

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Tatjana D. Savić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
NANOČESTICA TITAN(IV) OKSIDA  
MODIFIKOVANIH LIGANDIMA  
KATEHOLATNOG I SALICILATNOG  
TIPA: EKSPERIMENTALNA I  
TEORIJSKA (DFT) STUDIJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Tatjana D. Savić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF TITANIUM(IV) OXIDE  
NANOPARTICLES MODIFIED WITH  
CATECHOLATE AND SALICYLATE  
TYPE LIGANDS: EXPERIMENTAL AND  
THEORETICAL (DFT) STUDY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

*Mentori:*

**dr Gordana Ćirić-Marjanović**

redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

**dr Ivana Janković**

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“  
Univerziteta u Beogradu

*Članovi komisije:*

---

**dr Gordana Ćirić-Marjanović**

redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Ivana Janković**

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Igor Pašti**

docent Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Nadica Abazović**

viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“  
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj mentorki, dr Ivani Janković, na beskrajnom strpljenju, pomoći i podršci, korisnim savetima i sugestijama, nesebičnom zalaganju i idejama, ne samo u toku izrade ove doktorske disertacije, već u celokupnom mom profesionalnom razvoju. Veliku zahvalnost joj dugujem ne samo kao mentoru, već i kao prijatelju.*

*Posebnu zahvalnost dugujem mentorki dr Gordani Ćirić-Marjanović, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, na značajnoj pomoći, podršci i korisnim savetima koji su u velikoj meri olakšali izradu ove doktorske disertacije.*

*Zahvalnost dugujem i dr Igoru Paštiju, docentu Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, na pomoći i sugestijama tokom finalizacije ove doktorske disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem koleginicama dr Mariji Radoičić ("od proe sinteze"), dr Nadici Abazović ("sve dileme") i dr Mirjani Čomor za sva znanja u oblasti poluprovodnika koje su mi prenele i na velikom strljenju za bezbrojne diskusije.*

*Neizmerno hvala mojim prijateljima, koji su svojim prisustvom, razumevanjem i podrškom učinili izradu ove teze mnogo lakšom.*

*Doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za Radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke "Vinča" u okviru projekata pod rukovodstvom dr Zorana Šaponjića i dr Jovana Nedeljkovića, kojima se ovom prilikom srdačno zahvaljujem.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, roditeljima Dušanu i Saoki, mojoj sestri Svetlani i njenoj porodici, i stricu Draganu, na bezuslovnoj ljubavi i podršci za sve moje odluke. Njima posvećujem ovu doktorsku disertaciju.*

*Sinteza i karakterizacija nanočestica titan(IV) oksida modificovanih  
ligandima kateholatnog i salicilatnog tipa: eksperimentalna i teorijska (DFT)  
studija*

*Rezime*

U poslednjih 30 godina nanokristalni TiO<sub>2</sub> je privukao veliku pažnju kako kao fotokatalizator za različite praktične primene, tako i kao deo fotohemijskih sistema, kao što je Greceleva ćelija. Zbog svog velikog energetskeg procepa ( $E_g=3,2$  eV), TiO<sub>2</sub> apsorbuje manje od 5 % dostupnih fotona sunčeve svetlosti, što ga čini relativno neefikasnim fotokatalizatorom. Takođe, glavni energetski gubitak nastaje usled procesa radijativne ili neradijativne rekombinacije naelektrisanja nastalih fotoekscitacijom TiO<sub>2</sub>, što se manifestuje kao relativno nizak prinos dugo-živećih razdvojenih naelektrisanja. Dakle, uspešna fotohemijska konverzija energije i reakcije koje slede zahtevaju produženo vreme života razdvojenih fotostvorenih naelektrisanja kao i apsorpciju u vidljivom delu spektra. Efikasnije razdvajanje, tj. sprečavanje rekombinacije parova elektron-šupljina ( $e^- - h^+$ ) pre nego što dođe do željene redoks reakcije, postiže se snažnim vezivanjem elektronakceptorskih i/ili elektrondonorskih vrsta na površini nanočestica TiO<sub>2</sub>. Stoga vreme života razdvojenih naelektrisanja i fotokatalitička aktivnost nanočestica TiO<sub>2</sub> rastu.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je površinska modifikacija nanočestičnog TiO<sub>2</sub> (4,5 nm) ligandima kateholatnog (katehol, 3-metilcatehol, 4-metilcatehol, 3-metoksikatehol, 3,4-dihidroksibenzaldehid, 4-nitrokatehol, 2,3-dihidroksinaftalen, antrarobin) i salicilatnog tipa (2-hidroksibenzoeva kiselina, 3-hidroksi-2-naftalenska kiselina, 3,5-dihidroksi-2-naftalenska kiselina, 3,7-dihidroksi-2-naftalenska kiselina, 1-hidroksi-2-naftalenska kiselina, 1,4-dihidroksi-2-naftalenska kiselina). Ispitivani ligandi imaju optimalnu geometriju (dve OH grupe ili jednu OH i jednu COOH grupu) za vezivanje na površinu TiO<sub>2</sub>, što dovodi do formiranja CT kompleksa i obnavljanja šestokoordinisane oktaedarske geometrije površinskih Ti<sup>4+</sup> jona.

Poreklo jedinstvene fotokatalitičke aktivnosti nanočestica  $\text{TiO}_2$  u poređenju sa kompaktnim materijalom je posledica veće površine i postojanja površinskih mesta sa izmenjenom koordinacijom. Zbog velike zakrivljenosti nanočestica  $\text{TiO}_2$  njihova površina se rekonstruiše na takav način da narušava kristalno okruženje površinskih  $\text{Ti}^{4+}$  jona formiranjem koordinativno nezasićenih  $\text{Ti}^{4+}$  jona (kvadratno-piramidalna tj. pentakoordinisana struktura). Postojanje kraće  $\text{Ti}=\text{O}$  veze (1,71 Å) u poređenju sa dužinom veze kod kompaktne anatas forme  $\text{TiO}_2$  (1,96 Å) je takođe povezano sa velikom zakrivljenošću čestica nanometarske veličine. Ovi površinski joni su veoma reaktivni i imaju ulogu hvatača fotogenerisanog naelektrisanja. Objavljeni radovi pokazuju da vezivanje za koordinativno nezasićene  $\text{Ti}^{4+}$  jone istovremeno obnavlja njihovu oktaedarsku geometriju na površini nanokristala i menja elektronske karakteristike  $\text{TiO}_2$ . U ovakvim hibridnim strukturama, lokalizovane orbitale površinski vezanih liganada se elektronski sprežu sa delokalizovanim elektronskim nivoima provodne zone  $\text{TiO}_2$  poluprovodnika. Tako apsorpcija svetlosti od strane formiranog kompleksa sa prenosom naelektrisanja (CT kompleks) dovodi do ekscitacije elektrona sa helatnog liganda direktno u provodnu zonu  $\text{TiO}_2$  nanokristala. To dovodi do crvenog pomeraja praga apsorpcije poluprovodnika u poređenju sa nemodifikovanim nanokristalima i do smanjenja energije efektivnog energetskog procepa, čime se poboljšava apsorpcija fotona u vidljivom delu spektra kao i efikasnost fotokatalitičkih reakcija i fotonaponskih uređaja.

Stehiometrijski odnos između  $\text{Ti}^{4+}$  jona i modifikatora u CT kompleksima je određivan Džobovom metodom kontinuiranih varijacija. Apsorpcionim merenjima (Benesi-Hilderbrandova zavisnost) nakon vezivanja liganada na površinu  $\text{TiO}_2$  u rastvorima metanol/voda=90/10 (zapreminski odnos) određene su konstante stabilnosti i za sve ispitivane ligande dobijene su vrednosti reda veličine  $10^3 \text{ M}^{-1}$ . Grupe koje učestvuju u vezivanju liganada na površinu  $\text{TiO}_2$  su utvrđene primenom FTIR spektroskopije. Merenjima vremena

života fluorescencije za slučaj liganada salicilatnog tipa, u prisustvu i odsustvu koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$ , dokazana je statička priroda gašenja fluorescencije i formiranje nefluorescentnih CT kompleksa. Termička stabilnost CT kompleksa je ispitivana TPD (TG/DTA/MS) analizom. Izvršeni su kvantno-hemijski proračuni na model sistemima koristeći teoriju funkcionala gustine (DFT) da bi se odredile vibracione frekvencije kompleksa sa transferom naelektrisanja. Izračunate vrednosti upoređene sa eksperimentalnim podacima ukazale su na verovatnije načine vezivanja.

***Ključne reči:*** nanočestice  $\text{TiO}_2$ , CT kompleksi, ligandi kateholatnog tipa, ligandi salicilatnog tipa

***Naučna oblast:*** Fizička hemija

***Uža naučna oblast:*** Fizička hemija materijala

***UDC broj:*** 544.2

*Synthesis and characterization of titanium(IV) oxide nanoparticles modified with catecholate and salicylate type ligands: experimental and theoretical (DFT) study*

*Summary*

In the last 30 years nanocrystalline TiO<sub>2</sub> has attracted widespread attention as a photocatalyst in various practical applications as well as the part of photoelectrochemical systems, such as Grätzel cells. Due to its large band gap ( $E_g = 3,2$  eV), TiO<sub>2</sub> absorbs less than 5% of the available solar light photons, being a relatively inefficient photocatalyst. Also, the main energy loss is due to the process of radiative or nonradiative recombination of charges generated upon photoexcitation of TiO<sub>2</sub>, which is manifested as the relatively low yield of long-lived separated charges. Hence, the successful photochemical energy conversion and subsequent chemical reactions require both the extended lifetime of separated photogenerated charges and the response in the visible spectral region. To achieve enlarged separation distances, preventing the electron-hole ( $e^- - h^+$ ) recombination before the desired redox reaction occurs, a TiO<sub>2</sub> nanoparticle surface was employed for establishing strong coupling with electron-accepting and/or electron-donating species. Consequently, the lifetime of charge separation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles are increased.

The subject of this PhD thesis is the surface modification of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles (4,5 nm) with catecholate-type (catechol, 3-methylcatechol, 4-methylcatechol, 3-methoxycatechol, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, 4-nitrocatechol, 2,3-dihydroxynaphthalene, anthrarobin) and salicylate-type ligands (2-hydroxybenzoic acid, 3-hydroxy-2-naphthoic acid, 3,5-dihydroxy-2-naphthoic acid, 3,7-dihydroxy-2-naphthoic acid, 1-hydroxy-2-naphthoic acid, 1,4-dihydroxy-2-naphthoic acid). The investigated ligands have the optimal geometry (two OH groups or one OH group and one COOH group) for binding



to TiO<sub>2</sub> surface, resulting in ring coordination complexes thus restoring the six-coordinated octahedral geometry of surface Ti<sup>4+</sup> ions.

The origin of the unique photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> nanoparticles compared to the bulk is found in the larger surface area and the existence of surface sites with distorted coordination. Owing to the large curvature of TiO<sub>2</sub> particles in the nanosize regime, the surface reconstructs in such a manner that distorts the crystalline environment of surface Ti<sup>4+</sup> ions forming coordinatively unsaturated Ti<sup>4+</sup> ions (square-pyramidal i.e. pentacoordinated). The existence of shorter Ti = O bond lengths (1,71 Å) as compared to bulk anatase TiO<sub>2</sub> (1,96 Å) is also related to the large curvature of nanometre size particles. These surface ions are very reactive and act as traps for photogenerated charges. It has been reported that binding to coordinatively unsaturated Ti<sup>4+</sup> ions simultaneously adjusts their coordination to octahedral geometry at the surface of nanocrystallites and changes the electronic properties of TiO<sub>2</sub>. In such hybrid structures, localized orbitals of surface-attached ligands are electronically coupled with the delocalized electron levels from the conduction band of a TiO<sub>2</sub> semiconductor. As a consequence, absorption of light by the CT complex yields to the excitation of electrons from the chelating ligand directly into the conduction band of TiO<sub>2</sub> nanocrystallites. This results in a red shift of the semiconductor absorption threshold to that of unmodified nanocrystallites and a reduction in the effective band gap, thus improving the absorption of the solar photons as well as the efficiency of photocatalytic reactions and photovoltaic devices.

The stoichiometric ratio between Ti<sup>4+</sup> ions and modifiers in the CT complexes was checked by Job's method of continuous variation. From absorption measurements (Benesi-Hildebrand plot) upon binding of ligands to TiO<sub>2</sub> surface in methanol/water=90/10 solutions, stability constants of the order 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> have been determined for all investigated ligands. The groups participating in the binding of ligands to TiO<sub>2</sub> surface were investigated by using FTIR

spectroscopy. Fluorescence lifetime measurements for salicylate-type ligands, in the presence and absence of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles, indicated that the fluorescence quenching process is primarily static quenching, thus proving the formation of the nonfluorescent CT complexes. Thermal stability of CT-complexes was investigated by using TPD analysis (TG/DTA/MS). Quantum chemical calculations on model systems using density functional theory (DFT) were performed to obtain the vibrational frequencies of charge transfer complexes, and the calculated values were compared with the experimental data proving the more probable binding structures.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanoparticles, CT complex, catecholate-type ligands, salicylate-type ligands

**Scientific field:** Physical Chemistry

**Specialized scientific filed:** Physical Chemistry of Materials

**UDC number:** 544.2

# SADRŽAJ

1. TEORIJSKI UVOD .....	1
1.1. Poluprovodnici.....	1
1.2. Teorija energetske zone .....	2
1.3. Sopstveni poluprovodnici.....	5
1.4. Primesni poluprovodnici .....	6
1.5. Defekti u poluprovodnicima .....	8
1.6. Površinska stanja.....	9
1.6.1. Energetska stanja homogenih površina .....	10
1.6.2. Površinski efekti.....	11
1.7. Optička svojstva poluprovodnika .....	12
1.7.1. Fundamentalna apsorpcija fotona.....	14
1.7.1.1. Direktni i indirektni poluprovodnici .....	15
1.7.2. Apsorpcija fotona uz stvaranje ekscitona.....	18
1.7.3. Apsorpcija fotona od strane dopanata i defekata .....	19
1.8. Procesi rekombinacije.....	19
1.8.1. Radijativni rekombinacioni procesi .....	19
1.8.2. Neradijativni rekombinacioni procesi .....	21
1.9. Poluprovodnički nanomaterijali .....	22
1.9.1. Kvantizacioni efekat.....	23
1.10. Titan(IV) oksid.....	25
1.10.1.1. Površinski kompleksi titan(IV) oksida.....	30
1.10.2. Elektronska struktura površinskih kompleksa i fotopobuđivanje.....	32
1.11. Fotoluminiscencija .....	34
1.11.1. Gašenje fluorescencije .....	39
1.12. Teorija funkcionala gustine (DFT).....	41

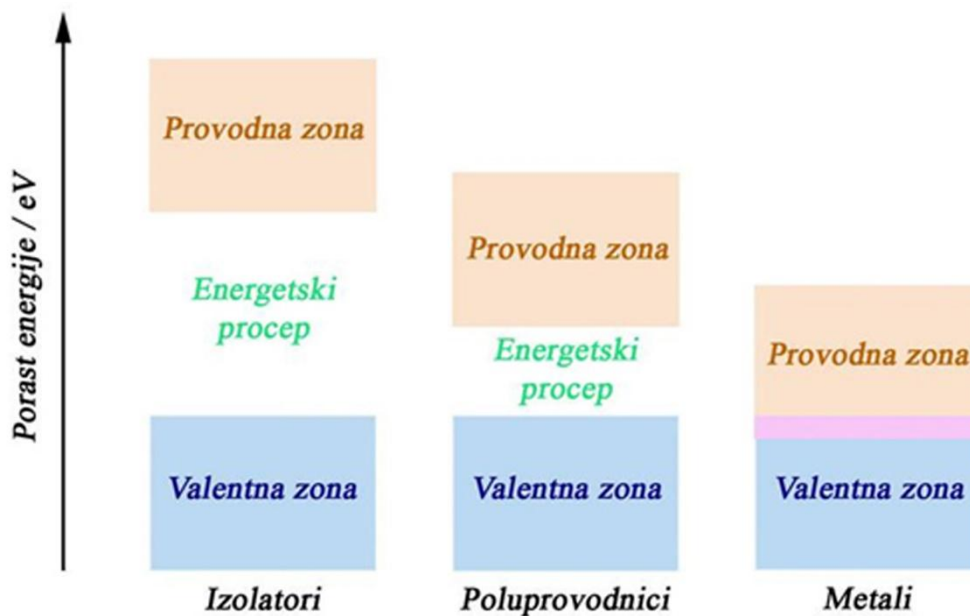
1.12.1. Osnove teorije funkcionala gustine.....	42
1.12.2. Hoenberg-Konove teoreme .....	44
1.12.3. Aproksimacije izmensko-korelacionog potencijala .....	47
1.13. Površinska modifikacija nanočestica TiO <sub>2</sub> bidentatnim ligandima.....	49
1.14. Cilj rada .....	57
2. EKSPERIMENTALNI DEO.....	59
2.1. Materijal.....	59
2.2. Sinteza nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	59
2.3. Površinska modifikacija nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	60
2.4. Uređaji i metode .....	61
3. REZULTATI I DISKUSIJA .....	64
3.1. Površinska modifikacija nanočestica TiO <sub>2</sub> ligandima kateholatnog tipa .....	64
3.1.1. Uticaj širenja $\pi$ -elektronskog sistema u strukturi liganada kateholatnog tipa na karakteristike formiranih CT kompleksa .....	64
3.1.1.1. Optičke karakteristike površinski modifikovanih nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	64
3.1.1.2. Određivanje konstanti stabilnosti kompleksa .....	67
3.1.1.3. Određivanje stehiometrijskog odnosa pomoću Džobove metode kontinuiranih varijacija .....	70
3.1.1.4. Vezivanje liganada na površinu nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	71
3.1.1.5. DFT proračuni na model sistemima .....	76
3.1.2. Uticaj različitih elektrondonorskih/elektronakceptorskih supstitucionih grupa u strukturi liganada kateholatnog tipa na karakteristike formiranih CT kompleksa.....	78
3.1.2.1. Optičke karakteristike površinski modifikovanih nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	79
3.1.2.2. Određivanje konstanti stabilnosti kompleksa .....	81
3.1.2.3. Određivanje stehiometrijskog odnosa pomoću Džobove metode kontinuiranih varijacija .....	83

3.1.2.4.	Vezivanje liganada na površinu nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	83
3.1.2.5.	DFT proračuni na model sistemima.....	89
3.1.2.6.	Termička analiza .....	93
3.2.	Površinska modifikacija nanočestica TiO <sub>2</sub> ligandima salicilatnog tipa	96
3.2.1.	Uticaj širenja $\pi$ -elektronskog sistema u strukturi liganada salicilatnog tipa sa fenolnom OH grupom na položaju 3 na karakteristike formiranih CT kompleksa .....	96
3.2.1.1.	Optičke karakteristike površinski modifikovanih nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	96
3.2.1.2.	Određivanje konstanti stabilnosti kompleksa .....	99
3.2.1.3.	Određivanje stehiometrijskog odnosa pomoću Džobove metode kontinuiranih varijacija .....	105
3.2.1.4.	Vreme života fluorescencije.....	106
3.2.1.5.	Vezivanje liganada na površinu nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	108
3.2.1.6.	DFT proračuni na model sistemima.....	116
3.2.2.	Uticaj širenja $\pi$ -elektronskog sistema u strukturi liganada salicilatnog tipa sa fenolnom OH grupom na položaju 1 na karakteristike formiranih CT kompleksa .....	121
3.2.2.1.	Optičke karakteristike površinski modifikovanih nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	121
3.2.2.2.	Određivanje konstanti stabilnosti kompleksa .....	123
3.2.2.3.	Određivanje stehiometrijskog odnosa pomoću Džobove metode kontinuiranih varijacija .....	128
3.2.2.4.	Vezivanje liganada na površinu nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	129
3.2.2.5.	Proračuni na model sistemima.....	132
3.2.2.6.	Termička analiza .....	135
4.	ZAKLJUČAK .....	138
5.	LITERATURA.....	141
6.	PRILOG A.....	149
7.	PRILOG B .....	166

# 1. TEORIJSKI UVOD

## 1.1. Poluprovodnici

Poluprovodnici se obično definišu kao čvrste kristalne supstancije čiji se električni otpor nalazi u granicama od  $10^{-2}$  do  $10^{-9} \Omega \text{ cm}$  [1]. Takođe, poluprovodnici se mogu definisati kao materijali kod kojih je vrednost energetskog procepa za elektronsku ekscitaciju u opsegu od 0,5 do 3,5 eV. Materijali sa nultim energetskim procepom su metali ili semimetali, dok su oni sa energetskim procepom većim od 3,5 eV poznati kao izolatori [2]. Na Slici 1.1 su predstavljene razlike u položajima energetskih zona i veličinama energetskih procepa kod izolatora, poluprovodnika i metala.



*Slika 1.1. Položaji energetskih zona i veličine energetskih procepa kod izolatora, poluprovodnika i metala.*

Na temperaturi apsolutne nule ( $T = 0 \text{ K}$ ) poluprovodnici imaju karakteristike izolatora, odnosno sva energetska stanja u valentnoj zoni su popunjena a sva stanja u provodnoj zoni su prazna. Pri ovakvim okolnostima u

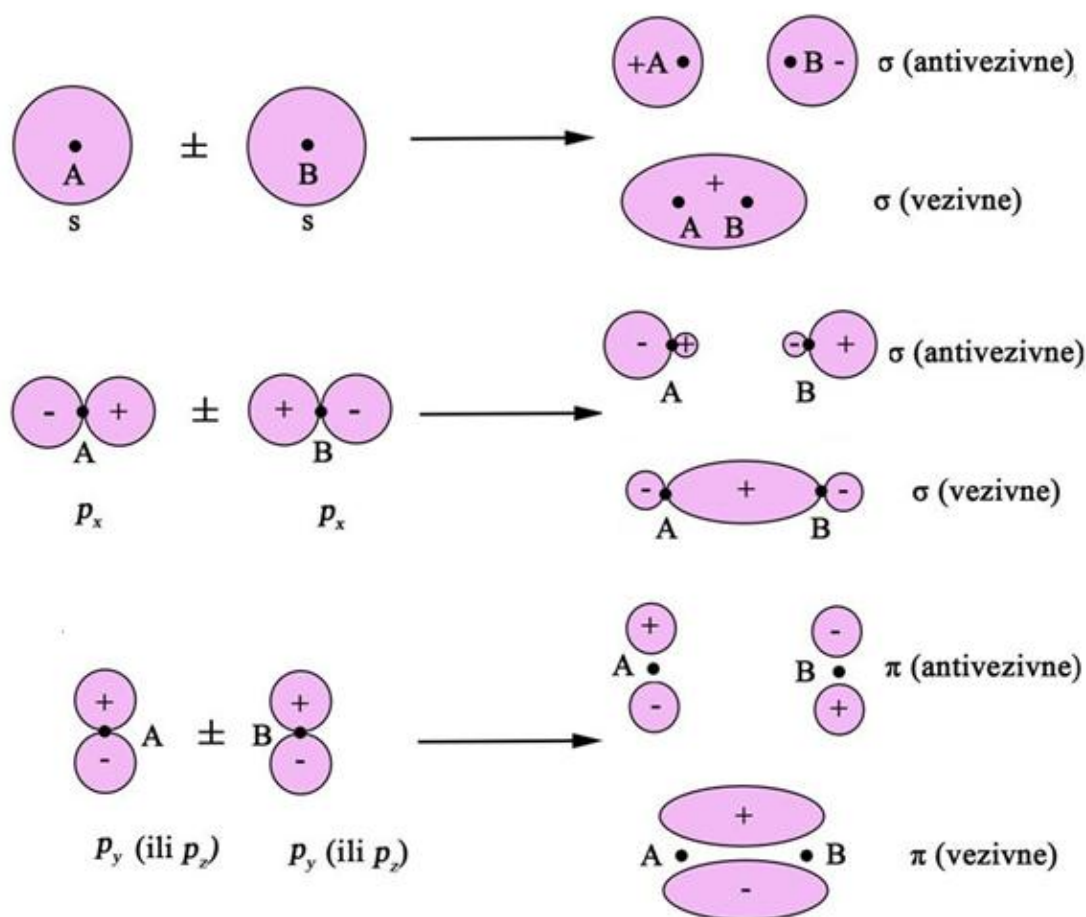
poluprovodnicima se ne može javiti električna provodljivost, jer elektroni nemaju dovoljno energije da savladaju energetski procep i pređu iz valentne u provodnu zonu. Međutim, sa porastom temperature raste i termalna energija elektrona, tako da pojedini elektroni bivaju ekscitovani iz valentne zone preko energetskog procepa u provodnu zonu, ostavljajući za sobom šupljine. Elektronska provodljivost je sada moguća preko malog broja elektrona u provodnoj zoni i velikog broja elektrona koji su ostali u valentnoj zoni, ali je kretanje elektrona u valentnoj zoni ograničeno zbog malog broja šupljina. U valentnoj zoni šupljine se kreću u suprotnom smeru od elektrona i ponašaju se kao nosioci pozitivnog naelektrisanja [3]. S obzirom na vrednosti energetskih procepa koje imaju pojedini poluprovodnici, već na sobnoj temperaturi elektroni stiču dovoljno energije za prelazak sa vrha valentne u provodnu zonu, i tako doprinose električnoj provodljivosti materijala. Kod izolatora je vrednost energetskog procepa veća od 3,5 eV, tako da je na sobnoj temperaturi verovatnoća termalnog pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu veoma mala [4].

## 1.2. Teorija energetskih zona

Približavanjem atoma, do rastojanja koje je uporedivo sa konstantom kristalne rešetke u čvrstim materijalima, dolazi do preklapanja njihovih atomskih orbitala. Molekulske orbitale se formiraju linearnom kombinacijom atomskih orbitala [1] elektrona iz najudaljenijih ljuski (valentnih elektrona) tj. od onih koje se značajno preklapaju u prostoru kako se atomi postepeno približavaju dok unutrašnji elektroni ostaju u atomskim orbitalama vezanim za pojedinačne atome [3].

Na Slici 1.2 šematski je predstavljeno formiranje molekulskih orbitala približavanjem dva atoma duž x-ose. Linearnom kombinacijom dve atomske orbitale dolazi do formiranja novih molekulskih orbitala: vezivne molekulske

orbitale (simetrične u odnosu na zamenu mesta dva atoma) i antivezivne (asimetrične) molekulske orbitale [1].



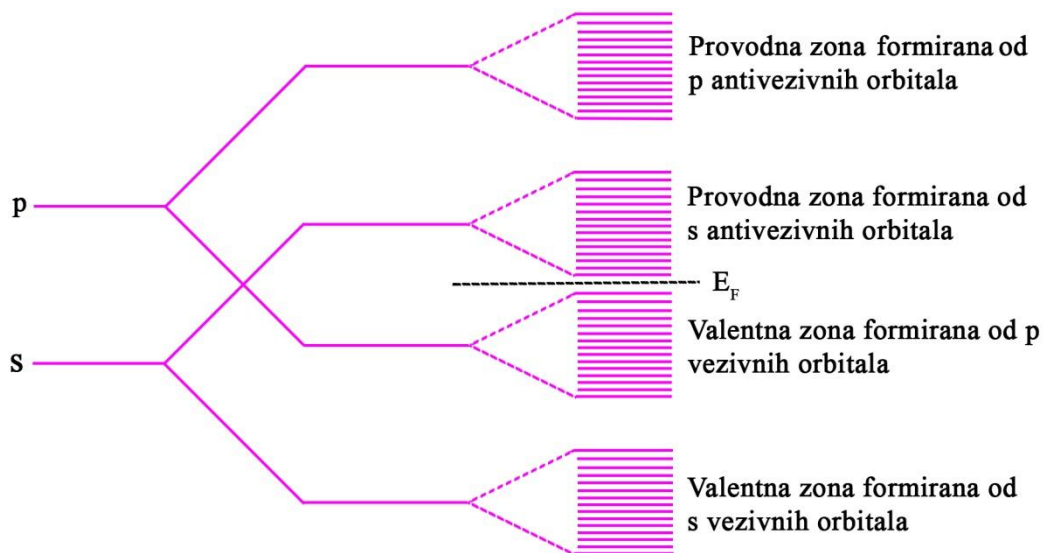
*Slika 1.2. Linearna kombinacija atomskih orbitala.*

Novonastale molekulske orbitale se nalaze na energijama koje su različite od energija izgrađivačkih atomskih orbitala. Kod vezivnih orbitala, elektronska gustina se koncentriše između jezgara, tako da se one nalaze na nižoj energiji u odnosu na pojedinačne atomske orbitale. Nasuprot tome, kod antivezivnih orbitala elektronska gustina između jezgara je smanjena, te se one nalaze na većim vrednostima energija u odnosu na izgrađivačke atomske orbitale [3].

Koncept vezivnih i antivezivnih orbitala koji je uveden za molekule se može lako proširiti na kristale (čvrstu materiju) ako pretpostavimo da se orbitale



svakog atoma u kristalu preklapaju samo sa orbitalama najbližih suseda. Rezultat preklapanja orbitala u čvrstim materijalima jeste širenje vezivnih i antivezivnih orbitala u zone. One orbitale koje su potpuno popunjene elektronima formiraju valentnu zonu, dok prazne orbitale obrazuju provodnu zonu. Slika 1.3 šematski prikazuje kako  $s$  i  $p$  orbitale formiraju zone u tetrahedralnom poluprovodniku. U ovom slučaju vezivne orbitale su popunjene elektronima formirajući valentnu zonu, dok antivezivne orbitale formiraju provodna zonu [1].



**Slika 1.3.** Formiranje valentne i provodne zone poluprovodnika iz  $s$  i  $p$  atomskih orbitala.

Valentna i provodna zona se sastoje od dozvoljenih energetske nivoa i međusobno su razdvojene oblašću zabranjenih energetske nivoa, koja se naziva energetske procep ( $E_g$ ). Smatra se da energetske procep potiče od prvobitnih energetske procepa između različitih atomskih orbitala izolovanih atoma [3].

U zavisnosti od veličine energetske procepa može se izvršiti podela materijala na metale, poluprovodnike i izolatore. Kod metala, valentna i provodna zona se

ili preklapaju ili su razdvojene vrlo uskim energetske procepom čija je vrednost približno jednaka termalnoj energiji elektrona na sobnoj temperaturi, što metale određuje kao materijale izuzetne električne provodljivosti [4]. Materijali sa vrednošću energetske procepa od 0,5 do 3,5 eV su poluprovodnici, dok se materijali sa vrednostima energetske procepa većim od 3,5 eV svrstavaju u izolatore [2].

Energetski procep poluprovodnika predstavlja energiju koju je potrebno dati elektronu (termalnim pobuđivanjem, optičkom ekscitacijom ili jonizacijom materijala naelektrisanim česticama) za prelazak iz valentne u provodnu zonu. Nakon pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu, u valentnoj zoni ostaje upražnjeno mesto koje se naziva šupljina, koja se posmatra kao pozitivno naelektrisana čestica koja takođe može učestvovati u procesu provodljivosti [3]. Elektroni iz provodne zone se mogu deekscitovati u valentnu zonu i rekombinovati sa šupljinom, što rezultuje radijativnim ili neradijativnim procesima. Nastajanje parova elektron-šupljina i njihova kasnija rekombinacija je stalni proces, a prosečno vreme postojanja nosilaca naelektrisanja između formiranja i rekombinacije se naziva vreme života nosilaca naelektrisanja. Koncentracije elektrona i šupljina koje nastaju pri pobuđivanju zavise od toga da li se radi o sopstvenom ili primesnom poluprovodniku [4].

### **1.3. Sopstveni poluprovodnici**

Poluprovodnici kod kojih su nosioci naelektrisanja nastali isključivo termalnom ekscitacijom i koji sadrže neznatnu količinu primesa ili defekata ( $\leq 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ ) nazivaju se sopstveni poluprovodnici. Pobuđivanje elektrona iz valentne u provodnu zonu dovodi do stvaranja sopstvenih nosilaca naelektrisanja, odnosno slobodnog elektrona u provodnoj zoni i slobodne šupljine u valentnoj zoni [3]. Koncentracije ovako stvorenih nosilaca naelektrisanja su međusobno jednake i veoma brzo rastu sa porastom temperature, a statistički se opisuju Fermi-Dirakovom (Fermi-Dirac) funkcijom raspodele:

$$\text{za elektrone:} \quad f_e(E) = \frac{1}{[\exp(E - E_F)/k_B T] + 1} \quad (1.1)$$

$$\text{za šupljine:} \quad f_s(E) = 1 - f_e(E) = \frac{1}{[\exp(E_F - E)/k_B T] + 1} \quad (1.2)$$

gde je  $f(E)$  verovatnoća nalaženja elektrona odnosno šupljine na energiji  $E$ ,  $k_B$  Bolcmanova (Boltzmann) konstanta,  $T$  apsolutna temperatura, a  $E_F$  je Fermijeva (Fermi) energija (ili Fermijev nivo) koja je definisana kao energija na kojoj je verovatnoća nalaženja elektrona  $f(E_F) = 1/2$ .

Primenjujući funkciju raspodele na ravnotežnu koncentraciju elektrona i šupljina, kao i zakon o dejstvu masa dobija se sledeći izraz za Fermijevu energiju sopstvenog poluprovodnika:

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln(m_s^*/m_e^*), \quad (1.3)$$

gde su  $m_e^*$  i  $m_s^*$  efektivne mase elektrona odnosno šupljine. Ako se pretpostavi da su vrednosti  $m_e^*$  i  $m_s^*$  međusobno jednake, onda se Fermijev nivo nalazi tačno na sredini energetskog procepa. Međutim, efektivne mase elektrona i šupljina nisu jednake ( $m_s^* > m_e^*$ ), te je Fermijev nivo kod većine sopstvenih poluprovodnika pomeren ka provodnoj zoni i sa porastom temperature joj se sve više približava [4].

#### 1.4. Primesni poluprovodnici

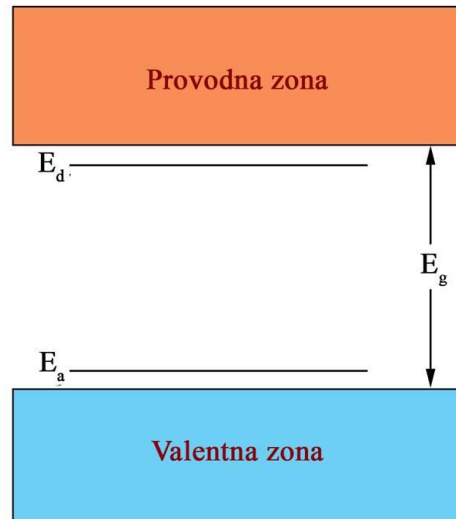
Na dostupnost nosilaca naelektrisanja u valentnoj i provodnoj zoni značajno utiče prisustvo namerno ili slučajno unetih nečistoća, odnosno stranih atoma ugrađenih u kristalnu strukturu poluprovodnika. Radi dobijanja materijala sa karakteristikama poželjnim za određenu primenu, neke nečistoće se kontrolisano uvode pri sintezi poluprovodnika. U tom slučaju, materijal se naziva primesni poluprovodnik, a proces kontrolisanog uvođenja nečistoća u kristalnu rešetku poluprovodnika naziva se dopiranje. Nečistoće koje svojim prisustvom doprinose povećanju broja elektrona u provodnoj zoni nazivaju se

donori, dok se nečistoće koje doprinose povećanju broja šupljina u valentnoj zoni nazivaju akseptori [4].

