YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiO_2 NİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİNİN ARTTIRILMASI

ASKORBİK ASİT İLE MODİFİYE EDİLEN TiO_2 NİN KARAKTERİZASYONU VE HİDROKİNONUN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON REAKSİYONUNUN MODELLENMESİ

Kimyager E. Hilal MERT

FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)

İSTANBUL,2006

İÇİNDEKİLER Sayfa

İÇİNDEKİLER ... ii
ŞEKİL LİSTESİ ... vi
ÇİZELGE LİSTESİ ... viii
ÖNSÖZ ... ix
ÖZET ... x
ABSTRACT ... xi
1 GİRİŞ ... 1
2 HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON ... 4
2.1 Giriş ... 4
2.2 Fotokatalitik Sistem ... 4
2.3 Yarı İletken Fotokatalizörler ... 5
2.3.1 TiO_2 nin Genel Kullanım Alanları ve Özellikleri ... 6
2.3.2 Kristal Yapı ve Özellikleri ... 7
2.4 Katıların Elektronik Yapısı ... 8
2.4.1 Serbest Elektron Gazı Teorisi ... 9
2.4.2 Fermi-Dirac Dağılımı ... 10
2.4.3 Band Teorisi ... 10
2.5 Katıların Sınıflandırılması ... 12
2.5.1 İletkenler ... 12
2.5.2 Yalıtkanlar ... 13
2.5.3 Yarı İletkenler ... 13
2.5.3.1 Öz yarı iletkenler ... 14
2.5.3.2 Safsızlık yarı iletkenleri ... 14
2.5.3.3 Sıvı fazdaki yarı iletkenler ... 15
2.6 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması ... 16
3 YAPISAL YÖNTEMLER ... 18
3.1 Işınların Absorpsiyonu ... 18
3.1.1 Moleküler Spektrum ... 18
3.1.1.1 Giriş ... 18
3.1.1.2 Nükleer hareketler ... 18
3.1.1.3 Moleküler titreşim ve dönme hareketleri ... 19
3.1.1.4 Dönme spektrumları ... 21
3.1.1.5 Titreşim-Dönme spektrumları ... 21
3.1.1.6 Elektronik spektrumlar ... 21
3.2 Kızıl Ötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi ... 22

3.2.1 Fourier Transform Spektrofotometreleri (FTIR) 23
3.3 X-Işınları Analizi 23
3.3.1 Kristallerin X-Işını Difraksiyonu (XRD) 24
3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 27
3.4.1 Giriş 27
3.4.2 Tarama İşlemi 27
3.5 Termal Analiz Yöntemleri 27
4 HESAPSAL YÖNTEMLER 29
4.1 Elektronik Yapı Yöntemler 29
4.1.1 Giriş 29
4.1.1.1 Schrödinger denklemi 30
4.1.1.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı 31
4.1.1.3 Varyasyon teoremi 32
4.1.1.4 Atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu (L.C.A.O.) 33
4.1.1.5 Hartree-Fock alan teorisi, HF-SCF yöntemi 34
4.1.1.6 Hatree-Fock eşitlikleri 35
4.1.1.7 Toplam elektronik enerji 36
4.1.1.8 Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree Fock 37
4.1.2 Yarı-ampirik Yöntemler 37
4.1.2.1 Parametrik yöntem numara 3 (PM3) 37
4.1.3 Ab initio Yöntemler 38
4.1.3.1 Giriş 38
4.1.3.2 Fonksiyonel yoğunluk yöntemleri (DFT) 38
5 DENEYSEL ÇALIŞMA 40
5.1 Giriş 40
5.2 Kullanılan Maddeler 40
5.2.1 Titanyum Dioksit 40
5.2.2 Aromatik Organik Bileşikler 40
5.2.3 Organik Bileşikler 41
5.3 Fotoreaktör 41
5.4 Deneyler 42
5.5 Hata Hesaplamaları 43
6 KURAMSAL ÇALIŞMA 46
6.1 Giriş 46
6.2 Hidrokinon + $^{\cdot}OH$ Reaksiyonunun 46
6.3 Kuramsal Yöntemler 47
6.3.1 Moleküler Orbital Hesapları 47
6.3.1.1 Programın çalışma esası 47

6.3.1.2 Z-Matrisinin yazılışı ... 48
6.3.2 Geçiş Konumu Teorisi ... 52
6.4 Hesaplamalar ... 54
6.4.1 Reaktanlar ... 55
6.4.2 Geçiş Konumu Kompleksleri ... 56
6.4.3 Ürünler ... 57
6.5 Kinetik Hesaplamalar ... 57
6.6 Fotokatalizörün Modellenmesi ... 58
7 SONUÇLAR VE TARTIŞMA ... 59
7.1 Giriş ... 59
7.2 Saf Anataz İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi ... 59
7.2.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi ... 59
7.2.2 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi ... 60
7.2.3 Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği ... 61
7.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi ... 62
7.3 Modifiye Edilmiş Anataz İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi ... 64
7.3.1 Anataz Yüzeyinin Modifikasyonu ... 64
7.3.2 Yeni Fotokatalizörlerin Hazırlanması ... 65
7.3.3 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi ... 66
7.3.4 AA-TiO_2 Fotokatalizörü İle Gerçekleştirilen Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği ... 67
7.4 AA-TiO_2 Fotokatalizörünün Karakterizasyonu ... 69
7.4.1 FTIR Spektrumları ... 69
7.4.2 SEM Görüntüleri ... 73
7.4.3 XRD Spektrumları ... 75
7.4.4 DTA - TG Analizleri ... 79
7.5 Kuramsal Çalışma Sonuçları ... 85
7.5.1 Giriş ... 85
7.5.2 Reaktanlar ... 85
7.5.3 Radikaller ... 85
7.5.4 Geçiş Konumu Kompleksleri ... 86
7.5.5 Aktivasyon Enerjileri ... 86
7.5.6 Hız Sabitleri ... 86
7.5.7 Ürün Dağılımı ... 86
7.6 Fotokatalizörün Modelleme Sonuçları ... 97
7.7 Sonuçlar ... 99

KAYNAKLAR..... 100

ÖZGEÇMİŞ 104

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bir küresel yarı iletken partikülü 5
Şekil 2.2 Çeşitli metal oksitlerin valens band boşluklarının enerji değerleri 6
Şekil 2.3 (a) Rutilin kristal yapısı 8
Şekil 2.3 (b) Brokitin kristal yapısı 8
Şekil 2.3 (b) Anatazın kristal yapısı 8
Şekil 2.4 Bir TiO_2 molekülünün model kristal yapısı 8
Şekil 2.5 Rutil ve anatazın geometrik yapısı ve atomlar arası uzaklıklar 9
Şekil 2.6 Altı Hidrojen atomunun oluşturduğu enerji düzeyleri 11
Şekil 2.7 Bir kristalin karakteristik enerji bandları 12
Şekil 2.8 Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması 13
Şekil 2.9 Yarı iletken bir maddenin band yapısı 14
Şekil 2.10 (a) p-tipi yarı iletken 15
Şekil 2.10 (b) n-tipi yarı iletken 15
Şekil 3.1 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı 22
Şekil 3.2 X-ışınları tüpü 24
Şekil 3.3 Bragg eşitliğinin türetilmesi 25
Şekil 3.4 Kristallerin X-ışınları difraksiyonu 26
Şekil 3.5 (a) Diferansiyel termal analizde ΔT ve T sıcaklıklarının ölçülmesi 28
Şekil 3.5 (b) Diferansiyel termal analizde $\Delta T - T$ grafiğinin şematik olarak gösterilmesi 28
Şekil 5.1 Fotoreaktör sistemi 42
Şekil 6.1 Hidrokinon molekülünün geometrik modeli 50
Şekil 6.2 Hidrokinon + $^{\bullet}OH$ için olası reaksiyon yolları 56
Şekil 6.3 Anatazın Kristal Yapısı 58
Şekil 7.1 Hidrokinonun fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi 60
Şekil 7.2 Hidrokinonun fotokatalitik degradasyonuna TiO_2 konsantrasyonunun etkisi 61
Şekil 7.3 Hidrokinonun saf anataz ile fotokatalitik degradasyonu 62
Şekil 7.4 Hidrokinonun başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi 63
Şekil 7.5 (a) Askorbik asit 65
Şekil 7.5 (b) Askorbik asit ile TiO_2 arasında oluşan yüzey-yük transfer kompleksi 65
Şekil 7.6 Hidrokinonun AA-TiO_2 fotokatalizörü ile optimum fotokatalitik degradasyonu 67

Şekil 7.7 Hidrokinonun AA-TiO_2 ile fotokatalitik degradasyonu 68
Şekil 7.8 Hidrokinonun saf TiO_2 ile ve AA-TiO_2 ile yapılan degradasyon reaksiyonlarının karşılaştırılması 68
Şekil 7.9 Askorbik asidin FTIR spektrumu 71
Şekil 7.10 Saf anatazın FTIR spektrumu 72
Şekil 7.11 AA – TiO_2 fotokatalizörünün FTIR spektrumu 73
Şekil 7.12 (a) Saf anatazın SEM görüntüleri 1 x 1000 büyütme ile 74
Şekil 7.12 (b) Saf anatazın SEM görüntüleri 1 x 3500 büyütme ile 74
Şekil 7.13 (a) Teorik olarak ağırlıkça % 0.100 oranında AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün SEM görüntüleri 1 x 1500 büyütme ile 74
Şekil 7.13 (b)Teorik olarak ağırlıkça %0.100 oranında AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün SEM görüntüleri 1 x 3500 büyütme ile 74
Şekil 7.14 (a)Teorik olarak ağırlıkça %0.025 oranında AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün SEM görüntüleri 1 x 1000 büyütme ile 74
Şekil 7.14 (b) Teorik olarak ağırlıkça %0.025 oranında AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün SEM görüntüleri 1 x 3500 büyütme ile 74
Şekil 7.15 Saf anatazın XRD spektrumu 76
Şekil 7.16 Teorik olarak % 0.100 AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün XRD spektrumu 77
Şekil 7.17 Teorik olarak % 0.025 AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün XRD spektrumu 78
Şekil 7.18 Saf anatazın DTA-TG termogramı 80
Şekil 7.19 Saf AA nın DTA-TG termogramı 81
Şekil 7.20 Teorik olarak ağırlıkça % 0.100 AA içeren saf kompleksin DTA-TG termogramı 82
Şekil 7.21 Teorik olarak ağırlıkça %0.100 oranında AA içeren AA-TiO_2 kompleksinin DTA-TG termogramı 83
Şekil 7.22 Teorik olarak ağırlıkça % 0.025 oranında AA içeren AA-TiO_2 kompleksinin DTA-TG termogramı 84
Şekil 7.23 Hidrokinon molekülünün optimum geometrik yapısı 89
Şekil 7.24 (a) 1,2,4-trihidroksisiklohekzadienil radikalinin optimum geometrik yapısı 92
Şekil 7.24 (b) Hidroksifenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı 92
Şekil 7.25 (a) Hidrokinon + $^{\bullet}OH$ reaksiyonu için o- kompleksi 95
Şekil 7.25 (b) Hidrokinon + $^{\bullet}OH$ reaksiyonu için H-kompleksi 95
Şekil 7.26 Hidrokinon + $^{\bullet}OH$ reaksiyonunun ürün dağılımı 96
Şekil 7.27 Saf TiO_2 nin modeli 98
Şekil 7.28 Modifiye edilmiş TiO_2 nin modeli 98

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Moleküler hareketler 19
Çizelge 5.1 Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazın özellikleri 40
Çizelge 5.2 Hidrokinonun özellikleri 41
Çizelge 5.3 Askorbik Asidin özellikleri 41
Çizelge 6.1 Hidrokinon molekülünün Z-matrisi 49
Çizelge 7.1 Hidrokinonun fotokatalitik degradasyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi 62
Çizelge 7.2 Fotokatalitik degradasyon hızına farklı konsantrasyonlarda hazırlanan AA-TiO_2 fotokatalizörünün etkisi 66
Çizelge 7.3 Hidrokinon molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri 88
Çizelge 7.4 4-hidroksifenoksil radikalinin geometrik parametreleri 90
Çizelge 7.5 1,2,4-trihidroksisiklohekzadienil radikalinin geometrik parametreleri 91
Çizelge 7.6 Hidrokinon + $^{\bullet}OH$ radikali reaksiyonu için o-kompleksinin özellikleri 93
Çizelge 7.7 Hidrokinon + $^{\bullet}OH$ radikali reaksiyonu için H-kompleksinin özellikleri 94
Çizelge 7.8 Reaksiyon yollarına ait parametreler 96
Çizelge 7.9 Hidrokinon + $^{\bullet}OH$ reaksiyonlarının hız sabitleri 96
Çizelge7.10 Fotokatalizörün modellenmesi sonucunda elde edilen elektronik özelliklerin karşılaştırılması 97
Çizelge 7.11 Saf TiO_2 nin ve modifiye edilmiş TiO_2 nin Mulliken yükleri 97

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında bilgi, emek ve desteği ile bana yardımcı olan, beni yönlendiren ve tecrübeleriyle karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayarak sıcak ve hoşgörülü bir çalışma ortamı sunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zekiye Çınar'a,

Çalışmalarım sırasında yardım, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye Pişkin'e,

Bu tez çalışmasının her aşamasında büyük emeği geçen, bana her konuda destek olan, sevgi ve özverisiyle her zaman yanımda olduğunu hissettiren sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Nevin San'a,

Varlığı ile bana her zaman moral veren ve destek olan, güler yüzü ve neşesi ile sıcak bir çalışma ortamı oluşturan sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Arzu Hatipoğlu'na,

Bir yıl boyunca neredeyse her günü birlikte geçirdiğim, bu teze en az benim kadar emek veren ve zaman ayıran, yalnızca çalışma arkadaşım değil aynı zamanda dostum olan sevgili arkadaşım Kimyager Özlem Yazıcı'ya,

Deneysel çalışmalarım ve tezimin yazımı sırasında bana büyük yardımları olan, her zaman moral ve destek veren ve dostluğunu benden esirgemeyen sevgili arkadaşım Yüksek Kimyager Yelda Yalçın'a,

Bu tezin teorik aşamalarını oluşturmamda büyük emeği olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Murat Kılıç'a,

Hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, bana güvenen, ilgi, şefkat ve sevgilerini benden esirgemeyen, ne olursa olsun her zaman yanımda olacaklarını bildiğim ve her şeyden çok sevdiğim aileme,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

TiO_2 organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında oldukça yaygın olarak kullanılan bir fotokatalizördür. Ancak organik kirleticilerin TiO_2 fotokatalizörü yüzeyinde çok düşük miktarlarda tutunmasına bağlı olarak, aromatik bileşiklerin birçoğu için fotokatalitik aktivitesi oldukça düşük bulunmaktadır. Bu nedenle son yıllarda, yapılan çalışmalar TiO_2 yüzeyinin modifikasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Yüzey modifiye edicileri, TiO_2 nin özelliklerini iki şekilde etkileyerek fotokatalitik aktivitesini arttırırlar: yüklü taneciklerin yeniden birleşmesini önleyerek ve kullanılan dalga boyu aralığını arttırarak.

Bu çalışmada, yüzey modifikasyonunun hidrokinonun fotokatalitik degradasyonu üzerine etkisini belirleyebilmek amacı ile, hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının kinetiği askorbik asit (AA) kullanılarak yüzeyi modifiye edilmiş TiO_2 ile deneysel olarak incelenmiştir. Hidrokinon molekülü, fenolik yapıdaki bileşiklerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında ara ürün olarak oluşan dihidroksibenzen türevlerinin, hava ve su kirleticileri arasında önemli bir sınıf oluşturması nedeniyle model bileşik olarak seçilmiştir. Denemeler saf ve yüzeyi modifiye edilmiş TiO_2 P25 Degussa fotokatalizörü kullanılarak sabit sıcaklıkta ve süreksiz-tip bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörün, hidrokinonun başlangıç konsantrasyonunun ve yüzey modifikasyonunun fotokatalitik degradasyon hızı üzerine olan etkisi belirlenmiştir. FTIR, XRD, SEM ve DTA-TG gibi yapısal ve termal yöntemler kullanılarak yüzeyi modifiye edilmiş olan katalizör karakterize edilmiştir.

Çalışmanın teorik bölümünde, askorbik asit ile yüzey modifikasyonunun anatazın elektronik yapısı üzerine olan etkisini incelemek ve anatazın elektronik özelliklerini saptayabilmek amacıyla, anatazdan kesilen Ti_9O_{18} lik bir küme modellenmiştir. Çalışmalar DFT teorisi kullanılarak B3LYP/LANL2DZ seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Optimize geometriler, sınır orbitallerin enerjileri, enerji boşlukları, yüzeyde bulunan atomların Mulliken yük dağılımları belirlenmiştir. Son olarak, kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun ürün dağılımı belirlenmiş ve olası reaksiyon yolları için Geçiş Konumu Teorisi hesaplamaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrokinon, yüzey modifikasyonu, askorbik asit, fotokatalitik degradasyon, titanyum dioksit.

ABSTRACT

TiO_2 is the photocatalyst used extensively in the photocatalytic degradation reactions of organic pollutants. However, the photocatalytic activity has been found to be too low for the most of the aromatic compounds, due to the low surface coverage of TiO_2 particles. Therefore, in recent years, attention has been directed towards surface modification of TiO_2. Surface modifiers increase the photocatalytic activity of TiO_2 by inhibiting electron-hole recombination process and by exploring the wavelength response range.

In this study, with the intention of determining the effects of surface modificaton, the kinetics of the photocatalytic degradation of hydroquinone has been investigated experimentally, by using ascorbic acid (AA) modified TiO_2. Hydroquinone has been chosen as the model compound, since dihydroxybenzenes are toxic intermediate products of the photocatalytic degradation reactions of phenolic compounds which constitute an important class of water and air contaminants. The reactions have been carried out in a constant temperature batch-type photoreactor using pure and surface modified TiO_2 P25 Degussa as the photocatalyst. The effects of the catalyst loading, initial concentration of hydroquinone and surface modification on the degradation rate have been determined. Surface modified catalyst has been characterized by using structural methods and thermal analyses such as FTIR, XRD, SEM and DTA – TG.

In the theoretical part, in order to investigate the effect of surface modification by ascorbic acid on the electronic structure of anatase and to find models suitable for determining the electronic properties of TiO_2, a cluster model Ti_9O_{18} cut from the anatase bulk structure has been modeled. Calculations have been carried out using Density Functional Theory DFT at B3LYP/LANL2DZ level. The formation process of the complex and its effect on the electronic structure of TiO_2 have been examined. The optimized geometries, the frontier-orbital energies, energy gaps, Mulliken charge distributions of the atoms on the surface have been determined. Finally, the product distribution for the photocatalytic degradation of hydroquinone has been determined by means of quantum chemical methods and the Transition State Theory calculations for all the possible reaction paths.

Keywords: Hydroquinone, surface modification, ascorbic acid, photocatalytic degradation, titanium dioxide.

GİRİŞ

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (Verschueren, 1983). Bu nedenle; su kaynaklarından içme suyu elde etmek için organik kirleticilerin kesinlikle uzaklaştırılması gerekmektedir. 1976 yılından başlayarak, sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde yeni bir yöntem önerilmektedir (Mills vd., 1997; Bahnemann vd., 1994; Pichat, 1997). Bu yöntem, "Heterojen Fotokatalitik Degradasyon" dur. Yöntem, düşük enerjili UV-A ışığının ve yarı iletkenlerin, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanır. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO_2 , H_2O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993). Heterojen Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır.

Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemlerinde, yarı iletken fotokatalizör olarak metal oksitlerin kullanımı tercih edilmektedir. Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı iletkenler arasında, Heterojen Fotokatalitik Degradasyon sistemleri için en uygun fotokatalizörün TiO_2 nin anataz formu olduğu kabul edilmektedir (Ollis vd., 1991; Bahnemann vd., 1991). TiO_2 nin valens band boşluğunun diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olması, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olması, toksik özelliğinin bulunmaması ve de maliyetinin düşük olması bu kabulü destekleyen önemli parametrelerdir.

TiO_2 sahip olduğu tüm üstün özelliklerine rağmen, fotokatalitik aktivitesini düşüren iki önemli özelliğe daha sahiptir. İlk olarak, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık (λ‹387nm) veya görülür ışık ile uyarılabilir. Bu ışık tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak, TiO_2 partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO_2 fotokatalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

Son yıllarda yarı-iletken ve metallerin yüzey kimyası, partikül boyutunun ve partikül düzenlerinin kontrolü, kimyasal reaktivitelerinin ve katalitik aktivitelerinin arttırılması

bakımından büyük ilgi görmektedir. TiO_2 nin anataz formu da, yukarıda sayılan nedenlerden dolayı, bu konuda en geniş ilgiyi gören fotokatalitik maddedir.

Son yıllarda TiO_2 nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin modifiye edilmesi (Ou v.d., 2005; Li v.d., 2005; Bossman v.d., 2001), katalizöre bir geçiş metalinin dop edilmesi (Zang v.d., 2000; Li ve Li, 2001, 2002), katalizöre metal iyonu aşılanması (Zheng v.d., 2002) gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Yüzey modifiye edicileri ile yüzey davranışı değiştirilerek TiO_2 nin fotokatalitik reaktivitesi arttırılabilmekte, optik ve redoks özellikleri iyileştirilebilmektedir (T. Rajh v.d., 1999).

Pek çok değişik organik madde ile çalışılmasına karşın, fotokatalitik degradasyon araştırmaları büyük ölçüde aromatik maddelerin degradasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Fenol ve türevleri dayanıklılıkları ve sudaki çözünürlükleri nedeniyle üzerinde en çok çalışılmış olan maddelerdir (D'Oliveira vd., 1991; Matthews vd., 1992; Das vd., 1992; Wei vd., 1992; Wei vd., 1990). Bu maddeleri sulardan uzaklaştırmak için kullanılmakta olan pek çok yöntem bulunmakla birlikte her yöntemin kendine göre bir zorluğu bulunmaktadır. Kimyasal oksidasyon oldukça pahalı bir yöntemdir ve aynı zamanda sulara başka zehirli kirleticilerin ilave edilmesine neden olur. Ozonlama ise çok büyük enerji gerektiren bir yöntemdir. Biyodegradasyon ancak çok az miktarda kirleticinin bulunduğu küçük hacımlı sulara uygulanabilmektedir. Bu nedenle heterojen fotokataliz yarı iletkenlerin çok ucuz ve aromatik maddeleri parçalayacak kapasitede oluşları nedeni ile kullanılmakta olan diğer yöntemlerden daha üstündür.

Fenol ve türevleri üzerinde yapılmış olan tüm çalışmalar maddelerin, aromatik halkanın hidroksillenmesi ile tamamen CO_2 ve H_2O ya döndüğünü göstermektedir (Matthews vd., 1992; Wei vd., 1992; Wei vd., 1990; Sclafani vd., 1991). Halojenlenmiş fenoller üzerinde çok çalışılmış olan aromatik bileşiklerdendir. Genellikle degradasyon kinetiği birinci mertebeden bir kinetik model ile açıklanmıştır. Pichat ve arkadaşları bir seri klorofenolün degradasyonunu incelemişler ve ara ürünleri UV spektrumları ve kütle spektrumları ile belirlemişlerdir (D'Oliveira vd., 1993). Tüm ara ürünlerin fenolik gruba orto/para pozisyonuna OH grubunun takılmasıyla oluştuklarını bulmuşlardır. 2- ve 3-klorofenolün fotodegradasyonunda para-hidroksillenmenin en olası reaksiyon yolu olduğu bulunmuştur (D'Oliveira vd., 1990). Stafford ve arkadaşları 4-klorofenolün fotokatalitik degradasyonuna TiO_2 ve ışık etkisini incelemiş ve birincil ara ürün olarak 4-klorokatekolün meydana geldiğini saptamışlardır (Stafford vd., 1997). Çınar ve arkadaşları 4-nitrofenolün, 3-aminofenolün, *meta*-kresolün, diklorofenollerin ve dikloroanilinlerin TiO_2 yarı-iletken fotokatalizörü ile fotokatalitik

degradasyon reaksiyonlarınını incelemişler ve degradasyon reaksiyonlarının kinetiğinin birinci mertebeden reaksiyon kinetiği modeline uyum sağladığını saptamışlardır. Ayrıca yarı-ampirik yöntemleri kullanarak degradasyon reaksiyonlarını modellemişler ve degradasyon reaksiyonlarının birincil ara ürünlerini tahmin etmişlerdir (Çınar vd., 2000, 2001, 2004).

Bun çalışmada, TiO_2 nin anataz formunun aktivitesini arttırmak amacıyla, anataz yüzeyi bir organik asit olan askorbik asit (AA) ile modifiye edilmiş ve yeni bir fotokatalizör elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni fotokatalizör, Fourier Transform Spektrofotometresi (FTIR), Kristallerin X-Işını Difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), ve Diferansiyel Termal Analiz – Termogravimetri (DTA-TG) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Yüzey modifikasyonunun fotokatalizörün aktivitesine olan etkisini incelemek amacıyla, fenolik bileşiklerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında ara ürün olarak meydana gelen ve toksik özelliği nedeniyle çevreye oldukça büyük zararlar veren hidrokinon model kirletici olarak seçilmiştir. Süreksiz-tip bir fotoreaktörde, fotokatalitik degradasyon reaksiyonları, TiO_2 nin anataz formu ve yüzeyi modifiye edilmiş anataz kullanılarak ayrı ayrı incelenmiştir.

Denemeler sonucunda ilk olarak, hidrokinonun TiO_2 nin anataz formu ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonlarının hızları ölçülmüş, fotokatalizör ve kirletici konsantrasyonunun, maddenin başlangıç konsantrasyonunun degradasyon hızına etkisi belirlenmiştir. İkincil olarak yüzeyi modifiye edilmiş anataz ile gerçekleştirilen reaksiyonların hızları ölçülmüş, yüzey modifikasyonunun reaksiyon hızına olan etkisi belirlenmiş ve hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için en etkin olan fotokatalizör saptanmıştır.

Çalışmanın teorik bölümünde, askorbik asit ile yüzey modifikasyonunun anatazın elektronik yapısı üzerine olan etkisini incelemek amacıyla, anatazdan kesilen Ti_9O_{18} lik bir kümenin modifiye yüzeyli şeklinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile geometri optimizasyonları yapılmıştır. Reaksiyonların ürün dağılımını belirleyebilmek için, hidrokinon + $^{\bullet}OH$ reaksiyonu teorik olarak modellenmiş, olası tüm reaksiyon yollarındaki reaktan, radikal ve geçiş konumu komplekslerinin geometrileri optimize edilmiş, kuantum mekaniksel yöntemlerle özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarına dayanarak her reaksiyon yolu için Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile reaksiyon hızları bulunmuş ve incelenen her maddenin fotokatalitik degradasyonu için ürün dağılımı belirlenmiştir.

2. HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON

2.1 Giriş

‘‘Heterojen fotokatalitik degradasyon’’, organik kirleticilerin CO_2, H_2O ve HCl gibi anorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır.

Laboratuar çalışmaları, organik asitler, aminler, fenol türevleri, klorlu alkan ve alkenler ve aromatik bileşikler gibi bir çok organik maddenin yakın ultraviyole ışık ve TiO_2 yarı iletkeni bir arada kullanılarak degrade edilebileceğini göstermiştir (Ollis vd., 1984 Hsiao vd., 1983; Matthews, 1987; A1-Ekabi ve Serpone, 1988; Suri vd., 1993).

Günümüze dek incelenmiş bulunan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları değişik fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 ince bir film şeklinde kullanılarak hareketsiz faz haline getirilmiştir (Al-Ekabi, Serpone, 1988; Matthews, 1987). Bazılarında ise, sisteme partikül halinde ilave edilerek suspansiyonlarda çalışılmıştır. Sonuçta fazlar arası alan daha büyük olduğundan suspansiyonlarda yapılan denemelerden daha iyi sonuçlar alınmıştır.

2.2 Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu suspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına (VB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına (CB) sahiptir. Şekil 2.1 de küresel bir yarı iletken partikül gösterilmiştir.

Kullanılan ışığın hν enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, E_g den daha büyük olduğunda, yarı iletken partikülü foton (hυ) ile etkileşerek valens bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasını ve geride pozitif bir boşluk (h^+_{VB}) bırakarak partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB}, çiftlerinin oluşmasını sağlar.

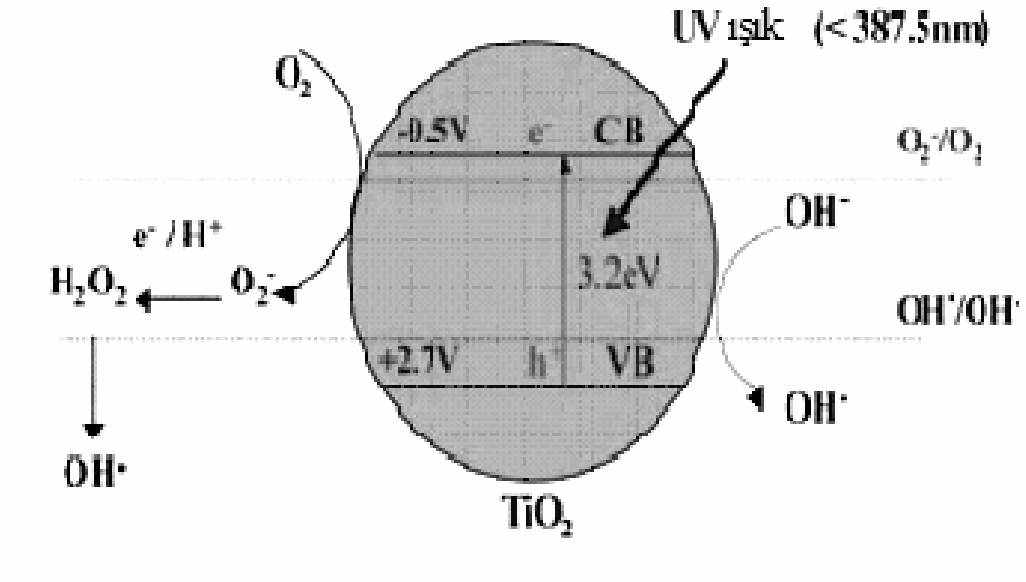
$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^-_{CB} + h^+_{VB} \qquad (2.1)$$

Oluşan bu elektron/boşluk çiftleri, yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur. Adsorplanmış hidroksil iyonlarının (OH^-) veya H_2O moleküllerinin oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak

hidroksil radikallerini ($OH^{\bullet}$) oluşturur. Hidroksil radikallerinin oksitleme gücü 2.80 eV dur.

$$e^-_{CB} + O_{2(s)} \longrightarrow \cdot O^-_{2(s)} \quad (2.2)$$

$$h^+_{VB} + OH^-_{(s)} \longrightarrow \cdot OH_{(s)} \quad (2.3)$$



Şekil 2.1 Bir küresel yarı iletken partikülü

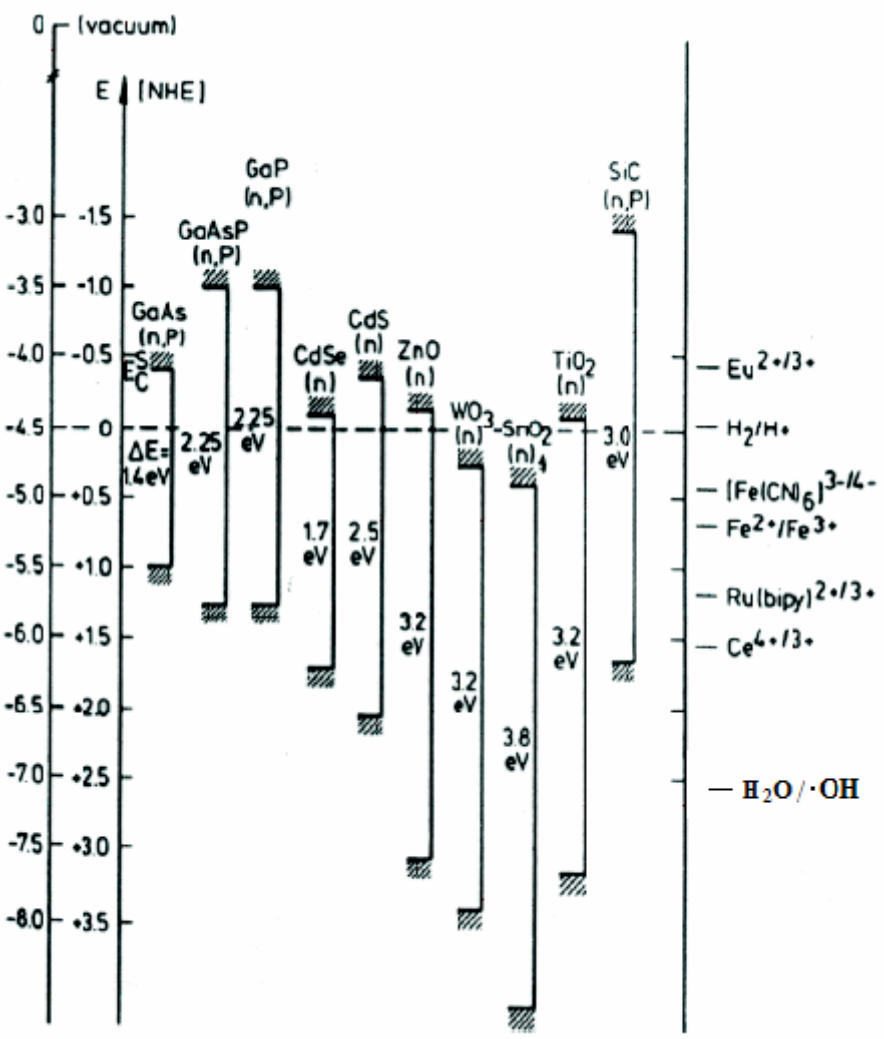
2.3 Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, Şekil 2.2 den de açıkça görüldüğü gibi, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır.

Yarı iletken metal oksitlerin h^+_{VB} nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda $\bullet OH$ radikalleri meydana gelir.

$$H_2O + h^+_{VB} \longrightarrow \cdot OH + H^+_{aq} \quad (2.4)$$

Fotokatalitik degradasyon yöntemi için en uygun fotokatalizör TiO_2 dir. Fotokatalizör olarak TiO_2 nin tercih edilmesinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir; TiO_2 nin kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, zehirsiz olması, valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması.



Şekil 2.2 Çeşitli metal oksitlerin valens band boşluklarının enerji değerleri

2.3.1 TiO_2 nin Genel Kullanımı Ve Özellikleri

Titanyum dioksit geçiş metal oksit ailesine ait bir üyedir. 20.yy' nin başlarında beyaz boya için pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlaması endüstriyel önemini arttırmıştır. Titanyum dioksitin yıllık üretimi 4 milyon tondan fazladır (Natura NC, Funaga N, No MG, 1998). TiO_2 boya (toplam üretimin %51'i), plastik (%19), kağıt (%17) endüstrileri başta olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır.

Titanyum dioksitin kimyasal maddelere dayanıklılığı çok fazladır, toksik özelliği yoktur, maliyeti düşüktür ve daha birçok olumlu özellikleriyle kullanımı gittikçe artmaktadır. Işığı çok iyi kırma özelliği nedeniyle silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle

de ince-film optik aletlerde kullanılır. Gaz sensörü olarak (elektrik iletkenliğinden dolayı) yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O_2 ve CO/CH_4 oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır. TiO_2 insan vücuduyla da uyumlu bir maddedir, bu nedenle biomalzeme (kemik bileşeni ve mekanik destekleyici) olarak kullanılır.

