

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AROMATİK KİRLETİCİLERİN FOTOKATALİTİK
DEGRADASYON REAKSİYONLARININ
HIZLANDIRILMASI**

**KATEKOLÜN Fe^{3+} İYONLARI İLE KATKILANDIRILMIŞ
 TiO_2 BERABERİNDEKİ FOTOKATALİTİK
DEGRADASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Özlem YAZICI

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	i
KISALTIMA LİSTESİ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iii
ÇİZELGE LİSTESİ	iv
ÖNSÖZ	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1 GİRİŞ.....	1
2 HETEROJEN FOTOKATALİTİK DEGRADASYON	4
2.1 Giriş	4
2.2 Fotokatalitik Sistem	4
2.3 Yarı İletken Fotokatalizörler	5
2.4 Katıların Elektronik Yapıları	7
2.4.1 Serbest Elektron Gazı Teorisi	7
2.4.2 Fermi-Dirac Dağılımı	8
2.4.3 Band Teorisi	9
2.5 Katıların Sınıflandırılması	10
2.5.1 İletkenler	10
2.5.2 Yalıtkanlar	11
2.5.3 Yarı İletkenler	11
2.5.3.1 Öz yarı iletkenler	12
2.5.3.2 Elektronlar ve Boşluklar	12
2.5.3.3 Safsızlık Yarı İletkenleri	13
2.5.3.3.1 n-Tipi Yarı İletkenler	13
2.5.3.3.2 p-Tipi Yarı İletkenler	14
2.5.3.4 Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler	15
2.6 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	15
3 HESAPSAL YÖNTEMLER	18
3.1 Elektronik Yapı Yöntemler	18
3.1.1 Giriş	18
3.1.1.1 Schrödinger Denklemi	19

3.1.1.2	Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	20
3.1.1.3	Varyasyon Teoremi	22
3.1.1.4	Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu (L.C.A.O.)	22
3.1.1.5	Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi	24
3.1.1.6	Hartree-Fock Eşitlikleri	24
3.1.1.7	Toplam Elektronik Enerji	26
3.1.1.8	Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock.....	27
3.1.2	Yarı-ampirik Yöntemler	27
3.1.2.1	Parametrik Yöntem Numara 3 (PM3)	27
3.1.3	Ab initio Yöntemler.....	28
3.1.3.1	Giriş	28
3.1.3.2	Fonksiyonel yoğunluk yöntemleri (DFT).....	28
4	KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	29
4.1	X-Işınları Kırınımı	29
4.2	Taramalı Elektron Mikroskobu	31
4.2.1	Giriş	31
4.2.2	Tarama İşlemi	31
4.3.	Kızıl Ötesi (IR) Soğurma Spektroskopisi.....	31
4.3.1	Fourrier Transform Spektrofotometreleri (FTIR)	32
5	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	33
5.1	Giriş	33
5.2	Kullanılan Maddeler	33
5.2.1	Titanyum Dioksit.....	34
5.2.2	Aromatik Organik Bileşikler	34
5.2.3	Anorganik Bileşikler.....	34
5.3	Fotoreaktör.....	34
5.4	Deneyler.....	35
5.5	Fe-TiO ₂ Fotokatalizörünün Hazırlanması	36
5.6	Hata Hesaplamaları.....	36
6	KURAMSAL ÇALIŞMA.....	39
6.1	Giriş	39
6.2	Kuramsal Yöntemler.....	40
6.2.1	Moleküler Orbital Hesapları	40
6.2.1.1	Programın çalışma esası	40
6.2.1.2	Z-Matrisinin yazılışı	41

6.2.2	Geçiş Konumu Teorisi.....	45
6.3	Hesaplamalar	47
6.3.1	Reaktanlar	48
6.3.2	Geçiş Konumu Kompleksleri	48
6.3.3	Ürünler.....	49
6.4	Kinetik Hesaplamalar	50
6.5	Fotokatalizörün Modellenmesi	51
7	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
7.1	Giriş	53
7.2	Saf TiO ₂ ile Fotodegradasyon.....	53
7.2.1	Işık ve Fotokatalizör Etkisi.....	53
7.2.2	Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi.....	54
7.2.3	Degradasyon Reaksiyonlarının Kinetiği.....	56
7.2.4	Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	57
7.3	Demirle Katkılandırılmış TiO ₂ ile Fotodegradasyon	58
7.3.1	Fe-TiO ₂ Katalizörü ile yapılan Fotokatalitik Degradasyonun Mekanizması.....	58
7.3.2	Katalizördeki Demir Konsantrasyonunun Etkisi.....	59
7.3.3	Fe-TiO ₂ Katalizörü ile Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği	60
7.4	Fe-TiO ₂ Fotokatalizörünün Karakterizasyonu	61
7.4.1	FTIR Spektrumları.....	61
7.4.2	XRD Spektrumları	62
7.4.3	SEM Görüntüleri	67
7.5	Teorik Çalışma Sonuçları	68
7.5.1	Giriş	68
7.5.2	Reaktanlar	68
7.5.3	Radikaller	70
7.5.4	Geçiş Konumu Kompleksleri	75
7.5.5	Aktivasyon Enerjileri.....	80
7.5.6	Hız Sabitleri.....	81
7.5.7	Ürün Dağılımı.....	81
7.6	Saf TiO ₂ nin ve Fe-TiO ₂ nin Modellenmesi	82
7.7	Sonuçlar	85
	KAYNAKLAR.....	86
	ÖZGEÇMİŞ.....	90

SİMGE LİSTESİ

C_v	Isı Kapasitesi
H	Hamilton Opereti
Ψ	Dalga Fonksiyonu
Φ	Deneme Dalga Fonksiyonu
E_a	Aktivasyon Enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

CB	İletkenlik Bandı (Conduction Band)
DFT	Fonksiyonel Yoğunluk Yöntemleri (Density Functional Theory)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
IR	Infrared Spektroskopisi
LCAO	Atomik Orbitalerin Doğrusal Kombinasyonu
PM3	Parametrik Yöntem Numara 3
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
VB	Valens Bandı
XRD	X-Işınları Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Bir küresel yarı iletken partikülü	5
Şekil 2.2	Bazı yarı iletkenlerin enerji değerleri	6
Şekil 2.3	Rutil ve anatazın geometrik yapısı ve atomlar arası uzaklıklar	7
Şekil 2.4	Altı Hidrojen atomunun oluşturduğu enerji düzeyleri	9
Şekil 2.5	Bir kristalin karakteristik enerji bandları.....	10
Şekil 2.6	Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması	11
Şekil 2.7	Elektronlar ve boşluklar	12
Şekil 2.8a	Germanyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu	14
Şekil 2.8b	Arsenik içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri	14
Şekil 2.9a	Germanyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu	15
Şekil 2.9b	Bor içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri	15
Şekil 4.1	X-ışınlarının bir kristalde kırınımı.....	29
Şekil 4.2a	Debye-Scherrer kamerası	30
Şekil 4.2b	Debye-Scherrer deseni	30
Şekil 5.1	Fotoreaktör sistemi.....	35
Şekil 6.1	Katekol molekülünün geometrik modeli.....	43
Şekil 6.2	Katekol + ·OH için olası reaksiyon yolları	50
Şekil 6.3	Anatazın Kristal Yapısı	52
Şekil 7.1	Katekolün fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO ₂ etkisi	54
Şekil 7.2	Katekolün fotokatalitik degradasyonuna TiO ₂ konsantrasyonunun etkisi	55
Şekil 7.3	Katekolün fotokatalitik degradasyonu	56
Şekil 7.4	Katekolün başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi	58
Şekil 7.5	Fe-TiO ₂ fotokatalizörü ile katekolün degradasyon kinetiği	60
Şekil 7.6	Saf ve Fe ³⁺ ile katkılandırılmış TiO ₂ nin FTIR spektrumları	63
Şekil 7.7	Saf TiO ₂ nin XRD spektrumu	64
Şekil 7.8	Fe ³⁺ ile katkılandırılmış TiO ₂ nin XRD spektrumu	65
Şekil 7.9a	Saf anatazın SEM görüntüleri 1 x 500 büyütme	66
Şekil 7.9b	Saf anatazın SEM görüntüleri 1 x 1000 büyütme	66
Şekil 7.10a	%0.21 lik Fe-TiO ₂ fotokatalizörünün SEM görüntüleri 1 x 750 büyütme	67
Şekil 7.10b	%0.21 lik Fe-TiO ₂ fotokatalizörünün SEM görüntüleri 1 x 3500 büyütme	67
Şekil 7.11a	%3.25 lik Fe-TiO ₂ fotokatalizörünün SEM görüntüleri 1 x 500 büyütme	67
Şekil 7.11b	%3.25 lik Fe-TiO ₂ fotokatalizörünün SEM görüntüleri 1 x 1000 büyütme	67
Şekil 7.12	Katekol molekülünün optimum geometrik yapısı	69
Şekil 7.13	<i>meta</i> -R radikalinin optimum geometrik yapısı.....	74
Şekil 7.14	<i>orto</i> -R radikalinin optimum geometrik yapısı.....	74
Şekil 7.15	H -R radikalinin optimum geometrik yapısı	75
Şekil 7.16	Katekol + ·OH reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum geometrik yapısı ..	79
Şekil 7.17	Katekol + ·OH reaksiyonunun <i>orto</i> - kompleksinin optimum geometrik yapısı..	79
Şekil 7.18	Katekol + ·OH reaksiyonunun H kompleksinin optimum geometrik yapısı	80
Şekil 7.19	Katekol + ·OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği	82
Şekil 7.20	Saf TiO ₂ nin modeli.....	84
Şekil 7.21	Fe ³⁺ ile katkılandırılmış TiO ₂ nin modeli.....	84

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1	Titanyum Dioksit, Degussa P25 Anatazın özellikleri	34
Çizelge 5.2	Katekolün özellikleri	34
Çizelge 6.1	Katekol molekülünün Z-matrisi.....	42
Çizelge 7.1	Fotokatalitik degradasyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi	57
Çizelge 7.2	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Fe-TiO ₂ fotokatalizörünün fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun hızına etkisi.....	60
Çizelge 7.3	Demirle katkılandırmanın reaksiyon hızına etkisi	61
Çizelge 7.4	OH radikalinin optimum geometrik parametreleri.....	68
Çizelge 7.5	Katekol molekülünün optimum özellikleri.....	69
Çizelge 7.6	(<i>orto</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri ..	71
Çizelge 7.7	(<i>meta</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri .	72
Çizelge 7.8	(<i>H</i> -R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri	73
Çizelge 7.9	Radikallerin oluşum ısıları (ΔH_f) ve enerji değerleri (E)	73
Çizelge 7.10	Katekol + OH Reaksiyonunun <i>orto</i> -kompleksinin optimum özellikleri	76
Çizelge 7.11	Katekol + OH Reaksiyonunun <i>meta</i> -kompleksinin optimum özellikleri	77
Çizelge 7.12	Katekol + OH Reaksiyonunun H kompleksinin optimum özellikleri.....	78
Çizelge 7.13	Geçiş konumu kompleksleri için göstergeler	80
Çizelge 7.14	Katekol + ·OH reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri.....	80
Çizelge 7.15	Katekol + ·OH reaksiyonlarının 300 K deki hız sabitleri.....	81
Çizelge 7.16	Ürün dağılımı	81
Çizelge 7.17	Fotokatalizörün katkılandırılması sonucunda elde edilen elektronik özelliklerin karşılaştırılması.....	83
Çizelge 7.18	Saf TiO ₂ nin ve Fe ³⁺ ile katkılandırılmış TiO ₂ nin Mulliken yükler	83

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana bilgisini ve tecrübesini en iyi şekilde sunan, başarısıyla ve kişiliğiyle kendime örnek aldığım, onunla çalıştığım için kendimi şanslı hissettiğim saygıdeğer hocam Prof. Dr. Zekiye ÇINAR' a ,

Bu tez çalışmasının deneysel kısmında büyük emeği geçen, güler yüzüyle bana manevi destek veren, beni benden çok düşünen ve bütün sorunlarımı sıklımadan dinleyen sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Nevin SAN' a,

Neşesi ve hoş sohbetiyle bizi her zaman rahatlatan, en zor günlerimizde bize moral veren sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU' na,

Tez aşaması boyunca birlikte olduğumuz, tezde benim kadar emeği bulunan, iyi ve kötü günümde yanımda olan sevgili arkadaşım Kimyager Hilal MERT' e,

Tezimin yazımı sırasında büyük yardımları olan, bana sürekli moral ve destek veren, güler yüzünü ve dostluğunu benden esirgemeyen sevgili arkadaşım Yüksek Kimyager Yelda YALÇIN'a,

Bu tezin teorik aşamalarının oluşmasında büyük emeği olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Murat KILIÇ'a,

Yardımlarından ve desteğinden dolayı Arş. Gör. Fatih ÇAKAR' a,

Beni bugünlere getiren, bana her zaman güvenen ve inanan, sevgilerini ve anlayışlarını benden esirgemeyen, hayatımın sonuna kadar yanımda olacaklarını bildiğim ve her şeyden çok sevdiğim aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özlem YAZICI

ÖZET

TiO₂ nin anataz şekli heterojen fotokatalizde kullanılan en uygun fotokatalizördür. Ancak birçok organik kirleticinin degradasyonu pratik olamayacak kadar çok yavaş bulunmuştur. Bu nedenle son yıllarda TiO₂ nin fotokatalitik aktivitesini artırılması için metal iyonları ile katkılandırılması konusu dikkat çekmiştir. Metal iyonları ile katkılandırılmış TiO₂ ile ilgili pek çok çalışma yapılmakla birlikte günümüze dek metal iyonlarının rolü ve reaksiyon mekanizması henüz bir kesinlik kazanamamıştır.

Bu çalışmada Fe³⁺ iyonunun rolünü belirlemek amacıyla katekolün fotokatalitik degradasyonunun kinetiği deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Katekol , 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 katkılandırılmış TiO₂ P25 Degussa fotokatalizörü kullanılarak sabit sıcaklıkta ve süreksiz-tip bir fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalizörün, katekolün ve Fe³⁺ iyonunun konsantrasyonlarının fotokatalitik degradasyon hızı üzerine olan etkisi belirlenmiştir. Yeni fotokatalizörün karakterizasyonu ise FTIR, XRD ve SEM gibi yapısal yöntemlerle yapılmıştır.

Çalışmanın teorik kısmında, katkılandırmanın anatazın elektronik yapısına etkisini belirlemek ve TiO₂ nin elektronik özelliklerini saptayabilmek amacıyla, anatazdan kesilen Ti₉O₁₈ lik bir küme modellenmiştir. Hesaplamalar Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi DFT ile B3LYP/LANL2DZ seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Optimum geometrik yapılar sınır orbital enerjileri, enerji boşlukları ve yüzeydeki atomların Mulliken yük dağılımları hesaplanmıştır. Son olarak, kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak katekolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun ürün dağılımı belirlenmiş ve olası reaksiyon yolları için Geçiş Konumu Teorisi hesaplamaları yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: katekol, demir iyonu ile katkılandırma, fotokatalitik degradasyon, titanyum dioksit

ABSTRACT

The anatase form of TiO_2 is the most suitable photocatalyst used in heterogeneous photocatalysis. However, the degradation rates for many organic pollutants have been found to be too slow to be of practical interest. In recent years, attention has been directed towards transition metal ion doping on TiO_2 in order to improve its photocatalytic activity. Although there are numerous investigations on the effects of metal ion doped TiO_2 , the roles of the metal dopants and the mechanism of the process is still uncertain.

In this study, with the intent to determine the role of the metal ion dopant, Fe^{3+} ion, the kinetics of the photocatalytic degradation of catechol has been investigated experimentally and theoretically. Catechol has been chosen as the model compound, since dihydroxybenzenes are the 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 doped TiO_2 P25 Degussa as the photocatalyst. The effects of the catalyst loading, initial concentration of catechol and Fe^{3+} ion dopant on the degradation rate have been determined. The new photocatalyst has been characterized by using structural methods such as FTIR, XRD and SEM.

In the theoretical part, in order to investigate the effect of doping 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 modelled. Calculations have been carried out using Density Functional Theory DFT at B3LYP/LANL2DZ level. 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 catechol has been determined by means of quantum chemical methods and the Transition State Theory calculations for all the possible reaction paths.

Keywords: catechol, iron ion doping, photocatalytic degradation, titanium dioxide.

1. GİRİŞ

Organik kirleticiler sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. 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 CO₂, H₂O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993). Heterojen Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır. Kullanılacak yarı iletken olarak TiO₂ nin anataz formu en uygun fotokatalizör olarak saptanmıştır (Ollis vd., 1991; Bahnemann vd., 1991).

Suda ve içme suyunda bulunan organik kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunda yarı iletkenlerin kullanımı umut verici bir metoddur. Birçok katalizör içme suyundaki kirleticilerin degradasyonu için denenmiştir. Uygulanan yarı iletkenlerin arasında TiO₂ nin anataz fazı ışığa duyarlılığının yüksek oluşu, zehirsiz oluşu, geniş band aralığı ve kararlılığından dolayı fotokatalitik işlemler için en çok tercih edilen maddedir. TiO₂ nin sahip olduğu olumlu özelliklerine rağmen kullanımıyla ilgili birkaç dezavantajı vardır:

TiO₂ yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3.2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık (λ 387nm) veya görölür ışık ile uyarılabilir. Bu ışık güneş ışınlarının yalnızca % 4-5’lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. Ayrıca TiO₂ partiküllerindeki elektron-boşluk (e⁻/h⁺) çiftlerinin yeniden birleşmesi nano saniyeler boyutundadır.

Son yıllarda bu dezavantajları ortadan kaldırarak TiO₂ nin aktivitesini arttırmak amacı ile bir çok çalışma yapılmıştır (Ranjit vd., 1997; Navio vd., 1998; Xagas vd., 2000; Barakat vd., 2004; Sato vd., 2005;). Yapılan bu çalışmalar göstermektedir ki bir katalizörün fotokatalitik aktivitesi kristal yapısından, yüzey alanından, boyut dağılımından, gözenekliliğinden, band aralığı ve yüzey hidroksil grubu yoğunluğundan etkilenebilir (Sakthivel vd., 2004).

TiO₂, saf olarak, metaller ya da metal oksitlerle katılandırılmış olarak kullanılabilir. Bu modifikasyonlar TiO₂ in fotokatalitik aktivitesini arttırmaları. Önemli parametreler katkı

maddesinin doğası, konsantrasyonu ve maddenin termal davranışını kapsar (Bessekhouad vd., 2004).

Elektron/boşluk çiftinin yeniden birleşiminin çok hızlı olması nedeniyle son yıllardaki araştırmaların çoğu reaksiyon hızının yavaşlatılması üzerinde odaklanmıştır. Bu düşünceyle geçiş metalleriyle yarı iletken katkılandırılması sık sık denenmiştir (Brezova vd., 1997 ; Litter vd., 1999; Arana vd., 2004). Katalizörlerin geliştirilmesi Fe, Cr, Sn ve Pt gibi metallerle katkılandırılarak denenmiştir. TiO₂ partiküllerinin metal iyonları ile aşılandırılması elektron/boşluk çiftinin tekrar birleşimini önemli ölçüde azaltır (Arana vd., 2004).

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., 1990; 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 hacimli 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 CO₂ ve H₂O ya döndüğünü göstermektedir (Matthews vd., 1992; Wei vd., 1992; Wei vd., 1990; Sclafani vd., 1991). Halojenlenmiş fenoller de 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 TiO₂ ve ışık etkisini incelemiş ve birincil ara ürün olarak 4-klorokatekolün meydana geldiğini saptamışlardır (Stafford vd., 1997). Çınar ve arkadaşları diklorofenollerin, dikloroanilinlerin 3-aminofenolün, 4-nitrofenolün ve *meta*-kresolün TiO₂ fotokatalizörü ile fotokatalitik

degradasyon reaksiyonlarının incelemişler ve degradasyon reaksiyonlarının kinetiğinin birinci mertebeden kinetik model olduğunu saptamışlardır. Ayrıca yarı-ampirik yöntemleri kullanarak degradasyon reaksiyonlarını modellemişler ve degradasyon reaksiyonlarının birincil ara ürünlerini tahmin etmişlerdir (Çınar vd., 2000, 2001, 2004).

Bu çalışmada, metal iyon dopantının rolünü saptamak amacıyla, süreksiz tip bir fotoreaktörde organik reaksiyonlarda ara ürün olarak meydana gelen ve toksik özelliği nedeniyle çevreye zararlar veren katekolün saf TiO_2 ve demirle katkılandırılmış TiO_2 beraberinde fotokatalitik degradasyon reaksiyonları deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Denemeler sonucunda saf TiO_2 ve demir dop edilmiş TiO_2 ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonlarının hızları ayrı ayrı ölçülmüştür. Katalizör miktarının, katekolün başlangıç konsantrasyonunun ve metal iyon dopantının degradasyon hızı üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

Hazırlanan yeni fotokatalizör Fourier Transform Spektrofotometresi (FTIR), Kristallerin X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Çalışmanın teorik bölümünde, metal iyonu ile katkılandırmanın anatazın elektronik yapısı üzerine olan etkisini incelemek amacıyla, anatazdan kesilen Ti_9O_{18} lik bir kümenin saf ve modifiye yüzeyli şekillerinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile geometri optimizasyonları yapılmıştır. Reaksiyonların ürün dağılımını belirleyebilmek için 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

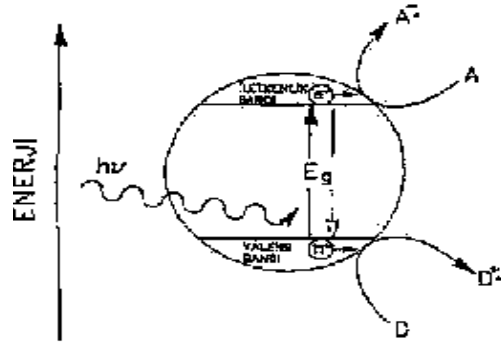
“Heterojen Fotokatalitik Degradasyon”, 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir (Ollis, 1984). Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığının ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır.

Fotokatalitik degradasyon yarı-iletkenler ve 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 CO₂, H₂O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews, 1993).

Günümüze dek incelenmiş bulunan fotokatalitik degradasyon reaksiyonları değişik fotoreaktör sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaktörlerin bazılarında fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂ 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. Şekil 2.1 de küresel bir yarı iletken partikül gösterilmiştir. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandı, VB'na ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandı, CB'na sahiptir. Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, E_g 'den daha büyük olduğunda partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} , çiftleri oluşur.



