ($\omega\tau_f \ll 1$) spektralne gustine sa promenom parametra β , menja se broj i vrednost karakterističnih frekvencija na kojima se menja nagib spektralne krive. Karakteristična frekvencija f_{c1} , na kojoj magnituda SGSS ima 2 puta manju vrednost od niskofrekvencijske vrednosti, ne zavisi od β . Pri velikim vrednostima parametra β spektar je približno Lorencovog tipa. Sa smanjenjem β , pojavljuje se druga karakteristična frekvencija spektra f_{c2} ($f_{c2} > f_{c1}$), čija vrednost raste. Promena spektra postaje izraženija sa smanjenjem vrednosti β . Pošto je

$\beta=L_s/(2D_s\tau_f)^{1/2}$, za dati analit (datih parametara D_s i τ_f) promena SGSS će biti izraženija kod senzora čija osetljiva površina ima manju dužinu L_s .

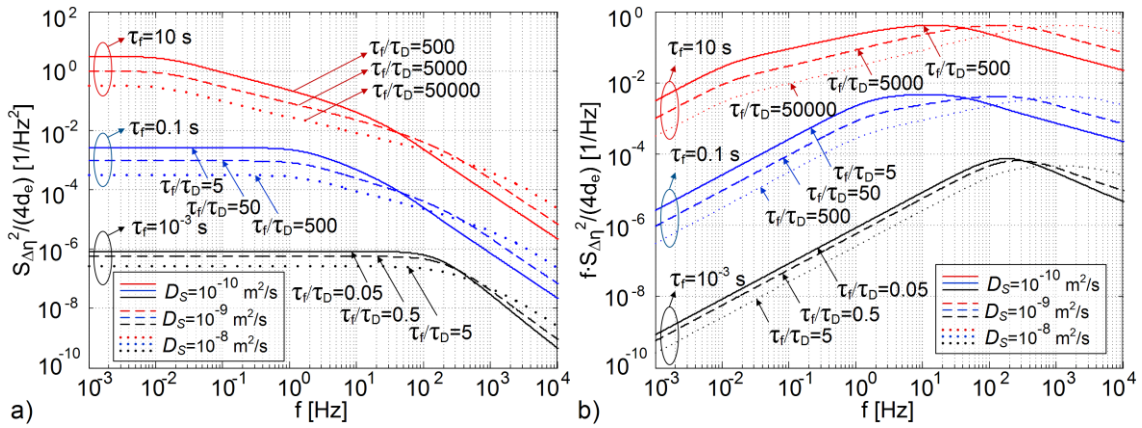


Slika 5.22 a) Šematski prikaz geometrije sistema (slika dole) i ilustracija procesa koji utiču na vremensku i prostornu promenu broja adsorbovanih čestica na aktivnoj površini senzora, a time i na njegove stohastičke fluktuacije (slika gore), b) Normalizovana SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica (normalizacija je izvršena u odnosu na niskofrekvencijsku vrednost AD šuma koja odgovara zanemarljivom uticaju površinske difuzije) u funkciji parametra $\beta=(\tau_D/\tau_f)^{1/2}$ i $\omega\tau_f$ ($X=(1+\omega^2\tau_f^2)^{1/2}$).

U cilju detaljnije analize efekata AD procesa i površinske difuzije za dati senzor, na Slici 5.23a su prikazane SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica, podeljene sa $4k_d k_a C_{ul} \eta_m A / (k_d + k_a C_{ul}) = 4d_e$ (ovaj faktor ne zavisi ni od τ_D ni od τ_f , već samo od parametara analita i senzorske površine, a sa desne strane jednakosti (5.14) se dobija izraz koji sadrži kompletnu zavisnost funkcije $S_{\Delta\eta}^2(X)$ samo od τ_D i τ_f):

$$S_{\Delta\eta}^2(X)/(4d_e) = \tau_f^2 \left\{ 1 - [(2-X)\sqrt{X+1}(1 - e^{-\beta\sqrt{X+1}} \cos(\beta\sqrt{X-1})) + (2+X)\sqrt{X-1}e^{-\beta\sqrt{X+1}} \sin(\beta\sqrt{X-1})] / (2\beta X) \right\} / X^2 \quad (5.14)$$

Ove SGSS su izračunate za devet različitih kombinacija vrednosti parametara τ_f i D_S ($\tau_{f1}=10$ s, $\tau_{f2}=0.1$ s, $\tau_{f3}=10^{-3}$ s, $D_{S1}=10^{-10}$ m²/s, $D_{S2}=10^{-9}$ m²/s, $D_{S3}=10^{-8}$ m²/s), koje daju različite vrednosti odnosa τ_f/τ_D , gde je $\tau_D=L_s^2/(2D_S)$. Dužina osetljive površine senzora je $L_s=2\mu\text{m}$. Kao što se vidi na dijagramu, kada se površinska difuzija uzme u obzir SGSS fluktuacija može da odstupa od spektra Lorencovog tipa, koji je karakterističan za fluktuacije koje potiču samo od AD procesa ili od AD procesa spregnutog sa prenosom mase [23]. Promena spektra je jasno vidljiva za $\tau_f/\tau_D \geq 5$: spektralna kriva ima dve karakteristične frekvencije na kojima se menja njen nagib, $f_{c1}=f_\tau$ i $f_{c2}=f_D$, gde f_D zavisi od konstante površinske difuzije, a f_τ zavisi od τ_f . Primećuje se da je $f_\tau < f_D$. Međutim, ako je $\tau_f/\tau_D < 0.5$ vidi se samo jedna karakteristična frekvencija, i to na $f_{c1}=f_\tau$.



Slika 5.23 a) SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica, podeljena sa $4d_e$,
b) Ista veličina pomnožena frekvencijom f , za različite vrednosti vremenske konstante AD procesa spregnutog sa zapreminskim prenosom mase, τ_f , i koeficijenta površinske difuzije D_S .

Kada se SGSS data izrazom (5.14) pomnoži frekvencijom f , rezultujuća kriva (Slika 5.23b) za $\tau_f/\tau_D \geq 5$ ima maksimum na frekvenciji f_D , dakle, $f_{max}=f_D$. Polazeći od izraza (4.337), koji važi za $\tau_f \gg \tau_D$ i $\omega\tau_f \gg 1$, dobija se da je frekvencija f_{max} određena transcendentnom jednačinom:

$$\cos \theta + (1+2\theta)\sin \theta = \exp(\theta), \quad (5.15)$$

gde je $\theta = L_s(\pi f_{max}/D_S)^{1/2}$. Približno rešenje ove jednačine je $\theta=1.365$, pa je:

$$f_{max}=f_D \approx 0.59D_S/L_s^2 = 0.295/\tau_D, \quad \text{za } \tau_f \gg \tau_D. \quad (5.16)$$

Kada je $\tau_f \tau_D < 0.5$ frekvencija koja odgovara maksimumu krivih prikazanih na Slici 5.23b ne zavisi od D_S , jer je $f_{max} = f_\tau$. Na osnovu jednačine (4.336) se dobija:

$$f_{max} = f_\tau = 1/(2\pi\tau_f), \quad \text{za } \tau_f < \tau_D. \quad (5.17)$$

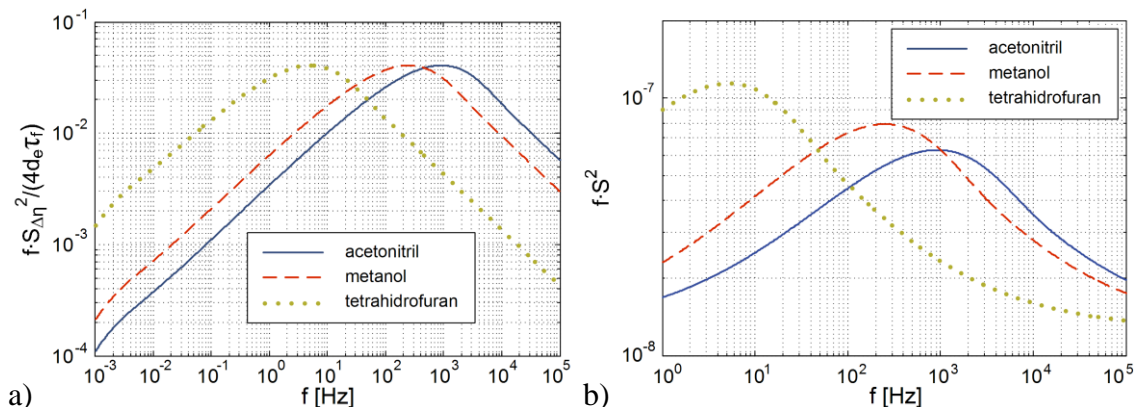
Na osnovu prethodnih dijagrama može da se zaključi:

1. U svim prikazanim slučajevima, frekvencija koja odgovara maksimumu, f_{max} , karakteristična je za dati adsorbovani analit.
2. Ako površinska difuzija utiče na SGSS fluktuacija, deo spektra u kojem se promena javlja nalazi se u oblasti frekvencija viših od karakteristične učestanosti $f_{c1} = 1/(2\pi\tau_f)$, koja je određena fluktuacijama usled AD procesa spregnutog za prenosom mase u zapremini reakcione komore senzora.
3. Uticaj površinske difuzije na spektar AD šuma je izraženiji pri malim vrednostima difuzione vremenske konstante, pa je za dati analit on veći kod senzora čija osetljiva površina ima manju karakterističnu dimenziju.

U cilju poređenja SGSS šuma koja se dobija primenom teorijskog modela (4.335) sa eksperimentalnim podacima iz literature za grafenski adsorpcioni senzor gasova [46, 183] može da se izvrši sledeća analiza. Izabrana su tri analita (metanol, acetonitril i tetrahidrofuran) za koje su dati eksperimentalni rezultati (SGSS šuma na izlazu senzora, pomnožena frekvencijom, za jednu istu, nefunkcionalizovanu senzorsku zonu dužine $L_s = 2 \mu\text{m}$) i podatak da je $\tau_f > 100$ s. Pod pretpostavkom $\tau_f \gg \tau_D$, izjednačavanjem teorijskog rezultata $f_{max} = 0.59D_S/L_s^2$ (izraz (5.16)) sa vrednošću frekvencije f_{max} koja je određena na osnovu eksperimentalno dobijenih krivih $f \cdot S^2(f)$ [46], mogu da se odrede vrednosti koeficijenata površinske difuzije za svaki od tri analita: $D_{ST} = 3.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ za tetrahidrofuran, $D_{SM} = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ za metanol i $D_{SA} = 6.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ za acetonitril (radi poređenja, eksperimentalno određena vrednost koeficijenta površinske difuzije molekula vode na grafenu iznosi $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [195]). Odgovarajuće vrednosti vremenskih konstanti τ_D za $L_s = 2 \mu\text{m}$ su: $\tau_{D,T} = 0.057$ s, $\tau_{D,M} = 10^{-3}$ s i $\tau_{D,A} = 3 \cdot 10^{-4}$ s, i u skladu su sa početnom pretpostavkom da je $\tau_f \gg \tau_D$.