TiO_2 yarı iletkeninin diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli eksikliği mevcuttur. İlk olarak, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık (λ‹387nm) veya görünür ışık ile uyarılabilir, bu da tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak, TiO_2 partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO_2 katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

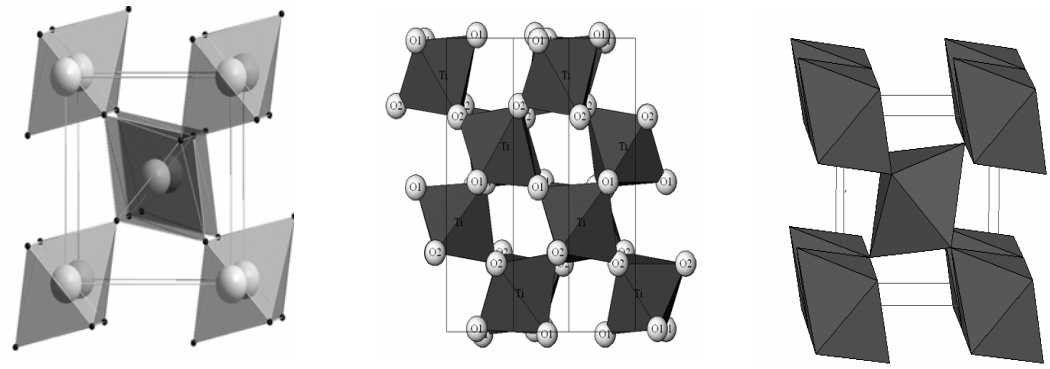
Son yıllarda, yukarıda sayılan ve TiO_2'nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin askorbik asit (Ou v.d., 2005), 5-sülfosalisilik asit (Li v.d., 2005) veya bir polimer (Bossman v.d., 2001) kullanılarak modifiye edilmesi, katalizöre bir geçiş metalinin dop edilmesi (Zang v.d., 2000; Li ve Li, 2001, 2002), katalizöre metal iyonu aşılanması (Zheng v.d., 2002) gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

2.3.2 Kristal Yapı Ve Özellikleri

TiO_2 üç farklı polimorfik yapıda bulunur. Anataz tetragonal, brokit ortorombik, rutil tetragonal yapıda bulunur. Rutil, anataz ve brokit yapıları farklı (TiO_2^{6-}) yapılarına sahiptirler. Bu nedenle bu yapıların oktahedral zincirlerindeki bükülmeler farklılık gösterir.

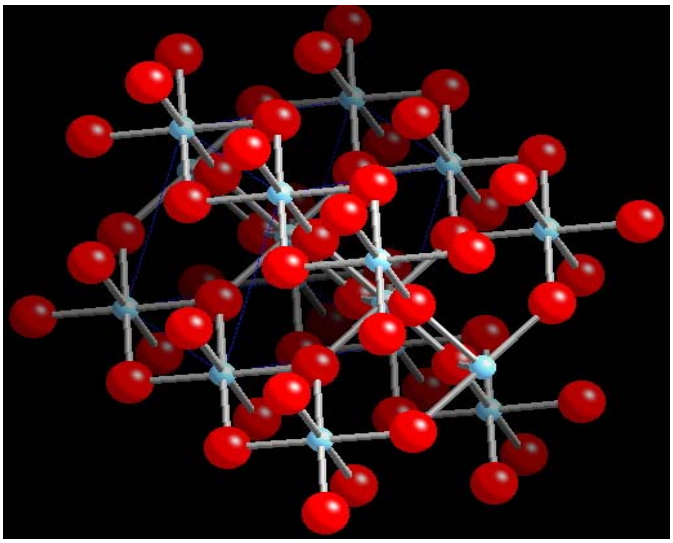
Üç faz arasındaki Gibbs serbest enerjileri küçük farklılıklar gösterir (4-20 $kJ.mol^{-1}$). Tanecik boyutunun yüzey-enerji etkileri nedeniyle yeterli düşük değerlere ulaştığında faz kararlılığının değiştiği görülür. Eğer üç kristalin tanecik boyutu eşit ise anatazın boyutları 11 nm' den daha düşük, brokit 11-35 nm arasında, rutil 35 nm' den daha büyük olduğunda termodinamik olarak en kararlı yapılara sahiptirler (San N., 1997).

Şekil 2.3 de anataz, rutil ve brokitin kristal yapıları, Şekil 2.4 de ise bir TiO_2 molekülünün model kristal yapısı gösterilmiştir.



(a) (b) (c)

Şekil 2.3 (a) Rutil (b) Brokit (c) Anataz

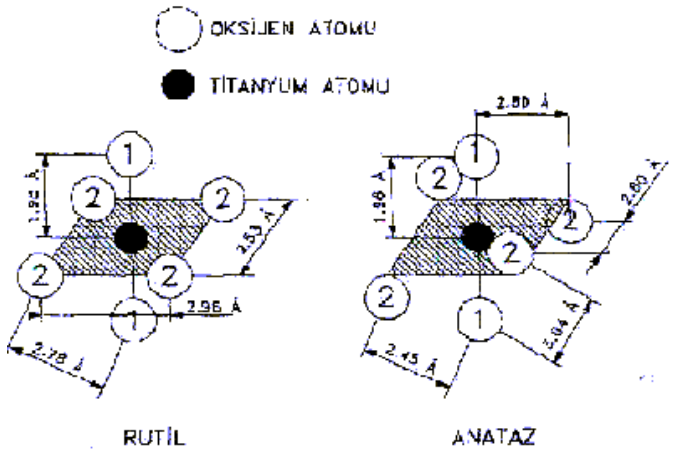


Şekil 2.4 Bir TiO_2 molekülünün model kristal yapısı

Anatazın rutile dönüşüm entalpisi oldukça düşüktür. Literatürden elde edilen verilere göre bu aralık -1.3 ile -0.6 ± 0.8 kJ/mol dür. Kinetik olarak anataz daha kararlıdır ve oda sıcaklığında anatazın rutile dönüşümü söz konusu değildir. Monotropik anataz → rutil dönüşümü hem mekaniksel hem de uygulamalı olarak çalışılmıştır. Bu dönüşüm sıcaklık veya basınç artışı ile gerçekleştirilebilir.

2.4 Katıların Elektronik Yapıları

Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir atomda elektronların bulunabileceği belirli enerji düzeyleri vardır. Bir kristali oluşturmak üzere aynı cins pek çok sayıda atom bir araya geldiğinde ise, elektronik açıdan birbirlerine etki ederek katı maddenin elektronik enerji düzeylerinin atomdakinden farklı olmasına neden olurlar.



Şekil 2.5 Rutil ve anatazın geometrik yapısı ve atomlar arası uzaklıklar (Primet vd., 1971)

Katıların bu farklı elektronik yapısını aydınlatmak üzere aşağıda açıklanmış olan teoriler geliştirilmiştir.

2.4.1 Serbest Elektron Gazı Teorisi

Drude ve Lorentz (Laidler, Meiser, 1982), metallerdeki yüksek kohezyon enerjisi ve yüksek termal iletkenliği "Serbest Elektron Gazı Teorisi" ile açıklamışlardır. Geliştirdikleri bu teoriye göre; metaldeki valens elektronları aynen ideal gazlarda olduğu gibi metal kristalinin sabit noktalarında bulunan pozitif iyonlar etrafında serbestçe hareket edebilirler. Böyle bir metal, bir elektrik alan içine konulduğunda elektronlar, elektrik yükünü serbestçe taşıyarak bir elektrik akımının oluşumuna neden olurlar.

Drude ve Lorentz (Moore, 1983), Serbest Elektron Gazı Teorisi ile metallerin iletkenliğini açıklayabilmişlerdir. Ancak; ısı kapasitelerini ve manyetik özelliklerini açıklayamamışlardır. Teori aynı zamanda, iletkenlik açısından farklılık gösteren kristallerin elektronik özelliklerini açıklamak bakımından da yetersiz kalmıştır. Bir metaldeki elektronlar gaz molekülleri gibi serbestçe hareket ediyor olsaydı, metal ısıtıldığında elektronların kinetik enerjisinin artması gerekirdi. Bu da bir mol elektronun metalin ısı kapasitesi C_v' ye elektronların öteleme hareketi nedeniyle, 3/2 R kadar katkı sağlaması demektir. Ancak; deneysel çalışmalar sonucunda, metallerin ısı kapasitesi için böyle bir elektronik katkı elde edilememiştir. Gerçekte; normal sıcaklıkta bütün katıların C_v değerleri Dulong – Petit kanununa göre; 3/2 R cal.mol^{-1} K^{-1} kadardır.

Serbest Elektron Gazı Teorisi'nin bu çelişkili yanı istatistiksel termodinamik prensipleri ile açıklanmıştır. Problemin ilk çözümü Sommerfeld tarafından yapılmıştır (Moore, 1983).

2.4.2 Fermi-Dirac Dağılımı

Sommerfeld' in katıların elektronik yapılarına ilişkin geliştirmiş olduğu modelde; metal kristali, kuantum mekaniğinin basit sistemlerinden olan üç boyutlu kutu, metal içinde hareket etmekte olan elektron ise, kutu içinde hareket eden serbest taneciğe benzetilmiştir (Laidler Meiser, 1982). Üç boyutu da birbirine eşit olan küp şeklindeki kutudaki taneciğin Schrödinger denkleminin çözümüne göre enerjisi;

$$E = \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)\frac{h^2}{8ma^2} \qquad (2.5)$$

dır (Levine, 1988). Bu eşitlikte: n_x, n_y ve n_z kuantum sayılarını; h Planck sabitini; m elektronun kütlesini; a kutunun boyutunu göstermektedir.

Serbest Elektron Gazı Teorisi'nde elektronlar arası etkileşim, elektronun spin hareketi ve Pauli Prensibi henüz bilinmediği için teoride yer almamıştı bu durumda; metal kristalindeki elektron düzeni, N tane elektronun Eşitlik (2.5) ile gösterilen enerji düzeylerine Boltzmann Dağılımına göre yerleşiminden ibarettir. Bu dağılım;

$$Ni = g_i . N_o . e^{-E_i / k.T} \qquad (2.6)$$

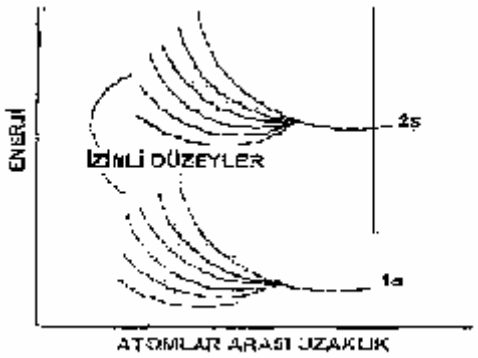
ile gösterilir. Bu eşitlikte; N_i enerjisi E_i' ye eşit olan enerji düzeyinde bulunan elektronların sayısını, g_i de bu enerji seviyesinin dejenerasyon sayısını göstermektedir. Eşitlik (2.6) ya göre; O K de i > 0 iken Ni = 0 olur ve metalde bulunan tüm elektronlar Eo = 0 olan en düşük enerji seviyesinde yer alırlar. Gerçekte ise, elektronların bir spin hareketleri vardır. Spin kuantum sayıları +1/2 veya -1/2 değerlerini alabilir. Pauli Eksklüzyon Prensibine göre, bir elektron düzeyinde en fazla 2gi tane elektron bulunabilir. Bu nedenle; 0 K sıcaklıkta dahi dolu olan enerji düzeylerinin geniş bir dağılımı olması gerekir. Gerçekten, metal kristalinde maksimum enerji düzeyine erişilinceye kadar enerjisi daha düşük olan düzeyler, ikişer elektron ile doludur. Bu maksimum enerji düzeyine Fermi Enerjisi denir ve EF ile simgelenir. Fermi enerjisinin Boltzmann sabitine oranı, EF/k, ise Fermi Sıcaklığıdır.

2.4.3 Band Teorisi

Band teorisi, katıların elektronik yapısını ve iletkenlikleri farklı katıların elektronik yapılarını en iyi şekilde açıklayan teoridir. Bu teoriye göre, bir katı kristalin elektronik yapısı atomdaki enerji düzeylerinden farklı olarak "enerji band"larından oluşmuştur.

Katı kristallerin elektronik yapısını açıklayan band teorisi, Hartree – Fock modelinin bir uzantısıdır (Alberty, Silbey, 1992; Levine, 1988). Buna göre; bir katı kristal, çok büyük bir

molekül olarak düşünülebilir. Bu büyük molekülün, moleküler orbital dalga fonksiyonları, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının doğrusal bir kombinasyonu olarak kabul edilir. Şekil 2.6 altı hidrojen atomunun bir araya gelmesi sırasında meydana gelen yeni orbitalleri göstermektedir. Altı tane 1s dalga fonksiyonu altı yeni orbital meydana getirir. Bunlardan üçü bağ yapıcı, diğer üçü ise antibağ orbitalleridir. Elektronlar bu enerji seviyelerine en düşük enerji seviyesinden başlayarak, spinleri ters olmak üzere ikişer ikişer yerleşirler.

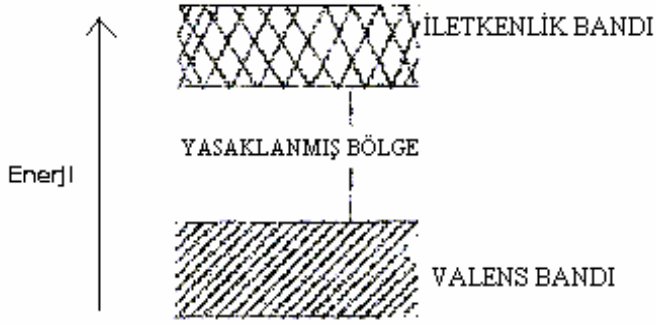


Şekil 2.6 Altı Hidrojen atomunun oluşturduğu enerji düzeyleri (Alberty, Silbey, 1992)

İki atom birbirlerine yaklaştıkça öncelikle birbirlerini çekerler. Aralarında belirli bir denge uzaklığı oluştuğunda sistemin enerjisi bir minimuma erişir. Sonuçta; meydana gelen molekülde her atom elektronik olarak diğerinden etkilendiği için, atomların enerji düzeyleri izole hallerinden farklı olur. Örneğin; iki helyum atomu yan yana gelerek He_2 molekülünü oluşturduklarında, etkileşim nedeniyle 1s enerji düzeyi iki ayrı düzeye ayrılır. Pauli eksklüzyon prensibine göre her enerji düzeyi en fazla iki elektron bulundurabileceği için He_2 molekülündeki dört elektron, oluşan bu iki enerji düzeyini tamamen doldurur. Moleküldeki bu iki enerji düzeyinin ortalama enerjisi izole helyum atomundaki 1s enerji düzeyinin enerjisinden biraz daha düşüktür. Ortalama enerjideki bu azalmaya "kohezyon enerjisi" denir. Bu enerji, aynı zamanda sistemin "Van der Waals etkileşim enerjisi"dir. Bir katıyı oluşturmak üzere üç atom yan yana gelecek olursa, sonuçta oluşacak sistemde enerjisi birbirine çok yakın olan üç yeni enerji düzeyi oluşur. N atomlu bir sistemde ise, atomdaki 1s enerji düzeyi birbirine çok yakın olarak dizilmiş olan N tane yeni enerji düzeyine ayrılır. Bu yeni enerji düzeyleri topluluğuna "enerji bandı" adı verilir.

Katıdaki enerji bandları arasındaki yasaklanmış bölgenin genişliği, katıyı oluşturan atomlardaki elektronik enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu enerji farkı, ne

kadar büyük olursa katıdaki enerji bandının genişliği de o kadar büyük olur. Bazı durumlarda özellikle yüksek enerjili bandlar birbirleri ile kısmen veya tamamen çakışırlar ve böylece yasaklanmış bölge ortadan kalkar. Bir katı kristalin makroskopik özelliklerine büyük etkisi olan yüksek enerjili karakteristik bandlar ve yasaklanmış bölgeler Şekil 2.7 de gösterilmiştir (Alberty, Silbey, 1992). Elektronlar ile tamamen dolu olan band "valens bandı" olarak isimlendirilir. Bu banddaki elektronlar serbestçe hareket edemezler, çünkü bunlar katı kristaldeki kimyasal bağları oluşturmuşlardır. Boş olan veya kısmen dolu olan en düşük enerjili banda ise "iletkenlik bandı" denir. Bu banddaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilirler.



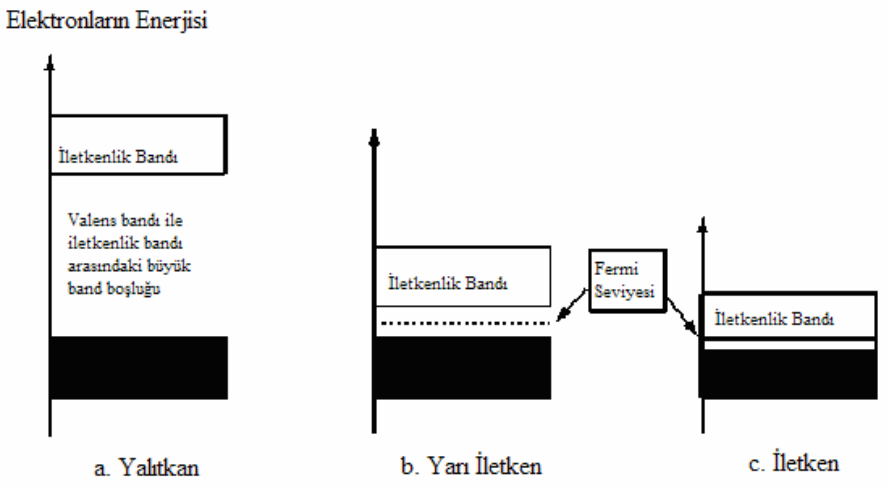
Şekil 2.7 Bir kristalin karakteristik enerji bandları (Alberty, Silbey, 1992)

2.5 Katıların Sınıflandırılması

Katılar elektronik yapılarına göre üç farklı gruba ayrılırlar. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bandları ve valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir.

2.5.1 İletkenler

Katıların band teorisine göre iletken maddelerde valens bandı ile iletkenlik bandı örtüşmektedir. Bunun sonucunda, Şekil 2.8 (c) de de görüldüğü gibi, valens bandında bulunan elektronlar katı içerisinde serbestçe dolaşabilmekte ve mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçebilmektedir.



Şekil 2.8 Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması

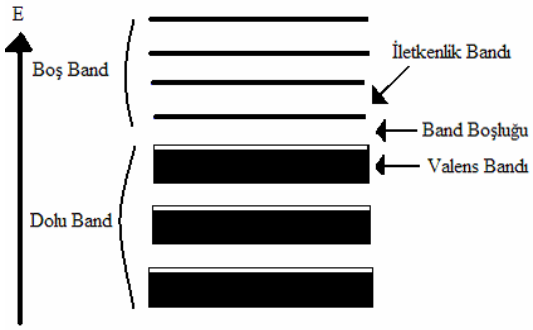
2.5.2 Yalıtkanlar

Yalıtkan bir maddenin elektronik yapısı Şekil 2.8 (a) da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, yalıtkan bir maddede valens bandı ile iletkenlik bandı oldukça büyük bir band boşluğu ile birbirlerinden ayrılmaktadır. İki band arasındaki enerji farkı, E_g, kT den çok daha büyüktür. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçemezler ve iletkenlik sağlanamaz.

2.5.3 Yarı İletkenler

Yarı iletken maddeler iletkenliği yalıtkanlarınki ile iletkenlerinki arasında yer alan maddelerdir. Yarı iletken maddelerde valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğu küçük olduğundan, oda sıcaklığında yarı iletkenin valens bandında bulunan elektronlar termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine olanak sağlayacak kadar enerjiye sahip olurlar. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, komşu atomlar arasındaki kovalent bağları kırarak katı içerisinde serbestçe hareket edebilirler. Uyarılan elektronların ayrıldığı kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir ve iletkenlik bu boşlukların hareketiyle sağlanır.

Düşük sıcaklıklarda elektronların termal enerjisi valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğunu aşmaya yetmediğinden iletkenlik sağlanamaz ve madde bir yalıtkan gibi davranır. Yarı iletken bir maddenin elektronik yapısı Şekil 2.8 (b) de gösterilmektedir. Şekil 2.9 da ise yarı iletken bir maddenin band yapısı gösterilmektedir. Yarı iletkenler genel olarak: öz yarı iletkenler ve safsızlık yarı iletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.



Şekil 2.9 Yarı iletken bir maddenin band yapısı

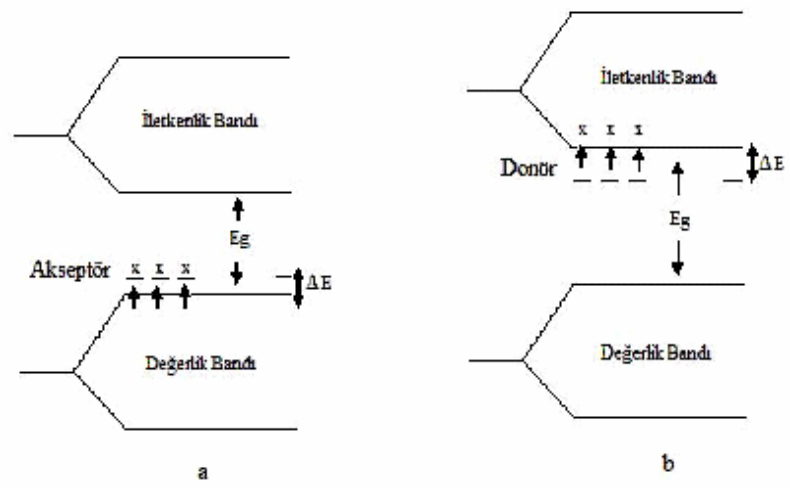
2.5.3.1 Öz yarı iletkenler

Öz yarı iletkenlik gösteren maddelerde valens bandı tamamen dolu iken iletkenlik bandı tamamen boştur. Bandlardan birinin tamamen dolu diğerinin tamamen boş olması nedeniyle maddenin elektriği iletmemesi beklenir. Nitekim bu tür maddeler mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıklarda elektriği iletmezler. Ancak oda sıcaklığında termal enerji elektronların dolu banddan boş değerlik bandına uyarılmasını sağlayacak büyüklüktedir. Dolu banddaki elektronların bazıları uyarılarak boş banda geçer. Böylece valens bandında elektron eksikliği (boşluk) oluşurken, iletkenlik bandında elektron bulunur. Bunların her ikisi de maddeye iletkenlik kazandırır. İletkenlik, iletkenlik bandındaki elektronların ve valens bandındaki boşlukların sayısı ile orantılı olarak artar. Bu elektronların sayısı ise termal enerjiye, dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık arttıkça uyarılan elektronların sayısı arttığından iletkenlik de artar. Yarı iletkenlerin iletkenliğinin sıcaklıkla değişiminden yararlanılarak yarı iletkenler, sıcaklık ölçümünde ve kontrolünde termistör (direnci sıcaklıkla değişen malzeme) olarak kullanılır.

Elektronların dolu bandan boş banda uyarılması ışık enerjisi ile de sağlanabilir. Böyle olan maddeler ışığa tutulduklarında elektrik iletkenlikleri yükselir. Fotosellerde kullanılan bu maddelere fotoiletkenler denir.

2.5.3.2 **Safsızlık yarı iletkenleri**

Valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki elektron geçişini kolaylaştırmak amacıyla bu iki band arasındaki enerji aralığına başka bir band konulabilir. Bu da maddeye başka bir madde katmakla olabilir. Örneğin dördüncü grup elementlerinden germanyum yarı iletken bir maddedir. Bunun içine çok az miktarda üçüncü grup elementlerinden galyum katıldığında enerji aralığına boş bir band konulmuş olur (Şekil 2.10 (a)).



Şekil 2.10 (a) p-tipi yarı iletken (b) n-tipi yarı iletken

Galyum seyreltik olduğundan galyum atomları birbirleri ile büyük ölçüde etkileşime girmez. Onun için de galyum orbitallerinin oluşturduğu band çok dardır. Galyumun üç değerlik elektronu olduğu için galyumun bu dar bandı tam dolu değildir. Bu dar bandın enerjisi germanyumun dolu bandının biraz üstündedir. Galyumun boş bandına germanyumun dolu bandından elektron geçer. Geride elektron noksanlığı veya pozitif boşluk oluşur. Böyle yarı iletkenlere p-tipi veya pozitif yarı iletkenler denir. Safsızlık yarı iletkenlerinin üstünlüğü, yarı iletkenin özelliğinin safsızlık derişimi ile değişebilmesidir. Böylece istenilen özellikte yarı iletken hazırlanabilir.

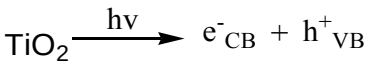
Germanyuma beşinci grup elementlerinden arsenik katıldığında, enerji aralığına bu kez dolu band konulmuş olur (Şekil 2.10 (b)). Çünkü arseniğin değerlik elektronlarının sayısı germanyumdan bir fazladır. Yine arsenik atomlarının birbirleri ile yeterince etkileşmemesi sonucu arsenik bandı çok dardır ve enerjisi germanyumun boş bandının biraz altındadır. Arseniğin dolu bandından germanyumun boş bandına elektron geçişi ile kısmen dolu band oluşur ve iletkenlik sağlanır. Dışarıdan dolu band eklemek suretiyle elde edilen bu yarı iletkenler n-tipi veya negatif yarı iletkenlerdir.

2.5.3.3 Sıvı fazdaki yarı iletkenler

Bir yarı iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiye daldırıldığında; iki fazın elektron ilgilerinin farklı olması nedeniyle, yarı iletkenin enerji bandlarında bir değişim gerçekleşir. Bu değişim, yarı iletken içinde meydana gelen elektron/boşluk çiftlerinin yarı iletken yüzeyinde kimyasal değişimleri meydana getirebilmeleri için gerekli olan ayırımlarına neden olur.

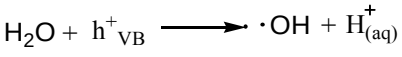
2.6 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelir. İlk aşamada yarı iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturulur.

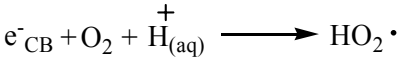


(2.7)

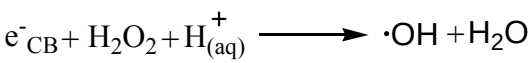
İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Oluşan boşluklar (h^+) H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH^- iyonları ile reaksiyona girerek aktif OH^- radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolur ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar (Kormann vd., 1988).



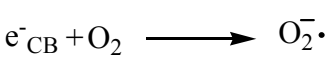
(2.8)



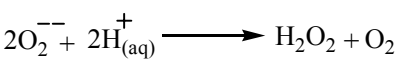
(2.9)



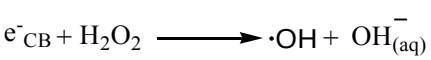
(2.10)



(2.11)

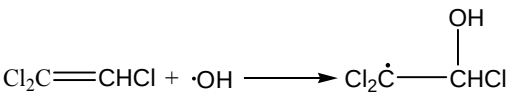


(2.12)

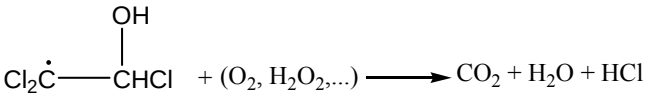


(2.13)

İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşiğin CO_2 ve H_2O'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur.



(2.14)



(2.15)

Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir (Sclafani vd., 1991; Al-Sayyed vd., 1991; Kormann vd., 1991). Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlarda fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan ·OH radikallerinin harcanması sonucunda sistemdeki konsantrasyonları azalır (Peterson vd., 1991).

$$e^-_{CB} + \cdot OH + H^+_{(aq)} \longrightarrow H_2O \quad (2.16)$$

$$2 \cdot OH \longrightarrow H_2O_2 \quad (2.17)$$

$$2\, HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.18)$$

$$HO_2^{\bullet} + \cdot OH \longrightarrow H_2O + O_2 \quad (2.19)$$

$$H_2O_2 + \cdot OH \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (2.20)$$

3. YAPISAL YÖNTEMLER

3.1 Işınların Absorpsiyonu

Katı, sıvı ve gaz halindeki geçirgen bir madde üzerine ışık düşürüldüğünde, seçimli olarak belli frekanslardaki ışınların şiddetinde bir azalma olur. Bu olaya absorpsiyon adı verilir. Burada maddeyi oluşturan atom veya moleküllere elektromanyetik enerji aktarımı olmuştur. Sonuçta bu tanecikler düşük enerjili halden (temel hal) daha yüksek enerjili hale (uyarılmış hal) geçerler. Uyarılmış taneciklerin ömrü çok kısa olup, 10^{-8}-10^{-9} s kadardır, ve bu kısa süre içinde tekrar temel hale dönerler. Bu sırada uyarılmış tanecikler enerjilerini yitirmektedirler. Bu enerji kaybı ya soğurduğu enerjiyi bir ışın şeklinde yayınlamakla (emisyon), ya da diğer atom ve moleküllere çarparak onlara kinetik veya ısı enerjisi olarak aktarmakla olur, bu enerji kimi zaman bir kimyasal değişmede ve bir elektron koparmada da kullanılabilir. Böylelikle sürekli olarak tanecikler temel duruma dönerler ve tekrar ışından enerji soğururlar. Bunun sonucunda, sürekli olarak spektrum elde edilir.

Atom, molekül ve iyonlar belirli sayıda kuantlaşmış enerji düzeylerine sahiptirler. Işının soğurulması için temel durum ile uyarılmış durum arasındaki enerji farkına eşit enerjide fotonların olması gerekir. Her bir madde için bu enerji farklı olduğundan, soğurulan ışınların frekansı incelenerek yapı aydınlatması yapılabilir. Bu amaçla ışın şiddetindeki azalma (absorbans), dalga boyu veya frekansa karşı grafiğe geçirilerek absorpsiyon spektrumları elde edilir.

3.1.1 Moleküler Spektrum

3.1.1.1 Giriş

Bir molekülün spektrumundan, bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi geometrik parametreleri ve bağ kuvvetlerinin hesaplanabildiği enerji seviyeleri bulunabilir. Moleküler spektrum moleküldeki nükleer ve elektronik hareketlerin özelliklerine bağlıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak nükleer hareketler elektronik hareketlerden ayrı olarak incelenebilir.

3.1.1.2 Nükleer hareketler

Çekirdeklerin başlıca üç çeşit hareketi vardır: Öteleme hareketi, dönme hareketi, titreşim hareketi. Öteleme hareketi molekülün tüm olarak ağırlık merkezinden geçen eksenler boyunca yapmış olduğu harekettir. Dönme hareketi, molekülün ağırlık merkezinden geçen eksen etrafında yapmış olduğu harekettir. Titreşim hareketi ise molekülde bulunan atom

çekirdeklerinin birbirine göre yapmış oldukları titreşimleri içerir. Molekülde bulunan bu üç hareket de birbirinden bağımsız olarak gerçekleşir.

N atomlu bir molekülde 3N tane nükleer koordinat ve 3N tane de nükleer moment bulunmaktadır. Bu nedenle, N atomlu bir molekülün 3N tane bağımsız hareketi veya 3N tane "serbestlik derecesi" vardır. Molekül her serbestlik derecesini bir bağımsız hareketi gerçekleştirmek için kullanır. Bütün moleküller 3 serbestlik derecelerini kullanarak öteleme hareketlerini gerçekleştirirler. Öteleme hareketi ile ilgili olan 3 serbestlik derecesi çıkarılır ise geriye 3N–3 serbestlik derecesi kalır. Molekül doğrusal bir yapıya sahip ise ve molekülün ekseni z-ekseni ile aynı ise, molekülün mümkün olabilen iki dönme hareketi vardır. Biri x-ekseni etrafında, diğeri y-ekseni etrafındadır. Doğrusal moleküllerde titreşim hareketlerinin sayısı;

$3N - 3 - 2 = 3N - 5$

dir. Doğrusal yapıda olmayan moleküllerin ise 3 bağımsız dönme hareketi vardır. Molekül üç eksen etrafında dönebilir. Doğrusal olmayan moleküllerin titreşim hareketlerinin sayısı;

$3N - 3 - 3 = 6$

dır. Moleküler hareketler Çizelge de özetlenmiştir. Molekülün öteleme hareketlerinin yapısı ile bir ilgisi yoktur.

Çizelge 3.1 Moleküler hareketler

	Doğrusal	Doğrusal Olmayan
Toplam serbestlik derecesi	3N	3N
Öteleme hareketleri	3	3
Dönme hareketleri	2	3
Titreşim hareketleri	3N – 5	3N - 6

3.1.1.3 Moleküler titreşim ve dönme hareketleri

Moleküler titreşim hareketlerinin harmonik oldukları kabul edilir. Her titreşim hareketine ait bir m kütlesi ve bir de kuvvet sabiti k vardır. Bir titreşim hareketinin enerjisi;

$$E_S = \left(s + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \qquad s = 0, 1, 2, \ldots \tag{3.1}$$

eşitliği ile gösterilir. υ_o klasik titreşim frekansıdır. Moleküldeki her titreşim hareketinin bir υ_o ana frekansı vardır. Titreşim hareketinin en düşük enerjisi $E_0 = (1/2)h\upsilon_0$ dır. Bu seviyede dahi atomların yaptıkları bir titreşim hareketi mevcuttur.

İki atomlu moleküllerde 3N – 5 = 6 – 5 = 1 titreşim hareketi vardır. Bu hareket iki atomun, çekirdekleri birleştiren eksen üzerinde sağa, sola hareketlerinden kaynaklanır. Bu da atomları birleştiren bağda bir gerilme oluşturduğundan "gerilme titreşimi" olarak isimlendirilir. Atom sayısının artması titreşim hareketlerini de arttırır. Atom sayısı 2 den fazla olan moleküllerde birden fazla kimyasal bağ mevcuttur. Titreşim hareketlerinin bir kısmı bağda gerilmeler oluştururken, bir kısmı da bağlar arasıdaki açıların değişmelerine neden olurlar. Bu tür titreşim hareketlerine "bükülme titreşimleri" adı verilir.

Moleküllerdeki dönme hareketleri, ağırlık merkezinden geçen eksenler etrafında gerçekleşir. Atalet momenti;

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \tag{3.2}$$

eşitliği ile gösterilir. m_i, moleküldeki i atomunun kütlesi r_i de bu atomun dönme eksenine dik olan uzaklığıdır. Schrödinger eşitliğinin çözümüne göre dönme hareketinin açısal momentumu kuantize olmuştur ve

$$M^2 = J(J+1)\frac{h^2}{4\pi^2} \qquad J = 0, 1, 2 \tag{3.3}$$

eşitliği ile gösterilir. dönme hareketinin enerjisi ise;

$$E_J = \frac{M^2}{2I} = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{3.4}$$

dönme hareketinin mümkün olan en düşük enerjisi $E_0 = 0$ dır. Dönme hareketinin en düşük enerji seviyesinde momentum sıfırdır yani belirli bir değerdedir. Bu seviyede molekülün eksenler etrafında yaptığı hiçbir dönme yoktur. Fakat molekülün eksenlere göre hangi konumda olduğu belirli değildir. Dönme hareketleri de titreşim hareketlerinde olduğu gibi Heisenberg belirsizlik prensibine uygun olarak gerçekleşmektedir. Momentum belirlidir, fakat moleküldeki atomların yerleri, yani koordinatları belirsizdir.

3.1.1.4 Dönme spektrumları

Moleküllerin dönme spektrumları, moleküldeki dönme enerji seviyelerinin birinden diğerine geçişler sonucu elde edilir. Bu geçişlerin olabilmesi için molekülün iki seviye arasındaki farka eşit miktarda enerji absorplaması veya yayması gerekir.