Uvođenjem atoma koji imaju više valentnih elektrona nego atomi koje zamenjuju u kristalnoj rešetki poluprovodnika dolazi do formiranja serije novih elektronskih stanja unutar zabranjenog energetskog procepa, smeštenih ispod dna provodne zone. Na  $T = 0$  K ova stanja su popunjena dodatnim elektronima, ali za  $T > 0$  K ovi elektroni mogu biti termalno pobuđeni u provodnu zonu, povećavajući koncentraciju slobodnih elektrona. Pošto se elektronska stanja nečistoća nalaze veoma blizu provodne zone, njihova ekscitacija zahteva energije reda veličine termalne, i pri odgovarajućim  $T$  svi atomi nečistoća će donirati svoje elektrone u provodnu zonu. Stoga je koncentracija elektrona povećana za iznos koji je približno jednak koncentraciji atoma nečistoća - donora. Ovakav materijal se naziva poluprovodnik  $n$ -tipa. Uvođenjem atoma nečistoća sa valencom nižom od osnovnog atoma poluprovodnika formiraju se serije energetskih nivoa iznad vrha valentne zone, koji su prazni za  $T = 0$  K. Za  $T > 0$  K elektroni mogu preći u ova stanja, ostavljajući slobodne šupljine u valentnoj zoni. Ovaj proces se naziva dopiranje  $p$ -tipa i dovodi do povećanja koncentracije slobodnih šupljina za iznos približno jednak koncentraciji atoma nečistoća - akseptora. Elektroni ili šupljine nastali u procesu dopiranja poznati su kao spoljašnji nosioci naelektrisanja i za dopiran poluprovodnik  $n \neq p$ . [3]. Položaji donorskih i akceptorskih nivoa unutar energetskog procepa poluprovodnika predstavljeni su na Slici 1.4.

Donorski i akceptorski nivoi se u opštem slučaju mogu kategorisati kao plitki i duboki, u zavisnosti od udaljenosti od najbliže ivice zone. Da bismo jonizovali nečistoću sa plitkim energetskim nivoima obično su potrebne energije reda veličine termalne energije. S druge strane, da bi se jonizovala nečistoća sa dubokim energetskim nivoima potrebne su energije veće od termalne, tako da one obično ne doprinose povećanju koncentracije slobodnih naelektrisanja. „Duboke“ nečistoće mogu biti efikasni centri rekombinacije nosilaca

naelektrisanja, odnosno centri na kojima dolazi do rekombinacije para elektron - šupljina [4].



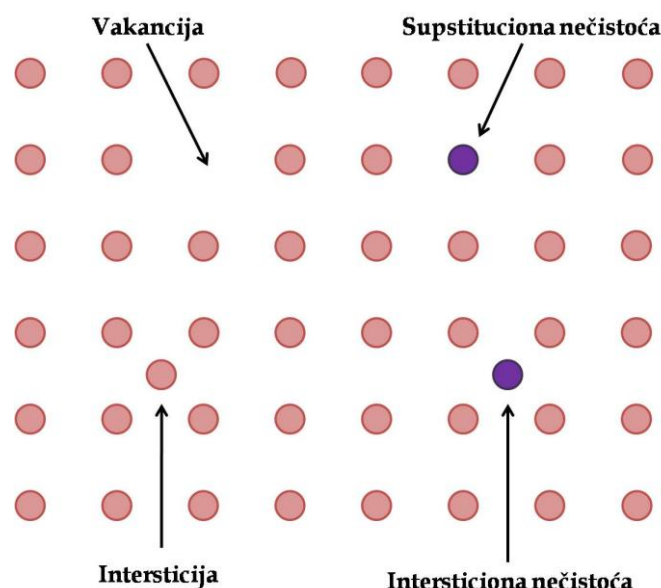
*Slika 1.4. Šematski prikaz akceptorskih i donorskih nivoa smeštenih u energetskom procepu poluprovodnika.*

Pored kontrolisanog dopiranja, na provodljivost poluprovodnika se može uticati i stvaranjem defekata u kristalnoj rešetki poluprovodnika [2]. Količina defekata neophodna da se promene karakteristike poluprovodnika je često znatno manja od jednog defektnog atoma na milion atoma "domaćina". Sposobnost kontrolisanja defekata u poluprovodničkim materijalima često određuje mogućnost primene materijala [1].

### 1.5. Defekti u poluprovodnicima

U opštem slučaju, defekti se mogu definisati kao sve vrste odstupanja od idealne kristalne rešetke. Poluprovodnici, kao i drugi čvrsti materijali, mogu imati različite defekte koji su nastali tokom sinteze materijala. Defekti se mogu podeliti na strukturne i privremene defekte. Kod strukturnih defekata tačan raspored atoma u realnim kristalima je trajno izmenjen, dok su privremeni defekti elementarne ekscitacije kao što su fononi (tj. kvant energije oscilovanja jona kristalne rešetke) [4].

Strukturni defekti se mogu klasifikovati kao tačkasti defekti (supsticioni ili intersticijalni atomi nečistoća, intersticije i vakancije), jednodimenzionalni ili linijski defekti (dislokacije), dvodimenzionalni ili ravanski defekti (površine, granice zrna) i trodimenzionalni ili zapreminski defekti (praznine i primese) [4]. Tačkasti defekti su detaljno prikazani na Slici 1.5. Površina koja ograničava trodimenzionalni kristal se takođe može posmatrati kao dvodimenzionalni defekt. Međutim, elektronska stanja takvih površina se obično nazivaju površinska stanja, a ne defektna stanja. Potrebno je naglasiti da defekti mogu delovati kao centri za privlačenje slobodnih elektrona ili šupljina [1].



*Slika 1.5. Šematski prikaz tačkastih defekata u kristalnoj rešetki.*

## 1.6. Površinska stanja

Smanjenjem veličine čestica poluprovodničkog materijala na nanometarske dimenzije dolazi do povećanja broja atoma na površini, što za posledicu ima povećanje broja nezasićenih veza i pojavu tzv. površinskih stanja. Ove veze mogu učestvovati u jakim interakcijama sa atomima i molekulima iz okruženja. Površinska stanja prema tome, bez obzira da li su donorskog ili akceptorskog tipa, predstavljaju vezu između poluprovodnika i okoline, i omogućavaju veću reaktivnost poluprovodničkih sistema [5].

Postoji nekoliko načina nastanka površinskih stanja. Energetski nivoi na homogenoj površini se nazivaju sopstvena ili prava stanja. Osim toga, površinska stanja mogu nastati i usled postojanja vrsta adsorbovanih na površini iz gasa ili rastvora. U nekim slučajevima i neadsorbovani joni u rastvoru, koji se nalaze dovoljno blizu površine da mogu učestvovati u reakcijama prenosa naelektrisanja sa poluprovodnikom, mogu prouzrokovati nastanak površinskih stanja. Energetski nivoi površine imaju veliki uticaj na hemijske i fizičke osobine granice faza gas/čvrsto stanje i čvrsto stanje/tečnost. Površinska stanja su, takođe, i centri rekombinacije nosilaca naelektrisanja, što ometa odvijanje željenih hemijskih reakcija između nosilaca naelektrisanja i jona u rastvoru [6].

### 1.6.1. Energetska stanja homogenih površina

Elektronska stanja na homogenoj površini mogu biti sopstvena (prava) površinska stanja, Luisova (Lewis) mesta (orbitale koje mogu deliti par elektrona sa jonima iz rastvora) i energetska stanja nastala usled adsorpcije stranih atoma na površini.

Sopstvena stanja na čistoj površini kovalentnog poluprovodničkog materijala, nastala usled postojanja nezasićenih veza, nazivaju se Šoklijeva (Shockley) površinska stanja [6]. Ova površinska stanja se ponašaju ili kao donorska površinska stanja (odakle se elektroni ekscituju u provodnu traku, ostavljajući pozitivno naelektrisanu površinu) ili kao akceptorska površinska stanja (stanja u koja elektroni prelaze, čineći tako površinu negativno naelektrisanom). Površina jonskog materijala (poluprovodnika ili izolatora) na homogenoj površini ima jonska ili Tamova (Tamm) stanja, i njihova gustina je reda veličine  $10^{11}$  stanja/cm<sup>2</sup> [5,6]. Kiseonični joni na površini,  $O^{2-}$ , su okruženi sa manje komplementarnih katjona u odnosu na kiseonične jone unutar materijala. Dakle, energija valentnih elektrona površinskih atoma je veća u odnosu na

elektrone iz valentne zone unutar kompaktnog materijala usled manjeg elektrostatičkog privlačenja od strane susednih jona [6].

Luisova mesta su drugi tip stanja na homogenoj površini poluprovodničkog materijala i naročito su važna u slučaju dodira faza čvrsto/tečno stanje, zbog svoje hemijske reaktivnosti. Luisova kisela mesta privlače elektronski par adsorbovanih vrsta, dok Luisova bazna mesta mogu dati elektronski par adsorbovanim vrstama. Određivanje osobina Luisovih mesta zahteva adsorpciju elektrondonorske ili elektronakceptorske molekulske vrste, pa ih zbog toga nije moguće odrediti na čistoj površini. Luisova aktivnost prouzrokuje adsorpciju i pasivizaciju površinskih mesta, koja bi u suprotnom slučaju bila aktivna jonska elektrondonorska ili elektronakceptorska površinska stanja [6].

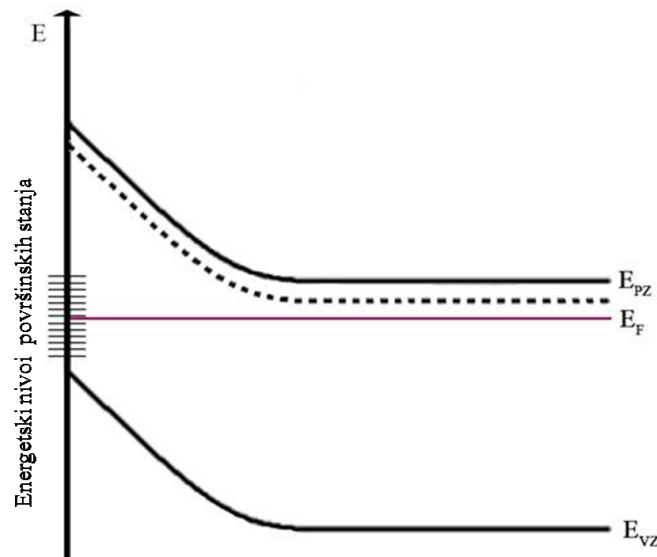
Adsorbovane elektroaktivne vrste, koje teže da otpuste ili prime elektrone, čine novu klasu površinskih stanja. Ukoliko je interakcija između adsorbensa i površine slaba, adsorbovane vrste se mogu ponašati kao slobodni molekuli ili joni. Međutim, ako je veza između površine i adsorbovanih vrsta jaka, onda su energetske nivou rezultujućih površinskih stanja određeni formiranim kompleksom [6].

### **1.6.2. Površinski efekti**

Energetski nivou površinskih stanja mogu zauzimati sve moguće položaje u odnosu na položaje valentne i provodne zone. Oni mogu biti znatno ispod provodne zone poluprovodnika, odnosno iznad valentne zone, ili se poklapati sa zonama. Međutim, u reakcijama prenosa naelektrisanja mogu učestvovati samo ona energetska stanja koja su smeštena unutar energetskog procepa poluprovodnika. Kao primer možemo posmatrati poluprovodnik n-tipa čiji donorski nivo leži blizu provodnoj zoni. Na Slici 1.6 je prikazana situacija kada akceptorski nivou površinskih stanja leže ispod Fermijevog nivou kompaktnog poluprovodnika.



Kod poluprovodnika  $n$ -tipa donorski nivoi su smešteni odmah ispod provodne zone, pa će elektroni iz provodne zone i donorskih nivoa težiti da popune površinska stanja koja su smeštena ispod Fermijevog nivoa poluprovodnika [7]. Tada će površina poluprovodnika biti negativno naelektrisana. Na ovaj način dolazi do stvaranja sloja ispražnjenja na dodiru poluprovodnika i neke druge faze, odnosno, formira se jako električno polje usmereno ka površini koje će sprečavati dalje popunjavanje površinskih stanja elektronima. Ovo rezultuje povećanjem površinske energije u odnosu na kompaktni materijal.



*Slika 1.6. Energetski nivoi površinskih stanja na površini poluprovodnika  $n$ -tipa.*

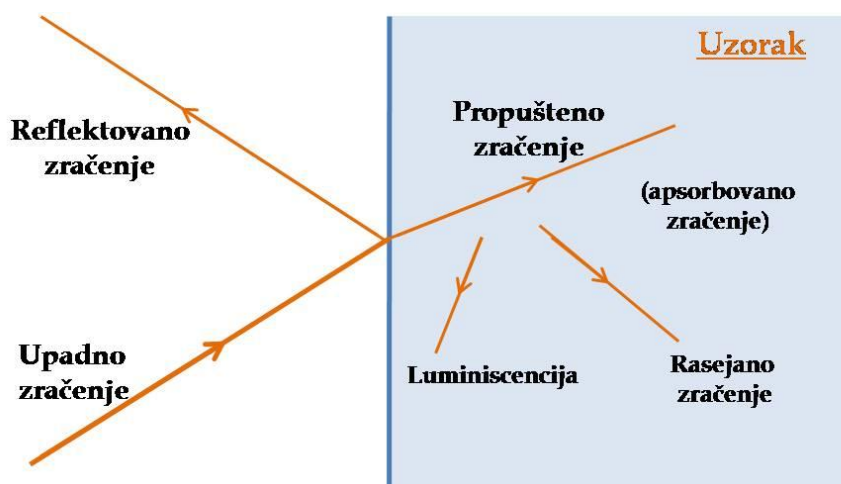
Popunjavanje površinskih stanja dovodi do promene energetske osobine površine poluprovodnika. Površinska stanja imaju sve veću važnost sa smanjenjem veličine poluprovodničkih čestica zbog povećanog odnosa broja elementarnih jedinica na površini i u unutrašnjosti čestice tj. efektivne površine [5].

## 1.7. Optička svojstva poluprovodnika

Primena poluprovodnika u elektro-optičkim uređajima zavisi od njihove sposobnosti da efikasno emituju ili detektuju svetlost. Ako se poluprovodnik

osvetli fotonima čija je energija jednaka ili veća od energetskog procepa poluprovodnika, dolazi do pobuđivanja elektrona iz nižeg u više nepopunjeno energetsko stanje. Kao posledica apsorpcije fotona dolazi do formiranja parova elektron-šupljina. U obrnutom procesu, elektroni iz provodne zone se mogu vratiti u valentnu zonu i rekombinovati sa šupljinom uz emitovanje fotona. Kao rezultat toga, optički spektri poluprovodnika omogućavaju izračunavanje vrednosti energije energetskog procepa, kao i izračunavanje energija donorskih i akceptorskih nivoa kod dopiranih poluprovodnika [3].

Slika 1.7. šematski prikazuje neke od optičkih procesa koji se mogu dogoditi kada se uzorak osvetli svetlošću odgovarajuće energije. Na površini materijala deo upadnog svetla se reflektuje a ostatak prolazi kroz uzorak i može biti apsorbovan ili rasejan.



*Slika 1.7. Šematski dijagram linearnih optičkih procesa koji se odigravaju na površini i unutar uzorka.*

Deo apsorbovanih elektromagnetnih talasa se gubi kao toplota ili se reemituje sa različitom frekvencijom. Proces emisije fotona naziva se fotoluminiscencija. Elektromagnetni talasi se rasipaju usled nehomogenosti unutar materijala. Ove nehomogenosti mogu biti statičke i dinamičke prirode. Primer dinamičkih fluktuacija je rasipanje svetlosti na akustičnim talasima koje se obično naziva Brillouinovo (Brillouin) rasipanje. Rasejanje svetlosti drugim elementarnim

ekscitacijama, kao što su optički fononi ili plazmoni, poznati su kao ramansko (Raman) rasejanje [1].

Postoji nekoliko apsorpcionih procesa i svaki od njih doprinosi ukupnom apsorpcionom koeficijentu  $\alpha$ . Ovi mehanizmi uključuju fundamentalnu apsorpciju, apsorpciju fotona uz stvaranje ekscitona (parova elektron-šupljina) i apsorpciju od strane dopanata i defekata kristalne rešetke [4].

### 1.7.1. Fundamentalna apsorpcija fotona

Apsorpcijom fotona čija je energija veća ili jednaka energiji energetske procepa poluprovodnika, dolazi do ekscitacije elektrona iz popunjenih stanja valentne u nepopunjena stanja provodne zone. Ovaj proces se naziva fundamentalna apsorpcija. Vrednost energije energetske procepa poluprovodnika ( $E_g$ ) se može izračunati iz sledećeg izraza:

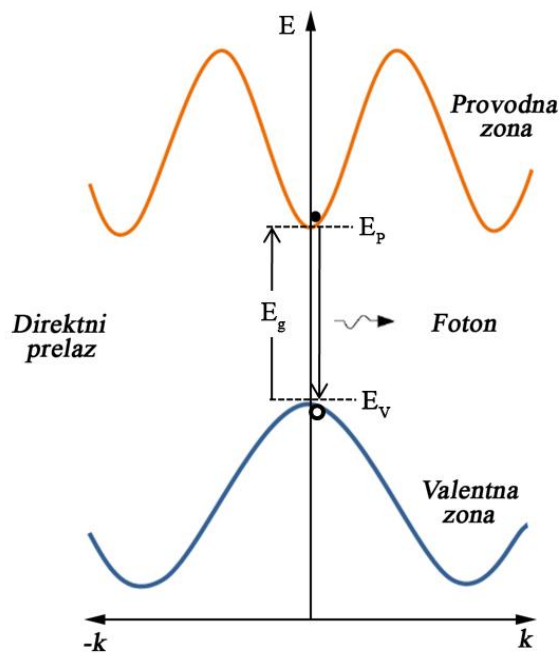
$$E_g = h\nu_g = hc/\lambda_g \quad (1.4)$$

gde je  $h$  Plankova (Planck) konstanta, a  $c$  brzina svetlosti. Apsorbovana svetlost granične talasne dužine ( $\lambda_g$ ) određuje energiju energetske procepa poluprovodnika [5].

Moment svetlosnih fotona,  $h/\lambda$ , ( $\lambda$ -talasna dužina svetlosti, reda veličine  $10^3 \text{ \AA}$ ) je veoma mali u poređenju sa momentom kristalne rešetke  $h/a$  ( $a$ -konstanta kristalne rešetke, reda veličine nekoliko  $\text{\AA}$ ), a prema zakonima kvantne mehanike apsorpcijom fotona moment elektrona mora biti očuvan. Drugim rečima, promena energije elektrona se odvija bez promene talasnog broja  $k$  [5]. U zavisnosti od mehanizma očuvanja vrednosti talasnog broja  $k$ , razlikujemo dva tipa poluprovodnika: direktne i indirektne.

### 1.7.1.1. Direktni i indirektni poluprovodnici

Kada se minimum provodne i maksimum valentne zone poluprovodnika nalaze na istom broju  $k$ , apsorpcijom fotona dolazi do direktnih elektronskih prelaza između zona i takav materijal se naziva direktni poluprovodnik (Slika 1.8) [4].



Slika 1.8. Šematski prikaz elektronskog prelaza kod direktnog poluprovodnika.

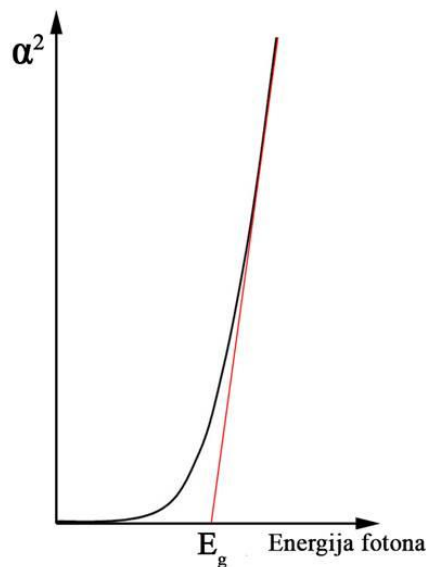
Apsorpcioni koeficijent,  $\alpha(h\nu)$ , za datu energiju fotona, predstavljen je sledećim izrazom:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f, \quad (1.5)$$

gde je  $P_{if}$  verovatnoća prelaza elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje,  $n_i$  i  $n_f$  gustine stanja elektrona u osnovnom i pobuđenom stanju, dok je  $A$  konstanta proporcionalnosti [5]. U slučaju direktnog prelaza, apsorpcioni koeficijent se može predstaviti izrazom:

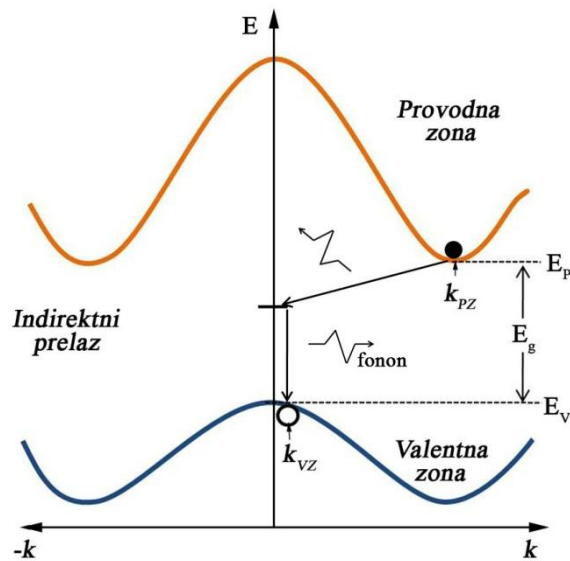
$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1.6)$$

gde je  $A^*$  konstanta za dati poluprovodnik i predstavlja složenu međuzavisnost indeksa refrakcije i efektivnih masa elektrona i šupljina [5,8]. Grafičkim predstavljanjem kvadrata apsorpcionog koeficijenta u funkciji energije upadnog fotona ( $\alpha^2 = f(h\nu)$ ) teorijski se dobija prava linija, iz čijeg odsečka se može odrediti vrednost energetskog procepa direktnog poluprovodnika. Međutim, u praksi ova zavisnost daje krivu i vrednost energije energetskog procepa se dobija iz odsečka tangente na krivu (Slika 1.9).



**Slika 1.9.** Zavisnost kvadrata apsorpcionog koeficijenta od energije upadnih fotona kod direktnih prelaza.

Ukoliko se minimum provodne i maksimum valentne zone poluprovodnika nalaze na različitim talasnim brojevima  $k$ , govorimo o indirektnim poluprovodnicima (Slika 1.10).



**Slika 1.10.** Šematski prikaz elektronskog prelaza kod indirektnog poluprovodnika.

Da bi se očuvao moment kristalne rešetke, prelaz elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje se događa u dvostepenom procesu, uz apsorpciju ili emisiju fonona karakteristične energije,  $E_{fn}$  (Slika 1.10.) [4,5]. U slučaju indirektnih poluprovodnika, apsorpcioni koeficijent koji uključuje apsorpciju fonona je predstavljen sledećim izrazom:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{fn})^2}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1.7)$$

dok je apsorpcioni koeficijent za elektronski prelaz koji uključuje emisiju fonona dat kao:

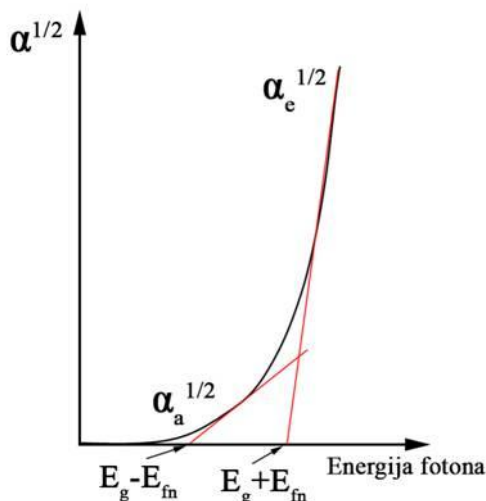
$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{fn})^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{k_B T}\right)}. \quad (1.8)$$

Kako su i emisija i apsorpcija fonona moguće u slučaju kada je  $h\nu > E_g + E_{fn}$ , ukupni apsorpcioni koeficijent je jednak sumi emisionog i apsorpcionog koeficijenta:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu). \quad (1.9)$$

Grafičkim predstavljanjem kvadratnog korena apsorpcionog koeficijenta u funkciji energije upadnog fotona ( $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ ), dobija se dvostepena kriva, tako da vrednost energije energetskog procepa indirektnih poluprovodnika određuje tačka preseka dveju tangenti na krivu (Slika 1.11).

Snižavanjem temperature smanjuje se gustina fonona, a samim tim i  $\alpha_a(h\nu)$  (jednačina 1.7), tako da se na krivoj uočava samo jedna linearna zavisnost koja odgovara apsorpcionom koeficijentu za jednostavan proces uz emisiju fonona [5].



*Slika 1.11. Zavisnost kvadratnog korena apsorpcionog koeficijenta od energije upadnih fotona kod indirektnih prelaza.*

### 1.7.2. Apsorpcija fotona uz stvaranje ekscitona

Apsorpcijom fotona čija je energija neznatno manja od vrednosti energetskog procepa poluprovodnika može doći do stvaranja ekscitona. Nakon pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu, u valentnoj zoni ostaje šupljina. Kulonova (Coulomb) interakcija između elektrona i šupljine uzrokuje da njihovo kretanje bude u korelaciji i rezultujući par elektron-šupljina naziva se eksciton. Elektrostatička interakcija između elektrona i šupljine smanjuje njihovu energiju u odnosu na neinteragujući slučaj, što kao rezultat daje serije

energetskih nivoa odmah ispod ivice provodne zone [3,4]. Kretanje elektrona oko pozitivne šupljine je slično kretanju elektrona oko protona u atomu vodonika, tako da su ekscitonska stanja slična elektronskim stanjima vodonikovog atoma. Eksciton, krećući se kroz kristal bez prenošenja naelektrisanja, može da se razgradi u termalnim procesima ili može doći do rekombinacije para elektron-šupljina što je praćeno emisijom fotona [4].

### **1.7.3. Apsorpcija fotona od strane dopanata i defekata**

Apsorpcija fotona od strane dopanata javlja se kao rezultat prelaza između elektronskih nivoa dopanata i elektronskih nivoa zona: iz valentne zone u akceptorske nivoe ili iz donorskih nivoa u provodnu zonu. Takođe, mogu se javiti elektronski prelazi između lokalizovanih energetskih nivoa koji se nalaze unutar energetskog procepa poluprovodnika i potiču od defekata, nečistoća, dislokacija i površinskih stanja [4].

## **1.8. Procesi rekombinacije**

Ekscitacijom elektrona iz valentne u provodnu zonu poluprovodnika dolazi do narušavanja termalne ravnoteže u sistemu. Proces kojim se ponovo uspostavlja ravnotežno stanje je rekombinacija parova elektron-šupljina. Rekombinacioni centri, čiji se energetski nivoi nalaze unutar energetskog procepa poluprovodnika, mogu biti radijativni ili neradijativni, u zavisnosti od toga da li u procesu rekombinacije dolazi ili ne dolazi do emisije fotona [4].

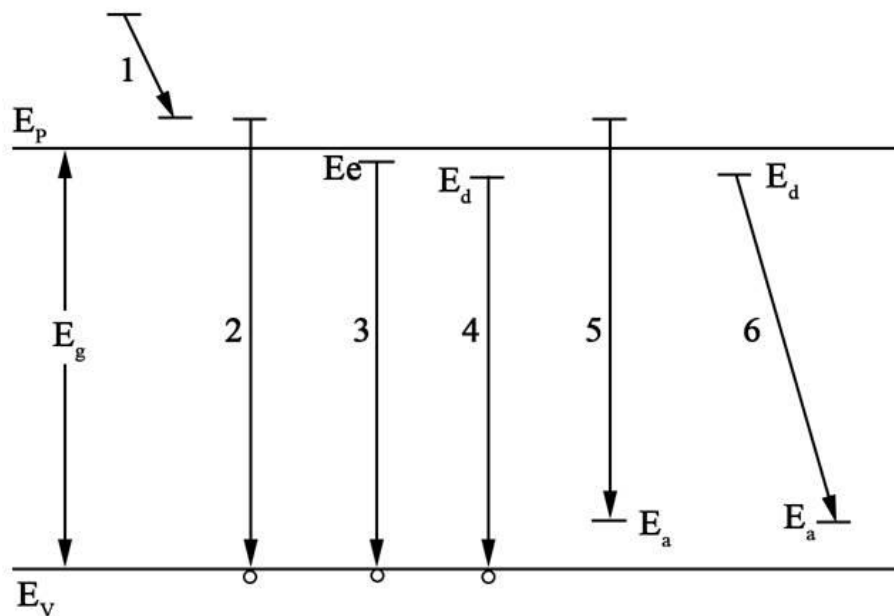
### **1.8.1. Radijativni rekombinacioni procesi**

Emisija fotona, odnosno radijativna rekombinacija, je proces suprotan procesu apsorpcije. U procesu rekombinacije dolazi do prelaska ekscitovanog elektrona na niže nepopunjeno energetsko stanje u valentnoj zoni, što je praćeno emisijom elektromagnetnog zračenja. Postoji značajna razlika u informacijama koje se dobijaju analizom apsorpcionih i emisionih spektara poluprovodnika. U apsorpcionom procesu mogu učestvovati elektroni svih dozvoljenih energetskih



nivoa provodne zone poluprovodnika, što u slučaju  $\text{TiO}_2$  kao rezultat daje kontinualni rast spektra ka oblasti manjih talasnih dužina. U procesu emisije učestvuju samo termalizovani elektroni tako da se dobijaju spektri sa znatno užim pikovima [5].

Prelaz elektrona sa viših na niže nepopunjene energetske nivoe se može odvijati preko jednog ili više intermedijernih stanja. Šematski prikaz mogućih radijativnih prelaza u poluprovodniku predstavljen je na Slici 1.12. Apsorpcijom fotona energije veće od  $E_g$  poluprovodnika, elektron se ekscituje na neki od viših nivoa provodne zone. U procesu termalizacije ekscitovani elektron predaje višak energije kristalnoj rešetki, što je praćeno emisijom fonona (proces 1). Direktna rekombinacija termalizovanog elektrona sa šupljinom u valentnoj zoni rezultuje emisijom fotona energije  $h\nu \cong E_g$  (proces 2).



*Slika 1.12. Šematski prikaz mogućih radijativnih prelaza u poluprovodniku.*

Ekscitonska rekombinacija, koja je uočljiva samo na veoma niskim temperaturama, dovodi do emisije fotona čija je energija niža od vrednosti energetskog procepa datog poluprovodnika (proces 3). Elektronski prelazi mogu početi i/ili se završiti na lokalizovanim energetske nivoima nečistoća

(donorskim i akceptorskim) unutar energetske procepe (procesi 4-6). Za emisije spektre dopiranih poluprovodnika karakteristično je prisustvo većeg broja maksimuma, iz čijih položaja se direktno mogu odrediti vrednosti energija elektronskih nivoa dopanata. Prelazi sa energetske stanja unutar energetske procepe dovode do emisije fotona manje energije u poređenju sa energijom energetske procepe poluprovodnika [4].

### **1.8.2. Neradijativni rekombinacioni procesi**

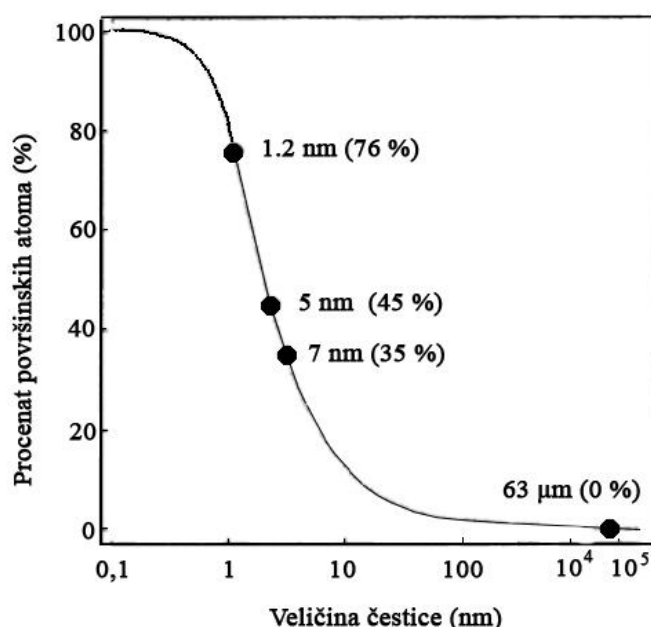
Fotostvoreni parovi elektron-šupljina se mogu rekombinovati bez emitovanja fotona, u neradijativnom procesu. Neradijativni rekombinacioni procesi obuhvataju više-fotonsku emisiju (direktnu konverziju energije elektrona u toplotu), Ožeov (Auger) efekat (prenos energije elektronskog prelaza na drugi elektron u vidu kinetičke energije, koja se potom gubi emisijom niza fonona) i rekombinaciju na površinskim stanjima i defektima [4].

Neradijativna rekombinacija je dominantan proces u mnogim poluprovodnicima. Međutim, eksperimentalno proučavanje ovih procesa je teško izvodljivo, jer se mehanizam procesa manifestuje samo kao odsustvo očekivane emisije fotona. Jedine merljive veličine su intenzitet emisije, vreme života nosilaca naelektrisanja i kinetika procesa rekombinacije u zavisnosti od temperature i koncentracije nosilaca naelektrisanja [5].

Površinska stanja i defekti imaju ulogu centara za neradijativnu rekombinaciju fotostvorenih parova elektron-šupljina. Kao što je već pomenuto, slobodna površina poluprovodnika sadrži nezasićene veze i nečistoće (iz okruženja) usled čega dolazi do formiranja energetske stanja unutar energetske procepe poluprovodnika. Usled rekombinacije na ovim nivoima oslobađa se energija koja je znatno manja od vrednosti energetske procepe poluprovodnika, kroz emisiju kaskade fonona [4,5].

## 1.9. Poluprovodnički nanomaterijali

Materijali nanometarskih dimenzija se prema svojim svojstvima nalaze između izolovanih atoma i kompaktnog materijala, sa najmanje jednom dimenzijom manjom od 100 nm. Poluprovodnički nanomaterijali poseduju nove i znatno poboljšane fizičke i hemijske karakterisitke koje se javljaju kao rezultat smanjenja veličine čestica [3].



**Slika 1.13.** Zavisnost procenta površinskih atoma od veličine čestica poluprovodničkog sistema. Slika preuzeta i adaptirana sa dozvolom iz reference [9]. "Copyright©2000, Società Italiana di Fisica Springer-Verlag. C. Nützenadel et al. Critical Size and Surface Effect of the Hydrogen Interaction of Palladium Clusters, The European Physical Journal D".

Smanjenjem veličine čestica povećava se udeo broja površinskih atoma u odnosu na ukupan broj atoma, odnosno povećava se specifična površina materijala ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ). Kako veliki broj površinskih atoma poseduje nezasićene veze, ovaj fenomen ima za posledicu promene u elektronskoj strukturi poluprovodnika i povećanje ukupne površinske energije (odnosno reaktivnosti) [2]. Na Slici 1.13 je grafički predstavljena zavisnost procenta površinskih atoma

u zavisnosti od veličine čestice [9]. Za sferne čestice prečnika oko 100 nm manje od 5% od ukupnog broja atoma se nalazi na površini. Sa smanjenjem veličine čestica dolazi do eksponencijalnog rasta udela površinskih atoma, tako da se kod čestica prečnika oko 5 nm čak 30-50% od ukupnog broja atoma nalazi na površini [3,9].

### 1.9.1. Kvantizacioni efekat

Smanjenje prostornih koordinata, odnosno ograničenje rasta čestice duž određenog kristalografskog pravca, u opštem slučaju dovodi do hemijskih, termičkih, mehaničkih i magnetnih promena karakteristika materijala duž tog pravca. Kada dimenzije sistema postanu uporedive sa de Broljevom (de Broglie) talasnom dužinom nosilaca naelektrisanja javlja se kvantizacioni efekat [3].