Na Slici 5.24a su prikazane krive $f \cdot S^2_{\Delta\eta}(X)/(4d_e \tau_f)$ za tri izabrana analita, izračunate korišćenjem teorijskog rezultata (4.337) i prethodno određenih vrednosti parametara D_{ST} , D_{SM} , D_{SA} , $\tau_{D,T}$, $\tau_{D,M}$ i $\tau_{D,A}$. Vidi se da svaka od tri krive ima maksimum na

frekvenciji koja je karakteristična za dati analit (određena je njegovim koeficijentom površinske difuzije). Dakle, SGSS šuma usled fluktuacija broja adsorbovanih čestica sadrži informaciju koja može da se iskoristi za identifikaciju gasa.



Slika 5.24 a) Spektralna gustina snage šuma usled fluktuacija broja adsorbovanih čestica, normalizovana u odnosu na $4d_e \tau_f$, pomnožena frekvencijom, za tri analita, b) Spektralna gustina niskofrekvencijskog šuma senzora, pomnožena frekvencijom, koja uzima u obzir $1/f$ šum i šum usled fluktuacija broja adsorbovanih čestica, za ista tri analita kao pod a).

Dijagram na Slici 5.24b prikazuje izračunate SGSS šuma senzora za ista tri analita, nakon množenja frekvencijom f , $f \cdot S^2(f)$, gde $S^2(f)$ uzima u obzir $1/f$ šum i šum usled fluktuacija broja adsorbovanih čestica. Dakle, $S^2(f) = S_{\Delta\eta}^2(f) \cdot K^2 + S_{1/f}^2(f)$, gde je $S_{\Delta\eta}^2(f)$ dato izrazom (4.337), $S_{1/f}^2(f)$ je SGSS $1/f$ šuma, a K je faktor koji prevodi fluktuacije broja adsorbovanih čestica u fluktuacije struje (u eksperimentu sa kojim se poredi teorijski rezultat, izlazna veličina je struja). Spektralne gustine $S_{\Delta\eta}^2(f)$ za tri analita su izračunate korišćenjem izraza (4.337) za prethodno određene vrednosti parametara D_{ST} , D_{SM} , D_{SA} , $\tau_{D,T}$, $\tau_{D,M}$ i $\tau_{D,A}$. Vrednosti K i parametara $1/f$ šuma korišćene u izračunavanju su određene iz eksperimentalnih podataka $f \cdot S^2$ za grafenski senzor [183, 46]. Krive $f \cdot S^2(f)$ dobijene izračunavanjem dobro se slažu sa eksperimentalnim krivama. Ovo slaganje potvrđuje mogućnost da maksimum krivih $f \cdot S^2(f)$ dobijen eksperimentalno, koji ukazuje na vrstu adsorbovanog gasa, potiče od fluktuacija broja adsorbovanih čestica, koje su prouzrokovane spregom površinske difuzije, AD procesa i zapreminskog prenosa mase.

Na osnovu dijagrama prikazanih na Slikama 5.24a i 5.24b može da se zaključi da se frekvencije maksimuma krivih $f \cdot S_{\Delta\eta}^2(X)$ razlikuju čak i u slučaju analita sličnih po afinitetu za ista adsorpciona mesta (u analiziranom primeru se smatra da sva tri analita imaju vremenske konstante τ_f bliskih vrednosti, $\tau_f > 100$ s), ukoliko se razlikuju njihove konstante površinske difuzije, što značajno unapređuje selektivnost senzora u odnosu na konvencionalne metode, kod kojih se selektivnost zasniva isključivo na pomenutom afinitetu.

Zaključci analize i praktični značaj korišćenih teorijskih modela

Iz prikazane analize može da se zaključi da teorijski model AD šuma koji uzima u obzir spregu AD procesa, procesa zapreminskog prenosa mase i površinske difuzije doprinosi teorijskoj osnovi neophodnoj za razvoj metoda za identifikaciju, merenje koncentracije i karakterizaciju parametara adsorbovanih supstanci na osnovu izmerenog spektra šuma senzora.

Posebno je interesantno što i teorijski i eksperimentalni podaci pokazuju da spektar šuma sadrži informaciju o adsorbovanom analitu, koja omogućuje njegovu identifikaciju. Na taj način je problem selektivnosti senzora rešen na nov način i otvorena je mogućnost za razvoj novih metoda za detekciju različitih analita korišćenjem jednog istog, nefunkcionalizovanog senzora. Teorijski model AD šuma je neophodan prilikom interpretacije mernih rezultata kod ovakvih metoda detekcije.

Analitički izraz za SGSS AD šuma omogućuje analizu uticaja parametara senzorske površine i eksperimentalnih uslova na karakteristične oblike spektra koji su izvor informacija o analitu, što je korisno za optimizaciju dizajna senzora i parametara eksperimentalnog sistema za metode detekcije zasnovane na merenju šuma.

Teorijski model takođe omogućuje istraživanje interakcije između novih materijala (kao što je grafen) i različitih analita (na primer, određivanje parametara AD procesa i površinske difuzije) korišćenjem analize stohastičkih fluktuacija izlaznog signala senzora u frekvencijskom domenu.

6. Zaključak

Cilj disertacije je bio razvoj i unapređenje teorijske osnove za razvoj nove generacije visokoosetljivih i selektivnih MEMS hemijskih i bioloških senzora. Istraživanja su obuhvatila razvoj, unapređenje i sistematizaciju matematičko-fizičkih modela vremenskog odziva tih senzora i adsorpciono-desorpcionog (AD) šuma koji je prouzrokovan stohastičkim fluktuacijama broja adsorbovanih čestica na površini senzorskog elementa. Pošto su ove fluktuacije rezultat sprege fizičkih procesa koji su u osnovi rada adsorpcionih senzora, AD šum je kod njih neizbežan, a kod senzora mikrometarskih i nanometarskih dimenzija može da bude dominantan u odnosu na druge vrste šuma. Razvijeni teorijski modeli su primenjeni za detaljnu kvalitativnu i kvantitativnu analizu uticaja različitih procesa, parametara senzorskog sistema i eksperimentalnih uslova na vremenski odziv i AD šum senzora. Razmotreni su različiti praktični slučajevi, karakteristični za adsorpcione mikro- i nanosenzore koji se koriste za detekciju hemijskih supstanci i bioloških agenasa u gasovitim i tečnim uzorcima.

Pregledom literature o adsorpcionim MEMS i NEMS hemijskim i biološkim sensorima utvrđeno je da se u analizama vremenskog odziva najčešće smatra da je promena broja adsorbovanih čestica rezultat isključivo AD procesa ciljne supstance i u skladu sa tim se vrši interpretacija eksperimentalnih rezultata. U literaturi su malo zastupljene analize vremenskog odziva koje pored AD procesa ciljne supstance obuhvataju još neki od procesa, dok su analize koje se bave spregom većeg broja procesa izuzetno retke. Takođe nedostaje sistematizacija teorijskih modela odziva senzora, koji uzimaju u obzir različite procese u različitim slučajevima od praktičnog značaja.

U literaturi iz oblasti AD šuma MEMS i NEMS senzora analiza je obično ograničena na specifične slučajeve koji se odnose na samo jedan tip senzora. U većini radova se razmatraju pojedinačni fenomeni, kao što su fluktuacije odziva usled stohastičkog AD procesa ili usled površinske difuzije. Fluktuacije broja adsorbovanih čestica usled sprege većeg broja procesa razmatrane su u malom broju radova, a analitički teorijski rezultati dati u njima se odnose na statističke parametre kao što su očekivana vrednost, varijansa ili odnos signal/šum, a ne i na spektralnu gustinu srednje

snage (SGSS) fluktuacija, koja sadrži potpuniju informaciju o fluktuacijama broja adsorbovanih čestica i odziva senzora. Izuzetak je izraz za SGSS fluktuacija broja adsorbovanih čestica određen za AD proces jednog analita u sprezi sa jednodimenzionom difuzijom, pretpostavljajući beskonačan adsorpcioni kapacitet osetljive površine, što ograničava njegovu primenljivost samo na specifične sisteme i situacije.

Teorijska analiza vremenskog odziva MEMS adsorpcionih senzora u ovoj disertaciji izvršena je polazeći od formulisanja opštih matematičko-fizičkih modela koji obuhvataju sve procese koji utiču na promenu broja adsorbovanih čestica u vremenu, a time i na vremenski odziv senzora, u slučaju jednodimenzionog adsorpcije i u slučaju višekomponentne adsorpcije. Zbog izuzetne matematičke složenosti opštih modela, za različite slučajeve od praktičnog značaja definisani su pojednostavljeni fizički modeli i predstavljeni odgovarajućim skupovima polaznih jednačina, koji su korišćeni za dalju analizu. Određeni su uslovi pri kojima je opravdana primena prikazanih aproksimativnih modela.

U radu su prikazani rezultati istraživanja čiji je cilj bio razvoj teorijskih modela AD šuma MEMS hemijskih i bioloških senzora, koji omogućuju dobijanje analitičkih izraza za SGSS fluktuacija odziva senzora u različitim slučajevima od praktičnog značaja. Detaljno je prikazana statistička teorija jednodimenzionih i višekomponentnih AD procesa. Korišćena su dva statistička pristupa za analizu slučajnih procesa dobitaka i gubitaka: pristup zasnovan na master jednačini i pristup zasnovan na Lanževenovoj jednačini, sa primenom Viner-Hinčinove teoreme za određivanje SGSS fluktuacija. I u slučaju jednodimenzionog i u slučaju višekomponentne adsorpcije, uvedene su aproksimacije koje proširuju primenljivost izvedenih teorijskih rezultata na nelinearne slučajne procese dobitaka i gubitaka, što je ključno za dobijanje analitičkih izraza za SGSS AD šuma koji potiče od sprege AD procesa sa procesima prenosa mase. Definisani su opsezi važenja aproksimativnih rešenja u funkciji parametara sistema.

Prethodno opisani teorijski rezultati u oblasti analize fluktuacija iskorišćeni su za dobijanje SGSS fluktuacija odziva senzora u različitim slučajevima od praktičnog značaja. Cilj je bio da se uključivanjem u analizu sve većeg broja značajnih fenomena razvije što kompletnija teorija AD šuma. Zato su, pored AD procesa na površini

osetljivog elementa senzora, analizom obuhvaćeni i drugi fizički procesi i fenomeni (kao što su procesi prenosa mase, kompetitivna adsorpcija i višeslojna adsorpcija) koji utiču na fluktuacije broja adsorbovanih čestica, a time i na fluktuacije odziva senzora. Obuhvaćeni su i slučajevi u kojima se razmatraju zajednički efekti AD procesa i većeg broja drugih procesa (na primer, prenosa mase i konkurentske adsorpcije, ili zapreminskog prenosa mase i površinske difuzije).