3.1.1.5 Titreşim - Dönme spektrumları

Moleküllerin titreşim spektrumları titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler sonucu oluşur. Bu geçişlere aynı zamanda dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde eşlik ettiğinden titreşim spektrumlarının tek başına elde edilmesine olanak yoktur. Sonuç olarak, moleküler spektrumun kızıl ötesi(Infrared – IR) bölgesinde titreşim-dönme bandları oluşur. Her band birbirine yakın sıralanmış bir takım çizgiler içerir.

Moleküllerin titreşim – dönme spektrumlarına molekülün dipol momenti de etki eder. Molekülün bir titreşim veya dönme enerjisi seviyesinden bir diğer titreşim veya dönme enerji seviyesine geçişte, bir enerjinin absorplanması veya yayılması için molekülün dipol momentinin büyüklüğünde de bir değişim olması gerekir.

3.1.1.6 Elektronik spektrumlar

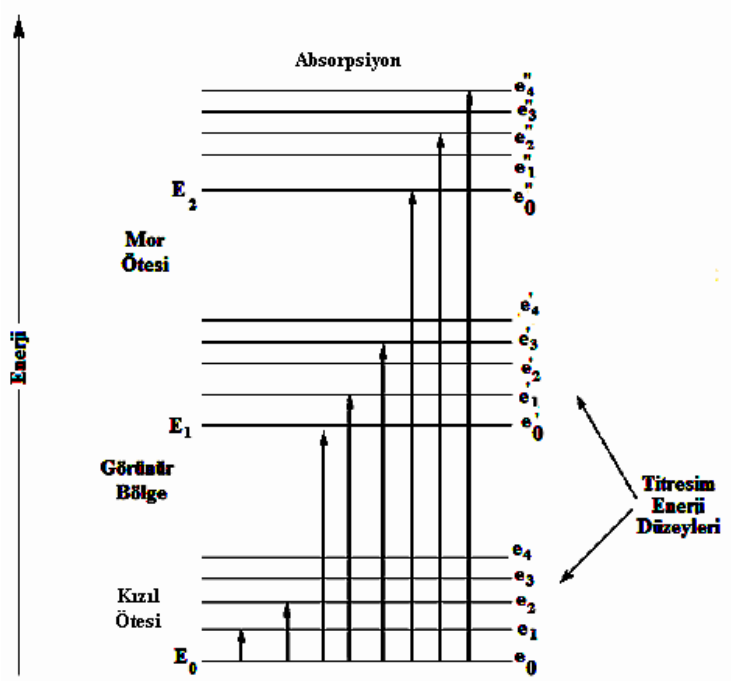
Moleküllerde bir elektronik enerji seviyesinden diğerine geçiş sırasında absorplanan veya yayılan enerji elektronik spektrumları oluşturur. Elektronik spektrumlar moleküldeki titreşim ve dönme hareketleri nedeni ile daha karmaşıktır. Atomlarda bir elektronun bir enerji seviyesinden diğerine geçmesi ile spektrumda tek bir çizgi veya birbirine çok yakın iki veya üç çizgi oluşur. Moleküllerde ise elektronik geçişler sırasında titreşim ve dönme seviyeleri de değiştiğinden, spektrumda birbirine yakın olarak sıralanmış pek çok çizgi oluşmaktadır.

Belirli bir elektronik ve titreşim seviyesi arasındaki geçiş için mümkün olabilen birden fazla dönme seviyesi arasındaki geçiş vardır. Bu nedenle; molekül tarafından birden fazla frekansa karşılık gelen enerji absorbe edilir. Sonuçta, spektrumda birbirine çok yakın olan pek çok çizgiden oluşmuş bir “elektronik band” elde edilir. Bandların topluluğuna band sistemi adı verilir. Elektronik enerji seviyelerinin de birden fazla olduğu düşünülürse bir molekülün elektronik spektrumunda birden fazla band sistemi olacağı açıktır.

Her bir elektron enerji düzeyi için olası birkaç titreşim enerji düzeyi, ve bunların her biri için de dönme enerji düzeyleri vardır. Sonuçta bir molekülde, bir atomdan farklı olarak çok sayıda olası enerji düzeyleri vardır.

Şekil 3.1 de E_0, E_1, ve E_2 ile gösterilen çizgiler sırasıyla, temel, birinci ve ikinci uyarılmış elektronik halleri, e_0, e_1,…, e_4; e_0', e_1',…, e_4' ve e_0'' e_1'',…, e_4'' ise her bir elektronik enerji hali için titreşim enerji düzeylerini gösterir.

Buradan görüldüğü gibi temel ve uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki fark, her bir elektronik enerji düzeyindeki titreşim enerji düzeyleri arasındaki farktan çok daha büyüktür (~ 10-100 kat). En büyük enerjiyi elektronik uyarılmalar ister. O nedenle molekülde elektronik uyarılmayı mor ötesi ve görünür bölgedeki ışınlar sağlar.



Şekil 3.1 Bir moleküldeki elektronik ve titreşim enerji düzeyleri diyagramı

Elektronik spektrumların incelenmelerinden elektronik seviyelerin enerjileri, çekirdekler arası uzaklık, bağ enerjileri ve kuvvet sabitleri gibi moleküler parametrelere bağlıdır. Elektronik geçişlerdeki enerji çok büyük olduğundan band sistemleri moleküler spektrumun görülen ışık ve ultraviyole bölgelerinde yer alır.

3.2 Kızıl Ötesi (IR) Absorpsiyon Spektroskopisi

Kızıl Ötesi (Infrared, IR) spektroskopisi, temelleri 1800'lü yıllara dayanan ve William W. Coblentz' in elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesini keşfetmesi ile geliştirilen bir yöntemdir. "Kızıl Ötesi (Infrared, IR)" bölge elektromanyetik spektrumun, 12800-10 cm^{-1} dalga sayılı yada 0.78-1000 μm dalga boylu bölgesidir. Bu bölge yakın IR, orta IR ve uzak IR olarak üç bölgeye ayrılır. Yakın IR: 12800-4000 cm-1 (0.78-2.5 μm); orta IR: 4000-200 cm^{-1}

(2.5-50 μm); ve uzak IR: 200-10 cm^{-1} (50-1000 μm) aralığındadır. Bu bölgelerden en çok kullanılanı 4000-200 cm^{-1} aralığında olan orta IR dir.

IR spektroskopisi nitel ve nicel analiz amaçlı olarak kullanılabilmektedir. Bu yöntemden en çok organik bileşiklerin tanınmasında yararlanılır. Nicel analizdeki uygulamaları daha azdır. Bir IR soğurma spektrumu, mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarından farklı olarak, dalga boyu (μm) ya da dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik kaydedilerek alınır.

Elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesinde, mor ötesi ve görünür bölgelerden farklı olarak elektronik uyarılmalar meydana gelmez. Titreşim ve dönme uyarılmaları için gerekli olan enerji, elektronik uyarılmalar için gerekli olan enerjiden çok daha azdır. 4000 cm^{-1} den daha küçük dalga sayılarındaki (ya da 2.5 μm den daha büyük dalga boylarındaki) ışınlarla uyarılma olmaz; bu ışınların enerjisi ancak titreşim ve dönme uyarılmalarına yetebilir. Eğer örnek gaz ise, spektrum titreşim bandlarının yanında dönme bandlarını da içerebilir. Katı ve sıvı örneklerde, dönme hareketleri engellendiği için bu bandlar kaybolur, spektrum sadece titreşim bandlarını içerir.

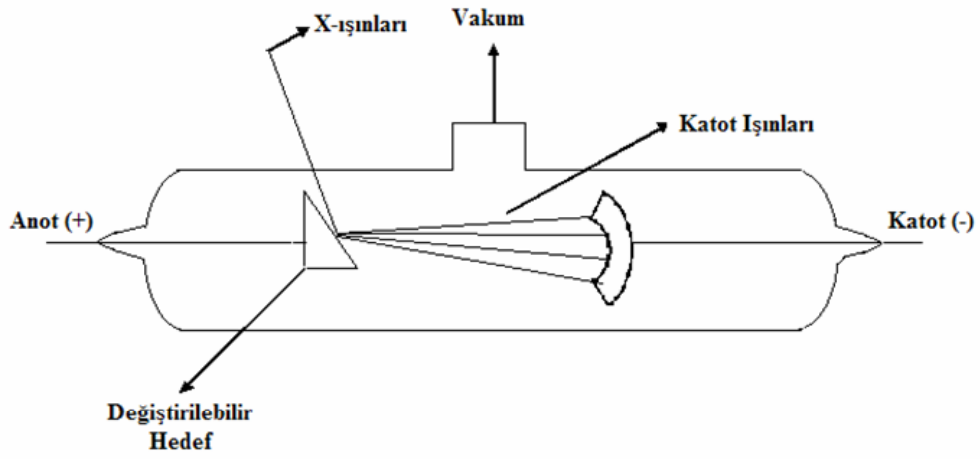
3.2.1 Fourier Transform Spektrofotometreleri (FTIR)

IR soğurma spektrofotometrelerinde detektörlerle oluşturulan sinyal genelde zayıftır. Bu nedenle IR spektrofotometrelerinin ayırma gücü ve duyarlığı düşüktür. Katlandırıldıklarında ardışık ortalama alınarak sinyal/gürültü (S/N) oranını iyileştirmek güç olur. Detektörde oluşan sinyali bir bilgisayar belleğinde, aynı anda çok sayıda ölçüm alarak biriktiren ve ortalamasını aldıktan sonra matematiksel Fourier dönüşümü sağlayan spektrofotometrelere Fourier Transform IR spektrofotometresi (FTIR) denir.

FTIR spektrofotometreleri daha çok orta IR bölgesinde kullanılırlar. Bu spektrofotometrelerin ayırma gücü yüksektir (‹0.1 cm^{-1}), bunlarla daha doğru ve tekrarlanabilir, duyar spektrumlar kaydedilir. Spektrum alma süresi birkaç saniye mertebesinde olup, çok hızlıdır.

3.3 X-Işınları Analizi

X-ışınları, görünür ışıktan çok daha kısa dalga boylarına ve dolayısıyla daha yüksek frekans ve enerjilere sahip elektromagnetik ışınlardır. Bir elementin X-ışınları spektrumunun oluşmasına hedef element atomlarında meydana gelen elektron geçişleri sebep olmaktadır. 1913-14 yılları arasında Henry G. J. Moseley yaptığı çalışmalarda, yüksek enerjili katot ışınları bir hedefe odakladığında X-ışınlarının oluştuğunu saptamıştır. Şekil 3.2 de bir X-ışınları tüpü şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2 X-ışınları tüpü

X-ışınları tüpünde katot ışınları, hedefteki atomların iç kabuklarından elektronlar koparırlar. Dış kabuklardaki elektronlar iç kabuklarda oluşan bu boşlukları doldurdukları zaman X-ışınları yayınlanır. Bir atomda elektronun, yüksek bir enerji düzeyinden temel enerji düzeyine geçmesi sonucunda oldukça büyük miktarda enerji açığa çıkar, elde edilen radyasyonun frekansı yüksektir. Buna karşı gelen dalga boyu X-ışınlarına özgü olup kısadır.

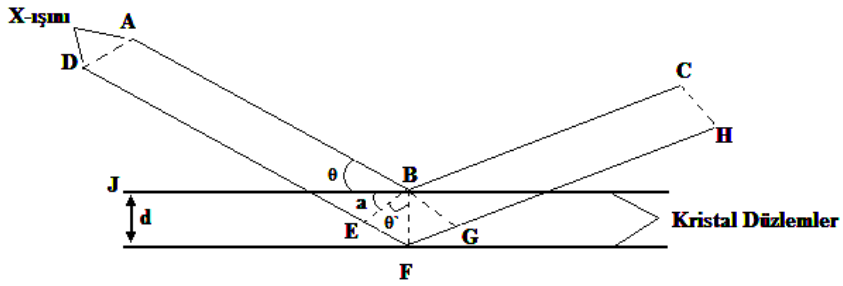
X-ışınları çeşitli dalga boylarındaki bileşenlerine ayrılabilir ve bu şekilde elde edilen çizgi spektrumları da fotografik olarak kaydedilebilir. Hedef olarak değişik elementler kullanıldığında değişik X-ışınları spektrumları elde edilir ve her bir spektrum sadece birkaç çizgi içerir. Buna göre, her bir maddeye özgü olan ve içerisinde birkaç karakteristik spektral çizgi içeren X-ışınları spektrumu vardır.

3.3.1 Kristallerin X-Işını Difraksiyonu

Kristallerin yapısı hakkında bilinen bilgilerin çoğu X-ışını difraksiyonu deneylerinden öğrenilmiştir. Aynı dalga boyunda olan iki X-ışını aynı fazda ise bunlar üst üste binerek daha şiddetli bir dalga oluşturur, zıt fazda bulunan iki dalga ise birbirini tamamen yok eder.

Şekil 3.3 kristal düzlemleri arasındaki uzaklıkların, dalga boyları aynı olan X-ışınları ile nasıl tayin edileceğini göstermektedir. Işınlar paralel düzlemlerine bir θ açısı ile çarpar. Bu ışınların bir kısmı en üst düzlemden, bir kısmı da daha aşağıdaki düzlemlerden yansırlar. Eğer yansıyan ışınlar aynı fazda ise şiddetli bir yansımış ışın demeti oluşur.

Şekil 3.3 de alttaki ışının üsttekinden EF+FG kadar daha fazla yol aldığı görülmektedir. B ve G noktalarına gelen ışınların aldığı yolların farkı dalga boyunun tam iki katı ise bu ışınlar aynı fazda olurlar.



Şekil 3.3 Bragg eşitliğinin türetilmesi

$$EF + FG = n\lambda \tag{3.5}$$

Burada n bir tam sayıdır.

ABE dik üçgen olduğundan

$$\theta + \alpha = 90^0 \tag{3.6}$$

dir. JBF de bir dik üçgen olup

$$\theta` + \alpha = 90^0 \tag{3.7}$$

dir. Bu yüzden θ` açısı θ ya eşittir. θ` açısının sinüsü EF/BF dir. BF doğru parçası d ye eşit olduğundan

$$\sin\theta = \frac{EF}{d} \tag{3.8}$$

veya

$$EF = d \sin\theta \tag{3.9}$$

yazılır. Benzer şekilde

$$FG = d \sin\theta \tag{3.10}$$

bulunur. Böylece

$$EF + FG = 2d \sin\theta \tag{3.11}$$

Olur. EF +FG, nλ ya eşit olduğundan

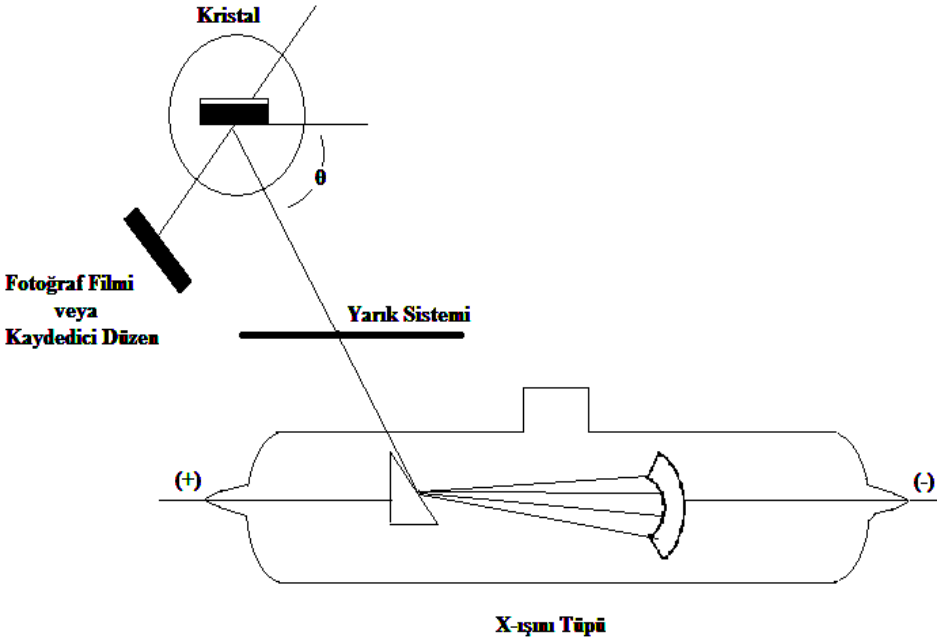
$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{3.12}$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitli Henry Bragg ve oğlu William Lawrance Bragg tarafından 1913 yılında türetilmiş olup Bragg eşitliği olarak bilinir.

Belli bir dalga boyunda olan X-ışınları ile birbirinden d kadar uzaklıkta olan düzlem

takımından farklı açılarla yansımalar elde edilecektir. Bu yansımalar n = 1, 2, 3 ve diğer yansımalara karşı gelirler ve birinci mertebeden, ikinci mertebeden, üçüncü mertebeden ve diğer mertebelerden yansımalar olarak isimlendirilirler. Mertebelerin artması ile θ artar, yansıyan ışının şiddeti azalır.

Şekil 3.4 de bir X-ışını spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir. Bir yarık sisteminden X-ışını demeti döner bir masa üzerine yerleştirilmiş olan kristale çarpar. Bir detektör (fotoğraf plağı veya iyonlaşma odası) şekilde görüldüğü gibi yerleştirilir. Kristal döndürüldükçe, Bragg eşitliğini sağlayan açılarda kuvvetli sinyaller elde edilir. Birim hücrelerin ön yüzeyinde oluşan yansımalar yanında atomların bulunduğu, düzenli olarak yerleşmiş tüm düzlemlerde yansımaya neden olur. Bu yüzden her ne kadar d değeri ile birim hücre kenarı arasında matematiksel bir ilişki varsa da bu ilişkinin mutlaka birbirine eşit olması gerekmez.



Şekil 3.4 Kristallerin X-ışınları Difraksiyonu

X-ışınları analizi ile polikristal yapılı malzemelerin yapı ve kompozisyonları hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi edinilebilir. Analiz edilen malzeme kristal yapıda toz, katı kütle veya film şeklinde olabilir. Ölçüm için gerekli olan malzeme boyutu birkaç miligram seviyesinde olabilir. Ölçüm için, katı haldeki örnek numunesi bir numune tutucu üzerine monte edilerek, kullanılan difraktometrenin özelliğine bağlı olarak yatay veya dikey olarak konumlandırılabilir.

3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.4.1 Giriş

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümlerinin temel prensibi, birincil elektron ışınları tarafından uyarılan yüzeyden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkarılması ile yüzey şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasına dayanır. Elektron ışınları örnek üzerine gelir, ışının pozisyonuna göre detektörler tarafından saptanan sinyaller ile bir şekil oluşturulur.

3.4.2 Tarama İşlemi

Tipik bir SEM de elektronlar tungstenden veya lantanyum hekzaboridden (LaB6) yapılmış bir katottan anoda doğru hızlı bir şekilde ve de termoiyonik olarak yayılırlar. Katotlarda tungsten kullanılma nedeni, tungstenin metaller içinde en yüksek erime noktasına ve en düşük buhar basıncına sahip olan metal olmasıdır. Bu suretle katot, elektron emisyonunun gerçekleştirilebilmesi için yüksek sıcaklıklara dek ısıtılabilmektedir.

Kullanılan elektron ışını genellikle 100 eV ile 50 keV arasında bir enerjiye sahiptir ve bu ışın, bir veya iki adet kondansatör mercek ile 1-5 nm aralığında değişen boyutlarda odaksal bir noktanın içine toplanır. Işın objektif mercekler içinde bulunan bir çift bobinin üzerinden geçer. Bu bobinler ışının dikdörtgen bir alana sahip kafes biçiminde örnek yüzeyinden sapmasına neden olur. Birincil elektronlar yüzeye çarpmaları ile birlikte, örneğin atomları tarafından elastik olmayan bir şekilde saçılırlar. Saçılma sonucunda birincil elektron ışınları yayılarak etkileşim hacmi olarak bilinen ve göz yaşı damlası şeklinde olan bir hacmi doldurup, yüzeyde bulunan ve 100 nm den küçük olan derinlikleri 5μm ye kadar genişletirler. Bu bölgede meydana gelen etkileşimler, sonradan ortaya çıkan ve detektörler tarafından bir şekil tasvir etmek üzere kaydedilen elektron emisyonlarına öncülük ederler.

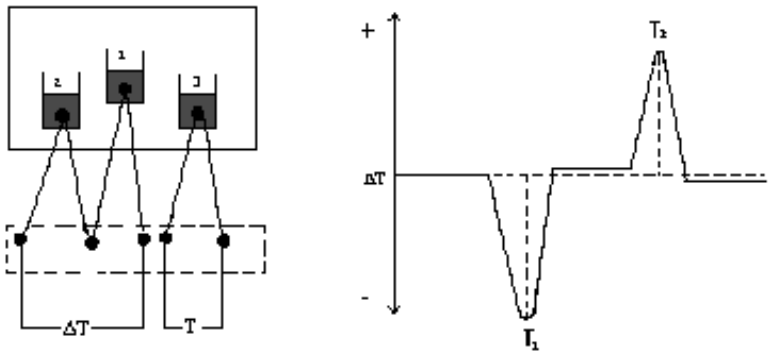
3.5 Termal Analiz Yöntemleri

Sıcaklık değiştirilerek maddelerin özelliklerindeki değişmelerin belirlenmesi işlemine genel olarak termal analiz adı verilir. Sıcaklığa bağlı olarak madde içinde fiziksel ve kimyasal dönüşümler olabilir. Bu dönüşümler ya ısı alan yani endotermik ya da ısı veren yani ekzotermik nitelik taşımaktadır. Bu fiziksel hal dönüşümleri yanında sıcaklığa bağlı olarak madde içinde endotermik ya da ekzotermik kristal dönüşümleri ve kimyasal tepkimeler olabilir. Bazı katıların sıcaklık etkisiyle bir kimyasal tepkime uyarınca termal olarak parçalanmasından oluşan gazların uzaklaşması ile sistemde kütle azalmaları gözlenir. Kütle

değişimi ve ısı alış verişi yanında maddelerin mekanik, optik, akustik, magnetik ve elektriksel özellikleri de sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Buna göre sıcaklıkla değişen her özellik izlenerek termal analiz yapılabilir.

Bir madde ile ortam arasındaki ısı alış verişi sırasında kütle değişiminin izobarik ya da izotermik olarak izlenmesine genel olarak termogravimetri adı verilir ve kısaca TG şeklinde simgelenir. İzobarik yoldan belirlenen kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını veren TG eğrisinin sıcaklığa göre türevi alınarak yapılan incelemeye diferansiyel termogravimetri adı verilir ve kısaca DTG şeklinde simgelenir. Sıcaklıkta gaz vererek parçalanan katılar DTG ile incelenir. İzotermik termogravimetri ile katıların gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri belirlenebilmektedir.

Bir madde ile ortam arasındaki ısı alış verişi sırasında sıcaklığın zamanla değişiminin incelenmesine kısaca termal analiz adı verilir ve kısaca TA şeklinde simgelenir. Isıtılan ya da soğutulan bir maddenin sıcaklığı ile aynı koşullardaki bir inert maddenin sıcaklığı arasındaki farkın, inert maddenin mutlak sıcaklığı ile değişiminin izlenmesine diferansiyel termal analiz adı verilir ve kısaca DTA şeklinde simgelenir. İnert madde, özellikleri sıcaklıkla değişmeyen bir madde olarak seçilir. Şekil 3.5 de şematik olarak çizilen bir DTA aygıtı ve yine şematik olarak çizilen bir DTA eğrisi görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 3.5 Diferansiyel termal analizde (a) ΔT ve T sıcaklıklarının ölçülmesi ve (b) ΔT – T grafiğinin şematik olarak gösterilmesi

4. HESAPSAL YÖNTEMLER

4.1 Elektronik Yapı Yöntemleri

4.1.1 Giriş

Atom ve moleküllerin elektronik yapılarının belirlenmesi amacıyla, kuantum mekaniğinin temel ilkelerini kullanarak ve moleküllere ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek bulan, temelinde ise elektronik yapı çözerek dalga fonksiyonunu belirleyen yöntemler elektronik yapı yöntemleri olarak adlandırılır (Kılıç, 2004).

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir.

Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

Önce sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur. Daha sonra; dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur. Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \tag{4.1}$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H **:** Hamilton Operatörü

ψ : Moleküler dalga fonksiyonu

ψ^* : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi

dir (Levine, 1983).

Elektronik Yapı Hesaplamaları, günümüzde kullanıldığı hali ile üç ana bölüme ayrılabilir.

1. Yarı ampirik yöntemler
2. *Ab initio* yöntemler
3. Fonksiyonel yoğunluk yöntemi

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir.

4.1.1.1 Schrödinger denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan bir fonksiyondur. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinden dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur (Çınar, 1988). Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir (Foresman ve Frish, 1996).

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi bir özdeğer eşitliği olarak;

$$H\psi = E\psi \qquad (4.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ, dalga fonksiyonunu göstermektedir (Hanna, 1981). Hamilton operatörü sistemin toplam enerji operatörüdür. E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla^2 - \sum_{\mu=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\left(Z_\mu / r_{\mu i}\right) + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{J=i+1}^{n} 1/r_{ij} \qquad (4.3)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik 4.3 deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1}\sum_{\gamma=\mu+1}^{N}\left(Z_\mu Z_\gamma / r_{\mu\gamma}\right) \qquad (4.4)$$

dir. Bu eşitlikte;

V_{nn}: Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

Z: Çekirdeklerin atom numarasını,

r: Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N dir. μ, γ altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

4.1.1.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında "Born-Oppenheimer yaklaşımı" kullanılır.

Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ve *ab inito* yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde bulundurulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftir. Elektronların çekirdeklere göre çok büyük bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit

noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir (Lowe, 1993).

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\psi = \psi_N . \psi_e \tag{4.5}$$

yazılabilir. Burada ψ_N, çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve ψ_e, elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir. Ve molekülün dalga fonksiyonu olarak ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi;

$$E=\int \psi^* H \psi . d\tau \tag{4.6}$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte; ψ, moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının güvenilirliği ekzite haller için az olup, normal haldeki moleküller için iyidir.

4.1.1.3 Varyasyon teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik 4.6 da ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise 4.7 Eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau \succ E_0 \text{ dır.} \tag{4.7}$$

Burada,

Φ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

E_o: Molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisi

dir. Bu eşitlik "Varyasyon Teoremi" olarak bilinir. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi kolaylıkla hesaplanabilir. İntegralin minimum değeri

molekülün enerjisinden biraz daha yüksektir, fakat gerçek değerine oldukça yakın bir değerdir. Varyasyon teoremi ile moleküler orbital dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanır. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır. (Hanna, 1981)

4.1.1.4 Atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu (LCAO)

LCAO "Atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde bulundukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine, 1983).

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + ... + C_n\chi_n \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte;

ψ=Moleküler dalga fonksiyonu

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, ..., \chi_n$= Atomik orbital dalga fonksiyonları

$C_1, C_2, C_3, ..., C_4$= Dalga fonksiyonunun katsayıları

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için C_1, C_2,....., C_n, katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün temel haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi 4.2 Eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılır, $-\infty$, $+\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözülür ise;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (4.9)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ nin 4.9 Eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots\cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \cdots\cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & \cdots\cdots & H_{3n}-ES_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \cdots\cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \qquad (4.10)$$

4.10 Eşitliği ile gösterilen determinanta molekülün "Seküler determinantı" denir. Burada

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j \, d\tau \qquad (4.11)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j \, d\tau \qquad (4.12)$$

dır. χ_i ve χ_j atomik orbital dalga fonksiyonlarını göstermektedir.

Determinantın açılımı bir polinom verir. Polinomun kökleri ise bir seri E, enerji değeridir. En düşük değerler molekülün temel haline ait olan orbital enerjileridir. Bu değerlerin doğruluğu seçilen fonksiyona ve H ın yazılışına bağlıdır.

4.1.1.5 Hartree-Fock alan teorisi, HF-SCF yöntemi

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve *ab initio* yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997).

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan r_{ij} ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükünde değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için

tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

4.1.1.6 Hartree-Fock eşitlikleri

Moleküler orbital dalga fonksiyonu, Φ, için genellikle atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu başlangıç şekil olarak seçilir. Atomik orbitaller χ ile gösterilirse moleküler orbital için seçilen dalga fonksiyonu,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \tag{4.13}$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \tag{4.14}$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere "Hartee-Fock eşitlikleri" denir. Burada F, "Fock operatörü" dür (Lowe, 1993). Fock operatörü F yi veren eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_\mu (Z_\mu / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j) \tag{4.15}$$

Eşitlikte kullanılan J_j ve K_j sembolleri Hamilton operatöründeki $1/r_{ij}$ terimi ile ilgili olan operatörlerdir. J_j, yük bulutları arasındaki itmeye ait olan enerji terimleri içerdiğinden Coulomb operatörü olarak bilinir. J_j nin tam karşılığını veren eşitlik,

$$J_j = \int \Phi^*(2)(1/r_{12})\Phi_j(2) d\tau(2) \tag{4.16}$$

şeklindedir. K_j değişim integrallerini meydana getirdiğinden değişim operatörleri olarak bilinir. Etkilediği bir $\Phi_j(1)$ dalga fonksiyonuna bağlı olarak,

$$K_j\Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2)(1/r_{12})\Phi_i(2) d\tau(2)\Phi_j(1) \tag{4.17}$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 4.17 den de görüldüğü gibi Φ moleküler orbitalleri Fock operatörünün öz fonksiyonlarıdır ve gerçekte Fock operatörü Hamilton operatöründen başka bir şey değildir. Ancak Fock operatörü, F, ile Hamilton operatörü, H, arasında çok önemli bir farklılık bulunmaktadır. Fock operatörünün kendisi Φ moleküler orbitalinin bir fonksiyonudur. "F" nin yazılabilmesi için J_i ve K_i operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu

iki operatör de F nin özdeğeri olan Φ moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak F yi bulabilmek için Φye, Φ için de F ye gerek vardır. Bu problemi çözebilmek için bir iterasyon yapılır. Önce, Φ moleküler orbitallerinin bir başlangıç şekli tahmin edilir. Daha sonra bu moleküler orbitaller kullanılarak Fock operatörü yazılır. Fock operatörünün kullanımı ile yeni, Φ*, moleküler orbitalleri bulunur ve sonra sırasıyla yeni moleküler orbitallerin kullanılması ile, yeni bir Fock operatörü yazılır. Bu işlem iterasyonun iki aşamasında da elde edilen, Φ moleküler orbitalleri aynı kalıncaya kadar devam eder. Bu durumda çözümlere "kendince yeterli" denir ve bu nedenle yöntem de kendince yeterli olan (SCF) yöntemi olarak adlandırılır.

4.1.1.7 Toplam elektronik enerji

Hartree-Fock eşitliğinde yer alan ε_i

$$\varepsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \tag{4.18}$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{4.19}$$

elde edilir. H_{ii} , Φ_i deki elektronun ortalama kinetik enerjisi ve çekirdek-elektron etkileşim enerjisinin toplamını göstermektedir. Bu eşitlikteki J_{ij} ve K_{ij} terimleri aşağıdaki eşitliklerle tanımlanırlar;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \tag{4.20}$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \tag{4.21}$$

Yukarıdaki eşitlikte J_{ij} Coulomb ve K_{ij} değişim integralleri tüm elektronik etkileşim enerjisini içermektedir. Sembollerdeki j indisi, tüm moleküler orbitalleri kapsamaktadır. Eşitlikteki toplam j = i olduğu durum için de geçerlidir. Bu da; Φ_i deki elektronla, Φ_i de bulunan diğer elektronun etkileşimine karşı gelir. Aynı orbitalde yer alan elektronların, spinlerinin zıt yönde olması gerektiğinden bu etkileşim için değişim enerjisi yoktur. Sonuç olarak; ε_i, Φ_i de bulunan bir elektronun kinetik enerjisini ve ayrıca moleküldeki çekirdekler ve diğer elektronlar arasındaki itme enerjilerinin tamamını içerir. Bu değere "orbital enerjisi" veya "tek elektron enerjisi" denir (Atkins ve Friedman, 1997).

Molekülün toplam elektronik enerjisinin, tek elektron enerjilerinin toplamı olduğu

düşünülebilir. Ancak SCF yönteminde durum farklıdır. İki elektronlu bir sistemi örnek olarak alalım. Birinci elektronun enerjisi, kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve ikinci elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşur. Aynı şekilde, 2. elektronun enerjisi de kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve 1. elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşmaktadır. Bahsedilen bu iki enerji toplanacak olursa elektronların kinetik enerjileri ve çekirdeğin çekme enerjisi tam olarak hesaba katılmış olur. Fakat elektronlar arası etkileşimler gerçek değerlerinin iki katı kadar toplama katılmış olur. Bu nedenle, tek elektron enerjilerinin toplamı alınırsa, toplam enerjiden daha büyük olan bir enerji elde edilir. Bu fazlalığın, aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi, toplamdan çıkarılması gereklidir.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^{n} \left[2\varepsilon_i - \sum_{J=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \tag{4.22}$$

4.1.1.8 Kısıtlanmış ve kısıtlanmamış Hartree-Fock

Kapalı-kabuklu sistemlerdeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken her çift elektrondan α spinli olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı ve β spinli elektronların da spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplamaya "kısıtlanmış Hartree-Fock", RHF hesapları denir. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise kullanılabilecek olan yöntem "kısıtlanmamış Hartree-Fock" (UHF) hesaplamalarıdır. Bu durumda spin-orbital bileşenlerinin aynı olduğu kısıtlaması ortadan kaldırılır (Lowe, 1993). Özellikle radikaller ile hesap yapılırken UHF yönteminin kullanılması gerekli olmaktadır.

4.1.2 Yarı-ampirik Yöntemler

4.1.2.1 Parametrik yöntem numara 3 (PM3)

CNDO yönteminden MINDO/3 ve MNDO yöntemine gelişim gerçekleştirilirken, her seferinde daha çok sayıda parametre atomik spektrumları değil, moleküler bilgilere dayandırılmıştır. MNDO ve AM1 yönteminde sadece, iki elektron bir merkez integralleri atomik spektrumlara bağlı olarak bırakılmıştır. MINDO/3, MNDO ve AM1 yöntemlerinde parametreler elde edilirken belirli bir kimyasal bilginin kullanılmasına dikkat edilmiştir. Parametreler elde edilirken artan hızlılık, optimizasyon işleminin otomatik hale

getirilmesindendir.

Son yıllarda parametrelerin optimize edilmesi üzerinde çalışılmış ve yeni bir yöntem elde edilmiştir (Zerner, 1990). Yöntem tüm hesaplanan değerlerin birinci ve ikinci türevlerini kullanır. Bu yeni yöntemin ilk uygulamasında, MNDO yöntemindeki 7 parametre ve iki AM1 tipi Gaussian' a ilave olarak tüm, bir merkez iki elektron integralleri optimize edilmiştir. Elde edilen yönteme MNDO-PM3 adı verilmiştir. Bunun nedeni MNDO yönteminin AM1 yönteminden sonra üçüncü kez parametrize edilmiş olmasıdır. PM3 yönteminde parametreler çok büyük sayıda moleküler bilgi içeren bir referans serisine dayanılarak otomatik bir optimizasyon sonucu elde edilmişlerdir. Bunun sonucunda aynı anda on iki elementin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

4.1.3 *Ab initio* Yöntemler

4.1.3.1 Giriş

Ab initio yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir. *Ab initio* yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-ampirik yöntemlerin aksine deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. *Ab initio* kelime anlamı olarak, başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren demektir. *Ab initio* yöntemler, yalnızca üç temel sabit kullanırlar. Bunlar ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabitidir (Stewart, 1990).