Kod poluprovodničkih materijala, kvantizacioni efekat dovodi do promene u energetske zone i gustini energetskih stanja (broj dozovljenih elektronskih stanja po jedinici energije, *engl.* DOS-Density of States). Koristeći aproksimaciju efektivnih masa, za sfernu česticu poluprečnika R, Brus (Brus) je dao sledeći izraz za energiju efektivnog energetskog procepa

$$E_{g,ef}(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_s^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}, \quad (1.10)$$

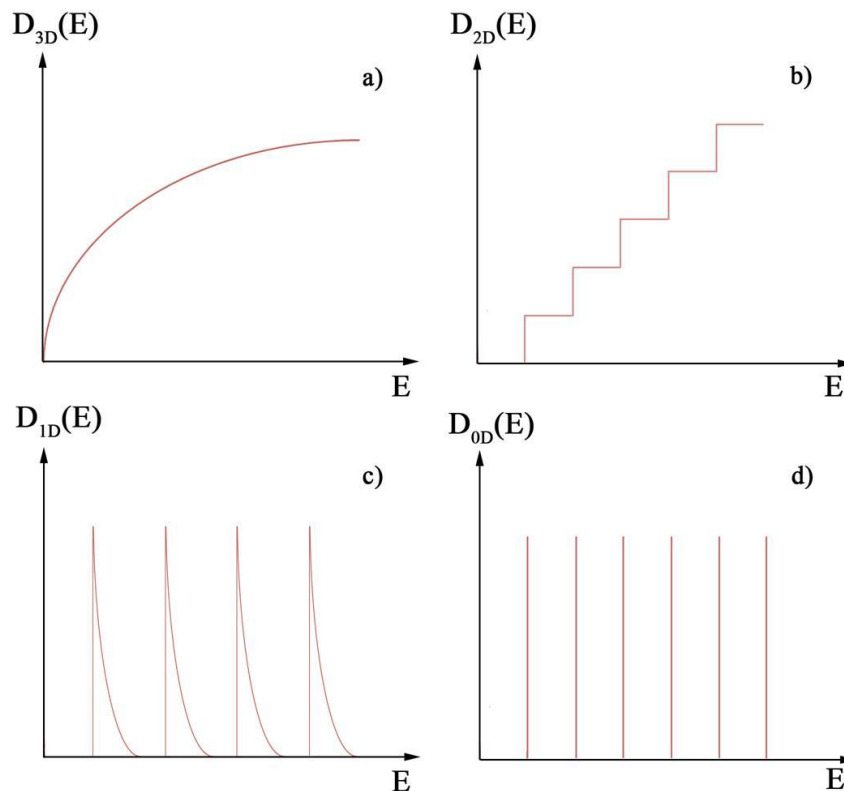
gde je  $E_g(\infty)$  energetski procep kompaktnog materijala,  $m_e^*$  i  $m_s^*$  su efektivne mase elektrona i šupljine,  $e$  je naelektrisanje elektrona, a  $\epsilon$  je dieletrična konstanta ili relativna permitivnost materijala. Drugi član u ovom izrazu, koji predstavlja energiju lokalizacije elektrona u potencijalnoj jami, obrnuto je proporcionalan kvadratu poluprečnika čestice (R) i raste sa smanjenjem njene veličine. Zbog negativnog predznaka, treći član koji uzima u obzir Kulonovu interakciju dovodi do smanjenja efektivnog energetskog procepa sa smanjenjem R. Međutim, sa smanjenjem poluprečnika čestice vrednost drugog člana postaje dominantna, usled čega dolazi do povećanja energije energetskog procepa

poluprovodnika, pomerajući prag apsorpcije ovih materijala ka kraćim talasnim dužinama (od vidljive ka ultraljubičastoj oblasti spektra) [2,10].

Kod kompaktnih materijala (trodimenzionalni, 3D, sistemi) ne postoji kvantizacija prostornih dimenzija, tako da su nosioci naelektrisanja delokalizovani i nisu vezani za pojedinačne atome u rešetki. Energetski nivoi su kontinualno raspoređeni, a gustina energetskih stanja je proporcionalna kvadratnom korenu energije (Slika 1.14, a).

U zavisnosti od toga koliko se prostornih dimenzija nalazi u nanometarskom opsegu, može se izvršiti sledeća klasifikacija sistema:

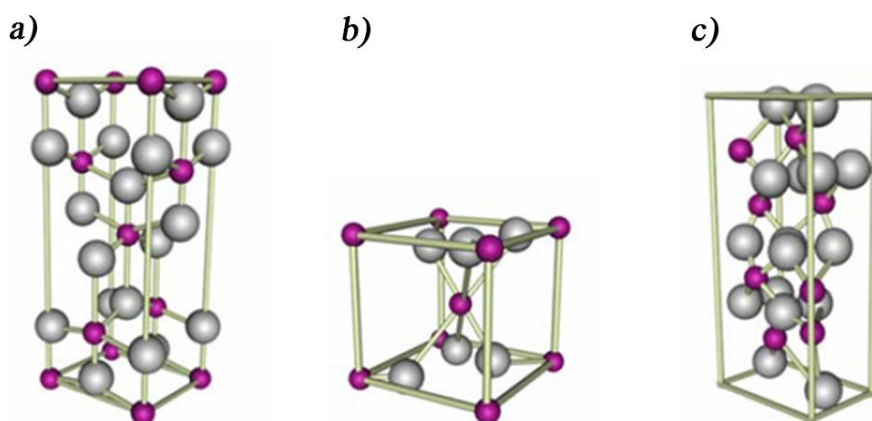
- 1) Dvodimenzionalni (2D) sistemi su oni sistemi kod kojih je jedna prostorna dimenzija reda veličine nanometra (diskovi ili pločice, tanki filmovi na površinama i slojevite strukture). Kod ovakvih sistema kretanje nosilaca naelektrisanja je kvantizirano duž jednog pravca, onog koji poseduje nanometarske dimenzije. Gustina energetskih stanja je stepenasta funkcija u zavisnosti od energije (Slika 1.14, b).
- 2) Jednodimenzionalni (1D) sistemi su oni sistemi kod kojih su dve prostorne dimenzije reda veličine nanometra (nanožice, nanotube). Kretanje nosilaca naelektrisanja je kvantizirano duž dva pravca, a zavisnost gustine energetskih stanja ima oblik kao na Slici 1.14, c.
- 3) Nultodimenzionalni (0D) sistemi su oni sistemi kod kojih su sve tri prostorne dimezije reda veličine nanometra (kvantne tačke). Kretanje nosilaca neelektrisanja u ovakvim sistemima je kvantizirano duž sva tri pravca, tako da oni mogu zauzimati samo diskretna energetska stanja (Slika 1.14, d) [2,3].



**Slika 1.14.** Gustina stanja kod a) kompaktnog materijala, b) dvodimenzionalnih sistema, c) jednodimenzionalnih sistema i d) nultodimenzionalnih sistema.

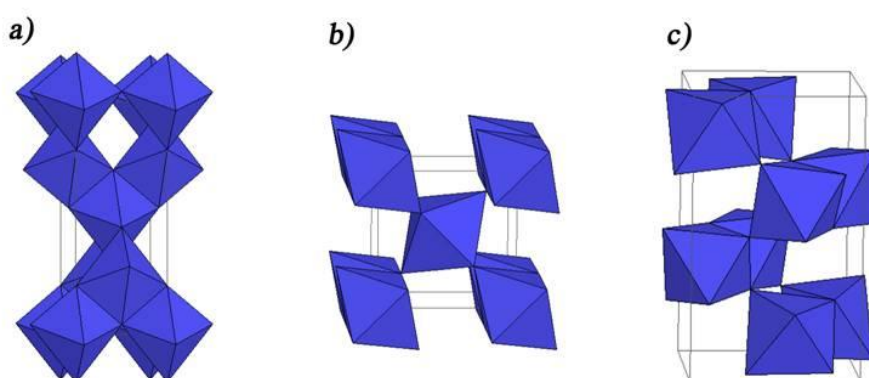
### 1.10. Titan(IV) oksid

Titan(IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) je indirektni poluprovodnik  $n$ -tipa i u prirodi se javlja u obliku tri kristalne faze: anatas, rutil i brukit. Anatas i rutil poseduju tetragonalnu, dok brukit poseduje ortorombičnu kristalnu strukturu [11]. Njihove jedinične ćelije su predstavljene na Slici 1.15. Rutil predstavlja najzastupljeniju i u termodinamičkom smislu najstabilniju fazu  $\text{TiO}_2$ , dok anatas i brukit predstavljaju metastabilne faze  $\text{TiO}_2$  i u rutil mogu preći na povišenim temperaturama [12]. Samo su rutil i anatas značajni za primenu  $\text{TiO}_2$ , tako da se brukit ne koristi često u eksperimentalnim istraživanjima [13].



*Slika 1.15. Jedinične ćelije a) anatas, b) rutil i c) brukit. Sive i ljubičaste sfere predstavljaju atome kiseonika odnosno titana.*

Sve tri kristalne faze se sastoje od TiO<sub>6</sub> oktaedara, gde je svaki Ti<sup>4+</sup> jon okružen sa šest O<sup>2-</sup> jona i međusobno se razlikuju po načinu pakovanja oktaedara (Slika 1.16) [11]. Kod anatasu svaki oktaedar deli četiri ivice sa susednim oktaedrima formirajući cik-cak lanac (Slika 1.16, a). Kod rutila, svaki TiO<sub>6</sub> oktaedar deli rogljeve (kiseonične atome) i dve ivice sa susednim oktaedrima formirajući linearni lanac (Slika 1.16, b), dok kod brukita svaki oktaedar deli i ivice i rogljeve sa susednim oktaedrima, formirajući na taj način ortorombičnu strukturu (Slika 1.16, c) [11,14].



*Slika 1.16. Kristalne forme TiO<sub>2</sub>: a) anatas, b) rutil i c) brukit.*

Na stabilnost određene kristalne faze TiO<sub>2</sub> veliki uticaj ima i veličina čestice [12,15]. Smatra se da je anatas najstabilnija faza za čestice veličine ispod 11 nm,

dok je rutil najstabilnija kristalna faza za čestice veličine iznad 35 nm. Za čestice veličine između 11 i 35 nm najstabilnijom kristalnom fazom smatra se brukit [12]. Uslovi transformacije iz jedne u drugu fazu su detaljno ispitivani, jer je fazni sastav jedan od najznačajnijih parametara koji određuje primenu  $\text{TiO}_2$ . Fazne transformacije, koje se postižu povećanjem temperature ili pritiska, zavise od koncentracije površinskih i kristalnih defekata i veličine čestica. Koncentracija površinskih i kristalnih defekata zavisi od načina sinteze i prisustva dopanata. Povećanjem broja površinskih defekata ubrzava se transformacija u rutil, jer ovi defekti mogu biti mesta za nukleaciju. Temperatura i brzina fazne transformacije zavise od brzine sinterovanja primarnih čestica u anatas fazi do postizanja kritične veličine za transformaciju. Na osnovu dosadašnjih istraživanja, očekuje se da je veličina kristalnog jezgra pri kojoj dolazi do formiranja rutila tri puta veća od veličine jezgra potrebne za formiranje anatasu [14].

Dužina Ti-Ti veze u anatas kristalnoj formi iznosi 5,35 Å, dok je u rutilu ta vrednost 2,96 Å. U strukturi rutila, svaki oktaedar je u kontaktu sa 10 susednih oktaedara, dok je kod anatasu svaki oktaedar u kontaktu sa 8 susednih oktaedara. Razlike u strukturi kristalne rešetke prouzrokuju razlike u gustinama (Tabela 1.1) i strukturi energetskih zona kod različitih faza  $\text{TiO}_2$  [11,14,16].

**Tabela 1.1.** Gustine i parametri jedinične ćelije za različite kristalne forme  $\text{TiO}_2$ .

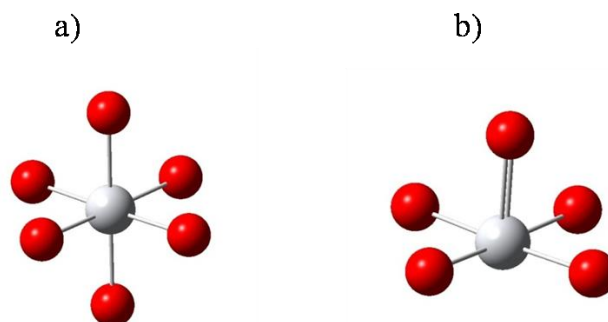
Kristalna forma	Gustina, $\text{kg m}^{-3}$	Sistem	Parametri jedinične ćelije, nm		
			a	b	c
Rutil	4240	Tetragonalni	0,4584	0,4584	0,2953
Anatas	3830	Tetragonalni	0,3758	0,3758	0,9514
Brukit	4170	Ortorombični	0,9166	0,5436	0,5135

Vrednost energije energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  iznosi 3,0 eV (410 nm) za rutil, odnosno 3,2 eV (385 nm) za anatas. Ova vrednost energetskog procepa  $\text{TiO}_2$



predstavlja prepreku za njegovu primenu u različitim oblastima (fotokataliza, solarne ćelije), jer se prag apsorpcije nalazi u ultraljubičastoj oblasti spektra. Smanjivanjem veličine čestica  $\text{TiO}_2$  na nanometarske dimenzije veoma je važno ne dostići vrednosti pri kojima se javlja kvantizacioni efekat, jer bi to dovelo do povećanja vrednosti energije energetskog procepa, odnosno do pomeranja praga apsorpcije dublje u ultraljubičastu oblast. Veličina čestica  $\text{TiO}_2$  pri kojoj se javlja kvantizacioni efekat nije tačno utvrđena. Efektivne mase elektrona i šupljina za monokristalne čestice  $\text{TiO}_2$  nisu precizno određene. Međutim, korišćenjem odgovarajućih aproksimacija izračunato je da je poluprečnik ekscitona pri kome se javlja kvantizacioni efekat u opsegu od 0,75 do 1,9 nm [17]. Za sferne čestice  $\text{TiO}_2$  prečnika oko 2 nm uočeno je povećanje energetskog procepa (za oko 0,1-0,2 eV) koje je pripisano pojavi kvantizacionog efekta. Isto povećanje vrednosti energetskog procepa je primećeno i kod čestica poluprečnika 2,1, 13,3 i 26,7 nm [18], što ukazuje na mogućnost njegovog drugačijeg porekla (direktni prelaz kod indirektnog poluprovodnika).

Kada su  $\text{TiO}_2$  čestice nanometarskih dimenzija, veliki deo atoma koji čine nanočesticu se nalazi na površini sa značajno izmenjenim elektrohemijskim karakteristikama. Pri veličini nanočestica  $\text{TiO}_2$  manjoj od 20 nm, usled velike zakrivljenosti površine, površinski  $\text{Ti}^{4+}$  joni menjaju svoje koordinativno okruženje od heksakoordinisanog (oktaedarskog) do pentakoordinisanog (kvadratno piramidalnog) (Slika 1.17) [19,20].



**Slika 1.17.** Grafički prikaz promene koordinacije atoma Ti u zavisnosti od veličine čestica: a) oktaedarska i b) kvadratno-piramidalna orijentacija čestice. Sive sfere predstavljaju atome titana a crvene atome kiseonika.

Postojanje kraće Ti=O veze (1,71 Å) u poređenju sa kompaktnim anatasom (1,96 Å) je takođe povezano sa velikom zakrivljenošću površine čestica nanometarskih dimenzija [21]. Ova nekoordinisana defektna mesta su izvor selektivne reaktivnosti nanočestica prema endiolnim ligandima i aromatičnim karboksilnim kiselinama [22-26].

Nanokristalni TiO<sub>2</sub> je privukao veliku pažnju kako kao fotokatalizator za različite praktične primene, tako i kao deo fotohemijjskih sistema, kao što je Grece-lova (Grätzel) ćelija (*engl.* DSSC-Dye-Sensitized Solar Cells) [27,28]. Zbog velike vrednosti energije energetskog procepa, TiO<sub>2</sub> apsorbuje manje od 5 % dostupnih fotona sunčeve svetlosti, što ga čini relativno neefikasnim fotokatalizatorom. Takođe, glavni energetski gubitak nastaje usled procesa radijativne ili neradijativne rekombinacije naelektrisanja nastalih fotoekscitacijom TiO<sub>2</sub>, što se manifestuje kao relativno nizak prinos dugoživećih razdvojenih naelektrisanja. Dakle, uspešna fotohemijjska konverzija energije i reakcije koje slede zahtevaju produženo vreme života razdvojenih fotostvorenih naelektrisanja kao i odgovor u vidljivom delu spektra. Da bi se postiglo efikasnije razdvajanje, tj. sprečavanje rekombinacije parova elektron-šupljina pre nego što dođe do željene redoks reakcije, na površini TiO<sub>2</sub> nanočestice bi trebalo da se uspostavi snažno vezivanje sa elektronakceptorskim i/ili elektrondonorskim vrstama [29,30]. Posledica toga je da vreme života razdvojenih naelektrisanja i fotokatalitička aktivnost nanočestica TiO<sub>2</sub> raste. Poreklo jedinstvene fotokatalitičke aktivnosti nanočestica TiO<sub>2</sub> u poređenju sa kompaktnim materijalom je posledica veće specifične površine i postojanja površinskih mesta sa izmenjenom koordinacijom.

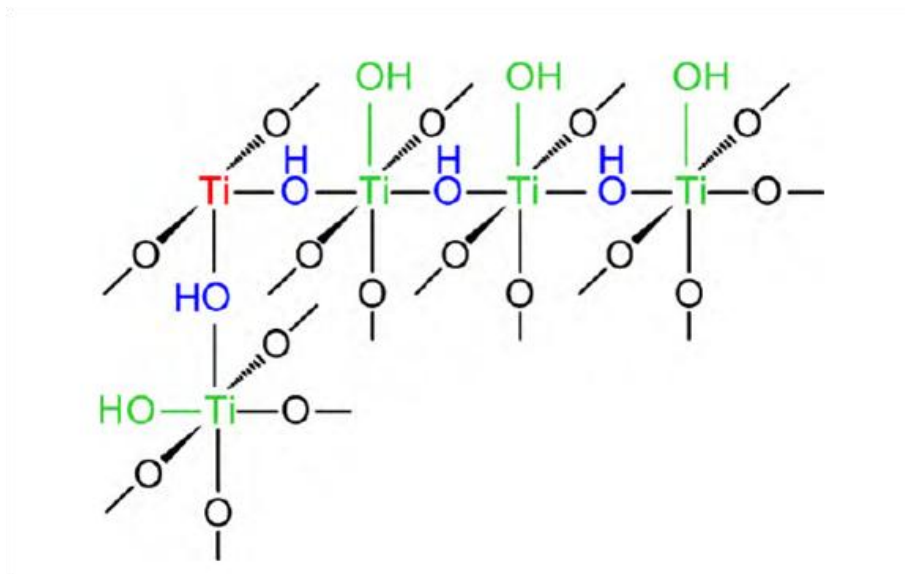
### 1.10.1.1. Površinski kompleksi titan(IV) oksida

Hemijski procesi na površini kao i fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  u najvećoj meri zavise od kristalne strukture površine čestica. Svaka kristalna ravan je okarakterisana različitim odnosom atoma titana i kiseonika, tako da je za opis adsorpcionih procesa i vezivanje liganada na određenu ravan  $\text{TiO}_2$  neophodan detaljan opis ravni na kojoj se odvijaju procesi. Najčešće proučavane kristalne ravni  $\text{TiO}_2$  su (101) ravan anatasa i (110) ravan rutila, koje su ujedno i najstabilnije kristalne ravni [16,31].

Gustina (data kao broj  $-\text{OH}$  grupa po  $\text{nm}^2$ ) i kiselost površinskih hidroksilnih grupa u velikoj meri zavise od koordinativnog okruženja površinskih titan(IV) jona [32]. Za karakterizaciju hidratizane površine najčešće se koristi model površinskog kompleksiranja [33,34]. Prema ovom modelu, površina  $\text{TiO}_2$  se opisuje kao niz  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{O}^{2-}$  jona. Nakon disocijativne hemisorpcije vode na kristalnim ravnima  $\text{TiO}_2$  formiraju se tri tipa aktivnih centara (Slika 1.18):

- A) heksakoordinisani  $\text{Ti}^{4+}$  joni vezani sa pet okso anjona ( $\text{O}^{2-}$ ) i hidroksilnom grupom ( $\text{OH}$ ),
- B) protonovani  $\text{O}^{2-}$  joni između dva Ti centra,
- C)  $\text{Ti}^{4+}$  joni vezani za četiri  $\text{O}^{2-}$  jona, koji se nalaze na ivicama i rogljevima kristala i sadrže dve nezasićene veze [32,33,35].

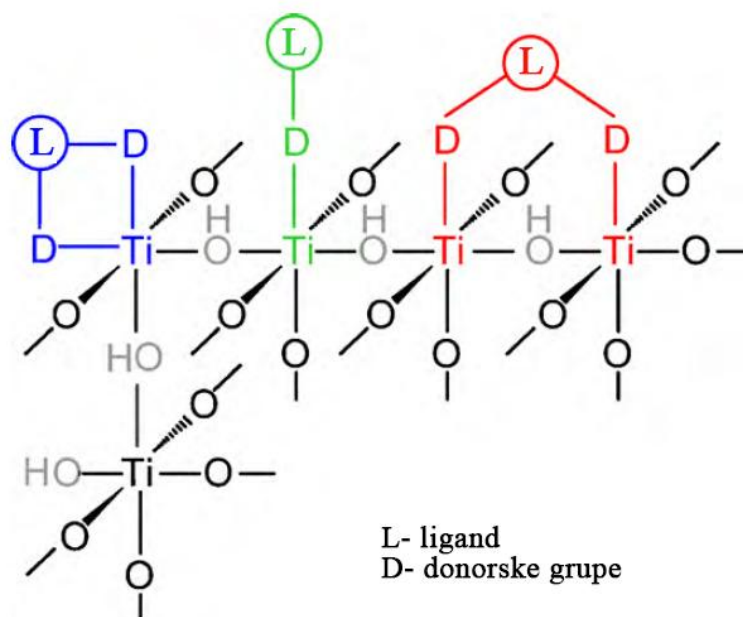
Sva tri tipa aktivnih centara su podložna reakcijama protonovanja i deprotonovanja, međutim, na mestima gde se nalaze joni titana uglavnom dolazi do formiranja površinskih kompleksa sa spoljašnjim ligandima [35].



*Slika 1.18. Tri tipa aktivnih centara na površini titan(IV) oksida: A) zelena, B) plava, i C) crvena.*

Hemisorpcija organskih jedinjenja na površini  $\text{TiO}_2$  se može posmatrati kao Luisova (Lewis) i/ili Bronštedova (Brönsted) kiselo-bazna reakcija [36]. Donorske grupe koje sadrže atome kiseonika, azota ili sumpora mogu imati ulogu Luisove baze i donirati elektrone Luisovoj kiselini (površinski  $\text{Ti}^{4+}$ ) [37]. Struktura i stabilnost površinskih kompleksa  $\text{Ti}^{4+}$  jona zavise od tipa kristalne ravnine  $\text{TiO}_2$ , izloženosti ovog jona, kao i od funkcionalnih grupa organskih liganada, pH vrednosti, itd. U opštem slučaju možemo razlikovati tri osnovne strukture površinskih kompleksa: monodentatne strukture, bidentatne mononuklearne (helatne) strukture (organski ligandi zauzimaju jedno koordinaciono mesto  $\text{Ti}^{4+}$  na površini) i bidentatne binuklearne strukture (ligandi se vezuju na dva susedna  $\text{Ti}^{4+}$  centra) (Slika 1.19) [30].

Formiranje bidentatnih površinskih kompleksa je moguće samo ukoliko ligand poseduje najmanje dve donorske grupe, ili jednu grupu koja sadrži dva donorska centra. Mogućnost formiranja bidentatnih struktura ne isključuje mogućnost monodentatnog kompleksiranja, kao ni proces fizisorpcije liganada na površini čestica [19].

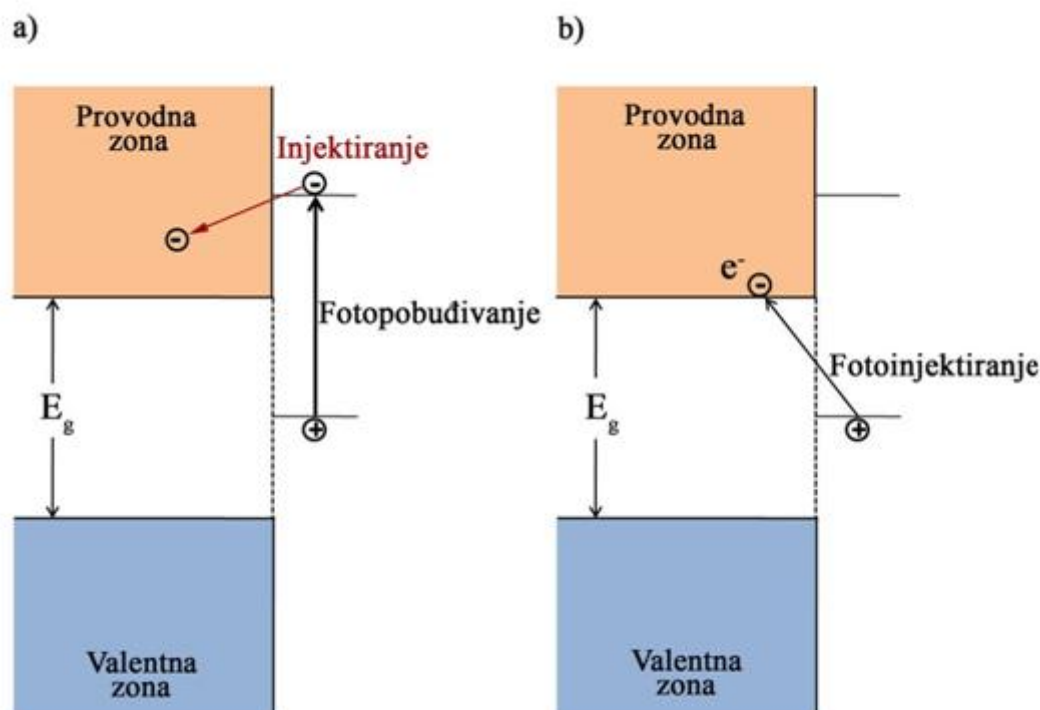


*Slika 1.19. Tri tipa kompleksa na površini titan(IV) oksida: monodentatni (zeleni), bidentatni mononuklearni (plavi) i bidentatni binuklearni (crveni) kompleks.*

### 1.10.2. Elektronska struktura površinskih kompleksa i fotopobuđivanje

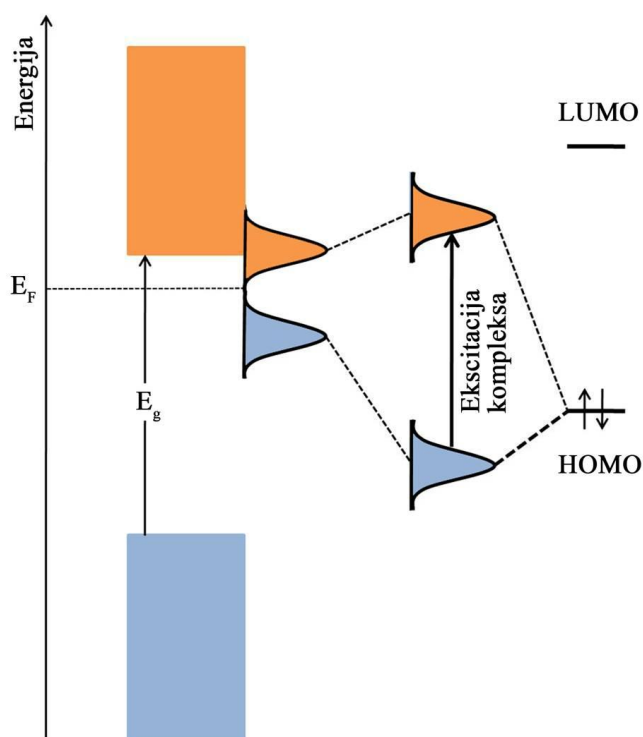
Adsorpcija molekularnih vrsta na površini poluprovodnika dovodi do promena u elektronskoj strukturi obe komponente. U nastalim hibridnim strukturama, lokalizovane orbitale površinski vezanih liganada se elektronski sprežu sa delokalizovanim elektronskim nivoima provodne zone  $\text{TiO}_2$  poluprovodnika i dolazi do formiranja novih energetske nivoa [30,38]. Usled formiranja ovog tipa kompleksa, energija potrebna za fotopobuđivanje  $\text{TiO}_2$  se pomera ka manjim energijama, odnosno dolazi do pomeranja praga apsorpcije iz ultraljubičaste u vidljivu oblast spektra, što omogućava njihovu primenu u oblasti foto-ćelija Grecegovog tipa [27,28]. U ovom tipu foto-ćelija postoje dva mehanizma za transfer elektrona sa adsorbata (boje) u provodnu zonu  $\text{TiO}_2$ , i označavaju se sa *Tip I* i *Tip II* (Slika 1.20). Mehanizam *Tipa I* je dvostepeni proces, pošto najpre dolazi do foto-pobuđivanja elektrona sa osnovnog na pobuđeno stanje molekula boje, a potom do prelaska elektrona u provodnu zonu poluprovodnika. *Tip II* je direktni mehanizam u kome dolazi do

jednostepenog prelaska elektrona sa osnovnog stanja boje, koje je lokalizovano unutar energetskog procepa poluprovodnika, u provodnu zonu  $\text{TiO}_2$  [38-41].



**Slika 1.20.** Šematski prikaz: a) indirektnog (Tip I) i b) direktnog (Tip II) transfera elektrona.

U slučaju poluprovodnika  $n$ -tipa, kakav je i  $\text{TiO}_2$ , vezivne orbitale se formiraju usled interakcije HOMO nivoa liganda (HOMO-najviši popunjeni molekularni nivo) i nepopunjenog površinskog stanja poluprovodnika. Rezultujuća stanja kompleksa imaju karakter HOMO i LUMO (LUMO-najniži nepopunjeni molekularni nivo) elektronskih stanja (Slika 1.21), pri čemu su HOMO stanja lokalizovana na ligandu, dok LUMO stanja pripadaju provodnoj zoni poluprovodnika. U tom slučaju, ekscitacijom površinskog kompleksa dolazi do direktnog transfera elektrona sa liganda u provodnu zonu poluprovodnika (mehanizam Tipa II) [30,38,42].



*Slika 1.21. Energetski dijagram mehanizma direktnog transfera elektrona u površinskom kompleksu n-tipa poluprovodnika.*

Dakle, apsorpcija svetlosti od strane formiranog površinskog kompleksa sa prenosom naelektrisanja (*eng.* Charge Transfer - CT kompleks) dovodi do ekscitacije elektrona sa helatnog liganda direktno u provodnu zonu  $\text{TiO}_2$  nanokristala usled čega dolazi do crvenog pomeraja apsorpcije poluprovodnika u poređenju sa nemodifikovanim nanokristalima, što omogućava efikasnu apsorpciju fotona u vidljivom delu spektra. Pored toga, ovaj tip elektronskog sprežanja doprinosi trenutnom razdvajanju fotostvorenih naelektrisanja u dve faze: šupljine su lokalizovane na donorskom organskom modifikatoru, a elektroni delokalizovani u provodnoj zoni  $\text{TiO}_2$  [20].

### 1.11. Fotoluminiscencija

Fotoluminiscencija predstavlja posebnu vrstu emisionih procesa. Do emisije fotona dolazi deekscitacijom elektrona iz pobuđenih stanja u osnovno stanje molekula, nakon apsorpcije fotona iz ultraljubičaste ili vidljive oblasti spektra.

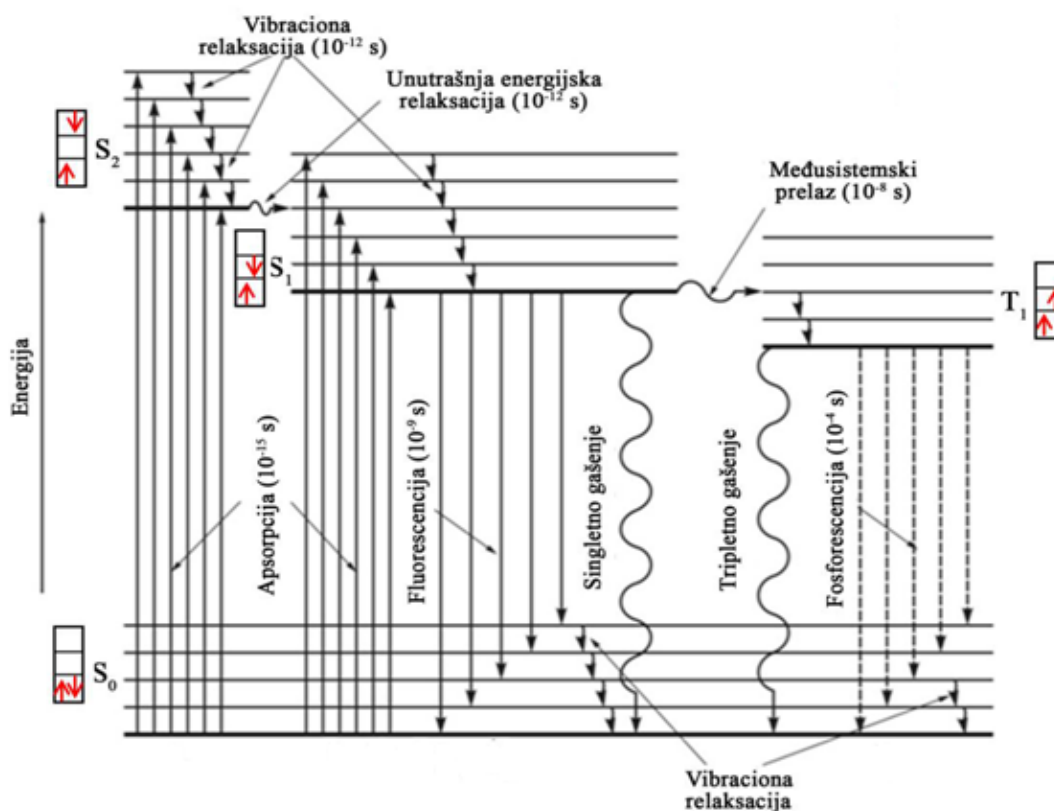
Mehanizmi procesa deekscitacije su fotofizički prelazi u kojima se vrši interkonverzija energija pobuđenih elektronskih stanja sa osnovnim elektronskim stanjem molekula. Fotofizički prelazi mogu biti neradijativni i radijativni [43].

Pobuđena elektronska stanja molekula nastaju pobuđivanjem spoljašnjih elektrona, iz vezivnih ili nevezivnih orbitala, u antivezivne molekulske orbitale. Kako bi se objasnili mehanizmi fotoluminescencije, treba najpre definisati molekulska multipletnost ( $M$ ), kao  $M=2S+1$ , gde je  $S$  spinski kvantni broj molekula i predstavlja sumu spinova svih elektrona u molekulu. Većina molekula, posebno organskih, ima osnovnu elektronsku konfiguraciju sa sparenim elektronima. U tom slučaju ukupan spin molekula u osnovnom stanju jednak je nuli ( $S=0$ ), odnosno, multipletnost molekula jednaka je jedinici i takvo stanje se naziva singletno. Osnovno singletno stanje se označava sa  $S_0$ . Prelaskom elektrona u pobuđeno stanje molekula, orijentacija spina elektrona može da ostane nepromenjena ili da se promeni. Pošto u prvom slučaju ukupan spin ostaje jednak nuli, pobuđeno stanje je singletno i obeležava se sa  $S_1$ . U drugom slučaju, ukupan spin dobija vrednost jedan, tako da nastaje tripletno pobuđeno stanje koje se označava sa  $T_1$ . Za svako singletno stanje  $S_1, S_2, \dots$ , postoji odgovarajuće tripletno stanje  $T_1, T_2, \dots$ , niže energije.

Mehanizmi procesa koji vraćaju molekul iz pobuđenog u osnovno stanje prikazani su na dijagramu Jablonskog (Jablonski) (Slika 1.22) [44]. Svako elektronsko stanje sadrži niz vibracionih nivoa. Na sobnoj temperaturi većina molekula se nalazi na osnovnom vibracionom nivou osnovnog elektronskog stanja  $S_0$ . Apsorpcijom fotona elektroni prelaze na različite vibracione nivoe nekog od pobuđenih singletnih elektronskih stanja ( $\sim 10^{-15}$  s). Molekuli u pobuđenom stanju, usled sudara sa molekulima iz okoline, gube deo apsorbovane energije u vidu toplote i vrlo brzo ( $\sim 10^{-12}$  s) dospevaju na osnovni vibracioni nivo pobuđenog elektronskog stanja. Ovaj proces odavanja energije je neradijativan i naziva se vibraciona relaksacija. Druga dva tipa neradijativnih



procesa su unutrašnja relaksacija, koja se dešava između vibracionih nivoa dva elektronska stanja iste multipletnosti ( $\sim 10^{-12}$  s) i međusistemski prelaz, koji se dešava između vibracionih nivoa dva elektronska stanja različite multipletnosti ( $\sim 10^{-8}$  s). Zbog velike brzine procesa unutrašnje i vibracione relaksacije, najniži vibracioni nivo prvog pobuđenog singletnog stanja postaje najnaseljeniji. Deekscitacija molekula do osnovnog stanja može dalje da se odvija kroz fluorescentnu emisiju (radijativni proces) ili singletno gašenje  $S_1 \rightarrow S_0$  (neradijativni proces).