Deo istraživanja je bio posvećen kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi uticaja različitih procesa, parametara senzora i eksperimentalnih uslova na vremenski odziv i adsorpciono-desorpcioni šum MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora, koja se zasniva na primeni dobijenih teorijskih rezultata. Za analizu vremenskog odziva korišćene su analitičke i numeričke metode, kao i računarske simulacije, dok je analiza SGSS AD šuma izvršena primenom izvedenih analitičkih izraza. Mogu da se sumiraju sledeći zaključci proistekli iz ovog istraživanja:

- Prenos mase čestica analita u reakcionoj komori senzora je efekat koji je neophodno uzeti u obzir kada se informacije o adsorpciji supstance dobijaju analizom vremenskog odziva senzora. Transportni fluks koji je manji od adsorpcionog fluksa, značajno utiče na vremenski odziv, tako što povećava vreme uspostavljanja ustaljenog stanja (do dva reda veličine u analiziranim numeričkim primerima). Izvedena teorija omogućuje pravilnu interpretaciju mernih rezultata kada je prenos mase značajan, a takođe i izbor vrednosti parametara senzorskog sistema tako da se minimizuje uticaj prenosa mase na vremenski odziv senzora.
- Primenom računarskih simulacija 3D i 2D prostorne raspodele koncentracije analita u senzorskoj komori i vremenske zavisnosti broja adsorbovanih čestica, potvrđena je opravdanost primene modela dva kompartmenta (TCM) za aproksimaciju vremenskog odziva senzora kada parametri sistema zadovoljavaju teorijski definisane kriterijume. TCM znatno pojednostavljuje analizu vremenskog odziva senzora i interpretaciju mernih rezultata. U slučaju sistema cilindrične geometrije određena je korigovana vrednost koeficijenta prenosa mase, što povećava tačnost modela. Teorijski model adsorpcije na zidovima protočnog mikro/nanokanala omogućuje da se odrede optimalne vrednosti parametara sistema u zavisnosti od njegove primene (detekcija supstanci u uzorku, transport uzorka minimalno promenjenog hemijskog sastava ili prečišćavanje

uzorka adsorpcijom).

- Pri adsorpciji smeše gasova, vrednost SGSS fluktuacija odziva senzora u pojedinim opsezima učestanosti može biti veća ili manja nego u slučaju adsorpcije jednog od gasova iz smeše, a u izvesnom opsegu uticaj adsorpcije dodatnih gasova može biti zanemarljiv.

Dodavanjem određene (čak i vrlo male) količine odgovarajućeg gasa može da se postigne smanjenje AD fluktuacija odziva. Teorijski izrazi omogućuju da se odredi optimalan sastav smeše i tako optimizuju radni uslovi MEMS i NEMS senzora i drugih naprava (na primer, radiofrekvencijskih rezonatora i oscilatora).

Što se tiče mogućnosti za prepoznavanje gasova u smeši na osnovu SGSS AD šuma senzora, zaključeno je da oblik eksperimentalno dobijene SGSS (određen brojem karakterističnih učestanosti spektra koje mogu da se uoče) na jednoj temperaturi nije pouzdan pokazatelj broja gasova koji učestvuju u adsorpciji. Međutim, kada je poznat broj komponenti smeše, aproksimiranjem eksperimentalno dobijene SGSS korišćenjem teorijskog modela mogu da se odrede parametri modela, a zatim i parametri adsorbovanih gasova, korisni za njihovu identifikaciju. U slučaju smeše nepoznatog broja gasova, variranjem radne temperature dobija se više različitih spektralnih krivih, koje su izvor većeg broja informacija korisnih za karakterizaciju sastava smeše.

- Nivo AD faznog šuma RF MEMS rezonatora raste sa porastom rezonantne učestanosti, a time i sa smanjenjem dimenzija rezonatora. On ima malu vrednost na pritiscima bliskim atmosferskom, a postaje izražen na nižim pritiscima čije vrednosti odgovaraju tipičnim radnim pritiscima u kućištu rezonatora, koje se vakuumira u cilju redukovanja termomehaničkog šuma. Očigledno, optimizacija radnih uslova u cilju minimizacije šuma rezonatora treba da se izvrši na osnovu analize koja obuhvata sve vrste šuma koje zavise od ambijentalnih parametara. Teorijski modeli faznog AD šuma omogućuju procenu njegovog doprinosa ukupnom šumu rezonatora, procenu njegovog uticaja na performanse na nivou celog sistema, optimizaciju dizajna komponenti i radnih uslova, kao i razvoj metoda za minimizaciju šuma.

- Fluktuacije odziva senzora usled dvoslojne adsorpcije čestica azota na površini MEMS gređice mogu biti veće za dva reda veličine u poređenju sa jednoslojnom adsorpcijom. Kod BET adsorpcije sa porastom broja slojeva SGSS fluktuacija sve

manje raste. Iznad određenog broja dalji porast broja slojeva nema uticaja. Znatno veći porast SGSS je primećen u slučaju uopštene BET adsorpcije. Sa svakim novim slojem porast fluktuacija je veći što je veća razlika između desorpcionih energija novog i prethodnog najvišeg sloja. Teorijski model fluktuacija odziva senzora koji uzima u obzir moguće postojanje viših adsorpcionih slojeva, omogućuje procenu AD šuma, ukupnog šuma i minimalnog detektabilnog signala senzora gasova koji rade u uslovima pogodnim za višeslojnu adsorpciju, kao i biosenzora kod kojih se detekcija ciljnih čestica zasniva na vezivanju većeg broja bioloških elemenata u niz.

- Za široke opsege vrednosti parametara senzorskog sistema i analita, koji odgovaraju realističnim vrednostima za biosenzore čija je osetljiva zona mikrometarskih dimenzija, potvrđena je ispunjenost uslova za primenu razvijenog teorijskog modela šuma koji potiče od sprege AD procesa i prenosa mase u reakcionoj komori. Pokazano je da prenos mase može značajno da utiče na spektralnu gustinu fluktuacija broja adsorbovanih čestica, na način koji rezultuje povećanjem AD šuma. Zaključeno je da izraženost ovog uticaja zavisi od odnosa volumetrijskog transportnog fluksa i adsorpcionog fluksa.

Dobijena izražena zavisnost spektra fluktuacija od različitih parametara analita, AD procesa i procesa prenosa mase, upućuje na mogućnost za razvoj metoda za detekciju analita i karakterizaciju pomenutih procesa, koje se zasnivaju na analizi fluktuacija signala senzora u frekvencijskom domenu.

Pošto usporava kinetiku odziva i povećava fluktuacije signala, prenos mase treba da se posmatra kao jedan od fizičkih ograničavajućih faktora za performanse senzora. Zato je pri proceni šuma i minimalnog detektabilnog signala biosenzora koji se koriste za detekciju analita u tačnim uzorcima neophodno uzeti u obzir efekte prenosa mase. Istraživanje zavisnosti performansi senzora od različitih parametara jeste preduslov za optimizaciju dizajna biosenzora i eksperimenata, kojom se minimizuju nepoželjni efekti prenosa mase i time smanjuju šum i granica detektabilnosti. Teorijski model AD šuma usled sprege AD procesa i prenosa mase je matematički alat koji to omogućuje.

- Neidealna selektivnost senzora (usled koje se na osetljivoj površini pored ciljne adsorbuje i konkurentna supstanca) dovodi do promene vremenskog odziva tokom trajanja prelaznog režima i njegove vrednosti u ustaljenom stanju. Sprega konkurentne adsorpcije i prenosa mase menja vreme odziva u odnosu na pojedinačne efekte ovih

procesa, a ravnotežna vrednost i u slučaju kompetitivne adsorpcije ne zavisi od parametara prenosa mase. U zavisnosti od vrste analita, njihovih koncentracija i eksperimentalnih uslova, ovi procesi zajedno mogu da prouzrokuju porast ili smanjenje trajanja prelaznog režima, ravnotežne vrednosti signala i magnitude fluktuacija u pojedinim opsezima učestanosti. Zato je neophodno da se uzmu u obzir mogući uticaji prenosa mase i konkurentne adsorpcije prilikom analize mernih rezultata u vremenskom i frekvencijskom domenu, kao i prilikom procene graničnih performansi senzora (brine odziva, šuma, minimalnog detektabilnog signala). Imajući u vidu da je selektivnost senzora uvek ograničena, razvijeni teorijski modeli odziva i AD šuma u slučaju kompetitivne adsorpcije spregnute sa prenosom mase predstavljaju značajan alat za poboljšanje postojećih i razvoj novih metoda hemijske i biološke detekcije.

- AD šum može da se koristi kao izvor informacija o ciljnoj supstanci u složenim uzorcima i o većem broju supstanci koje su prisutne u jednom uzorku. Aproksimiranjem eksperimentalnih podataka teorijskim modelom šuma koji uzima u obzir sprege AD procesa n supstanci na jednoj senzorskoj površini i transportnih procesa njihovih čestica u komori senzora, dobija se $2n$ jednačina koje povezuju koncentracije analita i njihove druge parametre. Teorijski model je zato značajan za razvoj metoda za određivanje koncentracije i parametara ciljnog analita u složenim uzorcima, kao i za istovremenu detekciju većeg broja supstanci na osnovu analize SGSS šuma. Pored detekcije, ove metode omogućuju i određivanje parametara analita, koji su bitni za njihovu identifikaciju. To otvara mogućnost za ostvarivanje selektivnosti senzora na nov način: rezultat merenja sadrži informaciju o identitetu adsorbovanih supstanci.

- Uticaj površinske difuzije na SGSS AD šuma je izraženiji pri malim vrednostima difuzione vremenske konstante, pa je za dati analit on veći kod senzora čija osetljiva zona ima manju karakterističnu dimenziju.

Teorijski rezultati pokazuju da SGSS AD šuma usled sprege AD procesa, prenosa mase u zapremini reakcione komore i površinske difuzije adsorbovanih čestica, pomnožena frekvencijom, ima maksimum na frekvenciji koja je karakteristična za adsorbovanu supstancu. Dobijeno je slaganje ovih rezultata sa eksperimentalnim podacima iz literature za grafenski adsorpcioni senzor gasova. To potvrđuje mogućnost da maksimum spektra šuma pomnoženog frekvencijom, koji je primećen u eksperimentima, potiče od fluktuacija odziva usled sprege pomenutih procesa.

Teorijskim izrazom za frekvenciju maksimuma određena je njena zavisnost od parametara gasa, dimenzija senzora i parametara procesa koji se dešavaju na površini. To omogućuje da se sazna koja informacija o analitu može da se dobije iz eksperimentalno dobijenog spektra šuma, što je važno za identifikaciju adsorbovanog analita. Takođe, na osnovu tog izraza može da se izvrši optimizacija dizajna senzora za predloženu metodu identifikacije.