Şekil 2.1 Bir küresel yarı iletken partikülü

Uygun redoks çiftlerinin olduğu durumlarda bu yük taşıyıcılar redüksiyonları;



veya oksidasyonları;



gerçekleştirilebilir.

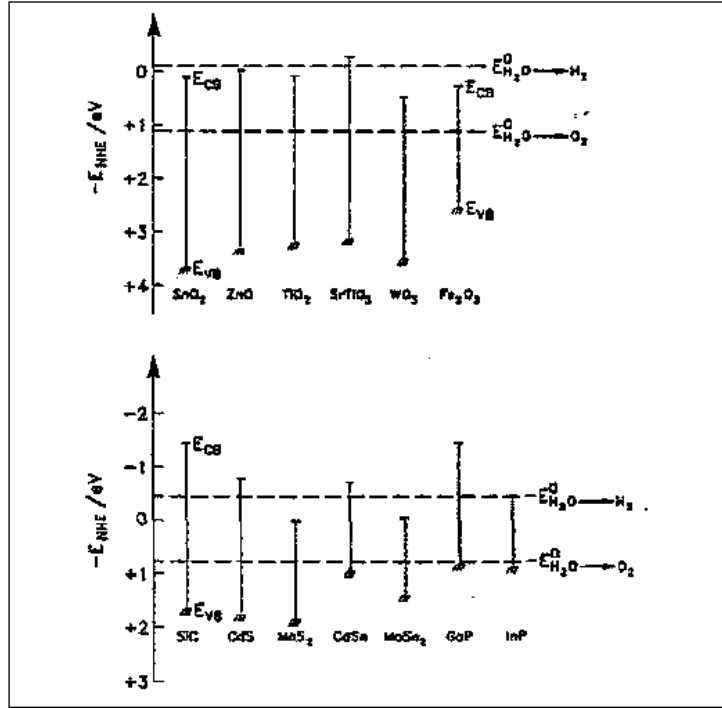
Organik bileşiklerin oksitlenmeleri, genellikle suspansiyonda yarı iletken partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan hidroksil, $\cdot\text{OH}$, radikalleri ile açıklanabilmektedir. Bu radikaller, çok reaktif ve seçici olmayan oksitleyici maddelerdir. Bu nedenle organik bileşiklerin tamamını oksitleyerek basit ve zararsız moleküllere dönüştürürler (Stafford vd., 1997). Degradasyon reaksiyonları için sistemde oksijenin de bulunması gereklidir.

2.3 Yarı İletken Fotokatalizörler

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken olarak genellikle metal oksit fotokatalizörler kullanılır. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi metal oksit yarı iletkenler diğer yarı iletkenlere kıyasla daha pozitif valens bandı potansiyellerine sahiptir.

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 $\cdot\text{OH}$ radikalleri meydana gelir.





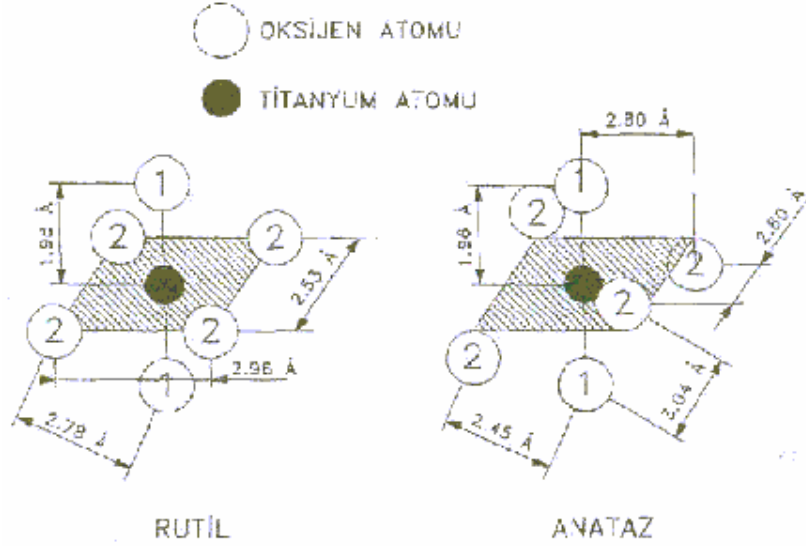
Şekil 2.2 Bazı yarı iletkenlerin enerji değerleri (Bahnmann vd., 1991)

Bu reaksiyonlar da yarı iletken suspansiyonlarda aydınlatıldıkları zaman enerji açısından gerçekleşebilmektedir. Ara ürün olarak $\cdot\text{OH}$ radikalinin meydana geldiği gözlenmiştir. Ancak bu radikalın çok kısa ömürlü oluşu ve radikalın reaktifliğinin çok yüksek olması nedeniyle metal oksit yarı iletkenin suspansiyonlarında $\cdot\text{OH}$ radikalinin meydana gelişi ile ilgili deneysel bulgu bulunmamaktadır.

Aynı maddenin degradasyonu, değişik yarı iletkenlerin kullanımı ile aynı koşullarda incelendiğinde TiO₂ nin genellikle en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. ZnO nun TiO₂ ye bir alternatif olduğu düşünülmüştür; fakat ZnO yüzeyi üzerinde oluşan Zn(OH)₂ nin katalizörün aktivasyonuna etkisi nedeniyle uygun bir yarı iletken olmadığı görülmüştür. TiO₂ nin korozyona dayanıklı oluşu, kararlı oluşu, ucuz oluşu ve H₂O/ $\cdot\text{OH}$ çiftinin redoks potansiyelinin band aralığında bulunması TiO₂ nin kullanışlı bir yarı iletken olmasını sağlar.

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 2.3 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 olsalardı, 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 küb şeklindeki kutudaki taneciğin Schrodinger denkleminin çözümüne göre enerjisi;

$$E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{h^2}{8ma^2} \quad (2.4)$$

dır (Levine, 1988). Bu eşitlikte: n_x , n_y ve n_z kuantum sayılarını; h Planck sabitini; m elektronun kütleini; 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 (2.4) ile gösterilen enerji düzeylerine Boltzmann Dağılımına göre yerleşiminden ibarettir. Bu dağılım;

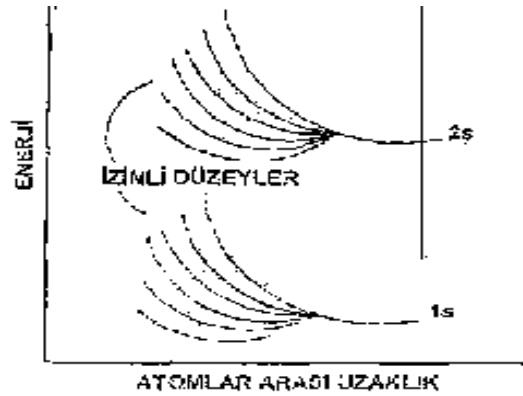
$$N_i = g_i \cdot N_o \cdot e^{-E_i/k.T} \quad (2.5)$$

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 (2.5) e göre; 0 K de $i > 0$ iken $N_i = 0$ olur ve metalde bulunan tüm elektronlar $E_o = 0$ 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 $2g_i$ 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 E_F ile sembollenir. Fermi enerjisinin Boltzmann sabitine oranı, E_F/k , ise Fermi Temperaturüdür.

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 (Levine, 1988; Alberty, Silbey, 1992). 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 2.4 altı hidrojen atomunun biraraya 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 ikiye ikiye yerleşirler.

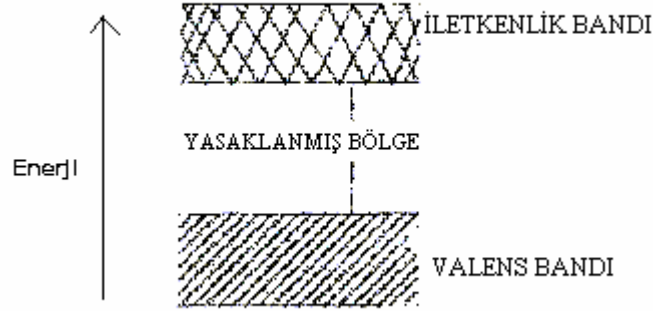


Şekil 2.4 Altı hidrojen atomunun oluşturduğu enerji düzeyleri (Alberty, Silbey, 1992)

İki atom birbirlerine yaklaştıkça öncelikle birbirlerini çekerler. Aralarında belirli bir denge uzaklığı olduğunda 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 Prensiplerine 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 2.5 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 "İletkenlik Bandı" denir. Bu banddaki elektronlar, katı içinde sürekli olarak serbestçe hareket edebilirler.



Şekil 2.5 Bir kristalin karakteristik enerji bandları (Alberty, Silbey, 1992)

2.5 Katıların Sınıflandırılması

Elektronik yapılarına göre; katılar üç ayrı gruba ayrılırlar. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenler arasındaki farklılıklar, karakteristik enerji bandları ve valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları ile açıklanabilir.

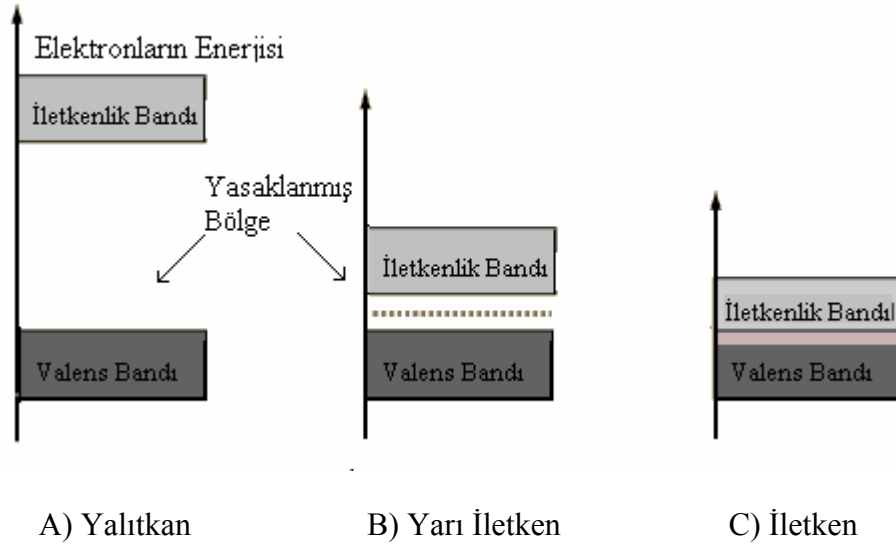
2.5.1 İletkenler

İletkenlerde, valens bandı elektron tarafından tamamiyle doldurulmuştur. Mutlak sıfır noktasında iletkenlik bandı ise tamamen boştur. Şekil 2.6(c) de görüldüğü gibi iletkenlerde bu iki band arasında bir enerji boşluğu yer almaz. Mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda, valens bandındaki elektronlar termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt

seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçerler. Bu elektronlar iletkenlik bandında serbestçe hareket ederek katıya, elektriksel iletkenlik özelliği kazandırır.

2.5.2 Yalıtkanlar

Bir yalıtkanın elektronik yapısı Şekil 2.6(a) da gösterilmiştir. Yalıtkan olan bu madde de valens bandı elektronlar ile doludur. İletkenlik bandı boş olmakla birlikte iki band arasındaki enerji farkı, E_g , kT ' den çok daha büyüktür. Bu nedenle; valens bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçmeye yetecek kadar enerji kazanamazlar. Sonuç olarak yalıtkanlar, yük taşıyıcılar olmadığından iletkenlik özelliği göstermezler.



Şekil 2.6 Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması

2.5.3 Yarı İletkenler

Yarı iletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlerle, büyük değişimler gösteren, ancak normal koşullardaki elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent katılardır (Alberty, Silbey, 1992). Farklı katı maddelerin elektronik özelliklerine ilişkin karşılaştırmalı çalışmaların temeli 19.y.y' a dayanmaktadır. Bir elektriksel devre elemanı içerisinde iki farklı yönde elektriğin geçişi sırasında, elektriksel direncin belirgin şekilde farklı oluşu 1874 yılında keşfedilmiştir. Fotoiletkenlik ilk olarak 1873 yılında Selenyumda gözlenmiştir. Tüm bunlarla birlikte; yarı iletkenler üzerindeki deneysel araştırmaların 1940'ların ortalarında başladığı bir gerçektir. Yarı iletkenler 0 K de valens bandları tamamen dolu, iletkenlik bandları tamamen boş olan kovalent katılardır (Alberty, 1992). Bir miktar ısı enerjisi sayesinde, elektronların valens bandından iletkenlik bandına geçmesi olasıdır. Eğer bu enerji kT mertebesinde olursa bazı elektronların üst düzeye geçme olasılıkları vardır. Yani kT enerjisi verilirse bazı

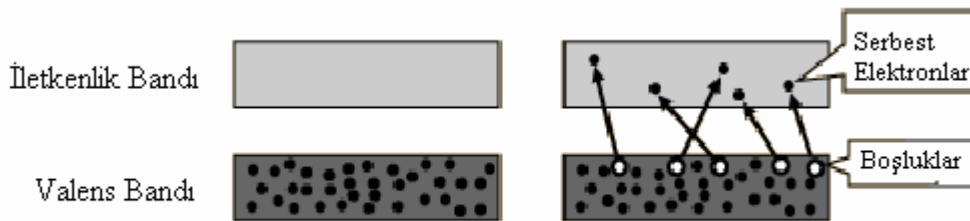
elektronlar, valens bandından iletkenlik bandına geçebilir. Sıcaklık arttıkça; iletkenlik elektronlarının sayısı artar. Bu da iletkenliğin artmasına ve direncin azalmasına neden olur. Normal metallerde ise sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Normal olarak iletken bir madde sıcaklık azaldıkça elektrik iletkenliği artar. Çünkü kristal örgüdeki atomların termik titreşimleri azalır ve iletkenlik elektronlarının hareketi engellenmez. Görüldüğü gibi yarı iletkenlerin iletkenlere benzeyen bir enerji bandı yapıları vardır. Valens bandı doludur, iletkenlik bandı boştur. Yarı iletkenler genel olarak: Öz Yarı İletkenler ve Safsızlık Yarı İletkenleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.5.3.1 Öz Yarı İletkenler

Öz yarı iletkenlerde, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasaklanmış bölge oldukça dar bir enerji aralığına sahiptir. Valens bandında bulunan elektronlar termal enerji kazanarak, kolaylıkla iletkenlik bandına geçerler ve maddenin iletken olmasına neden olurlar. Bu elektronlar, terkettikleri valens bandında boşluklar, h^+ bırakırlar. Sonuç olarak, yarı iletkende yük taşıyıcı elektron/boşluk, h^+/e^- çiftleri oluşmuş olur. İki yük taşıyıcının da maddenin iletkenliğine katkısı vardır. Sıcaklık arttıkça yarı iletkenin, elektriksel iletkenliği daha fazla sayıda elektronun iletkenlik bandına geçmesi nedeniyle artar. İletkenlerde ise bunun tam tersi olarak, sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik azalır. Yüksek sıcaklıklarda pozitif iyonların termal titreşimlerinin artması nedeniyle, elektronlar normal hareketinden büyük bir sapma gösterirler.

Yarı iletkenler, foto iletkenlik özelliği de gösterirler. Bir yarı iletkeni ışık gönderildiğinde; gönderilen ışığın dalga boyu valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkına eşit veya büyük olduğu zaman; termal uyarılmada olduğu gibi elektronlar valens bandından iletkenlik bandına geçerler.

2.5.3.2 Elektronlar ve Boşluklar



Şekil 2.7 Elektronlar ve boşluklar

Mutlak sıfır noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta Si gibi bir yarı iletkende uyarılan bazı elektronlar yasaklanmış bölgeyi geçerek iletkenlik bandına ulaşır ve akım oluşturabilir. Saf Si da elektronlar yasaklanmış bölgeyi aşarsa, bir elektronun valens bandından ayrılmasıyla silisyumun tabakalarında “boşluk” oluşur. Dıştan bir akım uygulandığında, hem elektronlar hem de boşluklar madde içinde hareket eder. n-tipi bir yarı iletkende ilave elektronların katkısı iletkenliği artırır. p-tipi bir yarı iletkende dop edilen maddeler fazladan boşluk oluşturarak iletkenliği artırır. Bununla birlikte p-n bileşimi katı-hal elektronik aletler için oldukça önemli bir özelliktir.

2.5.3.3 Safsızlık Yarı İletkenleri

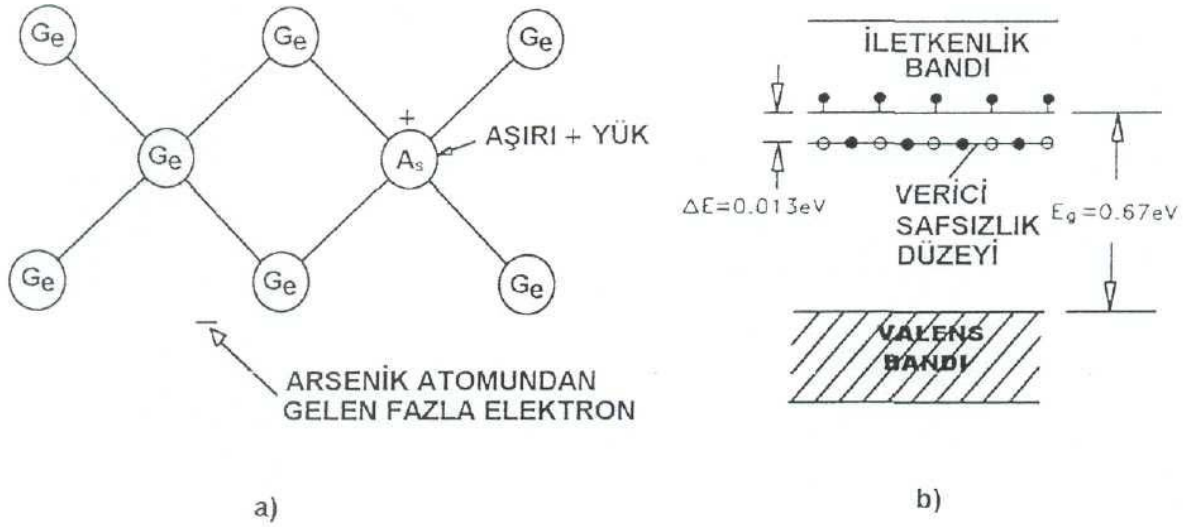
Saf halde yarı iletken olmayan bir elemente yarı iletken özellik kazandırmak için enerji seviyeleri kendine yakın olan başka bir elementten az miktar katılır. Bu işlemle elde edilen yarı iletken safsızlık yarı iletkeni (aşılı yarı iletken, katkılı yarı iletken) denir. Katkılama (doplama veya aşılama), az sayıda yarı iletken olmayan element atomlarının elektron sayısı daha az veya daha fazla olan safsızlık atomları ile yer değiştirme işlemi olarak düşünülebilir (Karacan ve Gürkan, 2002). Bu grupta yer alan yarı iletkenlerin valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı öz yarı iletkenlerden biraz daha büyüktür. Bu maddelere, az miktarda başka maddeler ilave edilerek, yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilebilir. Safsızlık yarı iletkenlerinde yük taşıyıcılar, elektronlar veya boşluklardır. Yük taşıyıcının cinsine bağlı olarak safsızlık yarı iletkenleri iki ayrı gruba ayrılırlar.

2.5.3.3.1 n-Tipi Yarı İletkenler

n-tipi yarı iletkenlerde, yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlardır. Bunu gerçekleştirmek için yarı iletkene, valens bandında, yarı iletkenin valens bandında bulunan elektronlardan daha fazla sayıda elektron içeren, farklı bir madde ilave edilir. Örneğin; germanyuma, arsenik ilave edilirse, Şekil 2.8 (a) da olduğu gibi kristal yapıdaki germanyum atomlarının bazılarının yerine arsenik atomları geçer. Arsenik atomunun en dış yörüngesinde beş, germanyumun ise dört elektronu bulunmaktadır. Arsenikten gelen fazla elektron germanyumun dolu olan valens bandına giremez.

Beşinci elektron arsenike çok zayıf bağlı olduğu için kolaylıkla iletkenlik bandına geçebilir. Bu şekilde germanyuma arsenik ilavesi ile katının elektronik yapısında, iletkenlik bandının biraz altında, Şekil 2.8 (b) de görüldüğü gibi yeni bir safsızlık düzeyi meydana gelir. Elektron verdiği için Arsenik "verici bir safsızlık" tır. Safsızlık düzeyi ile germanyumun boş olan iletkenlik bandı aralığı termal enerji büyüklüğündedir. Bu nedenle; elektronlar normal sıcaklıklarda

serbestçe hareket edebilecekleri iletkenlik bandına geçebilirler. Sıcaklık arttıkça daha fazla sayıda elektron iletkenlik bandına çıkar ve katının iletkenliği de artar. Çok daha fazla sayıda arsenik atomu germanyum kristaline ilave edilecek olursa; safsızlık düzeyi bir band haline gelir ve germanyumun iletkenlik bandı ile çakışır. Bu durumda madde metalik karakter gösterir. Yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlar olduğu için bunlara n-tipi yarı iletkenler denir.