Slika 1.22. Dijagram Jablonskog.

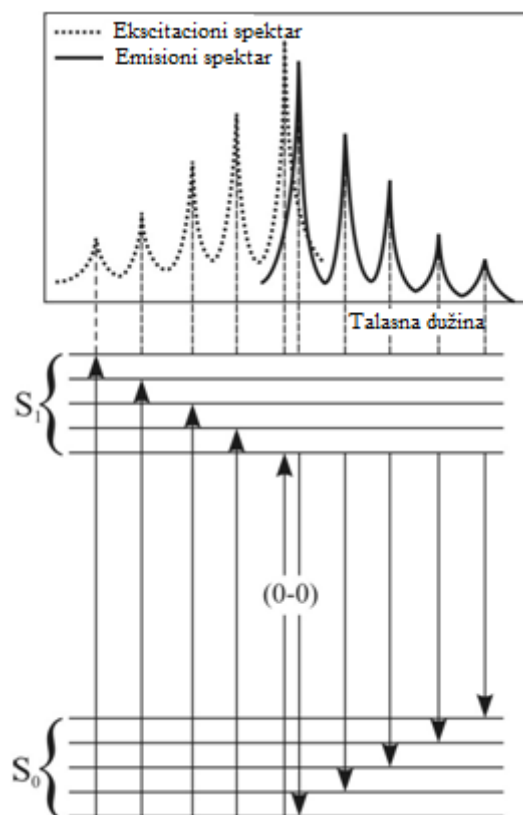
Fluorescentna emisija nastaje u spinski dozvoljenim prelazima, između singletnih stanja  $S_1 \rightarrow S_0$ . Brzina fluorescentne emisije je reda  $10^8$  s $^{-1}$ , tako da je vreme života fluorescencije, koje se definiše kao srednje vreme života pobuđenih singletnih stanja, reda 10 ns. Druga mogućnost je da, pri povećanoj singlet-triplet interakciji (naročito u kondenzovanim sredinama), molekul pređe

međusistemskim prelazom u neki od vibracionih nivoa tripletnog elektronskog stanja. U tripletnom stanju molekula brzo dospeva do najnižeg vibracionog nivoa kroz proces vibracione relaksacije. Dalja deekscitacija do  $S_0$  stanja može da se odvija kroz fosforescentnu emisiju (radijativni proces) ili tripletnim gašenjem  $T_1 \rightarrow S_0$  (neradijativni proces). Pošto su prelazi između stanja različite multiplernosti spinski zabranjeni, fosforescencija ima znatno duže vreme života ( $\sim 10^{-4}$  s) nego fluorescencija ( $\sim 10^{-9}$  s).

Fluorescencija se javlja kod supstancija čiji molekuli imaju singletno osnovno stanje, sposobne su da apsorbuju fotone iz ultraljubičaste ili vidljive oblasti spektra i da se deekscituju u osnovno stanje emisijom fotona pre nego neradijativnim procesima. U principu, sposobnost da fluoresciraju imaju molekuli ili grupe atoma višeatomskih molekula, čija elektronska i geometrijska struktura obezbeđuje takav raspored elektronskih nivoa da ne postoji mogućnost brzog neradijativnog prelaza iz pobuđenog u osnovno elektronsko stanje. Molekuli ili grupe atoma u molekulu koje su odgovorne za pojavu fluorescencije nazivaju se fluorofore. Iako je karakteristična za aromatične organske molekule, do pojave fluorescencije može doći i kod neorganskih jedinjenja (lantanoidi), kao posledica  $f-f$  prelaza [43].

Apsorpcijom fotona odgovarajuće energije, elektroni prelaze na različite vibracione nivoe pobuđenog singletnog elektronskog stanja. Nakon uspostavljanja termalne ravnoteže (vibraciona relaksacija), elektroni se deekscituju na različite vibracione nivoe osnovnog elektronskog stanja, pri čemu dolazi do emisije fotona. Energija emitovanih fotona je manja od energije apsorbovanih fotona, tako da je emisioni spektar pomeren u odnosu na apsorpcioni prema dugotalasnoj strani i ovaj fenomen se naziva Stoksov (Stokes) pomeraj. Sa dijagrama Jablonskog se vidi da fluorescencija i apsorpcija imaju bar jedan elektronski prelaz iste energije. Kako se ovaj prelaz dešava između nultih vibracionih nivoa  $S_1$  i  $S_0$  elektronskih stanja, često se naziva 0-0 prelaz, što je prikazano na Slici 1.23. Pošto je vibraciona struktura osnovnog i

pobuđenog elektronskog stanja jednaka, ekscitacioni i emisioni spektri se odnose jedan prema drugom približno kao predmet i lik u ogledalu [43].



Slika 1.23. Šematski prikaz ekscitacionog i emisionog spektra.

U opštem slučaju, razlikujemo dva tipa fluorescentnih merenja - statička i vremenski zavisna merenja. Statička merenja (*engl.* steady state) se izvode pri kontinualnom osvetljavanju uzorka, kada se za pobuđivanje koristi kontinualna lampa koja emituje konstantan broj fotona u jedinici vremena. Kako je brzina pobuđivanja elektrona fotonom nekoliko redova veličine veća od procesa deekscitacije, može se smatrati da je broj pobuđenih elektrona stalan. Merenje u kontinualnom režimu se sastoji od snimanja dva tipa spektara: ekscitacionog i emisionog. Kod ekscitacionog spektra intenzitet luminescencije se posmatra u funkciji pobuđivačke talasne dužine na fiksnoj talasnoj dužini emisije, a kod emisionog spektra intenzitet emisije se posmatra kao funkcija talasne dužine emisije pri fiksnoj pobuđivačkoj talasnoj dužini. Kod vremenski zavisnih merenja (*engl.* time resolved) uzorak se izlaže impulsnom zračenju. Dužina

trajanja svetlosnog impulsa je kraća od vremena života pobuđenog stanja fluorofore, a za detekciju emitovanog fluorescentnog zračenja koriste se superbrzi detekcioni sistemi koji omogućavaju merenje intenziteta fluorescencije na nanosekundnoj vremenskoj skali [43].

### 1.11.1. Gašenje fluorescencije

Smanjenje intenziteta fluorescentne emisije, odnosno gašenje fluorescencije, može nastati usled prisustva drugih jona ili molekula u rastvoru koji se nazivaju "gasioci". Gasioci mogu apsorbovati deo pobudnih fotona, mogu apsorbovati emitovane fotone ili se sudarati sa pobuđenim fluoroforama smanjujući na taj način broj molekula koji se relaksira emisijom. Proces pri kome dolazi do kontakta (sudara) između gasioca i pobuđene fluorofore, nakon čega se fluorofora vraća u osnovno stanje bez emisije fotona, naziva se dinamičko ili koliziono gašenje. Gasioci u ovom slučaju mogu biti joni halogena, amini, elektronakceptorski molekuli, kao i molekulski kiseonik. Fluorofore u osnovnom elektronskom stanju mogu formirati sa gasiocima komplekse koji su nefluorescentni i taj proces se naziva statičko gašenje. Nakon apsorpcije fotona, formirani kompleks se vraća u osnovno stanje bez emisije fotona [43].

Gašenje fluorescencije se opisuje Štern-Folmerovom (Stern-Volmer) jednačinom.

U slučaju dinamičkog gašenja

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_D [Q] = \frac{\tau_0}{\tau} , \quad (1.11)$$

gde su  $F_0$  i  $F$  intenziteti fluorescencije u odsustvu odnosno prisustvu gasioca,  $K_D$  (ili  $K_{SV}$ ) je Štern-Folmerova konstanta gašenja,  $\tau_0$  i  $\tau$  su vremena života pobuđenog stanja fluorofore u odsustvu odnosno prisustvu gasioca a  $Q$  je koncentracija gasioca.

Za slučaj statičkog gašenja, iz izraza za konstantu stabilnosti kompleksa, dobija se slična jednačina

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S[Q], \quad (1.12)$$

gde je  $K_S$  konstanta stabilnosti kompleksa.

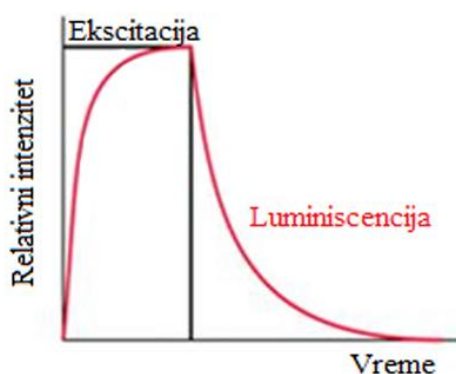
Na osnovu eksperimentalnih iskustava u slučaju dinamičkog gašenja zavisnost  $F_0/F$  od koncentracije gasioca  $Q$  je uvek linearna. U slučaju statičkog gašenja ova zavisnost takođe može biti linearna, mada najčešće dolazi do odstupanja od linearnosti. Zato se na osnovu dobijene linearnosti ne može nedvosmisleno tvrditi da li dolazi do odvijanja dinamičkog ili statičkog gašenja. Merenje života fluorescencije predstavlja najpouzdaniji metod pomoću koga možemo razlikovati statičko od dinamičkog gašenja fluorescencije. Vreme života ( $\tau$ ) pobuđenog stanja se definiše kao srednje vreme koje molekul provede u pobuđenom stanju pre nego što se vrati u osnovno elektronsko stanje. Kod dinamičkog gašenja dolazi do skraćivanja vremena života fluorescencije, jer je gašenje usled sudara dodatni proces koji smanjuje broj fluorofora u pobuđenom stanju. Kod statičkog gašenja ne dolazi do smanjenja vremena života fluorescencije, jer fluorofore koje nisu vezane u kompleksu imaju nepromenjeno vreme života ( $\tau_0/\tau = 1$ ), samo se smanjuje intenzitet fluorescencije [43].

Preciznije rečeno, vreme života je vreme koje je potrebno da intenzitet emisije opadne za  $1/e$  od početne vrednosti, što se matematički može izraziti jednačinom koja povezuje intenzitet emisije i vreme života prelaza [45]

$$I_t = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1.13)$$

gde je  $I_0$  intenzitet emisije za  $t = 0$  a  $\tau$  vreme života prelaza. Vrednosti za  $\tau$  mogu značajno varirati u zavisnosti od prirode elektronskog prelaza. Zavisnost definisana jednačinom (1.13) može da odstupa od proste eksponencijalne funkcije ukoliko postoji prenos energije u sistemu ili više prelaza. Merenjem promene intenziteta luminescencije nakon završetka pobuđivanja u toku vremena i slaganjem dobijenih vrednosti intenziteta luminescencije na eksponencijalnu krivu dobija se vreme života. Nakon serije ponovljenih impulsa meri se broj emitovanih fotona detektovanih u mernim kanalima koji

predstavljaju vremena dolaska fotona na detektor. Raspodela ovih vremena daje eksponencijalnu krivu zavisnosti intenziteta emisije od vremena (Slika 1.24). Ovakvo merenje koje je zasnovano na tzv. vremenski-korelisanom brojanju fotona (*engl.* Time Correlated Single-Photon Counting, TCSPC) zahteva postojanje impulsnog pobuđivačkog zračenja kao i brzog detektora sposobnog da snimi vremensku evoluciju intenziteta emisije.



*Slika 1.24. Šematski prikaz merenja intenziteta emisije u funkciji vremena.*

Velika prepreka za upotrebu fluorescentne emisije u optičkim ispitivanjima materijala jeste nelinearna zavisnost intenziteta fluorescencije od koncentracije fluorofore. U dosta širokom opsegu koncentracija intenzitet fluorescencije raste približno linearno sa koncentracijom. Međutim, pri višim koncentracijama dolazi do smanjenja intenziteta usled pojave efekta unutrašnjeg filtera. Razlikujemo dva tipa ovog efekta: efekat primarnog unutrašnjeg filtera, koji je prouzrokovan apsorpcijom pobudnih fotona od strane fluorofora u površinskom sloju uzorka, tako da u unutrašnjost uzorka dospeva zračenje sa smanjenim intenzitetom svetlosnog fluksa, i efekat sekundarnog unutrašnjeg filtera, koji je posledica samoapsorpcije emitovanog fluorescentnog zračenja [46].

## 1.12. Teorija funkcionala gustine (DFT)

Teorija funkcionala gustine (*engl.* Density Functional Theory-DFT) je kvantno-mehanička teorija koja se koristi u fizici i hemiji za ispitivanje elektronske strukture višečestičnih sistema, posebno molekula i kondenzovanih faza.

### 1.12.1. Osnove teorije funkcionala gustine

Opis materije se u fizici čvrstog stanja i kvantnoj hemiji svodi na rešavanje vremenski nezavisne, nerelativističke Šredingerove (Schrödinger) jednačine:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad (1.14)$$

gde je  $\hat{H}$  operator ukupne energije za sistem koji sadrži M jezgara i N elektrona u odsustvu magnetnog ili električnog polja.  $\hat{H}$  je diferencijalni operator predstavljen u sledećem obliku:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.15)$$

gde A i B označavaju sumiranje za M jezgara a i j za N elektrona u sistemu. Prva dva člana opisuju kinetičku energiju elektrona odnosno jezgara, dok ostala tri člana definišu potencijalni deo Hamiltonijana i predstavljaju privlačnu elektrostatičku energiju između jezgara i elektrona, odbojnu potencijalnu energiju usled elektron-elektron i jezgro-jezgro interakcije, redom.  $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  predstavlja talasnu funkciju i-tog stanja sistema, zavisnu od 3N prostornih koordinata  $\{\vec{r}_i\}$ , i N spinskih koordinata elektrona  $\{s_i\}$ , zajedno označenih kao  $\{\vec{x}_i\}$  i 3M prostornih koordinata jezgara,  $\{\vec{R}_I\}$ . Talasna funkcija  $\Psi_i$  sadrži sve informacije o datom kvantnom sistemu.  $E_i$  je energija stanja opisanog talasnom funkcijom  $\Psi_i$  [47].

Šredingerova jednačina se može dalje pojednostaviti imajući na umu velike razlike u masi jezgara i elektrona (masa protona je oko 2000 puta veća od mase elektrona). Dakle, jezgra se kreću znatno sporije od elektrona tako da možemo razmatrati kretanje elektrona u polju fiksiranih jezgara. Ovo je poznata Born-Openhajmerova (Born-Oppenheimer) aproksimacija [48]. Ova aproksimacija omogućava efektivno raspredanje elektronskih stepeni slobode od stepeni slobode kristalne rešetke i stoga dozvoljava da se jonska dinamika zanemari u mnogim slučajevima gde je od interesa samo elektronska struktura. Prema

tome, ukupna talasna funkcija sistema je proizvod nuklearne ( $\Phi$ ) i elektronske ( $\Psi_{el}$ ) talasne funkcije:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = \Phi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \Psi_{el}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N). \quad (1.16)$$

Zanemarujući interakciju jezgara i njihovu kinetičku energiju rešava se elektronska Šredingerova jednačina,  $\Psi_{el}$ , koja je funkcija položaja elektrona i samo parametarski funkcija položaja jezgara. Tada je u opštem slučaju, za sistem u kome se N identičnih čestica (elektrona) kreće u nekom spoljašnjem potencijalu, definisan elektronski Hamiltonijan u sledećem obliku:

$$\hat{H}_{elek} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}, \quad (1.17)$$

gde je  $\hat{T}$  operator kinetičke energije elektrona,  $\hat{V}_{ee}$  je operator potencijalne energije elektron-elektron interakcije, a  $\hat{V}_{ext}$  operator potencijalne energije interakcije elektrona sa poljem jezgara (spoljašnjim poljem) [49].

Sa povećanjem broja atoma u sistemu koji se ispituje, a posebno za čvrsta tela koja se sastoje od velikog broja atoma (reda veličine Avogadrovog broja), direktno rešavanje Šredingerove jednačine je neizvodljivo. Promena pristupa problemu dovela je do formulisanja Teorije funkcionala gustine, koja je danas jedna od najuspešnijih modernih teorija za ispitivanje i razumevanje osobina materije.

DFT metoda se zasniva na premisi da se energija ispitivanog elektronskog sistema može odrediti na osnovu elektronske gustine  $\rho(\vec{r})$  umesto odgovarajuće talasne funkcije [49]. Elektronska gustina se dobija integracijom kvadrata talasne funkcije po svim koordinatama osim po prostornim koordinatama jednog elektrona:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (1.18)$$

Drugim rečima,  $\rho(\vec{r})$  definiše verovatnoću nalaženja jednog od N elektrona unutar elementa zapremine  $d\vec{r}_1$  ali sa proizvoljnim spinom. Funkcija  $\rho(\vec{r})$  je ne-



negativna funkcija tri prostorne promenljive, koja u beskonačnosti ima vrednost nula i integracijom se dobija ukupan broj elektrona [47]

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 , \quad (1.19)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N . \quad (1.20)$$

### 1.12.2. Hoenberg-Konove (Hohenberg-Kohn) teoreme

Ideja o teoriji funkcionala gustine rodila se 1964. godine sa radom koji su objavili Hoenberg i Kon [50], a za rad na njenom razvoju Kon je 1998. godine dobio Nobelovu nagradu [51]. Prva teorema glasi [50,51]: *Gustina osnovnog stanja  $\rho(\vec{r})$  sistema vezanih, interagujućih elektrona u nekom spoljašnjem potencijalu  $V_{ext}(\vec{r})$  određuje ovaj potencijal jednoznačno.* Kao direktna posledica ove teoreme važi da je očekivana vrednost bilo koje opservable u osnovnom stanju jedinstveni funkcional elektronske gustine osnovnog stanja (npr. kinetička,  $T[\rho]$ , potencijalna,  $V[\rho]$  i ukupna energija,  $E[\rho]$ ). Na osnovu jednačine (1.16), ukupnu energiju višeelektronskog sistema u spoljašnjem potencijalu možemo da predstavimo kao jedinstveni funkcional elektronske gustine osnovnog stanja,  $\rho$ :

$$E[\rho] = E_{ext}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] . \quad (1.21)$$

$F_{HK}[\rho]$  je univerzalni višeelektronski tzv. Hoenberg-Konov funkcional:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] . \quad (1.22)$$

Ovaj funkcional je "Sveti gral" teorije funkcionala gustine [47]. Ako bi on bio poznat u tačnom obliku, Šredingerova jednačina bi mogla da se tačno reši (ne aproksimativno). Pošto je to univerzalni funkcional, u potpunosti nezavisan od sistema, podjednako je primenljiv na atom vodonika kao i na velike molekule (npr. DNA).

Postavlja se pitanje: kako sa sigurnošću znati da je određena elektronska gustina prava elektronska gustina osnovnog stanja koja nam je potrebna? Formalno rešenje za ovaj problem je dat dokazom druge Hoenberg-Konove

teoreme [50,51]: Egzaktna gustina osnovnog stanja minimizuje funkcional ukupne energije. Jednostavno rečeno, ova teorema tvrdi da funkcional  $E[\rho]$  daje energiju osnovnog stanja sistema ako i samo ako je ulazna gustina prava gustina osnovnog stanja,  $\rho_0$ . Ovo nije ništa drugo do varijacioni princip, koji primenom na jednačinu (1.21) pišemo u sledećem obliku:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r}) . \quad (1.23)$$

Univerzalni funkcional  $F_{HK}[\rho]$  sadrži pojedinačne doprinose kinetičke energije ( $T[\rho(\vec{r})]$ ), klasične Kulonove interakcije ( $J[\rho(\vec{r})]$ ) i ne-klasični deo usled korekcije samointerakcije, izmene (tj. antisimetrije) i elektronske korelacione efekte ( $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ ), u formi:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] , \quad (1.24)$$

od kojih je samo funkcional  $J[\rho(\vec{r})]$  egzaktno poznat. Najveći problem je naći eksplicitne izraze za  $T[\rho(\vec{r})]$  i  $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$  [52]. Kon (Kohn) i Šam (Sham) [53] su 1965. predložili sledeći pristup ovom problemu: za svaki interagujući višeelektronski sistem postoji jednočestični lokalni potencijal,  $V_{eff}$ , takav da gustina fiktivnog sistema neinteragujućih elektrona u ovom potencijalu odgovara elektronskoj gustini osnovnog stanja realnog interagujućeg sistema,  $\rho(\vec{r})$ . Efektivni potencijal definisan na ovaj način uključuje spoljašnji potencijal i efekte Kulonove interakcije između elektrona, odnosno interakcije izmene i korelacije. Fiktivni sistem od  $N$  neinteragujućih elektrona opisan je sa  $N$  jednoelektronskih talasnih funkcija (orbitala),  $\phi_i(\vec{r})$ . Kinetička energija i gustina ovog sistema dobija se direktno iz poznatih orbitala:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle . \quad (1.25)$$

Oznaka  $s$  u poslednjoj jednačini naglašava da se ne radi o pravoj kinetičkoj energiji sistema već o kinetičkoj energiji sistema neinteragujućih elektrona ( $T_s \neq T$ ), koji reprodukuje pravu gustinu osnovnog stanja:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) . \quad (1.26)$$

Za sistem interagujućih elektrona, Kon i Šam su predstavili funkcional energije u sledećem obliku:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] =$$

$$T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r} , \quad (1.27)$$

gde je  $E_{XC}[\rho]$  tzv. izmensko-korelacioni funkcional, definisan na osnovu jednačina (1.22) i (1.27) na sledeći način:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) . \quad (1.28)$$

Ako napišemo funkcional (1.27) eksplicitno u funkciji gustine dobijene iz neinteragujućih orbitala i primenimo varijacionu teoremu (jednačina 1.23), vidimo da orbitale koje minimizuju energiju zadovoljavaju sledeći set jednačina:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \phi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i , \quad (1.29)$$

gde je uveden lokalni izmensko-korelacioni potencijal,  $V_{XC}$ , kao funkcionalni izvod  $E_{XC}$  po gustini:

$$V_{XC} = \delta E_{XC} / \delta \rho . \quad (1.30)$$

Ovaj set nelinearnih, Kon-Šamovih jednačina redukuje problem sistema interagujućih elektrona u nekom spoljašnjem potencijalu na ekvivalentan problem neinteragujućih elektrona u efektivnom lokalnom potencijalu,  $V_{eff}$  [47].

Ako bi oblici za  $E_{XC}$  i  $V_{XC}$  bili poznati, Kon-Šamovim postupkom bi se mogle izračunati tačne energije, odnosno tačne svojstvene vrednosti Hamiltonijana u Šredingerovoj jednačini. Za razliku od Hartri-Fokovog (Hartree-Fock) modela, gde se aproksimacija uvodi odmah na početku, Kon-Šamov pristup je u principu egzaktan [47]. Aproksimacija se uvodi onda kada se treba odlučiti za izmensko-korelacionu energiju  $E_{XC}$  i odgovarajući potencijal  $V_{XC}$ . Glavni cilj

moderne teorije funkcionala gustine je naći što bolju aproksimaciju za ove dve veličine.

### 1.12.3. Aproksimacije izmensko-korelacionog potencijala

Egzaktan oblik funkcionala  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  nije poznat, ali je do danas konstruisano više aproksimativnih funkcionala koji su univerzalni u smislu da ne zavise od materijala koji se istražuje. Aproksimacija lokalne gustine (*engl.* Local Density Approximation-LDA) je osnova svih aproksimiranih izmensko-korelacionih funkcionala. U središtu ovog modela je ideja o hipotetičkom uniformnom elektronskom gasu. To je sistem u kome se elektroni kreću u sredini koja ima raspodelu pozitivnog naelektrisanja, dok je ukupno naelektrisanje sistema neutralno. Broj elektrona ( $N$ ) kao i zapremina gasa ( $V$ ) se razmatraju kao beskonačne vrednosti, dok je elektronska gustina tj.  $N/V$  i dalje konačna ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = \rho$ ) i svuda dostiže konstantnu vrednost. Fizički, takva situacija podseća na model idealnog metala koji ima kristalnu rešetku sačinjenu od valentnih elektrona i pozitivnih jezgara. Razlog što uniformni elektronski gas ima tako bitno mesto u teoriji funkcionala gustine je taj što je to jedini sistem za koji su funkcionali za energiju izmene i korelacije poznati sa velikom tačnošću. Suština ovog modela je pretpostavka da možemo napisati  $E_{XC}$  u sledećem, veoma jednostavnom obliku:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (1.31)$$

gde je  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  izmensko-korelaciona energija po čestici uniformnog elektronskog gasa gustine  $\rho(\vec{r})$ . Veličinu  $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$  možemo predstaviti kao pojedinačne doprinose energija izmene i korelacije:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})). \quad (1.32)$$

Izraz za energiju izmene jednog elektrona u uniformnom elektronskom gasu određene gustine,  $\varepsilon_X(\rho(\vec{r}))$ , dali su Bloh (Bloch) i Dirak (Dirac):

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (1.33)$$

dok za korelacionu energiju nije poznat tako eksplicitan izraz [47]. Odgovarajuća aproksimacija koja uzima u obzir i spin elektrona je tzv. aproksimacija lokalne spinske gustine (*engl.* Local Spin Density Approximation, LSDA), prema kojoj je  $E_{XC}$  data u sledećem obliku:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.34)$$

Prvi logičan korak nakon LDA jeste aproksimacija generalizovanog gradijenta (*engl.* Generalized Gradient Approximation-GGA), koja koristi gradijent gustine naelektrisanja za korekciju,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , tako da se izmensko-korelacioni funkcional može predstaviti u obliku:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r}. \quad (1.35)$$

Svi korelacioni funkcionali bazirani su na sistemima koji uključuju samo dinamičke tj. korelacione efekte kratkog dometa (uniformni elektronski gas ili atom helijuma). U principu, svaki funkcional izmene se može kombinovati sa bilo kojim korelacionim funkcionalom, ali se u većini slučajeva koristi samo nekoliko kombinacija. Za funkcional izmene se skoro isključivo bira Bekeov (Becke) funkcional koji se kombinuje ili sa Perdewim (Perdew) 1986 (BP86) [54] ili sa Li-Jang-Parovim (Lee-Yang-Parr) (BLYP) korelacionim funkcionalom [55].

Ovakav pristup pokazao se uspešnim u predviđanju strukturnih i elektronskih osobina osnovnog stanja većine molekula i kristala. Međutim, za uspešan opis pobuđenih stanja aproksimacije izmensko-korelacionog funkcionala (LDA i GGA) su se pokazale nedovoljne. Iz tog razloga su razvijeni pristupi koji na egzaktan način tretiraju izmenu, a jedan od njih je uvođenje hibridnog funkcionala. Koristeći pristup adijabatske integracije Beke uvodi hibridni funkcional na sledeći način:

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha E_X^{KS} + (1 - \alpha) E_{XC}^{GGA}, \quad (1.36)$$

gde je  $E_X^{KS}$  energija izmene izračunata iz tačne Kon-Šamove talasne funkcije,  $E_{XC}^{GGA}$  je odgovarajuća GGA izmenseko-korelaciona energija, a  $\alpha$  je parametar funkcije dobijen na osnovu merenja atomizacionih energija, jonizacionih potencijala i ukupnih energija za određeni broj malih molekula. Kao rezultat toga dobijen je tro-parametarski funkcional energije B3LYP [56], koji se najčešće primenjuje u kompjuterskom hemijskom modelovanju jer se pokazalo da daje najbolji opis velikog broja molekulskih sistema. Ovaj nivo aproksimacije je korišćen i u teorijskim proračunima uključenim u ovu doktorsku disertaciju. Primena ove metode omogućava računanje vibracionih frekvencija za model sisteme kompleksa  $TiO_2$ , kao i izračunavanje HOMO-LUMO energetske razlike.

### 1.13. Površinska modifikacija nanočestica $TiO_2$ bidentatnim ligandima

U poslednje tri decenije objavljen je veliki broj radova koji se bave različitim aspektima  $TiO_2$ , uključujući sintezu, karakterizaciju, modifikaciju i primenu. Još 1972. godine Fujishima i Honda [57] su otkrili fenomen fotokatalitičkog razlaganja vode na  $TiO_2$  elektrodi pod uticajem ultraljubičastog zračenja. Od tada je veliki broj istraživanja usmeren na ispitivanje materijala na bazi  $TiO_2$ , što je dovelo do mnogih primena, naročito u oblasti fotokatalize i fotonaponskih ćelija [27,28,58-60]. Zbog velike vrednosti energije energetskog procepa (oko 3,2 eV) ograničena je široka tehnološka upotreba  $TiO_2$  u fotohemijskim procesima. Jedan od glavnih izazova za granu nauke koja se bavi ispitivanjem fotohemijskih procesa je pomeranje praga apsorpcije  $TiO_2$  ka vidljivom delu spektra, čime se omogućava korišćenje sunčeve svetlosti kao izvora fotona i povećava optička aktivnost  $TiO_2$ . Poznato je da se sa smanjenjem veličine čestica poluprovodnika značajno povećava specifična površina, a samim tim i površinska energija i reaktivnost sistema. Usled toga, povećana je mogućnost modifikacije endiolnim ligandima pri čemu dolazi do formiranja površinskih kompleksa sa transferom naelektrisanja sa liganda na metalni jon (*engl.* Ligand to Metal Charge Transfer-LMCT). Ovako formirani kompleksi pomeraju prag

apsorpcije nanočestica  $\text{TiO}_2$  ka vidljivoj oblasti spektra, što omogućava širu primenu ovih materijala. U ovom pregledu biće navedeni samo radovi koji su imali ili imaju značajan uticaj na razvoj ove oblasti, i koji su bili smernice pri izradi ove doktorske disertacije.

U dosadašnjim naučnim istraživanjima vezanim za modifikaciju površine  $\text{TiO}_2$  najčešće je korišćen komercijalno dostupni čist  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25, koji se sastoji od ~ 70% anatas i ~ 30% rutil faze, sa srednjim prečnikom čestica oko 25 nm) [33,34,61-66]. Takođe, veliki broj radova govori o upotrebi nekomercijalnog, odnosno sintetisanog čistog nanočestičnog  $\text{TiO}_2$ , pri čemu se sve ove metode uglavnom baziraju na reakcijama hidrolize ili alkoholize nekog od prekursora Ti ( $\text{TiCl}_4$ , Ti - izopropoksid) [20,22-24,67-72].

Kao što je već pomenuto, sa smanjenjem veličine čestica povećava se udeo atoma koji se nalaze na površini. Rajh i saradnici [20,73] su razmatrali rezultate dobijene apsorpcionom spektroskopijom X-zracima (*engl.* X-ray Absorption Fine Structure-XAFS, X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy XANES) na koloidnim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  u opsegu veličina od 3 do 40 nm. Oni su uočili da za nanočestice manje od 20 nm usled velike zakrivljenosti površine čestice, dolazi do distorzije površinskih  $\text{Ti}^{4+}$  jona u poređenju sa jonima unutar kompaktnog anatasa. Usled toga, površinski  $\text{Ti}^{4+}$  joni menjaju svoje koordinativno okruženje od heksakoordinisanog oktaedarskog do pentakoordinisanog kvadratno-piramidalnog (Slika 1.17), što je praćeno skraćivanjem Ti-O veza na površini (1,79 Å za čestice prečnika 3 nm, 1,96 Å za kompaktni anatas). Ova defektna mesta su izvor poboljšane i selektivne reaktivnosti prema bidentatnim ligandima. FTIR spektroskopijom su potvrdili da se askorbinska kiselina vezuje kao bidentatni ligand na defektna mesta na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$  preko dve susedne hidroksilne grupe na prstenu furana [20]. Ovakvi rezultati ukazuju da su ova defektna mesta uglavnom locirana na površini čestica i odgovorna su za vezivanje endiolnih liganada na površinu metalnih oksida [19].

U poslednjih 20 godina veliki broj istraživanja je bio usmeren na ispitivanje površinske modifikacije nanočestica  $\text{TiO}_2$  molekulima kateholatnog tipa koji sadrže dve susedne OH grupe na prstenu benzena [23,31,33,38,41,42,62-64,67-70,74-78]. To je jedan od najjednostavnijih model sistema za proučavanje fotoindukovanog transfera elektrona u fotoćelijama Grecegovog tipa (DSSC). Endiolni ligandi (sa dve OH grupe između kojih je dvostruka veza) imaju optimalnu geometriju za vezivanje na površinske jone metala, što rezultuje novim hibridnim karakteristikama površinski modifikovanih koloidnih nanočestica [69]. U takvim hibridnim strukturama, lokalizovane orbitale površinski vezanih liganada su elektronski spregnute sa delokalizovanim elektronskim stanjima provodne zone poluprovodnika [38]. U svim formiranim kompleksima dolazi do pomeranja praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra, odnosno do smanjenja efektivnog energetskeg procepa u poređenju sa nemodifikovanim poluprovodničkim nanočesticama [20,22-24,42,67-69]. Smanjenje efektivnog energetskeg procepa nastalo usled površinske modifikacije različitim endiolnim ligandima (askorbinska kiselina, katehol, metil katehol, dopamin, alizarin, pirogolol, galna kiselina) je u opsegu od 0,8 do 2 eV. Rezultati teorijskih proračuna i eksperimentalnog merenja apsorpcije za površine  $\text{TiO}_2$  modifikovane ligandima kateholatnog tipa [38,42,67,68,74,75] ukazuju na mehanizam direktnog injektiranja elektrona sa molekula liganada u provodnu zonu poluprovodnika (*Tip II*, Slika 1.20, b), jer se nakon adsorpcije katehola na nanočesticama  $\text{TiO}_2$  pojavljuje nova široka traka, koja se nastavlja u vidljivu oblast. Šupljine su lokalizovane na elektron-donorskom modifikatoru dok su elektroni delokalizovani u provodnoj zoni  $\text{TiO}_2$  i na taj način se sprečava rekombinacija, odnosno povećava se vreme života fotoindukovanih naelektrisanja [41].

Smatra se da su razlike u položajima praga apsorpcije za površinski modifikovane nanočestice verovatno posledica promena dipolnih momenata za različite  $\text{TiO}_2$ -ligand komplekse [69], kao i uticaja različitih supstitucionih grupa

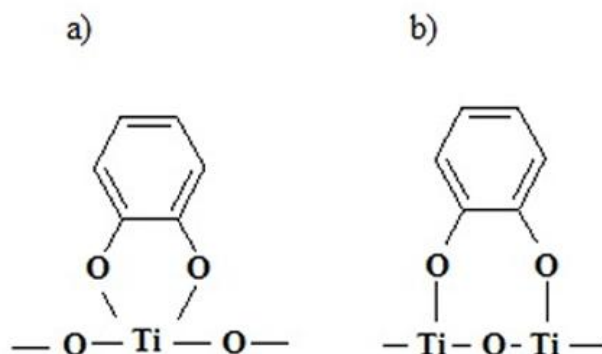


u strukturi liganada na položaj novih elektronskih stanja smeštenih unutar energetskog procepa poluprovodnika [40,79]. Takođe, uočeno je da se pomeranje apsorpcionih traka formiranih kompleksa ka vidljivoj oblasti spektra povećava sa smanjenjem jonizacionog potencijala elektron-donorskih grupa liganada [38].

Za modifikatore kateholatnog tipa adsorbovane na nanočesticama  $\text{TiO}_2$  (najčešće Degussa P-25), konstante stabilnosti su određene iz Langmirovih (Langmuir) adsorpcionih izoterma, dobijenih na osnovu ekperimentalnih UV-Vis apsorpcionih [33,42,64] i FTIR [62,63] spektara, pri čemu su dobijene vrednosti reda veličine  $10^4 \text{ M}^{-1}$ . Tek nedavno su objavljeni radovi u kojima su konstante vezivanja za površinsku modifikaciju nanočestica  $\text{TiO}_2$  ( $45 \text{ \AA}$ ) ligandima kateholatnog tipa određene iz Benesi-Hildebrandove (Benesi-Hildebrand) zavisnosti i dobijene su vrednosti reda veličine  $10^3 \text{ M}^{-1}$  [22-24,67,69,76].