Teorijska analiza prikazana u ovom radu i eksperimentalni rezultati iz literature pokazuju da selektivnost senzora može da se ostvari merenjem šuma. Time je otvorena mogućnost za razvoj novih metoda za detekciju različitih analita korišćenjem jednog istog, nefunkcionalizovanog senzora.

Izradom ove disertacije ostvaren je **originalni naučni doprinos** autora u oblasti MEMS i NEMS senzora na sledeće načine:

1. Razvojem, unapređenjem i sistematizacijom matematičko-fizičkih modela vremenskog odziva MEMS i NEMS hemijskih i bioloških adsorpcionih senzora

- Formulirani su opšti matematičko-fizički modeli koji obuhvataju procese koji utiču na promenu broja adsorbovanih čestica u vremenu, a time i na vremenski odziv senzora, u slučaju jednokomponentne adsorpcije i u slučaju višekomponentne adsorpcije.
- Definirani su pojednostavljeni teorijski modeli za različite slučajeve od praktičnog značaja, kada je opravdano zanemariti efekte pojedinih procesa ili uvesti aproksimacije prilikom razmatranja većeg broja spregnutih procesa. Određeni su uslovi pri kojima je opravdana primena aproksimativnih modela.
- Novi i unapređeni matematičko-fizički modeli razvijeni u okviru ove disertacije su uopšteni model višeslojne adsorpcije sa različitim parametrima AD procesa za svaki od slojeva, modeli jednoslojne adsorpcije proizvoljnog broja supstanci, konkurentne adsorpcije proizvoljnog broja supstanci spregnute sa prenosom mase, adsorpcije u sprezi sa prenosom mase u reakcionoj komori cilindričnog oblika i model dva kompartmenta za proizvoljan broj supstanci.

2. Razvojem, unapređenjem i sistematizacijom teorijskih modela adsorpciono-desorpcionog (AD) šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora

- Detaljno je prikazana statistička teorija jednokomponentnih i višekomponentnih slučajnih procesa dobitaka i gubitaka, predstavljenih slučajnim brojem adsorbovanih čestica kod jednokomponentne adsorpcije, a slučajnim vektorom čiji su elementi brojevi adsorbovanih čestica stohastičkih komponenti složenog AD procesa kod višekomponentne adsorpcije.

Izvedeni su izrazi za očekivanu vrednost i varijansu broja adsorbovanih čestica, a zatim i za uslovnu očekivanu vrednost u ravnoteži, autokorelacionu funkciju i SGSS njegove fluktuacione komponente u slučaju jednokomponentne adsorpcije. Takođe je izveden izraz za odgovarajuću SGSS fluktuacija odziva senzora.

U slučaju višekomponentnog AD procesa, pored sistema jednačina za očekivane vrednosti, varijanse i kovarijanse n -dimenzione slučajne promenljive, određeni su vektor uslovnih očekivanih vrednosti, korelaciona matrica i matrica spektralnih i krosspektralnih gustina srednje snage, a na kraju i izraz za SGSS fluktuacija odziva senzora.

Uvedene su aproksimacije kojima je proširena primenljivost izvedenih teorijskih rezultata na nelinearne slučajne procese dobitaka i gubitaka, što je ključno za dobijanje analitičkih izraza za SGSS AD šuma koji potiče od sprege AD procesa sa procesima prenosa mase. Definisani su opsezi važenja aproksimativnih rešenja u funkciji parametara sistema.

- Izvedeni su analitički izrazi za SGSS fluktuacija odziva senzora u različitim slučajevima od praktičnog značaja, koji se razlikuju po procesima bitnim za generisanje odziva senzora i njegovih fluktuacija.

Pored AD procesa na površini osetljivog elementa senzora, uzeti su u obzir i drugi fizički procesi i fenomeni koji utiču na fluktuacije broja adsorbovanih čestica, a time i na fluktuacije odziva senzora. Obuhvaćeni su i slučajevi u kojima se razmatraju zajednički efekti AD procesa i većeg broja drugih procesa.

Prema saznanju autora disertacije, razvijeni teorijski modeli fluktuacionih procesa i izvedeni izrazi za SGSS fluktuacija odziva senzora, **prvi su teorijski rezultati** u sledećim praktično značajnim slučajevima:

- višeslojna adsorpcija prema BET i prema uopštenom BET modelu,

- jednokomponentni AD proces spregnut sa procesima difuzije i konvekcije u protočnoj reakcionoj komori senzora,
- konkurentna adsorpcija proizvoljnog broja supstanci u sprezi sa pomenutim transportnim procesima,
- AD proces spregnut sa zapreminskim prenosom mase i površinskom difuzijom.

Svaki od izvedenih teorijskih rezultata je važan korak ka kompletnoj teoriji AD šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora.

3. Kvalitativnom i kvantitativnom analizom uticaja parametara senzora, eksperimentalnih uslova i parametara procesa od značaja na vremenski odziv i SGSS AD šuma MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora, koja se zasniva na primeni razvijenih teorijskih modela

- Diskusijom dobijenih rezultata ukazano je na izraženost pojedinih uticaja, čime je unapređeno znanje o AD šumu i kinetici odziva adsorpcionih senzora.
- Rezultati analize zavisnosti vremenskog odziva od pomenutih parametara omogućuju:
 - razvoj senzora unapređenih performansi (veće osetljivosti i brzine odziva, bolje selektivnosti),
 - poboljšanje postojećih i razvoj novih mernih metoda zasnovanih na analizi vremenskog odziva senzora,
 - pravilnu interpretaciju mernih rezultata.
- Prvi put je izvršena detaljna kvantitativna analiza SGSS AD šuma u višedimenzionom prostoru parametara. Njeni rezultati omogućuju:
 - procenu doprinosa AD šuma ukupnom šumu senzora,
 - procenu graničnih performansi (AD šuma, ukupnog šuma, minimalnog detektabilnog signala, odnosa signal/šum) senzora u funkciji parametara sistema,
 - optimizaciju dizajna senzora i radnih uslova u cilju minimizacije šuma i granice detektabilnosti,

- razvoj novih metoda detekcije i identifikacije analita, koje su zasnovane na analizi fluktuacija signala senzora u frekvencijskom domenu, uključujući metode istovremene detekcije većeg broja supstanci u jednom složenom uzorku,
- razvoj metoda detekcije i identifikacije većeg broja supstanci jednim nefunkcionalizovanim senzorom, čija se selektivnost ostvaruje na nov način (rezultat merenja, a to je SGSS fluktuacija odziva senzora, sadrži informaciju o identitetu adsorbovane supstance),
- razvoj metoda za minimizaciju šuma.

Iz navedenog proističe **praktični značaj** teorijskih rezultata ove disertacije za razvoj MEMS i NEMS hemijskih senzora i biosenzora unapređenih performansi.

U vezi sa temom disertacije autor je objavio **veći broj naučnih publikacija**: 14 radova u međunarodnim časopisima sa SCI liste (od toga 4 rada kao prvopotpisani autor), 3 rada u naučnim časopisima, 1 rad u nacionalnom časopisu, 1 predavanje po pozivu na međunarodnoj konferenciji, 37 radova na međunarodnim konferencijama, 11 radova na nacionalnim konferencijama i 4 tehnička rešenja.

U oblasti MEMS i NEMS hemijskih i bioloških senzora planira se nastavak istraživanja koji obuhvata sledeće teme: teorijsko i eksperimentalno istraživanje AD procesa na grafenu, praktičnu realizaciju senzora zasnovanih na adsorpciji, razvoj metoda karakterizacije njihovih performansi i metoda detekcije supstanci na osnovu analize fluktuacija izlaznog signala senzora u frekvencijskom domenu.

Literatura

- [1] J. J. Allen, "Micro electro mechanical system design", Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- [2] S. Beeby Ed., "MEMS mechanical sensors", Boston, Mass.: Artech House, 2004.
- [3] V. Choudhary, K. Iniewski (Eds.), "MEMS: Fundamental Technology and Applications", Taylor & Francis, Boca Raton, 2013.
- [4] Z. Djurić, "MST activities in Belgrade", MST News 17/96 p.23.
- [5] Z. Djurić, J. Matović, M. Matić, N. Mišović (Simičić), R. Petrović, M. Smiljanić, Ž. Lazić, "Pressure Sensor with Silicon Diaphragm", in Proc. XIV Yugoslav Conference on Microelectronics MIEL, Belgrade, 1986, pp. 88–100.
- [6] Z. Djurić, M. Matić, J. Matović, R. Petrović, N. Simičić, "Experimental determination of silicon pressure sensor diaphragm deflection", Sens. Actuators A 24 (1990) 175-179.
- [7] Z. Djurić, "Rezultati istraživanja i razvoja Si senzora i transmitera pritiska u IHTM – Centru za mikroelektronske tehnologije i monokristale", in Proc. 20th International Conference on Microelectronics MIEL, 1995.
- [8] M. M. Smiljanić, Z. Djurić, Ž. Lazić, M. Popović, K. Radulović, "Piezootporni senzori pritiska na SOI pločicama namenjeni funkcionisanju na visokim temperaturama", Zbornik 49. Konf. za Elektroniku, Telekomunikacije, Računarstvo, Automatiku i Nuklearnu tehniku ETRAN, Budva, 2005, vol. 4, pp. 185–188.
- [9] M. M. Smiljanić, Ž. Lazić, Z. Djurić, K. Radulović, "Dizajn i modelovanje modifikovanog senzora niskih pritisaka SP-6 IHTM-CMTM", in Proc. 51st Conference for Electronics, Telecommunications, Computers, Automation and Nuclear Engineering ETRAN, Herceg Novi, 2007, pp. MO3.2–1–4.
- [10] D. Randjelović, A. Petropoulos, G. Kaltsas, M. Stojanović, Ž. Lazić, Z. Djurić, M. Matić, "Multipurpose MEMS thermal sensor based on thermopiles", Sensors and Actuators A: Physical 141 (2008) pp. 404–413.
- [11] M. Sarajlić, Z. Djurić, V. Jović, S. Petrović, D. Đorđević, "An adsorption-based mercury sensor with continuous readout", Microsys. Technol. 19 (2013) 749-55.