Ab initio yöntemlerle Schrödinger denklemi çözülürken, sadece matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Yöntemin güvenilirliği dalga fonksiyonu için seçilen temele bağlıdır.

Ab initio yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO larda kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır (Atkins,1998).

4.1.3.2 Fonksiyonel yoğunluk yöntemleri (DFT)

DFT teorisi kuantum mekaniğinde Slater' in çalışmalarına göre geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir. DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. DFT yöntemleri çok elektronlu dalga fonksiyonu ψ (r_1,r_2,….), yerine elektron

yoğunluğunu ρ(r) kullanır.

Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi'nin en önemli noktası korelasyon faktörlerini devreye katmasıdır. Hartree-Fock' dan farklı olarak, korelasyon faktörünü eklemek çok büyük bir hesabı gerektirir. Fakat bu değişim katkısını tam olarak hesaplamak için bu teoriye ihtiyaç vardır. Bu durumda en uygun tercih Yoğunluk Fonksiyonel Yöntemi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımı yöntemini kullanarak korelasyon faktörünü hesaplamak ve bu enerjiyi Hartree-Fock enerjisine eklemektir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Giriş

Bu çalışmada, heterojen fotokatalitik degradasyon mekanizmalarında yaygın olarak kullanılan TiO_2 nin anataz formunun fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla yeni bir fotokatalizör hazırlanmıştır. Bu fotokatalizör anataz yüzeyinin organik bir asit olan askorbik asit (AA) ile modifiye edilmesi sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen yeni fotokatalizörün aktivitesini incelemek amacıyla, degradasyon reaksiyonlarında ara ürün olarak oluşan hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonları, değişik oranlarda AA ile modifiye edilmiş anataz ve saf anataz ile gerçekleştirilerek degradasyon hızları bulunmuştur. Degradasyon reaksiyonları sonucunda bulunan hızlar karşılaştırılarak, en etkin fotokatalizör ve optium AA konsantrasyonu belirlenmiştir.

5.2 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmanın deneysel aşamasında kullanılan kimyasal maddeler, fotokatalizör, organik ve aromatik organik bileşiklerin özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

5.2.1 Titanyum Dioksit

Bu çalışmada kullanılan titanyum dioksit "Degussa P25 Anataz"dır. Kullanılan TiO_2 nin özellikleri Çizelge 5.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1 Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazın Özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	1850^0C
Yoğunluk (20^0C)	$\approx$3.8 g/cm^3
Çözünürlük (Suda 20^0C)	Çözünmez
Zehirli bozunma ürünleri	Yok
Zehirli reaksiyonları	Yok
Termal bozunma	>10.000 mg/kg

5.2.2 Aromatik Organik Bileşikler

Denemelerde suya kirletici olarak katılan aromatik organik madde hidrokinondur. Hidrokinonun özellikleri ve toksisitesi Çizelge 5.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 Hidrokinonun özellikleri

Marka ve Katalog No	Acros Organics-123-31-9
Formül	$C_6H_6O_2$
Şekil	Kristal
Renk	Renkli
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	287^0C
Erime Noktası	172^0C
Yoğunluk (20^0C)	1.3 g/cm^3
Çözünürlük (Suda 15^0C)	5.9 g/100 ml
Toksisite	Zehirli

5.2.3 Organik Bileşikler

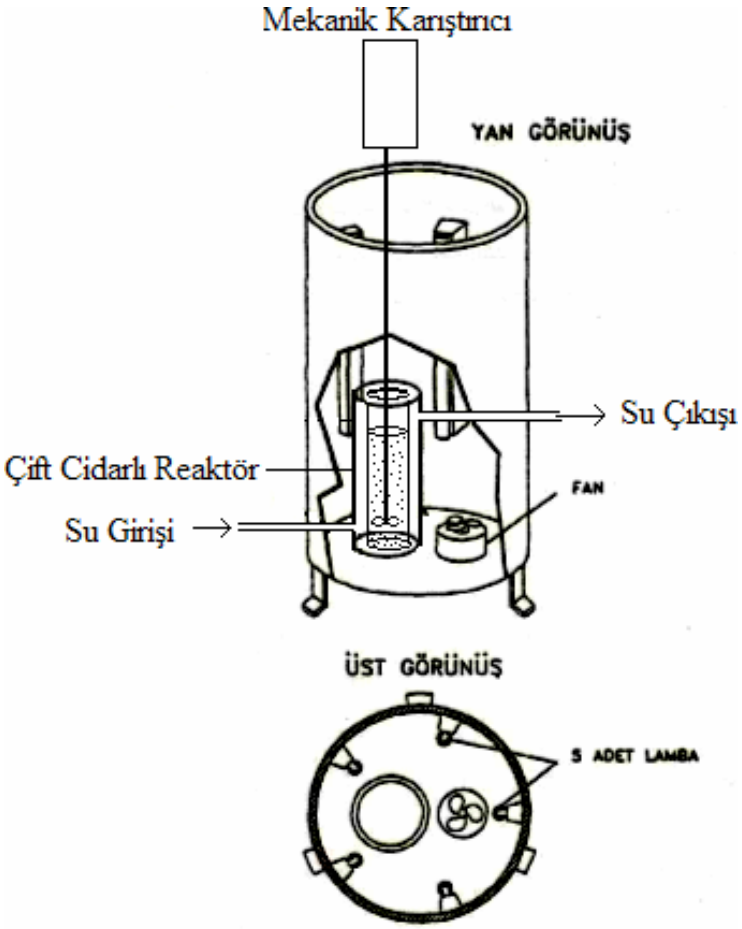
TiO_2 nin anataz formunun yüzeyini modifiye ederek fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla askorbik asit kullanılmıştır. Askorbik asidin özellikleri Çizelge 5.3 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 Askorbik Asidin özellikleri

Marka ve Katalog No	J.T. Baker-0510502015
Formül	$C_6H_8O_6$
Şekil	Kristal veya Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	Kaynamaya Uygun Değil
Erime Noktası	190-192^{0}C
Yoğunluk (20^0C)	1.65 g/cm^3
Çözünürlük (Suda 20^0C)	33 g/100 g
Zehirli Bozunma Ürünleri	Bozunma Sıcaklığına Kadar Isıtıldığında Zehirli Duman ve Tahrik Edici Buhar Oluşabilir

5.3 Fotoreaktör

Denemelerde süreksiz tip bir fotoreaktör kullanılmıştır. Fotoreaktör özel olarak yaptırılmıştır. Şekil 5.1 den de görüldüğü gibi fotoreaktörün dış kısmı saçtan yapılmıştır ve bir silindir şeklindedir. Bu silindirin iç kısmına ışık kaynağı olarak; eşit aralıklarla 5 adet 8W lık siyah-ışık floresan lamba yerleştirilmiştir. Silindirin alt kısmına reaktörün ısınmasını engellemek için küçük bir fan konulmuştur. Tüm denemeler çift cidarlı özel olarak yapılmış bir pyrex beherde yapılmıştır. Reaksiyon kabı olarak kullanılan beher, mekanik bir karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak, suspansiyondaki TiO_2 partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmıştır. Sıcaklığın sabit kalması için reaksiyon kabının dış çeperinden sirkülasyonlu bir su banyosu yardımıyla sabit sıcaklıkta su sirküle edilmiştir.



Şekil 5.1 Fotoreaktör sistemi

5.4 Deneyler

Denemelerde organik kirletici olarak kullanılan hidrokinona ait 10^{-2} M lık stok çözelti hazırlanmıştır. Reaksiyon çözeltisini hazırlamak için, belirlenen miktarda fotokatalizör tartılarak reaksiyon kabına konulmuş, üzerine saf su ilave edilerek suspansiyon hazırlanmıştır. İyi bir suspansiyon elde etmek için reaksiyon kabı ultrasonik bir banyoda 15 dakika karıştırılmıştır. Bu suspansiyonun üzerine stok çözelti ilave edilerek suspansiyondaki organik kirletici konsantrasyonu 10^{-4} M olacak şekilde ayarlanmış ve suspansiyon hacmi 600 mL ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan suspansiyonlardan, bir pipet yardımıyla 10 mL lik örnekler alınmış ve kalan suspansiyon aydınlatılmak üzere fotoreaktöre yerleştirilmiştir. Alınan örnekler, normal süzme işlemleri yeterli olmadığından 0.45 µm çapındaki Millipore filtre sisteminden (HAWG04751) süzülerek TiO_2 partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzüntüler deney tüplerine alınmış ve örneklerin daha önceden bulunmuş olan λ_{max} = 288 nm değerlerinde

Agilent 8453 UV –Visible spektrofotometrede absorbansları okunmuş, kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyonları bulunmuştur.

Deneyler sırasında sürekli olarak fotoreaktör sisteminin sıcaklığı kontrol edilmiş ve sıcaklığın bütün denemelerde 22 ± 3^{o}C da sabit kalmasına dikkat edilmiştir. Hidrokinonun doğal pH ortamında gerçekleştirilmiş olan denemelerde suspansiyonun pH' ı Metrohm 632 marka bir pH metre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Hidrokinon içeren suspansiyonların başlangıç pH' ının pH=5.78, reaksiyon sonunda pH değişiminin ± 0.30 olduğu bulunmuştur. Denemeler, kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılan karanlık bir odada gerçekleştirilmiştir.

5.5 Hata Hesaplamaları

lnC-t grafiklerinden elde edilen k değerleri için hata hesaplamaları aşağıdaki formüllerin kullanımı ile yapılmıştır. k değerlerindeki standart sapma S_b,

$$S_b = \frac{S_{Y/X}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \tag{5.1}$$

eşitliği ile bulunmuştur. Bu eşitlikte;

x_i : zaman (t)

$\bar{x}_i$:zamanın aritmetik ortalaması

$S_{y/x}$: artık standart sapma

yı göstermektedir. Artık standart sapma;

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \tag{5.2}$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

y_i :Deneysel lnC değerleri

$\hat{y}_i$:Modelden bulunan lnC değerleri

n : Deney sayısı

nı göstermektedir.

Grafikteki doğruların eğimleri olan k değerlerindeki güven sınırları;

$k \pm S_b$ dir.

Kesim noktası a nın güven sınırlarının hesaplanması için ise kesim noktasının standart sapması; S_a nın hesaplanması için

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n.\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \qquad (5.3)$$

formülü kullanılmıştır. %95 güven seviyesinde ve deney sayısı n=12 için t=2.23 tür. Bu durumda; kesim noktasının güven sınırları $a \pm tS_a$ şeklinde hesaplanmıştır. Bu değer eldeki spektrofotometrenin okuyabileceği en düşük konsantrasyon y nin hesabında kullanılmaktadır. Bu amaçla;

$$y\text{-}y_B = 3S_B \qquad (5.4)$$

formülü kullanılmıştır. Bu formülde;

y_B : Boş deneme için lnC

S_B : Boş denemenin standart sapması

dır. Boş deneme verileri olmadığından, bu değerler model parametrelerinden tahmin edilebilir. Buna göre;

$y_B \approx a$ ve $S_B = S_{y/x}$ olduğu kabul edilirse; en düşük konsantrasyon

$$y = y_B + 3S_B = a + 3S_{y/x} \qquad (5.5)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Örnek: 1,0x10^{-4} M Hidrokinon için hata hesaplaması;

t (dak)	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	y_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0	2500	-9.182	1.5129x10^{-6}
5	2025	-9.218	2.4649x10^{-6}
10	1600	-9.243	2.4964x10^{-6}
15	1225	-9.295	2.4025x10^{-6}
20	900	-9.354	2.4336x10^{-6}
40	100	-9.560	2.4336x10^{-6}

60	100	-9.687	2.0736×10^{-6}
70	400	-9.755	2.0449×10^{-6}
80	900	-10.028	2.1904×10^{-6}
90	1600	-10.062	2.2201×10^{-6}
100	2500	-10.353	1.6900×10^{-6}
110	3600	-10.420	1.2321×10^{-6}
$\sum = 600$	$\sum = 17450$		$\sum = 2{,}7597 \times 10^{-6}$

$\sqrt{\sum} = 132.098$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{2.7597 \times 10^{-6}}{11}} = 5.0088 \times 10^{-4}$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{5.0088 \times 10 - 4}{132.098} = 3.792 \times 10^{-6}$$

Hata oranı ± 0.004 olarak bulunmuştur.

Grafikten elde edilen denkleme göre;

$\hat{y}$ = -9.1268(a)-0.0111(b) x t

y = -9.1268 + 3(0.00050088) = -9.1253

C = 0.108 x 10^{-3} mol.L^{-1} olarak bulunmuştur.

6. KURAMSAL ÇALIŞMA

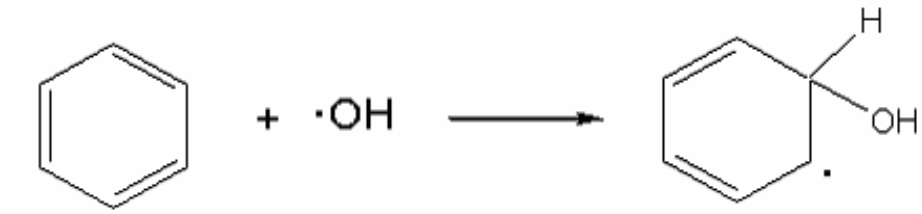
6.1 Giriş

Bu çalışmanın teorik bölümü iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, hidrokinon ile OH radikali arasındaki reaksiyonun kinetiği teorik olarak incelenmiş, olası reaksiyon yolları belirlenmiş, her reaksiyon yolu için reaktan, ürün, geçiş konumu komplekslerinin kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış ve geometrileri optimize edilmiştir.

İkinci aşamada ise elde edilen yeni fotokatalizör DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile modellenerek AA-TiO_2 kompleksinin anatazın elektronik özelliklerine etkisi belirlenmiştir.

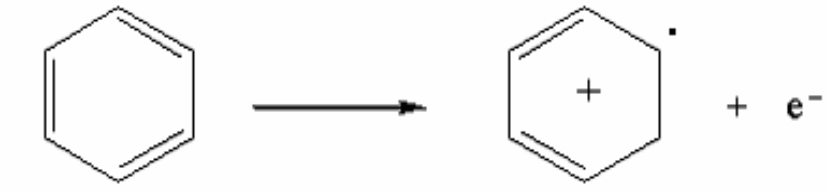
6.2 Hidrokinon + $^{\cdot}$OH Reaksiyonunun Modellenmesi

Sulu TiO_2 suspansiyonlarında, aromatik maddelerin degradasyonuna ilişkin literatürde önerilen iki mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan birinde aromatik halka doğrudan partikül yüzeyinde oluşmuş olan hidroksil radikalleri ile reaksiyona girer (Matthews vd., 1992; Das vd., 1992; Wei, 1992),



(6.1)

diğerinde ise önce TiO_2 e bir elektron transferi gerçekleşir daha sonra oluşan radikale su etki ederek bir proton koparılır (Draper, 1990; Lu vd., 1995; Cermenati vd., 1997).



(6.2)

İki mekanizmada da sonuçta hidroksisiklohekzadienil tipli bir radikal oluşur. Bu radikalin daha sonra birbirini takip eden hidroksillenme reaksiyonları ile aromatik madde tümü ile degrade olur.

Organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarında başlangıçtaki maddeden çok daha zararlı olan ara ürünler meydana gelebilir. Bunların başında poliaromatik maddeler

gelmektedir. Bu nedenle, fotokatalitik bir degradasyon reaksiyonu deneysel olarak gerçekleştirilmeden önce birincil ara ürünlerin neler olduğunun bilinmesi gerekir. Bu bilgiyi en güvenilir ve en doğru biçimde kuantum mekaniksel yöntemlerle yapılan hesaplamalar vermektedir. Bu nedenle, hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonu bu maddenin OH radikali ile doğrudan reaksiyonuna dayandırılmıştır.

Çalışmanın teorik bölümünde, hidrokinon ile OH radikali arasındaki reaksiyonun kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Bu amaçla hidrokinon molekülünün OH radikali ile yaptığı gaz fazı reaksiyonu modellenmiştir. Literatürde mevcut bulunan deneysel bulgular OH radikallerinin doymuş hidrokarbonlar ile moleküllerden hidrojen atomu koparılması, doymamış hidrokarbonlarla ve aromatik yapıdaki maddelerle OH katılması reaksiyonlarını meydana getirdiğini göstermektedir (Atkinson, 1985). Bu çalışmada, yarı-ampirik PM3 yönteminin seçilmesinin nedeni, fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının ürün dağılımlarının en kısa ve en kolay biçimde bulunmasını sağlayan bir model geliştirmektir. Elde edilen optimum geometrik parametreler kullanılarak titreşim frekansları, termodinamik ve elektronik özellikler hesaplanmıştır. Daha sonra kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak reaksiyonun hız sabiti ve aktivasyon enerjisi Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile 300 K için hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında en olası reaksiyon yolu ve OH radikali ile yaptığı reaksiyonun ürün dağılımı belirlenmiştir.

6.3 Kuramsal Yöntemler

6.3.1 Moleküler orbital hesapları

Bu çalışmada incelenmiş olan hidrokinon + $^{\bullet}$OH reaksiyonunun moleküler orbital hesaplamaları, kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 yöntemi ile yapılmıştır. Hesaplamalarda MOPAC 6.0 paket programı kullanılmış (Stewart, 1990b) ve tüm hesaplamalar bir Pentium 500 PC'de gerçekleştirilmiştir.

6.3.1.1 Programın çalışma esası

PM3 yöntemi, yarı-ampirik kuantum mekaniksel bir yöntemdir. Moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açıları gibi optimum geometrik parametrelerini, moleküler yük dağılımını, dipol momentini ve termodinamik özelliklerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Yarı-ampirik bir yöntem olduğundan hesaplamalarda moleküldeki her atom için deneysel verilerden elde edilen bazı parametreler kullanılmaktadır (Dewar ve Thiel, 1977). Ekonomik

olması açısından günümüzde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Yarı-ampirik yöntemlere göre hesap yapan programlar özel anahtar kelimeler ile kontrol edilirler. Bu anahtar kelimeler yapılan hesaplamanın türüne göre değişir. İlk adımda anahtar kelimeler iç parametrelere dönüştürülür. Daha sonraki adımda başlık ve moleküler geometri okunur. Moleküler geometri, iç koordinatlar cinsinden yazılan "Z-matrisi" şeklinde verilir (Clark, 1985). Z-matrisi atomların geometrik konumlarını belirleyen bir matristir. Z-matrisindeki bilgiler atomların kartezyen koordinatlarını hesaplamak için kullanılır. Atomik orbitaller farklı tipteki atomlar için ayrı ayrı belirlenir. Yarı-ampirik yöntemler önceden belirlenmiş parametreleri kullanarak hesaplama yaparlar. Program uygun bir başlangıç noktası tespit ederek SCF iterasyonuna başlar ve minimum bir elektronik enerji buluncaya kadar hesaplamaya devam eder.

Daha sonraki adım yapılacak olan hesaplamanın cinsine bağlıdır. Atomik yük, dipol moment gibi parametreleri hesaplamak üzere program doğrudan popülasyon analizi yapar ve SCF korelasyon enerjisi hesaplar. Geometri optimizasyonu için atomik kuvvetler analitik olarak belirlenir ve minimum enerjili geometriyi hesaplamak için kullanılır. Bu işlem toplam enerji değişmeyinceye kadar tekrarlanır. Bu adımın sonunda optimizasyon tamamlanır ve optimize edilmiş parametreler kullanılarak özelliklerin hesaplanmasına geçilir (Stewart, 1990a).

6.3.1.2 Z-Matrisinin yazılışı

Tüm moleküler orbital hesaplamaları yapan programlarda giriş bilgileri Z-matrisi şeklinde bilgisayara yüklenir. Ancak programlara göre Z-matrislerinin yazılışlarında küçük farklılıklar bulunmaktadır. Z-matrisi bir moleküldeki atomların uzaydaki konumlarını bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar cinsinden tanımlayan bir matristir.

Çizelge 6.1'den de görüldüğü gibi, Z-matrisinin ilk satırına gerekli olan anahtar kelimeler yazılmıştır. Bu anahtar kelimeler ile programa hangi yönteme göre hesap yapılacağı ve neyin hesaplanması gerektiği anlatılır. Matrisin ikinci ve üçüncü satırlarına program kullanıcısı tarafından istenilen isim veya numaralar yazılabilir, ikinci ve üçüncü satır hesaplamalar sırasında program tarafından dikkate alınmaz. Dördüncü satır ve bu satırı takip eden her satır, moleküldeki atomların birbirlerine göre konumlarını anlatan satırlardır. Moleküldeki tüm atomlar tanımlandıktan sonra Z-matrisinin bittiğini belirtmek üzere son satıra sıfır yazılır.

Dördüncü satırdan başlayarak atomlara ait geometrik bilgiler belirli bir kurala göre yazılır.

Birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı olduğu atoma olan bağ uzunluğu, dördüncü sütuna bağ açıları, altıncı sütuna da dihedral açılar yazılır. Üçüncü, beşinci ve yedinci sütunlarda ise verilen parametrelerin optimize edilip edilmeyeceğini belirten "1" veya "0" rakamı yazılır. Sekizinci sütuna o satırdaki atomun, bağlı olduğu atomun geometrik modeldeki numarası, dokuzuncu sütuna bağ açısı yaptığı atomun numarası, onuncu sütuna ise dihedral açı yaptığı atomun numarası yazılır.

Çizelge 6.1 Hidrokinon molekülünün Z-matrisi

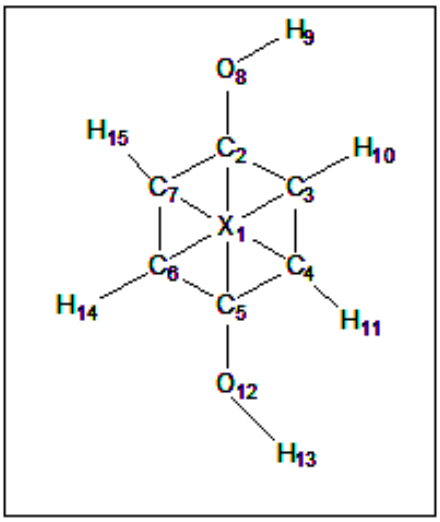
```
PM3    PRECISE    GNORM=0.01
HİDROKİNON

XX    0.000  0      0.0    0      0.0    0    0    0    0
 C    0.734  1      0.0    0      0.0    0    1    0    0
 C    1.172  1     90.0    1      0.0    0    1    2    0
 C    1.822  1     50.0    1    180.0    1    1    3    2
 C    2.150  1     40.0    1    180.0    1    1    4    3
 C    1.822  1     40.0    1    180.0    1    1    5    4
 C    1.172  1     90.0    1    180.0    1    1    2    3
 H    1.100  1    120.0    1    180.0    1    3    2    4
 O    1.360  1    120.0    1    180.0    1    2    3    7
 H    0.960  1    109.5    1    180.0    1    8    2    3
 H    1.100  1    120.0    1    180.0    1    3    2    4
 H    1.100  1    120.0    1      0.0    1    4    3   10
 O    1.360  1    120.0    1      0.0    1    5    4   11
 H    0.960  1    109.5    1    180.0    1   12    5    4
 H    1.100  1    120.0    1      0.0    1    6    5   12
 H    1.100  1    120.0    1      0.0    1    7    6   14
 0    0.000  0      0.0    0      0.0    0    0    0    0
```

Siklik yapıdaki bir molekül için Z-matrisi yazılırken, molekülün geometrik bilgilerinin tam olarak bilgisayar tarafından tanımlanabilmesi için hayali bir X atomu tanımlanır. Bu atomun MOPAC 6.0 daki sembolü XX' dir.

Aşağıda, hidrokinon için Z-matrisinin yazılışı ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Siklik bir yapıda olduğundan, atomların geometrik konumlarını tam olarak bilgisayara verebilmek amacı ile Şekil 6.1 de gösterilen hayali bir X atomu kullanılmıştır. Bu atom halkanın orta noktasına yerleştirilmiş ve koordinatları (0, 0, 0) olarak matrisin dördüncü satırına yazılmıştır. Şekil 6.1'de gösterilen sıra numaralarına göre, sırası ile diğer atomların geometrik parametreleri (Benson, 1976) matrisin diğer satırlarına aşağıda açıklandığı şekilde yazılmıştır.

Z-matrisine enerji hesaplamaları ve titreşim frekansları için FORCE anahtar kelimesi ilave edilmiş, geçiş konumu komplekslerine ait olan matrislerde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olmayan en küçük kareler

yöntemiyle minimizasyon yapılacağını belirten anahtar kelimedir. Bağ mertebeleri için de BONDS Z-matrisine ilave edilen diğer anahtar kelimedir. THERMO ise bazı termodinamik hesapların yapılması amacı ile Z-matrisine ilave edilir.



Şekil 6.1 Hidrokinon molekülünün geometrik modeli

1. Atom: Molekülde tanımlanan ilk atom, XX sembolü ile gösterilen hayali atomdur. Çizelge 6.1 'den de görüldüğü gibi tüm geometrik parametreleri sıfırdır.

2. Atom: İkinci atom karbon atomudur. Sembolü 5. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 0.734 A° dır.

3. Atom: Karbon atomudur. Sembolü 6. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.172 olarak hesaplanmıştır. 2. atom ile yaptığı açı 90.0° olarak hesaplanmıştır.

4. Atom: Karbon atomudur. Sembolü 7. satır 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.822 A° dur. Hayali XX atomu ile yaptığı bu bağ ile C3 – XX bağ arasındaki açı 50.0° dir. 4. atomun konumunu tam olarak belirleyebilmek için üçüncü bir parametreye gerek vardır. Bu parametre dihedral açıdır. Bu açı moleküle XX-C3 doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C2'ye göre yapmış olduğu 180.0^{o} lik açıdır.

5. Atom: Karbon atomudur. Sembolü 8. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 2.150 A° dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C4 – XX bağı arasındaki açı 40.0° dir. 3. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0^{o} dir.

6. Atom: Karbon atomudur. Sembolü 9. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.822 A° dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C5 – XX bağı arasındaki açı 40.0° dir. 4. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0^{o} dir.

7. Atom: Karbon atomudur. Sembolü 10. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.172 A° dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C6 – XX bağı arasındaki açı 90.0° dir. 3. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0^{o} dir.

8. Atom: Oksijen atomudur. Sembolü 11. satır, 1. sütunda yazılıdır. 2. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.36 A° dur. 3. karbon atomu ile yaptığı bağın, C3 – C2 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 7. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0^{o} dir.

9. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 12. satır, 1. sütunda yazılıdır. 8. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 0.96 A° dur. 8. oksijen atomu ile yaptığı bağın O8 – C2 bağı ile yaptığı açı 109.5° dir. 3. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0^{o} dir.

10. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 13. satır, 1. sütunda yazılıdır. 5. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 A° dur. 3. karbon atomu ile yaptığı bağın C3 – C2 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 4. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0^{o} dir.

11. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 14. satır, 1. sütunda yazılıdır. 4. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 A° dur. 4. karbon atomu ile yaptığı bağın C4 – C3 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 10. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0^{o} dir.

12. Atom: Oksijen atomudur. Sembolü 15. satır, 1. sütunda yazılıdır. 5. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.36 A° dur. 5. karbon atomu ile yaptığı bağın C5 – C4 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 11. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0^{o} dir.

13. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 16. satır, 1. sütunda yazılıdır. 12. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 0.96 A° dur. 12. oksijen atomu ile yaptığı bağın O12 – C5 bağı ile yaptığı açı 109.5° dir. 4. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0^{o} dir.

14. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 17. satır, 1. sütunda yazılıdır. 6. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 A° dur. 6. karbon atomu ile yaptığı bağın C6 – C5 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 12. oksijen ile yaptığı dihedral açı 0.0^{o} dir.

15. Atom: Hidrojen atomudur. Sembolü 18. satır, 1. sütunda yazılıdır. 7. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.1 A° dur. 7. karbon atomu ile yaptığı bağın C7 – C6 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 14. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0^{o} dir.

6.3.2 Geçiş Konumu Teorisi

Bu çalışmada incelenen reaksiyonların hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile bulunmuştur. Bu teori istatistik mekanik yöntemlere dayanan bir kinetik teoridir. İlk olarak teori 1935 yılında Eyring tarafından öne sürülmüş ve daha sonraları geliştirilmiştir (Moore, 1983). Geçiş Konumu Teorisi, bir reaksiyondaki reaktanlar ile geçiş konumu kompleksi arasında bir dengenin var olduğu prensibine dayanır.

$$A + B \rightleftharpoons (AB)^{\neq} \tag{6.3}$$

reaksiyonu için bu dengeye ait olan denge sabiti;

$$K^{\neq} = \frac{C^{\neq}}{C_A \cdot C_B} \tag{6.4}$$

Geçiş Konumu Teorisine göre, geçiş konumu kompleksinin enerjisinin yoğun olarak biriktiği özel bir titreşim hareketi vardır. Ürünler bu hareketten dolayı geçiş konumu kompleksinin ayrışması sonucu meydana gelirler (Laidler ve Meiser, 1982). Bu özel titreşim hareketinin frekansı √ ise reaksiyon ürünlerinin oluşum hızı;

$$\text{Hız} = \sqrt{}.C^{\neq} \tag{6.5}$$

şeklinde yazılabilir. (6.4) eşitliğinden geçiş konumu kompleksinin konsantrasyonu;

$$C^{\neq} = K^{\neq}\, C_A C_B \tag{6.6}$$

olarak yazılabilir ve (6.5) eşitliğinde yerine konur ise ürünlerin oluşum hızı;

$$\text{Hız} = \sqrt{}.K^{\neq}.C_A.C_B \tag{6.7}$$

olarak yazılır. Diğer taraftan, reaksiyon denklemi;

$$A + B \rightleftharpoons \text{Ürünler} \tag{6.8}$$

olarak yazıldığında reaksiyon hızı;

$$\text{Hız} = k.C_A.C_B \tag{6.9}$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte, k reaksiyon hız sabitini göstermektedir. (6.7) ve (6.9) eşitliklerinin karşılaştırılması ile;

$$k = \sqrt{}.K^{\neq} \tag{6.10}$$

olduğu yazılabilir. Bu eşitliğe göre reaksiyon hızının bulunabilmesi için öncelikle denge sabitinin hesaplanması gereklidir. Denge sabiti istatistik mekanik yöntemlere göre partisyon

fonksiyonlarının kullanımı ile hesaplanır (Levine, 1983). (6.4) eşitliğindeki $K^{\neq}$ denge sabitini partisyon fonksiyonları cinsinden yazarsak;

$$K^{\neq} = \frac{q^{\neq}}{q_A^{'} \cdot q_B^{'}} \tag{6.11}$$

olduğu görülür. Buradaki eşitlikte q'_A , q'_B ve $q^{\neq}$ sırasıyla A, B reaktanlarının ve geçiş konumu komplekslerinin birim hacımdaki moleküler partisyon fonksiyonlarıdır. Moleküler partisyon fonksiyonu;

$$q^{'} = q.e^{-E_0 / RT} \tag{6.12}$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu eşitlikte, E_o sıfır noktası enerjisini, q ise sıfır noktası enerjisine göre moleküler partisyon fonksiyonunu göstermektedir. (6.12) eşitliği, (6.11) eşitliğinde yerine konulursa denge sabiti;

$$K^{\neq} = \frac{q^{\neq}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \tag{6.13}$$

olarak elde edilir. E_a, aktivasyon enerjisini, geçiş konumu kompleksi ile reaktanların sıfır noktası enerjileri arasındaki farkı göstermektedir. Partisyon fonksiyonları moleküler hareketlere göre çarpanlara ayrılırlar. Buna göre geçiş konumu kompleksinin partisyon fonksiyonu;

$$q^{\neq} = q_{tit} . q_{\neq} \tag{6.14}$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte;

q_{tit} : Geçiş konumu kompleksindeki özel titreşim hareketine ait olan partisyon fonksiyonunu.

$q_{\neq}$: Geçiş konumu kompleksinin q_{tit} hareketi dışında kalan diğer tüm hareketlerini gösteren partisyon fonksiyonunu göstermektedir.

Özel titreşim hareketinin frekansı √ olduğuna göre,

$$q_{tit} = \frac{k_B.T}{h.\nu} \cdot e^{-h\nu / 2k_BT} \tag{6.15}$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikte h Planck sabitini , k_B ise Boltzmann sabitini göstermektedir. √ çok küçük olduğunda $h\nu / k_BT$« l' dir. Bu durumda eksponansiyel terim bire indirgendiğinden,

$$q_{tit} = \frac{k_B T}{h.\nu} \tag{6.16}$$

olur ve (6.12) eşitliği

$$q^{\neq} = \frac{k_B.T}{h.\nu} \cdot q_{\neq} \tag{6.17}$$

halini alır. $q^{\neq}$ ın bu karşılığının kullanılması ile,

$$K^{\neq} = \frac{k_B.T}{h.\nu} \cdot \frac{q_{\neq}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-Ea/RT} \tag{6.18}$$

olduğu elde edilir. ;

$$K_{\neq} = \frac{q_{\neq}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-Ea/RT} \tag{6.19}$$

olarak tanımlanırsa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K_{\neq} \tag{6.20}$$

olduğu bulunur. Bu eşitlik Eyring eşitliği olarak bilinir (Alberty ve Silbey, 1992). Denge sabiti $K_{\neq}$, reaktanların ve aktifleşmiş kompleksin partisyon fonksiyonları yardımıyla hesaplanır. (6.19) eşitliği (6.20) eşitliğinde yerine konulursa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_{\neq}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-Ea/RT} \tag{6.21}$$

olduğu görülür. (6.21) eşitliği kullanılarak hız sabiti hesaplayabilmek için öncelikle aktifleşmiş kompleksin partisyon fonksiyonunun hesaplanması gereklidir. Bu hesabın yapılabilmesi için de kompleksin geometrisinin ve eylemsizlik momentlerinin bilinmesi gereklidir. Titreşim frekanslarının hesaplanması ise sadece kuantum mekaniksel yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Ayrıca hız sabitinin bulunabilmesi için E_a' nın bilinmesi gerekmektedir. Aktivasyon enerjisi de titreşim frekansları gibi ancak kuantum mekaniksel olarak hesaplanabilir (Castellan, 1983).

6.4 Hesaplamalar

Bu çalışmada hidrokinonun OH radikali ile yapmış olduğu reaksiyonların kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Kinetik hesaplamaları yapabilmek için kuantum mekaniksel

çalışmalarda aynen deneysel bir kinetik çalışmada olduğu gibi önce reaktan molekülleri hazırlanır. Bu hazırlık aşaması deneysel çalışmalarda bir saflaştırma işlemidir. Teorik çalışmalarda ise moleküllerin kuantum mekaniksel moleküler orbital hesapları yapılarak en düşük enerjili konumlarının bulunması işlemidir. Aynı şekilde çalışmanın ikinci aşamasında reaksiyon ürünleri için moleküler orbital hesapları yapılmış ve ürün moleküllerinin en düşük enerjili yapıları bulunmuştur. Daha sonra reaktanlar ve ürünler için elde edilen parametreler kullanılarak geçiş konumu kompleksinin geometrik yapısı ve enerjisi aynı yöntem ile hesaplanmıştır. Yarı-ampirik kuantum mekaniksel hesaplamalar, incelenen tüm reaktan, geçiş konumu kompleksleri ve ürünler için Bölüm 6.2.1.2'de açıklandığı gibi Z-matrisleri yazılarak MOPAC 6.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

6.4.1 Reaktanlar

Hesaplamalarda öncelikle reaktan konumunda olan hidrokinon ve OH radikalinin yarı-ampirik PM3 metodu kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiştir. Optimum geometrik parametreler kullanılarak her reaktanın elektronik özellikleri bulunmuştur. Bu amaçla Bölüm 6.2.1.2'de açıklandığı gibi hidrokinon için Z-matrisi yazılmıştır.