Geometrija vezivanja katehola i njegovih derivata na površinu anatasa je ispitivana eksperimentalno [33,41,42,62-64,67-70,76] i teorijski [31,38,74,75,80,89]. Upoređivanjem razlika u položaju i intenzitetu vibracionih traka u FTIR spektrima za slobodne molekule liganada i formirane komplekse, može se utvrditi koje se funkcionalne grupe liganada vezuju na površinske jone metala [41,62,69,70,72,78,82-86]. Pokazano je da kateholatni tip vezivanja na površinu metalnih oksida, koji je karakterističan za molekule koji poseduju dve susedne fenolne OH grupe, dovodi do formiranja dva tipa kompleksa: bidentatnih mononuklearnih (helatnih) (Slika 1.25, a) i bidentatnih binuklearnih (*engl. bridging*) (Slika 1.25, b). Neki autori [31,42,67-69,80] tvrde da preovlađuju bidentatni mononuklearni kompleksi, dok su drugi autori [33,38,62-64,87-90] pokazali da je formiranje bidentatnih binuklearnih kompleksa energetski povoljnije. Rezultati FTIR spektroskopije takođe ukazuju da dihidroksi-aromatična jedinjenja, kao što su katehol i njegovi derivati, snažno interaguju sa

površinskim  $Ti^{4+}$  jonima formirajući komplekse tipa unutrašnjih sfera, gde organski anjon formira kovalentnu vezu sa površinskim katjonom [33,63,70,82].



**Slika 1.25.** Pretpostavljene strukture a) bidentatnog mononuklearnog i b) bidentatnog binuklearnog vezivanja katehola na površinske  $Ti^{4+}$  jone.

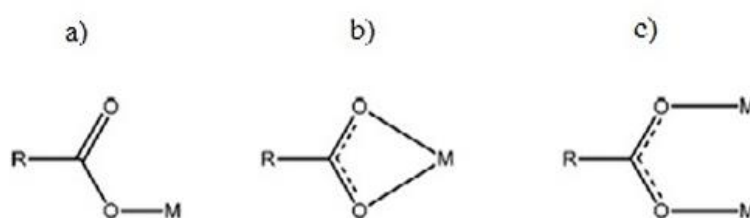
Rezultati dobijeni kvantno-hemijskim (DFT) proračunima ukazuju da je bidentatna adsorpcija liganada kateholatnog tipa na defektnim mestima koja sadrže dvostruke  $Ti=O$  veze energetski povoljnija u odnosu na monodentatno vezivanje na površini poluprovodnika [31,75,80,89]. Nedavno je kombinovanjem teorijskih (DFT) i eksperimentalnih (*engl.* Scanning Tunneling Microscopy-STM i UV Photoemission Spectroscopy-UPS) ispitivanja [90], pokazano da molekuli katehola formiraju monosloj na (101) površini rutila ali tako da se ravan molekula nalazi pod uglom od  $15^\circ$  do  $30^\circ$  u odnosu na normalu na površinu. Na osnovu dobijenih rezultata je zaključeno da samo molekuli katehola vezani u bidentatnom obliku uvode nova elektronska stanja unutar energetskog procepa  $TiO_2$ , što rezultuje pojavljivanjem široke apsorpcione trake u vidljivom delu spektra. Slični rezultati su dobijeni na osnovu kvantno-hemijskih INDO/SCI proračuna [38] za anatas nanočestice modifikovane kateholom. Sa druge strane pokazano je da se molekuli katehola na površini (101) anatasa vezuju na dva različita načina [91,92] formirajući veoma pokretnu monodentatnu konformaciju pri maloj pokrivenosti površine ili nepokretnu bidentatnu konformaciju, stabilizovanu privlačnim međumolekulskim interakcijama ili defektima, pri velikoj pokrivenosti. Syres i

grupa saradnika [93] su eksperimentalno ispitivali adsorpciju dopamina na (101) ravni monokristala anatasa. Na osnovu dobijenih fotoemisionih i NEXAFS (*engl.* Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) spektara zaljučili su da se molekuli dopamina vezuju na površinu poluprovodnika u bidentatnom obliku sa aromatičnim prstenom orijentisanim normalno na kristalnu ravan. Merenjem fluorescentne anizotropije metodom femtosekundne apkonverzije spektroskopije (*engl.* Femtosecond Fluorescence Upconversion Spectroscopy) kompleksa nanočestičnog TiO<sub>2</sub> sa ligandima kateholatnog tipa [24] pokazano je da je ekscitacija u ovim sistemima lokalizovana, sa transferom naelektrisanja sa liganda na jedan Ti<sup>4+</sup> jon, a ne delokalizovana na više Ti<sup>4+</sup> jona.

Takođe, objavljen je i veliki broj radova u kojima je ispitivano formiranje kompleksa sa transferom naelektrisanja u sistemima sa bidentatnim ligandima salicilatnog tipa, koji sadrže fenolnu OH i karboksilnu COOH grupu u orto položaju, i nanočesticama TiO<sub>2</sub> [22,24,34,42,65,66,94-96]. Formirani kompleksi prouzrokuju smanjenje efektivnog energetskog procepa tako da dolazi do pomeranja praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra u poređenju sa nemodifikovanim TiO<sub>2</sub> [22,24,25,42]. Smanjenje efektivnog energetskog procepa nastalo usled površinske modifikacije ligandima salicilatnog tipa (2-hidroksibenzoeva, 2,3-dihidroksibenzoeva, 3,4-dihidroksibenzoeva, 2,5-dihidroksibenzoeva kiselina) je u opsegu od 0,7 do 1,2 eV.

Konstanta stabilnosti formiranih kompleksa salicilne kiseline sa površinom komercijalnog TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25) je određivana iz Lagmirove adsorpcione izoterme i dobijene su vrednosti reda veličine 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup> [34,42,65]. Tek nedavno su objavljeni radovi [22,24] u kojima je konstanta stabilnosti kompleksa za površinsku modifikaciju nanočestica TiO<sub>2</sub> (d~45 Å) salicilnom kiselinom određivana iz Benesi-Hildebrandove zavisnosti i dobijene su vrednosti reda veličine 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>.

Način vezivanja salicilne kiseline i njenih derivata na površinske metalne jone poluprovodnika se može odrediti pomoću FTIR spektroskopije, na osnovu razlika između asimetričnih i simetričnih istežućih vibracija karboksilatne grupe,  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{asim}} - \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sim}}$ , za slučaj slobodnih molekula liganada i za formirane komplekse [66,94,95,97-99]. Na Slici 1.26 predstavljena su tri načina vezivanja karboksilne grupe na površinske jone metala u formiranom kompleksu: monodentatno mononuklearno (Slika 1.26, a), bidentatno mononuklearno (Slika 1.26, b) i bidentatno binuklearno (Slika 1.26, c) [66].

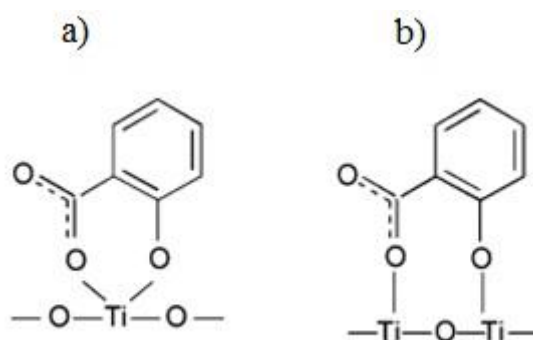


**Slika 1.26.** Tri tipa vezivanja karboksilne grupe na površinske jone metalnog oksida: a) monodentatno mononuklearno, b) bidentatno mononuklearno i c) bidentatno binuklearno.

Karakteristične vibracione trake slobodnih karboksilnih kiselina potiču od istežućih vibracija karbonilne grupe  $\nu(\text{C}=\text{O})$  koje se nalaze na oko  $1700\text{ cm}^{-1}$  i spregnutih istežućih i savijajućih vibracija hidroksilne grupe u karboksilnoj grupi  $\nu(\text{C}-\text{OH})/\delta(\text{C}-\text{OH})$  na  $1300\text{ cm}^{-1}$  [66]. Usled deprotonovanja kiseline dolazi do nestajanja ovih traka u FTIR spektrima i pojavljivanja dve nove trake na oko  $1600$  i  $1400\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju asimetričnim odnosno simetričnim vibracijama karboksilatne ( $\text{CO}_2^-$ ) grupe. Razlike između asimetričnih i simetričnih vibracija karboksilatne grupe,  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{asim}} - \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sim}}$ , u slučaju monodentatnog mononuklearnog vezivanja na površinski metalni jon (Slika 1.26, a) su veće nego za slobodnu deprotonovanu kiselinu. U slučaju formiranja bidentatnih binuklearnih kompleksa (Slika 1.26, c)  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$  vrednosti su približno jednake kao kod odgovarajućih slobodnih deprotonovanih kiselina, dok su u slučaju bidentatnih mononuklearnih

komplekasa (Slika 1.26, b) vrednosti  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$  manje u odnosu na vrednosti za slobodnu deprotonovanu kiselinu [66].

Literaturni podaci su prilično suprotstavljeni u mišljenju da li se benzoeva kiselina, koja ima samo jednu COOH grupu na prstenu benzena, vezuje na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Tunesi i Anderson [94,96] tvrde da nije uočena adsorpcija, dok drugi autori potvrđuju formiranje bidentatnih mononuklearnih ili bidentatnih binuklearnih kompleksa, ističući da u tom slučaju dolazi do slabe adsorpcije [38,42,66,95]. Kvantno-hemijskim proračunima [38] je pokazano da benzoeva kiselina ne uvodi nova elektronska stanja unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  što uzrokuje odsustvo CT ekscitacije u ovom sistemu. U FTIR spektrima salicilne kiseline [65,94,95,97,99-101], koja poseduje OH grupu u orto položaju u odnosu na COOH grupu, nakon vezivanja na površinu metalnih oksida ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) uočeno je nestajanje traka istežućih  $\nu(\text{C}=\text{O})$  vibracija i pomeranje traka savijajućih  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})$  vibracija fenolne OH grupe. Ovakvi rezultati ukazuju na deprotonovanje obe grupe, fenolne i karboksilne, i njihovu interakciju sa površinom pri čemu se formiraju bidentatni mononuklearni (Slika 1.27, a) ili bidentatni binuklearni kompleksi (Slika 1.27, b). Način vezivanja liganada salicilatnog tipa na površinu metalnih oksida takođe je analiziran na osnovu rezultata dobijenih DFT proračunima [99,102].



**Slika 1.27.** Pretpostavljene strukture a) bidentatnog mononuklearnog i b) bidentatnog binuklearnog vezivanja salicilne kiseline na površinske  $\text{Ti}^{4+}$  jone.

Merenje fluorescentne anizotropije u formiranim površinskim kompleksima salicilne kiseline i nanočestičnog TiO<sub>2</sub> ukazuje na delokalizovanu prirodu ekscitacije u ovim sistemima [24]. Formiranje CT kompleksa i pojačanje ramanskog rasejanja za nanočestice TiO<sub>2</sub> modifikovane salicilnom kiselinom je ispitivano SERS (engl. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) metodom [25,103]. Naime, vezivanje ovih molekula na površinu poluprovodnika rezultuje manjim pomeranjem praga apsorpcije i nižim intenzitetima signala u ramanskom spektru u poređenju sa sistemima koji uključuju modifikatore kateholatnog tipa. Ovakvi rezultati ukazuju da su kompleksi nanočestičnog TiO<sub>2</sub> formirani sa ligandima salicilatnog tipa manje stabilni u odnosu na komplekse formirane sa ligandima kateholatnog tipa.

#### 1.14. Cilj rada

U prethodnom poglavlju dat je detaljan pregled literature koja se odnosi na modifikaciju nanočestica TiO<sub>2</sub> bidentatnim ligandima i to u najvećem broju slučajeva molekulima katehola ili salicilne kiseline, koji predstavljaju osnovne molekule kateholatnog i salicilatnog tipa. Cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje uticaja dodatnih benzenovih prstenova kao i uticaja različitih elektrondonorskih i elektronakceptorskih supstitucionih grupa u strukturi liganada kateholatnog i salicilatnog tipa na optičke karakteristike nanočestičnog TiO<sub>2</sub> radi dobijanja materijala koji bi mogao naći primenu u fotonaponskim uređajima.

Uticaj proširenja  $\pi$ -elektronskog oblaka kao posledica dodatnih benzenovih prstenova (2,3-dihidroksinaftalen i antrarobin) kao i prisustvo različitih elektrondonorskih/electronakceptorskih supstitucionih grupa (3-metilkatehol, 4-metilkatehol, 3-metoksikatehol, 3,4-dihidroksibenzaldehid, 4-nitrokatehol) u strukturi liganda kateholatnog tipa na karakteristike formiranih CT kompleksa poređen je sa efektima koji su posledica formiranja kompleksa sa molekulom katehola. Takođe je ispitivana efikasnost apsorpcije nanočestičnog TiO<sub>2</sub> nakon

površinske modifikacije ligandima salicilatnog tipa koji u odnosu na salicilnu kiselinu sadrže proširen sistem aromatičnih prstenova (3-hidroksi-2-naftalenska kiselina, 3,5-dihidroksi-2-naftalenska kiselina, 3,7-dihidroksi-2-naftalenska kiselina, 1-hidroksi-2-naftalenska kiselina, 1,4-dihidroksi-2-naftalenska kiselina).

Kako u literaturi vlada podjeljeno mišljenje o tome da li dolazi do bidentatnog mononuklearnog (helatnog) ili bidentatnog binuklearnog (bridging) vezivanja liganada ovog tipa na površinu  $\text{TiO}_2$ , jedan od predmeta istraživanja ove teze bio je i ispitivanje tipa vezivanja u formiranim CT kompleksima. Stehiometrijski odnos između  $\text{Ti}^{4+}$  jona i modifikatora u CT kompleksima je ispitivan Džobovom metodom kontinuiranih varijacija, a funkcionalne grupe liganada koje učestvuju u vezivanju na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  su određene FTIR spektroskopijom. Takođe, izvršeni su kvantno-hemijski proračuni na model sistemima koristeći teoriju funkcionala gustine (DFT) da bi se dobile vibracione frekvencije kompleksa sa transferom naelektrisanja. Poredeći izračunate vibracione frekvencije sa eksperimentalnim merenjima dobijeni su rezultati koji ukazuju da je verovatnije bidentatno binuklearno vezivanje liganada na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  u formiranim CT kompleksima .

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1. Materijal

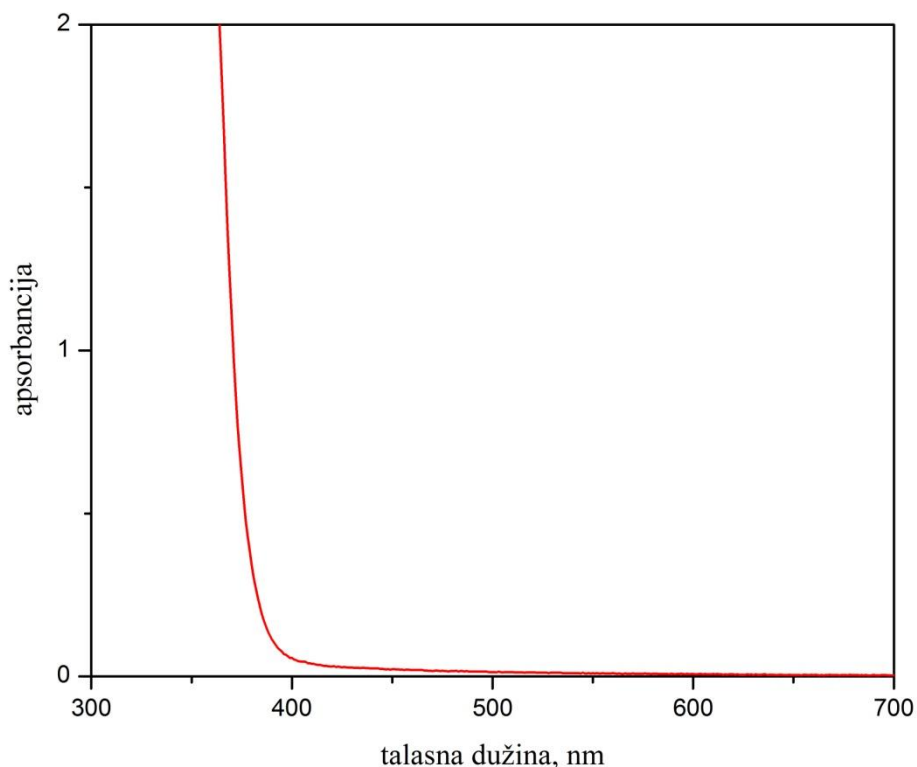
Sve korišćene hemikalije su bile najviše dostupne čistoće i upotrebljene su bez dodatnog prečišćavanja (Sigma-Aldrich, Fluka, Alfa Aesar). Voda korišćena prilikom sintetisanja i dijalize nanočestica TiO<sub>2</sub> je dobijana prečišćavanjem destilovane vode pomoću Milli - Q Water sistema sa četiri jonoizmenjivačke kolone. Kvalitet vode proveravan je merenjem specifičnog električnog otpora koji je iznosio 15–18 MΩ cm.

### 2.2. Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub>

Koloidni rastvor nanočestica TiO<sub>2</sub> sintetisan je kiselom hidrolizom titan(IV) hlorida prema proceduri datoj u referenci [104]. U 200 ml vode, ohlađene na 4 °C ukapavano je 6 ml titan(IV) hlorida, ohlađenog na -20 °C, uz konstantno mešanje. Ovako dobijeni koloidni rastvor ostavljan je još 30 min u ledenom kupatilu, nakon čega je vađen iz leda i pripreman za dijalizu. pH vrednost koloidnog rastvora pre dijalize iznosila je između 0 i 1. Na ovakav način sintetisan koloid dijaliziran je u odnosu na destilovanu vodu na temperaturi od 4 °C. Dijaliza je prekidana kada je sistem dostigao vrednost pH=3. Na Slici 2.1 predstavljen je apsorpcioni spektar ovako sintetisanih koloidnih nanočestica TiO<sub>2</sub>.

Koncentracija TiO<sub>2</sub> u koloidnom rastvoru je određivana spektrofotometrijski iz peroksidnog kompleksa ( $\lambda=410$  nm,  $\epsilon_{410}=710$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) na osnovu koncentracije Ti<sup>4+</sup> jona. Peroksidni kompleks nastaje nakon dodavanja 2 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u rastvor koji sadrži 20,9 ml vode, 2 ml 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,1 ml TiO<sub>2</sub> koloida [105,106]. Molarna koncentracija TiO<sub>2</sub> koloida određena na ovakav način iznosila je  $c \approx 0,20$  M. Srednja vrednost prečnika čestica TiO<sub>2</sub> korišćenog u okviru ove doktorske disertacije je bila 45 Å [104].





Slika 2.1. Apsorpcioni spektar 0,2 M koloidnog rastvora nanočestica TiO<sub>2</sub> (45 Å).

### 2.3. Površinska modifikacija nanočestica TiO<sub>2</sub>

Površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> koja dovodi do formiranja CT kompleksa je izvršena dodavanjem površinski-aktivnih liganada u koloidni rastvor nanočestica TiO<sub>2</sub> sve do koncentracije potrebne da se pokriju sva površinska mesta ( $[Ti_{\text{površ}}] = [TiO_2]12.5/D$  [73], gde je  $[Ti_{\text{površ}}]$  molarna koncentracija površinskih Ti<sup>4+</sup> jona,  $[TiO_2]$  je molarna koncentracija TiO<sub>2</sub>, a D je prečnik čestice u angstromima). Kao posledica polarnosti/rastvorljivosti liganada i veće međučestične interakcije nakon površinske modifikacije koja eliminiše površinsko naelektrisanje nanočestica TiO<sub>2</sub>, u pojedinim slučajevima dolazilo je do taloženja ili "geliranja" vodenih rastvora. Da bi se izbegli ovi problemi modifikacije su rađene u rastvorima metanol/voda=90/10 (zapreminski odnos) na pH 2 i/ili pH 3 postignutim dodavanjem HClO<sub>4</sub>. Da bi se osiguralo kompletno kompleksiranje sva merenja su vršena posle 20 h stajanja rastvora.

## 2.4. Uređaji i metode

*Apsorpciona UV-Vis spektrofotometrija.* U cilju određivanja optičkih osobina uzoraka izvršena su UV-Vis spektrofotometrijska merenja. Za određivanje konstanti vezivanja dobijenih CT kompleksa, kao i za spektrofotometrijsko određivanje sastava kompleksa, apsorpcioni spektri su snimani na instrumentu Thermo Scientific Evolution 600 UV/Vis spectrophotometer.

Za spektrofotometrijsko određivanje sastava kompleksa (Džobova (Job) metoda) [107], uzorci su pripremani mešanjem različitih zapremina rastvora u kojima su jednake koncentracije  $[Ti_{površ}]$  i liganada. Serije rastvora su pripremane tako da su sume ukupnih koncentracija  $[Ti_{površ}]$  i  $[L]$  konstantne, ali se njihovi zapreminski odnosi kontinuirano menjaju-zapremine rastvora  $TiO_2$  variraju od 1 do 9 ml dok zapremine rastvora liganada od 9 do 1 ml, tako da je ukupna zapremina svih uzoraka u seriji jednaka 10 ml.

*Infracrvena spektroskopija.* Način vezivanja liganada na nanočestice  $TiO_2$  je ispitivan infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR). U pripremi uzoraka je dodavana ona količina modifikatora koja pokriva oko 50% površinskih  $Ti^{4+}$  jona. Dobijene disperzije su sušene u vakuumskoj peći do postizanja konstantne mase, a zatim su snimani FTIR spektri u modu totalne refleksije (ATR) koristeći Nicolet 380 FTIR Spectrometer opremljen Smart Orbit™ ATR dodatkom (dijamantski kristal).

*Fluorescentna spektroskopija.* Merenja ravnotežnog gašenja fluorescentne emisije su vršena na Perkin Elmer LS 45 fluorescentnom spektrometru. Ekscitaciona i emisiona širina proreza (svaka od 10 nm) i brzina snimanja ( $200 \text{ nm min}^{-1}$ ) su bile konstante za sva merenja. Gašenje fluorescentne emisije modifikatora je postizano dodavanjem koloidnih nanočestica  $TiO_2$  sve do koncentracije koja je potrebna da bi se ugasilo manje od 50% početne fluorescentne emisije.

**Vreme života fluorescencije.** Određivanje vremena života fluorescencije metodom vremenski korelisanog brojanja fotona je vršeno na spektrofluorimetrijskom sistemu Fluorolog-3-221-TCSPC (Horiba Jobin Yvon S. A. S.). Uzorci su pobuđivani talasnom dužinom od 342 nm upotrebom NanoLED pulsirajuće laserske diode, a emisije su kolektovane TBX PMT detektorom. Krive zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu su analizirane upotrebom DAS 6 IHB analitičkog softvera koji se bazira na metodi najmanjeg kvadrata. Dobijene krive su analizirane kao suma eksponencijalnih članova

$$I(t) = \alpha_1 \exp(-t/\tau_1) + \alpha_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2.1)$$

gde su  $\tau_1$  i  $\tau_2$  su vremena života a  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  odgovarajući udeoni doprinosi pobuđenih vrsta prisutnih u sistemu. Dobijeni parametri  $\chi^2$  (*engl.* chi-square) i DW (*engl.* Durbin-Watson) su korišćeni za procenu valjanosti analize bieksponecijalnih krivih.

**Termička stabilnost.** Termička stabilnost uzoraka je ispitivana simultanom neizotermalnom termogravimetrijskom analizom (TG) i diferencijalnom termalnom analizom (DTA) upotrebom SETARAM SETSYS Evolution 1750 instrumenta. Merenja su vršena na praškastim uzorcima mase 10 mg, sa brzinom zagrevanja od 20 °C min<sup>-1</sup>, u dinamičkoj atmosferi vazduha (brzina protoka 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) i temperaturskom opsegu od 30-800 °C.

**Termogravimetrijska masena spektrometrija (TG-MS).** Ova metoda je korišćena za ispitivanje gasova koji se izdvajaju tokom termalne razgradnje uzoraka. Eksperimenti su izvedeni upotrebom TG/DSC 111 Setaram instrumenta, koji sadrži kvarcni mikro-reaktor, zagrevanjem u vertikalnoj peći. Maseni spektrometar (MS, Thermostar Pfeifer) je primenjen kao detektor povezan kapilalom za TG/DSC. Eksperimenti su izvedeni u struji helijuma ili vazduha (brzina protoka 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) sa približno 20 mg uzorka u DSC peći. U tipičnom TG-MS eksperimentu, uzorak je prvobitno produvavan gasom na temperaturi od 30 °C u toku 30 minuta, a zatim zagrevan do 600 °C brzinom od

10 °C min<sup>-1</sup>. Tokom porasta temperature, maseni spektrometar je programiran da kolektuje sve mase karakterisitčne za O<sub>2</sub> (m/z= 32, 16), H<sub>2</sub>O (m/z= 18, 17, 16) i CO<sub>2</sub> (m/z= 44, 28, 22, 16, 12).

*DFT proračuni.* Kvantno hemijski proračuni su izvedeni korišćenjem metode teorije funkcionala gustine (DFT), i to Bekeov tro-parametarski hibridni funkcional kombinovan sa Li-Jang-Parovim korelacionim funkcionalom (B3LYP) [55,56]. Za sve atome korišćen je 6-31G\*\* bazis set, osim za atom titana, za koji je primenjen LANL2DZ bazis set. Optimizacija model sistema CT kompleksa i određivanje frekvencije vibracija u vakuumu je vršena pomoću programa *Gaussian 03* [108].

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. Površinska modifikacija nanočestica TiO<sub>2</sub> ligandima kateholatnog tipa

Površinska modifikacija koloidnih nanočestica TiO<sub>2</sub> ligandima kateholatnog tipa, koji imaju dve susedne OH grupe na benzenovom prstenu, izvršena je u cilju ispitivanja dva fenomena:

- a) uticaja širenja  $\pi$ -elektronskog sistema u strukturi liganada, i
- b) uticaja različitih elektrondonorskih/elektronakceptorskih supstitucionih grupa u strukturi liganada

na karakteristike formiranih CT kompleksa.

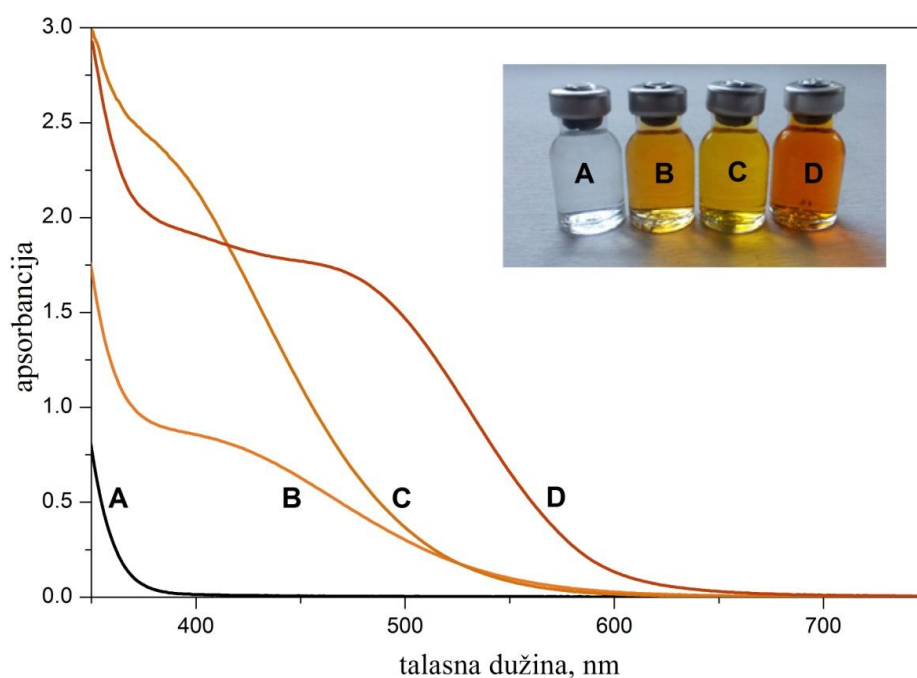
##### 3.1.1. Uticaj širenja $\pi$ -elektronskog sistema u strukturi liganada kateholatnog tipa na karakteristike formiranih CT kompleksa

U okviru ovog odeljka biće predstavljeni rezultati koji se odnose na površinsku modifikaciju nanočestica TiO<sub>2</sub> endiolnim ligandima koji u poređenju sa kateholom (CAT) poseduju dva (2,3-dihidroksinaftalen, 2,3DHN) odnosno tri (antrarobin, ANT) spojena benzenova prstena, znajući da širenje aromatičnog sistema stabilizuje transfer naelektrisanja liganada u provodnu zonu poluprovodnika [30]. Modifikacije su rađene u rastvorima metanol/voda=90/10 (zapreminski odnos) na pH 2.

##### 3.1.1.1. Optičke karakteristike površinski modifikovanih nanočestica TiO<sub>2</sub>

Optički pomeraji nastali usled površinske modifikacije nanočestica TiO<sub>2</sub> izabranim ligandima su predstavljeni na Slici 3.1 sa odgovarajućim vrednostima efektivnih energetskeg procepa datim u Tabeli 3.1. Svi formirani CT kompleksi pokazuju nove široke apsorpcione trake, sa maksimumom apsorpcije na oko 400 nm za katehol (kriva B) i 2,3-dihidroksinaftalen (kriva C), i na oko 460 nm

za antrarobin (kriva D). Ove trake se dalje prostiru u vidljivu oblast spektra sa počecima apsorpcije na 600 nm odnosno 675 nm. Pojavljivanje ovih novih širokih traka u apsorpcionim spektrima formiranih kompleksa ukazuje na mehanizam direktnog injektiranja elektrona (*Tip II*) sa liganda u provodnu zonu  $\text{TiO}_2$  [38,42,67,68,74,75]. Kontinuirani rast apsorpcije u oblasti ispod 370 nm, koji je uočen u svim spektrima, je karakterističan za koloidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  (Slika 2.1).

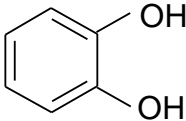
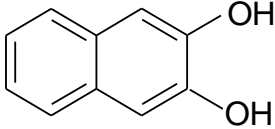
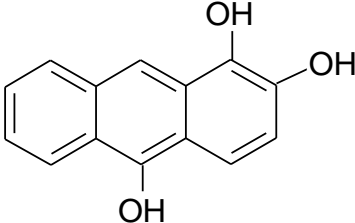


**Slika 3.1.** Apsorpcioni spektri površinski modifikovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  (45 Å) (19 mM, u rastvorima metanol/voda=90/10, pH 2) sa različitim ligandima (0,3 mM). A: čist  $\text{TiO}_2$ ; B: katehol; C: 2,3-dihidroksinaftalen; D: antrarobin. Molekulske strukture liganada su predstavljene u Tabeli 3.1.

Razlike u položaju apsorpcionih početaka za ispitivane površinski modifikovane nanočestice su verovatno posledica promena u dipolnim momentima različitih veza  $\text{TiO}_2$ -ligand kompleksa [69]. Pomeranje pragova apsorpcije nastaje i usled povećanja delokalizacije elektrona uključivanjem dodatnih aromatičnih prstenova (širenje  $\pi$ -elektronskog oblaka) u strukturu liganda [40]. Sličan crveni pomeraj, ali u lokalizovanim CT kompleksima sa jako izraženim apsorpcionim maksimumima, je prethodno uočen za slučajeve

komplekasa  $Ti^{4+}$  jona sa molekulima katehola [67,109], salicilne [110] i askorbinske kiseline [111].

**Tabela 3.1.** Ligandi koji su korišćeni za modifikaciju nanočestica  $TiO_2$ , njihove strukturne formule, Benesi-Hildebrandove konstante stabilnosti ( $K_s$ ) i vrednosti efektivnog energetskeg procepa ( $E_g^{ef}$ ) nakon vezivanja.

Ligand	Strukturna formula	$K_s, M^{-1} a)$	$E_g^{ef}, eV$
CAT		3800	2,1
2,3DHN		3700	2,1
ANT		1800	1,8

a) Talasne dužine na kojima su merene apsorbcije za određivanje konstanti stabilnosti su 450 nm (CAT i 2,3DHN) i 530 nm (ANT). Konstante stabilnosti su izračunate sa greškama od 10% (CAT i 2,3DHN) i 15% (ANT).

Određivanjem odgovarajućih talasnih dužina početaka apsorpcije iz apsorpcionih spektara površinski modifikovanih nanočestica  $TiO_2$  (600 nm za CAT i 2,3DHN, 675 nm za ANT) izračunate su vrednosti energija efektivnog energetskeg procepa ( $E_g^{ef}=hc/\lambda$ ) i one iznose 2,1 eV za CAT i 2,3DHN, i 1,8 eV za ANT. Za sve formirane komplekse dobijene su manje vrednosti efektivnog energetskeg procepa u odnosu na vrednost energije energetskeg procepa nemodifikovanog  $TiO_2$  ( $E_g \approx 3,2$  eV). Ovo ukazuje da nanočestice  $TiO_2$  modifikovane ovim tipom bidentatnih kateholatnih liganada mogu da se

koriste za razvoj solarnih ćelija Grecegovog tipa (*Tip-II*, Slika 1.20, b), gde se boje vezuju na površinu čestica preko endiolnih grupa [112].

Koloidne nanočestice TiO<sub>2</sub> modifikovane ispitivanim ligandima zadržavaju svoje optičke karakteristike čak i nakon izlaganja dnevnoj svetlosti tokom 2-3 meseca. Pošto svi ispitivani endiolni ligandi poseduju fenolne OH grupe koje su veoma podložne oksidaciji, očigledno je da zbog bidentatnog vezivanja na nanočestice poluprovodnika oni stiču stabilnost i ne oksiduju se lako.

### 3.1.1.2. Određivanje konstanti stabilnosti kompleksa

S obzirom na to da formirani CT kompleksi pokazuju optičke karakteristike koje se razlikuju od njihovih konstituenata, koji ne apsorbuju u vidljivom delu spektra gde kompleksi apsorbuju (Slika 3.2), za određivanje konstante stabilnosti CT kompleksa može se primeniti Benesi-Hildebrandova analiza za molekulske komplekse [113,114]. Za koloidni rastvor nanočestica TiO<sub>2</sub> (45 Å) formiranje CT kompleksa tipa unutrašnjih sfera može se predstaviti na sledeći način:



sa konstantom stabilnosti  $K_s$  datom kao

$$K_s = \frac{[CT_{kompleks}]}{[Ti_{površ}][L]} \quad (3.2)$$

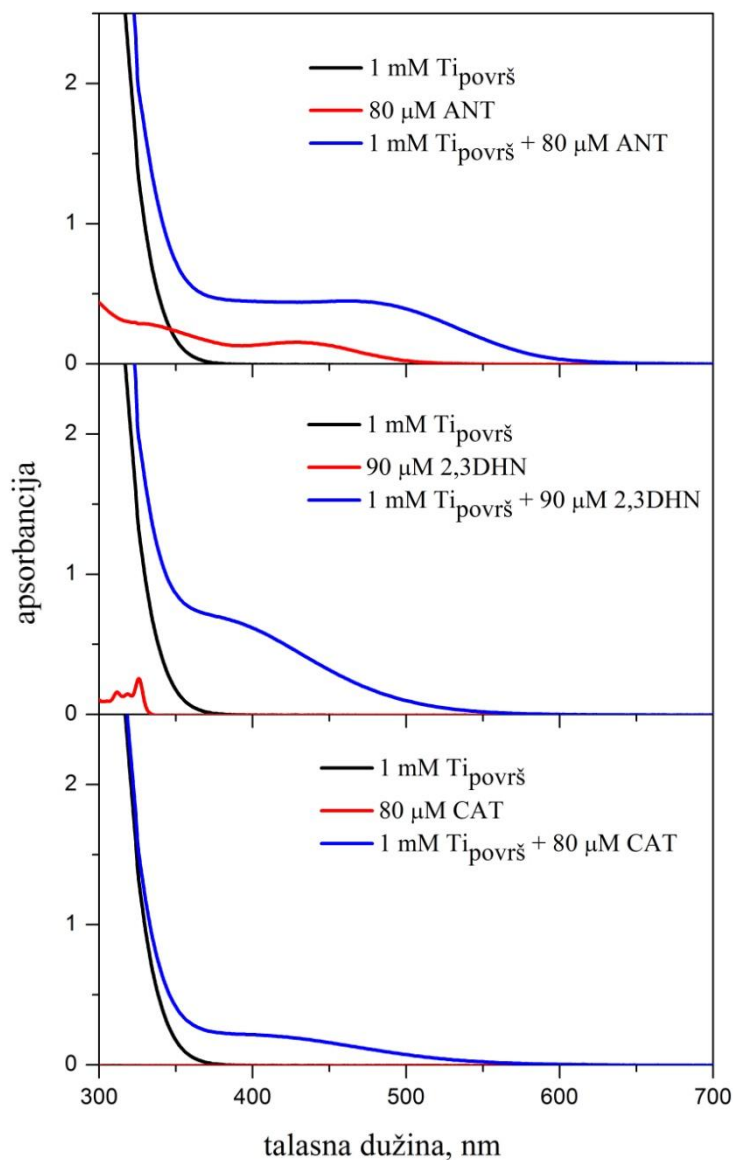
gde je  $[Ti_{površ}]$  ravnotežna koncentracija slobodnih površinskih Ti<sup>4+</sup> jona,  $[L]$  je ravnotežna koncentracija nevezanog liganda,  $[CT_{kompleks}]$  je ravnotežna koncentracija kompleksa.