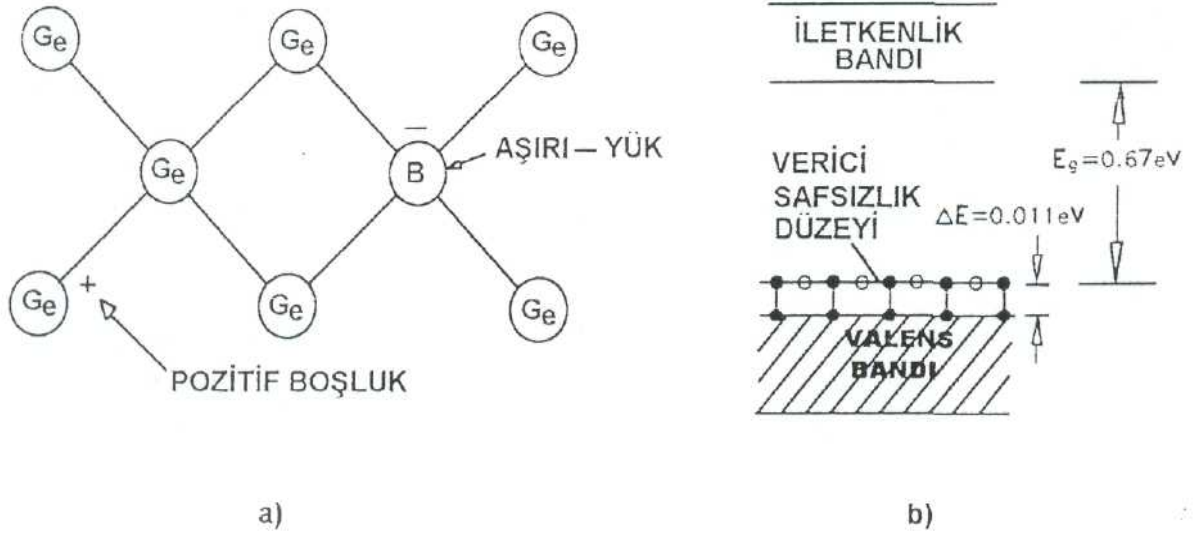


Şekil 2.8 (a) Germanyum kristalinde arsenik ilavesi ile yük oluşumu (b) Arsenik içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri

2.5.3.3.2 p-Tipi Yarı İletkenler

Yukarıda yapısı açıklanan germanyum kristaline, periyodik tablonun üçüncü grup elementlerinden olan bor atomları ilave edilirse; p-tipi bir yarı iletken meydana gelir. Bor atomunun bir elektronu eksik olduğu için "alıcı safsızlık" olarak isimlendirilir. Bir bor atomu düzgün bir dörtyüzlü oluşturmak üzere dört germanyum atomuna bağlanacak olursa; Şekil 2.9 (a) da görüldüğü gibi kristalin valens bandında bir boşluk oluşur. Bu boşluk kristal içinde birbiri ardı sıra elektronlar ile dolar ve her seferinde yeni bir boşluk oluşturur. Sonuçta; Şekil 2.9 (b) de görüldüğü gibi bor atomu germanyumun valens bandının hemen üzerinde alıcı bir safsızlık düzeyi oluşturur. Germanyumun valens bandındaki elektronlar termal olarak uyarıldıklarında bu safsızlık düzeyine çıkabilirler.

Banda bulunan boşluklar pozitif elektrik yüküne sahiptir ve bunlar elektrik yükünü bir noktadan diğerine taşıyabilir. Yük taşıyıcılar, pozitif yüklü boşluklar olduğu için, bu tip yarı iletkenlere p-tipi yarı iletkenler denir.



Şekil 2.9 (a) Germanyum kristalinde bor ilavesi ile yük oluşumu (b) Bor içeren bir germanyum kristali için enerji düzeyleri

2.5.3.4 Sıvı Fazdaki Yarı İletkenler

Bir yarı iletken, redoks çifti içeren sıvı haldeki bir elektrolitik çözeltiliye 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 ayrımlarına neden olur.

2.6 Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

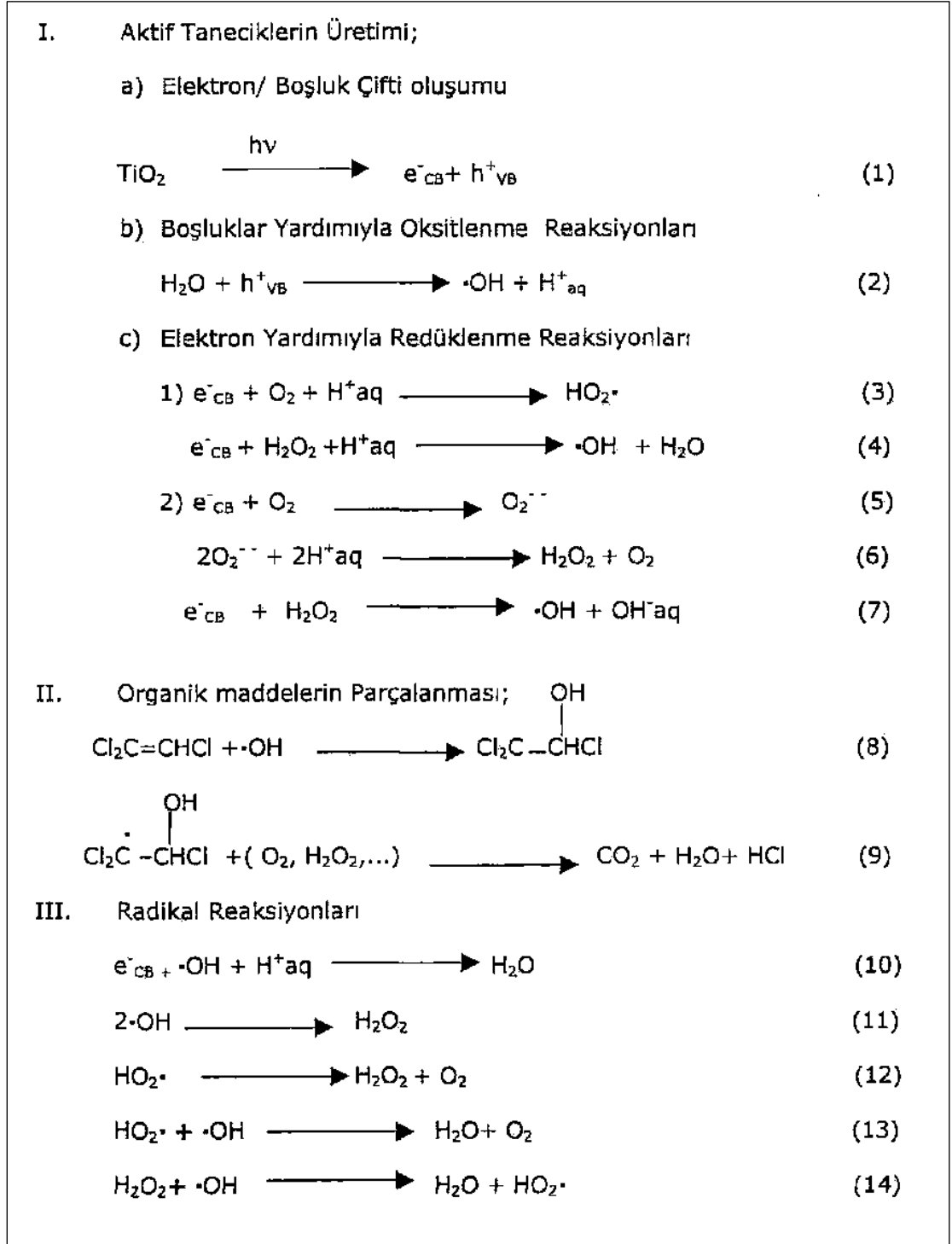
Fotokatalitik degradasyon işlemlerinde, gerek yarı iletken yüzeyinde ve gerekse çözeltilide meydana gelen kimyasal reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Bu reaksiyonlar üç gruba ayrılabilir. Birinci grup aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelir. İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları, üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir (Sclafani vd., 1991; Al-Sayyed vd., 1991; Kormann vd., 1991).

Çizelge 2.1 den görüldüğü gibi birinci aşamada gerçekleşen reaksiyonlar yarı iletken yüzeyinde ışık etkisi ile meydana gelmiş olan elektron ve boşlukları aktif taneciklere dönüştürme reaksiyonlarını içermektedir. Birincil aşaması; yarı iletken partikülü yüzeyinde e^-/h^+ çiftleri oluşturmak üzere bir foton absorpsiyonudur. İletkenlik bandındaki elektronlar, H^+ , O_2 veya H_2O_2 ile reaksiyona girer (Kormann vd., 1988).

İkinci grupta yer alan reaksiyonlar organik bileşimin esas olarak CO₂ ve H₂O'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. Organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır. Bu aşamadaki reaksiyonlar, fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan •OH radikalleri harcanarak sistemdeki konsantrasyonları azalır.

Fotokatalitik oksidasyon ve redüksiyon işlemleri TiO₂ üzerinde aynı anda gerçekleşir. Eğer olay böyle olmasaydı yük miktarının artması gerekirdi. Birçok çalışmada fotokatalizde birincil elektron alıcısı olan oksijene elektron transferi olayının kısıtlı olduğu görülmüştür. TiO₂ yüzeyinde valens bandı boşluklarının H₂O absorpsiyonu, hidroksil veya yüzeysel titanol gruplarıyla (>TiOH) reaksiyonlarıyla hidroksil radikalleri oluşturulur. Işık yardımıyla oluşan elektronlar süperoksit (O₂⁻) oluşturmak üzere indirgenir. Süperoksit kuvvetli bir oksitleyicidir ve yüzeyde absorblanan radikaller ve/veya radikal iyonlar gibi nötral substratlara saldırır. Teorik olarak, elektron-boşluk çiftinin redoks potansiyeli H₂O₂ oluşturur. Her iki işlemle su oksidasyonu (boşluklarla) veya adsorblanmış oksijenin iki iletkenlik bandı elektronunun indirgenmesiyle olur. H₂O₂ elektron alıcısı ya da hidroksil radikali kaynağı olarak kullanılır (Kormann vd.,1988; Carraway vd.,1994).

Çizelge 2.1 Fotokatalitik degradasyon mekanizması



3. HESAPSAL YÖNTEMLER

3.1 Elektronik Yapı Yöntemleri

3.1.1 Giriş

Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

Elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan birçok integraller oluşur. Seküler determinantları elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder. Temelde elektronik yapı çözerek dalga fonksiyonlarını belirler (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;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (3.1)$$

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.

3.1.1.1 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;

$$H\psi = E\psi \quad (3.2)$$

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;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left(Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (3.3)$$

şeklini alır (Lowe, 1993). Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için, μ ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (3.3)'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;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu} Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (3.4)$$

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.

3.1.1.2 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 initio* 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;

$$\psi = \psi_N \cdot \psi_e \quad (3.5)$$

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;

$$E = \int \psi^* H \psi \cdot d\tau \quad (3.6)$$

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.

3.1.1.3 Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (3.6)'da ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (3.7) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \text{ 'dir.} \quad (3.7)$$

Burada,

Φ : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

E_0 : 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)

3.1.1.4 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

LCAO "Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılacak 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 buldukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir (Levine, 1983).

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte;

ψ =Moleküler dalga fonksiyonu

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

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ = Dalga fonksiyonunun katsayıları

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için C_1, C_2, \dots, 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 (3.8) eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılır, $-\infty, +\infty$ arasında integral alınır ve enerji, E çözülür ise;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.9)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ 'nin (3.9) eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan E değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots\dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots\dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & \dots\dots & H_{3n} - ES_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots\dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.10)$$

Eşitlik (3.10) ile gösterilen determinanta molekülün "Seküler determinanı" denir. Burada

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (3.11)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (3.12)$$

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'nin yazılışına bağlıdır.

3.1.1.5 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.

3.1.1.6 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,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (3.13)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.14)$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere "Hartree-Fock Eşitlikleri" denir. Burada F, "Fock operatörü"dür (Lowe, 1993). Fock operatörü F'i veren eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu} (Z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (3.15)$$

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,

$$J_j = \int \Phi^*(2)(1/r_{12})\Phi_j(2)d\tau(2) \quad (3.16)$$

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

$$K_j \Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2)(1/r_{12})\Phi_i(2)d\tau(2)\Phi_j(1) \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik (3.17) 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" in yazılabilmesi için J_i ve K_i operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu iki operatörde F 'in özdeğeri olan Φ moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak F 'i bulabilmek için Φ 'ye, Φ için de F 'e 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.

3.1.1.7 Toplam Elektronik Enerji

Hartree-Fock eşitliğinde yer alan ε_i

$$\varepsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (3.18)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.19)$$

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;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (3.20)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (3.21)$$

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.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[2\epsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (3.22)$$

3.1.1.8 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 hesaplama "kısıtlanmış Hartree-Fock", RHF hesapları denir. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise kullanılabilir 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.

3.1.2 Yarı-ampirik Yöntemler

3.1.2.1 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 hızlilik, optimizasyon işleminin otomatik hale getirilmesindedir.

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.

3.1.3 *Ab initio* Yöntemler

3.1.3.1 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)

3.1.3.2 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 $\psi (r_1, r_2, \dots)$, yerine elektron yoğunluğunu $\rho (r)$ 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.

4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

4.1 X-ışınları Kırınımı (X-ışınları Difraksiyonu)

Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışın yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, X-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınıma uğrar. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışınların bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Şekil 4.1 görülen bu olaya X-ışınları difraksiyonu adı verilir. Kristal yüzeyine θ geliş açısı ile gönderilen ışın A, B, G noktalarındaki atomlar tarafından saçılmaya uğratılmaktadır. n bir tam sayıyı göstermek koşulu ile,

$$CB + BD = n\lambda \quad (4.1)$$

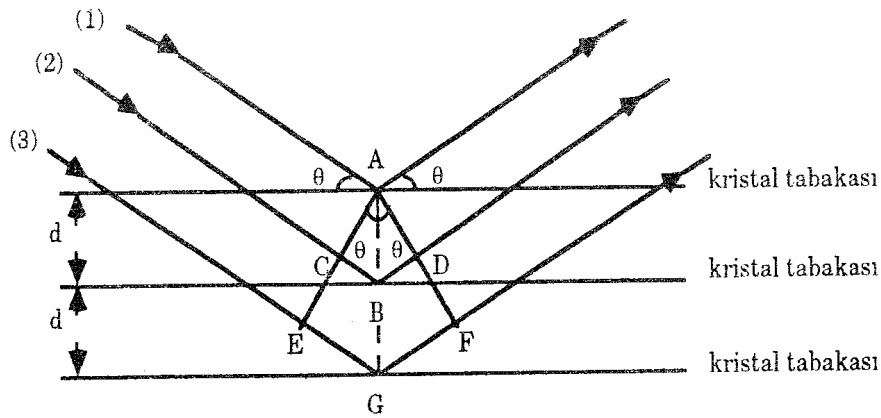
ise (1) ve (2) ile gösterilen ışınlar arasında kuvvetlendirici girişim olayı gözlenir. Şekilde görüldüğü gibi kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık d ise,

$$CB = BD = d \sin \theta \quad (4.2)$$

dır. Yukarıdaki iki eşitliğin birleştirilmesi ile Bragg eşitliği olarak bilinen

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.3)$$

eşitliğine ulaşılır.

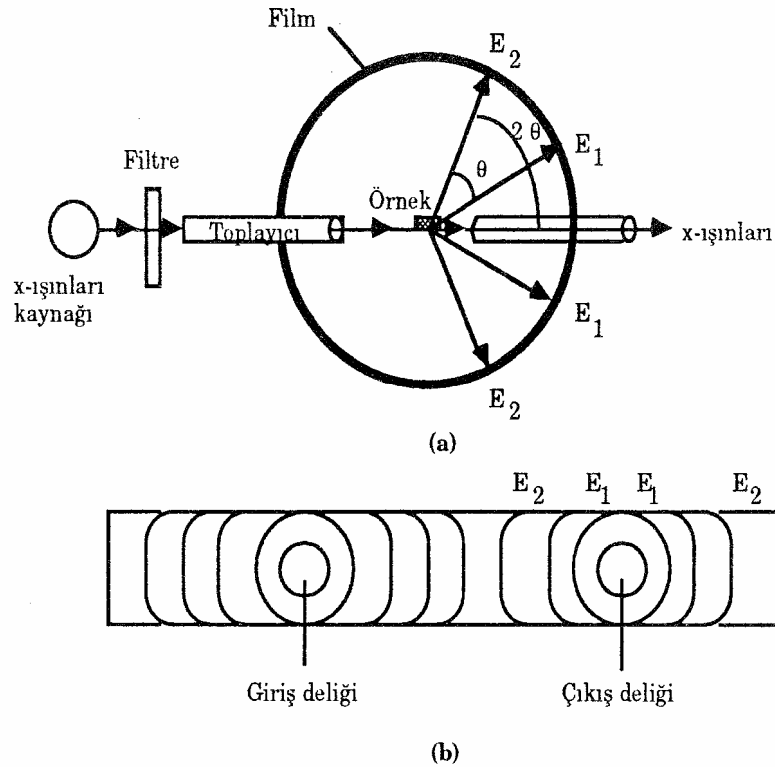


Şekil 4.1 X-ışınlarının bir kristalde kırınımı

X-ışınları difraksiyonunun bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları

arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olmuştur.

Kristal yapıların X-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılarak tanımlanmasında kullanılan iki yöntem vardır. Laue yöntemi adı verilen birinci teknikte X-ışınları demeti bir “tek kristal” üzerine düşürülür. Bu ışınların Bragg eşitliğini sağlayarak kırınıma uğrayan bölümü düzenekte detektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde Laue noktalarını oluşturur. Tek kristalin kullanıldığı bu yöntemde her bir düzlemin ayrı ayrı incelenmesinin gerekli olması çok büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle toz yöntemi olarak da adlandırılan Debye-Scherrer yöntemi daha çok uygulama alanı bulan bir tekniktir. İnce toz haline getirilen örnek 0.3-0.5 mm çapında bir tüp içine doldurulur. Böylece örnek üzerine gönderilen X-ışınları demeti ile etkileştiğinde Bragg eşitliğini sağlayan tanecik sayısı olabildiğince arttırılmış olur. Bu teknikte kullanılan cihaz Debye-Scherrer kamerası olarak adlandırılır. Bu cihaz şekil 4.2 (a) da görülmektedir.



Şekil 4.2 (a) Debye-Scherrer kamerası (b) Debye-Scherrer deseni

Şekil 4.2 (b) ise detektör olarak kullanılan fotoğraf filminin banyo edildikten sonraki görünümünü göstermektedir. Debye-Scherrer deseni adı verilen bu şekildeki her bir çizgi seti (E₁, E₂, ...) kristal tabakalarında gerçekleşen kırınım olayını göstermektedir. Her bir çizgi için

Bragg açısı θ , kameranın geometrisinden kolayca bulunabilir. Yöntemde genellikle Cu veya Mo K_{α} hattı gibi monokromatik X-ışınları kullanıldığından Bragg eşitliğindeki tabakalar arasındaki uzaklığı belirten d , ölçülen θ açıları ile bulunabilir.

4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope – SEM)

4.2.1 Giriş

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

4.2.2 Tarama İşlemi

Tipik bir SEM de elektronlar tungstenden veya lantanyum hekzaboridinden (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 ısıtılabilir.

Kullanılan elektron ışını genellikle 100 eV ile 50 keV arasında bir enerjiye sahiptir ve bu ışın, bir veya iki adet kondansatör mercekle 1-5 nm aralığında değişen boyutlarda odaksal bir noktaya 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 5 μ m ye kadar genişletirler. Bu bölgede meydana gelen etkileşimler, sonradan ortaya çıkan ve detektörler tarafından bir şekil tasvir etmek üzere kaydedilen elektron emisyonlarına öncülük ederler.

4.3 Kızıl Ötesi (IR) Soğurma 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. 1905 yılında Coblentz' in ilk IR spektrumunu çekmesiyle araştırma ve teknik alanlarında kullanılan önemli bir analitik yöntem olarak yerini almıştır.

“Kızıl Ötesi (Infrared, IR)” bölge elektromanyetik spektrumun, $12800-10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı yada $0.78-1000 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boylu bölgesidir. Bu bölge yakın IR, orta IR ve uzak IR olarak üç bölgeye ayrılır. Yakın IR: $12800-4000 \text{ cm}^{-1}$ ($0.78-2.5 \text{ }\mu\text{m}$); orta IR: $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5-50 \text{ }\mu\text{m}$); ve uzak IR: $200-10 \text{ cm}^{-1}$ ($50-1000 \text{ }\mu\text{m}$) aralığındadır. Bu bölgelerden en çok kullanılan $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olan orta IR’ dir.

IR spektroskopisi nitel ve nicel analiz amaçlı olarak kullanılabilir. Bu yöntemden en çok organik bileşiklerin tanınmasında yararlanır. Nicel analizdeki uygulamaları daha azdır. Bir IR soğurma spektrumu, mor ötesi ve görünür bölge spektrumlarından farklı olarak, dalga boyu (μm) yada 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 (yada $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ ’ 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.

4.3.1 Fourier Transform Spektrofotometreleri (FTIR)

IR soğurma spektrofotometrelerinde detektörlerle oluşturulan sinyal genelde zayıftır. Bu nedenle IR spektrofotometrelerinin ayırma gücü ve duyarlılığı düşüktür. Katlandırıldıklarında ardışık ortalama alınarak sinyal/gürültü (S/N) oranını iyileştirmek güç olur. Detektörde oluşan sinyali bir bilgisayar belleğinde, aynı anda çok sayıda ölçüm olarak 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 ($>0.1 \text{ cm}^{-1}$), bunlarla daha doğru ve tekrarlanabilir, duyar spektrumlar kaydedilir. Spektrum alma süresi birkaç saniye mertebesinde olup, çok hızlıdır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Giriş

Bu çalışmada, heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yaygın kullanım alanı bulunan TiO_2 nin fotokatalitik aktivitesini artırmak amacı ile, katalizör yüzeyindeki boşluklara geçiş metal iyonu olan Fe^{3+} dop edilerek yeni bir fotokatalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan yeni fotokatalizörün etkinliğinin saptanması amacı ile, organik maddelerin reaksiyonlarında sıkça ara ürün olarak meydana gelen katekolün sulu suspansiyonlardaki fotokatalitik degradasyon reaksiyonları saf TiO_2 ve Fe^{3+} dop edilmiş TiO_2 kullanılarak ayrı ayrı incelenmiş ve reaksiyon hızları hesaplanmıştır.

Tüm denemeler, aynı fotoreaktörde ve aynı koşullarda yapılmıştır. Saf TiO_2 ile gerçekleştirilen denemeler sonucunda katekolün fotokatalitik degradasyonu üzerine ışık ve fotokatalizörün etkisi saptanmış ve katekol için optimum fotokatalizör miktarı belirlenmiştir. Farklı miktarlardaki demirle katkılandırılmış TiO_2 nin katekol için degradasyonunda optimum demir konsantrasyonu belirlenmiştir. TiO_2 ye dop edilen demir miktarı AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) kullanılarak tayin edilmiştir.