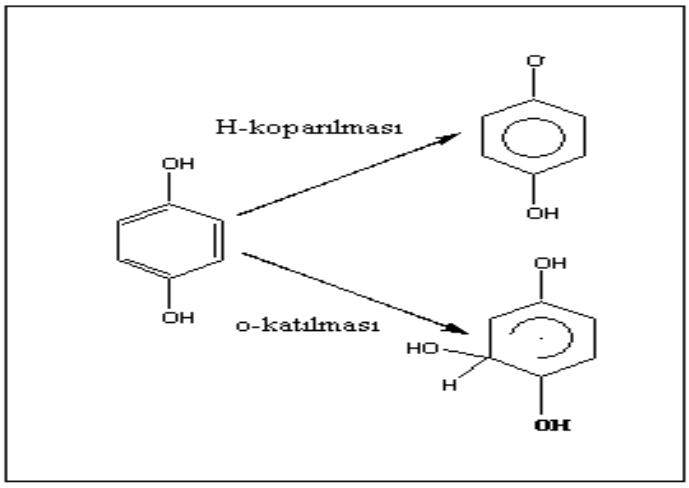
Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemle hesaplama yapılırken, reaktanları optimize etmek amacıyla kullanılan anahtar kelimeler sırasıyla PM3 GNORM=0.01 ve PRECISE dır. GNORM=0.01 SCF iterasyonları sonucunda elde edilen elektronik enerjiler arasındaki farkın en büyük değerinin 0.01 olması gerektiğini, PRECISE ise mümkün olduğunca hassas bir hesaplamanın yapılmasını sağlamak üzere kullanılmıştır. FORCE anahtar kelimesi ise titreşim frekanslarının hesaplanması için anahtar kelime olarak kullanılmıştır. İncelenen tüm moleküllerin enerji yüzeylerinde gerçek birer durağan nokta ve minimum olduklarından elde edilen tüm titreşim frekanslarının pozitif olmasına dikkat edilmiştir.

Hidrokinonun en dayanıklı konformasyonunun belirlenebilmesi amacıyla, O-H bağları etrafında serbest dönmeler yapılarak olası konformasyonlar tek tek incelenmiş ve enerjisi en düşük olan konformasyon en dayanıklı olan konformasyon olarak belirlenmiştir. Aynı hesaplamalar ikinci reaktan olan OH radikali için de yapılmıştır. Ancak bu reaktanın bir radikal olması nedeniyle UHF anahtar kelimesi diğerlerine ilave olarak kullanılmış ve hesaplar kısıtlanmamış Hartree-Fock yöntemine göre yapılmıştır.

Reaktanlara ait yapılan tüm hesaplarda kullanılan moleküllerin en dayanıklı konformasyonuna ait olan geometrik modeller Chem 3D programı ile çizilmiştir.

6.4.2 Geçiş konumu kompleksleri

Bu çalışmada, geçiş konumu komplekslerinin bulunması amacıyla reaktanlardan yararlanılmıştır. Hidrokinon + OH reaksiyonu için Şekil 6.2 de gösterilen iki olası reaksiyon yolu belirlenmiştir. Her reaksiyon yoluna ait geçiş konumu kompleksi modellenirken reaktanların optimum geometrik parametreleri kullanılmış, reaksiyon yolunun cinsine göre uygun bir başlangıç geometrisi tahmini yapılmıştır. OH katılması ile gerçekleşen reaksiyon yolu için geçiş konumu kompleksleri modellenirken reaksiyon koordinatı olarak C-O bağı seçilmiş, hesaplamalar sırasında bu bağın uzunluğu 1.995 – 2.664 A° arasında değiştirilmiştir. Tüm hesaplamalarda OH radikalinin bağlandığı karbon atomuna ait CCH açısı 120.0° olarak alınmıştır. -OH grubundan hidrojen koparılması ile gerçekleşen reaksiyonlarda geçiş konumu komplekslerindeki kopmakta olan hidrojen atomunun geometrik konumunu tam olarak belirleyebilmek amacıyla tüm geçiş konumu modellerinde bu hidrojen atomuna hayali bir X atomu bağlanmıştır. Reaksiyon yolu olarak oluşmakta olan OH bağ uzunluğu seçilmiş, yaklaşan OH radikalinin moleküle göre yerini belirleyebilmek için de bu gruba ait olan dihedral açılar hesaplamalar sırasında değiştirilmiştir



Şekil 6.2 Hidrokinon + $^{\bullet}$OH için olası reaksiyon yolları

Geçiş konumu komplekslerine ait olan Z-matrislerinde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olamayan en küçük kareler yöntemi ile minimizasyon yapılacağını belirten anahtar kelimedir.

Geometri optimizasyonundan sonra elde edilen yapının gerçekten geçiş konumuna ait olup olmadığını belirlemek için kuvvet sabiti matrisinde her yapıya ait sadece tek bir negatif titreşim frekansının olmasına özen gösterilmiştir.

6.4.3 Ürünler

Bu çalışmada incelenen OH katılması reaksiyonu sonucunda trihidroksisiklohekzadienil tipinde bir radikal oluşmaktadır. Hidrojen koparılması ile gerçekleşen reaksiyonda ise bir hidroksifenoksil radikali ve su molekülü oluşmaktadır. Meydana gelen her radikal için aynı hesaplamalar yapılmış ve moleküler özellikleri bulunmuştur.

6.5 Kinetik Hesaplamalar

Bu çalışmada incelenen hidrokinon + $^{\bullet}$OH radikali reaksiyonlarındaki tüm reaktan, geçiş konumu kompleksi ve ürünlerin moleküler orbital hesaplamaları yapıldıktan sonra Geçiş Konumu Teorisi kullanılarak her reaksiyonun hız sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplamalarda gerekli olan termodinamik parametreler optimum geometriye ait Z-matrisleri kullanılarak PM3 sonuçlarına göre belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerin hesaplanması amacıyla Z-matrislerine THERMO, ROT=1 ve TRANS anahtar kelimeleri ilave edilmiştir.

THERMO, termodinamik parametreleri moleküler hareketlere bağlı olarak hesaplamak amacıyla kullanılmıştır. İç enerji, ısı kapasitesi partisyon fonksiyonu ve entropi gibi termodinamik parametreler THERMO anahtar kelimesinin kullanılması ile 300K için hesaplanmıştır. Dönme hareketinin katkısının hesaplanabilmesi için simetri numarasının verilmesi gereklidir. Simetri numarası ROT=1 anahtar kelimesi ile verilmiştir. Geçiş konumu kompleksi için hesaplama yapılırken TRANS anahtar kelimesi de kullanılır. Bu anahtar kelimenin kullanılması için reaksiyon koordinatına ait olan imajiner frekans, termodinamik hesaplamalara katılmaz. Buna göre, termodinamik hesaplamalara katılan titreşim hareketlerinin sayısı;

Doğrusal bir molekül için	3N-5
Doğrusal olmayan bir molekül için	3N-6
Doğrusal bir geçiş konumu kompleksi için	3N-6
Doğrusal olmayan bir geçiş konumu kompleksi için	3N-7

olur. Reaksiyonların aktivasyon enerjisi, E_a reaktan ve geçiş konumu komplekslerinin oluşum ısıları, ΔH_f değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.;

$$E_a = \Delta H_f^{\neq} - \sum_R \Delta H_f \qquad (6.22)$$

Bu eşitlikte;

$\Delta H_f^{\#}$: Geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısı,

$\sum_R \Delta H_f$: Reaktanların oluşum ısılarının toplamını göstermektedir.

Hız sabitleri, Bölüm 6.3.2'de açıklanmış olan Geçiş Konumu Teorisinin temel eşitliği;

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_{\neq}}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-Ea/RT} \qquad (6.21)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

k_B : Boltzmann sabiti

h : Planck sabiti

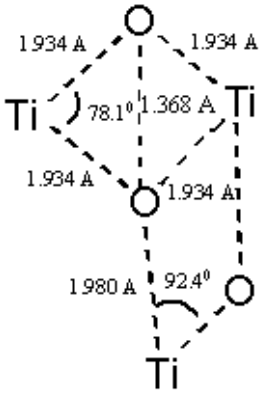
T : Mutlak sıcaklık

$q_{\#}$, q_A, q_B: Geçiş konumu kompleksi ve reaktanlara ait olan partisyon fonksiyonlarıdır.

6.6 Fotokatalizörün Modellenmesi

AA ile anataz yüzeyinin modifikasyonu ile elde edilen yeni fotokatalizörün elektronik yapısını incelemek amacıyla, anatazdan kesilen Ti_9O_{18} lik bir kümenin modifiye yüzeyli şeklinin ve saf anatazın (Şekil 6.3) DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile geometri optimizasyonları yapılmıştır. Çift-zeta LANL2DZ temel setinin seçilme nedeni titanyum çekirdeğinin (Z=48)yüksek elektrik yüküdür.

Anatazın modifiye yüzeyli şekli modellenirken Şekil 6.3 de gösterilen kristal yapı esas alınmıştır. Bu yapı hiç değiştirilmeden sabit tutulmuş ve koordinasyon sayısı 4 olan titanyum atomuna AA takılarak modifiye yüzeyli anataz modellenmiş, optimum yapının elektronik özellikleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.3 Anatazın kristal yapısı (Sekiya T. vd., 1998)

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Giriş

Hidrokinonun sulu TiO_2 suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları Bölüm 5.3 de açıklanan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneyler iki aşamada tamamlanmıştır. Birinci aşamada, hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna ışığın ve fotokatalizör olarak kullanılan saf anatazın etkisini incelemek amacıyla ön denemeler yapılmış, daha sonra anataz konsantrasyonu değiştirilerek fotokatalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi incelenmiş ve optimum katalizör miktarı bulunmuştur. İkinci aşamada fotokatalizörün aktivitesini arttırmak amacıyla, anatazın yüzeyi, organik bir asit olan askorbik asit ile modifiye edilerek yeni bir fotokatalizör elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni katalizör ile degradasyon reaksiyonları yeniden incelenmiş, degradasyon hızları bulunmuştur. Bütün denemeler hidrokinonun doğal pH ortamında gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda degradasyon hızları karşılaştırılarak en etkin fotokatalizör belirlenmiştir.

Askorbik asit ile anataz yüzeyinin modifikasyonu sonucunda elde edilen bu yeni fotokatalizör, yapısal yöntemler, FTIR, XRD, SEM, ve termal analiz yöntemleri, DTA – TG kullanılarak karakterize edilmiştir.

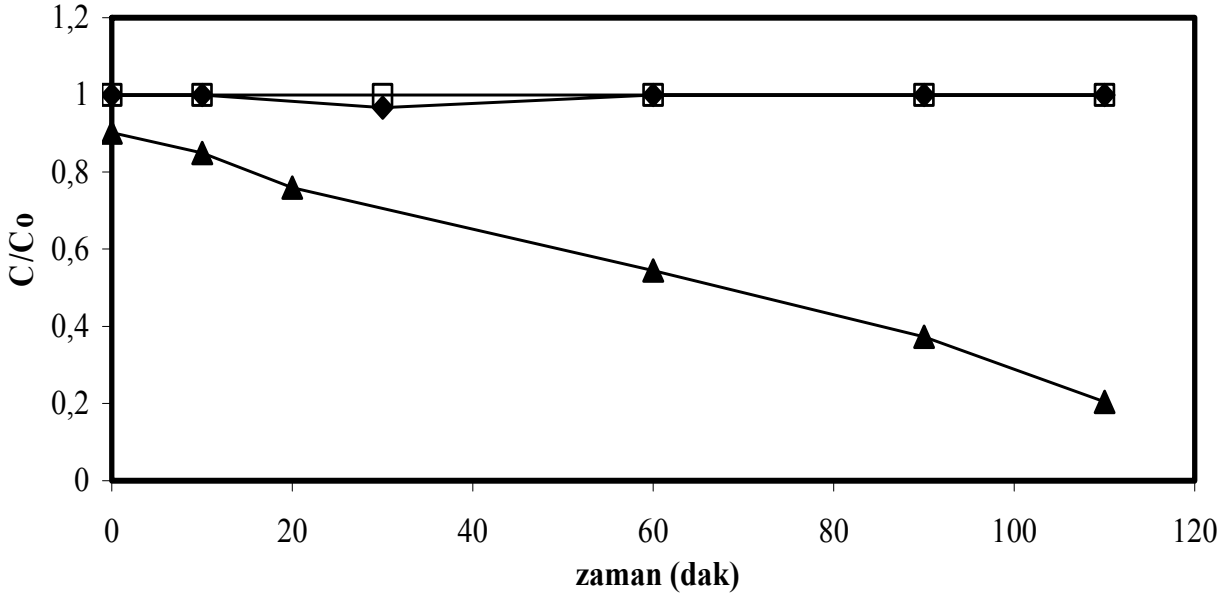
7.2 Saf Anataz İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

7.2.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi

Organik maddelerin heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde degradasyonun gerçekleşebilmesi için ışık/yarı iletken/O_2 üçlüsünün sistemde bir arada bulunması gerekir. Işığın hidrokinonun degradasyonu üzerindeki etkisinin ve hidrokinonun TiO_2 partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonunun saptanması amacıyla ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler üç farklı koşulda tekrarlanmıştır; sadece ışık varlığında, sadece TiO_2 varlığında ve TiO_2+ışık varlığında. Denemelerin sonuçları Şekil 7.1 de gösterilmiştir.

Şekil 7.1 de gösterilen grafik C/C_o ın zamana(t) karşı değişimini göstermektedir. C_o maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Şekil 7.1 den de görüldüğü gibi hidrokinon tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyon nedeniyle %0.96-1

kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO_2 nin ortamda aynı anda bulunduğu koşulda ise hidrokinonun büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 120 dakika sonunda ortamda bulunan hidrokinon konsantrasyonunun % 79.56 değiştiği saptanmıştır.



Şekil 7.1 Hidrokinonun fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi (□Hidrokinon + şık ♦Hidrokinon + 0,3g TiO_2/100 ml ▲Hidrokinon+0,3g TiO_2/100 ml + ışık)

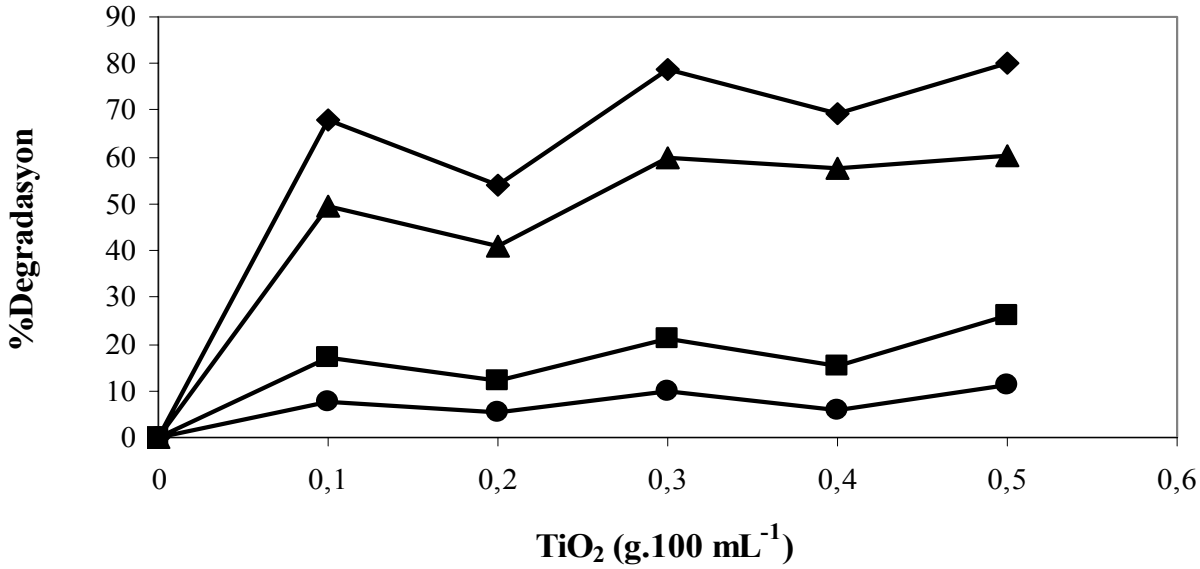
7.2.2 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Hidrokinonun sulu TiO_2 suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna fotokatalizör konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla, hidrokinonun doğal pH ortamında, başlangıç konsantrasyonu 1.0×10^{-4} mol.L^{-1} olan suspansiyonlarda TiO_2 konsantrasyonu 0.1-0.5 g/100 mL aralığında değiştirilerek degradasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.2 de dört ayrı ışıklandırma süresi için sunulmaktadır.

Şekil 7.2 de görülen eğriler katalizör yokluğunda hidrokinonun degrade olmadığını göstermektedir. TiO_2 konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik degradasyon hızı TiO_2 in belirli bir limit konsantrasyona kadar artmakta daha sonra ise yavaş bir azalma görülmektedir. Maksimum degradasyon TiO_2 konsantrasyonunun 0.3 g/100 mL olduğunda elde edilmiş ve bu konsantrasyon tüm denemelerde optimum fotokatalizör konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir.

Bu sonuçlar optimum değerden sonra kirletici maddelerin degradasyon reaksiyonlarının hızlarına etki eden başka faktörlerin devreye girdiğini göstermektedir. Sistemdeki TiO_2

konsantrasyonu arttıkça partiküller arası mesafeler azalır. Partiküller bir araya gelerek kümeleri oluştururlar. Bu da; fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddeler $^{\cdot}OH$ radikalleri tarafından TiO_2 yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu maddelerin oksidasyonunu, diğer bir deyişle daha küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır. Ayrıca; TiO_2 partikülleri sistemin ışık absorbe etmesini engeller, hatta ışığın saçılmasına da neden olurlar.



Şekil 7.2 Hidrokinonun fotokatalitik degradasyonuna TiO_2 konsantrasyonunun etkisi (•5 dakika ■ 20 dakika ▲ 80 dakika ♦110 dakika)

7.2.3 Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği

Hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta ve hidrokinonun doğal pH ortamında denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sırasında başlangıç konsantrasyonu $1.0x10^{-4}$ $mol.L^{-1}$olacak şekilde suspansiyonlar hazırlanmış ve TiO_2 miktarı belirlenen optimum fotokatalizör konsantrasyonu olan 0.3g/100ml olarak alınmıştır.

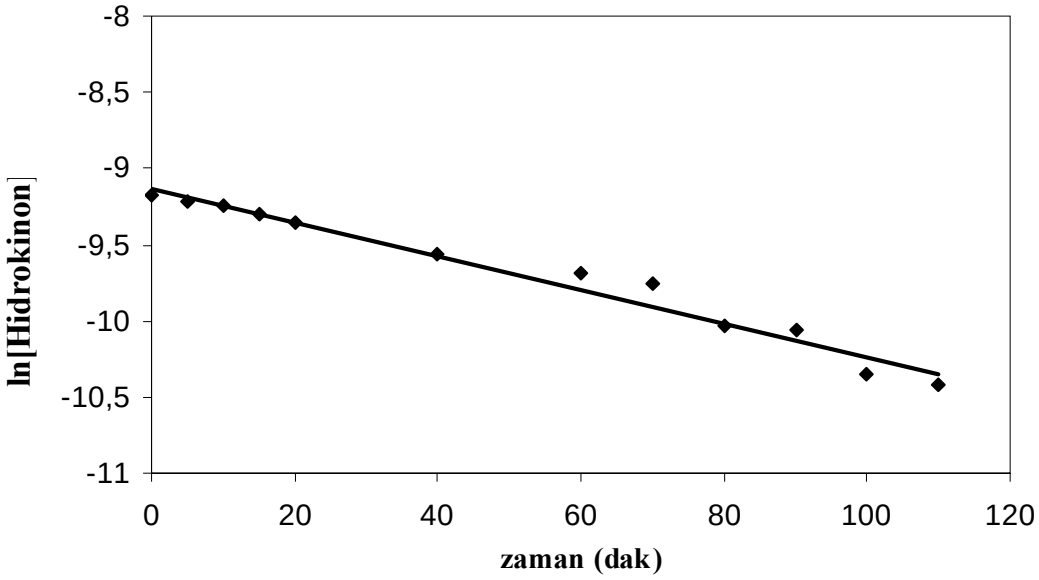
Yapılan denemelerin sonucu Şekil 7.3 de gösterilmiştir. Şekil 7.3 den görüldüğü gibi konsantrasyonun logaritması lnC nin zamana göre değişimi düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonuca göre hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının kinetiği birinci mertebeden reaksiyon kinetiği mekanizmasına uyum sağlamaktadır. Hız eşitliği ise;

$$\ln C = -kt + \ln C_o \qquad (7.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu eşitlikte; t zamanı, C kirletici maddenin t zamanındaki

konsantrasyonunu, C_o ise başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir.

Şekil 7.3 deki doğrunun regresyon sonucu bulunan denkleminden hidrokinonun deney koşullarındaki k hız sabiti, $11.1x10^{-3}\pm0.0037$ dak^{-1} olarak hesaplanmıştır. Regresyon katsayısı r = 0.9726 dır.



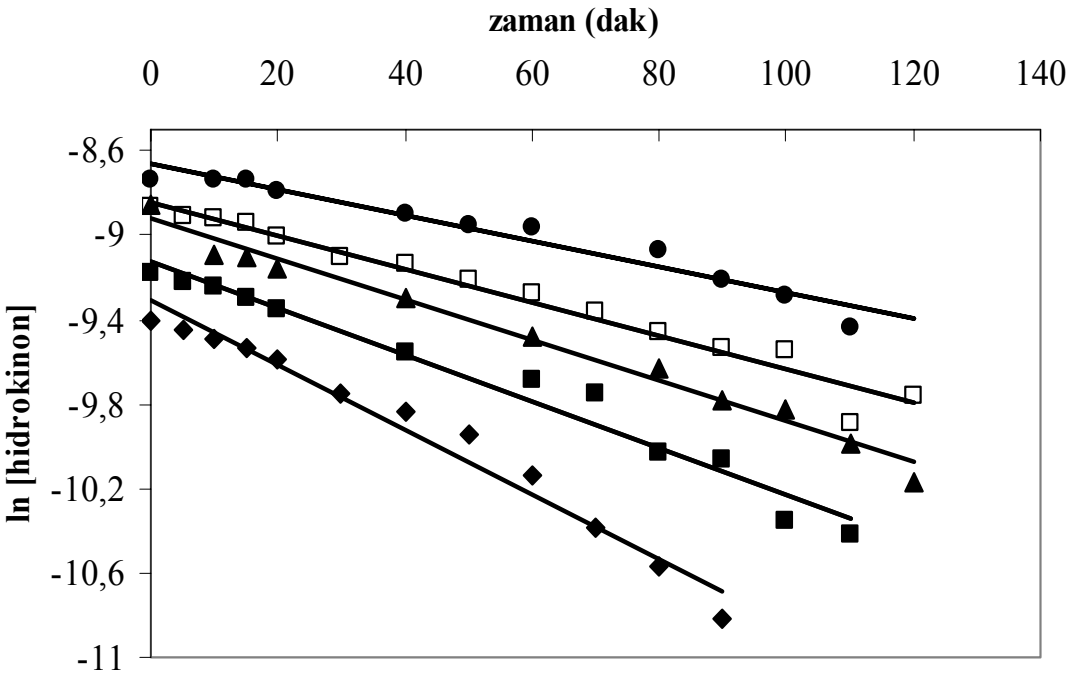
Şekil 7.3 Hidrokinonun saf anataz ile fotokatalitik degradasyonu

7.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Hidrokinonun başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisinin olup olmadığını incelemek amacıyla, başlangıç konsantrasyonu $(8.0\text{-}16.0)x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ aralığında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Bu denemelerin sonuçları Şekil 7.4 de gösterilmiştir. "k" hız sabitleri ve "r" regresyon katsayıları Çizelge 7.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 Hidrokinonun fotokatalitik degradasyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Hidrokinon (10^{-5}mol.L^{-1})	**k ($10^{-3}dk^{-1}$)**	**r**
8.0	15.20 ± 0.1140	0.9861
10.0	11.10± 0.0037	0.9726
12.0	9.57 ± 0.0290	0.9921
14.0	7.90 ± 0.0720	0.9809
16.0	5.73 ± 0.0020	0.9853



Şekil 7.4 Hidrokinonun başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi (♦8x10^{-5}mol.L^{-1}■10 x10^{-5}mol.L^{-1} ▲12 x10^{-5}mol.L^{-1}□14 x10^{-5}mol.L^{-1}●16 x10^{-5} mol.L^{-1})

Grafik; değişik başlangıç konsantrasyonları için organik madde konsantrasyonlarının logaritması, lnC nin zamana göre değişimini göstermektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hız sabiti k azalmaktadır. Hız sabiti k nın başlangıç konsantrasyonuna bağlı olması nedeniyle; Bölüm 7.2.4 de birinci mertebeden olduğu belirlenen degradasyon reaksiyonunun aslında görünür-birinci mertebe reaksiyonu olduğunu söyleyebiliriz.

Sistem iki fazdan oluşmaktadır. $^{\cdot}OH$ radikalleri TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmuş olan OH^- iyonları tarafından meydana getirilir. Aynı zamanda organik madde de TiO_2 yüzeyinde adsorbe olmak istediğinden yüzeydeki katalitik boşluklara OH^- iyonlarının geçmesini zorlaştırarak $^{\cdot}OH$ radikallerinin oluşumunu yavaşlatır.

Hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun hem birinci mertebeden olması hem de reaksiyon hızının başlangıç konsantrasyonundan etkilenmesi, reaksiyon hız sabiti k nın organik maddenin başlangıç konsantrasyonunu da içermesinden ileri gelmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Ancak yüksek konsantrasyonlarda, bu azalma giderek düşmektedir. Çizelge 7.1 den de görüldüğü gibi; (8.0-10.0)x10^{-5} mol.L^{-1} arasındaki hız sabiti farkı 4.10x10^{-3} dak^{-1} iken 14.0-16.0)x10^{-5} mol.L^{-1} de ise bu fark 2.17x10^{-3} ye düşmektedir.

7.3 Modifiye Edilmiş Anataz İle Gerçekleştirilen Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi

7.3.1 Anataz Yüzeyinin Modifikasyonu

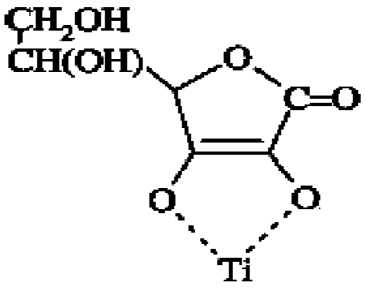
TiO_2 nin anataz formu sahip olduğu olumlu özelliklerinden dolayı, organik kirleticilerin küçük moleküllere dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılmasında en yaygın kullanım alanı bulan yarı iletken fotokatalizördür. Ancak, bazı organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyon hızları oldukça düşüktür. Ayrıca, TiO_2 yaklaşık olarak 3.0-3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve dalga boyu 387 nm nin altında olan ışık ile uyarılabilir. Bu da güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını engellemekte ve dolayısıyla TiO_2 nin fotokatalitik aktivitesini azaltmaktadır.

Son yıllarda yarı-iletken ve metallerin yüzey kimyası, partikül boyutunun ve partikül düzenlerinin kontrolü, kimyasal reaktivitelerinin ve katalitik aktivitelerinin arttırılması bakımından büyük ilgi görmektedir. TiO_2 nin anataz formu da, yukarıda sayılan nedenlerden dolayı, bu konuda en geniş ilgiyi gören fotokatalitik maddedir.

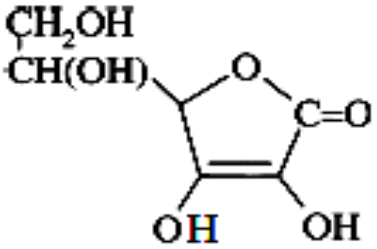
Genel olarak yüzey modifiye edicileri, yarı iletken maddenin özelliklerini üç yolla etkilemektedirler: (a) yüklü taneciklerin yeniden birleşmesini önleyerek; (b) kullanılan dalga boyu aralığını arttırarak; (c) belirli ürünlerin seçimliliğini ve verimini değiştirerek (A.P. Xagas v.d., 2000).

Bu çalışmada TiO_2 nin anataz formunun fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla, yüzey modifiye edici olarak askorbik asit kullanılmıştır. Anataz yüzeyinin %40 ı koordinasyonunu tamamlamamış titanyum atomlarından oluşmaktadır.. Bu katyonların iki adet boş orbitali vardır. Bu nedenle, elektron-verici maddelerden iki adet ortaklanmamış elektron çifti alarak koordinasyonlarını tamamlarlar. AA ile yüzey modifikasyonu sonucunda, modifiye edici molekülden anatazın iletkenlik bandına yük transferi ile, Şekil 7.5 (b) de görülen Ti-AA yüzey-yük transfer kompleksinin oluştuğu düşünülmektedir.

Askorbik asidin, sahip olduğu iki en-diolat oksijen atomunun üzerinden, anyonik oksijen atomunu elektron donorü olarak kullanarak TiO_2 ye çift dişli bağlanması sonucunda oluşan ve Şekil 7.5 de gösterilen bu yapı, şelat halkasına sahip olması ve kararlılığı arttırması nedeniyle oluşması en olası yapı olarak düşünülmektedir. Böyle bir beş üyeli halkanın, bağ açılarındaki ve uzunluklarındaki az miktardaki bükülme ile yüzey Ti atomları ile uygun bir açı konfigürasyonuna sahip olması beklenir.



(a)



(b)

Şekil 7.5 (a) Askorbik asit (b)Askorbik asit ile TiO_2 arasında oluşan yüzey-yük transfer kompleksi

7.3.2 Yeni Fotokatalizörlerin Hazırlanması

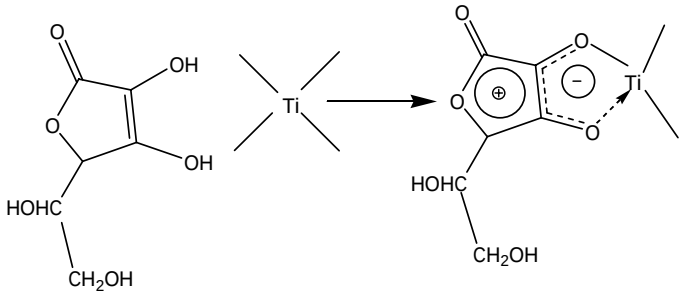
Anataz yüzeyinin askorbik asitle modifiye edilmesi amacıyla teorik olarak ağırlıkça yüzde 0.50, 0.25, 0.10, 0.05 ve 0.025 oranlarında askorbik asit ve TiO_2 belirli ölçüde destile su ile karıştırılmış ve 110^0C sıcaklıkta kurutulmuştur. Karıştırma işlemi sırasında süspansiyonların açık turuncu bir renk aldığı gözlenmiştir. Bu durumun liganddan metale yük transferinin güçlü bir kanıtı olduğu söylenebilir. Elde edilen katalizörler öğütülüp 106 μ luk elekten elendikten sonra her biri ile hidrokinonun doğal pH ortamında degradasyon reaksiyonları tekrarlanarak hız sabitleri, regresyon katsayıları ve yüzde degradasyon miktarları hesaplanmıştır. Bulunan değerler karşılaştırılmış ve içlerinden en etkin olan fotokatalizör belirlenmiştir. Çizelge 7.2 de elde edilen yeni fotokatalizörler ile hesaplanan hız sabitleri (k) ve regresyon katsayıları (r) verilmiştir.

Çizelge 7.2 de yer alan değerlere bakıldığında, hidrokinonun doğal pH ortamında gerçekleştirilen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için en etkin fotokatalizörün teorik olarak ağırlıkça yüzde 0.10 oranında askorbik asit içeren katalizör olduğu; aktivitesi en düşük olan fotokatalizörün ise teorik olarak ağırlıkça yüzde 0.50 oranında askorbik asit içeren katalizör olduğu saptanmıştır. Bu durum askorbik asit ile TiO_2 nin ağırlıkça oranları yüzde 0.1 olduğunda degradasyon hızının maksimuma ulaştığını göstermektedir.

Askorbik asidin anataz yüzeyine çift dişli bağlanarak oluşturduğu kompleksin en önemli özelliği, donör olan askorbik asit yüzeyinde meydana gelen boşluklar ile, TiO_2 nin iletkenlik bandında bulunan elektronların oluşturduğu yük çiftleridir. Elektronlar oksijenle reaksiyona girerek süperoksit anyon radikallerini oluştururlar, bu arada AA da yüzeydeki titanyum katyonları ile reaksiyona girer.

Çizelge 7.2 Fotokatalitik degradasyon hızına farklı konsantrasyonlarda hazırlanan AA-TiO_2 fotokatalizörünün etkisi

% AA	k (10^{-3}dak^{-1})	r	%Degradasyon
0.025	8.1 ± 0.009	0.9820	60.75
0.050	8.2 ± 0.007	0.9818	64.67
0.100	14.0 ± 0.003	0.9696	83.52
0.250	12.0 ± 0.012	0.9802	80.06
0.500	7.2 ± 0.098	0.9685	63.17



(7.2)

$$e^{-}(AA\text{-}TiO_2) + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^{-} \qquad (7.3)$$

Fotokatalitik oksidasyon reaksiyonu sırasında oluşan elektron-boşluk çiftlerinin sayısı arttıkça yüzeye bağlanmış bulunan askorbik asit boşluklar tarafından okside edilir ve oksidasyon ürünü olan dihidro askorbik (DHAA) asit TiO_2 yüzeyinden desorbe olur. Aynı zamanda çözeltide bulunan askorbik asit de çıplak TiO_2 yüzeyine yeniden bağlanır. Bu süreç yük transfer reaksiyonları sona erene dek ve de çözeltide mevcut olan askorbik asidin tamamı oksidasyona uğrayana dek devam eder.

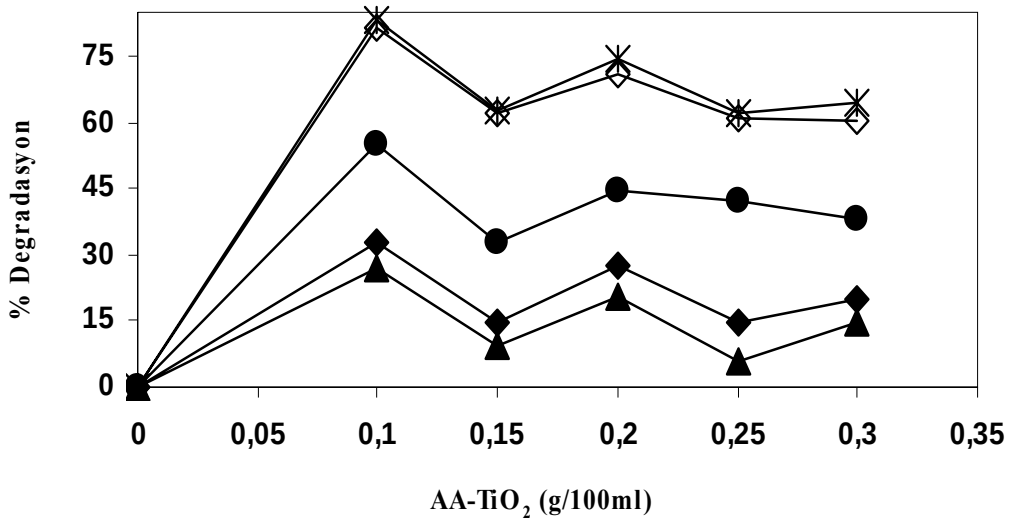
Ortamda bulunan askorbik asit konsantrasyonunun çok yüksek olduğu durumlarda, askorbik asidin anataz yüzeyinde adsorbe olması nedeniyle OH radikallerinin oluşumu azalır, sonuçta fotokatalitik degradasyon reaksiyonu yavaşlar (Yan Ou v.d.,2005). Ağırlıkça askorbik asit yüzdesinin yüksek olduğu katalizörler ile yapılan denemelerde, beklenildiği gibi reaksiyon hızlarının azaldığı görülmüştür.