Pošto apsorpcija u određenom delu vidljivog spektra potiče jedino od nastalog kompleksa, očigledno je da je  $[CT_{kompleks}] = A/\epsilon l$ , tako da se jednačina (3.2) može preurediti u sledeću linearnu formu

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{K_s A_{maks}} \frac{1}{[L]} + \frac{1}{A_{maks}} \quad (3.3)$$



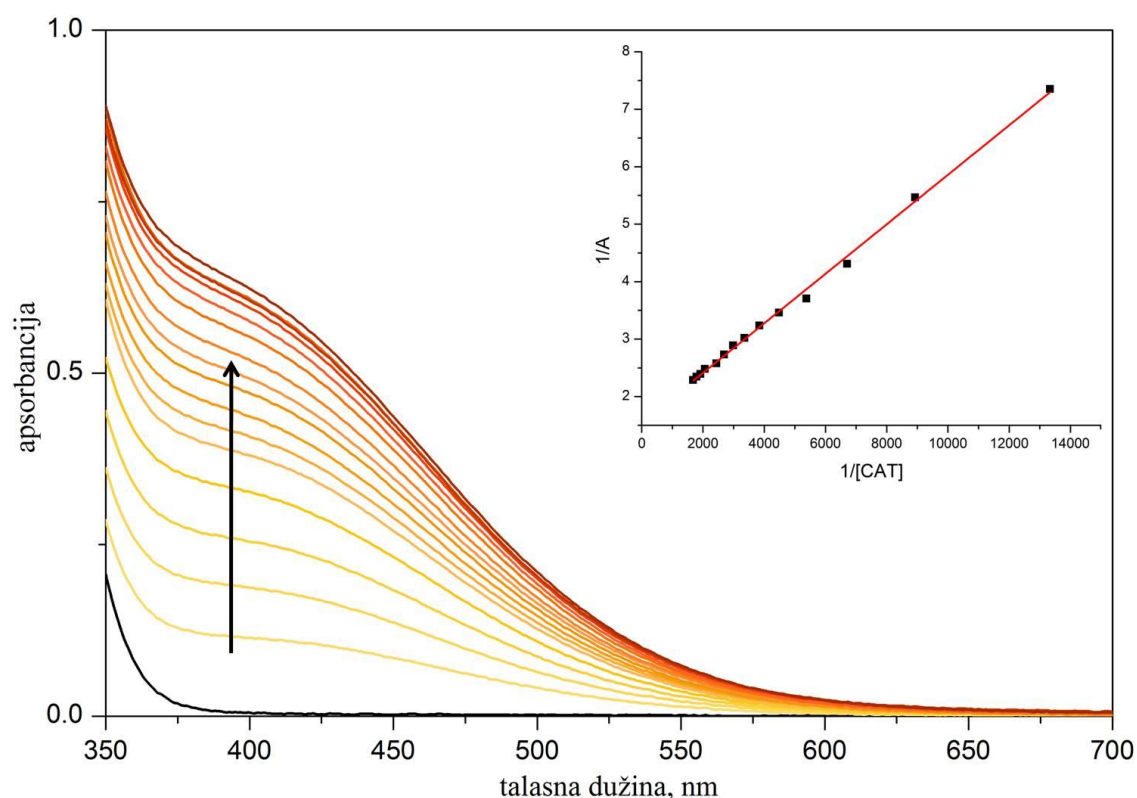
gde su  $A$  i  $A_{\text{maks}}$  apsorbancije CT kompleksa za datu koncentraciju liganda i koncentraciju liganda koja odgovara potpunoj pokrivenosti površine  $\text{TiO}_2$ ,  $\epsilon$  je molarni apsorpcioni koeficijent kompleksa a  $l$  dužina optičkog puta.



**Slika 3.2.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (crne linije), nevezanih liganada (crvene linije) i ligand- $\text{TiO}_2$  CT kompleksa (plave linije) pri 15% pokrivenosti površine nanočestica  $\text{TiO}_2$  u smeši metanol/voda=90/10 (zapreminski odnos) na  $\text{pH}=2$ .

Konstante stabilnosti kompleksa su određivane iz apsorbancije serija rastvora (Slika 3.3, primer za CAT, ostali ligandi su predstavljeni u Prilogu A, Slike A1 i A2) koje sadrže konstantnu koncentraciju nanočestica  $\text{TiO}_2$  ( $C_{\text{TiO}_2} = 3,6 \text{ mM}$ , tj.

1mM  $Ti_{površ}$ ) i rastuće koncentracije liganada ( $C_{ligand}=0-0,6$  mM). Da bi se izbegle velike greške u određivanju  $K_s$ , talasne dužine apsorbancije kompleksa su izabrane za svaki ligand da odgovaraju opsegu vrednosti od 0,1 do 0,9 [114]. Predstavljajući zavisnost  $1/A$  u funkciji od  $1/[L]$  dobijene su prave linije i iz odnosa odsečaka i nagiba određene su  $K_s$  vrednosti (Tabela 3.1). Konstante stabilnosti kompleksa koje smo dobili su reda veličine  $10^3$   $M^{-1}$  i dobro se slažu sa literaturnim vrednostima [24,67,69,76].



**Slika 3.3.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $TiO_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima CAT (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu je predstavljena zavisnost  $1/A=f(1/[CAT])$  na 450 nm.

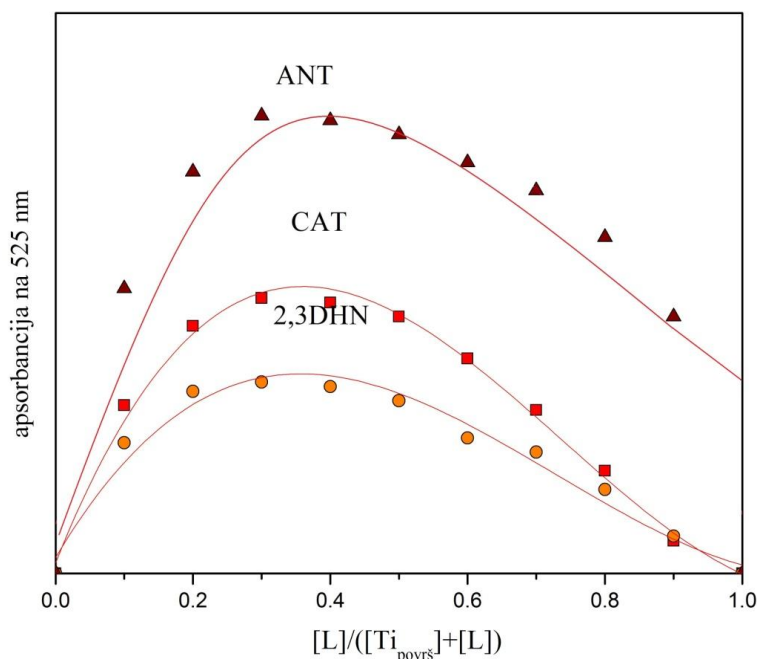
Iako je za 2,3DHN utvrđeno da ima veći afinitet vezivanja na površinu metalnog oksida u odnosu na CAT i detektovane su različite brzine rekombinovanja naelektrisanja [61,115,116], ostaje nejasno kako dodatni aromatični prsten menja jačinu elektronskog spreznja [68]. U opštem slučaju, jedinjenja koja sadrže dva ili više aromatičnih prstenova se mnogo teže

rastvaraju u polarnim rastvaračima u odnosu na jedinjenja sa jednim aromatičnim prstenom. Kao posledica toga ligand biva istisnut iz rastvora u manje polarnu sredinu i za očekivati je da vrednosti za  $K_s$  budu veće [61]. Međutim, vrednosti  $K_s$  za 2,3DHN i CAT koje smo odredili su približno jednake, a u slučaju ANT dobijena je duplo manja vrednost. Ovaj efekat se verovatno može pripisati manjoj polarnosti kateholatnog liganda sa tri spojena aromatična prstena i mogućnosti da bira između smeše metanol/voda i visoko polarne, pozitivno naelektrisane ( $-Ti-OH_2^+$  na pH 2) površine  $TiO_2$ .

### 3.1.1.3. Određivanje stehiometrijskog odnosa pomoću Džobove metode kontinuiranih varijacija

Stehiometrijski odnos između površinskih  $Ti^{4+}$  jona i molekula liganada u CT kompleksima je određivan Džobovom metodom kontinuiranih varijacija [107] uz pretpostavku da je u rastvoru prisutna samo jedna vrsta kompleksa. Prema Džobovoj metodi, stehiometrijski odnos ( $n$ ) je određen iz zavisnosti apsorbancije od molskog udela ( $x$ ) metala ili liganda. Odnos  $x_{maks}/1-x_{maks}$ , gde  $x_{maks}$  odgovara molskom udelu na apsorpcionom maksimumu, jednak je stehiometrijskom odnosu ( $n$ ). Stehiometrijski odnos  $[Ti_{površ}]:[L]$  je dobijan iz zavisnosti apsorbancije CT kompleksa od  $x = [L]/([Ti_{površ}] + [L])$ . Karakteristične Džobove krive su predstavljene na Slici 3.4.

Džobove krive dostižu maksimum vrednosti za molski udeo od  $[L]/([Ti_{površ}] + [L]) \approx 0,33$  što ukazuje da je molarni odnos između površinskih  $Ti^{4+}$  jona i liganada u kompleksu 2:1, odnosno da dolazi do bidentatnog binuklearnog vezivanja molekula liganada na površinu nanočestica  $TiO_2$ .



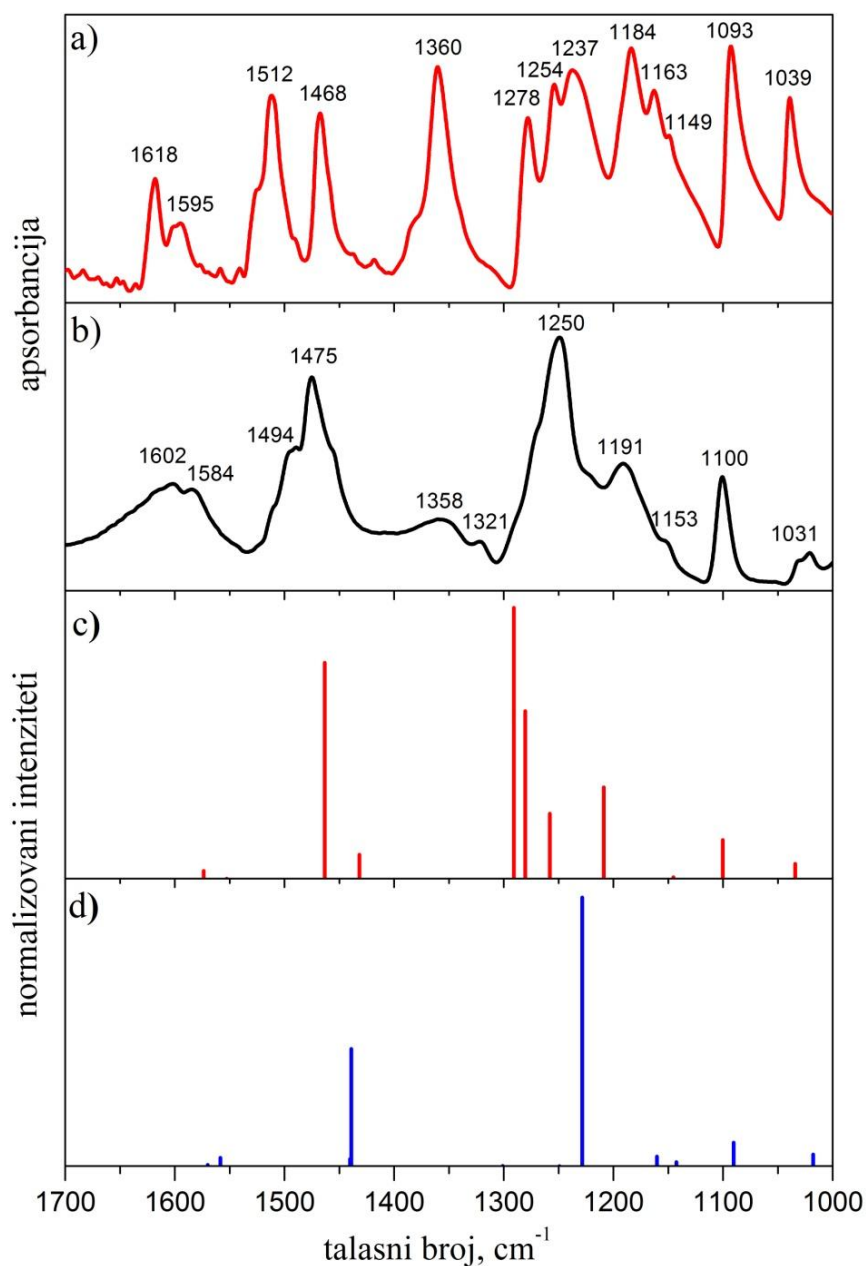
**Slika 3.4.** Džbove krive ekvimolarnih rastvora za  $\text{TiO}_2$ - ligand komplekse;  $[\text{Ti}_{\text{površ}}] + [\text{L}] = \text{konstantno (1 mM)}$ .

#### 3.1.1.4. Vezivanje liganada na površinu nanočestica $\text{TiO}_2$

Način vezivanja liganada na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  je ispitivan upotrebom ATR-FTIR spektroskopije. Pošto infracrveni spektar čistog  $\text{TiO}_2$  ima samo karakterističnu široku traku u oblasti  $3700\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  [69], bili smo u mogućnosti da merimo spektre modifikovanih koloida u oblasti  $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  gde se javljaju karakteristične trake liganada. Uzimajući u obzir činjenicu da se u spektrima adsorbovanih liganada mogu javiti trake koje potiču od čistog  $\text{TiO}_2$ , dobijeni spektri su korigovani oduzimanjem spektra čistih nanočestica od spektara površinski modifikovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

ATR-FTIR spektri slobodnog katehola i katehola adsorbovanog na nanočesticama  $\text{TiO}_2$  su predstavljeni na Slici 3.5. Glavne trake i njihova asignacija [62,63,70,82,83] u slobodnom kateholu (Slika 3.5, a) su sledeće: istežuće vibracije aromatičnog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$  na  $1618, 1595, 1512$  i  $1468\text{ cm}^{-1}$ , savijajuće vibracije fenolne grupe  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})$  na  $1360, 1184, 1163$  i  $1149\text{ cm}^{-1}$ ,

istežuće vibracije fenolne grupe  $\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  na 1360, 1278, 1254 i 1237  $\text{cm}^{-1}$  i savijajuće vibracije  $\delta(\text{C-H})$  na 1093 i 1039  $\text{cm}^{-1}$ .

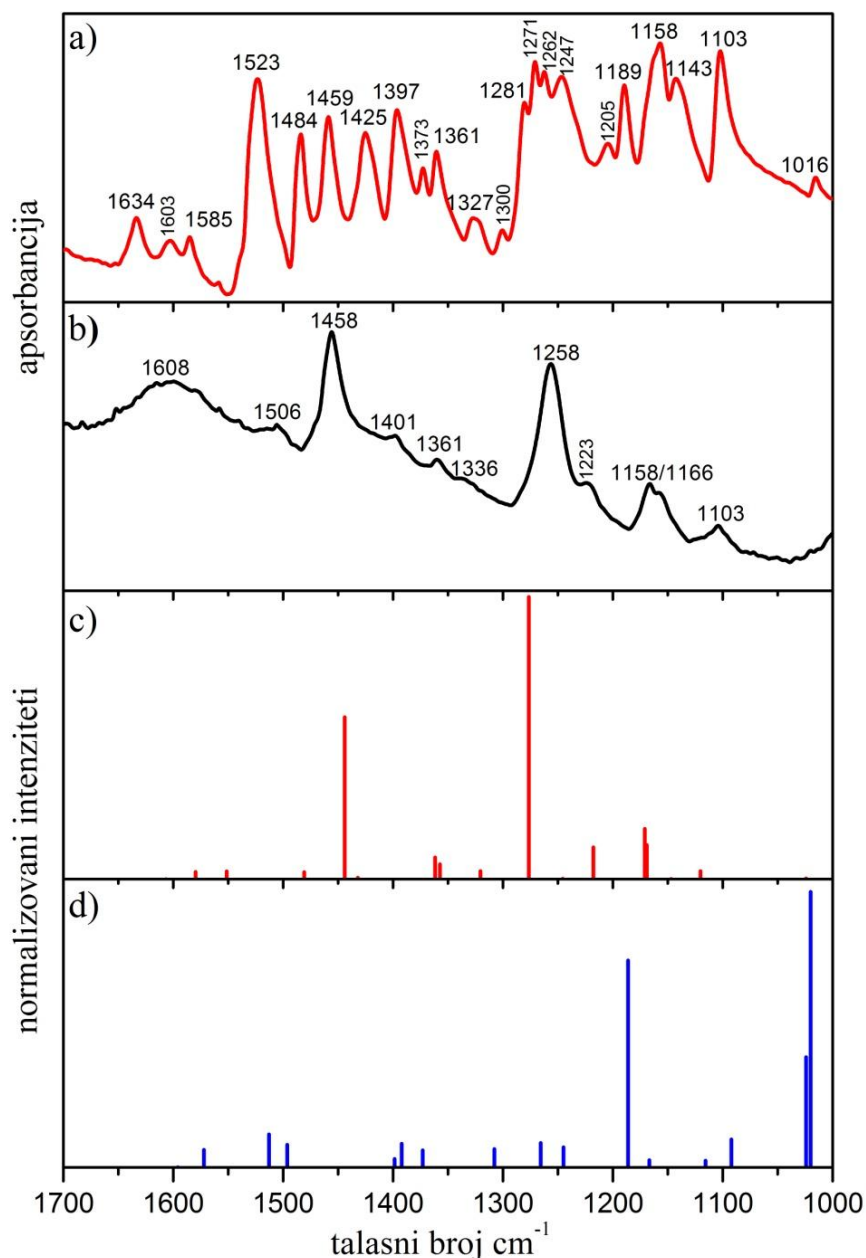


**Slika 3.5.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog CAT i b) CAT adsorbovanog na nanočestice  $\text{TiO}_2$ ; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za model c) bidentatnog binuklearnog i d) bidentatnog mononuklearnog vezivanja CAT na  $\text{TiO}_2$ .

Nakon adsorpcije katehola na  $\text{TiO}_2$  (Slika 3.5, b) pojavljuju se razlike u FTIR spektrima između slobodnog i adsorbovanog liganda što ukazuje na stvaranje kompleksa katehola sa površinom oksida [62,63,82]. Savijajuće  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})$

vibracije u oblasti ispod  $1200\text{ cm}^{-1}$  gube postojeću strukturu, dok se jako izražena traka na  $1360\text{ cm}^{-1}$  smanjuje i pojavljuje se veoma slaba i široka traka na  $1358\text{ cm}^{-1}$ . Tri trake istežućih vibracija  $\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  u oblasti  $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  prelaze u jednu izraženu traku na  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Vezivanje katehola preko dve susedne fenolne grupe utiče i na istežuće vibracije aromatičnog prstena (četiri trake u oblasti iznad  $1400\text{ cm}^{-1}$ ).

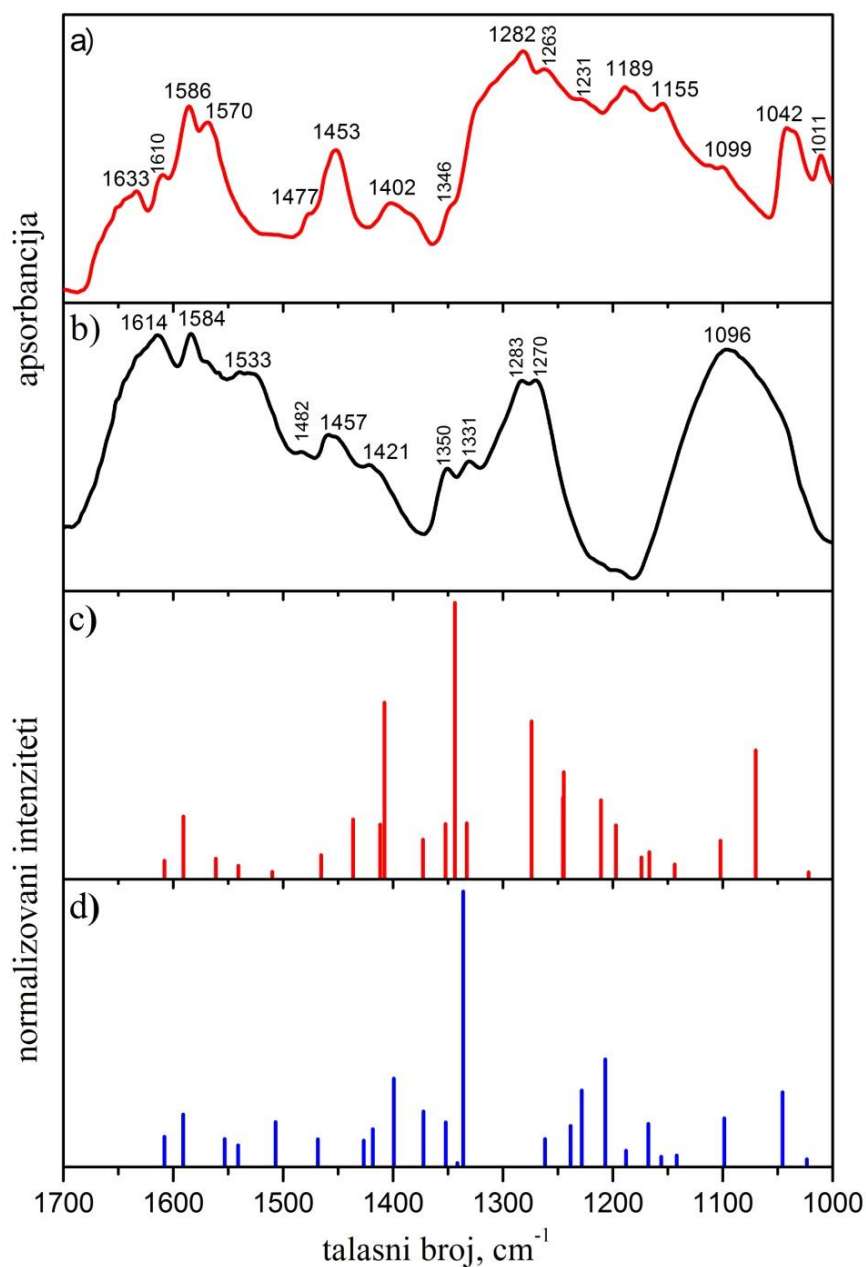
ATR-FTIR spektri 2,3-dihidroksinaftalena, slobodnog i adsorbovanog na  $\text{TiO}_2$  nanočesticama, su predstavljeni na Slici 3.6. Glavne trake i njihova asignacija [117] u slobodnom 2,3DHN (Slika 3.6, a) su sledeće: istežuće vibracije aromatičnog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$  na  $1634, 1603, 1585, 1523, 1484, 1459$  i  $1425\text{ cm}^{-1}$ , trinaest traka u oblasti od  $1400\text{-}1115\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju istežućim  $\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  ili savijajućim  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})$  vibracijama fenolnih grupa, i savijajuće  $\delta(\text{C-H})$  vibracije na  $1103$  i  $1016\text{ cm}^{-1}$ . Nakon adsorpcije 2,3-dihidroksinaftalena na  $\text{TiO}_2$  (Slika 3.6, b) pojavljuju se razlike između FTIR spektara slobodnog i adsorbovanog liganda, što ukazuje na formiranje kompleksa 2,3DHN sa površinom oksida. Trake koje potiču od vibracija fenolnih grupa na  $1397, 1373, 1361, 1327, 1300, 1158$  i  $1143\text{ cm}^{-1}$  imaju smanjene intenzitete, trake na  $1280, 1271, 1262$  i  $1247\text{ cm}^{-1}$  gube postojeću strukturu i prelaze u jednu traku na  $1258\text{ cm}^{-1}$ , dok veoma izražene trake na  $1189$  i  $1523\text{ cm}^{-1}$  u potpunosti nestaju. Vezivanje 2,3DHN preko dve susedne fenolne grupe utiče takođe i na istežanje aromatičnog prstena (trake iznad  $1400\text{ cm}^{-1}$ ): tri trake na  $1484, 1459$  i  $1425\text{ cm}^{-1}$  prelaze u jednu izraženu traku na  $1458\text{ cm}^{-1}$ , dok trake na  $1634, 1603$  i  $1585\text{ cm}^{-1}$  prelaze u jednu široku traku na  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Takođe, intenzitet traka istežućih  $\nu(\text{C}=\text{C})$  vibracija prstena se smanjuje nakon adsorpcije liganda na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  [84].



**Slika 3.6.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 2,3DHN i b) 2,3DHN adsorbovanog na nanočestice  $\text{TiO}_2$ ; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za model c) bidentatnog binuklearnog i d) bidentatnog mononuklearnog vezivanja 2,3DHN na  $\text{TiO}_2$ .

ATR-FTIR spektri antrarobina, slobodnog i adsorbovanog na  $\text{TiO}_2$  nanočesticama, su predstavljeni na Slici 3.7. Glavne trake i njihova asignacija [117] u slobodnom ANT (Slika 3.7, a) su sledeće: istežuće vibracije aromatičnog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$  odgovaraju trakama na 1633, 1610, 1586 i 1570  $\text{cm}^{-1}$ , trake na 1453, 1402, 1282, 1263, 1189 i 1155  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju istežućim  $\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  ili

savijajućim  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})$  vibracijama fenolnih grupa spregnutim sa istežućim vibracijama prstena, a savijajuće  $\delta(\text{C-H})$  vibracije su na 1042 i 1011  $\text{cm}^{-1}$ .



**Slika 3.7.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog ANT i b) ANT adsorbovanog na nanočestice  $\text{TiO}_2$ ; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za model c) bidentatnog binuklearnog i d) bidentatnog mononuklearnog vezivanja ANT na  $\text{TiO}_2$ .

Nakon adsorpcije antrarobina na  $\text{TiO}_2$  (Slika 3.7, b) pojavljuju se razlike između FTIR spektara slobodnog i adsorbovanog liganda, što ukazuje na formiranje kompleksa ANT sa površinom oksida. Trake koje potiču od vibracija fenolnih



grupa na 1453, 1402, 1282 i 1263  $\text{cm}^{-1}$  pokazuju smanjenje intenziteta, dok trake na 1189 i 1155  $\text{cm}^{-1}$  u potpunosti nestaju. Takođe se pojavljuje nova široka traka na 1096  $\text{cm}^{-1}$  koja se može pripisati istežućim vibracijama aril-kiseonika u  $\nu(\text{Ti-O-C})$  [70,71]. Vezivanje antrarobina preko dve susedne fenolne grupe utiče i na istežanje aromatičnog prstena (četiri trake iznad 1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Rezultati FTIR spektroskopije i Džobove metode kontinuiranih varijacija (odeljak 3.1.1.3.) ukazuju da adsorpcijom ispitivanih liganada kateholatnog tipa na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$  najverovatnije dolazi do formiranja bidentatnih binuklearnih CT kompleksa.

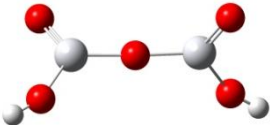
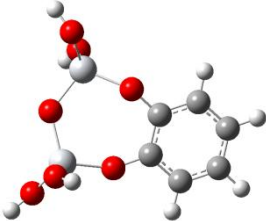
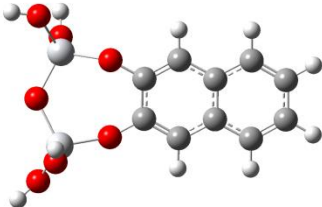
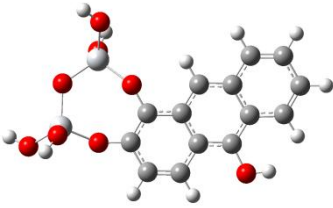
### 3.1.1.5. DFT proračuni na model sistemima

Pošto eksperimentalni rezultati ukazuju da se ligandi vezuju na dva površinska  $\text{Ti}^{4+}$  jona, za računanje HOMO–LUMO energetske procepa koristili smo male model sisteme koji mogu reprezentovati bidentatno binuklearno vezivanje u kojima su ligandi vezani na dva Ti centra sa jednim atomom O između njih,  $\text{Ti}_2\text{OL}(\text{OH})_4$  (L=ligand). Mali klasteri su neutralizovani protonima na krajnjim kiseonicima, slično modelima koji su korišćeni za proračun na sistemima gde su ligandi vezani za jedan Ti atom u bidentatnom mononuklearnom sistemu,  $\text{TiL}(\text{OH})_2$  i izvršena je potpuna optimizacija geometrije modela kompleksa  $\text{Ti}_2\text{OL}(\text{OH})_4$  [30].

Izračunate vrednosti HOMO–LUMO razlika ( $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$ ) za model sisteme CT kompleksa, kao i vrednost izračunata za klaster koji reprezentuje čist  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ ), predstavljene su u Tabeli 3.2. Dobijene vrednosti  $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$  za model sisteme CT kompleksa su pomerene ka nižim energijama u poređenju sa  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  klasterom (5,03 eV) i pokazuju isti trend kao eksperimentalno dobijene vrednosti efektivnog energetske procepa ( $E_g^{\text{ef}}$ ), odnosno  $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$  vrednosti za  $\text{TiO}_2(\text{CAT})(\text{OH})_4$  (3,84 eV) i  $\text{TiO}_2(2,3\text{DHN})(\text{OH})_4$  (3,40 eV) su bliske, dok je vrednost za  $\text{TiO}_2(\text{ANT})(\text{OH})_4$  (2,61 eV) niža. Mora se istaći da razlika između eksperimentalno određenog energetske procepa za

nanočestice  $\text{TiO}_2$  (3,2 eV) i izračunatog HOMO – LUMO energetskog procepa za  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  klaster (5,03 eV) može da bude posledica korišćenja malog klastera kao modela za nanočestice  $\text{TiO}_2$  [31].

**Tabela 3.2.** Optimizovane geometrije za različite  $\text{Ti}_2\text{OL}(\text{OH})_4$  modele kompleksa i vrednosti HOMO-LUMO energetskih procepa.

Model	Struktura	$\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$ , eV	$E_g^{\text{ef}}$ , eV
$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$		5,03	3,2
$\text{Ti}_2\text{O}(\text{CAT})(\text{OH})_4$		3,86	2,1
$\text{Ti}_2\text{O}(2,3\text{DHN})(\text{OH})_4$		3,40	2,1
$\text{Ti}_2\text{O}(\text{ANT})(\text{OH})_4$		2,61	1,8

DFT metodom izračunati su i talasni brojevi vibracionih traka za model sisteme kompleksa tipa  $\text{Ti}_2\text{OL}(\text{OH})_4$  (bidentatno binuklearno vezivanje) i  $\text{TiL}(\text{OH})_2$  (bidentatno mononuklearno vezivanje), za odgovarajuće optimizovane strukture. Izračunate vibracione trake u vakuumu se nalaze na nešto višim talasnim brojevima u odnosu na eksperimentalne vibracione trake, tako da su

korigovane primenom odgovarajuće jednačine skaliranja [118]. Za sve model sisteme koristili smo linearni odnos između eksperimentalnih i izračunatih talasnih brojeva dobijenih za slobodan katehol,  $\nu_{\text{eksp}} = 0,9282 \nu_{\text{izrač}} + 50,869$  (vrednost korelacionog koeficijenta 0,992). Vibracione trake dobijene na ovaj način predstavljene su na Slikama 3.5-3.7, c i d.

Poredeći eksperimentalne sa skaliranim izračunatim spektrima, vidi se da je dobijeno bolje slaganje u slučaju bidentatnog binuklearnog vezivanja u odnosu na bidentatno mononuklearno vezivanje za model sisteme kompleksa  $\text{TiO}_2$ -CAT (Slika 3.5, c i d) i  $\text{TiO}_2$ -2,3DHN (Slika 3.6, c i d). Međutim, za  $\text{TiO}_2$ -ANT kompleks (Slika 3.7, c i d) se ne može doneti nedvosmisleni zaključak o načinu vezivanja pošto razlike između izračunatih spektara za bidentatno binuklearno i bidentatno mononuklearno vezivanje nisu jasno uočljive.

Razlike između izračunatih i eksperimentalnih vibracionih spektara mogu se delimično pripisati činjenici da su proračuni rađeni na izolovanim molekulima liganada vezanim na male čestice  $\text{TiO}_2$ , ne uzimajući u obzir dodatne interakcije sa površinom čestice i drugim vezanim molekulima liganada. U slučaju ANT situacija je još složenija zbog postojanja dodatne 10-OH grupe i njenih mogućih interakcija koje nisu uzete u obzir u ovim proračunima.

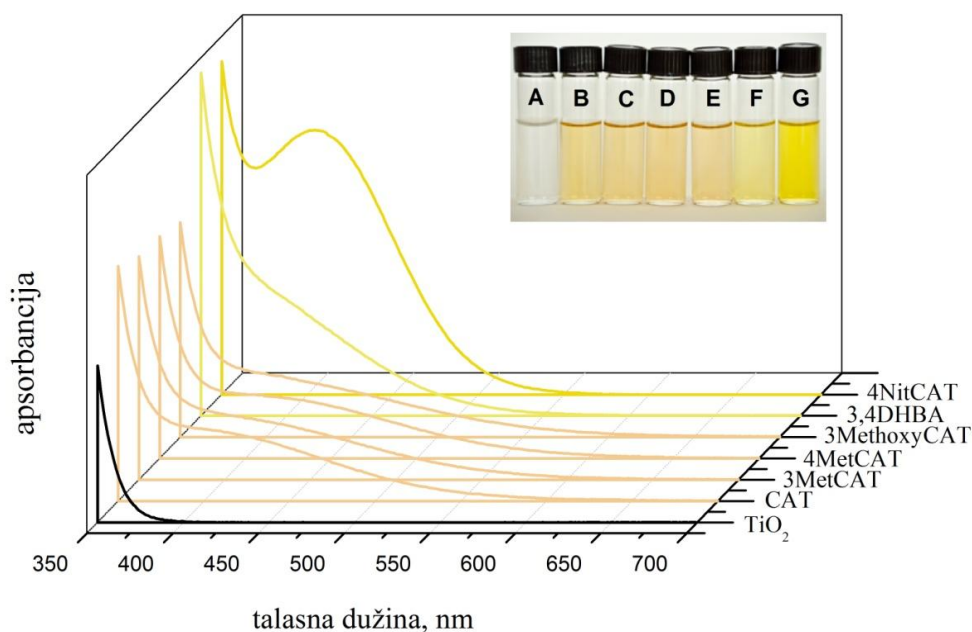
### **3.1.2. Uticaj različitih elektrondonorskih/elektronakceptorskih supstitucionih grupa u strukturi liganada kateholatnog tipa na karakteristike formiranih CT kompleksa**

Povećanje efikasnosti apsorpcije nanočestičnog  $\text{TiO}_2$  u vidljivom delu spektra je ispitivano za slučaj površinske modifikacije endiolnim ligandima koji u poređenju sa kateholom poseduju različite supstitucione grupe, i to elektrondonorske: 3-metilkatehol (3MetCAT), 4-metilkatehol (4MetCAT) i 3-metoksikatehol (3MethoxyCAT), odnosno elektronakceptorske: 3,4-dihidroksibenzaldehid (3,4DHBA) i 4-nitrokatehol (4NitCAT). S obzirom da se radi o ligandima kateholatnog tipa, oni imaju mogućnost da obnove

koordinacionu geometriju površinskih  $Ti^{4+}$  jona što dovodi do pomeranja početka apsorpcije u vidljivu oblast spektra u poređenju sa nemodifikovanim nanočesticama.