- [12] Z. Jakšić, D. Vasiljević-Radović, M. Sarajlić, "Analyte-targeted patterning of subwavelength aperture arrays with extraordinary optical transmission for enhanced biosensing", in Proc. 8th Int. Conf. on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Sept. 2006, vol. 2, pp. 528–530.
- [13] Z. Jakšić, O. Jakšić, Z. Djurić, C. Kment, "A consideration of the use of metamaterials for sensing applications: field fluctuations and ultimate performance", J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 9 (2007) S377–S384.
- [14] Z. Djurić, I. Jokić, M. Frantlović, D. Randelović, D. Vasiljević-Radović, M.M. Smiljanić, Ž.Lazić, "Fabrication and Characterization of AFM Golden Microcantilevers and Measurement of Small Electromagnetic Forces", in Proc. of the 26th Int. Conf. on Microelectronics MIEL, Niš 2008, Vol. 2, pp. 363-366.
- [15] Z. Djurić, I. Jokić, Ž. Lazić, M. M. Smiljanić, D. Randelović, D. Vasiljević-Radović, K. Radulović, "Mikrogređice od zlata za merenje malih koncentracija žive u gasovitoj sredini", in Proc. 53rd Conf. for Electronics, Telecommunications, Computers, Automation and Nuclear Engineering ETRAN, Vrnjačka Banja 2009, pp. MO4.1-1-4, ISBN 978-86-80509-64-8.
- [16] M. Sarajlić, I. Jokić, Z. Đurić, "Детектовање присуства гасне живе помоћу мерења шума на микроелектронском сензору", in Proc. 56th ETRAN Conference, Zlatibor 2012, pp. MO2.4-1-3, ISBN 978-86-80509-67-9.
- [17] M. Frantlović, I. Jokić, D. Nešić, "A Wireless System for Liquid Level Measurement", in Proc. 8th Int. Conference on Telecommunication in Modern Satellite, Cable and Broadcasting Services TELSIKS, Niš, 2007, pp. 475–478.
- [18] M. Frantlović, V. Jovanov, B. Miljković, "Intelligent Industrial Transmitters of Pressure and Other Process Parameters", Telfor Journal 1 (2009) 65–68.
- [19] M. Frantlović, I. Jokić, Ž. Lazić, B. Vukelić, M. Obradov, D. Vasiljević-Radović, "Temperature measurement using silicon piezoresistive MEMS pressure sensors", in Proc. of 29th Internat. Conference on Microelectronics, Belgrade, 2014, pp. 159–161.
- [20] Ž. Lazić, M. M. Smiljanić, K. Radulović, M. Rašljčić, K. Cvetanović, D. Vasiljević-Radović, Z. Djinović, "Design and Fabrication of the Silicon Moving Plate with Cantilever Beams for Paraffin Based Actuator", in Proc. of 2nd

Internat. Conf. on Electrical, Electronic and Computing Engineering, IcETRAN 2015, Silver Lake, Serbia, pp. MOI2.1.1-6, June 8 – 11, 2015.

- [21] Z. Djurić, "Mechanisms of noise sources in microelectromechanical systems", *Microelectronics Reliability* 40 (2000) 919–932.
- [22] Z. Djurić, I. Jokić, M. Frantlović, O. Jakšić, "Fluctuations of the number of particles and mass adsorbed on the sensor surface surrounded by a mixture of an arbitrary number of gases", *Sens. Actuators B: Chemical* 127 (2007) 625–631.
- [23] I. Jokić, Z. Djurić, M. Frantlović, K. Radulović, P. Krstajić, Z. Jokić, "Fluctuations of the number of adsorbed molecules in biosensors due to stochastic adsorption–desorption processes coupled with mass transfer", *Sens. Actuators B: Chemical* 166–167 (2012) 535–543.
- [24] M. Frantlović, I. Jokić, Z. Djurić, and K. Radulović, "Analysis of the competitive adsorption and mass transfer influence on equilibrium mass fluctuations in affinity-based biosensors", *Sens. Actuators B: Chemical* 189 (2013) 71–79.
- [25] I. Jokić, M. Frantlović, Z. Djurić, M. Dukić, "RF MEMS/NEMS resonators for wireless communication systems and adsorption-desorption phase noise", *Facta universitatis - series: Electronics and Energetics* 28 (2015) 345–381.
- [26] M. Frantlović, I. Jokić, Ž. Lazić, B. Vukelić, M. Obradov, D. Vasiljević-Radović, S. Stanković, "Temperature measurement performance of silicon piezoresistive MEMS pressure sensors for industrial applications", *Facta universitatis - series: Electronics and Energetics* 28 (2015) 123-131.
- [27] F. M. Battiston, J.-P. Ramseyer, H. P. Lang, M. K. Baller, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, F. Meyer, H.-J. Güntherodt, "A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout", *Sens. Actuators B: Chemical* (2001) 122-131.
- [28] N. V. Lavrik, M. J. Sepaniak, P. G. Datskos, "Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors", *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004) 2229–2253.
- [29] J. L. Arlett, E. B. Myers, M. L. Roukes, "Comparative advantages of mechanical biosensors", *Nature Nanotechnology* 6 (2011) 203-215.
- [30] W. Wang, S. A. Soper (Eds.), "Bio-MEMS: Technologies and applications", Taylor & Francis, Boca Raton, 2007.

- [31] A. Boisen, S. Dohn, S. S. Keller, S. Schmid, M. Tenje, "Cantilever-like micromechanical sensors", *Rep. Prog. Phys.* 74 (2011) 036101 1-31.
- [32] E. K. Sackmann, A. L. Fulton, D. J. Beebe, "The present and future role of microfluidics in biomedical research", *Nature* 507 (2014) 181-189.
- [33] S. Faegh, N. Jalili, S. Sridhar, "A Self-Sensing Piezoelectric MicroCantilever Biosensor for Detection of Ultrasmall Adsorbed Masses: Theory and Experiments", *Sensors* 13 (2013) 6089-6108.
- [34] K. Länge, B. E. Rapp, M. Rapp, "Surface acoustic wave biosensors: a review", *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 1509–1519.
- [35] I. Voiculescu, A. N. Nordin, "Acoustic wave based MEMS devices for biosensing applications", *Biosensors and Bioelectronics* 33 (2012) 1-9.
- [36] Y. Hang, D. Chen, "High Sensitive Sensors Based on FBAR", Ch. 9 in "Multilayer integrated film bulk acoustic resonators", Springer, Berlin Heidelberg, 2013, pp. 125-149.
- [37] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, J. Zhao, R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors", *Nat. Mater.* 7 (2008) 442-453.
- [38] A. Ameen, M. R. Gartia, A. Hsiao, T.-W. Chang, Z. Xu, G. L. Liu, "Ultra-Sensitive Colorimetric Plasmonic Sensing and Microfluidics for Biofluid Diagnostics Using Nanohole Array", *Journal of Nanomaterials* (2015), Article ID 460895, 21 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/460895> .
- [39] A. De Leebeeck, L. K. S. Kumar, V. de Lange, D. Sinton, R. Gordon, A. G. Brolo, "On-chip surface-based detection with nanohole arrays", *Anal. Chem.* 79 (2007) 4094-4100.
- [40] G. Zheng, X. P. A. Gao, C. M. Lieber, "Frequency Domain Detection of Biomolecules Using Silicon Nanowire Biosensors", *Nano Lett.* 10 (2010) 3179–3183.
- [41] G. Yoshikawa, T. Akiyama, S. Gautsch, P. Vettiger, H. Rohrer, "Nanomechanical Membrane-type Surface Stress Sensor", *Nano Lett.* 11 (2011) 1044-1048.
- [42] T. Ono, X. Li, H. Miyashita, M. Esashi, "Mass sensing of adsorbed molecules in sub-picogram sample with ultrathin silicon resonator", *Rev. Sci. Instruments* 74 (2003) 1240-1243.
- [43] J. Wang, X. Qu, "Recent progress in nanosensors for sensitive detection of biomolecules", *Nanoscale* 5 (2013) 3589-3600.

- [44] J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, A. Bachtold, "A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution", *Nature Nanotechnology* 7 (2012) 301–304.
- [45] F. Shedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nature Materials* 16 (2007) 652.
- [46] S. Rumyantsev, G. Liu, M. S. Shur, R. A. Potyrailo, A. A. Balandin, "Selective gas sensing with a single pristine graphene transistor", *NanoLetters* 12 (2012) 2294-2295.
- [47] R. Jose, S. Guerrero, F. Nguyen, G. Yoshikawa, "Real-time gas identification on mobile platforms using a nanomechanical membrane-type surface stress sensor", *EPJ Techniques and Instrumentation* 2014, 1:9, Springer Open Journal, <http://www.epjtechniquesandinstrumentation.com/content/1/1/9> .
- [48] P. B. Lillehoy, M. C. Huang, N. Truong, C. M. Ho, "Rapid electrochemical detection on a mobile phone", *Lab Chip* 13 (2013) 2950-2955.
- [49] C.-H. Chen, R.-Z. Hwang, L.-S. Huang, S. Lin, H.-C. Chen, Z.-C. Zang, Z.-T. Lin, S.-A. Zu, Z.-H. Wang, N.-K. Chou, S. S. Lu, "A Wireless Bio-MEMS Sensor for C-Reactive Protein Detection Based on Nanomechanics", *IEEE Internat. Conf. on Solid-State Circuits ISSCC 2006, San Francisco 2006*, pp. 2298-2307.
- [50] B. A. Warneke, K. S. J. Pister, "MEMS for distributed wireless sensor networks", in *Proc. 9th Internat. Conference on Electronics, Circuits and Systems*, Vol. 1, 2002, pp. 291-294.
- [51] C. L. Britton, R. J. Warmack, S. F. Smith, P. I. Oden, R. L. Jones, T. Thundat, G. M. Brown, W. L. Bryan, J. C. Depriest, M. N. Ericson, M. S. Emery, M. R. Moore, G. W. Turner, A. L. Wintenberg, T. D. Threath, Z. Hu, L. G. Clonts, J. M. Rochelle, "Battery-powered, wireless MEMS sensors for high-sensitivity chemical and biological sensing", in *Proc. 20th IEEE Conference on Advanced Research in VLSI, Atlanta 1999*, pp. 359-368.
- [52] Ivana Jokić, "Primena MEMS komponenti u bežičnim telekomunikacionim sistemima i uticaj adsorpciono-desorpcionih procesa na performanse rezonantnih RF MEMS komponenti", *Magistarski rad, Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu, 2013, mentor prof. dr Miroslav L. Dukić.*

- [53] M. J. Madou, "Fundamentals of Microfabrication: The Science of miniaturization", Nanogen, Inc., San Diego, CA, 2002, ISBN 9780849308260.
- [54] R. Berger, H.P. Lang, J.P. Ramseyer, F. Battiston, J.H. Fabian, L. Scandella, C. Andreoli, J. Brugger, M. Despont, P. Vettiger, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Ch. Gerber, and J.K. Gimzewski, "Transduction principles and integration of chemical sensors into a micromechanical array device", in: *Sensor Technology in the Netherlands: State of the Art*, ed. A. van den Berg and P. Bergveld, Kluwer, Dordrecht, 1998, 33.
- [55] L. S. Fan, Y. C. Tai, R. S. Muller, "Integrated Movable Micromechanical Structures for Sensors and Actuators," *IEEE Trans. on Electron Devices* ED-35 (1988) 724–730.
- [56] H. C. Nathanson, R. A. Wickstrom, "A resonant-gate silicon surface transistor with high-Q bandpass properties", *Appl. Phys. Lett.* 7 (1965) 84-86.
- [57] X. M. H. Huang, "Ultrahigh and microwave frequency nanomechanical systems", *Doktorska disertacija*, California Institute of technology, Pasadena, California, 2004.
- [58] C. Jianrong, M. Yuqing, H. Nongyue, W. Xiaohua, L. Sijiao, "Nanotechnology and biosensors", *Research review paper*, *Biotechnology Advances* 22 (2004) 505-518.
- [59] S.-H. Lim et al, "Nanomechanical Chemical Sensor Platform", 2nd IEEE Internat. Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems 2007, NEMS '07, 16-19 Jan. 2007.
- [60] A. Kis, A. Zettl, "Nanomechanics of Carbon Nanotubes", *Phil. Trans. R. Soc. A* 366 (2008) 1591.
- [61] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, "Room-temperature Transistor Based on a Single Carbon Nanotube", *Nature* 393 (1998) 393.
- [62] S. Hermann, R. Ecke, S. Schulz, T. Gessner, "Controlling the formation of nanoparticles for definite growth of Carbon nanotubes for interconnect applications", *Microelectronic Engineering* 85 (2008) 1979.
- [63] D.-M. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, Y. Ohno, "Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits", *Nature Nanotechnology* 6 (2011) 156–161.