7.3.3 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Elde edilen yeni fotokatalizörün konsantrasyonunun hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonu üzerine etkisini incelemek amacıyla, en etkin olduğu saptanan fotokatalizör ile hidrokinonun doğal pH ortamında, başlangıç konsantrasyonu 1.0 x 10^{-4} mol.L^{-1} olan

suspansiyonlarda fotokatalizör konsantrasyonu 0.1-0.3g/100 mL aralığında değiştirilerek degradasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.6 de beş ayrı ışıklandırma süresi için sunulmaktadır.

Maksimum degradasyonun AA-TiO_2 konsantrasyonunun 0.1g/100mL olduğu koşulda gerçekleştiği kabul edilmiş ve bu konsantrasyon optimum fotokatalizör konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu sonuç sentezlenen yeni fotokatalizörün düşük konsantrasyonları ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonlarının dahi saf TiO_2 ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonlarından daha etkin sonuçlar verdiğini ispat etmektedir.



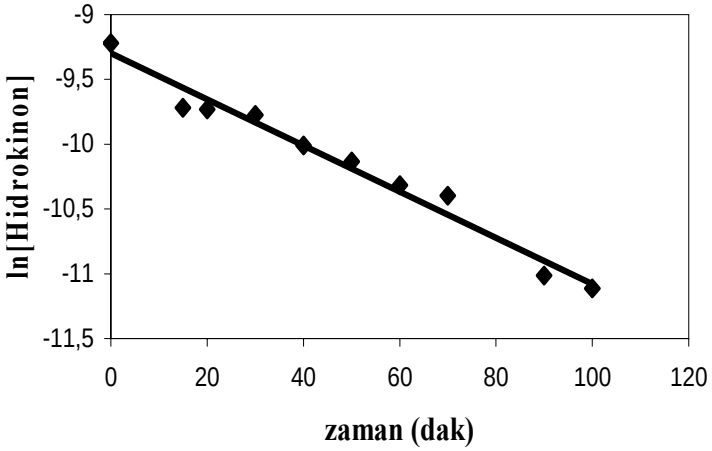
Şekil 7.6 Hidrokinonun AA-TiO_2 fotokatalizörü ile optimum fotokatalitik degradasyonu (▲ 10 dakika ♦20 dakika ● 50 dakika ◊ 90 dakika ж100 dakika)

7.3.4 AA-TiO_2 Fotokatalizörü İle Gerçekleştirilen Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği

AA-TiO_2 fotokatalizörü kullanılarak yapılan fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini incelemek amacıyla sabit sıcaklıkta ve hidrokinonun doğal pH ortamında denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sırasında başlangıç konsantrasyonu $1.0x10^{-4}$ $mol.L^{-1}$olacak şekilde suspansiyonlar hazırlanmış ve 0.1 g/100 mL olduğu saptanan optimum fotokatalizör konsantrasyonunda degradasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Yapılan denemelerin sonucu Şekil 7.7 de gösterilmiştir. Şekil 7.7 den görüldüğü gibi konsantrasyonun logaritması lnC nin zamana göre değişimi düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonucun, saf anataz ile gerçekleştirilen ve Bölüm 7.2.4 de açıklanan degradasyon

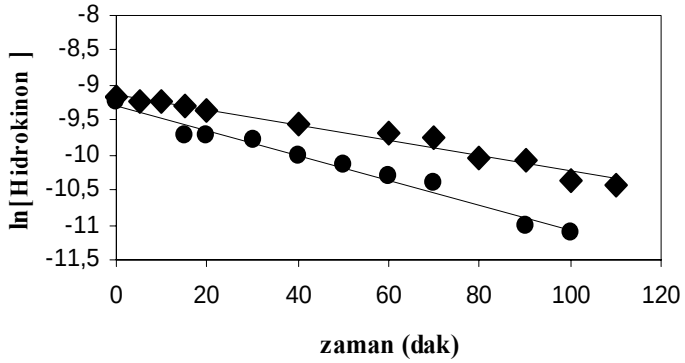
reaksiyonunun sonucu ile uyum sağladığı görülmektedir. Buna göre, anataz yüzeyinin modifikasyonu ile elde edilen fotokatalizörle gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonunun kinetiğinin değişmediği saptanmıştır.



Şekil 7.7 Hidrokinonun AA-TiO_2 ile fotokatalitik degradasyonu

Şekil 7.7 deki doğrunun regresyon sonucu bulunan denkleminden hidrokinonun deney koşullarındaki k hız sabiti, 0.9743 regresyon katsayısı ile birlikte $17.8x10^{-3} \pm 0.0027$ dak^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Anataz yüzeyinin AA ile modifikasyonu ile elde edilen fotokatalizörler ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonlarında fotokatalizörün, hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının kinetiğini değiştirmediğini daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla, saf anataz ve modifiye anataz ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları sonucunda bulunan ve Şekil 7.3 ile Şekil 7.7 de verilen eğriler, Şekil 7.8 de bir arada çizilmiştir.



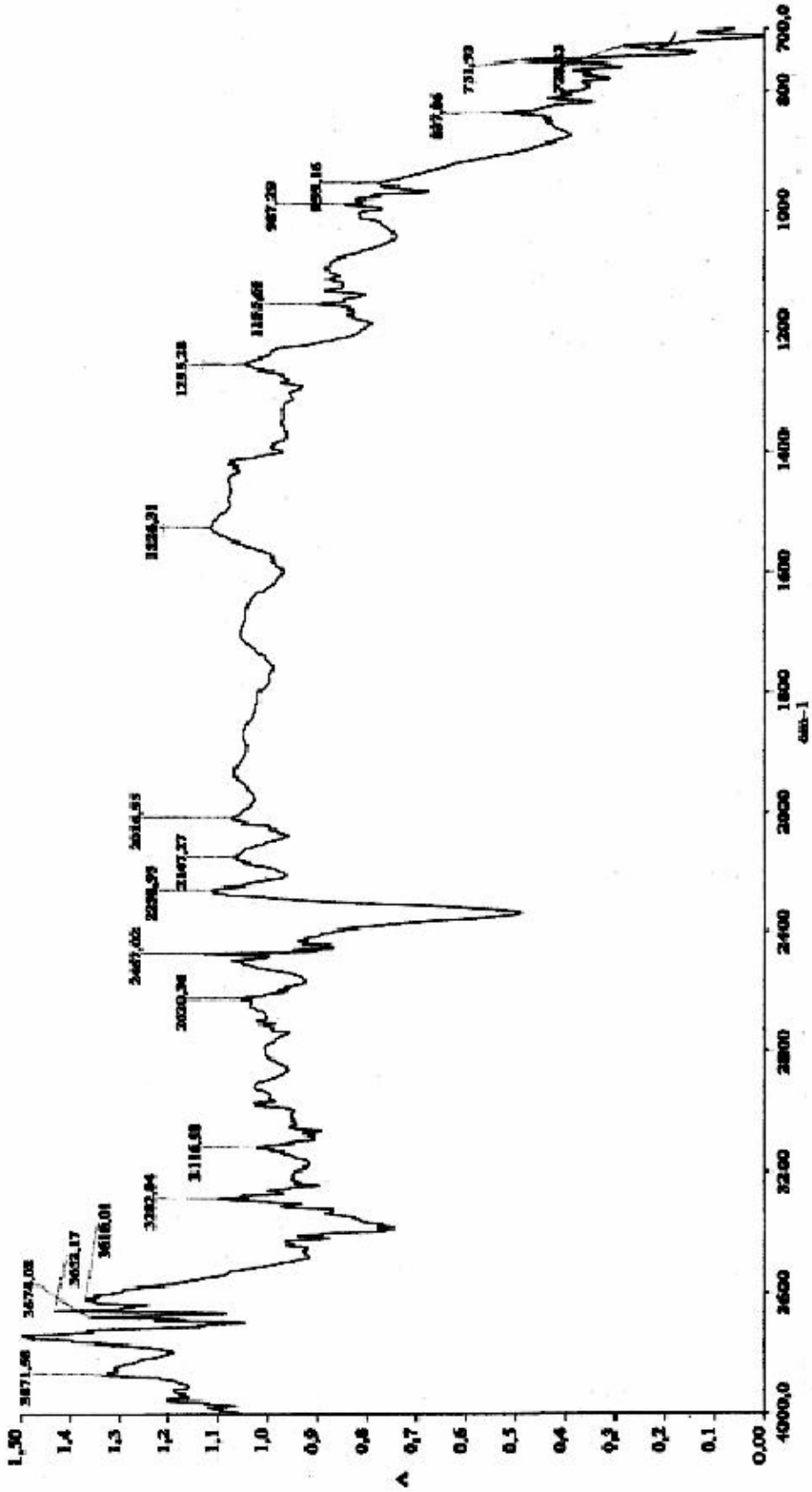
Şekil 7.8 Hidrokinonun saf TiO_2 ile ve AA-TiO2 ile yapılan degradasyon reaksiyonlarının karşılaştırılması (♦Saf anataz ● AA-TiO2)

7.4 AA-TiO_2 Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

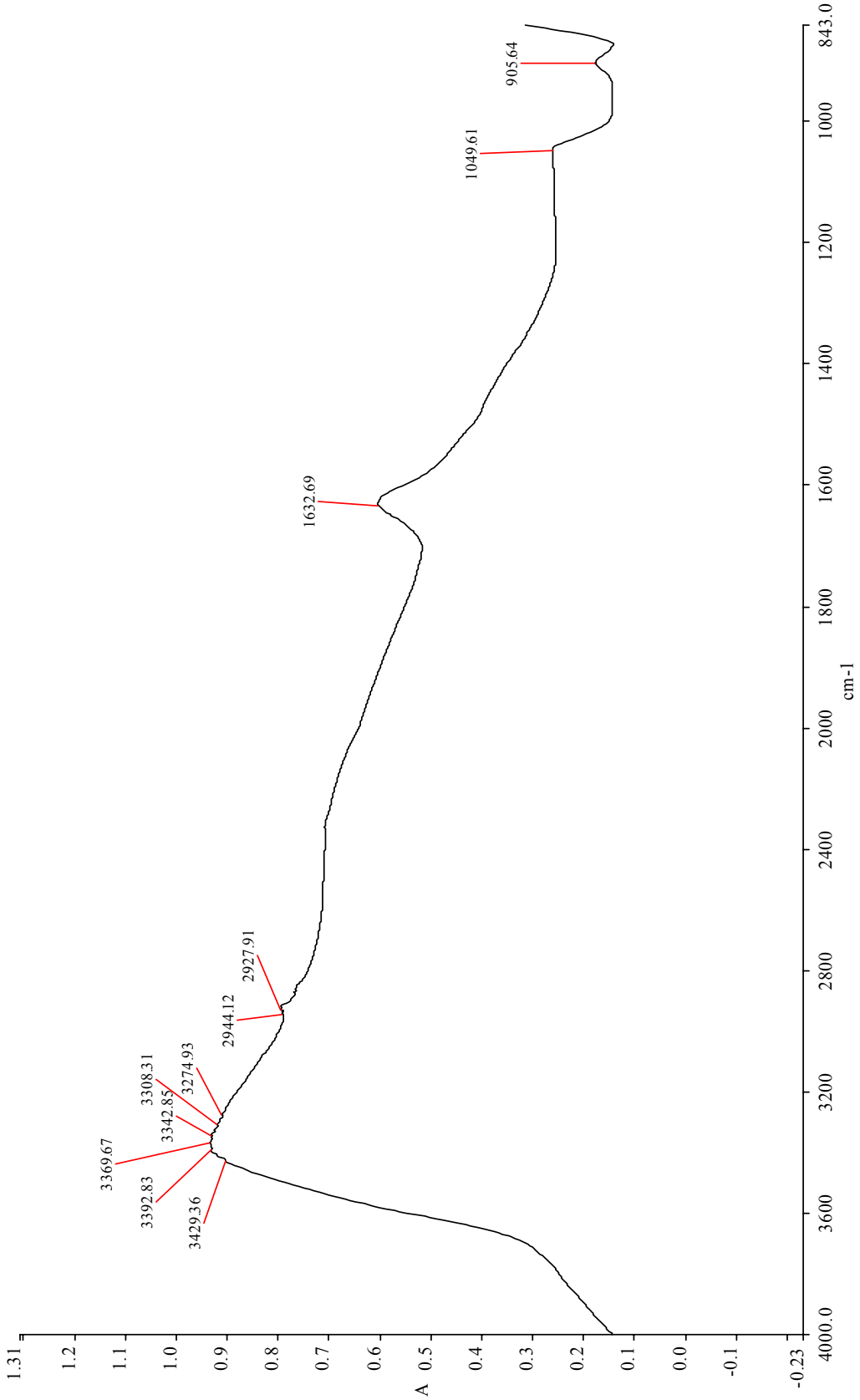
7.4.1 FTIR Spektrumları

AA ile TiO_2 nin anataz formunun yüzey modifikasyonu sonucunda, anataz ile askorbik asit arasında bir yüzey – yük transfer kompleksinin oluştuğunu yapısal olarak kanıtlayabilmek amacı ile FTIR çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda, en etkin olduğu saptanan fotokatalizör, saf anataz ve saf AA nın FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One markalı spektrofotometre ile çekilmiş ve spektrumlardaki piklerin konumlarında meydana gelen farklılık saptanmıştır. Elde edilen spektrumlar sırası ile Şekil 7.9-11 da gösterilmiştir.

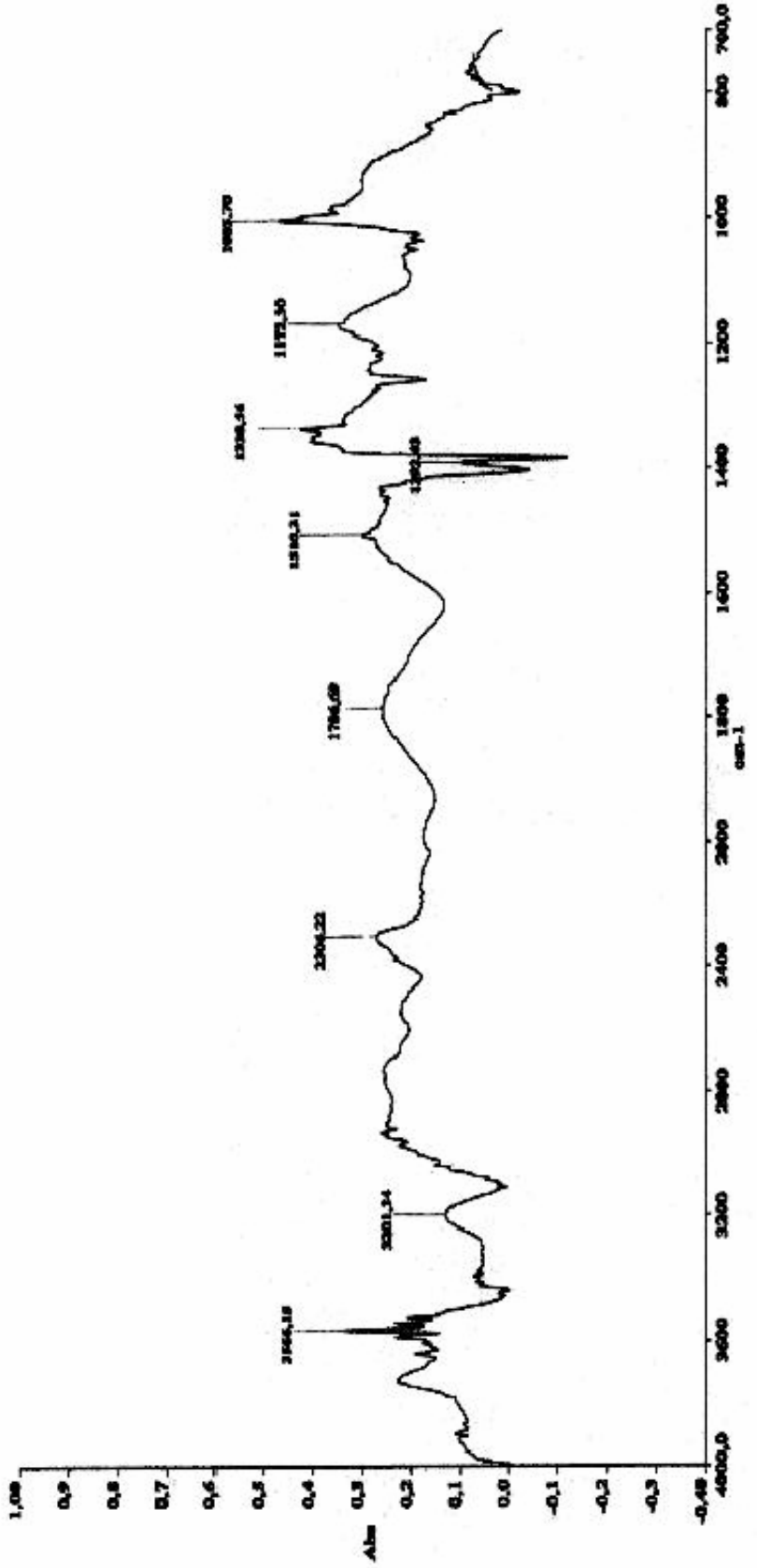
Şekil 7.9-11 daki spektrumlardan da açıkça görüldüğü gibi, yüzey modifikasyonu işlemi sonucunda, 3880 – 3600 cm^{-1} bölgesinde yer alan ve askorbik asidin 2,3- endiol grubunun sahip olduğu OH gruplarından kaynaklanan dört adet gerilme titreşim piki kaybolmuştur. AA nın furan halkasından kaynaklanan 1526,31 cm^{-1} deki C = C gerilme titreşim piki, yüzey kompleksinin oluşumu ile birlikte, elektron yoğunluklarındaki azalmanın kanıtı olarak daha düşük bir enerji bölgesine, 1510,31 cm^{-1} e, kaymıştır. Yine kompleks oluşumunun bir göstergesi olarak, kompleks yarı halkasına ait gerilme titreşim enerjilerindeki küçük artış ile, saf AA ve saf anataz spektrumlarında bulunmayan ancak AA – TiO_2 fotokatalizörüne ait olan spektrumun 1392,43 cm^{-1} ve 1338,56 cm^{-1} bölgelerinde ortaya çıkan iki pik saptanmıştır. Kompleks oluşumunun en kuvvetli göstergesi, AA-TiO2 fotokatalizörüne ait olan spektrumda, 1005,70 cm^{-1} de Tİ – O – C çift dişli kompleksinin C – O gerilme titreşimlerine ait olan bir pikin ortaya çıkışıdır.



Şekil 7.9 Askorbik asidin FTIR spektrumu



Şekil 7.10 Saf anatazın FTIR spektrumu

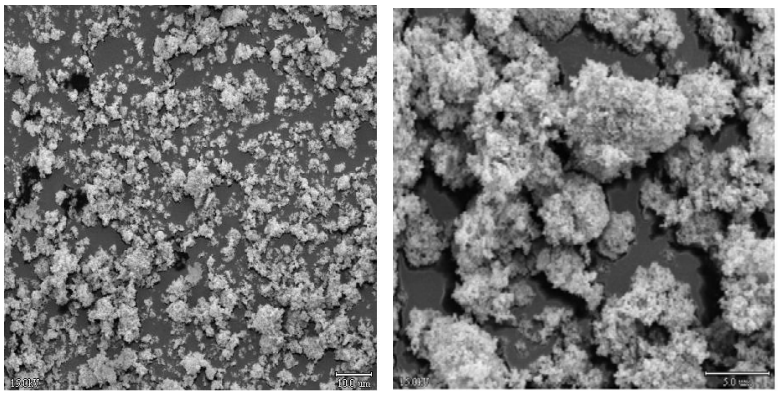


Şekil 7.11 AA – TiO_2 fotokatalizörünün FTIR spektrumu

7.4.2 SEM Görüntüleri

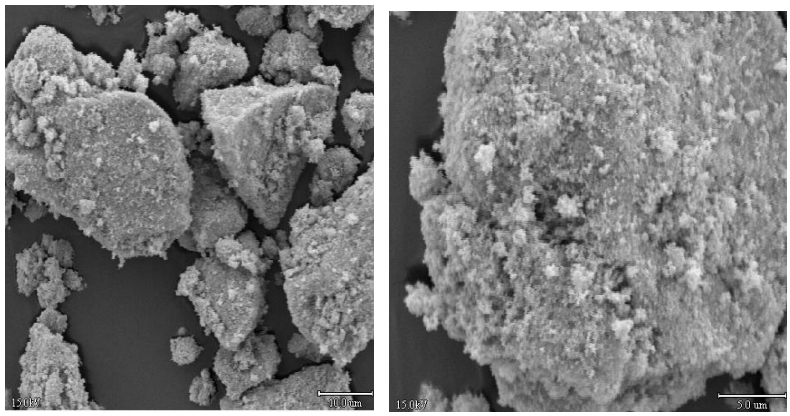
Anataz yüzeyinin AA ile modifikasyonu sonucunda Şekil 7.5 (b) de gösterilen yüzey yük transfer kompleksinin oluşması ile birlikte, anatazın yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek amacıyla saf anatazın ve farklı konsantrasyonlarda AA içeren iki adet AA-TiO_2 fotokatalizörünün JEOL markalı SEM cihazı ile görüntüleri çekilmiştir. Şekil 7.12-14 de sırasıyla saf anatazın, teorik olarak ağırlıkça % 0.1 oranında ve % 0.025 oranında AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörlerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir.

Saf anatazın Şekil 7.12 de verilen SEM görüntülerine bakıldığında, anataz yüzeyinin homojen ve polihedral bir yapıya sahip olduğu, yüzeyde yer alan grupların kümeler halinde bulunduğu ve bu kümelerin büyüklüğünün 5-10 μm arasında değiştiği görülmektedir. Anataz yüzeyinin AA ile modifikasyonu sonucunda, AA nın koordinasyonuna bağlı olarak, tanecik boyutunun değiştiği ve saf anataza kıyasla 5-10 kat arttığı görülmektedir (Şekil 7.13-14). Sonuç olarak, AA ile modifiye edilmiş anataz yüzeylerinde büyüklük dağılımının homojen olmadığı ve modifikasyon sonucunda yüzeylerin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Şekil 7.13 ile 7.14 kıyaslandığında, tanecik büyüklüklerinin bağlanan AA miktarı ile orantılı olduğu anlaşılmaktadır. AA konsantrasyonu, teorik olarak % 0.025 den % 0.100 e çıkarıldığında tanecik boyutlarının neredeyse 5 kat daha fazla büyümüş olduğu görülmektedir. AA konsantrasyonunun artması ile gözenekli yapı daha belirgin bir hale gelmiş, küçük boyutlu tanecik sayısı azalmış ve daha homojen yapı ortaya çıkmıştır. Ayrıca konsantrasyonun artması ile birlikte meydana gelen kümelerin yüzeylerinin de genişlediği görülmektedir. Şekil 7.13 de taneciklerin yüzey genişliği 10-60 μm arasında değişirken Şekil 7.13 de 5-40 μm arasında değişmektedir.



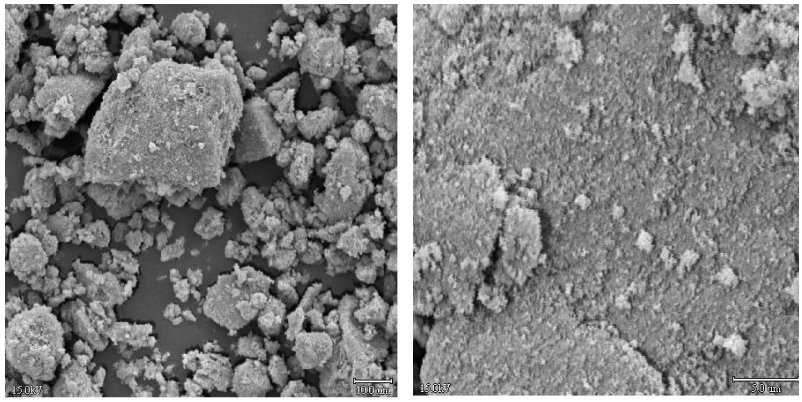
(a) (b)

Şekil 7.12 Saf anatazın SEM görüntüleri (a) 1 x 1000 büyütme ile; (b) 1 x 3500 büyütme ile



(a) (b)

Şekil 7.13 Teorik olarak ağırlıkça % 0.100 oranında AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün SEM görüntüleri (a) 1 x 1500 büyütme ile; (b) 1 x 3500 büyütme ile



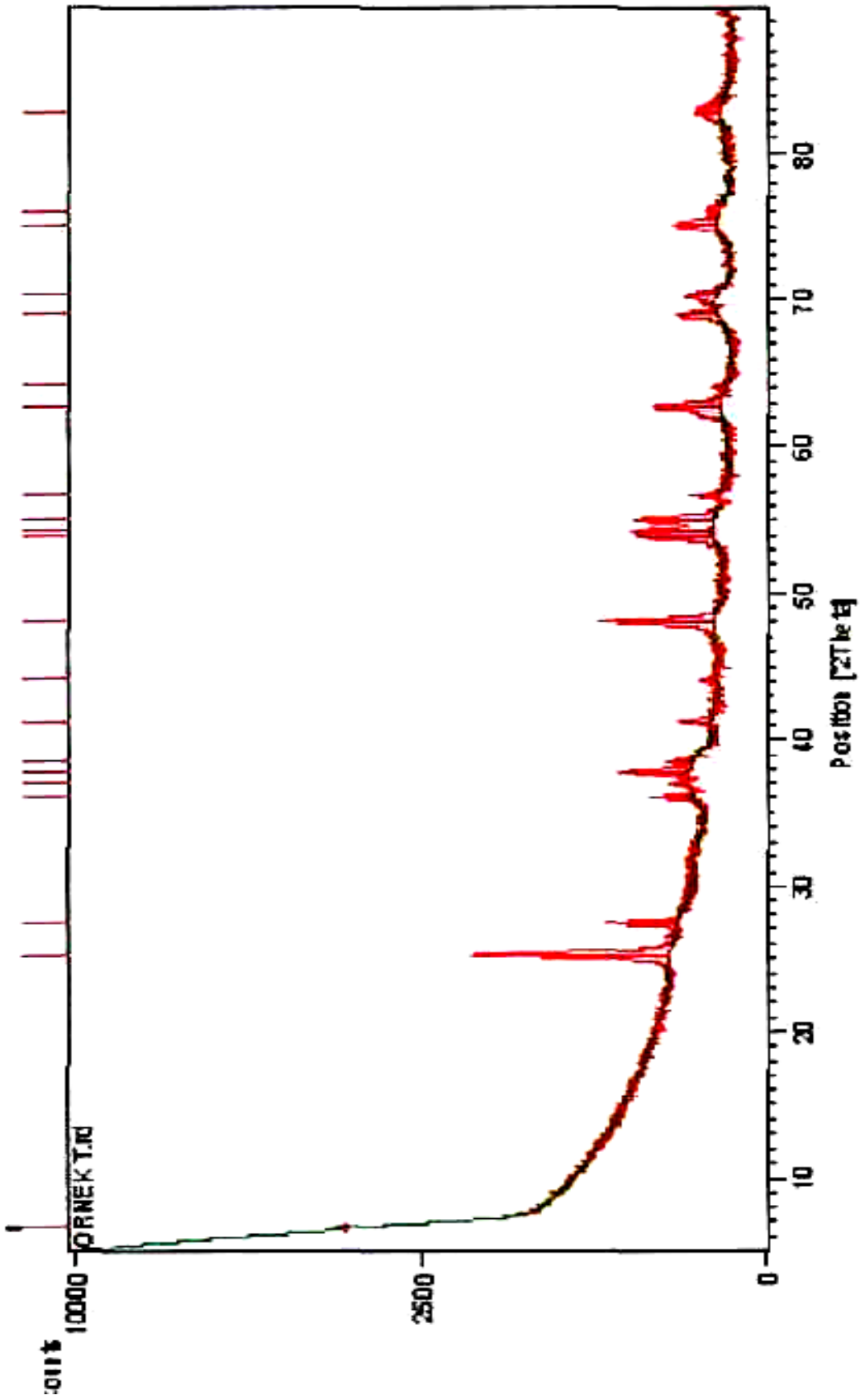
(a) (b)

Şekil 7.14 Teorik olarak ağırlıkça % 0.025 oranında AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün SEM görüntüleri (a) 1 x 1000 büyütme ile; (b) 1 x 3500 büyütme ile

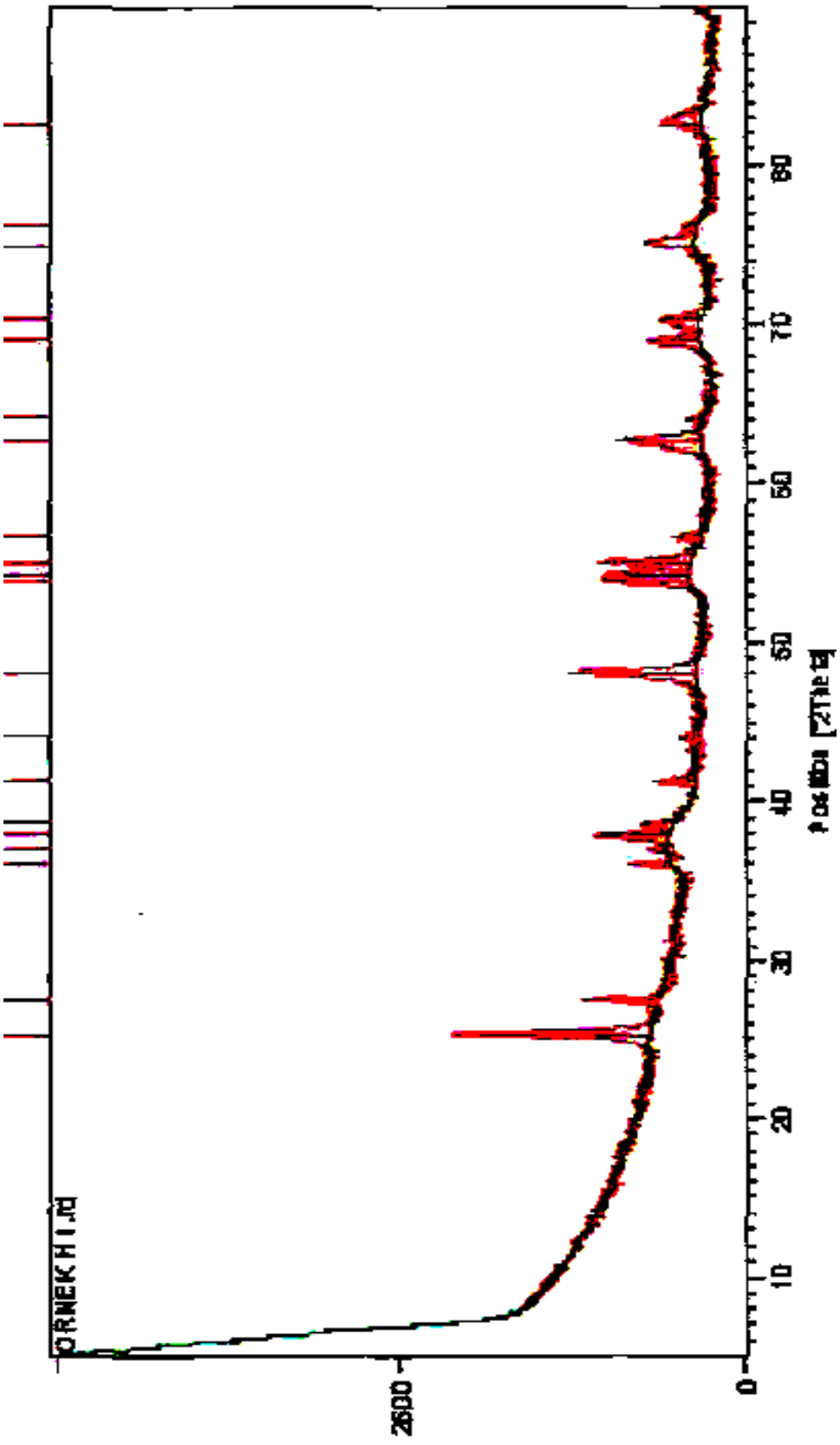
7.4.3 XRD Spektrumları

Anataz yüzeyinin AA ile modifikasyonu sonucunda, anataz yüzeyinde meydana gelen yüzey-yük transfer kompleksinin anatazın kristal yapısında bir değişim meydana getirip getirmediğini saptamak amacıyla, saf anatazın ve AA nın iki farklı konsantrasyonu ile modifiye edilerek hazırlanan fotokatalizörlerin XRD spektrumları Philips Panalytical X'Pert Pro markalı spektrofotometre ile çekilmiştir.