### 3.1.2.1. Optičke karakteristike površinski modifikovanih nanočestica $TiO_2$

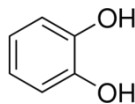
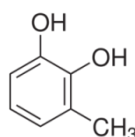
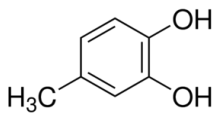
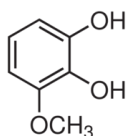
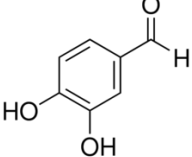
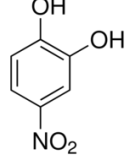
Optički pomeraji nastali usled površinske modifikacije nanočestica  $TiO_2$  različitim površinski aktivnim ligandima predstavljeni su na Slici 3.8 sa odgovarajućim vrednostima efektivnih energetskih procepa datim u Tabeli 3.3. Svi formirani CT kompleksi pokazuju nove široke apsorpcione trake, sa maksimumima apsorpcije na oko 400 nm za CAT, 3MetCAT, 4MetCAT, 3MethoxyCAT i 3,4DHBA, i veoma izraženu traku na oko 405 nm za 4NitCAT, koje se dalje prostiru u vidljivu oblast spektra.



**Slika 3.8.** Apsorpcioni spektri površinski modifikovanih nanočestica  $TiO_2$  (45 Å) (20 mM, u rastvorima metanol/voda=90/10, pH 2) sa različitim ligandima (0,1 mM). A: čist  $TiO_2$ ; B: katehol; C: 3-metilkatehol; D: 4-metilkatehol; E: 3-metoksikatehol; F: 3,4-dihidroksibenzaldehid; G: 4-nitrokatehol. Molekulske strukture liganada su predstavljene u Tabeli 3.3.

Određivanjem odgovarajućih talasnih dužina početaka apsorpcije iz apsorpcionih spektara površinski modifikovanih nanočestica TiO<sub>2</sub> (600 nm za 3MetCAT, 4MetCAT, 3MethoxyCAT, 550 nm za 3,4DHBA i 4NitCAT), dobijene su vrednosti energija efektivnog energetskog procepa ( $E_g^{ef} = hc/\lambda$ ) za nanočestice TiO<sub>2</sub> modifikovane različitim ligandima u rastvorima metanol/voda=90/10 na pH 2.

**Tabela 3.3.** Ligandi koji su korišćeni za modifikaciju nanočestica TiO<sub>2</sub>, njihove strukturne formule, Benesi-Hildebrandove konstante stabilnosti ( $K_s$ ) i vrednosti efektivnog energetskog procepa ( $E_g^{ef}$ ) nakon vezivanja.

Ligand	Strukturna formula	$K_s$ , M <sup>-1</sup> a)	$E_g^{ef}$ , eV
CAT		3200	2,1
3MetCAT		3300	2,1
4MetCAT		3200	2,1
3MethoxyCAT		3700	2,1
3,4DHBA		3100	2,3
4NitCAT		2400	2,3

a) Talasne dužine apsorpcije na kojima su određivane konstante stabilnosti su 400 nm (CAT, 3MetCAT, 4MetCAT, 3MethoxyCAT), 440 nm (3,4DHBA) i 470 nm (4NitCAT). Konstante stabilnosti su izračunate sa greškom od 5%.

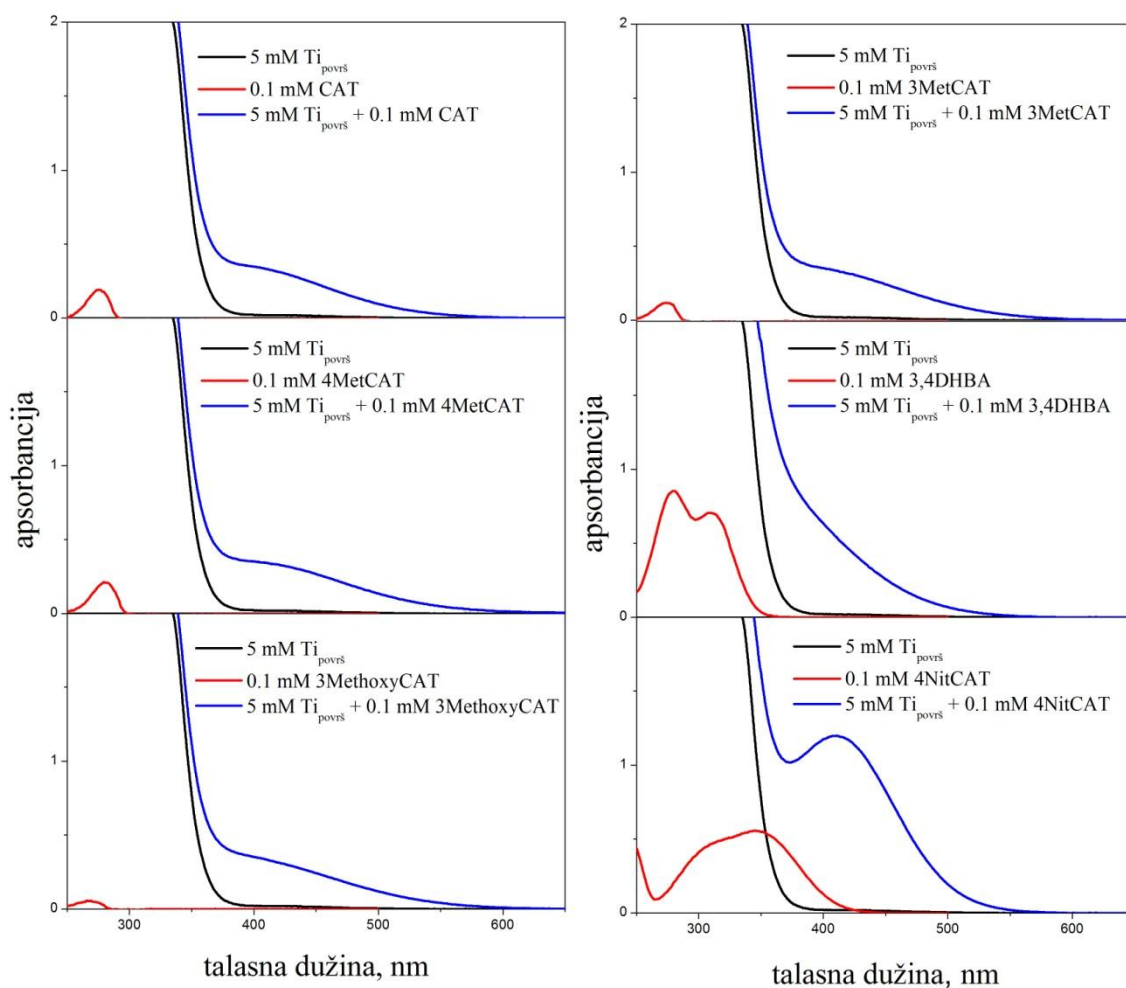
Za ligande koji sadrže elektrondonorsku metil ili metoksi grupu (3MetCAT, 4MetCAT, 3MethoxyCAT) vrednosti efektivnog energetskog procepa su 2,1 eV, kao u slučaju katehola, dok su za ligande koji sadrže elektronakceptorsku aldehidnu ili nitro grupu (3,4DHBA, 4NitCAT) vrednosti 2,3 eV. Razlike u položaju početaka apsorpcije za ispitivane površinski modifikovane nanočestice su verovatno posledica promena u dipolnim momentima različitih površinski vezanih TiO<sub>2</sub>-ligand kompleksa [69] kao i uticaja različitih supstitucionih grupa u strukturi liganada [40,79] na položaj novih elektronskih stanja unutar energetskog procepa TiO<sub>2</sub>. Svi TiO<sub>2</sub> koloidi modifikovani ispitivanim ligandima kateholatnog tipa su stabilni, zadržavajući svoje optičke karakteristike čak i nakon izlaganja dnevnoj svetlosti tokom 2-3 meseca.

### 3.1.2.2. Određivanje konstanti stabilnosti kompleksa

Pošto i ovi CT kompleksi poseduju optičke karakteristike koje se razlikuju od njihovih konstituenata, koji ne apsorbuju u istom delu vidljivog spektra gde apsorbuju kompleksi (Slika 3.9), za određivanje konstanti stabilnosti CT kompleksa primenjena je Benesi-Hildebrandova analiza za molekulske komplekse [113,114].

Konstante stabilnosti kompleksa su određivane iz apsorbancije serija rastvora (Slika 3.3 primer za CAT, ostali ligandi su predstavljeni u Prilogu A, Slike A3-A7) koje sadrže konstantnu koncentraciju nanočestica TiO<sub>2</sub> ( $C_{\text{TiO}_2} = 3,6 \text{ mM}$ , tj.  $1 \text{ mM Ti}_{\text{površ}}$ ) i rastuće koncentracije liganada ( $C_{\text{ligand}} = 0-0,6 \text{ mM}$ ) u rastvorima metanol/voda na pH 2. Dobijene vrednosti za konstante stabilnosti (Tabela 3.3) su reda veličine  $10^3 \text{ M}^{-1}$  i pokazuju dobro slaganje sa literaturnim podacima [24,67,69,76]. Poredeći dobijenu vrednost  $K_s$  za katehol sa vrednostima za ligande kateholatnog tipa sa različitim supstitucionim grupama očigledno je da su one istog reda veličine i skoro iste u granici greške, osim u slučaju 3MethoxyCAT i 4NitroCAT, koje su nešto veće odnosno manje. Iako je očekivano da moć kompleksiranja sa metalnim jonima raste sa dodatkom

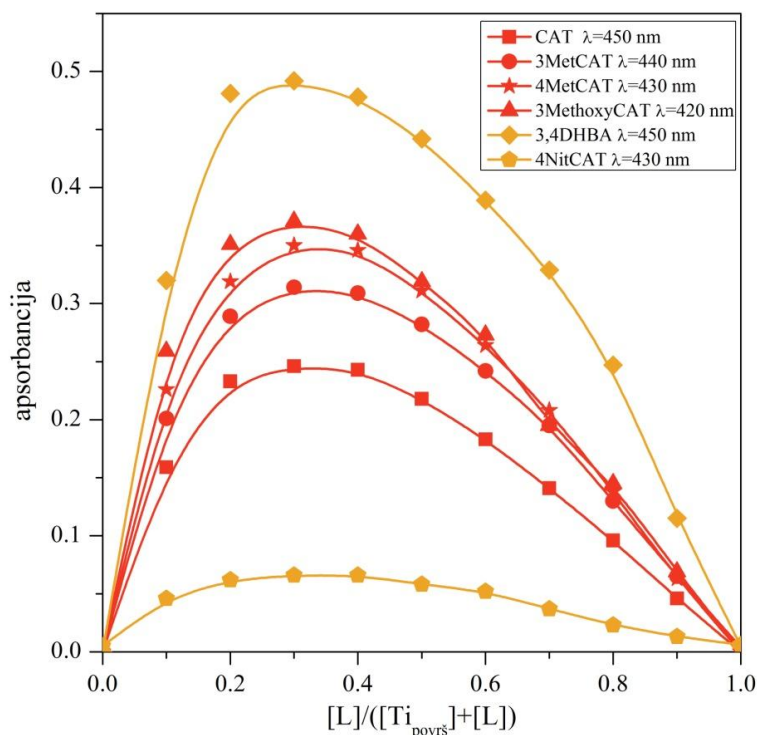
elektronakceptorske nitro grupe na prsten katehola [119,120], mi smo dobili suprotan rezultat. S obzirom da se  $\text{TiO}_2$  CT kompleksi formiraju prvenstveno sa molekulima koji poseduju elektrondonorske grupe [69], očigledno je da prisustvo izuzetno jake elektronakceptorske nitro grupe smanjuje ovu sposobnost. Međutim, prisustvo elektrondonorske metoksi grupe pokazuje suprotan efekat.



**Slika 3.9.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (crne linije), nevezanih liganada (crvene linije) i ligand- $\text{TiO}_2$  CT kompleksa (plave linije) pri 4% pokrivenosti površine nanočestica  $\text{TiO}_2$  u smeši metanol/voda=90/10 (zapreminski odnos) na  $\text{pH}=2$ .

### 3.1.2.3. Određivanje stehiometrijskog odnosa pomoću Džobove metode kontinuiranih varijacija

Stehiometrijski odnos između površinskih  $Ti^{4+}$  jona i molekula liganada u CT kompleksima je proveren Džobovom metodom [107] pod pretpostavkom da je u rastvoru prisutna samo jedna vrsta kompleksa. Stehiometrijski odnos  $[Ti_{površ}]:[L]$  je dobijen iz zavisnosti apsorbancije CT kompleksa od  $x = [L]/([Ti_{površ}] + [L])$ . Karakteristične Džobove krive su date na Slici 3.10, i dostižu maksimum vrednosti za molski udeo od  $[L]/([Ti_{površ}] + [L]) \approx 0,33$ , potvrđujući da je molarni odnos između površinskih  $Ti^{4+}$  jona i liganada u kompleksu 2:1.



*Slika 3.10. Džobove krive ekvimolarnih rastvora za  $TiO_2$ - ligand komplekse;  $[Ti_{površ}] + [L] = \text{konstantno}$  (1 mM osim za 4NitCAT gde je 0,1 mM).*

### 3.1.2.4. Vezivanje liganada na površinu nanočestica $TiO_2$

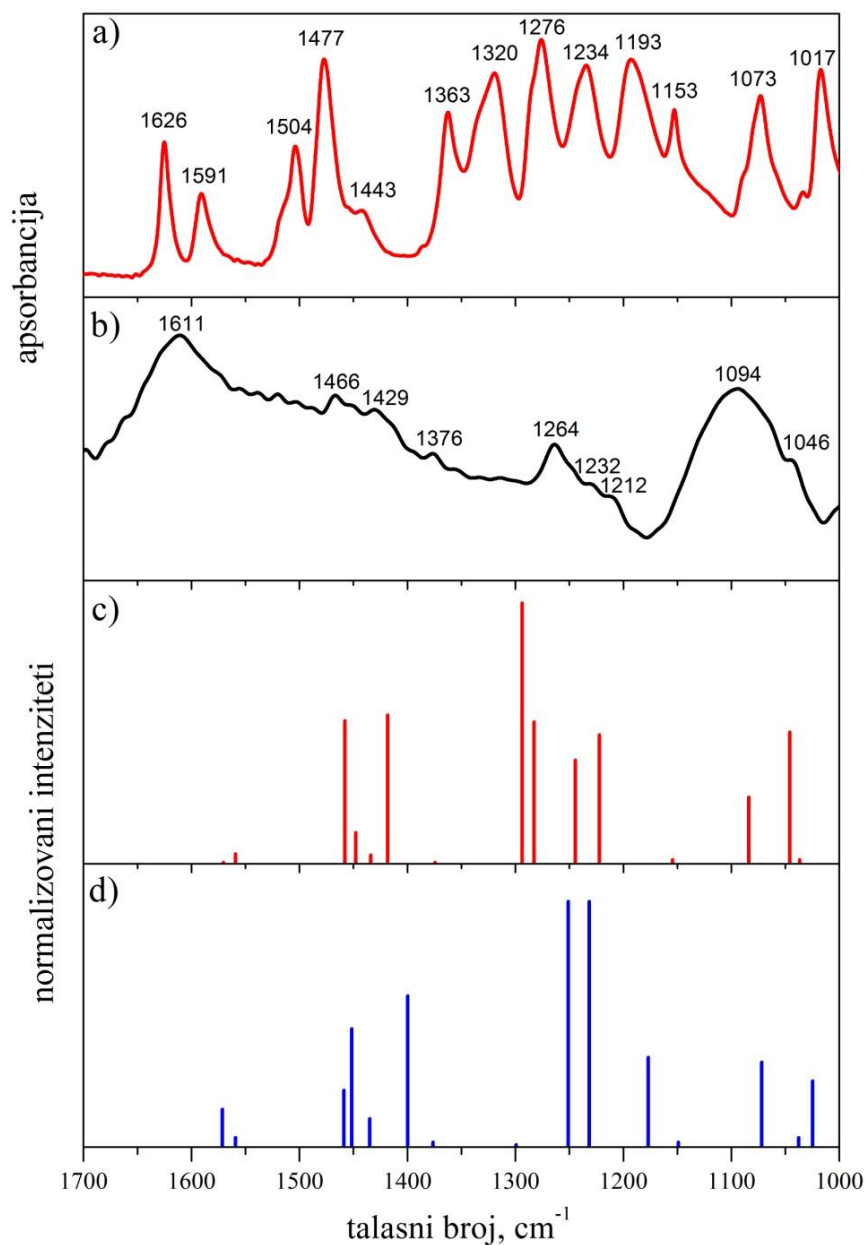
Način vezivanja liganada na površinu nanočestica  $TiO_2$  je ispitivan upotrebom ATR-FTIR spektroskopije. ATR-FTIR spektri katehola, slobodnog i adsorbovanog na nanočesticama  $TiO_2$ , već su predstavljeni na Slici 3.5, dok su



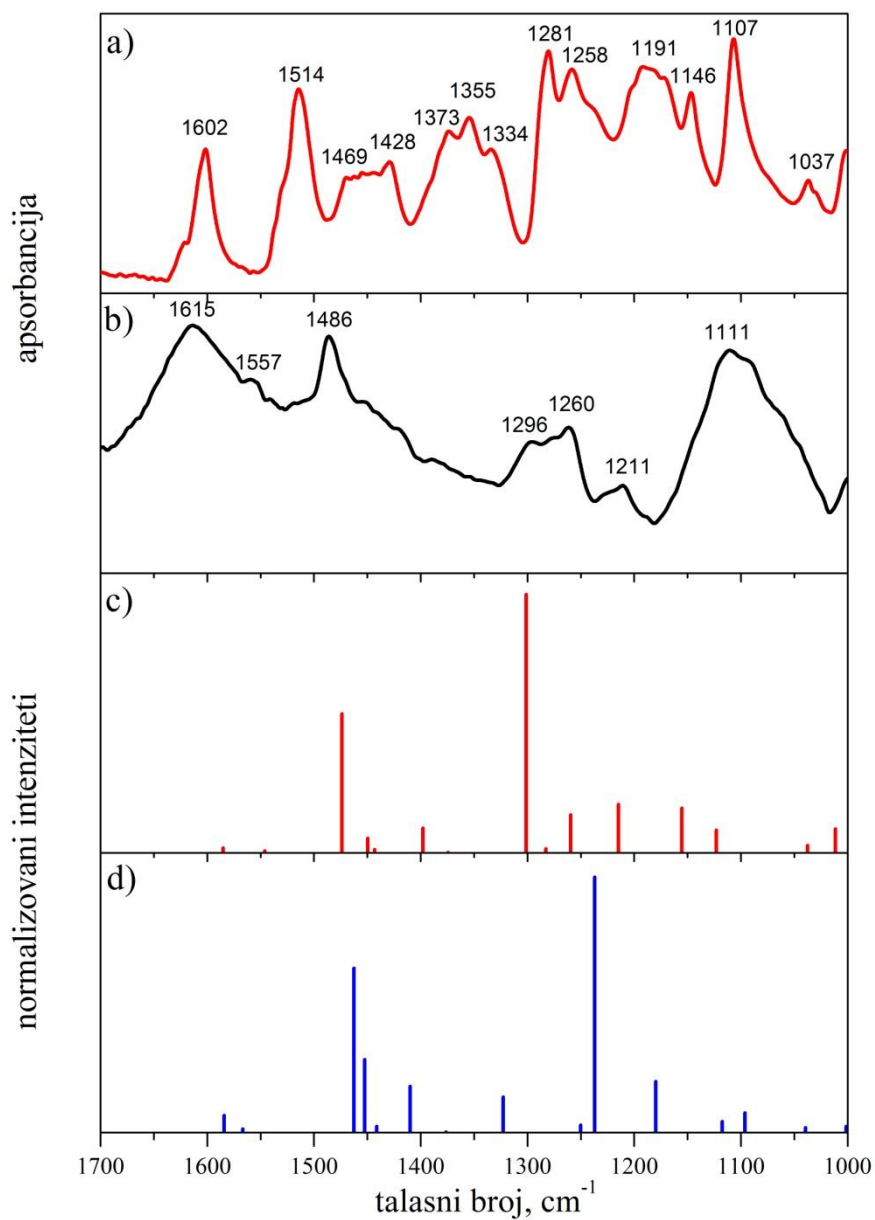
spektri liganada kateholatnog tipa koji poseduju različite elektrondonorske ili elektronakceptorske supstitucione grupe, slobodni i adsorbovani na  $\text{TiO}_2$  predstavljeni na Slikama 3.11-3.15, a i b. Glavne trake i njihova asignacija prema literaturnim podacima [85,86,117,121] i našim DFT proračunima za slobodne ligande (Slike 3.11-3.15, a) su veoma slične kao kod slobodnog katehola: istežuće vibracije aromatičnog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$  u oblasti 1650-1450  $\text{cm}^{-1}$ , zatim slede savijajuće vibracije fenolne grupe  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})$  u oblasti 1450-1150  $\text{cm}^{-1}$  spregnute sa istežućim vibracijama fenolne grupe  $\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  u oblasti 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$  i dve trake savijajućih  $\delta(\text{CH})$  vibracija iznad 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Supstitucione grupe takođe doprinose navedenim vibracionim trakama:  $\delta(\text{CH})$  vibracije u metil grupi 3MetCAT (Slika 3.11, a) i 4MetCAT (Slika 3.12, a), kao i u metoksi grupi 3MethoxyCAT (Slika 3.13, a) su spregnute sa svim trakama u oblasti 1450-1000  $\text{cm}^{-1}$ , dok  $\delta(\text{CH})$  vibracije aldehidne grupe 3,4DHBA (Slika 3.14, a) doprinose svim trakama u oblasti 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , sa veoma izraženom trakom istežuće vibracije karbonilne grupe  $\nu(\text{C}=\text{O})$  na 1644  $\text{cm}^{-1}$ . U slučaju 4NitCAT (Slika 3.15, a) spregnute su dodatne vibracije nitro grupe:  $\nu(\text{CN})$  na 1327, 1120 i 1079  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NO}_2)_{\text{sim}}$  na 1327  $\text{cm}^{-1}$  i  $\nu(\text{NO}_2)_{\text{asim}}$  na 1628 i 1592  $\text{cm}^{-1}$ .

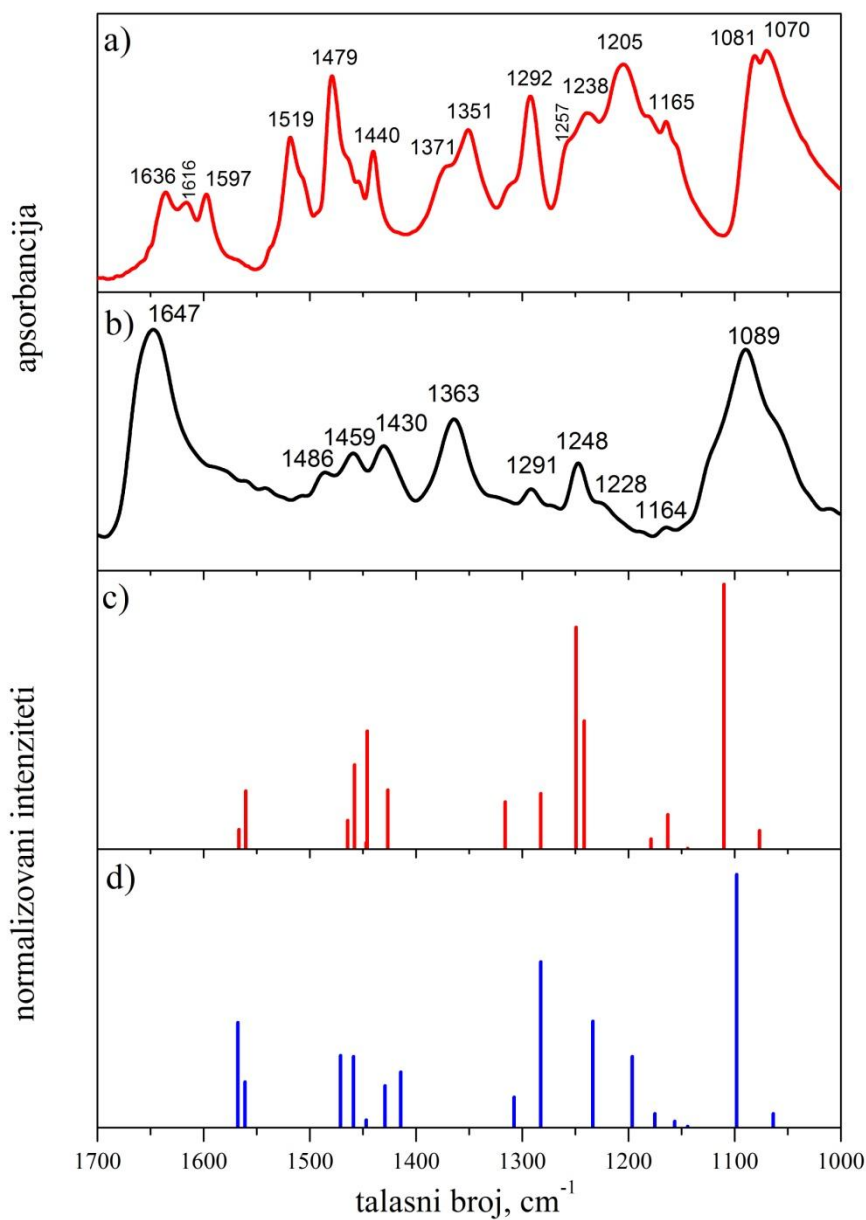
Nakon adsorpcije ispitivanih liganada kateholatnog tipa na  $\text{TiO}_2$  (Slike 3.11-3.15, b), pojavljuju se razlike između FTIR spektara slobodnih i adsorbovanih molekula, što se najviše uočava u oblasti od 1450-1000  $\text{cm}^{-1}$ , ukazujući na površinsko kompleksiranje sa fenolnim grupama vezanim na površinu oksida [41,62,63,70,78,82,]. Trake u oblasti 1300-1240  $\text{cm}^{-1}$  i 1110-1070  $\text{cm}^{-1}$ , prema literaturnim podacima [41,62,63,70-72,78,82,83,122] kao i našim DFT proračunima, mogu se prilično pouzdano pripisati istežućim vibracijama aril-kiseonika  $\nu(\text{C-O-Ti})$ . Vezivanje modifikatora na površinu  $\text{TiO}_2$  preko dve susedne fenolne grupe utiče čak i na istežuće vibracije aromatičnog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , karbonilne grupe  $\nu(\text{C}=\text{O})$  i nitro grupe  $\nu(\text{NO}_2)$ , pomerajući ih ka nižim talasnim brojevima.



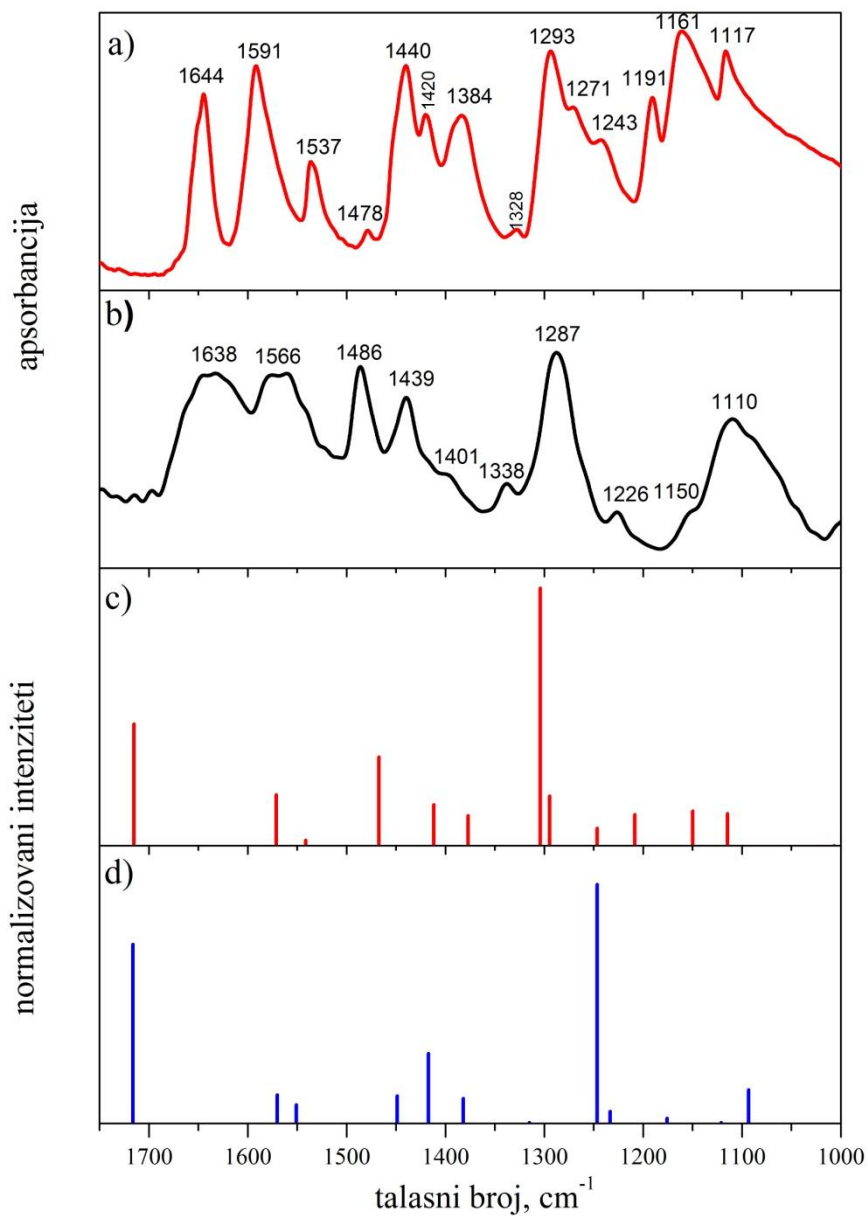
**Slika 3.11.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 3MetCAT i b) 3MetCAT adsorbovanog na nanočestice TiO<sub>2</sub>; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za model c) bidentatnog binuklearnog i d) bidentatnog mononuklearnog vezivanja 3MetCAT na TiO<sub>2</sub>.



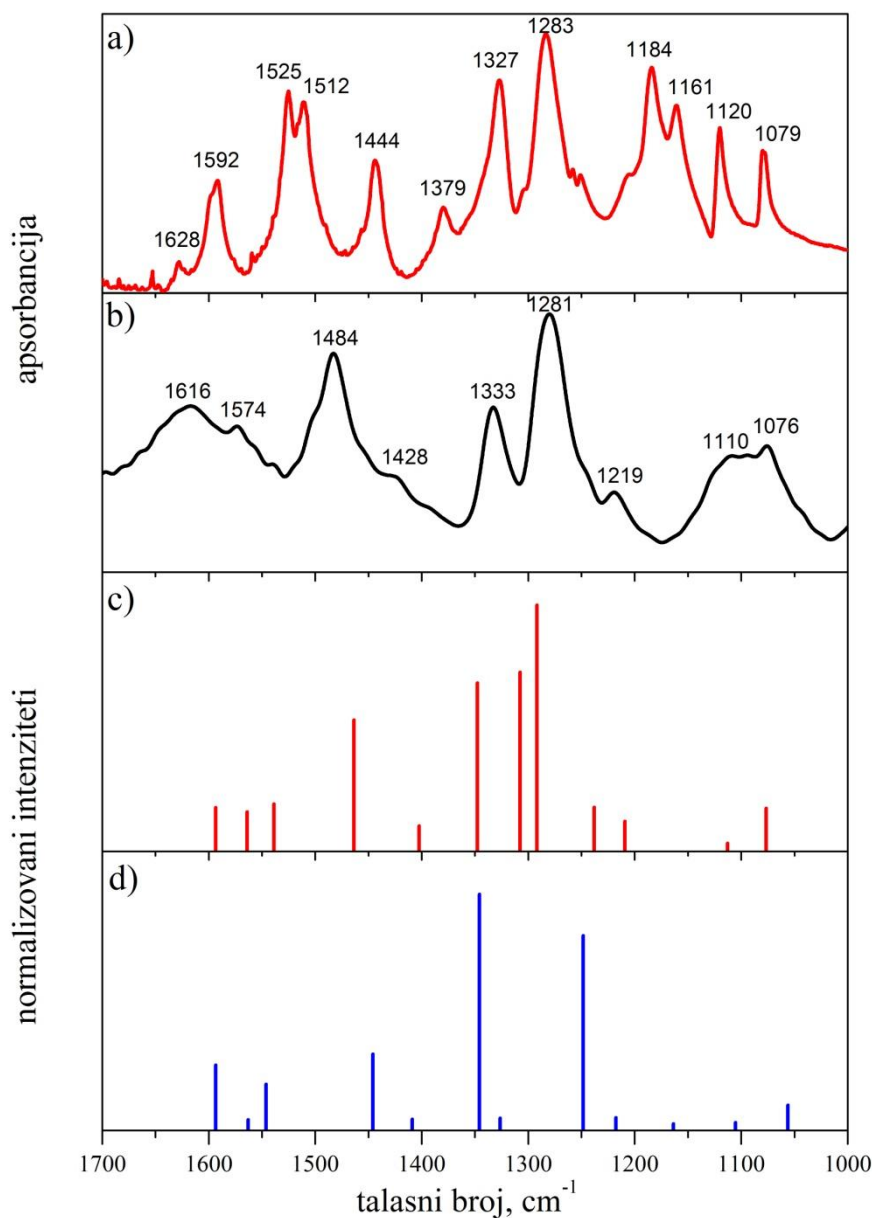
**Slika 3.12.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 4MetCAT i b) 4MetCAT adsorbovanog na nanočestice TiO<sub>2</sub>; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za model c) bidentatnog binuklearnog i d) bidentatnog mononuklearnog vezivanja 4MetCAT na TiO<sub>2</sub>.



**Slika 3.13.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 3MethoxyCAT i b) 3MethoxyCAT adsorbovanog na nanočestice  $\text{TiO}_2$ ; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za model c) bidentatnog binuklearnog i d) bidentatnog mononuklearnog vezivanja 3MethoxyCAT na  $\text{TiO}_2$ .



**Slika 3.14.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 3,4DHBA i b) 3,4DHBA adsorbovanog na nanočestice TiO<sub>2</sub>; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za model c) bidentatnog binuklearnog i d) bidentatnog mononuklearnog vezivanja 3,4DHBA na TiO<sub>2</sub>.



**Slika 3.15.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 4NitCAT i b) 4NitCAT adsorbovanog na nanočestice  $\text{TiO}_2$ ; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za model c) bidentatnog binuklearnog i d) bidentatnog mononuklearnog vezivanja 4NitCAT na  $\text{TiO}_2$ .