Bulunan degradasyon hızları, saf anataz ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonları sonucunda hesaplanan hızlar ile karşılaştırılarak, en etkin fotokatalizör bulunmuştur. Elde edilen yeni fotokatalizör FTIR, XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

5.2 Kullanılan Maddeler

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

5.2.1 Titanyum Dioksit

Bu çalışmada; fotokatalizör olarak titanyum dioksit kullanılmıştır. Kullanılan titanyum dioksit “Degussa P25 Anataz (%80 anataz)”dır. Kullanılan TiO_2 'in özellikleri Çizelge 5.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1 Titanyum dioksit, Degussa P25 anatazın özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama noktası	1850°C
Yoğunluk(20°C)	≈3.8 g/cm ³
Çözünürlük(suda 20°C)	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 maddenin özellikleri toksisitesi ile birlikte Çizelge 5.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 Katekolün Özellikleri

Madde Adı	Formül	Marka ve Katalog no	Toksosite
Katekol	C ₆ H ₆ O ₂	Acros Organics-120-80-9	Zehirli

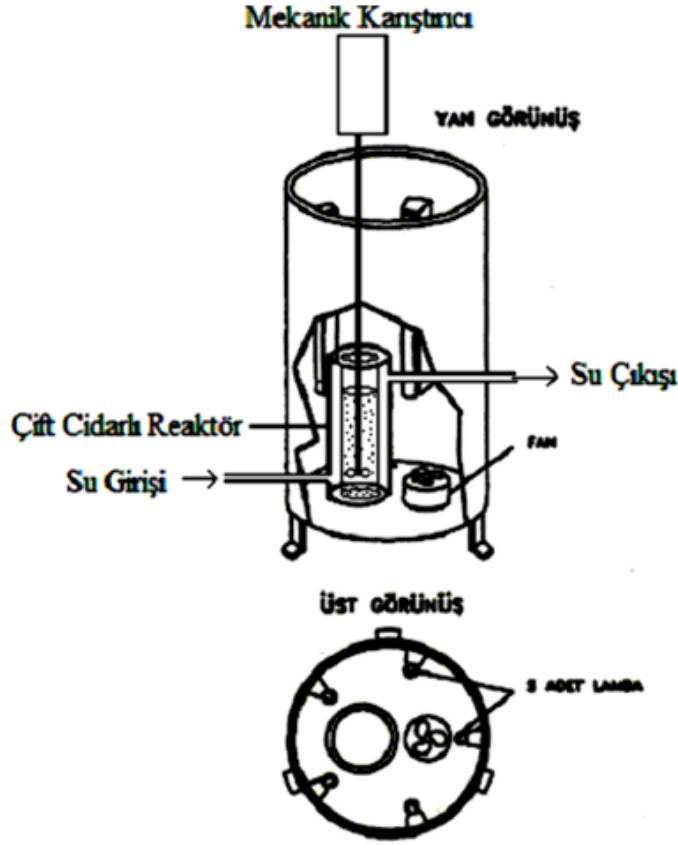
5.2.3 Anorganik Bileşikler

TiO₂ nin anataz formunu katkılandırıp fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla Merck marka 1.03883.1000 katalog nolu Fe(NO₃)₃.9H₂O kullanılmıştır.

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 TiO₂ 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 katekole ait 10^{-2} M'lık stok çözeltiler hazırlanmıştır. Reaksiyon çözeltilerini hazırlamak için, belirlenen miktarda TiO_2 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 $0.45 \mu m$ çapındaki Millipore filtre sisteminden (HAWG04751)

süzülerek TiO₂ partiküllerinin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzüntüler deney tüplerine alınmış ve örneklerin daha önceden bulunmuş olan $\lambda_{\max} = 275$ nm değerinde Agilent 8453 UV-Visible spektrofotometrede absorbanları okunmuş, kalibrasyon grafikleri yardımıyla konsantrasyonları bulunmuştur.

Deneyler sırasında sürekli olarak fotoreaktör sisteminin sıcaklığı kontrol edilmiş ve sıcaklığın bütün denemelerde 22 ± 3 °C da sabit kalmasına dikkat edilmiştir. Katekolün doğal pH ortamında gerçekleştirilmiş olan denemelerde suspansiyonun pH'ı Metrohm 632 marka bir pH metre ile sürekli olarak ölçülmüştür. Suspansiyonun başlangıç pH ı katekol için pH=4.70, olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sonunda pH değişimi ise ± 0.38 olduğu bulunmuştur. Denemeler, kırmızı fotoğraf ışığı ile aydınlatılan karanlık bir odada gerçekleştirilmiştir.

5.5 Fe-TiO₂ Katalizörünün Hazırlanması

Denemelerde Fe-TiO₂ katalizörü aşılama (impregnation) yöntemiyle hazırlanmıştır. Fe(NO₃)₃ ün 10^{-2} - 10^{-3} M lık sulu çözeltisi hazırlanmış, bu çözelti miktarı bilinen TiO₂ ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 383 K deki etüvde 12 saat bekletilerek su uzaklaştırılmıştır. Son olarak katalizör 673 K de 12 saat boyunca kalsine edilmiştir.

Farklı miktarda demir konsantrasyonu içeren katalizörler hazırlanmıştır. Ağırlıkça %0.5, %1, %1.5, %2, %3 ve %5 oranında demir içeren katalizörler hazırlanmış ve katekolün degradasyonu için optimum olan fotokatalizör belirlenmiştir.

5.6 Hata Hesaplamaları

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

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

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;

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

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

y_i : Deneysel lnC değerleri

\hat{y}_i : Modelden bulunan lnC değerleri

n : Deneysel sayısını 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

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

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;

$$y - y_B = 3S_B \quad (5.4)$$

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

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

eşitliği ile hesaplanır.

Örnek: 1.4×10^{-4} M katekol için hata hesaplaması;

t(dak)	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	y_i	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0	1533.970	-9.528	8.548×10^{-5}
5	1167.315	-9.520	8.148×10^{-5}
10	850.655	-9.535	6.782×10^{-5}
15	583.996	-9.577	9.143×10^{-6}
20	367.335	-9.680	2.509×10^{-5}
30	84.015	-9.760	4.191×10^{-6}
40	0.695	-9.835	5.385×10^{-6}
50	117.375	-9.995	5.619×10^{-6}
60	434.056	-10.340	5.118×10^{-6}
70	950.735	-10.488	9.683×10^{-6}
80	1667.415	-10.796	1.853×10^{-5}
90	2584.096	-11.041	5.265×10^{-6}
$\sum = 470$	$\sum = 10341.657$		$\sum = 0.0003172$

$$\sqrt{\sum} = 101.694$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{0.0003172}{10}} = 0.005632$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.005632}{101.694} = 5.54 \times 10^{-5}$$

Hata oranı ± 0.06 olarak bulunmuştur.

Grafikten elde edilen denkleme göre;

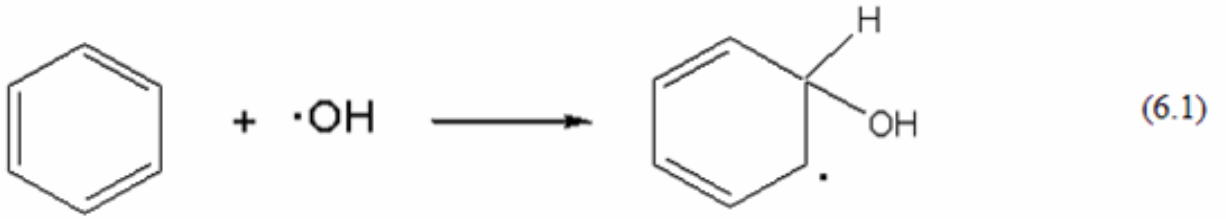
$$\hat{y} = -8.945(a) - 0.0019263(b) \times t$$

$$y = -8.945 + 3(0.005632) = -8.928 \quad C = 1.326 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ olarak bulunmuştur}$$

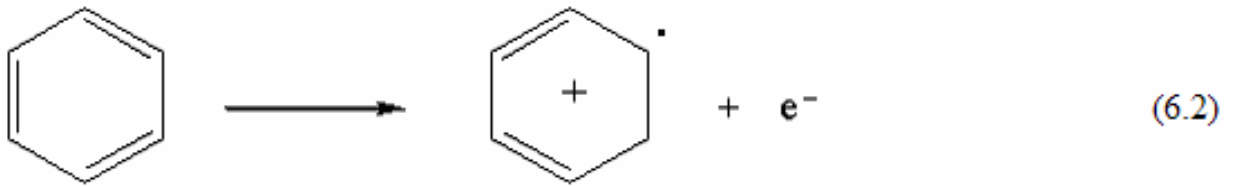
6. KURAMSAL ÇALIŞMA

6.1 Giriş

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),



diğesinde 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).



İki mekanizmada da sonuçta hidroksisikloheksadienil tipli bir radikal oluşur. Bu radikalın daha sonra birbirini takip eden hidrosillenme 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, katekolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonu bu maddenin OH radikali ile doğrudan reaksiyonuna dayandırılmıştır.

Çalışmanın teorik bölümünde, katekol ile OH radikali arasındaki reaksiyonun kinetiği teorik olarak incelenmiştir. Bu amaçla katekol 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 amaçla incelenen reaksiyon için olası reaksiyon yolları belirlenmiş, her reaksiyon yolu için reaktan, ürün, geçiş konumu komplekslerinin kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmış, geometrileri optimize edilmiştir. 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 özellikleri hesaplanmıştır. Daha sonra kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak reaksiyonun hız sabiti ve aktivasyon enerjisi Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile beş farklı sıcaklık için hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında en olası reaksiyon yolu ve OH radikali ile yaptığı reaksiyonun ürün dağılımı belirlenmiştir.

6.2 Kuramsal Yöntemler

6.2.1 Moleküler orbital hesapları

Bu çalışmada incelenmiş olan katekol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunun moleküler orbital hesaplamaları, kuantum mekaniksel yarı-ampirik PM3 yöntemi ile yapılmıştır. Hesaplamalarda MOPAC6.0 paket programı kullanılmış (Stewart, 1990b) ve tüm hesaplamalar bir Pentium 500 PC'de gerçekleştirilmiştir.

6.2.1.1 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).

6.2.1.2 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.

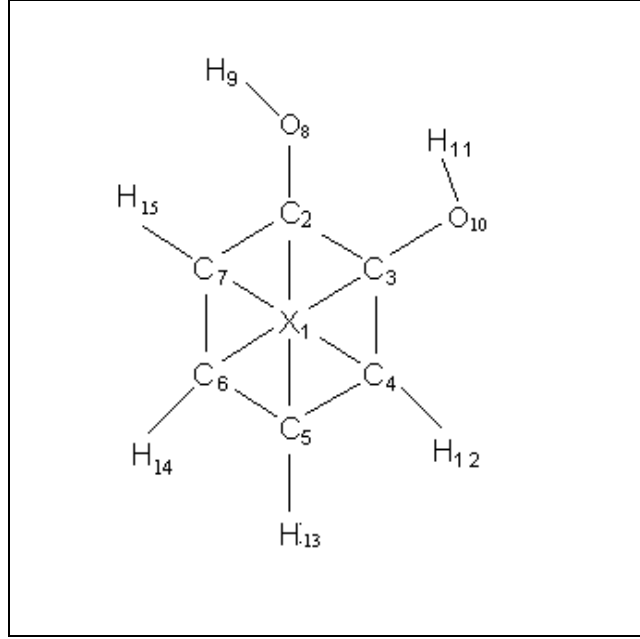
Çizelge 6.1 Katekol molekülünün Z-matrisi

PM3	PRECISE	GNORM=0.01							
KATEKOL									
XX	0.000	0	0.0	0	0.0	0	0	0	0
C	0.77	1	0.0	0	0.0	0	1	0	0
C	1.17	1	90.0	1	0.0	0	1	2	0
C	1.82	1	50.0	1	180.0	1	1	3	2
C	2.15	1	40.0	1	180.0	1	1	4	3
C	1.82	1	40.0	1	180.0	1	1	5	4
C	1.17	1	90.0	1	180.0	1	1	2	3
O	1.36	1	120.0	1	180.0	1	2	3	7
H	0.96	1	109.5	1	180.0	1	8	2	3
O	1.36	1	120.0	1	180.0	1	3	2	4
H	0.96	1	109.5	1	180.0	1	10	3	2
H	1.095	1	120.0	1	0.0	1	4	3	10
H	1.095	1	120.0	1	0.0	1	5	4	12
H	1.095	1	120.0	1	0.0	1	6	5	13
H	1.095	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 MOPAC6.0 daki sembolü XX'dir.

Aşağıda, katekol 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.



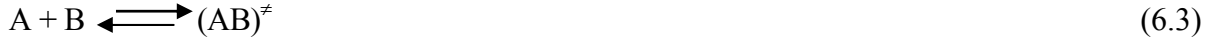
Şekil 6.1 Katekol molekülünün geometrik modeli

- 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 0.77 \AA dır.
- 3. Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 6. satır 1. sütunda yer alır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.17 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 1.82 \AA 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 C_2 'ye göre yapmış olduğu 180.0° lik açıdır.
- 5. Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 8. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 2.150 \AA dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C4 – XX bağı arasındaki açı 40.0° dir. 3. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.

- 6. Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 9. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.82 Å dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C5 – XX bağı arasındaki açı 40.0° dir. 4. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.
- 7. Atom:** Karbon atomudur. Sembolü 10. satır, 1. sütunda yazılıdır. 1. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.17 Å dur. XX atomu ile yaptığı bağ ile C6 – XX bağı arasındaki açı 90.0° dir. 3. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.
- 8. Atom:** Oksijen atomudur. Sembolü 11. satır, 1. sütunda yazılıdır. 2. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.36 Å dur. 3. karbon atomu ile yaptığı bağın, C3 – C2 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 7. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.
- 9. Atom:** Hidrojen atomudur. Sembolü 12. satır, 1. sütunda yazılıdır. 8. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 0.96 Å dur. 2. karbon atomu ile yaptığı bağın O8 – C2 bağı ile yaptığı açı 109.5° dir. 3. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.
- 10. Atom:** Oksijen atomudur. Sembolü 13. satır, 1. sütunda yazılıdır. 3. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.36 Å dur. 2. karbon atomu ile yaptığı bağın C3 – C2 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 4. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.
- 11. Atom:** Hidrojen atomudur. Sembolü 14. satır, 1. sütunda yazılıdır. 10. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 0.96 Å dur. 3. karbon atomu ile yaptığı bağın O10 – C3 bağı ile yaptığı açı 109.5° dir. 2. karbon ile yaptığı dihedral açı 180.0° dir.
- 12. Atom:** Hidrojen atomudur. Sembolü 15. satır, 1. sütunda yazılıdır. 4. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.095 Å dur. 3. karbon atomu ile yaptığı bağın C4 – C3 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 10. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0° dir.
- 13. Atom:** Hidrojen atomudur. Sembolü 16. satır, 1. sütunda yazılıdır. 5. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.095 Å dur. 4. karbon atomu ile yaptığı bağın C5 – C4 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 12. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0° dir.
- 14. Atom:** Hidrojen atomudur. Sembolü 17. satır, 1. sütunda yazılıdır. 6. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.095 Å dur. 5. karbon atomu ile yaptığı bağın C6 – C5 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 13. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0° dir.
- 15. Atom:** Hidrojen atomudur. Sembolü 18. satır, 1. sütunda yazılıdır. 7. atoma bağlıdır. Aralarındaki uzaklık 1.095 Å dur. 6. karbon atomu ile yaptığı bağın C7 – C6 bağı ile yaptığı açı 120.0° dir. 14. hidrojen ile yaptığı dihedral açı 0.0° dir.

6.2.2 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.



reaksiyonu için bu dengeye ait olan denge sabiti;

$$K_{\ddagger} = \frac{C^{\ddagger}}{C_A \cdot C_B} \quad (6.4)$$

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 ν ise reaksiyon ürünlerinin oluşum hızı;

$$\text{Hız} = \nu \cdot C^{\ddagger} \quad (6.5)$$

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

$$C^{\ddagger} = K_{\ddagger} C_A C_B \quad (6.6)$$

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

$$\text{Hız} = \nu \cdot K_{\ddagger} \cdot C_A \cdot C_B \quad (6.7)$$

olarak yazılır. Diğer taraftan, reaksiyon denklemi;



olarak yazıldığında reaksiyon hızı;

$$\text{Hız} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (6.9)$$

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

$$k = \nu \cdot K_{\ddagger} \quad (6.10)$$

olduğu yazılabilir. Bu eşitliğe göre reaksiyon hızının bulunabilmesi için öncelikle denge sabitinin hesaplanması gereklidir. Denge sabiti istatistik mekanik yöntemlere göre partiyon fonksiyonlarının kullanımı ile hesaplanır (Levine, 1983). (6.4) eşitliğindeki K^\ddagger denge sabitini partiyon fonksiyonları cinsinden yazarsak;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q'_A \cdot q'_B} \quad (6.11)$$

olduğu görülür. Buradaki eşitlikte q'_A , q'_B ve q^\ddagger sırasıyla A, B reaktanlarının ve geçiş konumu komplekslerinin birim hacimdeki moleküler partiyon fonksiyonlarıdır. Moleküler partiyon fonksiyonu;

$$q' = q \cdot e^{-E_0 / RT} \quad (6.12)$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu eşitlikte, E_0 sıfır noktası enerjisini, q ise sıfır noktası enerjisine göre moleküler partiyon fonksiyonunu göstermektedir. (6.12) eşitliği, (6.10) eşitliğinde yerine konulursa denge sabiti;

$$K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (6.13)$$

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

$$q^\ddagger = q_{tit} \cdot q_{\neq} \quad (6.14)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte;

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

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

Özel titreşim hareketinin frekansı ν olduğuna göre,

$$q_{tit} = \frac{k_B T}{h \nu} \cdot e^{-h \nu / 2 k_B T} \quad (6.15)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikte h Planck sabitini, k_B ise Boltzmann sabitini göstermektedir. ν çok küçük olduğunda $h \nu / k_B T \ll 1$ dir. Bu durumda eksponansiyel terim bire indirgendiğinden,

$$q_{int} = \frac{k_B T}{h \nu} \quad (6.16)$$

olur ve (6.12) eşitliği

$$q^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu} \cdot q_\ddagger \quad (6.17)$$

halini alır. q^\ddagger in bu karşılığının kullanılması ile,

$$K^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu} \cdot \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (6.18)$$

olduğu elde edilir. ;

$$K_\ddagger = \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (6.19)$$

olarak tanımlanırsa,

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K_\ddagger \quad (6.20)$$

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

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (6.21)$$

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).

6.3 Hesaplamalar

Bu çalışmada katekolün 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 komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri 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 MOPAC6.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

6.3.1 Reaktanlar

Hesaplamalarda öncelikle reaktan konumunda olan katekol 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 katekol 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 dir. 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.

Katekolün en dayanıklı konformasyonunun belirlenebilmesi amacıyla, 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.

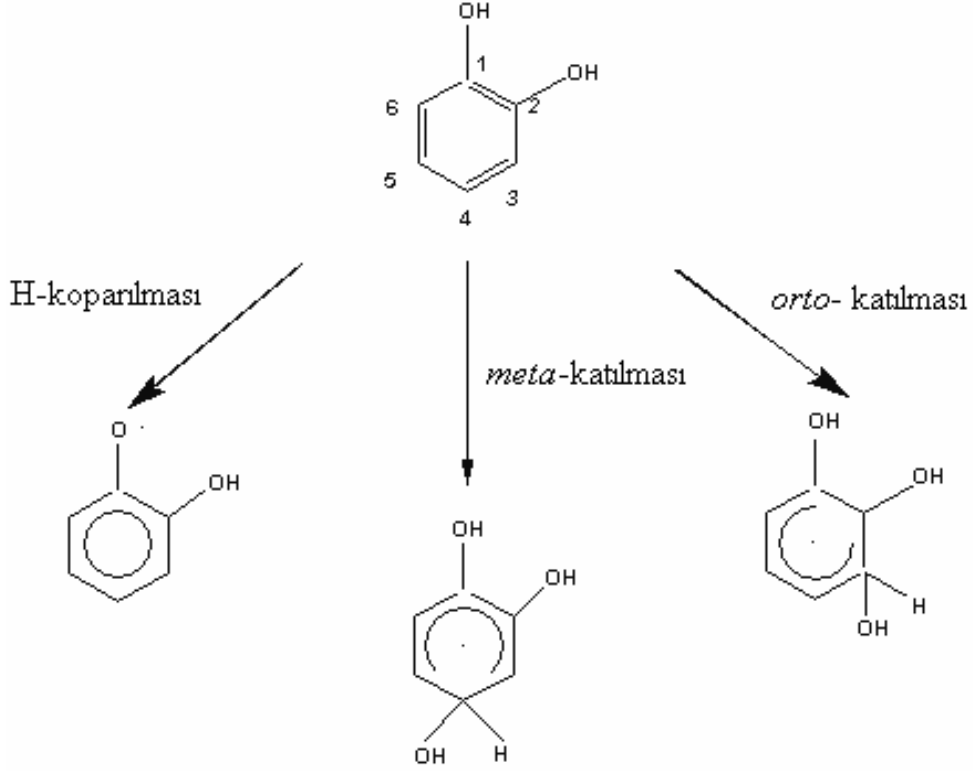
6.3.2 Geçiş konumu kompleksleri

Bu çalışmada, geçiş konumu komplekslerinin bulunması amacıyla reaktanlardan yararlanılmıştır. Katekol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için Şekil 6.2 de gösterilen üç olası reaksiyon yolu belirlenmiştir. Reaktanların optimum geometrik parametreleri kullanılarak reaksiyon yolunun cinsine göre uygun bir başlangıç geometrisi tahmini yapılmıştır. OH katılması ile gerçekleşen reaksiyonlar için geçiş konumu kompleksleri modellenirken reaksiyon koordinatı olarak C-O bağı seçilmiş, hesaplamalar sırasında bu bağın uzunluğu 1.363-2.051 Å 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. Geçiş konumu komplekslerine ait olan Z-matrislerinde moleküller için kullanılan anahtar kelimelere ek olarak NLLSQ eklenmiştir. NLLSQ doğrusal olmayan 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.