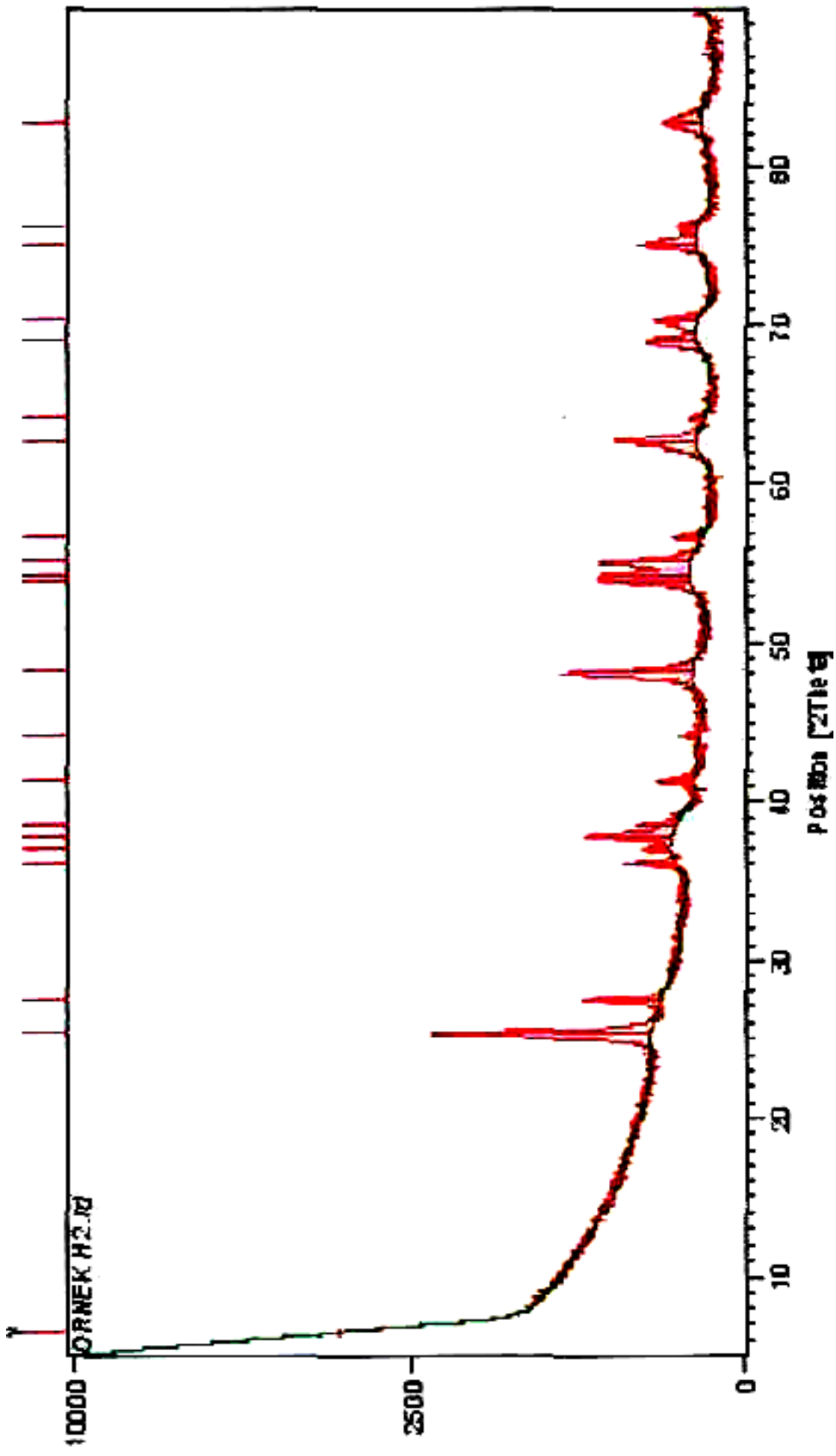
Şekil 7.15-17 da sırasıyla saf anatazın, teorik olarak % 0.100 ve % 0.025 AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörlerinin XRD spektrumları gösterilmiştir. Şekil 7.15 de gösterilen ve saf anataza ait olan XRD spektrumunda gözlenen iki pikten birisi anataz fazına ait iken diğer pik rutil fazına aittir. Bu piklerden yola çıkılarak saf anataza ait rutil ve anataz fazlarının yüzde oranları sırasıyla, % 26.1 ve %73.9 olarak hesaplanmıştır. Aynı hesaplamalar Şekil 7.16 ve 7.17 da verilen modifiye edilmiş anatazların XRD spektrumları için de yapılmış ve rutil ve anataz fazlarının yeni fotokatalizörlerde de bulunduğu ve bu fazların yüzde miktarlarında bir değişim olmadığı saptanmıştır. Ayrıca Şekil 7.15-16-17 kıyaslandığında her üç XRD spektrumunda da pik şekillerinin aynı olduğu gözlenmiştir. Pik keskinliğinin değişmemesi kristal yapının korunduğunun bir kanıtıdır.



Şekil 7.15 Saf anatazın XRD spektrumu



Şekil 7.16 Teorik olarak % 0.100 AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün XRD spektrumu



Şekil 7.17 Teorik olarak ağırlıkça % 0.025 AA içeren AA-TiO_2 fotokatalizörünün XRD spektrumu

7.4.4 DTA-TG Analizleri

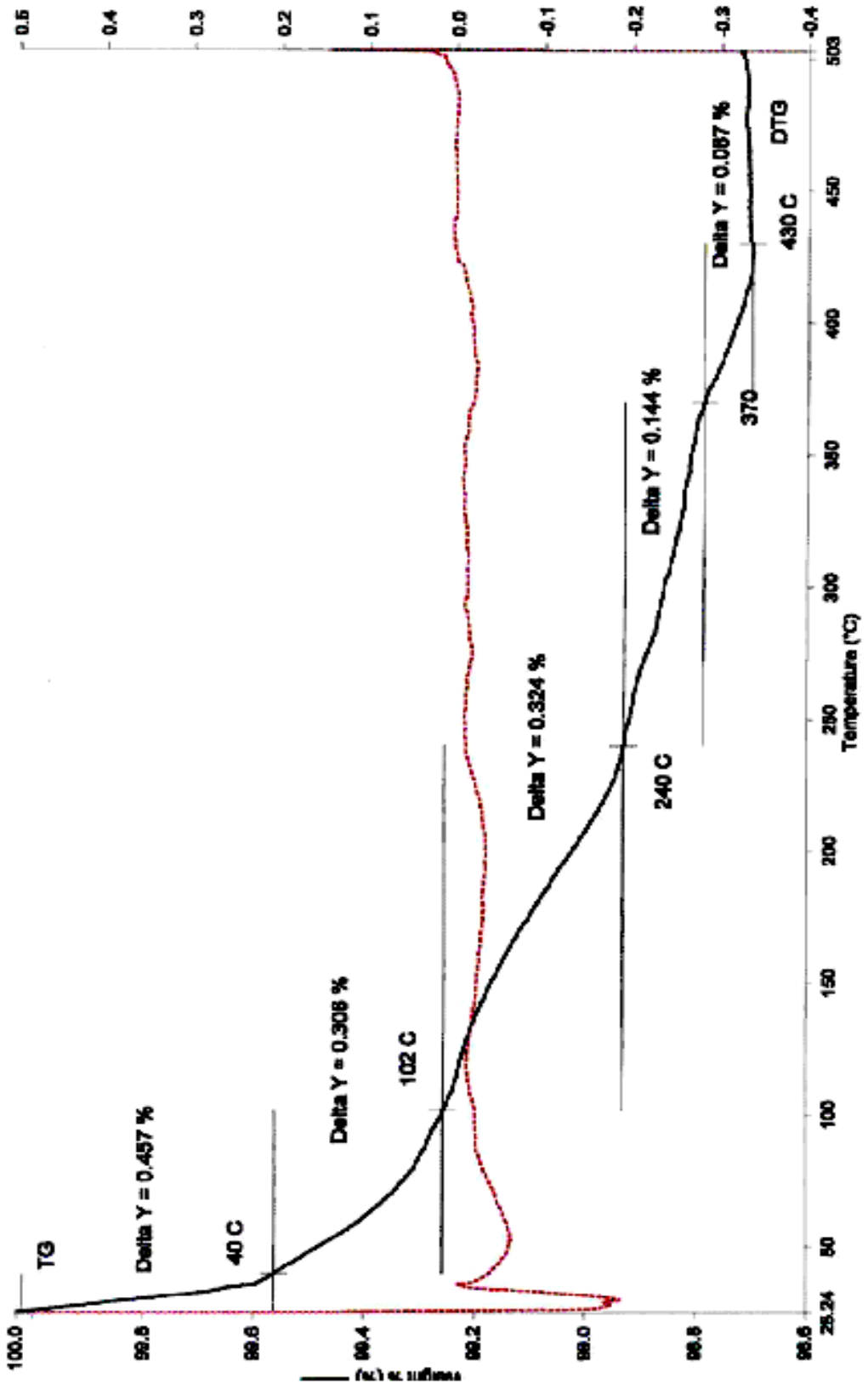
Elde edilen yeni fotokatalizörün termik özelliklerini belirleyebilmek amacıyla, ısı ile, oluşan kompleksin ve saf anatazın kütle kaybı ve endotermik pikte meydana gelen entalpi değişimleri incelenmiştir. İncelemeler Perkin Elmer Pyris Diamod DTA-TG cihazı ile yapılmıştır. Saf anatazın, saf AA nın, kıyaslama yapabilmek amacı ile titanyumizopropoksit kullanılarak aynı koşullarda hazırlanan ve yine teorik olarak ağırlıkça % 0.100 AA içeren saf kompleksin, teorik olarak ağırlıkça % 0.100 ve % 0.025 oranlarında AA içeren AA-TiO_2 komplekslerinin DTA-TG termogramları alınmıştır. Bu termogramlar sırasıyla Şekil 7.18-22 de gösterilmektedir.

Şekil 7.18 deki termogram incelendiğinde anatazın üç aşamalı olarak kütle kaybına uğradığı ve bu olayın 102 ^{0}C de başlayıp 430 ^{0}C de son bulduğu söylenebilir. Bu bozunmanın anatazın toplam kütlenin yalnızca % 0.55 i olduğu, 430 ^{0}C den sonra ise dayanıklılığını koruduğu ve hiçbir kütle kaybının olmadığı saptanmıştır.

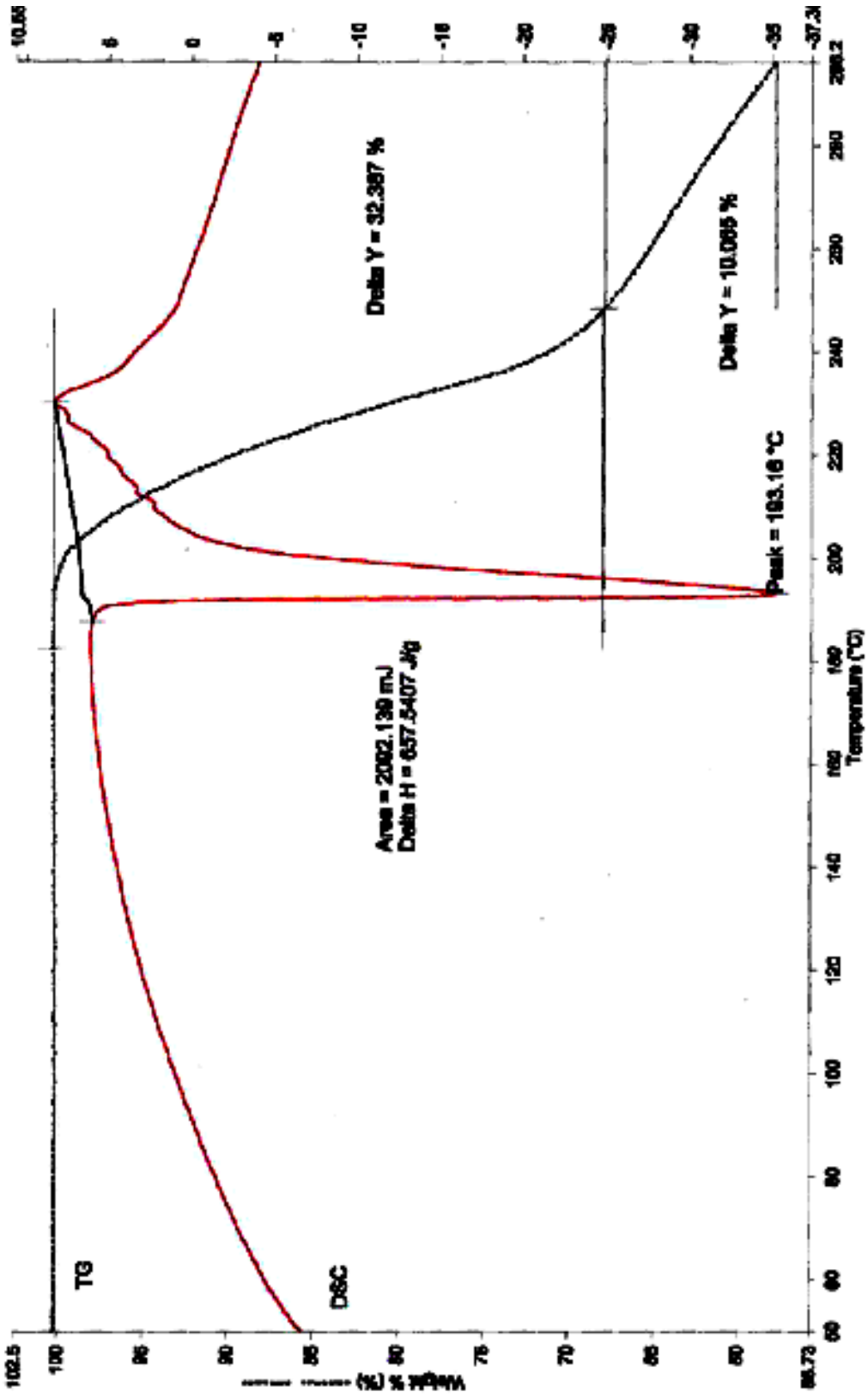
Şekil 7.19 de yer alan saf AA nın termogramına bakıldığında AA nın yapısında iki kademeli kütle kaybı olduğu, 190 ^{0}C ye kadar hiçbir kütle kaybı olmadan yapının korunduğu, ancak bu sıcaklıktan sonra 296 ^{0}C ye kadar toplam kütlenin % 42.45 sinin kaybolduğu ve 296 ^{0}C den sonra da yapının tekrar kararlı bir hal aldığı görülmektedir.

Şekil 7.20 deki saf kompleksin termogramı, bu kompleksin de 102 ^{0}C den sonra bozunmaya başladığını ve kütle kaybının üç aşamalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Kompleks 335 ^{0}C den sonra dayanıklıdır ve bu sıcaklığa kadar toplam kütle kaybı yalnızca % 5.22 dir.

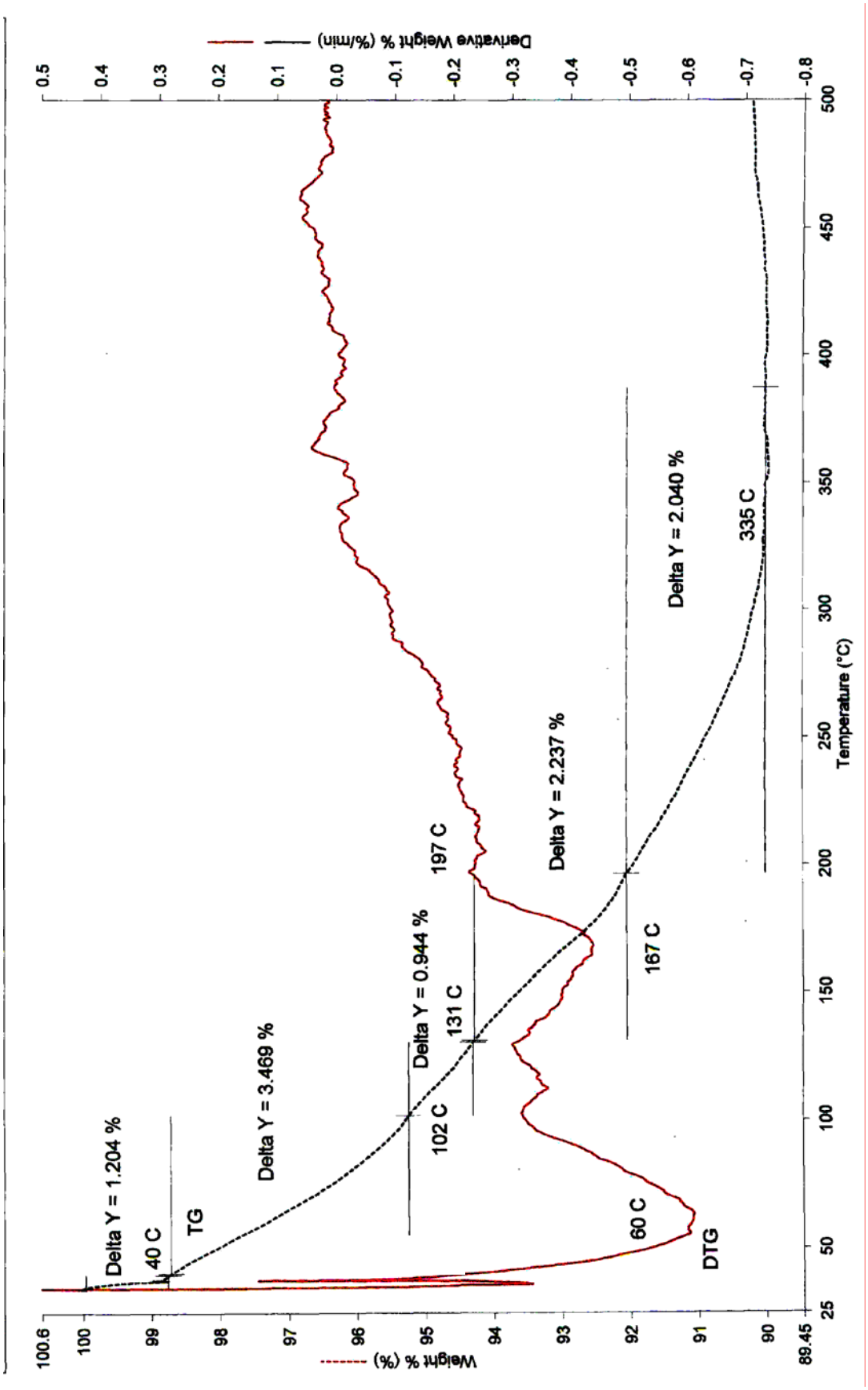
Şekil 7.21 deki teorik olarak ağırlıkça % 0.100 oranında AA içeren ve en etkin olduğu saptanan fotokatalizöre ait termogramdan, fotokatalizörün beklenildiği gibi dayanıklı bir yapıya sahip olduğu ve önemli oranda bir kütle kaybının gerçekleşmediği anlaşılmaktadır. Kütle kaybı toplam kütlenin yalnızca % 0.48 i kadardır. Şekil 7.22 deki termogramdan ise, teorik olarak ağırlıkça % 0.025 oranında AA içeren fotokatalizörün de, en etkin fotokatalizörün davranışlarına benzer davranışlar sergilediği ve toplam kütle kaybının % 0.36 oranında olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar, çalışma sıcaklığında yeni fotokatalizörün ısı ile bozunmadığını göstermekte olduğu kadar aynı zamanda TiO_2 partiküllerinin yüzeyinde AA-TiO_2 kompleksinin varlığını da göstermektedir.



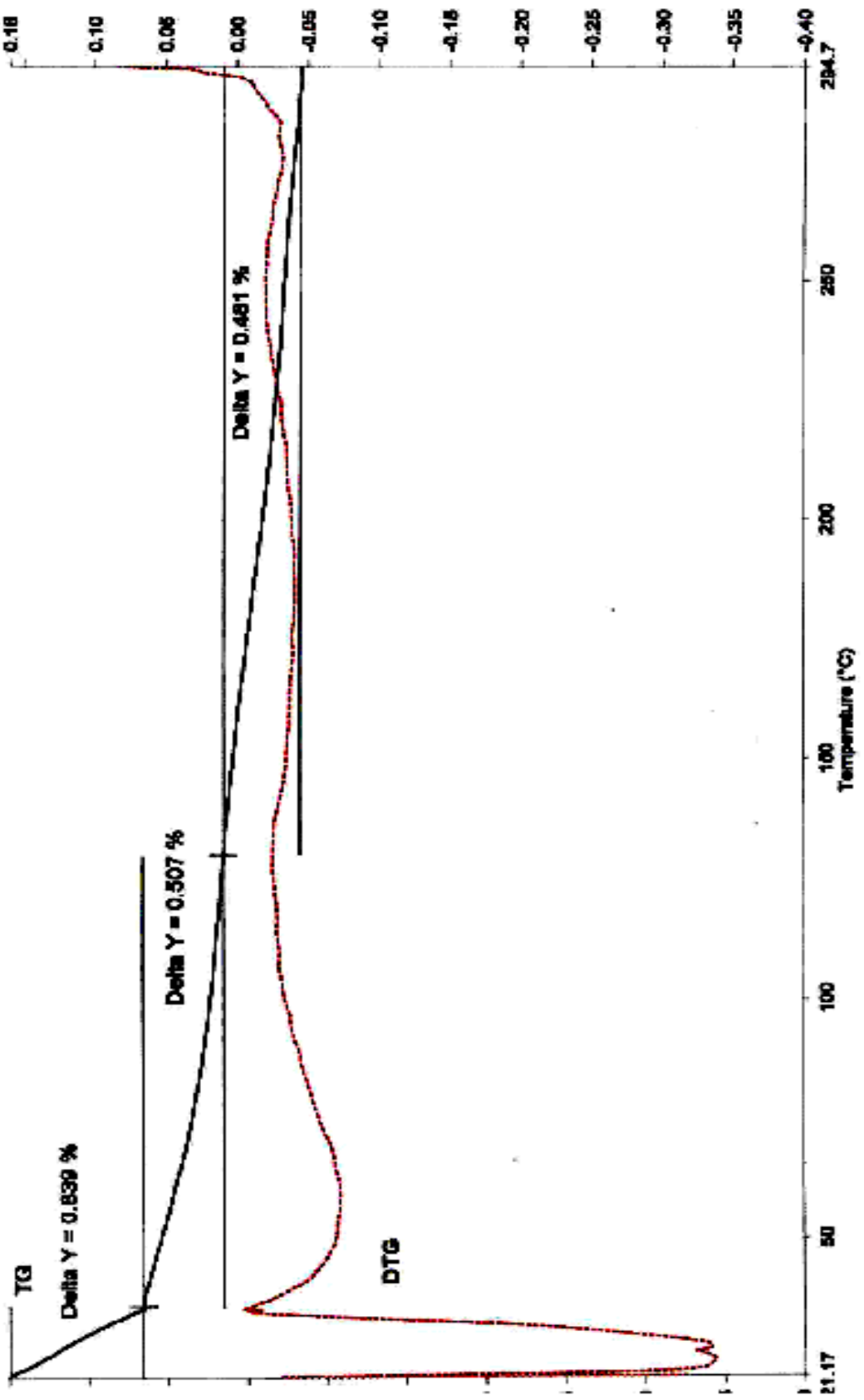
Şekil 7.18 Saf anatazın DTA-TG termogramı



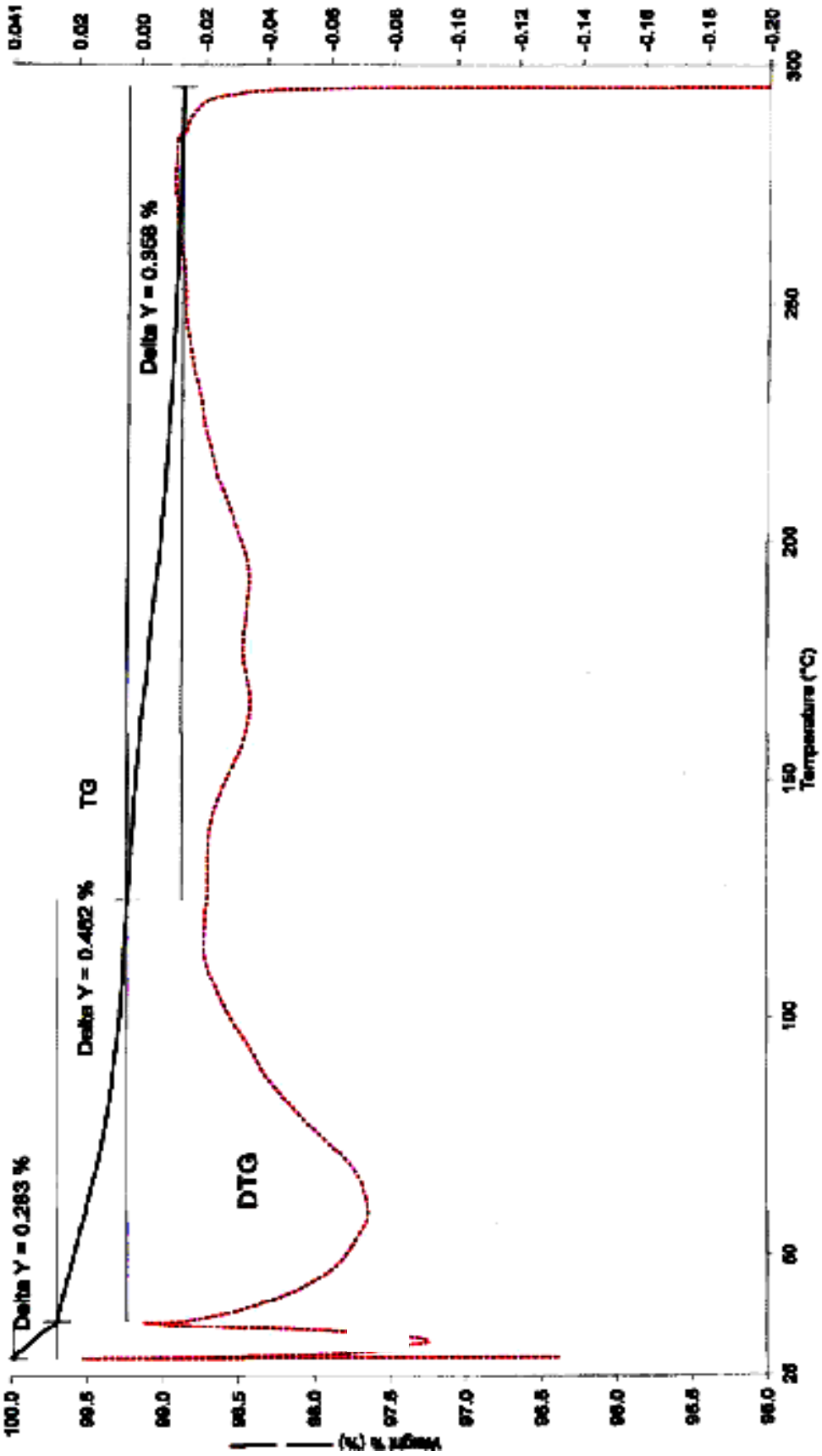
Şekil 7.19 Saf AA nın DTA-TG termogramı



Şekil 7.20 Teorik olarak ağırlıkça % 0.100 AA içeren saf kompleksin DTA-TG termogramı



Şekil 7.21 Teorik olarak ağırlıkça % 0.100 oranında AA içeren AA-TiO_2 kompleksinin DTA-TG termogramı



Şekil 7.22 Teorik olarak ağırlıkça % 0.025 oranında AA içeren AA-TiO_2 kompleksinin DTA-TG termogramı

Kuramsal Çalışma Sonuçları

7.5.1 Giriş

Hidrokinonun OH radikali ile yapmış olduğu reaksiyonun kinetiği Bölüm 6 da açıklandığı şekilde teorik olarak incelenmiştir. Reaksiy ıekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi amacı ile reaktan olan hidrokinonun, yarı-ampirik PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılarak, geometrisi optimize edilmiş, OH radikali ile olan reaksiyon yolları ve ürün dağılımları belirlenmiş ve kuantum mekaniksel yöntemlerle özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarına dayanarak hidrokinonun OH radikali ile olan reaksiyonunun ürün dağılımı belirlenmiştir.

7.5.2 Reaktanlar

İncelenen reaksiyonda reaktan konumunda bulunan hidrokinon için hazırlanmış olan model ve Z-matrisi kullanılarak PM3 yöntemi ile geometri optimizasyonu yapılmış ve Şekil 7.23 de gösterilmiştir. Sübstitüent gruplar ve atomlar tek bağlar etrafında döndürülerek en dayanıklı konformasyonu saptanmış, bu konformasyona ait olan optimum parametreler ve bu parametrelere dayanılarak hesaplanmış olan oluşum ısısı ΔH_f ve toplam enerji değerleri Çizelge 7.3 de listelenmiştir.

7.5.3 Radikaller

Hidrokinonun + ·OH reaksiyonu için mümkün olan iki ayrı reaksiyon yolu mevcuttur. Katılma reaksiyonu sonucu trihidroksisiklohekzadienil radikali, H-koparılması reaksiyonu sonucunda ise bir hidroksifenoksil radikali meydana gelir. Bu radikallerin optimum geometrik parametreleri Çizelge 7.4-5 de listelenmiş ve yapısı Şekil 7.24 de gösterilmiştir.

Elde edilen değerlerden görüldüğü gibi trihidroksisiklohekzadienil tipindeki radikalin meydana geldiği aromatik molekülden olan geometrik farklılıkları OH radikalinin bağlandığı karbon atomu etrafında olmaktadır. Bu karbon atomuna ait olan C-C bağlarının ortalama olarak 0.100 A^o uzadıkları, buna karşın bu bağlara komşu olan C-C bağlarının 0.019 A^o kısaldığı saptanmıştır. Bu sonuç reaksiyon merkezi olan karbon atomuna ait C-C bağlarının tek bağ, diğerlerinin ise çifte bağ karakteri taşıdığını göstermektedir. Ayrıca reaksiyon merkezi etrafındaki H-C-O açıları ortalama olarak 108.0^o , C-C-C açıları ise 119.0^o dir. Bu değerler de karbon atomunun sp^3 hibrid karbon atomuna dönüştüğünün en belirgin göstergesidir. Ayrıca trihidroksisiklohekzadienil tipindeki radikalde OH radikalinin

bağlandığı karbon atomunun halka düzleminden ortalama 1.0^{o} lik saptığı gözlenmiştir.

7.5.4 Geçiş Konumu Kompleksleri

Her geçiş konumu kompleksi için PM3 yöntemi kullanılarak moleküler orbital hesaplamaları yapılmış ve optimum özellikleri saptanmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 7.6-7de ve bu sonuçlara göre çizilmiş olan geometrik yapılar Şekil 7.25 de sunulmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre, geçiş konumu komplekslerinde geometrik yapı değişikliklerinin reaksiyon merkezi olan atom etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. OH grubunun bağlı olduğu karbon atomundan çıkan C-C bağlarının hidrokinona göre ortalama 0.01 A^{o} uzadıkları görülmektedir. Hidrokinon+ ·OH reaksiyonunda meydana gelen *orto* kompleksinde oluşmakta olan C-O bağ uzunluğu 1.365 A^{o} dır.

Katılma reaksiyonu sonucunda oluşan geçiş konumu kompleksinde OH radikali, oksijen atomu aromatik halkanın dışından halkaya yaklaşmakta ve halka düzlemi ile 104.7^{o} lik açı yapmaktadır. Radikalin hidrojen atomu ise, C-O-H açısı 100.0-110.0 ^{o} olacak şekilde halkanın dışına yönelmiştir.

Çizelge 7.7-8 deki değerler incelendiğinde *orto* katılmasının en olası reaksiyon yolu olduğu görülmektedir. Bu reaksiyon yolu, H-koparılması reaksiyonuna göre daha ekzotermik olup, oluşan geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısı ve enerjisi daha düşüktür.

7.5.5 Aktivasyon Enerjileri

Hidrokinon + ·OH reaksiyonlarının kinetik parametrelerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Olası reaksiyon yolları incelenmiş hesaplamalar 6.19 eşitliği ve en olası geçiş konumu olan *o*-kompleksinin parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 7.9 da sunulmuştur.

7.5.6 Hız Sabitleri

İncelenmiş olan hidrokinon + ·OH reaksiyonlarının hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar Çizelge 7.10 da gösterilmiştir. Bu reaksiyon hızları 300 K için hesaplanmıştır.

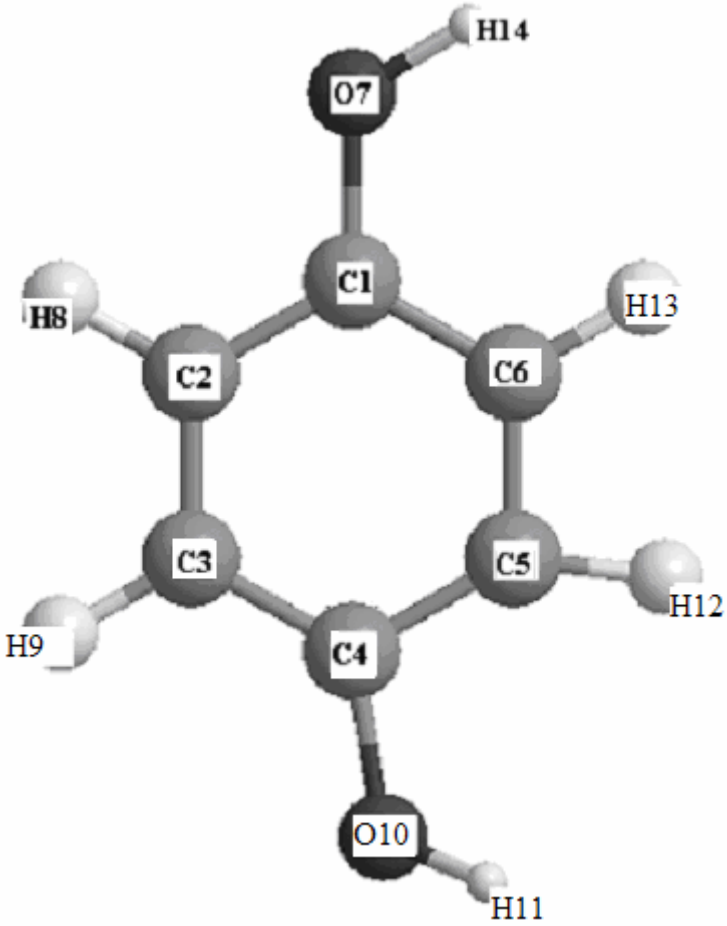
7.5.7 Ürün Dağılımı

Hidrokinonun olası reaksiyon yolları sonucunda oluşan ürün dağılımı Şekil 7.28 de sunulmaktadır. Şekil 7.28 den de görüldüğü gibi, hidrokinonun fotokatalitik degradasyon

reaksiyonu sonucunda, 1,2,4-trihidroksibenzen ve 4-hidroksifenoksil radikali olmak üzere iki ürün meydana gelmektedir. Oluşan ürünlerin bağıl miktarları reaksiyon yollarına ait hız sabiti değerleri kullanılarak hesaplanmış ve sırasıyla % 99.99 ve % 0.00 olarak bulunmuştur.