- [64] J. Wu, and M. Gu, "Microfluidic sensing: state of the art fabrication and detection techniques," *J. Biomedical Optics* 16 (2011) 080901 1-12.
- [65] S. J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z.-H. Fan, C. S. Effenhauser, and A. Manz, "Micromachining a miniaturized capillary electrophoresis-based chemical analysis system on a chip", *Science* 261 (1993) 895–897.
- [66] Ž. Lazić, M. M. Smiljanić, M. Rašljić, I. Mladenović, K. Radulović, M. Sarajlić, and D. Vasiljević-Radović, "Wet isotropic chemical etching of Pyrex glass with masking layers Cr/Au", in *Proc. 1st Internat. Conference on Electrical, Electronic and Computing Engineering IcETRAN 2014, Vrnjačka Banja, Serbia, vol. MOI, pp. 1.1 1-4, June 2-5, 2014.*
- [67] C. Rivet, H. Lee, A. Hirsch, S. Hamilton, and H. Lu, "Microfluidics for medical diagnostics and biosensors", *Chem. Eng. Science* 66 (2011) 1490-1507.
- [68] H.-F. Li, and J.-M. Lin, "Applications of microfluidic systems in environmental analysis", *Anal. Bioanal. Chem.* 393 (2008) 555-567.
- [69] R. I. Masel, "Principles of adsorption and reaction on solid surfaces", Wiley series in chemical engineering, 1996, New York: Wiley.
- [70] L. I. Maissel, R. Glang, (Eds.), "Handbook of thin film technology", McGraw-Hill, New York, 1970.
- [71] I. Langmuir, "Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption", *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932) 2798–2832.
- [72] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309–319.
- [73] J. P. Chambers, B. P. Arulanandam, L. L. Matta, A. Weis, J. J. Valdes, "Biosensor recognition elements", *Curr. Issues Mol. Biol.* 10 (2008) 1–12.
- [74] S. Balamurugan, A. Obubuafo, S. A. Soper, D. A. Spivak, "Surface immobilization methods for aptamer diagnostic applications", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390 (2008) 1009-1021.
- [75] B. N. Johnson, R. Mutharasan, "Biosensing using dynamic-mode cantilever sensors: A review", *Biosensors and Bioelectronics* 32 (2014) 1-18.
- [76] T. Braun, M. K. Ghatkesar, N. Backmann, W. Grangel, P. Boulanger, L. Letellier, H.-P. Lang, A. Bietsch, Ch. Gerber, M. Hegner, "Quantitative time-

- resolved measurement of membrane protein-ligand interactions using microcantilever array sensors", *Nature Nanotech.* 4 (2009) 179–185.
- [77] Y. T. Yang, C. Callegari, X. L. Feng, K. L. Ekinci, M. L. Roukes, "Zeptogram-scale nanomechanical mass sensing", *Nano Lett.* 6 (2006) 583.
- [78] M. Li, H. X. Tang, M. L. Roukes, "Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications", *Nature nanotechnology* 2 (2007) 114-120.
- [79] K. M. Goeders, J. S. Colton, L. A. Bottomley, "Microcantilevers: sensing chemical interactions via mechanical motion", *Chemical reviews* 108 (2008) 522.
- [80] R.-C. Lin, Y.-C. Chen, W.-T. Chang, C.-C. Cheng, K.-S. Kao, "Highly sensitive mass sensor using film bulk acoustic resonator", *Sens. Actuators A: Physical* 147 (2008) 425–429.
- [81] R. Gabl, E. Green, M. Schreiter, H.D. Feucht, H. Zeininger, R. Primig, D. Pitzer, G. Eckstein, W. Wersing, "Novel integrated FBAR sensors: a universal technology platform for bio- and gas-detection", *IEEE Sens.* 2 (2003) 1184–1188.
- [82] G. Wingqvist, J. Bjurstrom, L. Liljeholm, I. Katardjiev, A. L. Spetz, "Shear mode AlN thin film electroacoustic resonator for biosensor applications", in *Proc. of IEEE Sensors 2005*, Oct. 30 - Nov. 3 2005.
- [83] A. Cagliani, "High frequency bulk resonators for bio/chemical diagnostics and monitoring applications", doktorska disertacija, DTU Nanotech, Technical university of Denmark, 2011.
- [84] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Voeroes, E. Reimhult, "Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures", *Sensors* 8 (2008) 1400-1458.
- [85] Y. Cui, C. M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks", *Science* 291 (2001) 851–853.
- [86] E. Stern, J. F. Klemic, D. A. Routenberg, P. N. Wyrembak, D. B. Turner-Evans, A. D. Hamilton, D. A. LaVan, T. M. Fahmy, M. A. Reed, "Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires", *Nature* 445 (2007) 519–522.

- [87] X. Duan, Y. Li, N. K. Rajan, D. A. Routenberg, Y. Modis, M. A. Reed, "Quantification of the affinities and kinetics of protein interactions using silicon nanowire biosensors", *Nature Nanotechnology* 7 (2012) 401-407.
- [88] F. Patolsky, G. F. Zheng, C. M. Lieber, "Nanowire sensors for medicine and the life sciences", *Nanomedicine* 1 (2006) 51-65.
- [89] I. Y. Park, Z. Y. Li, X. M. Li, A. P. Pisano, R. S. Williams, "Towards the silicon nanowire-based sensor for intracellular biochemical detection", *Biosens. Bioelectron.* 22 (2007) 2065-2070.
- [90] X. Chen, C. K. Y. Wong, C. A. Yuan, G. Zhang, "Nanowire-based gas sensors", *Sens. Actuators B: Chemical* 177 (2013) 178-195.
- [91] K.-I. Chen, B.-R. Li, Y.-T. Chen, "Silicon nanowire field-effect transistor-based biosensors for biomedical diagnosis and cellular recording investigation", *Nano Today* 6 (2011) 131-154.
- [92] Y. Wang, J. T. W. Yeow, "A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors", *Journal of Sensors* (2009) 493904 1-24.
- [93] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review", *Sens. Actuators B: Chemical* 54 (1999) 3-15.
- [94] Z. Jakšić, "Optical chemical sensors for industrial applications", in *Proc. X Int. Symposium INDEL 2014, Banja Luka, Nov. 6-8 2014*, pp. 16-31.
- [95] Z. Jakšić, "Optical metamaterials as the platform for a novel generation of ultrasensitive chemical or biological sensors", in *Metamaterials: Classes, Properties and Applications*, E. J. Tremblay, ed., pp. 1-42, Hauppauge, New York: Nova Science Publishers, 2010.
- [96] L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar, S. S. Yee, "Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films", *Langmuir* 14 (1998) 5636-5648.
- [97] P. Zijlstra, P. M. R. Paulo, M. Orrit, "Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod", *Nature Nanotech.* 7 (2012) 379-382.
- [98] R. Slavik, J. Homola, "Ultra-high resolution long range surface plasmon-based sensor", *Sens. Actuators B: Chemical* 123 (2007) 10-12.

- [99] M. Imboden, P. Mohanty, "Dissipation in nanoelectromechanical systems", *Physics Reports* 534 (2014) 89–146.
- [100] J. Drelich, C. L. White, Z. Xu, "Laboratory tests on mercury emission monitoring with resonating gold-coated silicon cantilevers", *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 2072.
- [101] D. S. Karpovich, G. J. Blanchard, "Direct measurement of the adsorption kinetics of alkanethiolate self-assembled monolayers on a microcrystalline gold surfaces", *Langmuir* 10 (1994) 3315-3322.
- [102] Y. Ren, C. Zhu, W. Cai, H. Li, H. Ji, I. Kholmanov, Y. Wu, R. D. Piner, R. S. Ruoff, "Detection of sulfur dioxide gas with graphene field effect transistor", *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 163114 1-4.
- [103] J. Bishop, A. M. Chagovetz, S. Blair, "Competitive displacement: A sensitive and selective method for the detection of unlabeled molecules", *Optics Express* 15 (2007) 4390-4397.
- [104] D. G. Myszka, X. He, M. Dembo, T. A. Morton, B. Goldstein, "Extending the Range of Rate Constants Available from BIACORE: Interpreting Mass Transport-Influenced Binding Data", *Biophys. J.* 75 (1998) 583-594.
- [105] T. Gervais, K. F. Jensen, "Mass transport and surface reactions in microfluidic systems", *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1102-1121.
- [106] T. M. Squires, R. J. Messinger, S. R. Manalis, "Making it stick: convection, reaction and diffusion in surface-based biosensors", *Nature Biotechnology* 26 (2008) 417-426.
- [107] R. Karlsson, "Real-time competitive kinetic analysis of interactions between low-molecular-weight ligands in solution and surface-immobilized receptors", *Analytical Biochemistry* 221 (1994) 142-151.
- [108] Y.-X. Ding, V. Hlady, "Competitive Adsorption of Three Human Plasma Proteins onto Sulfhydryl-to-sulfonate Gradient Surfaces", *Croat. Chem. Acta* 84 (2011) 193-202.
- [109] R. Hansen, H. Bruus, T. H. Callisen, O. Hassager, "Transient convection, diffusion, and adsorption in surface-based biosensors", *Langmuir* 28 (2012) 7557–7563.