6.3.3 Ürünler

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



Şekil 6.2 Katekol + \cdot OH için olası reaksiyon yolları

6.4 Kinetik Hesaplamalar

Bu çalışmada incelenen katekol + \cdot 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 partiyon fonksiyonu ve entropi gibi termodinamik parametreler THERMO anahtar kelimesinin kullanılması ile beş ayrı sıcaklık için hesaplanmıştır. Seçilen sıcaklıklar 200, 250, 300, 350 ve 400 K dır. 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.;

$$E_a = \Delta H_f^\ddagger - \sum_R \Delta H_f \quad (6.22)$$

Bu eşitlikte;

ΔH_f^\ddagger : Geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısı,

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

Hız sabitleri, Bölüm 6.2.2’de açıklanmış olan Geçiş Konumu Teorisinin temel eşitliği;

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A \cdot q_B} \cdot e^{-E_a / RT} \quad (6.21)$$

ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte;

k_B : Boltzmann sabiti

h : Planck sabiti

T : Mutlak sıcaklık

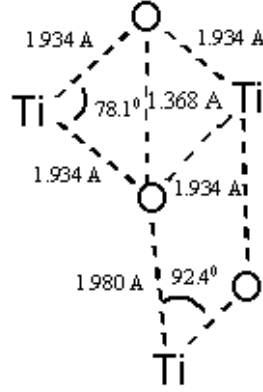
q^\ddagger, q_A, q_B : Geçiş konumu kompleksi ve reaktanlara ait olan partiyon fonksiyonlarıdır.

6.5 Fotokatalizörün Modellenmesi

Fe^{3+} ile anatazin katkılandırılması ile elde edilen yeni fotokatalizörün elektronik yapısını incelemek amacıyla, anatazdan kesilen Ti_9O_{18} lik bir kümenin katkılandırılmış şeklinin ve saf anatazin (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.

Anatazin katkılandırılmış şekli modellenirken Şekil 6.3 de gösterilen kristal yapı esas alınmıştır. Bu yapı hiç değiştirilmeden sabit tutulmuş ve 1 numaralı titanyum atomunun

yerine Fe^{3+} takılarak katkılandırılmış anataz modellenmiş, optimum yapının elektronik özellikleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.3 Anatazın kristal yapısı

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Giriş

Katekolün sulu TiO_2 suspansiyonlarındaki heterojen fotokatalitik degradasyon reaksiyonları Bölüm 5.3 de açıklanmış olan fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Ön denemelerde, katekolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna ışık ve fotokatalizör etkisi incelenmiştir. Daha sonra TiO_2 konsantrasyonu değiştirilerek fotokatalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi incelenmiş ve optimum TiO_2 miktarı bulunmuştur. Tüm denemeler katekolün doğal pH ortamında gerçekleştirilmiş, fotokatalitik degradasyon hızı ölçülmüş ve katekolün başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi belirlenmiştir.

TiO_2 nin fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla TiO_2 yüzeyindeki boşluklar farklı konsantrasyonlarda demir kullanılarak katkılandırılmış ve yeni fotokatalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan yeni fotokatalizörler kullanılarak katekolün degradasyon reaksiyonları yeniden incelenmiş ve degradasyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Bulunan hız sabitleri ile saf TiO_2 ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda bulunan hız sabitleri karşılaştırılmış ve katekolün sulu suspansiyonlardaki fotokatalitik degradasyon reaksiyonları için en etkin olan fotokatalizör saptanmıştır.

Deneylerin son aşamasında TiO_2 nin demir iyonu ile katkılandırılması ile hazırlanan yeni fotokatalizörün özelliklerini saptamak ve katalizörü karakterize etmek için XRD, SEM ve FTIR yöntemleri kullanılmıştır.

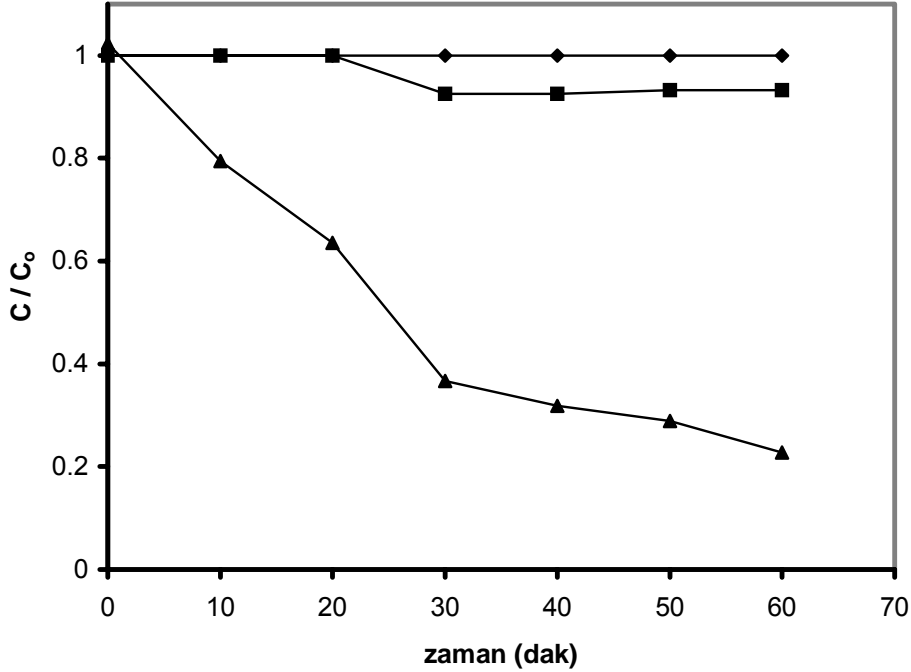
7.2 Saf TiO_2 ile Fotodegradasyon

Saf TiO_2 ile yapılan denemelerde, katekolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonuna ışık ve fotokatalizör etkisi incelenmiştir. Daha sonra TiO_2 konsantrasyonu değiştirilerek fotokatalizör konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi incelenmiş, optimum TiO_2 miktarı bulunmuş, fotokatalitik degradasyon hızları ölçülmüş ve katekolün başlangıç konsantrasyonlarının reaksiyon hızına etkisi belirlenmiştir.

7.2.1 Işık ve Fotokatalizör Etkisi

Heterojen fotokatalitik degradasyon sistemlerinde organik maddelerin degradasyonlarının gerçekleşmesi için ışık/yarı iletken/ O_2 üçlüsünün sistemde bir arada bulunması gerekir. Işığın tek başına maddelerin degradasyonuna etkisini ve her maddenin TiO_2 partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonunu görebilmek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu denemeler katekol için üç

ayrı koşullarda tekrarlanmıştır; sadece ışık varlığında, sadece TiO_2 varlığında ve TiO_2 +ışık varlığında. Denemelerin sonuçları Şekil 7.1 de gösterilmiştir.

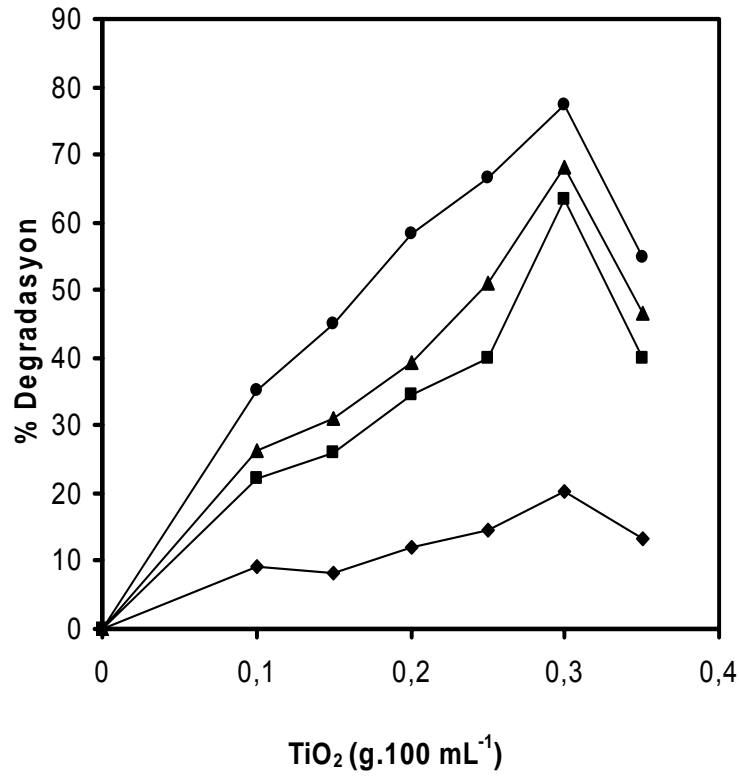


Şekil 7.1 Katekol'ün fotokatalitik degradasyonuna ışık ve TiO_2 etkisi
(◆ katekol + ışık ■ katekol + TiO_2 ▲ katekol + TiO_2 + ışık)

Şekil 7.1 de verilen grafik C/C_0 ın zamana (t) karşı değişimini göstermektedir. C_0 maddenin başlangıç konsantrasyonu, C ise t zamanındaki konsantrasyonudur. Grafikten görüldüğü gibi katekol tek başına ışıklandırıldığında hiçbir konsantrasyon değişimi olmamıştır. TiO_2 beraberinde karanlıkta bekletildiğinde ise adsorpsiyon nedeniyle %1-3 kadar bir konsantrasyon değişimi gözlenmiştir. Işık ve TiO_2 ortamda aynı anda bulunduğu katekolün tümünün büyük ölçüde degrade olduğu saptanmıştır. 60 dakika sonunda konsantrasyon değişimi %83.73 olarak hesaplanmıştır.

7.2.2 Fotokatalizör Konsantrasyonunun Etkisi

Fotokatalizör konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla, katekolün doğal pH ortamında ve başlangıç konsantrasyonunun 1.0×10^{-4} mol.L⁻¹ olduğu suspansiyonlarda TiO_2 miktarı 0.1-0.35 g/100 mL aralığında değiştirilerek degradasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.2 de dört ayrı ışıklandırma süresi için sunulmaktadır.



Şekil 7.2 Katekolün fotokatalitik degradasyonuna TiO₂ konsantrasyonunun etkisi
(◆ 5 dakika ■ 20 dakika ▲ 30 dakika ● 50 dakika)

Şekilde görülen eğriler katalizör yokluğunda katekolün degrade olmadığını göstermektedir. TiO₂ konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik degradasyon hızı TiO₂ in belirli bir limit konsantrasyonuna kadar artmakta daha sonra ise yavaş bir azalma görülmektedir. Maksimum degradasyon TiO₂ 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 TiO₂ konsantrasyonu arttıkça partiküller arası mesafeler azalır. Partiküller bir araya gelerek kümeleri oluştururlar. Bu da; fazlar arası yüzeyin küçülmesine neden olur. Organik maddeler [•]OH radikalleri tarafından TiO₂ yüzeyinde oksitlendiklerinden fazlar arası yüzeyin küçülmesi bu maddelerin oksidasyonunu, diğer bir deyişle daha küçük maddelere parçalanma olasılığını azaltır. Ayrıca; TiO₂ partikülleri sistemin ışık absorbe etmesini engeller, hatta ışığın saçılmasına da neden olurlar.

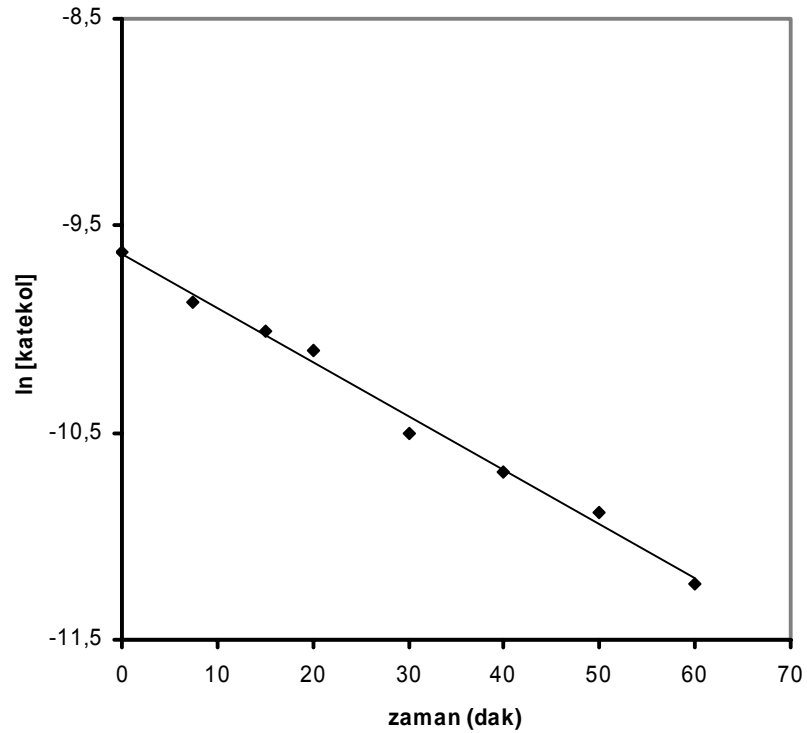
7.2.3 Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği

Katekolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini belirlemek amacıyla, sabit sıcaklıkta ve katekolün doğal pH ortamında denemeler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 1×10^{-4} mol.L⁻¹ olacak şekilde suspansiyonlar hazırlanmış ve fotokatalizör olan TiO₂ miktarı Bölüm 7.2.2 de belirtildiği gibi 0.3g/100 mL olarak alınmıştır.

Denemelerin sonuçları şekil 7.3 de gosterilmiştir. Görüldüğü gibi konsantrasyonun logaritması lnC nin zamana göre değişimi düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonuç fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının birinci mertebeden olduğunu ve hız eşitliğinin de;

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (7.1)$$

şeklinde yazılabileceğini gstermektedir. Bu eşitlikte; t zamanı, C kirletici maddenin t zamanındaki konsantrasyonunu, C₀ ise başlangıç konsantrasyonunu gstermektedir. şekil 7.3 deki doğrunun regresyon sonucu bulunan denkleminde katekolün deney koşullarındaki k hız sabiti, 0.9926 regresyon katsayısı ile birlikte $26.1 \times 10^{-3} \pm 0.18$ dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



şekil 7.3 Katekolün fotokatalitik degradasyonu

7.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

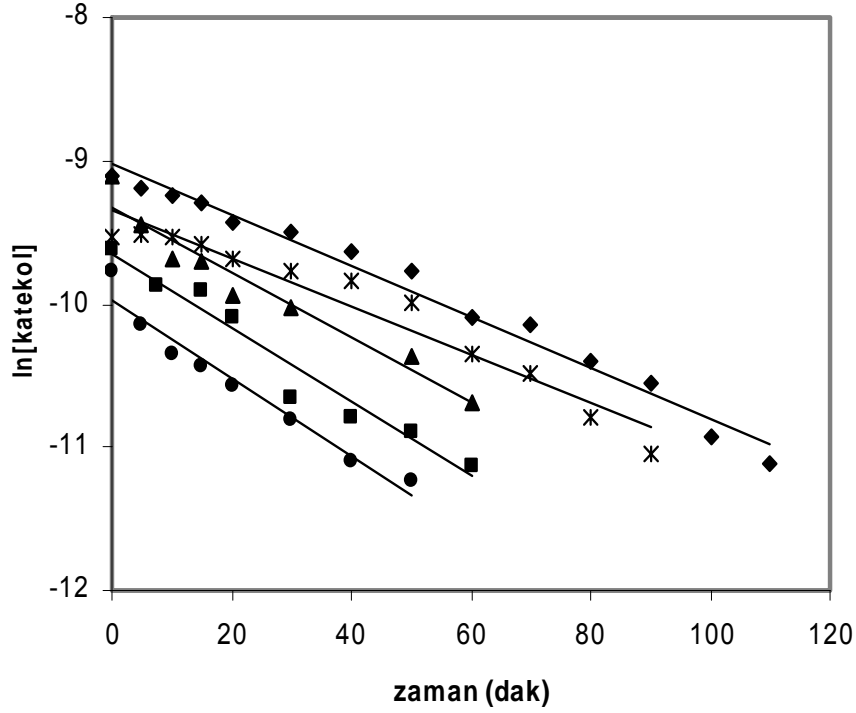
Başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına bir etkisinin olup olmadığını incelemek için katekolün başlangıç konsantrasyonu $(8.0-16.0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ arasında değiştirilmiştir. Deneme sonuçları Şekil 7.4 de gösterilmiştir. k hız sabitleri ve r regresyon katsayıları Çizelge 7.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1 Fotokatalitik degradasyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Katekol ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)	k (10^{-3} dak^{-1})	r
8.0	27.5 ± 0.26	0.9952
10.0	26.1 ± 0.18	0.9926
12.0	22.2 ± 0.08	0.9904
14.0	18.3 ± 0.06	0.9832
16.0	17.7 ± 0.12	0.9814

Grafik değişik başlangıç konsantrasyonları için katekol konsantrasyonlarının logaritması, $\ln C$ nin zamana göre değişimini göstermektedir. Sonuçlar degradasyon hızının katekolün başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Grafikten ve çizelgeden de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabiti azalmaktadır. Reaksiyon hız sabiti k'nın başlangıç konsantrasyonuna bağlı olması nedeniyle; Bölüm 7.2.3 de birinci mertebeden olduğu belirlenen degradasyon reaksiyonunun aslında görünür-birinci mertebe reaksiyonu olduğunu söyleyebiliriz.

Sistem iki fazdan oluşmaktadır. $\cdot\text{OH}$ 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 $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumunu yavaşlatır.



Şekil 7.4 Katekol'ün başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon hızına etkisi
 (● $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ■ $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ▲ $12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ x $14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ◆ $16 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

Bu çalışmada, katekolün 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 düşük konsantrasyonlarda, bu azalma giderek düşmektedir. Çizelge 6.1 den de görüldüğü gibi; $(8.0-10.0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ arasındaki hız sabiti farkı $1.4 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ iken $(14.0-16.0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de ise bu fark $0.6 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$ e düşmektedir.

7.3 Demirle Katkılandırılmış TiO_2 ile Fotodegradasyon

Demirle katkılandırılmış TiO_2 ile yapılan denemelerde, TiO_2 ye aşılana demirin miktarı belirlenmiş, hazırlanan %5.0, %3.0, %2.0, %1.5 ve %1.0 lık yeni katalizörlerle katekolün degradasyon reaksiyonunun kinetiği yeniden incelenmiş ve optimum demir konsantrasyonu belirlenmiştir.

7.3.1 Fe- TiO_2 Katalizörü ile yapılan Fotokatalitik Degradasyonun Mekanizması

TiO_2 yüzeyindeki serbest yük taşıyıcılarının toplam sayısı, yüzeyler arası yük transfer hızına bağlıdır. Aynı zamanda yük çiftlerinin oluşum hızı, yüklerin tutulması, ayrılması, yüklerin göçü ve yüklerin yeniden birleşmesi yoluyla da saptanabilir. Bu prosesin karmaşıklığı, katkılandırma amacıyla kullanılan geçiş metal iyonlarının bu işlemlerin hepsine katılabilmesidir. Elektron

ve/veya boşluk tutucuları gibi hareket etmeleri katkı maddelerinin en önemli işlevleridir. Yük yakalanması reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Burda M^{n+} ile ifade edilen metal iyonu katkı maddesidir. $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ nin enerji seviyesi TiO_2 nin iletkenlik bandı aralığının üzerinde ve $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ nin enerji seviyesi TiO_2 nin valens bandı aralığının altındadır. Bu nedenle geçiş metal iyonlarının enerji seviyeleri elektronların tutulmasını arttırlar. Elektronların tutulması boşlukların TiO_2 yüzeyine transferini ve aktif $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumunu kolaylaştırır, buna bağlı olarak fotokatalitik degradasyon hızını arttırır. Boşlukların ömrü elektronların tutulmasıyla artarken e^-/h^+ çiftlerinin yeniden birleşim hızı azalır. Böylece boşluklar parçacık yüzeyinde dağılarak oksidasyon reaksiyonuna katılırlar. Eğer katkı maddesi olarak kullanılan metal iyonlarının enerji seviyesi, TiO_2 nin iletkenlik bandına kayarsa tutulmanın etkisi daha fazla olur. Bu durumda, fotonlar tarafından oluşan boşluklar tutulan elektronlar ile birleşemezler. Sonuç olarak serbest boşlukların ömrü uzayabilir (Shah vd., 2002).

7.3.2 Katalizördeki Demir Konsantrasyonunun Etkisi

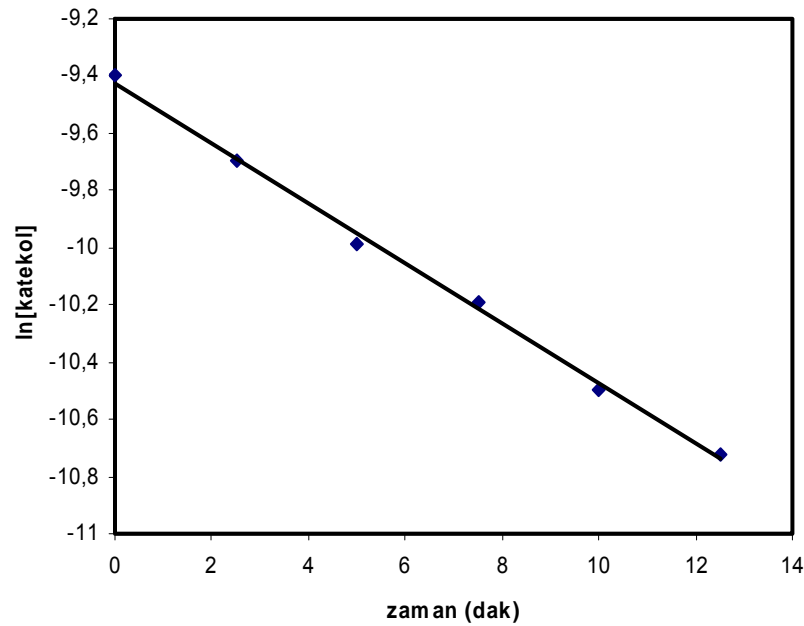
Katalizördeki demir miktarının etkisini incelemek için, değişik konsantrasyonlarda Fe^{3+} ile aşılındırılmış olan katalizörlerle katekolün fotokatalitik degradasyonu yapılmıştır. TiO_2 ye bağlanan demir miktarları Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılarak bulunmuştur. Buna göre TiO_2 ye bağlanan demir konsantrasyonları sırasıyla ağırlıkça %0.21, %1.10, %0.23, %2.50 ve %3.20 dir. Çizelge 7.2 de bağlanan demir miktarlarına göre hız sabitleri ve regresyon katsayıları verilmiştir. Reaksiyon hızları karşılaştırıldığında en yüksek reaksiyon hızının %0.23 Fe- TiO_2 katalizörüyle yapılan reaksiyonlara ait olduğu görülmüştür. Yine bu çizelgeden görülmektedir ki demir miktarının bu değerden daha fazla artması reaksiyon hızını azalmaktadır. Yani düşük demir miktarı ile gerçekleştirilen degradasyon reaksiyonlarının, yüksek demir miktarı içeren katalizörlerle gerçekleştirilenlerden daha hızlı olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni TiO_2 nin partiküllerinin yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısının Fe^{3+} iyonları tarafından azaltılmış olmasıdır.