Çizelge 7.3 Hidrokinon molekülünün optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

	Teorik		Teorik
Bağ uzunlukları (A°)		**Dihedral Açılar (°)**	
C_1O_7	1.371	$H_{14}O_7C_1C_2$	0.0
O_7H_{14}	0.949	$O_7C_1C_6C_5$	180.0
C_1C_2	1.401	$C_1C_2C_3C_4$	0.0
C_2H_8	1.096	$H_8C_2C_1C_6$	180.0
C_2C_3	1.387	$C_2C_3C_4C_5$	0.0
C_3H_9	1.096	$H_9C_3C_2C_1$	180.0
C_3C_4	1.401	$C_3C_4C_5C_6$	0.0
C_4O_{10}	1.371	$O_{10}C_4C_3C_2$	180.0
$O_{10}H_{11}$	0.949	$H_{11}O_{10}C_4C_5$	0.0
C_4C_5	1.401	$C_4C_5C_6C_1$	0.0
C_5H_{12}	1.096	$H_{12}C_5C_4C_3$	180.0
C_6H_{13}	1.096	$C_5C_6C_1C_2$	0.0
C_6C_1	1.401	$H_{13}C_6C_5C_4$	180.0
C_5C_6	1.387	$C_6C_1C_2C_3$	0.0
Bağ Açıları (°)		**Enerji**	
$H_{14}O_7C_1$	107.7	ΔH_f (kcal/mol)	-66.062
$O_7C_1C_6$	115.9	E (eV)	-1390.55
$C_1C_2C_3$	119.5		
$H_8C_2C_1$	120.7		
$C_2C_3C_4$	119.3		
$H_9C_3C_2$	120.2		
$C_3C_4C_5$	121.0		
$O_{10}C_4C_3$	115.9		
$H_{11}O_{10}C_4$	107.7		
$C_4C_5C_6$	119.6		
$H_{12}C_5C_4$	120.7		
$C_5C_6C_1$	119.3		
$H_{13}C_6C_5$	120.2		
$C_6C_1C_2$	121.0		



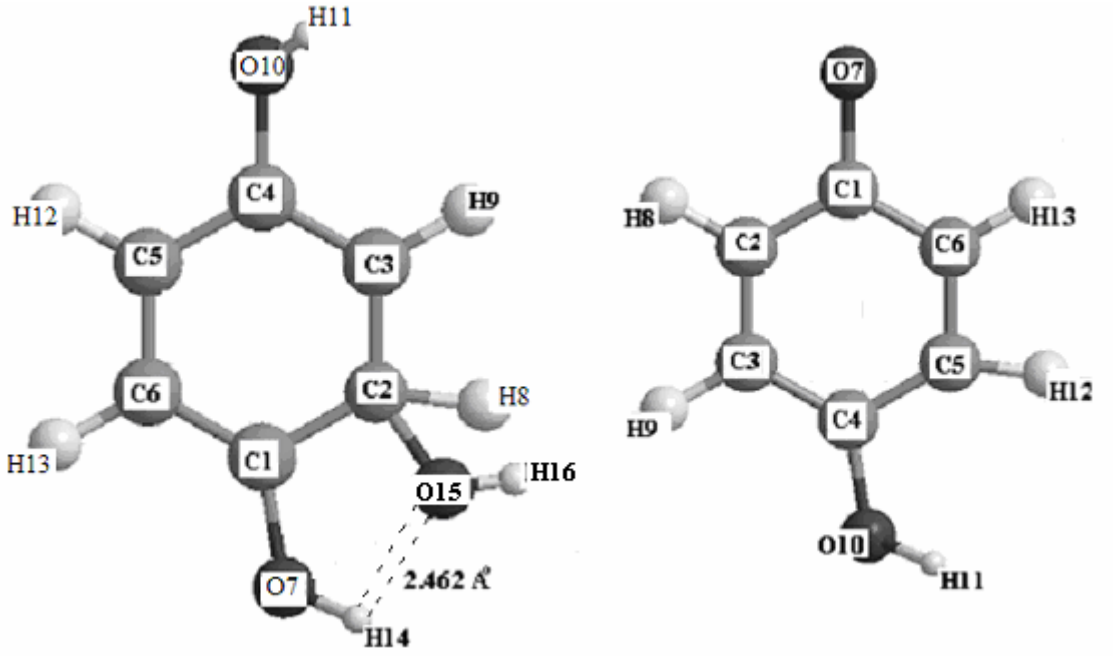
Şekil 7.23 Hidrokinon molekülünün optimum geometrik yapısı

Çizelge 7.4 4-hidroksifenoksil radikalinin geometrik parametreleri

	Teorik		Teorik
Bağ uzunlukları (A^0)		**Dihedral Açılar (^{0})**	
C_1O_7	1.232	$O_7C_1C_6C_5$	180.0
C_1C_2	1.468	$C_1C_2C_3C_4$	0.0
C_2H_8	1.096	$H_8C_1C_2C_6$	179.9
C_2C_3	1.371	$C_2C_3C_4C_5$	0.0
C_3H_9	1.097	$H_9C_3C_2C_1$	179.9
C_3C_4	1.423	$C_3C_4C_5C_6$	359.9
C_4O_{10}	1.358	$O_{10}C_4C_3C_2$	180.0
$O_{10}H_{11}$	0.950	$H_{11}O_{10}C_4C_5$	0.0
C_4C_5	1.421	$C_4C_5C_6C_1$	0.0
C_5H_{12}	1.097	$H_{12}C_5C_4C_3$	179.9
C_6H_{13}	1.096	$C_5C_6C_1C_2$	0.0
C_6C_1	1.469	$H_{13}C_6C_5C_4$	180.0
C_5C_6	1.373	$C_6C_1C_2C_3$	0.0
Bağ Açıları (^{0})		**Enerji**	
$O_7C_1C_6$	121.2	ΔH_f (kcal/mol)	-43.746
$C_1C_2C_3$	120.9	E (eV)	-1374.25
$H_8C_2C_1$	118.3		
$C_2C_3C_4$	119.8		
$H_9C_3C_2$	120.7		
$C_3C_4C_5$	121.3		
$O_{10}C_4C_3$	115.7		
$H_{11}O_{10}C_4$	108.4		
$C_4C_5C_6$	119.9		
$H_{12}C_5C_4$	119.8		
$C_5C_6C_1$	120.7		
$H_{13}C_6C_5$	120.7		
$C_6C_1C_2$	117.2		

Çizelge 7.5 1,2,4-trihidroksisiklohekzadienil radikalinin geometrik parametreleri

	Teorik		Teorik
Bağ uzunlukları (A°)		**Dihedral Açılar (°)**	
C_1O_7	1.357	$H_{14}O_7C_1C_2$	4.7
O_7H_{14}	0.950	$O_7C_1C_6C_5$	178.0
C_1C_2	1.512	$C_1C_2C_3C_4$	351.2
C_2H_8	1.119	$H_8C_2C_1C_6$	239.2
C_2C_3	1.494	$C_2C_3C_4C_5$	3.7
C_3H_9	1.096	$H_9C_3C_2C_1$	172.3
C_3C_4	1.380	$C_3C_4C_5C_6$	2.2
C_4O_{10}	1.370	$O_{10}C_4C_3C_2$	182.8
$O_{10}H_{11}$	0.949	$H_{11}O_{10}C_4C_5$	358.8
C_4C_5	1.426	$C_4C_5C_6C_1$	357.8
C_5H_{12}	1.096	$H_{12}C_5C_4C_3$	181.0
C5H6	1.096	$C_5C_6C_1C_2$	356.1
C_6H_{13}	1.393	$H_{13}C_6C_5C_4$	177.4
C_6C_1	1.414	$C_6C_1C_2C_3$	8.9
C_2O_{15}	0.949	$O_{15}C_2C_1C_3$	127.5
$O1_5H_{16}$	1.398	$H_{16}O_{15}C_2C_3$	54.3
Bağ Açıları (°)		**Enerji**	
$H_{14}O_7C_1$	108.0	$\triangle H_f$ (kcal/mol)	-100.245
$O_7C_1C_6$	116.6	E (eV)	-1699.29
$C_1C_2C_3$	112.8		
$H_8C_2C_1$	102.0		
$C_2C_3C_4$	121.2		
$H_9C_3C_2$	117.3		
$C_3C_4C_5$	122.3		
$O_{10}C_4C_3$	116.0		
$H_{11}O_{10}C_4$	107.7		
$C_4C_5C_6$	119.8		
$H_{12}C_5C_4$	120.4		
$C_5C_6C_1$	120.3		
$H_{13}C_6C_5$	119.5		
$C_6C_1C_2$	122.7		
$O_{15}C_2C_1$	111.5		
$H_{16}O_{15}C_2$	107.2		



(a) (b)

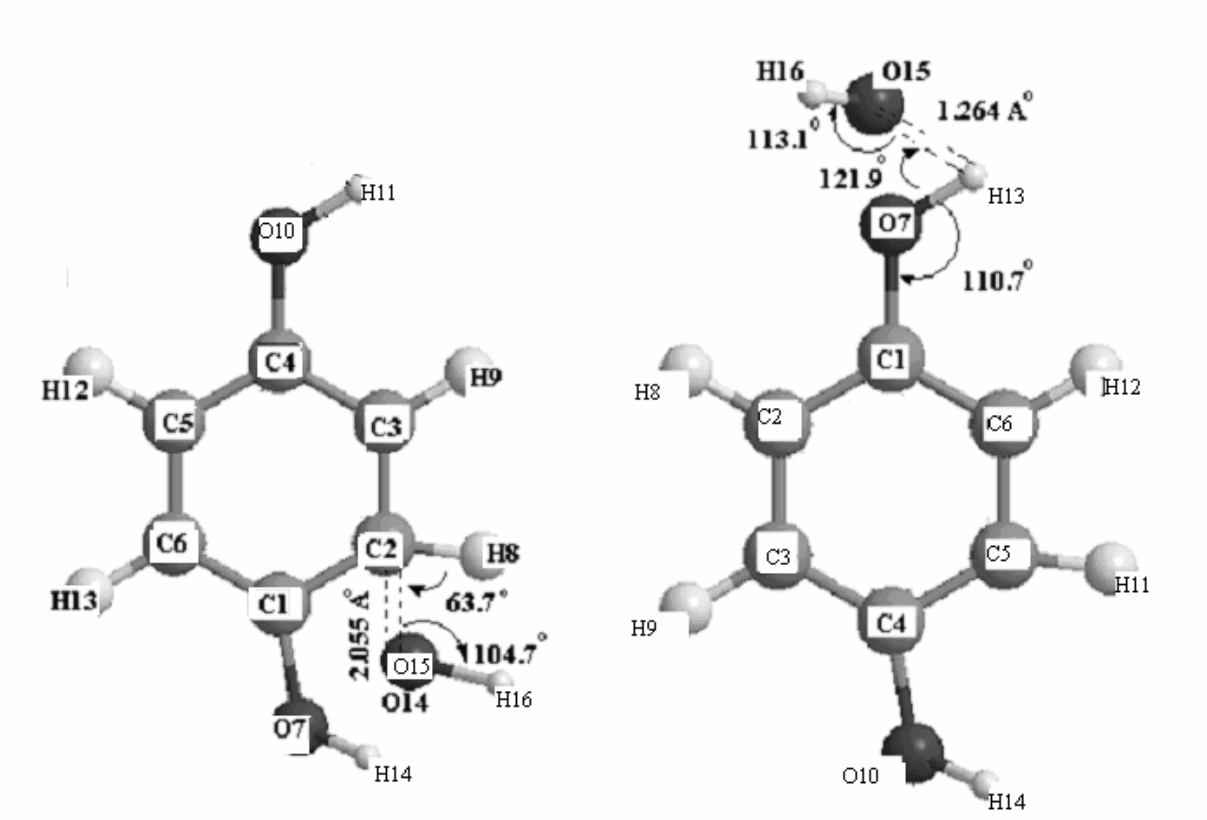
Şekil 7.24 (a) 1,2,4-trihidroksisiklohekzadienil radikalinin (b) hidroksifenoksil radikalinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 7.6 Hidrokinon + ˙OH radikali reaksiyonu için o-kompleksinin özellikleri

	Teorik		Teorik
Bağ uzunlukları (A°)		**Dihedral Açılar (°)**	
C_1O_7	1.365	$H_{14}O_7C_1C_2$	16.8
O_7H_{14}	0.950	$O_7C_1C_6C_5$	180.6
C_1C_2	1.417	$C_1C_2C_3C_4$	0.1
C_2H_8	1.108	$H_8C_2C_1C_6$	188.3
C_2C_3	1.403	$C_2C_3C_4C_5$	359.5
C_3H_9	1.096	$H_9C_3C_2C_1$	179.7
C_3C_4	1.401	$C_3C_4C_5C_6$	0.4
C_4O_{10}	1.369	$O_{10}C_4C_3C_2$	180.0
$O_{10}H_{11}$	0.949	$H_{11}O_{10}C_4C_5$	1.7
C_4C_5	1.410	$C_4C_5C_6C_1$	0.0
C_5H_{12}	1.096	$H_{12}C_5C_4C_3$	180.1
C_5H_6	1.390	$C_5C_6C_1C_2$	359.6
C_6H_{13}	1.096	$H_{13}C_6C_5C_4$	179.9
C_6C_1	1.406	$C_6C_1C_2C_3$	0.2
C_2O_{15}	2.055	$O_{15}C_2C_1C_3$	120.5
$O_{15}H_{16}$	0.941	$H_{16}O_{15}C_2C_3$	273.4
Bağ Açıları (°)		**Enerji**	
$H_{14}O_7C_1$	107.6	ΔH_f (kcal/mol)	-58.926
$O_7C_1C_6$	116.1	E (eV)	-1697.50
$C_1C_2C_3$	118.9	V (cm-1)	-274.98
$H_8C_2C_1$	120.8		
$C_2C_3C_4$	119.5		
$H_9C_3C_2$	120.0		
$C_3C_4C_5$	121.2		
$O_{10}C_4C_3$	115.9		
$H_{11}O_{10}C_4$	107.7		
$C_4C_5C_6$	119.6		
$H_{12}C_5C_4$	120.6		
$C_5C_6C_1$	119.5		
$H_{13}C_6C_5$	120.3		
$C_6C_1C_2$	121.1		
$O_{15}C_2C_1$	104.1		
$H_{16}O_{15}C_2$	104.7		

Çizelge 7.7 Hidrokinon + ˙OH radikali reaksiyonu için H-kompleksinin özellikleri

	Teorik		Teorik
Bağ uzunlukları (A°)		**Dihedral Açılar (°)**	
C_1O_7	1.351	$H_{16}O_{15}H_{13}O_7$	40.1
C_1C_2	1.414	$O_{15}C_{13}O_7C_1$	251.6
C_2H_3	1.386	$H_{13}O_7C_1C_2$	306.0
C_3C_4	1.410	$O_7C_1C_6C_5$	184.5
C_4C_5	1.408	$H_8C_2C_1C_6$	181.3
C_5C_6	1.389	$H_9C_3C_2C_1$	179.6
C_6C_1	1.412	$H_{10}C_4C_3C_2$	180.6
C_2H_8	1.096	$H_{14}O_{10}C_4C_3$	180.1
C_3H_9	1.096	$H_{11}C_5C_4C_3$	179.9
C_4O_{10}	1.366	$H_{12}C_6C_5C_4$	359.8
$O_{10}H_{14}$	0.949	$C_1C_2C_3C_4$	359.5
C_5H_{11}	1.096	$C_2C_3C_4C_5$	0.0
C_6H_{12}	1.096	$C_3C_4C_5C_6$	1.0
O_7H_{13}	1.020	$C_4C_5C_6C_1$	358.2
$H_{13}O_{15}$	1.264	$C_5C_6C_1C_2$	1.3
$O_{15}H_{16}$	0.940		
Bağ Açıları (°)		**Enerji**	
$O_7C_1C_2$	121.1	ΔH_f (kcal/mol)	-51.503
$H_8C_2C_1$	120.0	E (eV)	-1697.18
$H_9C_3C_2$	120.4	V (cm-1)	-219.06
$O_{10}C_4C_3$	115.8		
$H_{14}O_{10}C_4$	108.0		
$H_{11}C_5C_4$	120.6		
$H_{12}C_6C_5$	120.3		
$C_1C_2C_3$	119.6		
$C_2C_3C_4$	119.3		
$C_3C_4C_5$	121.1		
$C_4C_5C_6$	119.5		
$C_5C_6C_1$	119.5		
$C_6C_1C_2$	120.7		
$H_{13}O_7C_1$	110.7		
$O_{15}H_{13}O_7$	121.9		
$H16O_{15}H_{13}$	113.1		



(a) (b)

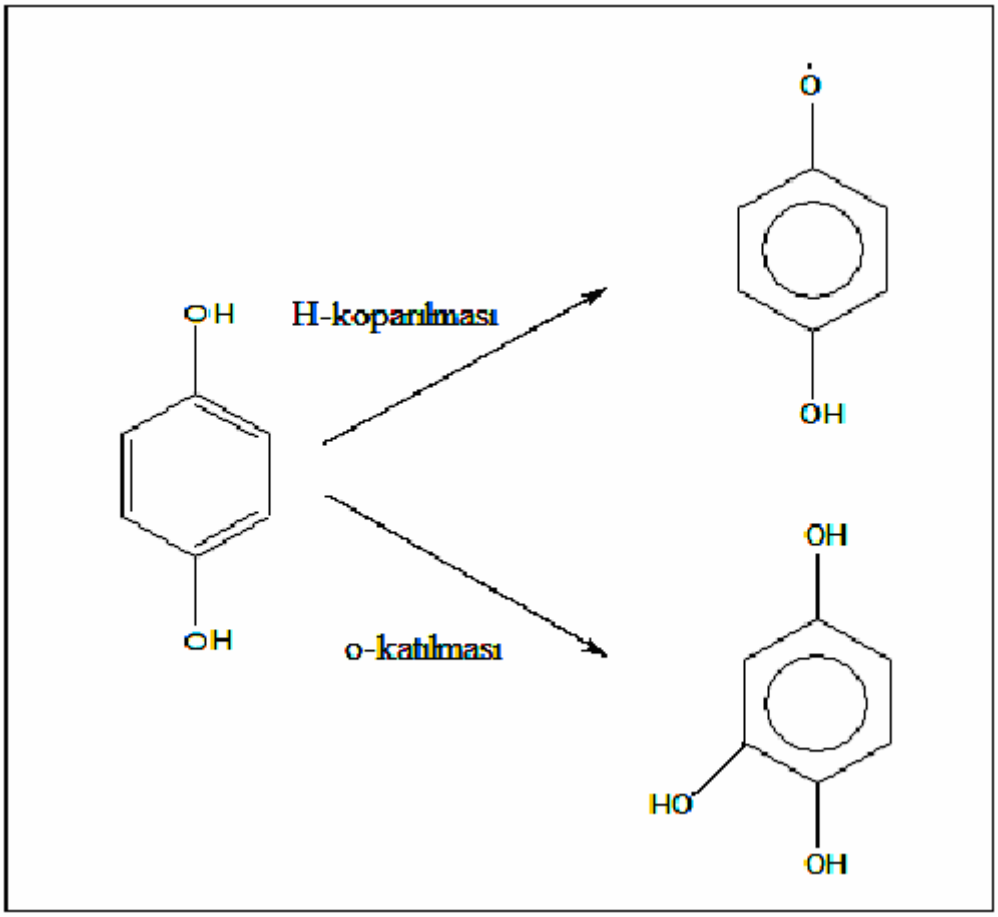
Şekil 7.25 Hidrokinon + ˙OH reaksiyonu için (a) o- kompleksi (b) H-kompleksi

Çizelge 7.8 Reaksiyon yollarına ait parametreler

Hidrokinon + •OH	E_a (k.cal.mol^{-1})	ΔH_r(k.cal.mol^{-1})
H-koparılması	11.713	-37.301
o-katılması	4.295	-34.034

Çizelge 7.9 Hidrokinon + ·OH reaksiyonlarının hız sabitleri

$k_{o\text{-katılması}}$	$k_{H\text{-koparılması}}$	k_{toplam}
8.060×10^{-15}	3.669×10^{-20}	3.224×10^{-14}



Şekil 7.26 Hidrokinon + ·OH reaksiyonunun ürün dağılımı

7.6 Fotokatalizörün Modelleme Sonuçları

Bölüm 6.6 da açıklandığı gibi, saf anatazın Şekil 6.3 de gösterilen kristal yapısına ait geometrik parametreler sabit tutularak elektronik özellikleri DFT yöntemi ile belirlenmiştir. Hibrid B3LYP fonksiyoneli ve çift-zeta LANL2DZ temel seti kullanılarak elde edilen sonuçlar çizelge 7.10 da sunulmaktadır.

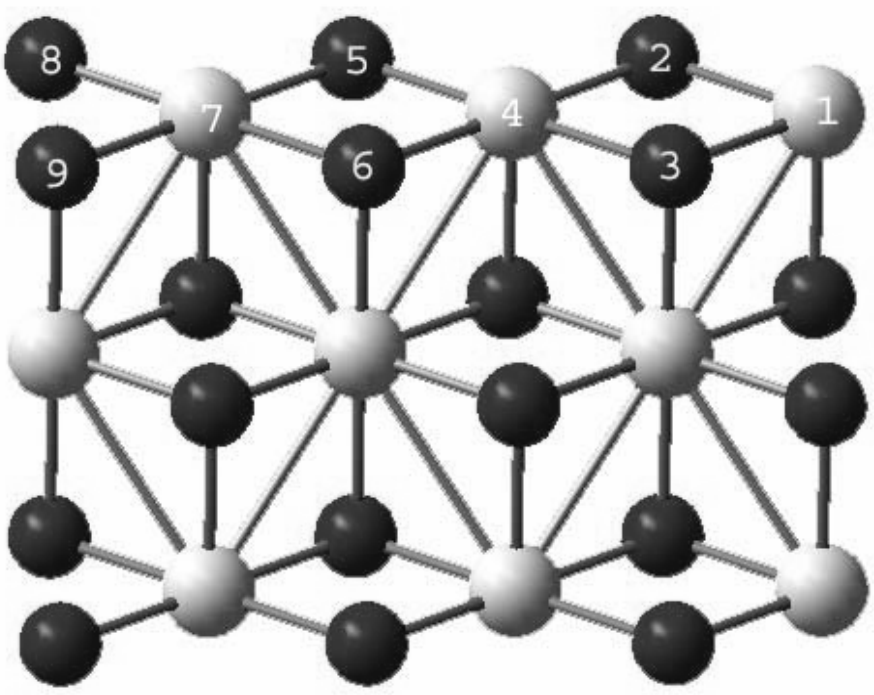
Çizelge 7.10 Fotokatalizörün modellenmesi sonucunda elde edilen elektronik özelliklerin karşılaştırılması

	Saf TiO_2	**AA ile Modifiye Edilmiş TiO_2**
E_{HOMO} (eV)	-3.678	-2.400
E_{LUMO} (eV)	-1.193	-1.283
ΔE (eV)	2.490	1.120
λ (nm)	498.5	1108.3

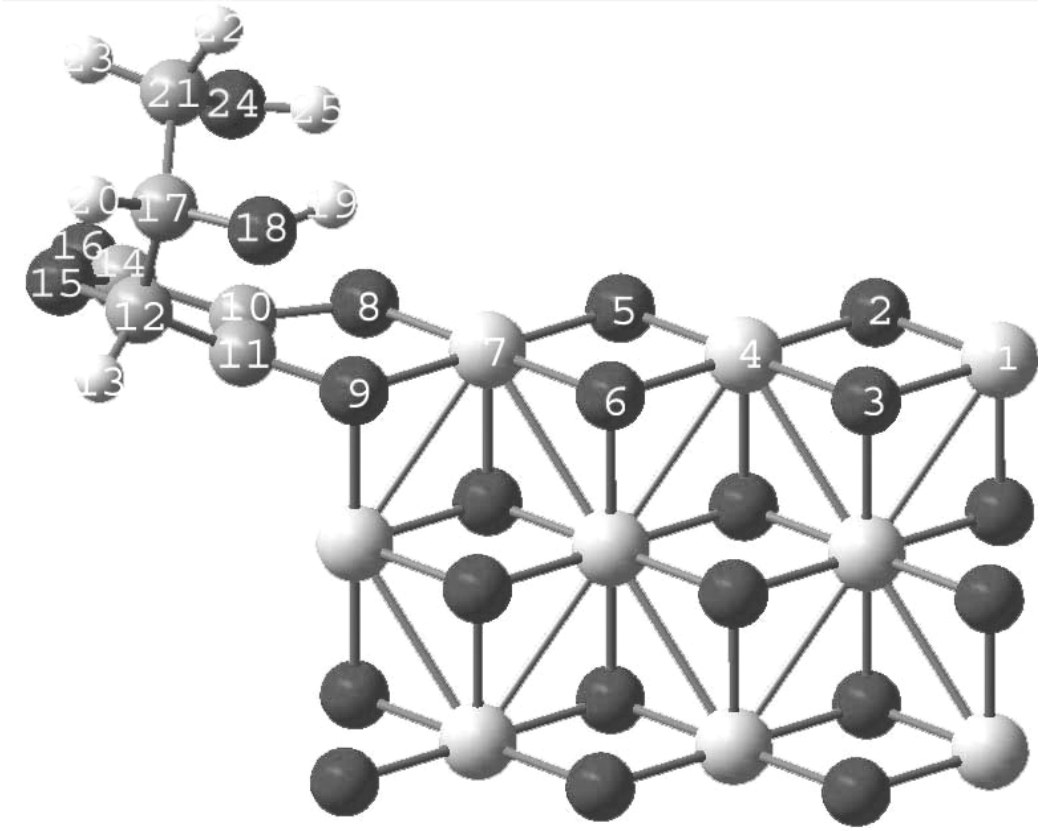
Çizelge 7.10 dan görüldüğü gibi, TiO_2 nin band boşluğuna karşı gelen dalga boyu, yüzeyi AA ile modifiye edildiğinde 1108.3 nm ye kadar bir artış göstermektedir. Şekil 7.27 de saf TiO_2 nin ve Şekil 7.28 de AA ile modifiye edilmiş TiO_2 nin modelleri gösterilmiştir. Çizelge 7.11 de saf TiO_2 ye ve AA ile modifiye edilmiş TiO_2 ye ait Mulliken yükleri gösterilmiştir. Yüzeydeki yük dağılım değerlerinde meydana gelen değişimlerden de görüldüğü gibi, kompleks oluşumuna uygun olarak AA nın 2,3-endiol oksijenlerinden yüzeydeki titanyum katyonlarına elektron transferi olmakta ve bu atomların yük yoğunlukları değişmektedir.

Çizelge 7.11 Saf TiO_2 nin ve modifiye edilmiş TiO_2 nin Mulliken yükleri

Mulliken Yükleri		
Atom No	**AA ile Modifiye Edilmiş TiO_2**	**Saf TiO_2**
9 O	-0.612667	-0.617991
7 Ti	1.017123	1.072745
8 O	-0.487148	-0.396948
6 O	-0.751414	-0.754071
5 O	-0.615145	-0.630440
4 Ti	1.214956	1.305406
3 O	-0.771370	-0.771522
2 O	-0.638271	-0.637426
1 Ti	0.959575	0.981654



Şekil 7.27 Saf TiO_2 nin modeli



Şekil 7.28 Modifiye edilmiş TiO_2 nin modeli

7.7 SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1) Hidrokinonun sulu TiO_2 suspansiyonlarındaki fotokatalitik degradasyonu görünür birinci mertebedendir. Degradasyon hız sabiti hidrokinonun başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır.

2) AA kullanılarak TiO_2 yüzeyinin modifikasyonu ile elde edilen yeni fotokatalizörler, degradasyon reaksiyonlarının hızını arttırmıştır. Ancak degradasyon reaksiyonlarının mekanizmasında bir değişiklik olmamıştır.

3) AA ile TiO_2 yüzeyinin modifikasyonu sonucunda, anatazın yüzey özelliklerinde değişimler meydana gelmiştir. Yüzeyde bulunan taneciklerin boyutları büyümüş, yüzeyin homojen yapısı bozulmuş ve gözenekliliği artmıştır.

4) TiO_2 yüzeyinin modifikasyonu kristal yapısında bir değişikliğe yol açmamıştır. Anataz ve rutil fazlarının oranları değişmeden aynı kalmıştır.

5) Hidrokinonun + $^{\bullet}OH$ radikali reaksiyonu için, o-katılması ve H-koparılması olmak üzere iki olası reaksiyon yolu mevcuttur. Bu reaksiyon yollarından en olası olan o-katılmasıdır.

6) Hidrokinonun fotokatalitik degradasyonu sonucunda oluşan en olası birincil ara ürün 1,2,4-trihidroksisiklohekzadienildir. Bu ürün daha sonra 1,2,4-trihidroksibenzene dönüşmektedir.

7) Yüzeyinin AA ile modifiye edilmesi sonucunda, TiO_2 nin band boşluğuna karşı gelen dalga boyunda bir artış meydana gelmiştir..

8) Kompleks oluşumu ile birlikte AA nın 2,3-endiol oksijenlerinden yüzeydeki titanyum katyonlarına elektron transferi olmuş ve yüzey yük dağılımları değişmiştir.

KAYNAKLAR

Alberty, R.A. ve Silbey, R.J. (1992), Physical Chemistry, 1st Ed., John Wiley and Sons Inc., Canada

Al-Ekabi, H., Serpone, N., (1988), "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis 1.Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO_2 Supported on a Glass Matrix" J. Phys. Chem., 92:5726-5731

Al-Sayyed, G., D'Oliveria, J.C. ve Pichat, P. (1991), "Semiconductor-Sensitized Photodegradation of 4-Chlorophenol in Water", J.Photochem.Photobiol a:Chem., 58:99-114

Atkinson, R.(1985), "Kinetics and Mechanism of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions", Chem. Rev., 85:69-201

Atkins,P.W. ve Friedman, R.S.(1997), Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford Univertsity Pres Inc., New York

Bahnemann, D.W., Bockelmann, D., and Goslıch, R., (1991) "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Iluminated TiO_2 Suspensions" Solar Energy Materials, 91:564-583

Bahnemann, D., Cunnigham, J.,Fox, M.A., Pelizetti, E., Pichat, P. Ve Serpon, N., in: G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds) (1994), Aquatic and Surfacce Photochemistry, Lewis, Baco Raton, F.L., 261

Benson, S.W., (1976), "Thermochemical Kinetics" Second Ed. John Wiley and Sons, 302, USA

Bossmann, S.H., Gob, S., Siegenthaler, T.B., Andre, M., Ranjit, K.T., Willner, I., (2001), "An N,N'-dialkyl-4,4'bipyridinium-modified-titanium dioxide Photocatalyst for Water Remediation-observation and Aplication of Supramolecular Effects In Photocatalytic Degradation Of Donor Organic Compounds", Fres. J. Anal. Chem. 371, 621-628

Clark, T.(1985), A Handbook of a Computational Chemistry, John Wiley and SonsInc.,USA

Castellan, G.W., (1983), Physical Chemistry, 3rd Ed., Addison –Wesley Publishing Company Inc., USA

Cermanati L., P. Pichat, C. Guillard, A. Albini, (1997), J.Phys. Chem. B 101:2650

Çınar, Z., (1988), "Kuantum Kimyası", Çağlayan Kitabevi, 2.Baskı, Beyoğlu, İstanbul

Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2002), "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO_2 suspensions: Theoretical prediction of the intermediates", J.Photochem. Photobiol. A: Chem, 146:189-197

Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2001), "Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO_2 suspensions,

J.Photochem. Photobiol. A: Chem, 139:225-232

Çınar, Z., San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G., (2004), "An experimental and theoretical investigation of the photocatalytic degradation of meta-cresol in TiO_2 suspensions: a model for the product distribution, J.Photochem. Photobiol. A: Chem,, 139:225-232

Das, S., Muneerr, M., Gopidas, K.R., (1992), J.Photochem. Photobiol. A., 64:231

D'Oliverie, J.C., Minero, C., Pelizetti, E., Pichat, P., (1993) J.Photochem. Photobiol. A: Chem,, 72:261

D'Oliverie, J.C., Al-Sayyed, G., Pichat, P., (1990), Environ. Sci. Technol., 24:990

Draper, R.B., Fox, M.A., (1990), Langmuir, 6:1396

Dieckmann, M.S., Gray, K.A., (1996), Wat. Res., 30:1169

Dewar, M.J.S. ve Thiel,W. (1977), "Grand States of Molecules 38. 'The MNDO Method Approximations and Parameters", J.Am.Chem.Soc., 99:4899-4907

Foresman J.B. ve Frish E., (1996); Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc.,USA

Hanna ,M.W. (1981), Quantum Mechanics in Chemistry, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Masachusetts.

Hsiao C.Y., Lee C.L., Ollis D.F., (1983), "Heterogenous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane, Chloroform and Carbontetra chloride With Illumunated TiO_2 Photocatalyst. J Catal. 82, 418-423

Kılıç, M., (2004) "Siyano Grubu İçeren Sıvı Kristal Moleküllerin Elektronik Yapıları ve Mezomorfik Özelliklerinin Moleküler Mekanik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi", Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, İstanbul

Kormann, C., Bahnemann, D.W., and Hoffmann, M.R., (1988), "Photocatalytic Production of H_2O_2 and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO_2 , ZnO and Desert Sand" Environ. Sci. Technol., 22:798

Kormann, C., Bahnemann, D.W., and Hoffmann, M.R., (1991), "Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO_2 Suspensions" Environ. Sci. Technol., 25:494

Laidler, K.J. and Meiser, J.H. (1982), Physical Chemıstry, The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., California

Levine, I.N.(1983), Quantum Chemistry, Allyn and Bacon Inc., Boston

Levine, I.N., (1988) "Physical Chemistry", McGraw Hill Book Company, Third Ed., Singapure

Li, S., Zheng, F., Liu, X., Wu, F., Deng, N., Yang, J., (2005), "Photocatalytic Degradation of p-nitropheol on Nanometer Size Titanium Dioxide Surface Modified With 5-sulfosalicylic

Acid", Chemosphere 61, 589-594

Li, X.Z. Li, F.B.,(2001), "Study of Au/Au^{3+}-TiO_2 Photocatalysts Towards Visible Photo-oxidation forWater and Waste Water Treatment" , Environ. Sci. Technol. 35, 2381-2387

Lowe,J.P.(1993) Quantum Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, USA

Lu, G., Linsebigler, A., Yates, J.T., (1995), J. Phys. Chem. 99:6726

Matthews, R.W., (1987), "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide", J. Phys. Chem., 91:3328-3333

Matthews, R.W., Mcevoy, S.R., (1992), J.Photochem. Photobiol. A: Chem, 64:251

Matthews, R.W., Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., (1993) "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air:in ", Elsevier Sciense Publishers, 121-138

Mills, A., Le Hunte, S., (1997), J.Photochem. Photobiol. A108:1

Moore,W.J.(1983), Basic Physical Chemistry, Prentice Hall Inc.,USA.

Mortimer C. E., "Modern Üniversite Kimyası", (1988), Cilt 1, Çağlayan Kitabevi, İstanbul

Natura NC., Funaga N., No MG., (1998), Thin Solid Films, 322,6

Ollis D.F., Hsiao C.Y., Budiman L., Lee C.L., (1984),"Heterogenous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes", J.Catal. 88, 89-96

Ollis, D.F., (1985), "Contaminant Degradation in Water", Environ. Sci. Technol., 19:480

Ollis, D.F., Pelizetti, E., Serpone, N., (1991) Environ. Sci. Technol., 25:1523

Pichat, P., (1997), "Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water:By-products, pathways and mechanisms", Wat.Sci.Tech.,35:73-78

Primet M., Pichat P., Mathew M.V., (1971), 75(P), 1216-1220

San N., (1997), "Heterojen Fotokatalitik Degradasyon; Aromatik Kirleticilerin Sulu TiO_2 Suspansiyonlarında Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi", Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, YTÜ, İstanbul

Sarıkaya Y., "Fizikokimya", Gazi Kitabevi

Sclafani, A., Palmisano, L., Davi, E., (1991), J.Photochem. Photobiol. A:, 56:113

Sekiya T, Igarashi M., Kurita S., Tokekawa S., Fujisawa M., (1998) J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 92, 247-250

Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P., (1997), J. Catal. 167:25

Stewart, J.J.P.; (1990a) Reviews in Computational Chemistry, Edited by Lipkowitz, K.B.,Boyd, D.B., VCH Publishersa Inc., USA.

Stewart, J.J.P.; (1990b), "MOPAC6.00 Release Notes", USA

Suri RPS, Liu J, Hand DW, Crittenden JC, Perram DL, Mullins ME.(1993) "Heterogenous

Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", Water Environ Res; 65:665-73

Tunalı N. K., Özkar S., "Anorganik Kimya", (1999), Gazi Kitabevi, 4. Baskı, Ankara

Verschueren, K., (1983), "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals" Second Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York

Xagas A.P., Bernard M.C., Hugot-Le Goff A., Spyrellis N., Loizos Z., Falaras P., (2000), "Surface Modification And Photosensitisation Of Tio2 Nanocrystalline Films With Ascorbic Acid", J.Photochem.Photobiol. A:Chem., 132, 115-120

Wei, Y.T., Wan, C., (1992) J.Photochem. Photobiol. A: , 69:241

Wei, Y.T., Wang, Y.Y., Wan, C., (1990) J.Photochem. Photobiol. A: , 55:115

Zang, L., Macyk,w., Lange, C., Maiser, W.F., Antonius, C., Meissner, D., Kisch, H., (2000), "Visible-Light Detoxification And Charge Generation By Transition Metal Chloride Modified Titania", Chem.-Eur.J. 2, 379-384

Zerner, M.C.(1990)Reviews in Computational Chemistry, edited by Lipkowitz, K.B, Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA

Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C., Shen, R., (2002), Improvement of photocatalytic activity of TiO2 by Sn implantation. Vacuum 65, 155-159

Ou Y., Lin J., Zou H., Liao D., (2005), Journal of molecular photocatalysis A: Chemical 241 59-64

Rajh T., Nedeljkovic J.M., Chen L.X., Poluektov O., Thurnauer M.C., (1999), J. Phys. Chem.B, 103,3515-3519

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	30.06.1983	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1997-2000	Özel Uğur Lisesi
Lisans	2000-2004	Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2004-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü, Fizikokimya Programı