- [110] R. F. Ismagilov, D. Rosmarin, P. J. A. Kenis, D. T. Chiu, W. Zhang, H. A. Stone, G. M. Whitesides, "Pressure-Driven Laminar Flow in Tangential Microchannels: an Elastomeric Microfluidic Switch", *Anal. Chem.* 73 (2001) 4682–4687.
- [111] M. M. Tirado, C. L. Martinez, J. G. de la Torre, "Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules: Application to short DNA fragment", *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2047-2052.
- [112] V. Gubala, J. Siegrist, R. Monaghan, B. O'Reilly, R. P. Gandhiraman, S. Daniels, D. E. Williams, J. Ducreé, "Simple approach to study biomolecule adsorption in polymeric microfluidic channels", *Analytica Chimica Acta* 760 (2013) 75–82.
- [113] S. Choi, R. Wang, A. Lajevardi-Khosh, J. Chae, "Using competitive protein adsorption to measure fibrinogen in undiluted human serum", *Applied Physics Letters* 97 (2010) 253701 1-3.
- [114] J. A. Goodrich, J. F. Kugel, "Binding and Kinetics for Molecular Biologists", Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York, 2007.
- [115] J. Tamayo, P. M. Kosaka, J. J. Ruz, A. S. Paulo, M. Calleja, "Biosensors based on nanomechanical systems", *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 1287-1311.
- [116] P. R. Nair, M. A. Alam, "Theory of selectivity of label-free nanobiosensors: a geometro-physical perspective", *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 064701 1–6.
- [117] R. Karlsson, L. Jendeborg, B. Nilsson, J. Nilsson, P.-A. Nygren, "Direct and competitive kinetic analysis of the interaction between human IgG1 and a one domain analogue of protein A", *J. Immunol. Methods* 183 (1995) 43-49.
- [118] A. Wortmann, M. C. Jecklin, D. Touboul, M. Badertscher, R. Zenobi, "Binding constant determination of high-affinity protein–ligand complexes by electrospray ionization mass spectrometry and ligand competition", *J. Mass Spectrometry* 43 (2008) 600-608.
- [119] I. Jokić, K. Radulović, M. Frantlović, Z. Djurić, D. Vasiljević-Radović, "Combined influence of competitive binding and mass transfer on response of affinity-based biosensors", In *Proc. of the Regional Biophysics Conf. 2012*, Kladovo-Belgrade, Serbia, 3-7 Sept. 2012, 45-47.

- [120] H. Yamaguchi, A. Harada, "Antibody Dendrimers", *Top. Curr. Chem.* 228 (2003) 237–258.
- [121] Z. G. Djurić, I. M. Jokić, M. M. Djukić, M. P. Frantlović, "Fluctuations of the adsorbed mass and the resonant frequency of vibrating MEMS/NEMS structures due to multilayer adsorption", *Microel. Eng.* 87 (2010) 1181-1184.
- [122] Z. G. Djurić, I. M. Jokić, M. P. Frantlović, K. T. Radulović, "Two-layer adsorption and adsorbed mass fluctuations on micro/nanostructures", *Microel. Eng.* 86 (2009) 1278-1281.
- [123] W. Kusnezow, Y. V. Syagailo, S. Rüffer, K. Klenin, W. Sebald, J. D. Hoheisel, C. Gauer, I. Goychuk, "Kinetics of antigen binding to antibody microspots: Strong limitation by mass transport to the surface", *Proteomics* 6 (2006) 794-803.
- [124] K. Sigmundsson, G. Masson, R. Rice, N. Beauchemin, B. Oebrink, "Determination of active concentrations and association and dissociation rate constants of interacting biomolecules: an analytical solution to the theory for kinetic and mass transport limitations in biosensor technology and its experimental verification", *Biochemistry* 41 (2002) 8263-8276.
- [125] H. Anderson, G. Wingqvist, T. Weissbach, D. Wallinder, I. Katardjiev, B. Ingemarsson, "Systematic investigation of biomolecular interactions using combined frequency and motional resistance measurements", *Sens. Actuators B: Chemical* 153 (2011) 135-144.
- [126] Thomas Gervais, "Mass transfer and structural analysis of microfluidic sensors", *Doktorska disertacija*, Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [127] Joseph David Kirtland, "Interfacial Mass Transfer in Microfluidic Systems: Existence and Persistence of the Modified Grætz Behavior", *Doktorska disertacija*, Cornell University, 2010.
- [128] "Adsorption in biosensors", http://lepa.epfl.ch/files/content/sites/lepa/files/load/Bionalytics/Notes/Adsorption_in_biosensors.pdf.
- [129] I. Jokić, K. Radulović, M. Frantlović, Z. Djurić, K. Cvetanović, M. Rašljić, "Analysis of Reversible Adsorption in Cylindrical Micro/Nanofluidic Channels for Analyte Sensing and Sample Dilution Applications", in *Proc. 2nd Int. Conf.*

- on Electrical, Electronic and Computing Engineering, IcETRAN 2015, Silver Lake, Serbia, pp. MOI2.3.1-6, June 8 – 11, 2015.
- [130] I. Jokić, M. Frantlović, Z. Djurić, K. Radulović, Z. Jokić, "Adsorption-desorption noise in microfluidic biosensors operating in multianalyte environments", *Microel. Eng.* 144 (2015) 32-36.
- [131] K. T. Radulović, I. M. Jokić, M. P. Frantlović, Z. G. Djurić, "Numerical Simulation of Transient Response of Chemical and Biological Micro/Nano-fabricated Sensors Operating in Multianalyte Environments", in *Proc. 29th Internat. Conference on Microelectronics MIEL 2014*, Belgrade, Serbia, May 12-15, pp. 187-190.
- [132] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, S.C. Ying, "Collective and single particle diffusion on surfaces", *Adv. Phys.* 51 (2002) 949–1078.
- [133] F. Mohd-Yasin, D. J. Nagel, C. E. Korman, "Noise in MEMS", *Meas. Sci. Technol.* 21 (2010) 012001 1–22.
- [134] A. N. Cleland, M. L. Roukes, "Noise processes in nanomechanical resonators", *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 2758-2769.
- [135] G. Palasantzas, "Adsorption-desorption noise influence on mass sensitivity and dynamic range of nanoresonators with rough surfaces", *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 076103 1-3.
- [136] C. T.-C. Nguyen, "Micromechanical resonators for oscillators and filters", in *Proc. 1995 IEEE Int. Ultrasonics Symposium*, Nov. 7-10, 1995, Seattle, WA, pp. 489-499.
- [137] Z. Djurić, "Noise in Microsystems and Semiconductor Photodetectors", in *Proc. of the XLIV Conference ETRAN*, Sokobanja, Serbia, 2000, pp. 9-16.
- [138] V. B. Arakelian, J. R. Wildt, A. L. Simonian, "Investigation of stochastic fluctuations in the signal formation of microbiosensors", *Biosensors & Bioelectronics* 13 (1998) 55-59.
- [139] A. Hassibi, S. Zahedi, R. Navid, R. W. Dutton, T. H. Lee, "Biological shot-noise and quantum-limited signal-to-noise ratio in affinity-based biosensors", *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 084701 1-10.

- [140] Y. K. Yong, J. R. Vig, "Resonator surface contamination – a cause of frequency fluctuations?", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 36 (1989) 452–458.
- [141] J. R. Vig, Y. Kim, "Noise in microelectromechanical system resonators", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 46 (1999) 1558–1565.
- [142] Z. Djurić, I. Jokić, M. Frantlović, O. Jakšić, "Influence of Adsorption-Desorption Process on Resonant Frequency and Noise of Micro- and Nanocantilevers", in *Proc. 23rd Internat. Conference on Microelectronics MIEL, Niš, Serbia, 12-15 May 2002, Vol. 2*, pp. 243-246.
- [143] S.-J. Kim, T. Ono, M. Esashi, "Study on the noise of silicon capacitive resonant mass sensors in ambient atmosphere", *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 104304 1-6.
- [144] K. R. Amin, A. Bid, "Effect of ambient on the resistance fluctuations of graphene", *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 183105 1-5.
- [145] T. Contaret, T. Florido, J.-L. Seguin, K. Aguir, "A Physics-Based Noise Model for Metallic Oxide Gas Sensors Characterization", *Procedia Engineering* 25 (2011) 375 – 378.
- [146] Z. Đurić, I. Jokić, M. Frantlović, O. Jakšić "Osetljivost i adsorpciono-desorpcioni šum senzora sa nanomehaničkim rezonantnim strukturama", *Zbornik radova 46. Konferencije za ETRAN, Banja Vrućica, Teslić, Republika Srpska, 2-6. jun 2002, tom IV*, str. 195-198.
- [147] K. L. Ekinci, Y. T. Yang, M. L. Roukes, "Ultimate limits to inertial mass sensing based upon nanoelectromechanical systems", *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2682-2689.
- [148] S. Gomri, J.-L. Seguin, K. Aguir, "Modelling on oxygen chemisorption induced noise in metallic oxide gas sensors", *Sens. Actuators B* 107 (2005) 722–729.
- [149] Z. Jakšić, Z. Đurić, O. Jakšić, I. Jokić, M. Frantlović, "Adsorption-desorption noise in surface plasmon resonance sensors", in *Proc. 8th Internat. Conf. on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Vol. II*, pp. 671-673, Belgrade, Serbia, Sep. 26-29, 2006.
- [150] P. Sedlak, J. Sikula, J. Majzner, M. Vrnata, P. Fitl, D. Kopecky, F. Vyslouzil, P. H. Handel, "Adsorption–desorption noise in QCM gas sensors", *Sens. Actuators B: Chemical* 166–167 (2012) 264–268.

- [151] P. Sedlak, J. Sikula, J. Majzner, M. Vrnata, P. Fitl, D. Kopecky, F. Vyslouzil, P. H. Handel, "Noise in quartz crystal microbalance", in Proc. 21st IEEE Int. Conf. on Noise and Fluctuations, pp. 336-339, Toronto, Canada, 12-16 June, 2011.
- [152] Y. K. Yong, J. R. Vig, "Modeling resonator frequency fluctuations induced by adsorbing and desorbing surface molecules", IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 37 (1990) 543-550.
- [153] O. M. Jakšić, Z. S. Jakšić, Ž. D. Čupić, D. V. Randjelović, Lj. Z. Kolar-Anić, "Fluctuations in transient response of adsorption-based plasmonic sensors", Sens. Actuators B: Chemical 190 (2014) 419-428.
- [154] S. Gomri, J.-L. Seguin, J. Guerin, K. Aguir, "Adsorption-desorption noise in gas sensors: Modelling using Langmuir and Wolkenstein models for adsorption", Sens. Actuators B: Chemical 114 (2006) 451-459.
- [155] P. Sedlak, J. Sikula, V. Sedlakova, M. Chvatal, J. Majzner, M. Vondra, P. Kubersky, S. Nespurek, A. Hamacek, "Noise in Amperometric NO₂ Sensor", in Proc. 23rd IEEE ICNF 2013, pp. 1-4, Montpellier, France, 24-28 June, 2013.
- [156] D. A. McQuarrie, "Stochastic approach to chemical kinetics", Journal of Appl. Prob. 4 (1967) 413-478.
- [157] I. K. Kostin, Yu. M. Romanovsky, "Statistical model of enzymatic reaction", Biophysica (in Russian) 19 (1974) 410-416.
- [158] N. G. van Kampen, "Stochastic processes in physics and chemistry", Elsevier BV, Amsterdam, Netherlands, 1981-2007.
- [159] A. Hassibi, H. Vikalo, A. Hajimiri, "On noise processes and limits of performance in biosensors", J. Appl. Phys. 102 (2007) 014909 1-12.
- [160] G. Tulzer, C. Heitzinger, "Fluctuations due to association and dissociation processes at nanowire biosensor surfaces and their optimal design", Nanotechnology 26 (2015) 025502 1-9.
- [161] G. Tulzer, C. Heitzinger, "Noise and fluctuations in nanowire biosensors", IFAC-PapersOnLine 48-1 (2015) 761-765.
- [162] E. Kaetelhoe, K. J. Krause, K. Mathwig, S. G. Lemay, B. Wolfrum, "Noise Phenomena Caused by Reversible Adsorption in Nanoscale Electrochemical Devices", ACS Nano 8 (2014) 4924-4930.