Çizelge 7.2 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Fe-TiO₂ fotokatalizörünün fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun hızına etkisi

%Fe (a/a)	k (10 ⁻³ dak ⁻¹)	r
0.21	73.30 ± 0.36	0.9972
0.23	105.3 ± 0.42	0.9971
1.10	98.10 ± 0.18	0.9906
2.50	97.50 ± 0.23	0.9982
3.20	54.00 ± 0.84	0.9901

7.3.3 Fe-TiO₂ Katalizörü ile Degradasyon Reaksiyonunun Kinetiği

Fe³⁺ ile katkılandırılmış TiO₂ kullanılarak katekolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonu incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ olacak şekilde suspansiyonlar hazırlanmış ve fotokatalizör miktarı 0.2g /100ml olacak şekilde alınmıştır. Deneme sonuçları Şekil 7.5 de gösterilmiştir. Şekil 7.5 den görüldüğü gibi konsantrasyonun logaritması lnC nin zamana göre değişimi düzgün bir doğru vermektedir. Bu sonuç, Bölüm 7.2.3 de saf TiO₂ için açıklanan degradasyon reaksiyonu kinetiğine uyum sağlamaktadır, buna dayanarak TiO₂ nin demirle katkılandırılmasının fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun kinetiğini değiştirmedeği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.5 Fe- TiO₂ fotokatalizörü ile katekolün degradasyon kinetiği

Şekil 7.5 deki doğrunun regresyon sonucu bulunan denklemden katekolün deney koşullarındaki k hız sabiti, 0.9971 regresyon katsayısı ile $105.3.1 \times 10^{-3} \pm 0.42 \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu sonuç 0.2g /100ml saf TiO_2 ile yapılan degradasyon reaksiyonunun hesaplanan hız sabiti ile karşılaştırıldığında Fe^{3+} katkılandırmanın reaksiyonun hız sabitini yaklaşık 6 kat arttırdığı görülmüştür. Kullanılan fotokatalizörlere ilişkin hız sabitleri ve regresyon katsayıları Çizelge 7.3 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.3 Demirle katkılandırmanın reaksiyon hızına etkisi

Katalizör	k (10^{-3} dak^{-1})	r
Saf TiO_2	16.20 ± 0.18	0.9806
Fe- TiO_2	105.3 ± 0.42	0.9971

7.4 Fe- TiO_2 Fotokatalizörünün Karakterizasyonu

Yeni fotokatalizörün karakterizasyonu FTIR, XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

7.4.1 FTIR Spektrumları

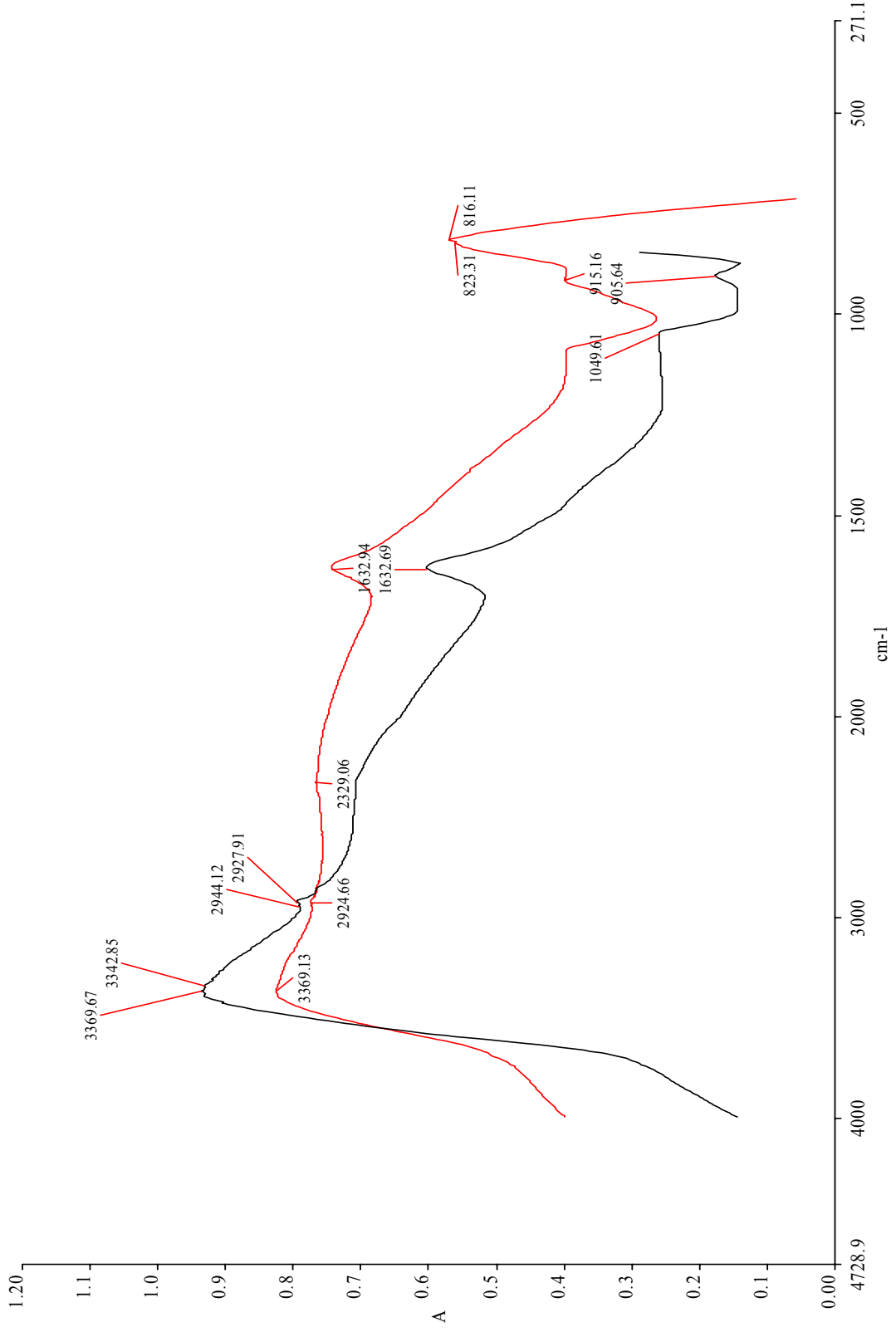
Fe^{3+} ile TiO_2 nin anataz formunun katkılandırılması sonucunda elde edilen yeni fotokatalizörün yüzey özelliklerini incelemek amacıyla FTIR çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda, en etkin olduğu saptanan fotokatalizör ve saf anatazın FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One markalı spektrofotometre ile çekilmiş ve spektrumlardaki piklerin konumlarında meydana gelen farklılık saptanmıştır. Elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak Şekil 7.6 da gösterilmiştir.

Şekil 7.6 daki spektrumlardan da açıkça görüldüğü gibi, saf anataza ait olan spektrumda $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir band bulunmaktadır. Bu bandın merkezi 3370 cm^{-1} e karşılık gelmektedir ve 2944 cm^{-1} de de bir omuz bulunmaktadır. Bu bulgular O-H gerilmesine aittir. Ayrıca 1630 cm^{-1} de elde edilmiş olan pik H-O-H bükülmesini karakterize etmektedir. Tüm bu bulgular saf TiO_2 yüzeyinde adsorbe olan suyu göstermektedir. 810 cm^{-1} de anataza ait olan karakteristik pik görülmektedir. Rutile ait olan karakteristik pik ise 603 cm^{-1} dedir. Fe^{3+} ile katkılandırılmış fotokatalizöre ait spektrumda da yukarıda açıklanan ve adsorbe olan suya ait pikler aynen elde edilmiştir. $905-300 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmekte olan band anataz, rutil ve Fe_2O_3 e ait karakteristik pikleri içermektedir. Bu sonuç da suyun hazırlanan yeni fotokatalizör üzerinde de adsorbe olduğunu göstermektedir.

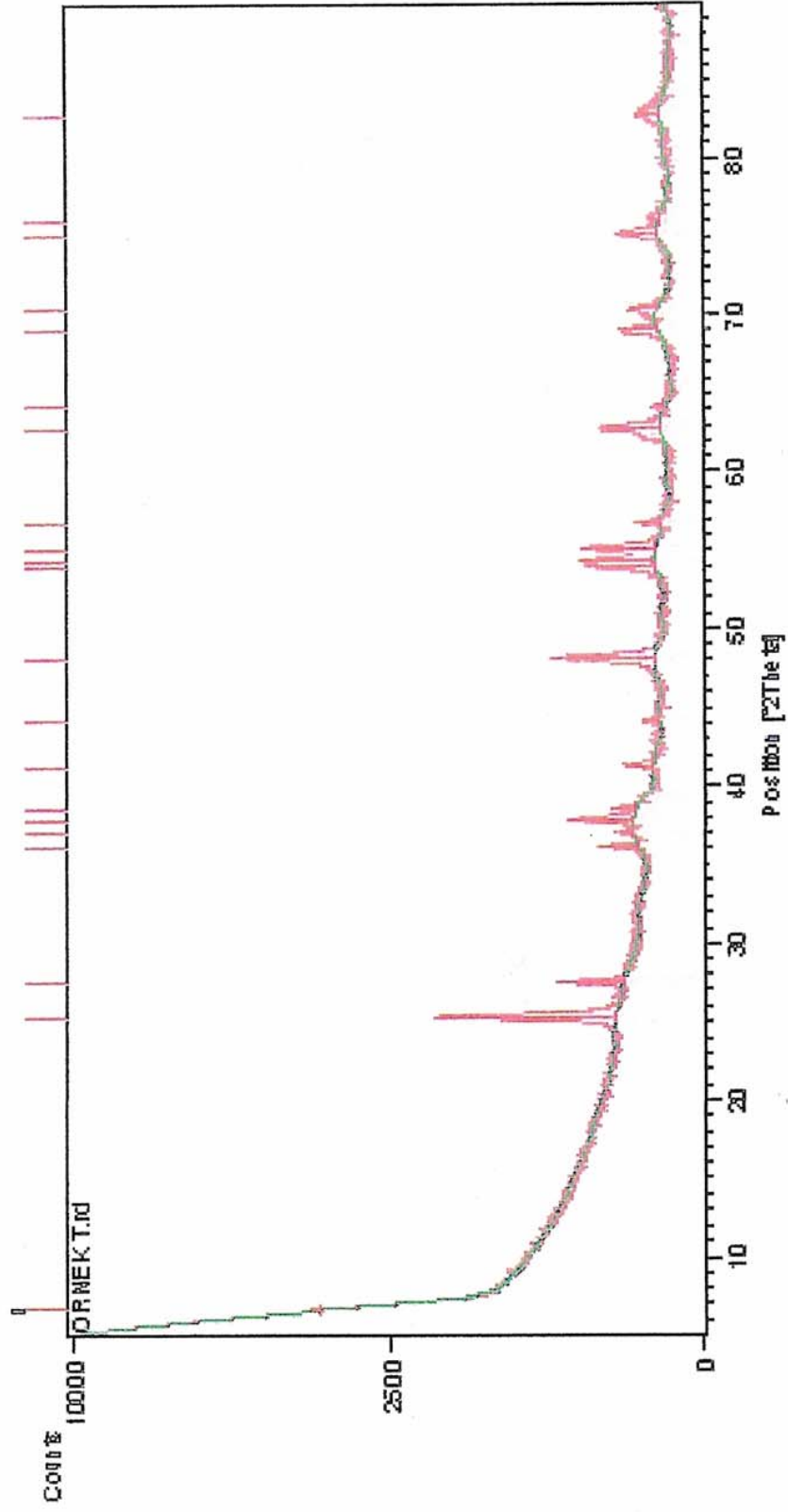
7.4.2 XRD Çalışmaları

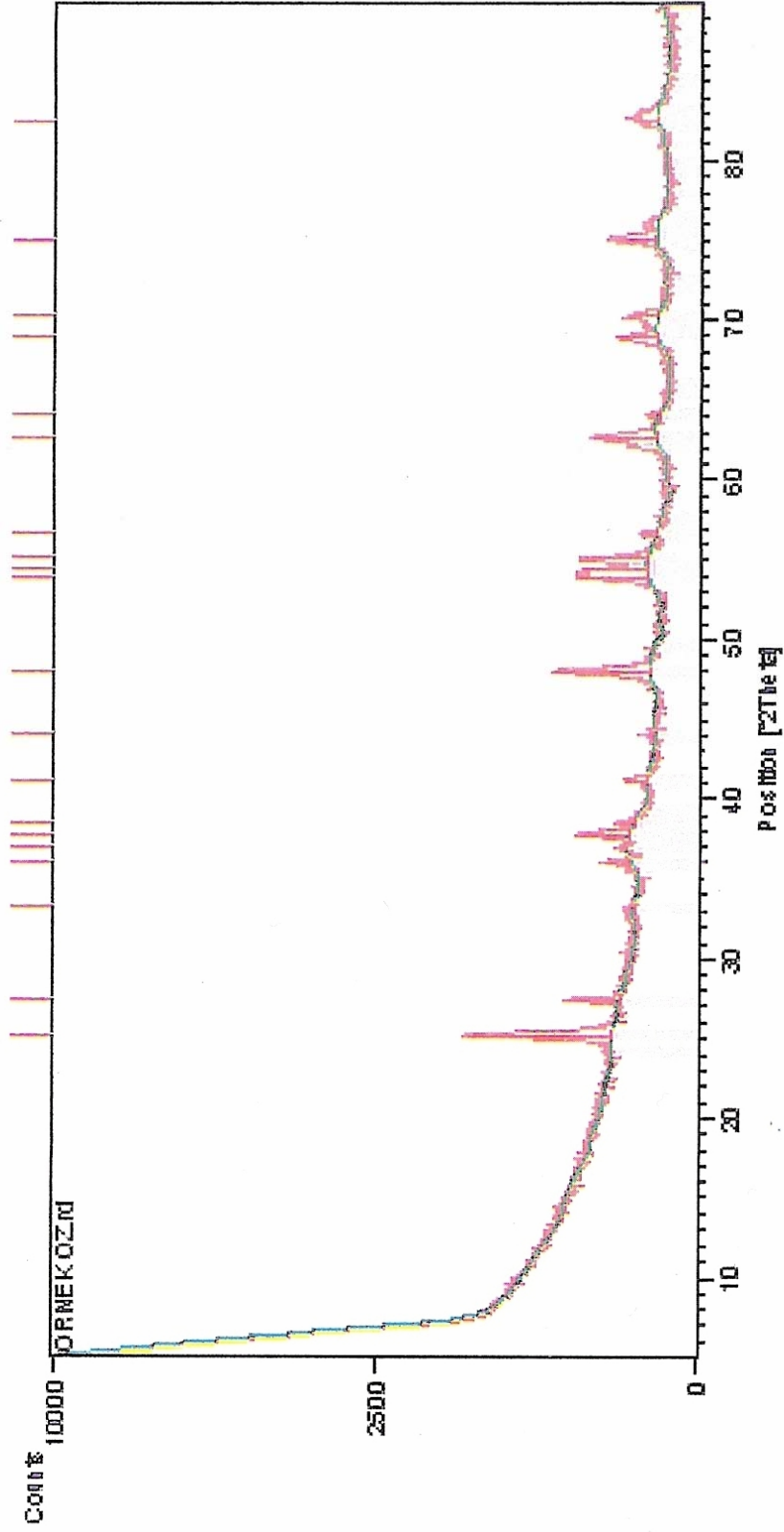
Anataz yüzeyinin Fe^{3+} ile katkılandırılması sonucunda elde edilen fotokatalizörün kristal yapısının incelenmesi için , saf anatazın ve Fe^{3+} ile katkılandırılmış fotokatalizörlerin XRD spektrumları Philips Panalytical X'Pert Pro markalı spektrofotometre ile çekilmiştir.

Şekil 7.7-8 de sırasıyla saf anatazın ve %0.21 Fe^{3+} içeren Fe-TiO₂ fotokatalizörün XRD spektrumları gösterilmiştir. Şekil 7.7 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. Fe^{3+} içeren fotokatalizörün spektrumu incelendiğinde ise Fe₂O₃ e ait yeni bir pik olduğu görülmektedir. Rutil ve anataza ait karakteristik pikler yeni fotokatalizörde de aynen bulunmakta ancak yüzde miktarlarında çok küçük bir azalma olmuştur. Ayrıca anataz ve rutil pik keskinliğinde bir değişim görülmemektedir. Fe₂O₃ e ait olan pik ise oldukça geniştir. Bu bulgu TiO₂ nin kristal yapısının Fe^{3+} ile katkılandırılan yerlerde biraz bozunduğunu göstermektedir.



Şekil 7.6 Saf ve Fe^{3+} ile katkılandırılmış TiO_2 nin FTIR spektrumları
 — Saf TiO_2 — Fe-TiO_2

Şekil 7.7 Saf TiO₂ nin XRD spektrumu

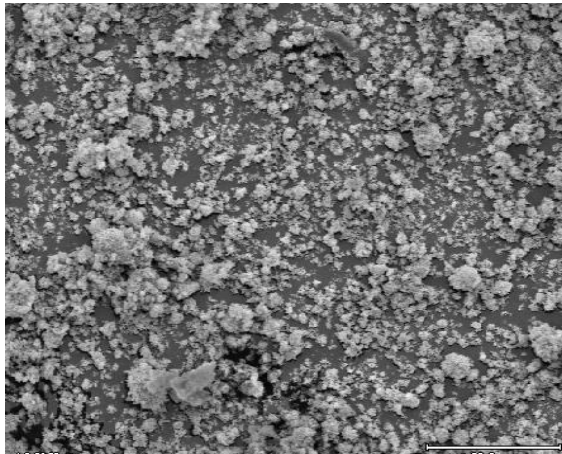


Şekil 7.8 Fe³⁺ ile katkılandırılmış TiO₂ nin XRD spektrumu

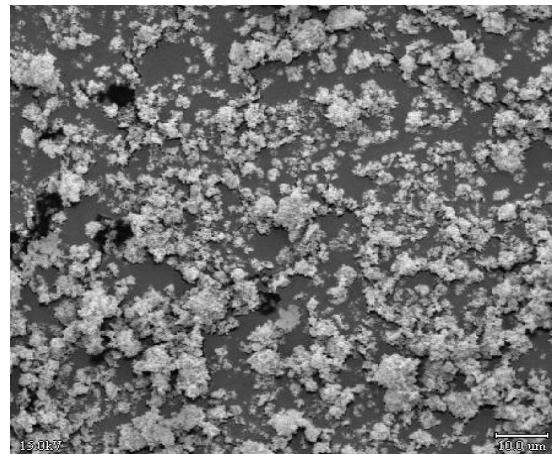
7.4.3 SEM Görüntüleri

Anataz yüzeyinin Fe^{3+} ile katkılandırılması sonucunda, anatazın yüzeyinde meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek amacıyla saf anatazın ve farklı konsantrasyonlarda Fe^{3+} içeren iki adet $Fe-TiO_2$ fotokatalizörünün JEOL markalı SEM cihazı ile görüntüleri çekilmiştir. Şekil 7.9-11 de sırasıyla saf anatazın, ağırlıkça % 0.21 oranında ve % 3.25 oranında Fe^{3+} içeren $Fe-TiO_2$ fotokatalizörlerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir.

Saf anatazın Şekil 7.9 da 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 Fe^{3+} ile katkılandırılması sonucunda, tanecik boyutunun değiştiği ve saf anataza kıyasla 5-15 kat arttığı görülmektedir (Şekil 7.10-11). Sonuç olarak, Fe^{3+} ile katkılandırılmış anataz yüzeylerinde keskin kenarlı, sivri köşeli ve oldukça geniş yüzeyli taneciklerin oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca büyüklük dağılımının homojen olmadığı ve katkılandırma sonucunda yüzeylerin düzgün değil gözenekli bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Şekil 7.10 ile 7.11 kıyaslandığında, tanecik büyüklüklerinin bağlanan Fe^{3+} miktarı ile orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Fe^{3+} konsantrasyonu arttıkça tanecik boyutlarının neredeyse 2 kat daha fazla büyümüş olduğu görülmektedir. Fe^{3+} miktarının artması ile küçük boyutlu tanecik sayısı azalmış ve daha homojen bir yapı ortaya çıkmıştır.



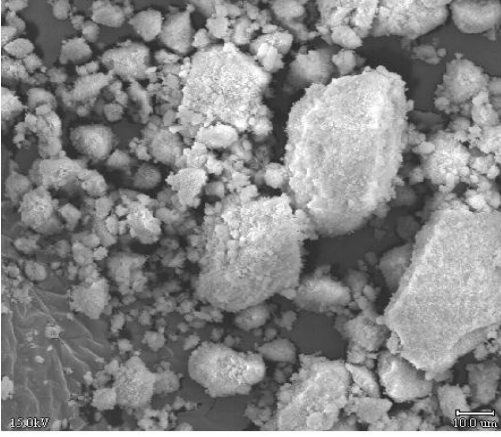
(a)



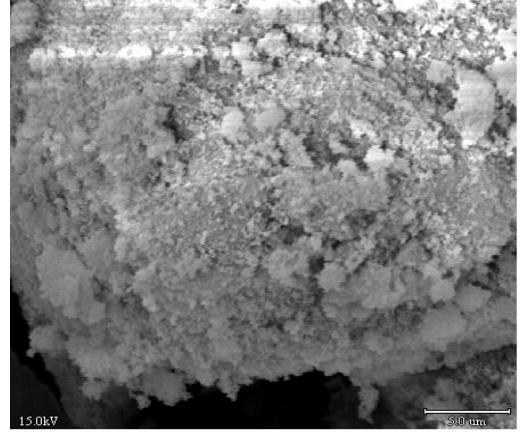
(b)

Şekil 7.9 Saf anatazın SEM görüntüleri (a) 1x500 büyütme ile (b) 1x1000 büyütme ile

Ayrıca konsantrasyonun artması ile birlikte taneciklerin şeklen değişmediği fakat birbirlerine daha çok yaklaştıkları aralarındaki boşlukların azaldığı görülmektedir. Konsantrasyona bağlı olarak partiküllerin yüzeyleri de genişlemiştir. Şekil 7.10 da taneciklerin yüzey genişliği 2.5-35 μm arasında değişirken Şekil 7.11 de 5-60 μm arasında değişmektedir. Fe^{3+} konsantrasyonunun artması partikül yüzeyinin daha gözenekli olmasına neden olmuştur.

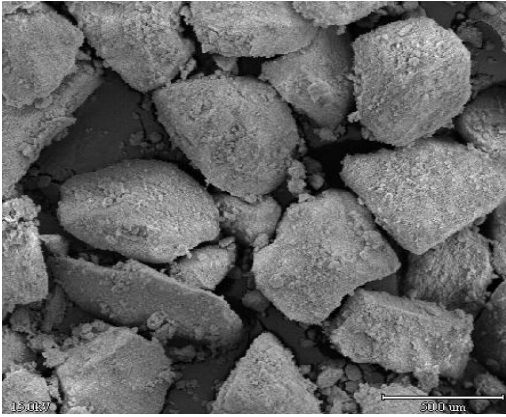


(a)

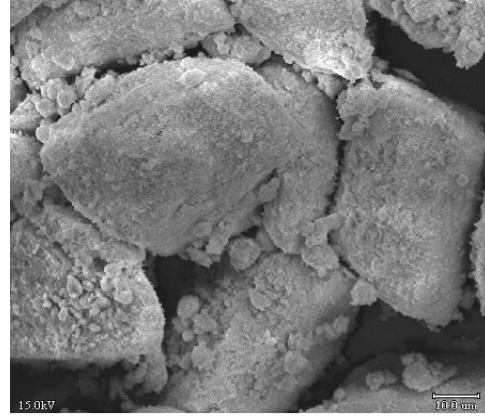


(b)

Şekil 7.10 % 0.21 lik Fe-TiO₂ fotokatalizörünün SEM görüntüleri
(a)1x 750 büyütme ile (b)1x 3500 büyütme ile



(a)



(b)

Şekil 7.11 %3.25 lik Fe-TiO₂ fotokatalizörünün SEM görüntüleri
(a)1x 500 büyütme ile (b)1x 1000 büyütme ile

7.5 Teorik Çalışma Sonuçları

7.5.1 Giriş

Katekolün OH radikali ile yapmış olduğu reaksiyonların kinetiği Bölüm 6 da açıklandığı şekilde teorik olarak incelenmiştir. Katekolün OH radikali ile reaksiyonlarının mekanizmalarının ve kinetiğinin belirlenmesi amacı ile öncelikle reaktanların, geçiş konumu komplekslerinin ve ürünlerin yarı-ampirik PM3 yöntemi ile moleküler orbital hesaplamaları yapılarak, geometrileri optimize edilmiş, kuantum mekaniksel yöntemlerle özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçlarına dayanarak her reaksiyon yolu için Geçiş Konumu Teorisi'nin kullanımı ile reaksiyon hızları ve ürün dağılımları belirlenmiştir. Ayrıca metal iyonu ile katkılılandırmanın anatazın elektronik yapısı üzerine olan etkisini incelemek amacıyla, anatazdan kesilen Ti_9O_{18} lik bir kümenin saf ve modifiye yüzeyli şekillerinin DFT/B3LYP/LANL2DZ yöntemi ile geometri optimizasyonları yapılmıştır.

7.5.2 Reaktanlar

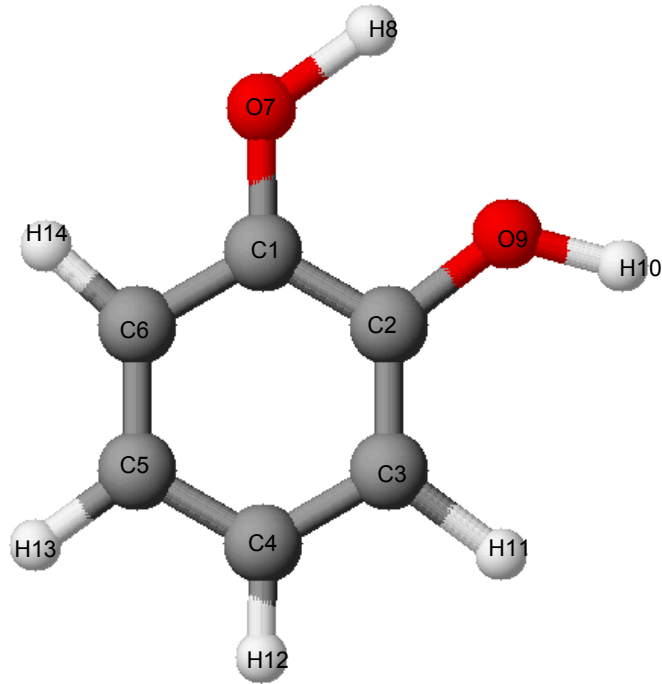
İncelenen reaksiyonlarda reaktan konumunda bulunan aromatik moleküllerin hazırlanmış olan model ve Z-matrisleri kullanılarak PM3 yöntemi ile geometrileri optimize edilmiştir. Sübstitüent gruplar ve atomlar tek bağlar etrafında döndürülerek her bir molekülün en dayanıklı konformasyonu saptanmıştır. Moleküllerin dayanıklı konformasyonlarına ait optimum parametreleri, bu parametrelere dayanılarak hesaplanmış olan oluşum ısıları ΔH_f , toplam enerjileri Çizelge 7.4-5 de listelenmiş, geometrik yapıları ise moleküllerdeki her atomun optimum konumuna ait kartezyen koordinatları kullanılarak çizilmiş ve Şekil 7.12 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.4 OH Radikalinin optimum geometrik parametreleri

Bağ uzunlukları (Å) OH	0.937	Dihedral açılar(Å^o)
Bağ açıları (°)	Enerji ΔH_f (kcal/mol) E (eV)	2.841 -307.130

Çizelge 7.5 Katekol molekülünün optimum özellikleri

Bağ uzunlukları (Å ^o)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.402	C ₁ C ₃ C ₂ C ₄	0.0
C ₂ C ₃	1.396	C ₁ C ₂ C ₆ O ₇	0.0
C ₃ C ₄	1.393	O ₇ C ₁ C ₂ H ₈	0.0
C ₄ C ₅	1.393	C ₁ C ₂ H ₈ O ₇	180.0
C ₅ C ₆	1.396	C ₁ C ₂ O ₉ H ₁₀	180.0
C ₂ O ₉	1.360		
O ₉ H ₁₀	0.960		
C ₁ O ₇	1.360		
O ₇ H ₈	0.960		
C ₃ H ₁₁	1.095		
C ₄ H ₁₂	1.095		
C ₅ H ₁₃	1.095		
C ₆ H ₁₄	1.095		
Bağ Açıkları (°)		Enerji	
C ₁ O ₇ H ₈	107.4	ΔH _f (kcal/mol)	-63.235
C ₂ O ₉ H ₁₀	107.4	E (eV)	-1390.429
C ₂ C ₃ H ₁₁	120.4		
C ₁ C ₂ C ₃	119.6		
C ₆ C ₁ O ₇	122.9		
O ₇ C ₁ C ₂	117.5		
C ₁ C ₂ O ₉	117.5		



Şekil 7.12 Katekol molekülünün optimum geometrik yapısı

7.5.3 Radikaller

Katekolün OH radikalleri ile reaksiyonları sonucu değişik radikaller oluşmaktadır. OH radikali ya aromatik halkadaki karbon atomlarından birine bağlanarak katılma reaksiyonu sonucu trihidroksisikloheksadienil tipindeki radikalleri meydana getirir veya OH grubundan hidrojen kopararak hidroksifenoksil radikalini oluşturur.

Katekol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonu için mümkün olan üç ayrı reaksiyon yolu mevcuttur. Katılma reaksiyonları sonucu 1,2,3-, 1,2,4-trihidroksisikloheksadienil radikalleri (*orto-R*, *meta-R*) meydana gelir. H koparılması sonucu ise 2-hidroksifenoksil radikali (H-R) oluşmaktadır. Bu radikallerin optimum geometrik parametreleri Çizelge 7.6-8 de listelenmiş ve yapıları Şekil 7.13-15 de gösterilmiştir.

Elde edilen değerlerden görüldüğü gibi trihidroksisikloheksadienil tipindeki radikallerin meydana geldikleri aromatik moleküllerden olan geometrik farklılıkları OH radikalinin bağlandığı karbon atomu etrafında olmaktadır. Bu karbon atomuna ait olan C-C bağlarının ortalama olarak 0.005 \AA uzadıkları, buna karşın bu bağlara komşu olan C-C bağlarının 0.019 \AA 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 105.0° , C-C-C açıları ise 119.7° dir. Bu değerler de karbon atomunun sp^3 hibrid karbon atomuna dönüştüğünün en belirgin göstergesidir. Ayrıca trihidroksisikloheksadienil tipindeki radikallerde OH radikalinin bağlandığı karbon atomunun halka düzleminde ortalama 1.0° lik saptığı gözlenmiştir.

Çizelge 7.6 (*orto*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

Bağ uzunlukları (Å⁰)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.424	C ₄ H ₁₂ H ₁₆ O ₁₅	256.9
C ₂ C ₃	1.397	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	180.2
C ₃ C ₄	1.406	O ₉ C ₂ C ₃ H ₁₁	114.9
C ₄ C ₅	1.407	C ₁ C ₂ H ₈ O ₇	174.9
C ₅ C ₆	1.389	C ₁ C ₂ O ₉ H ₁₀	13.0
C ₁ O ₇	2.060		
O ₇ H ₈	0.950		
C ₂ O ₉	1.990		
O ₉ H ₁₀	0.950		
C ₃ H ₁₁	1.097		
C ₄ H ₁₂	1.105		
C ₄ O ₁₅	1.310		
O ₁₅ H ₁₆	0.940		
C ₅ H ₁₃	1.095		
C ₆ H ₁₄	1.097		
Bağ Açılı (°)		Enerji	
C ₁ O ₇ H ₈	105.5	ΔH _f (kcal/mol)	-65.475
C ₂ O ₉ H ₁₀	107.4	E (eV)	-1697.408
C ₄ O ₁₅ H ₁₆	99.5		
C ₁ C ₂ C ₃	119.7		
C ₆ C ₁ O ₇	110.9		
O ₇ C ₁ C ₂	119.4		
C ₁ C ₂ O ₉	117.5		

Çizelge 7.7 (*meta*-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

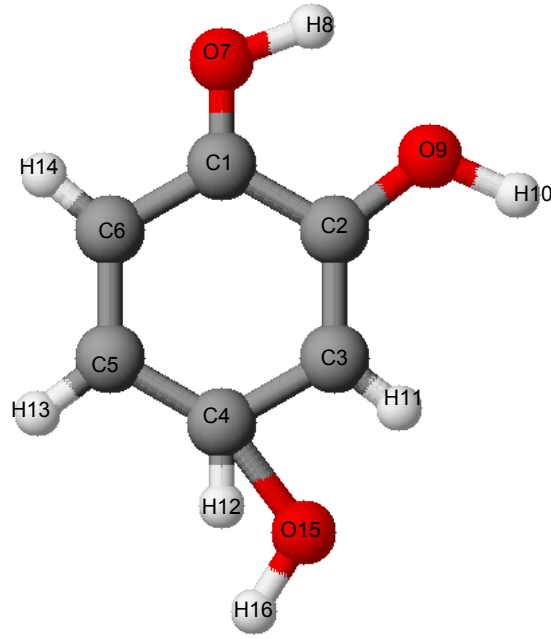
Bağ uzunlukları (Å⁰)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.419	H ₈ O ₇ C ₁ C ₂	180.8
C ₂ C ₃	1.418	H ₁₁ C ₃ C ₄ H ₁₂	340.0
C ₃ C ₄	1.408	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	182.5
C ₄ C ₅	1.389	C ₂ C ₁ C ₆ H ₁₄	179.7
C ₅ C ₆	1.399	C ₅ C ₆ H ₁₃ H ₁₄	180.5
C ₁ O ₇	1.966		
O ₇ H ₈	0.949		
C ₂ O ₉	1.863		
O ₉ H ₁₀	0.962		
C ₃ H ₁₁	1.109		
C ₄ H ₁₂	1.095		
C ₃ O ₁₅	1.423		
O ₁₅ H ₁₆	0.940		
C ₅ H ₁₃	1.095		
C ₆ H ₁₄	1.096		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ O ₇ H ₈	112.5	ΔH _f (kcal/mol)	-60.265
C ₂ O ₉ H ₁₀	104.1	E (eV)	-1697.503
C ₃ O ₁₅ H ₁₆	104.9		
C ₂ C ₃ H ₁₁	120.6		
C ₆ C ₁ O ₇	115.6		
C ₃ C ₃ H ₁₂	119.5		
C ₁ C ₂ O ₉	120.2		

Çizelge 7. 8 (H-R) radikalinin optimum geometrik parametreleri ve enerji değerleri

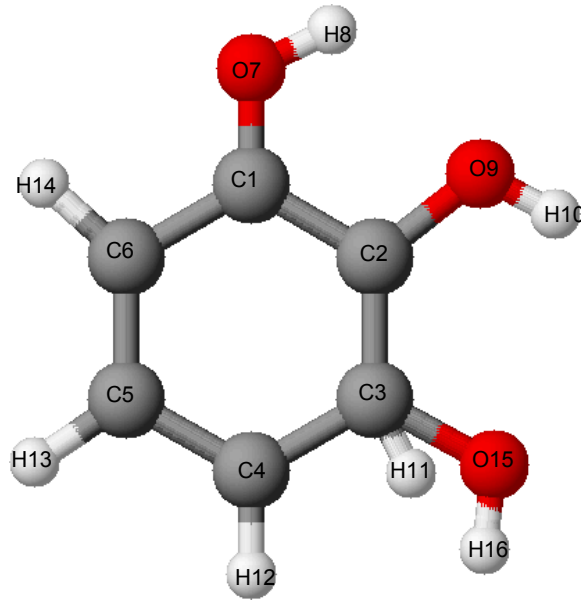
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.431	H ₈ O ₇ C ₁ C ₂	180.0
C ₂ C ₃	1.415	H ₁₁ C ₃ C ₄ H ₁₂	359.6
C ₃ C ₄	1.397	O ₇ C ₁ C ₆ H ₁₄	0.0
C ₄ C ₅	1.395	C ₁ C ₂ O ₉ H ₁₀	180.0
C ₅ C ₆	1.394	O ₉ C ₂ C ₃ H ₁₁	357.1
C ₁ O ₇	1.369		
O ₇ H ₈	0.949		
C ₂ O ₉	1.361		
C ₃ H ₁₀	1.100		
C ₄ H ₁₁	1.099		
C ₅ H ₁₂	1.099		
C ₆ H ₁₃	1.096		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ O ₇ H ₈	107.6	ΔH _f (kcal/mol)	-33.546
C ₁ C ₂ C ₃	120.0	E (eV)	-2510.333
C ₂ C ₃ H ₁₁	120.3		
C ₆ C ₁ O ₇	122.9		
C ₁ C ₂ O ₉	117.6		

Çizelge 7.9 Radikallerin oluşum ısıları (ΔH_f) ve enerji değerleri (E)

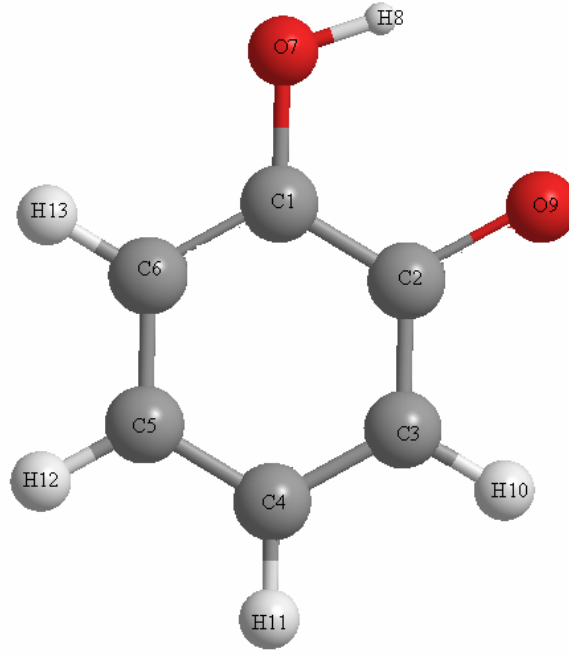
Reaksiyon Yolu	Δ H _f (kcal/mol)	E (eV)
Katekol + ·OH		
<i>orto-R</i>	-65.475	-1697.408
<i>meta-R</i>	-60.265	-1697.503
H-koparılması	-46.888	-7204.133



Şekil 7.13 *meta-R* radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 7.14 *orto-R* radikalinin optimum geometrik yapısı



Şekil 7.15 H-R radikalinin optimum geometrik yapısı

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 7.10-12 de ve bu sonuçlara göre çizilmiş olan optimum geometrik yapılar Şekil 7.16-18 de sunulmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre, tüm geçiş konumu komplekslerinde geometrik yapı değişikliklerinin reaksiyon merkezi olan atom etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. OH grubunun bağlı olduğu karbon atomundan çıkan C-C bağlarının reaktana göre katekol kompleksleri için ortalama 0.015 \AA uzadıkları görülmektedir. Katekol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonunda meydana gelen *meta* kompleksinde, oluşmakta olan C-O bağı (2.051 \AA), *orto* kompleksinde oluşmakta olan C-O bağına (2.023 \AA) kıyasla daha uzundur.

Katılma reaksiyonlarında oluşan tüm geçiş konumu komplekslerinde OH radikalinin oksijen atomu aromatik halkanın dışından halkaya yaklaşmakta ve halka düzlemi ile 110.0° lik açı yapmaktadır. Radikalin hidrojen atomu ise, C-O-H açısı 107.5° olacak şekilde halkanın dışına yönelmiştir.

Çizelge 7.13 deki değerler incelendiğinde katekol için *meta* kompleksi en dayanıklı geçiş konumu kompleksidir. Bu geçiş konumu kompleksinin oluşum ısısı ve enerjisi en düşüktür.

Çizelge 7.10 Katekol + OH Reaksiyonunun *orto*-kompleksinin optimum özellikleri

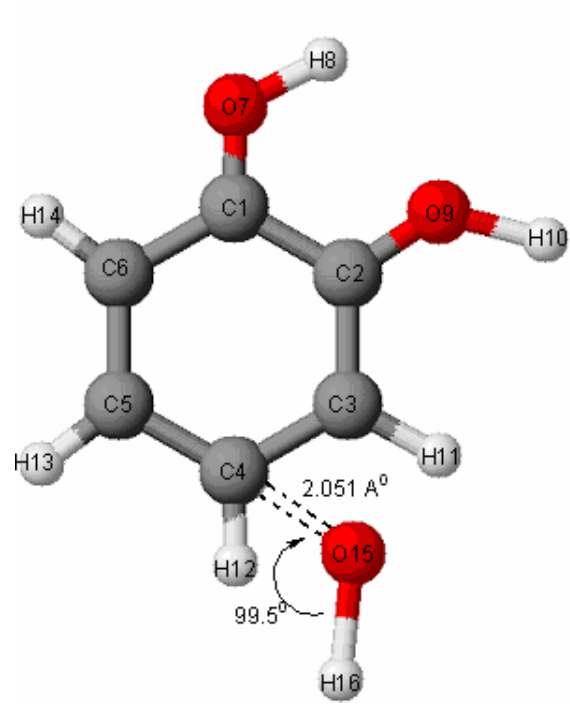
Bağ uzunlukları (Å°)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.425	C ₄ H ₁₂ H ₁₆ O ₁₅	199.9
C ₂ C ₃	1.399	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₄	179.2
C ₃ C ₄	1.408	O ₉ C ₂ C ₃ H ₁₁	0.0
C ₄ C ₅	1.408	C ₁ C ₂ H ₈ O ₇	174.9
C ₅ C ₆	1.391	C ₁ C ₂ O ₉ H ₁₀	179.0
C ₁ O ₇	1.363		
O ₇ H ₈	0.950		
C ₂ O ₉	1.366		
O ₉ H ₁₀	0.950		
C ₃ H ₁₁	1.097		
C ₄ H ₁₂	1.105		
C ₄ O ₁₅	2.051		
O ₁₅ H ₁₆	0.940		
C ₅ H ₁₃	1.095		
C ₆ H ₁₄	1.097		
Bağ Açıları (°)		Enerji	
C ₁ O ₇ H ₈	107.5	ΔH _f (kcal/mol)	-57.495
C ₂ O ₉ H ₁₀	107.4	E (eV)	-1697.437
C ₄ O ₁₅ H ₁₆	99.5		
C ₁ C ₂ C ₃	119.7		
C ₆ C ₁ O ₇	122.9		
O ₇ C ₁ C ₂	117.4		
C ₁ C ₂ O ₉	117.5		

Çizelge 7.11 Katekol + OH reaksiyonunun *meta*- kompleksinin optimum özellikleri

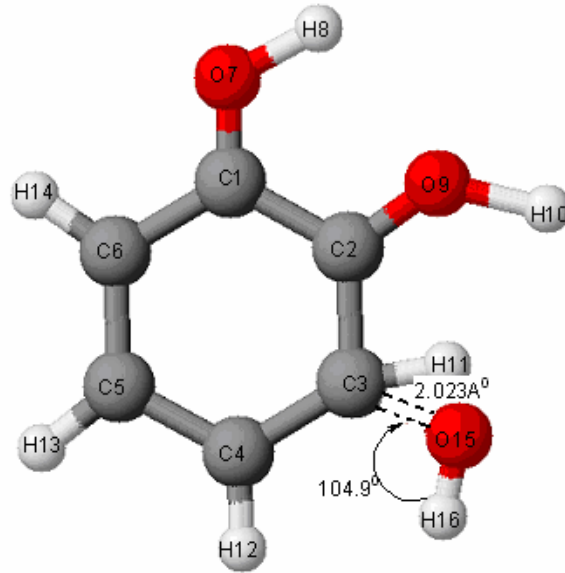
Bağ uzunlukları (Å^o)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.419	H ₈ O ₇ C ₁ C ₂	180.8
C ₂ C ₃	1.418	H ₁₁ C ₃ C ₄ H ₁₂	0.0
C ₃ C ₄	1.408	O ₇ C ₁ C ₂ C ₃	182.5
C ₄ C ₅	1.389	C ₂ C ₁ C ₆ H ₁₄	179.7
C ₅ C ₆	1.399	C ₅ C ₆ H ₁₃ H ₁₄	180.5
C ₁ O ₇	1.366		
O ₇ H ₈	0.949		
C ₂ O ₉	1.363		
O ₉ H ₁₀	0.962		
C ₃ H ₁₁	1.109		
C ₄ H ₁₂	1.095		
C ₃ O ₁₅	2.023		
O ₁₅ H ₁₆	0.940		
C ₅ H ₁₃	1.095		
C ₆ H ₁₄	1.096		
Bağ Açları (°)		Enerji	
C ₁ O ₇ H ₈	107.5	ΔH _f (kcal/mol)	-54.386
C ₂ O ₉ H ₁₀	104.1	E (eV)	-1697.303
C ₃ O ₁₅ H ₁₆	104.9		
C ₂ C ₃ H ₁₁	120.6		
C ₆ C ₁ O ₇	123.1		
C ₃ C ₃ H ₁₂	119.5		
C ₁ C ₂ O ₉	120.2		