- [163] G. Schmera, L. B. Kish, "Fluctuation-enhanced gas sensing by surface acoustic wave devices", *Fluctuation and Noise Letters* 2 (2002) L117–L123.
- [164] Z. Djurić, I. Jokić, M. Frantlović, O. Jakšić, D. Vasiljević-Radović, "Adsorbed Mass and Resonant Frequency Fluctuations of a Microcantilever Caused by Adsorption and Desorption of Particles of Two Gases", in *Proc. 24th Internat. Conference on Microelectronics MIEL*, Niš, Serbia, 16-19 May 2004, vol. 1, pp. 197-199.
- [165] Z. Djurić, O. Jakšić, I. Jokić, M. Frantlović, "Adsorbed Mass Fluctuations of a Micro/Nanoresonator Surrounded by an Arbitrary Gas Mixture", in *Proc. 25th Internat. Conf. on Microelectronics MIEL*, Belgrade, Serbia, 14-17 May 2006, vol. 1, pp. 103-106.
- [166] I. Jokić, Z. Djurić, M. Frantlović, k. Radulović, P. Krstajić, "Fluctuations of the mass adsorbed on microcantilever sensor surface in liquid-phase chemical and biochemical detection", *Microel. Eng.* 97 (2012) 396–399.
- [167] Z. Djurić, I. Jokić, A. Peleš, "Highly Sensitive Graphene-based Chemical and Biological Sensors with Selectivity Achievable Through Low-frequency Noise Measurement – Theoretical Considerations", in *Proc. 29th Internat. Conf. on Microelectronics MIEL*, Belgrade, Serbia, May 12-14, 2014, pp. 153-156.
- [168] Z. Djurić, I. Jokić, A. Peleš, "Fluctuations of the number of adsorbed molecules due to adsorption–desorption processes coupled with mass transfer and surface diffusion in bio/chemical MEMS sensors", *Microel. Eng.* 124 (2014) 81–85.
- [169] C. M. van Vliet, "Macroscopic and microscopic methods for noise in devices", *IEEE Trans. Electr. Dev.* 41 (1994) 1902-1915.
- [170] D. W. Stroock, "An introduction to Markov processes", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
- [171] H. M. Taylor, S. Karlin, "An Introduction to Stochastic Modeling", Academic Press, New York, 1998.
- [172] J. Hizanidis, "The Master Equation", Nov. 2002, Seminar talk, TU Berlin, <http://wwwnlds.physik.tu-berlin.de/~hizanidis/talks/mastermanu.pdf>.
- [173] C. M. Van Vliet, *Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics*, 2nd ed. Singapore: World Scientific, 2008.

- [174] K. M. van Vliet, J. R. Fasset, "Fluctuations due to electronic transitions and transport in solids", in: R.E. Burgess (Ed.), "Fluctuation Phenomena in Solids", Academic Press, New York, 1965, pp. 267-352.
- [175] J. Elf, M. Ehrenberg, "Fast evaluation of fluctuations in biochemical networks with the linear noise approximation", *Genome Research* 13 (2003) 2475-2484.
- [176] M. L. Dukić, "Principi telekomunikacija", Akademska misao, Beograd, 2005.
- [177] L. Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I", *Phys. Rev.* 37 (1931) 405.
- [178] E. Frehland, "Stochastic Analysis of Discrete Markovian Systems I. Steady State Fluctuations of Scalar and Vectorial Quantities", *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 13 (1988) 133-146.
- [179] I. Jokić, M. Frantlović, Z. Djurić, M. Dukić, "Adsorption-Desorption Phase Noise in RF MEMS/NEMS Resonators", in Proc. 10th Internat. Conference on Telecommunications in Modern Satellite, Cable and Broadcasting Services TELSIKS 2011, Niš, Serbia, 5-8 October 2011.
- [180] I. Jokić, Z. Djurić, K. Radulović, M. Frantlović, P. Krstajić, "Analysis of response and adsorption-desorption fluctuations spectrum of MEMS/NEMS chemical and biological sensors", in Proc. 4th Internat. Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2011, Belgrade, Serbia, 6-7 October 2011, pp. 447-451.
- [181] I. Jokić, K. Radulović, M. Frantlović, Z. Djurić, K. Cvetanović, M. Rašljić, "Theoretical and Simulation-Based Analysis of the Response of Adsorption-Based Environmental Sensors with Cylindrical Microchannels", *Book of Abstracts 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2015*, Palić, Serbia, ISBN 978-86-7132-058-0, pp. 247-248.
- [182] L. B. Kish, R. Vajtai, C. G. Granquist, "Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues", *Sens. Actuators B: Chemical* 71 (2000) 55-59.
- [183] S. Rumyantsev, G. Liu, R. A. Potyrailo, A. A. Balandin, and M. S. Shur, "Selective sensing of individual gases using graphene devices", *IEEE Sensors Journal* 13 (2013) 2818-2822.

- [184] P. R. Tsuruda, J. Yung, W. J. Martin, R. Chang, N. Mai, J. A. M. Smith, "Influence of ligand binding kinetics on functional inhibition of human recombinant serotonin and norepinephrine transporters", *J. Pharm. Toxicol. Methods* 61 (2010) 192–204.
- [185] J. Daniels, N. Pourmand, "Label-Free Impedance Biosensors: Opportunities and Challenges", *Electroanalysis* 19 (2007) 1239–1257.
- [186] A. H. C. Ng, U. Uddayasankar, A. R. Wheeler, "Immunoassays in microfluidic systems", *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (2010) 991–1007.
- [187] N. S. Lynn Jr., J.-I. Martínez-López, M. Bocková, P. Adam, V. Coello, H. R. Siller, J. Homola, "Biosensing enhancement using passive mixing structures for microarray-based sensors", *Biosens. Bioelectron.* 54 (2014) 506–514.
- [188] J. Homola, H. Vaisocherová, J. Dostálek, M. Piliarik, "Multi-analyte surface plasmon resonance biosensing", *Methods* 37 (2005) 26–36.
- [189] E. Ouellet, C. Lausted, T. Lin, C. W. T. Yang, L. Hood, E. T. Lagally, "Parallel microfluidic surface plasmon resonance imaging arrays", *Lab Chip* 10 (2010) 581–588.
- [190] Y. Arntz, J. D. Seelig, H. P. Lang, J. Zhang, P. Hunziker, J. P. Ramseyer, E. Meyer, M. Hegner, Ch. Gerber, "Label-free protein assay based on a nanomechanical cantilever array", *Nanotechnology* 14 (2003) 86–90.
- [191] E. Lüthgens, A. Janshoff, "Equilibrium Coverage Fluctuations: A New Approach to Quantify Reversible Adsorption of Proteins", *ChemPhysChem* 6 (2005) 444–448.
- [192] A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials* 6 (2007) 1183–1191.
- [193] A. Balandin, "Low-frequency 1/f noise in graphene devices", *Nature Nanotechnology* 8 (2013) 549–555.
- [194] Y. T. Yang, C. C. Callegari, X. L. Feng, Y. L. Roukes, "Surface Adsorbate Fluctuations and Noise in Nanoelectromechanical Systems", *Nano Lett.* 11 (2011) 1753–1759.
- [195] J. H. Park, N. R. Aluru, "Fast Diffusion of Nanoscale Water Film on Graphene", *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2595–2599.

Biografija

Ivana M. Jokić je rođena 30.07.1972. god. u Beogradu, gde je završila osnovnu školu, a zatim i Matematičku gimnaziju. Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu završila je na Odseku za elektroniku, telekomunikacije i automatiku – smer Telekomunikacije, sa prosečnom ocenom 9.23. Diplomski rad je odbranila 2000. godine. Na istom fakultetu je magistrirala 2013. godine (smer Telekomunikacije).

Od 2001. godine radi kao istraživač u Institutu za hemiju tehnologiju i metalurgiju – Centar za mikroelektronske tehnologije, Univerziteta u Beogradu. Naučno-istraživačka delatnost Ivane Jokić pripada oblasti MEMS i NEMS, namenjenih za realizaciju nove generacije senzora i drugih naprava. Učestvovala je u realizaciji većeg broja istraživačkih projekata koje je finansiralo ministarstvo Republike Srbije nadležno za oblast nauke u periodu 2001-2016. godine, kao i na međunarodnim projektima finansiranim od strane Evropske Unije i Švajcarske nacionalne fondacije za nauku. Trenutno je angažovana na nacionalnom projektu "Mikro, nano-sistemi i senzori za primenu u elektroprivredi, procesnoj industriji i zaštiti životne sredine" (TR32008), u okviru kojeg rukovodi realizacijom podprojekta.

Tokom studijskog boravka na fakultetu *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (Švajcarska) 2011. god. učestvovala je u istraživanjima iz oblasti mikrosistemskih tehnologija.

Završila je obuku za rad na AFM (*Atomic Force Microscope*) uređaju za karakterizaciju mikro- i nanostrukture, kao i obuku za rad na uređaju za lasersku fotolitografiju.

Ivana Jokić je prvopotpisani autor četiri rada u međunarodnim časopisima sa impakt faktorom, koautor još 11 radova u međunarodnim časopisima sa impakt faktorom i 5 radova u međunarodnim naučnim časopisima. Održala je jedno predavanje po pozivu na konferenciji međunarodnog značaja. Takođe je autor ili koautor 45 radova na međunarodnim i 11 na nacionalnim konferencijama, kao i 13 tehničkih rešenja. Dobitnik je nagrade za najbolji rad mladih autora na 47. Konferenciji ETRAN. Recenzent je časopisa *Sensors and Actuators A: Physical*.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Ивана М. Јокић

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

"Адсорпционо-десорпциони шум и временски одзив
МЕМС хемијских и биолошких сензора"

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 09.03.2016. год.

Ивана Јокић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ивана М. Јокић

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада "Адсорпционо-десорпциони шум и временски одзив
МЕМС хемијских и биолошких сензора"

Ментор др Зоран Ђурић, академик САНУ, научни саветник

Потписана Ивана М. Јокић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 09.03.2016. год.

Ивана Јокић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

"Адсорпционо-десорпциони шум и временски одзив
МЕМС хемијских и биолошких сензора"

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 09.03.2016. год.