Çizelge 7.12 Katekol + OH reaksiyonu için H kompleksinin optimum özellikleri

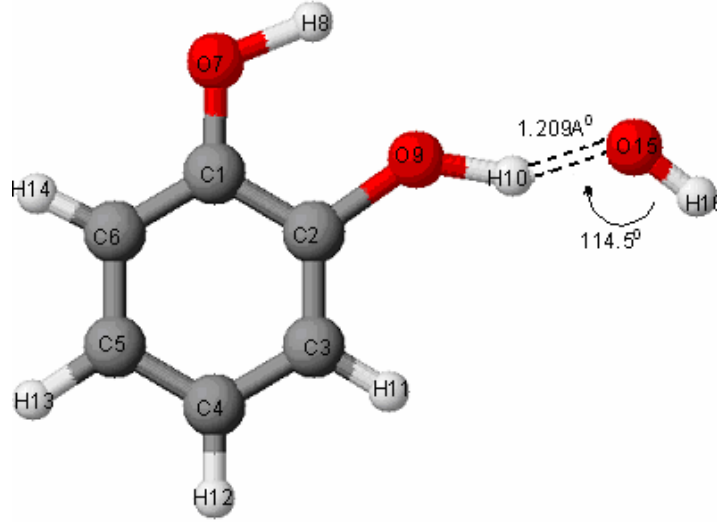
Bağ uzunlukları (Å)		Dihedral Açılar (°)	
C ₁ C ₂	1.422	H ₈ O ₇ C ₁ C ₂	178.6
C ₂ C ₃	1.405	H ₁₁ C ₃ C ₄ H ₁₂	359.6
C ₃ C ₄	1.392	O ₇ C ₁ C ₆ H ₁₄	0.0
C ₄ C ₅	1.394	C ₁ C ₂ O ₉ H ₁₀	184.9
C ₅ C ₆	1.393	O ₉ C ₂ C ₃ H ₁₁	357.1
C ₁ O ₇	1.365		
O ₇ H ₈	0.949		
C ₂ O ₉	1.358		
C ₃ H ₁₁	1.097		
C ₄ H ₁₂	1.095		
C ₅ H ₁₃	1.095		
C ₆ H ₁₄	1.096		
O ₉ H ₁₀	1.027		
H ₁₀ O ₁₅	1.209		
O ₁₅ H ₁₆	0.941		
Bağ Açılı (°)		Enerji	
C ₁ O ₇ H ₈	107.6	ΔH_f (kcal/mol)	-46.888
C ₁ C ₂ C ₃	119.5	E (eV)	-7204.133
C ₂ C ₃ H ₁₁	120.3		
C ₆ C ₁ O ₇	122.9		
C ₁ C ₂ O ₉	117.6		
C ₂ O ₉ H ₁₀	111.5		
O ₉ H ₁₀ O ₁₅	124.7		
H ₁₀ O ₁₅ H ₁₆	114.5		



Şekil 7.16 Katekol + OH reaksiyonunun *meta*- kompleksinin optimum geometrik yapısı



Şekil 7.17 Katekol + OH reaksiyonunun *ortho*- kompleksinin optimum geometrik yapısı



Şekil 7.18 Katekol + OH reaksiyonu için H kompleksinin optimum geometrik yapısı

Çizelge 7.13 Geçiş konumu kompleksleri için göstergeler

Reaksiyon Yolu	ΔH_f (kcal/mol)	E (eV)
Katekol + \cdotOH		
<i>orto</i> -katılması	-57.495	-1697.437
<i>meta</i> -katılması	-54.386	-1697.303
H- koparılması	-46.888	-7204.133

7.5.5 Aktivasyon Enerjileri

Katekol + \cdot OH reaksiyonunun kinetik parametrelerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Olası reaksiyon yolları incelenmiş hesaplamalar 6.19 eşitliği ve Çizelge 7.13 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 7.14 de sunulmuştur. En düşük aktivasyon enerjisi *meta*-katılmasına aittir.

Çizelge 7.14 Katekol + \cdot OH reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

Reaksiyon Yolu	E_a (kcal/mol)
Katekol + \cdotOH	
<i>orto</i> -katılması	6.011
<i>meta</i> -katılması	2.903
H- koparılması	13.509

7.5.6 Hız Sabitleri

İncelenmiş olan katekol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının hız sabitleri Geçiş Konumu Teorisi ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar Çizelge 7.15 de gösterilmiştir. Bu reaksiyon hızları 200, 250, 300, 350, 400 K olmak üzere beş ayrı sıcaklıkta hesaplanmış ve her reaksiyon yolu için elde edilmiş olan Arrhenius grafikleri ise Şekil 7.19 da gösterilmiştir.

Çizelge 7.15 Katekol + $\cdot\text{OH}$ reaksiyonlarının 300 K deki hız sabitleri

Katekol + $\cdot\text{OH}$	k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
<i>orto</i> - katılması	7.26×10^{-16}
<i>meta</i> - katılması	6.29×10^{-13}
H-koparılması	1.23×10^{-18}

Katekol için en hızlı gerçekleşen reaksiyon yolu *meta* katılmasıdır.

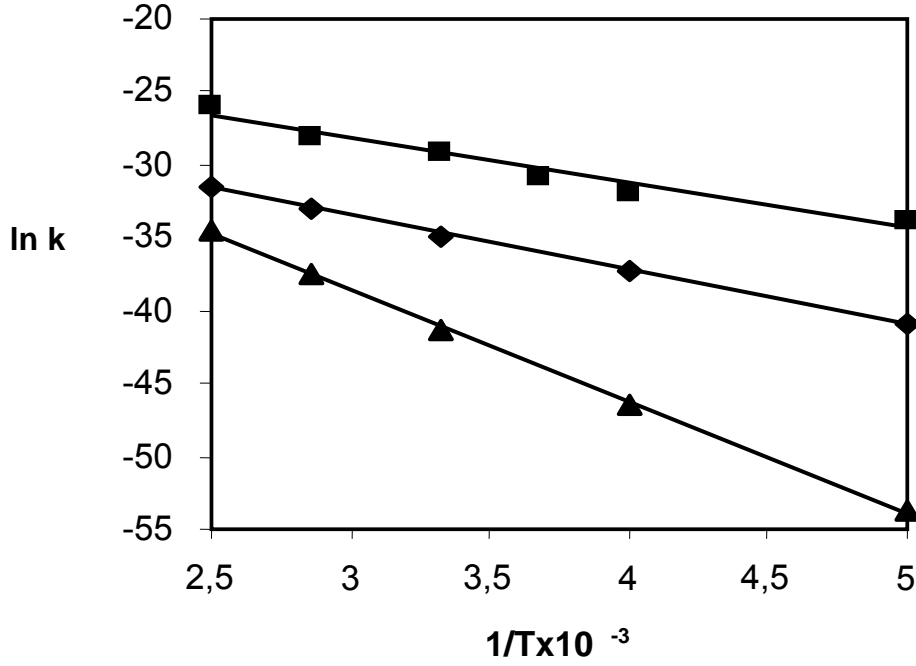
7.5.7 Ürün Dağılımı

Katekolün olası reaksiyon yollarına ait hız sabiti değerleri kullanılarak reaksiyon ara ürünlerinin bağlı miktarları hesaplanmıştır. Ürün dağılımları Çizelge 7.18 de sunulmaktadır. Çizelge değerlerinden de görüldüğü gibi, katekolün fotokatalitik degradasyon reaksiyonunda birincil ara ürünler 1,2,3- ve 1,2,4-trihidroksisikloheksadienildir. Bu iki madde de daha sonra tekrar hidrosillenerek 1,2,3- ve 1,2,4-trihidroksibenzen dönüşmektedir.

Bu çalışmada gerçekleştirilen teorik model hesaplama tekniğinin fotokatalitik degradasyon reaksiyonları incelenmemiş olan diğer aromatik maddelere de kolaylıkla uygulanabilir. Böylece, yöntemin uygulamasına geçmeden önce ara ürünlerin neler olduğu saptanmış olacak ve başlangıç maddeden daha zararlı ürünlerin oluşup oluşmayacağı kesinlik kazanacaktır.

Çizelge 7.16 Ürün Dağılımı

Ürün	Teorik (%)
Katekol + $\cdot\text{OH}$	
1,2,4-trihidroksibenzen	99.8
1,2,3-trihidroksibenzen	0.11
2-hidroksifenoksil radikali	1.95×10^{-4}



Şekil 7.19 Katekol + ·OH reaksiyonunun Arrhenius grafiği
(♦ *orto*-katılması □ *meta*-katılması ▲ H koparılması)

7.6 Saf TiO₂ nin ve Fe-TiO₂ nin Modellenmesi

Saf TiO₂ kristali, Bölüm 6.6 da açıklandığı gibi, saf anatazın Şekil 6.3 de gösterilen kristal yapısına ait geometrik parametreler kullanılarak modellenmiştir. Model Ti₉O₁₈ üç tabakalı kümeye aittir. Yapılan model Şekil 7.20 de gösterilmektedir. Bu modelin tüm elektronik ve termodinamik parametreleri ve atomların Mulliken yük dağılımları DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar B3LYP hibrid fonksiyoneli ve çift-zeta (LANL2DZ) termal seti ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra modeldeki 1 numaralı titanyum atomu Fe³⁺ katyonu ile değiştirilerek Şekil 7.21 deki model elde edilmiş, sadece Fe³⁺ ya ait olan parametreler optimize edilmiş kristalin diğer kısmı sabit tutulmuştur. İki modele ait hesaplamalar sonucu elde edilen sınır orbital enerjileri (E_{HOMO} , E_{LUMO}), band boşluğu (ΔE) ve buna karşı gelen dalga boyu (λ) değerleri Çizelge 7.17 de gösterilmiştir.

Çizelge 7.17 Fotokatalizörün katkılandırılması sonucunda elde edilen elektronik özelliklerin karşılaştırılması

	Saf TiO ₂	Fe-TiO ₂
E_{HOMO} (eV)	-3.678	-2.618
E_{LUMO} (eV)	-1.193	-2.311
ΔE (eV)	2.490	0.310
λ (nm)	498.5	4004.03

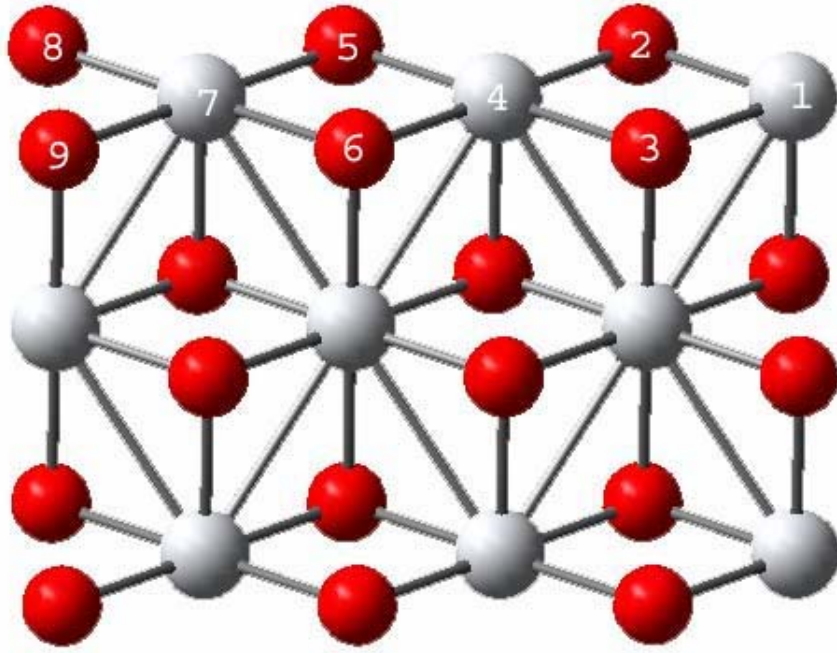
Değerlerden de görüldüğü gibi Fe³⁺ ile katkılandırılmış TiO₂ kristalinin band boşluğu büyük bir azalma göstermiş bu da dalga boyunun çok büyük değerlere kaydığını göstermiştir. Sadece bu sonuç yeni fotokatalizörün degradasyon hızlarını arttıracığını, ayrıca daha düşük enerjili ışın kullanılarak da bu tür reaksiyonların gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

İki farklı fotokatalizöre ait yüzeydeki atomların yük dağılımları Çizelge 7.11 de gösterilmektedir.

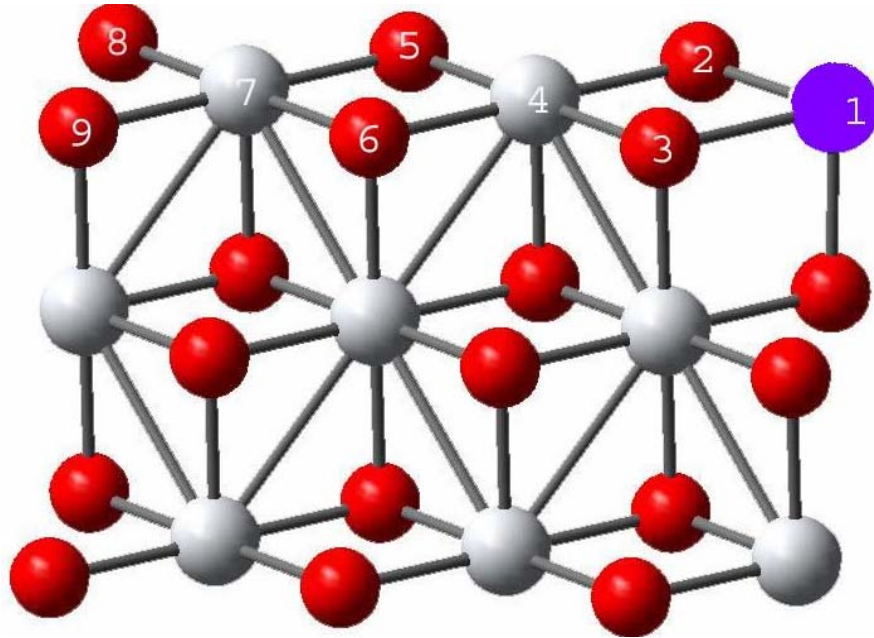
Çizelge 7.18 Saf TiO₂ nin ve Fe³⁺ ile katkılandırılmış TiO₂ nin Mulliken yükleri

Atom No	Saf TiO ₂	Atom No	Fe-TiO ₂
9 O	-0.617991	9 O	-0.572867
7 Ti	1.072745	7 Ti	0.969181
8 O	-0.396948	8 O	-0.238823
6 O	-0.754071	6 O	-0.752680
5 O	-0.630440	5 O	-0.633031
4 Ti	1.305406	4 Ti	1.292283
3 O	-0.771522	3 O	-0.670568
2 O	-0.637426	2 O	-0.580643
1 Ti	0.981654	1 Fe	0.447159

Çizelge 7.11 den de görüldüğü gibi Fe³⁺ ile katkılandırılmış TiO₂ de Fe³⁺ ya yakın olan bölgelerde negatif yük yani elektron sayısı artmıştır. Bu da yeni fotokatalizörün elektronları hapsederek elektron/boşluk çiftlerinin yeniden birleşimini engellediğini göstermektedir. Diğer bir deyişle yeni fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi daha yüksektir.



Şekil 7.20 Saf TiO₂ nin modeli



Şekil 7.21 Fe³⁺ ile katkılandırılmış TiO₂ nin modeli

7.7 Sonuçlar

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

- 1) Katekolün sulu TiO₂ suspansiyonlarındaki fotokatalitik degradasyonu görünür birinci mertebededir. Degradasyon hız sabiti katekolün başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır.
- 2) Fe³⁺ ile katkılandırılarak elde edilen yeni fotokatalizörler, degradasyon reaksiyonlarının hızını arttırmıştır. Ancak degradasyon reaksiyonlarının mekanizmasında bir değişiklik olmamıştır.
- 3) Fe³⁺ ile katkılandırma sonucunda, anatazın yüzey özelliklerinde değişimler meydana gelmiştir. Yüzeyde bulunan taneciklerin boyutları büyümüş ve gözenekliliği artmıştır. Fe³⁺ miktarının artması ile küçük boyutlu tanecik sayısı azalmış ve daha homojen bir yapı ortaya çıkmıştır.
- 4) TiO₂ nin katkılandırılmasıyla kristal yapının değiştiği görülmektedir. Anataz ve rutil fazlarının oranları değişmeden aynı kalmıştır. Fe³⁺ ile katkılandırılmış TiO₂ de anataz ve rutil fazlarının yanı sıra Fe₂O₃ n varlığına da rastlanmıştır.
- 5) Katekol + •OH radikali reaksiyonu için *orto*-katılması, *meta*-katılması ve H-koparılması olmak üzere üç olası reaksiyon yolu mevcuttur. Bunlardan en olası reaksiyon yolu *meta*-katılmasıdır.
- 6) Katekolün fotokatalitik degradasyonu sonucunda oluşan en olası birincil ara ürün 1,2,4-trihidroksisikloheksadienildir. Bu rn daha sonra 1,2,4-trihidroksibenzene dönüşmektedir.
- 7) TiO₂ nin Fe³⁺ ile katkılandırılması sonucunda band boşluğuna karşı gelen dalga boyunda, bir artış meydana gelmiştir.
- 8) Fe³⁺ ile katkılandırılmış TiO₂ de Fe³⁺ ya yakın olan bölgelerde negatif yük yani elektron sayısı artmıştır. Bu da yeni fotokatalizörün elektronları hapsederek elektron /boşluk çiftlerinin yeniden birleşimini engellediğini göstermektedir.

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 TiO₂ 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

Arana, J., Diaz, O.G., Saracho, M.M., Dona Rodriguez, J.M., Herrera Melian, J.A., Perez Pena, J., (2001), "Maleic acid photocatalytic degradation using Fe-TiO₂ catalysts Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content", Appl. Catal. B, 36:113-124

Arana, J., Dona Rodriguez, J.M., Diaz, O.G., Tello Rendon, E., Herrera Melian, J.A., Colon, G., Navio, J.A., Perez Pena, J., (2004), J.Molec.Catal. A, 215:153-160

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 University Pres Inc., New York

Bahnmann, D.W., Bockelmann, D., and Goslich, R., (1991) "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions" Solar Energy Materials, 91:564-583

Bahnmann, 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 Surface Photochemistry, Lewis, Baco Raton, F.L., 261

Barakat, M.A., Schaeffer, H., Hayes, G., Ismat-Shah, S. (2004), "Photocatalytic degradation of 2-chlorophenolby Co-doped TiO₂ nanaoparticles", Appl. Catal. B, 57:23-30

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

Bessekhouad, Y. , Robert, D. ,Weber, J-V. Chaoui, N. , (2004), "Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency", J.Photochem. Photobiol. A: Chem, 167:49-57

Brezova, V., Blaskova, A., Karpinsky, L., Graskova, J., (1997), "Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres", J.Photochem. Photobiol. A: Chem,109:177-183

Carraway, E.R., Hoffmann, A.J., Hoffmann, M.R., (1994), Environ. Sci. Technol., 22:786

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

- Clark, T.(1985), A Handbook of a Computational Chemistry, John Wiley and SonsInc.,USA
- 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂ suspensions: a model for the product distribution, J.Photochem. Photobiol. A: Chem,, 139:225-232
- Das, S., Muneer, M., Gopidas, K.R., (1992), J.Photochem. Photobiol. A., 64:231
- D’Olivierie, J.C., Minero, C., Pelizetti, E., Pichat, P., (1993) J.Photochem. Photobiol. A: Chem,, 72:261
- D’Olivierie, 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., Massachusetts.
- Hsiao C.Y., Lee C.L., Ollis D.F., (1983), “Heterogenous Photocatalysis: Degradation of Dilute Solutions of Dichloromethane, Chloroform and Carbontetra chloride With Illumunated TiO₂ Photocatalyst. J Catal. 82, 418-423
- Karacan, N., Gürkan, P., (2002), İnorganik Kimya, Palme Yayınları, Ankara
- 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 H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂ , 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 TiO₂ Suspensions” Environ. Sci. Technol., 25:494

Laidler, K.J. and Meiser, J.H. (1982), Physical Chemistry, 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., Singapore

Litter, M.I., (1999), "Heterogenous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems", Appl.Catal.B, 23:89-144

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., 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 Science Publishers, 121-138

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

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., 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

Sakthivel, S. , Shankar, M.V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D.W., Murugesan, V., (2004), "Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst", Water Research, 38:3001-3008

Ranjit, K.T., Viswanathan , B., (1997) "Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions overdoped TiO₂ catalysts", J.Photochem.Photobiol. A:Chem.,107:215-220

San N., (1997), "Heterojen Fotokatalitik Degradasyon; Aromatik Kirleticilerin Sulu TiO₂ Suspansiyonlarında Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi", Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, YTÜ, İstanbul

Shah, S. I., Li, W.,Huang, C. Jung, O., (2001), "Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺, and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles", Colloquium, 99:6482-6486

Sato, S., Nakamura, R., Abe, S., (2005), "Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping", App. Catal. A, 284: 131-137

- 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 Publishers Inc., USA.
- Stewart, J.J.P.; (1990b), "MOPAC6.00 Release Notes", USA
- Navio, J. A., Colon, G., Trillas, M, Peral, J., Domanech, X., (1998), "Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method", *Appl. Catal. B*, 16:187-196
- 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
- Zerner, M.C.(1990)*Reviews in Computational Chemistry*, edited by Lipkowitz, K.B, Boyd, D.B., VCH Publishers Inc., USA

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 11.01.1982

Doğum yeri İstanbul

Lise 1996-2000 Çemberlitaş Kız Lisesi

Lisans 2000-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2004-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Bölümü-Fizikokimya Programı