### 3.1.2.5. DFT proračuni na model sistemima

Kako eksperimentalni rezultati ukazuju da se ispitivani ligandi kateholatnog tipa sa različitim supstitucionim grupama vezuju na dva površinska  $\text{Ti}^{4+}$  jona, za računanje HOMO–LUMO energetskih procepa takođe smo koristili male

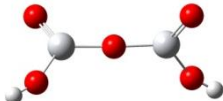
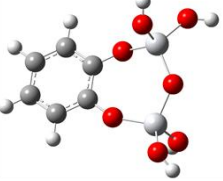
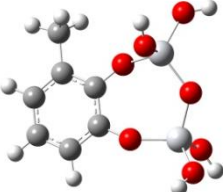
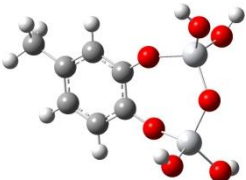
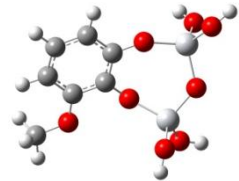
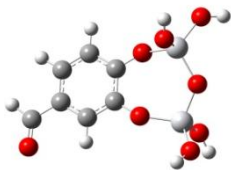
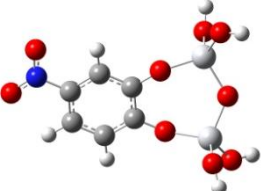
model sisteme koji mogu reprezentovati bidentatno binuklearno vezivanje (odeljak 3.1.1.5).

Izračunate vrednosti HOMO–LUMO razlika ovih model sistema CT kompleksa ( $\Delta E^{HOMO-LUMO}$ ) koristeći klaster  $Ti_2OL(OH)_4$  su predstavljene u Tabeli 3.4. Potpuno je očigledno da su  $\Delta E^{HOMO-LUMO}$  za model sisteme CT-komplekasa pomerene ka nižim energijama u poređenju sa  $Ti_2O_3(OH)_2$  klasterom (5,03 eV), odnosno,  $\Delta E^{HOMO-LUMO}$  vrednosti za  $Ti_2O(CAT)(OH)_4$  (3,84 eV),  $Ti_2O(3MetCAT)(OH)_4$  (3,77 eV),  $Ti_2O(4MetCAT)(OH)_4$  (3,79 eV) i  $Ti_2O(3MethoxyCAT)(OH)_4$  (3,71 eV) model sisteme su bliske, dok su za  $Ti_2O(3,4DHBA)(OH)_4$  (3,92 eV) i  $Ti_2O(4NitCAT)(OH)_4$  (3,90 eV) vrednosti malo veće. Eksperimentalno određene vrednosti efektivnog energetskeg procepa,  $E_g^{ef}$ , pokazuju isti trend.

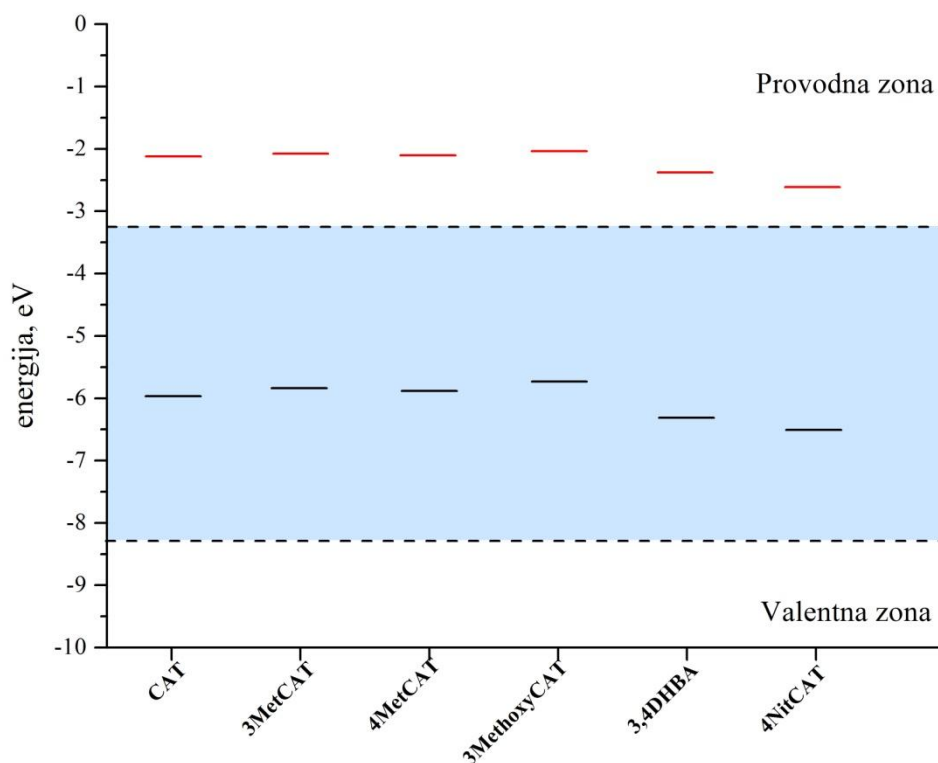
Za slučaj površinske modifikacije ZnO različitim ligandima [40], izveden je zaključak da prisustvo različitih eletron donorskih grupa u strukturi liganda pomera HOMO nivoe bliže provodnoj traci dok elektron akceptorske grupe postavljaju HOMO nivoe duboko unutar energetskeg procepa ZnO, bliže valentnoj traci. U oba slučaja dolazi do promene potencijalne energije liganda ali na različite načine. Naši proračuni, predstavljeni na Slici 3.16, pokazuju da je isto ponašanje uočeno nakon modifikacije  $Ti_2O_3(OH)_2$  ligandima kateholatnog tipa koji imaju različite eletron donorske/elektron akceptorske supstitucione grupe.

Izračunati talasni brojevi vibracionih traka za model sisteme kompleksa tipa  $Ti_2OL(OH)_4$  (bidentatno binuklearno vezivanje) i  $TiL(OH)_2$  (bidentatno mononuklearno vezivanje) odgovarajućih optimizovanih struktura su takođe korigovane primenom jednačine skaliranja [118], koja je određena na osnovu eksperimentalnih i izračunatih talasnih brojeva za slobodan molekul katehola (odeljak 3.1.1.5.). Korigovane vibracione trake, zajedno sa njihovim relativnim intenzitetima, su predstavljene na Slikama 3.11-3.15, c i d.

**Tabela 3.4.** Optimizovane geometrije za različite  $Ti_2OL(OH)_4$  modele kompleksa i vrednosti HOMO-LUMO energetskeg procepa.

Model	Struktura	$\Delta E^{HOMO-LUMO}$ , eV	$E_g^{ef}$ , eV
$Ti_2O_3(OH)_2$		5,03	3,2
$Ti_2O(CAT)(OH)_4$		3,84	2,1
$Ti_2O(3MetCAT)(OH)_4$		3,77	2,1
$Ti_2O(4MetCAT)(OH)_4$		3,79	2,1
$Ti_2O(3MethoxyCAT)(OH)_4$		3,71	2,1
$Ti_2O(3,4DHBA)(OH)_4$		3,92	2,3
$Ti_2O(4NitCAT)(OH)_4$		3,90	2,3





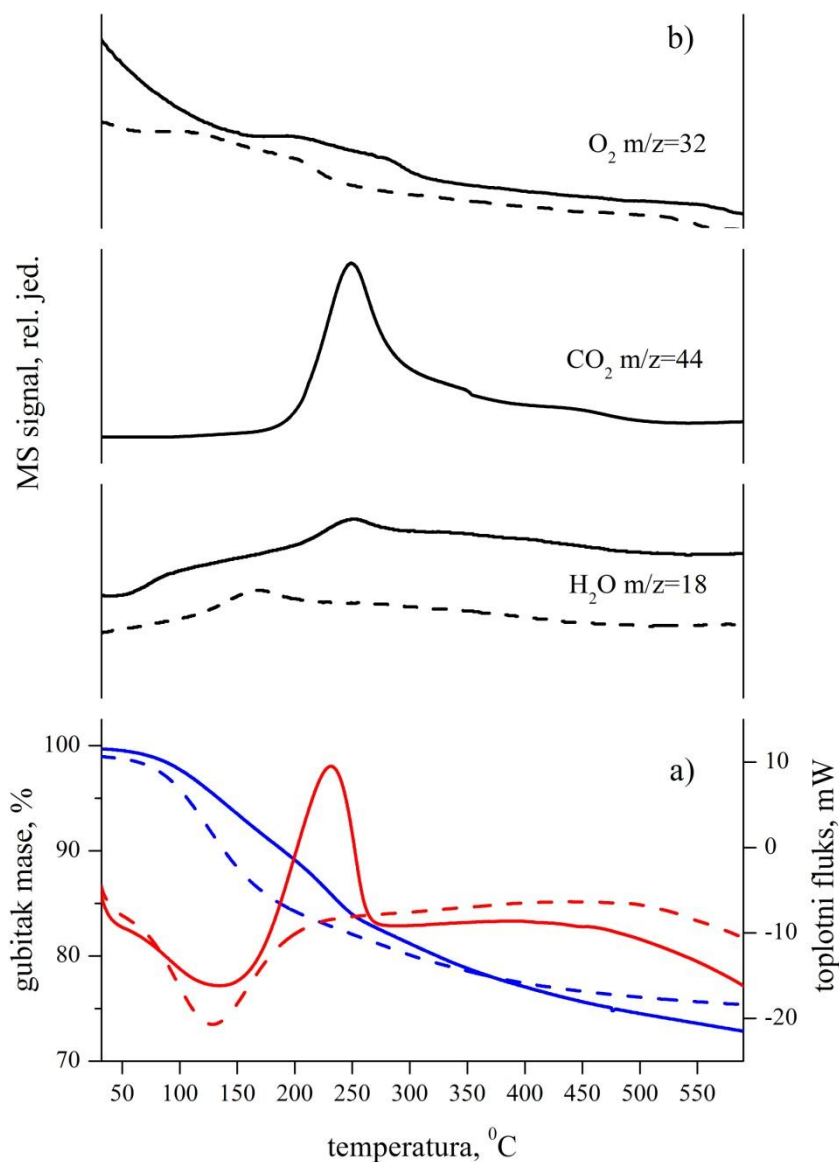
**Slika 3.16.** Položaji HOMO (crne linije) i LUMO (crvene linije) energetske nivoa za razmatrane CT komplekse u odnosu na energetski procep klastera  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ .

Poredeći eksperimentalne sa skaliranim izračunatim spektrima, vidi se da je bolje slaganje u slučaju bidentatnog binuklearnog vezivanja u odnosu na bidentatno mononuklearno vezivanje za model sisteme kompleksa  $\text{TiO}_2$ -3,4DHBA (Slika 3.14, c i d) i  $\text{TiO}_2$ -4NiTCAT (Slika 3.15, c i d). Međutim, za  $\text{TiO}_2$ -3MetCAT,  $\text{TiO}_2$ -4MetCAT i  $\text{TiO}_2$ -3MethoxyCAT se ne može doneti nedvosmislen zaključak o vezanim strukturama, odnosno razlike između izračunatih spektara za ova dva modela vezivanja nisu velike, mada su za bidentatni mononuklearni model dobijena nešto bolja slaganja (Slike 3.11-3.13, c i d). Pored toga što su proračuni rađeni na izolovanim molekulima liganada vezanim na male čestice  $\text{TiO}_2$ , u našim proračunima nisu uzete u obzir ni moguće interakcije supstitucionih grupa u strukturi liganada. Uz ovu napomenu, slaganje između eksperimentalnih i izračunatih vibracionih traka je prilično dobro.

### 3.1.2.6. Termička analiza

Termička analiza nemodifikovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  i nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih kateholom ( $\text{TiO}_2$ -CAT) je rađena u temperaturskom intervalu od 30 do 600 °C u struji helijuma (Slika 3.17, a) i vazduha (Slika 3.18, a), brzinom zagrevanja od 10 °C/min. Ukupni gubitak mase u % (TG krive) je veći za  $\text{TiO}_2$ -CAT kompleks nego za čist  $\text{TiO}_2$ . DSC krive za  $\text{TiO}_2$ -CAT pokazuju endotermni proces u opsegu temperatura 30-200 °C sa maksimumom na oko 150°C, i jedan (maksimum na 230 °C) ili dva (maksimum na 230 i 310 °C) egzotermna procesa u helijumu (Slika 3.17, a) odnosno vazduhu (Slika 3.18, a). Za čist  $\text{TiO}_2$ , DSC krive pokazuju samo endotermni proces (maksimum na oko 150 °C), koji odgovara endotermnom procesu kod  $\text{TiO}_2$ -CAT. Profili dobijenih MS signala pokazuju da se kao rezultat zagrevanja  $\text{TiO}_2$ -CAT u struji vazduha oslobađaju  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18$ ) i  $\text{CO}_2$  ( $m/z=32$ ) (Slika 3.18, b), dok su u struji helijuma, pored ovih molekula, detektovani molekuli kiseonika  $\text{O}_2$  ( $m/z=32$ ) (Slika 3.17, b). Dobijeni profili MS signala za  $\text{CO}_2$  slede profile DSC krivih, dok se voda oslobađa u celom temperaturskom opsegu. Iz literaturnih podataka je poznato da prilikom zagrevanja anatasa, od sobne temperature do 200 °C, dolazi do gubitka mase koji se može objasniti pomoću dva fenomena: desorpcijom vode i procesom kondenzacije/eliminacije površinskih OH grupa [123]. Dakle, endotermni proces kao i ukupni gubitak mase u slučaju čistog  $\text{TiO}_2$  može se objasniti na ovaj način. U skladu sa MS signalima egzotermni procesi odgovaraju razlaganju vezanog katehola i njegove nepotpune (u helijumu) ili potpune (u vazduhu) mineralizacije do  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ . Nepotpuna oksidacija organskog dela u inertoj atmosferi nastaje kao posledica oslobađanja kiseonika, što je dokazano MS merenjima u  $\text{TiO}_2$ -CAT kompleksu i u čistom  $\text{TiO}_2$  (Slika 3.17, b). Ovo se može objasniti činjenicom da termička analiza čistog  $\text{TiO}_2$  pod uslovima osiromašenim kiseonikom (He,  $\text{N}_2$ , Ar) dovodi do formiranja kiseoničnih vakancija i izdvajanja molekulskog  $\text{O}_2$  [124]. Takođe, boja čistog  $\text{TiO}_2$  uzorka se nakon termičkog tretmana u He promenila iz bele u

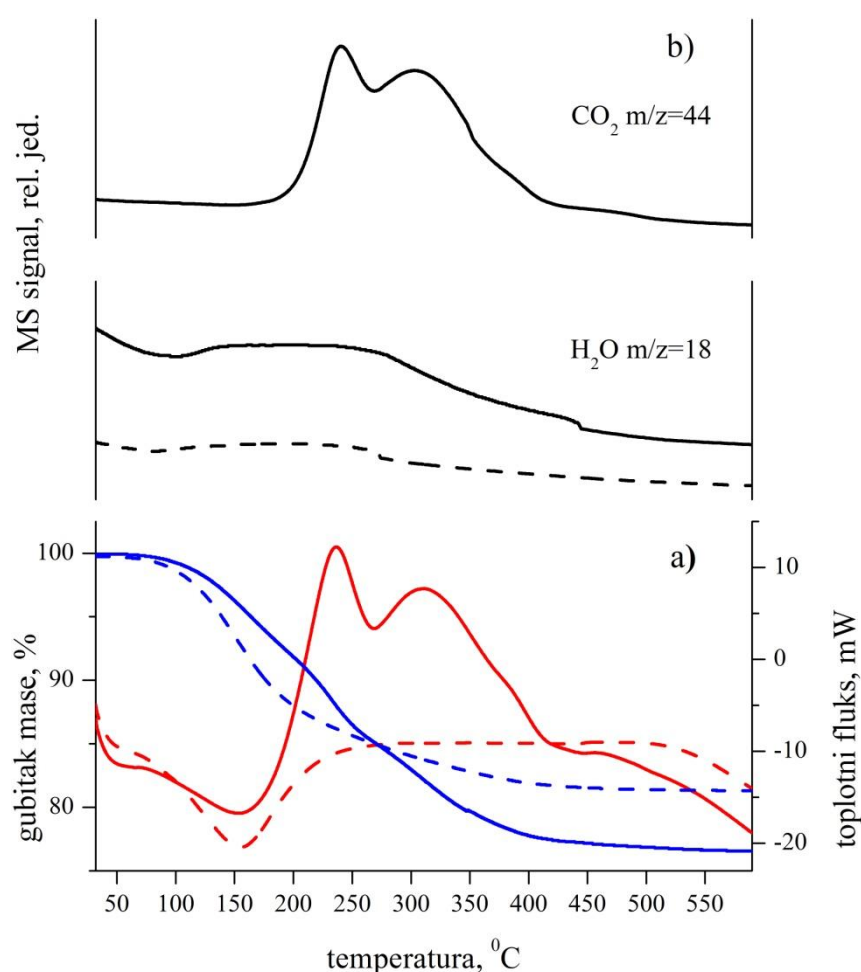
sivo-crnu, što je na osnovu literaturnih podataka karakteristično za  $\text{TiO}_2$  koji poseduje kiseonične vakancije [124].



**Slika 3.17.** TG i DSC krive nanočestica  $\text{TiO}_2$  (isprekidana linija) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih CAT (puna linija) snimljene pri brzini zagrevanja od  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  u struji helijuma a) (TG-plava linija; DSC-crvena linija). MS signali molekulskih vrsta i njihovo izdvojanje sa temperaturom b).

Složena egzotermna DSC kriva dobijena za termičko razlaganje  $\text{TiO}_2$ -CAT zagrevanjem u struji vazduha (Slika 3.18, a) ukazuje na postojanje različitih centara za vezivanje katehola na površini oksida [30]. Kao što je već pomenuto

(odeljak 1.9.1) na kristalnim ravnima  $\text{TiO}_2$  formiraju se tri tipa aktivnih centara, tako da se kompleksnost prethodno pomenute DSC krive može shvatiti kao pokazatelj interakcije katehola sa različitim aktivnim mestima koja su energetski heterogena. Slične složene egzotermne DSC krive dobijene su za termalnu razgradnju nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih ligandima kateholatnog tipa sa različitim supstitucionim grupama u struji vazduha i predstavljene su u Prilogu A (Slika A8).



**Slika 3.18.** TG i DSC krive nanočestica  $\text{TiO}_2$  (isprekidana linija) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih CAT (puna linija) snimljene pri brzini zagrevanja od  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  u struji vazduha a) (TG-plava linija; DSC-crvena linija). MS signali molekularnih vrsta i njihovo izdvojanje sa temperaturom b).

### **3.2. Površinska modifikacija nanočestica TiO<sub>2</sub> ligandima salicilatnog tipa**

Površinska modifikacija nanočestica TiO<sub>2</sub> ligandima salicilatnog tipa, koji poseduju dva spojena benzenova prstena, menja optičke karakteristike nanočestica na sličan način kao i salicilna kiselina (2HBA). O okviru ovog poglavlja predstavice rezultate dobijene ispitivanjem uticaja širenja  $\pi$ -elektronskog sistema u strukturi liganada salicilatnog tipa sa različitim položajem fenolne OH grupe na karakteristike formiranih CT kompleksa.

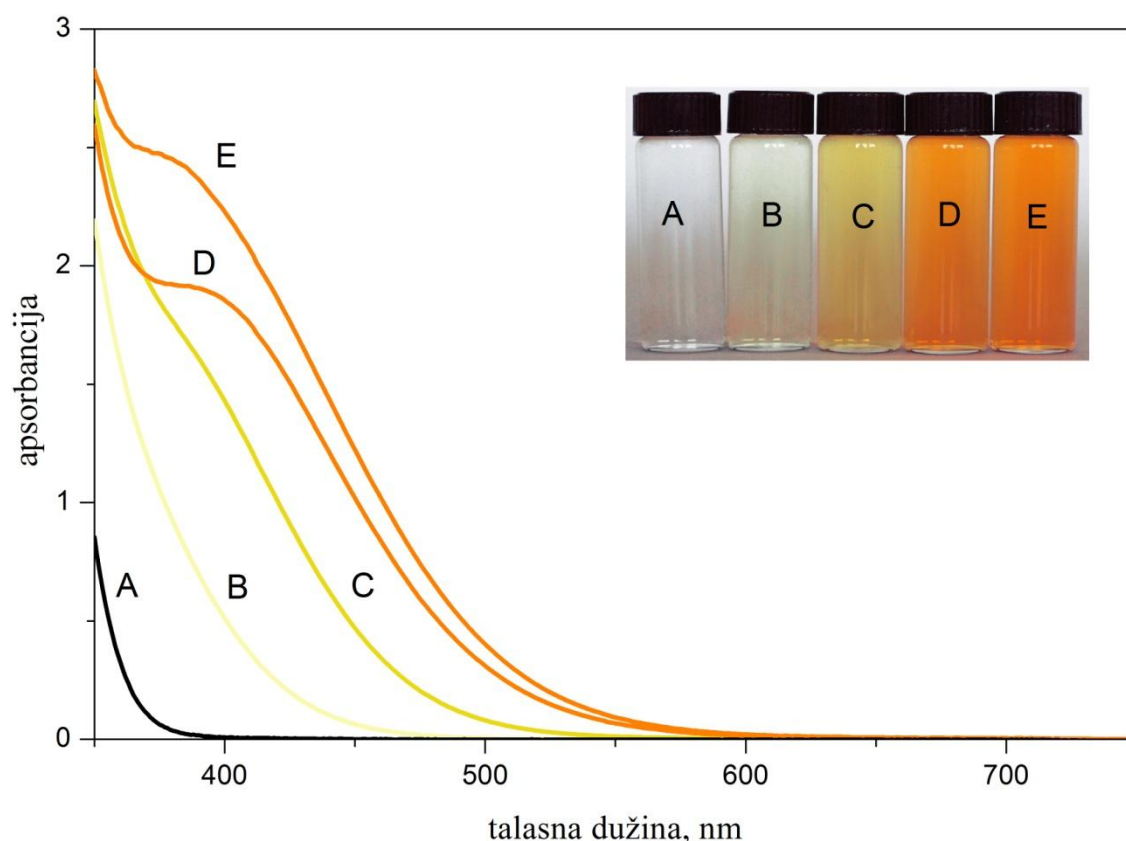
#### **3.2.1. Uticaj širenja $\pi$ -elektronskog sistema u strukturi liganada salicilatnog tipa sa fenolnom OH grupom na položaju 3 na karakteristike formiranih CT kompleksa**

Promena optičkih karakteristika nanočestica TiO<sub>2</sub> je ispitivana površinskom modifikacijom ligandima salicilatnog tipa koji poseduju dva spojena benzenova prstena sa fenolnom OH grupom na položaju 3, i to 3-hidroksi-2-naftalenskom kiselinom (3H2NA), 3,5-dihidroksi-2-naftalenskom kiselinom (3,5DH2NA) i 3,7-dihidroksi-2-naftalenskom kiselinom (3,7DH2NA) i upoređena sa nanočesticama TiO<sub>2</sub> modifikovanih salicilnom kiselinom.

##### **3.2.1.1. Optičke karakteristike površinski modifikovanih nanočestica TiO<sub>2</sub>**

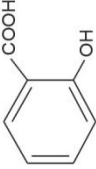

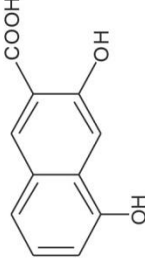
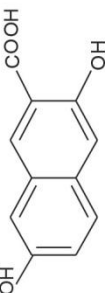
Optički pomeraj nastao usled površinske modifikacije nanočestica TiO<sub>2</sub> različitim površinski aktivnim ligandima salicilatnog tipa sa fenolnom OH grupom na položaju 3 je predstavljen na Slici 3.19, dok su vrednosti odgovarajućih efektivnih energetskeg procepa date u Tabeli 3.5. Iz apsorpcionih spektara se vidi da osim optičkog pomeraja u vidljivu oblast, dva CT kompleksa imaju nove široke trake sa maksimumom apsorpcije na oko 390 nm za 3,5DH2NA (kriva D) i na oko 380 nm za 3,7DH2NA (kriva E). Sve trake se dalje prostiru u vidljivu oblast spektra.

Određivanjem odgovarajućih talasnih dužina početaka apsorpcije iz apsorpcionih spektara površinski modifikovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  (480 nm za 2HBA, 540 nm za 3H2NA, 590 nm za 3,5DH2NA i 3,7DH2NA) izračunate su vrednosti energija efektivnog energetskog procepa ( $E_g^{\text{ef}}=hc/\lambda$ ) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 koje iznose 2,6 eV za 2HBA, 2,3 eV za 3H2NA i 2,1 eV za 3,5DH2NA i 3,7DH2NA. Ovi rezultati ukazuju na slične elektrohemijske potencijale poluprovodničkih nanočestica modifikovanih izabranom klasom liganada salicilatnog tipa, a time i na sličnost vezanih struktura. Koloidni rastvori  $\text{TiO}_2$  modifikovani ligandima salicilatnog tipa su stabilni, i kao u slučaju liganada kateholatnog tipa, zadržavaju svoje optičke karakterisitke čak i nakon izlaganja dnevnoj svetlosti tokom 2-3 meseca.



**Slika 3.19.** ApSORPCIONI spektri površinski modifikovanih  $\text{TiO}_2$  ( $45 \text{ \AA}$ ) nanočestica (20 mM, u rastvoru metanol/voda=90/10, pH 2) sa različitim ligandima (0,33 mM). A: čist  $\text{TiO}_2$ ; B: 2HBA; C: 3H2NA; D: 3,5DH2NA; E: 3,7DH2NA. Molekulske strukture liganada su predstavljene u Tabeli 3.5.

**Tabela 3.5.** Ligandi koji su korišćeni za modifikaciju nanočestica TiO<sub>2</sub>, njihove strukturne formule, Benesi-Hildebrandove konstante stabilnosti (K<sub>s</sub>) i vrednosti efektivnog energetskog procepa (E<sub>g</sub><sup>ef</sup>) nakon vezivanja.

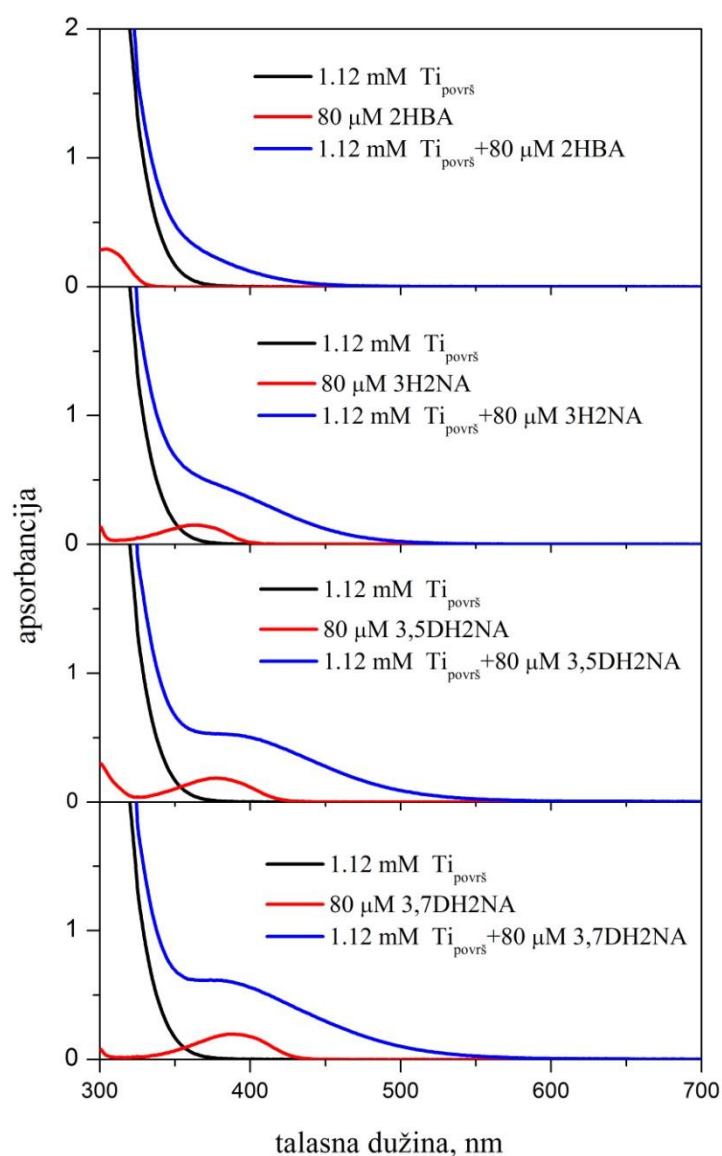
Ligand	Strukturna formula	Aps. <sup>a)</sup> K <sub>s</sub> p <sup>H</sup> 2, M <sup>-1</sup>	Aps. <sup>a)</sup> K <sub>s</sub> p <sup>H</sup> 3, M <sup>-1</sup>	Fluores. <sup>b)</sup> K <sub>s</sub> p <sup>H</sup> 2, M <sup>-1</sup>	Fluores. <sup>b)</sup> K <sub>s</sub> p <sup>H</sup> 3, M <sup>-1</sup>	E <sub>g</sub> <sup>ef</sup> , eV
2HBA		3800	2200	Nije određivano	Nije određivano	2,6
3H2NA		3600	1200	3300	2600	2,3
3,5DH2NA		4100	1200	3600	3400	2,1
3,7DH2NA		4300	1300	5400	2000	2,1

<sup>a)</sup> Talasne dužine na kojima su merene apsorbancije za određivanje konstanti stabilnosti su 370 nm (2HBA), 430 nm (3H2NA), 450 nm (3,5DH2NA) i 460 nm (3,7DH2NA). Konstante stabilnosti su određene u rastvorima metanol/voda=90/10 sa greškama 5% (pH 2) i 10% (pH 3).

<sup>b)</sup> Ekscitacione i emisione talasne dužine za ligande su 3H2NA (λ<sub>eks</sub>=355 nm, λ<sub>em</sub>=520 nm), 3,5DH2NA (λ<sub>eks</sub>=370 nm, λ<sub>em</sub>=530 nm) i 3,7DH2NA (λ<sub>eks</sub>=380 nm, λ<sub>em</sub>=530 nm). Konstante stabilnosti su određene u vodenim rastvorima sa greškama od 10% (pH 2) i 20% (pH 3).

### 3.2.1.2. Određivanje konstanti stabilnosti kompleksa

Za određivanje konstanti stabilnosti formiranih CT kompleksa i u ovom slučaju primenjena je Benesi-Hildebrandova analiza za molekulske komplekse, jer formirani kompleksi poseduju optičke karakteristike koje se razlikuju od njihovih konstituenata, koji ne apsorbuju u istom delu vidljivog spektra gde apsorbuju kompleksi (Slika 3.20).



**Slika 3.20.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (crne linije), nevezanih liganada (crvene linije) i ligand- $\text{TiO}_2$  CT kompleksa (plave linije) pri 15% pokrivenosti površine nanočestica  $\text{TiO}_2$  u smeši metanol/voda=90/10 na  $\text{pH}=2$ .

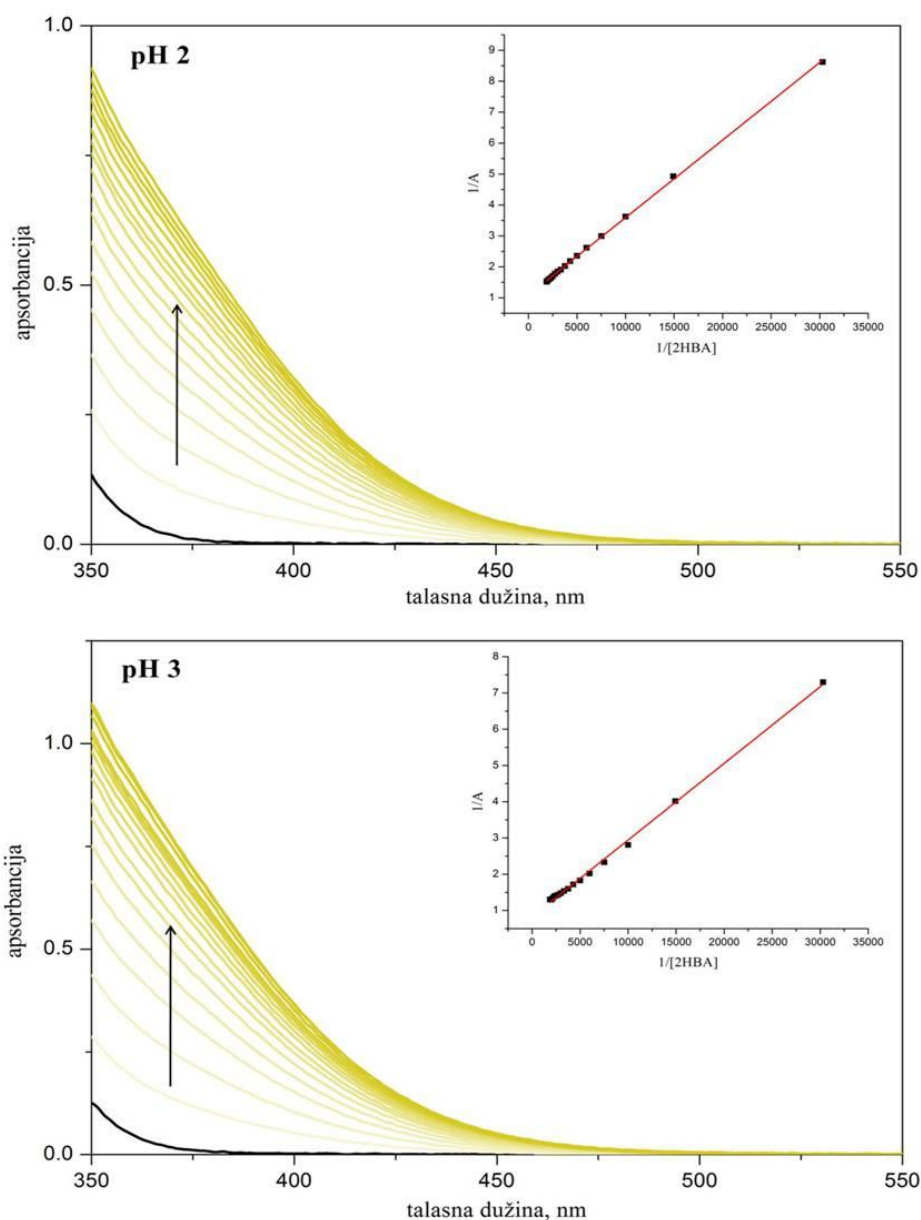


Konstante stabilnosti su određivane iz apsorbancije serija rastvora koje sadrže konstantnu koncentraciju nanočestica  $\text{TiO}_2$  ( $C_{\text{TiO}_2} = 3,6 \text{ mM}$ , tj.  $1 \text{ mM Ti}_{\text{površ}}$ ) i rastuće koncentracije liganada ( $C_{\text{ligand}} = 0-0,6 \text{ mM}$ ) u rastvorima metanol/voda=90/10 na pH 2 i pH 3 (Slika 3.21, primer za salicilnu kiselinu, ostali ligandi su predstavljeni u Prilogu A, Slike A9-A11). Vrednosti za konstante stabilnosti dobijene iz Benesi – Hildebrandove analize (Tabela 3.5) su reda veličine  $10^3 \text{ M}^{-1}$  i pokazuju dobro slaganje sa literaturnim podacima [22,24].

Kao što se vidi iz Tabele 3.5, za sve ispitivane ligande konstante stabilnosti kompleksa su istog reda veličine ali imaju veće vrednosti na pH 2 nego na pH 3. Poznato je da pH utiče na protonovanje liganada u rastvoru i nivo protonovanja površinskih mesta. Takođe je poznato da je površina  $\text{TiO}_2$  amfoterna i na pH vrednostima nižim od  $\text{pH}_{\text{zpc}} \approx 5.9$  [125] (*engl.* Zero Point of Charge - tačka nultog naelektrisanja) veliki broj površinskih mesta je protonovan pa je površina pozitivno naelektrisana. Na osnovu vrednosti kiselinskih konstanti karboksilnih grupa za 2HBA ( $\text{pK}_k^{2\text{HBA}}=2,88$ ) i 3H2NA ( $\text{pK}_k^{3\text{H2NA}}=2,65$ ) [115] može se izračunati da je procenat monoanijona na pH 2 10-20% a na pH 3 60-70%. Na osnovu prethodno izloženog, moglo bi se očekivati da se najefikasnija adsorpcija postiže za onu vrednost pH na kojoj je površina  $\text{TiO}_2$  pozitivno naelektrisana a većina molekula kiseline deprotonovana i nosi negativno naelektrisanje. Pošto je ovo u suprotnosti sa našim rezultatom, verovatno da elektrostatičko privlačenje nije najvažniji faktor koji određuje adsorpciju [34,35].

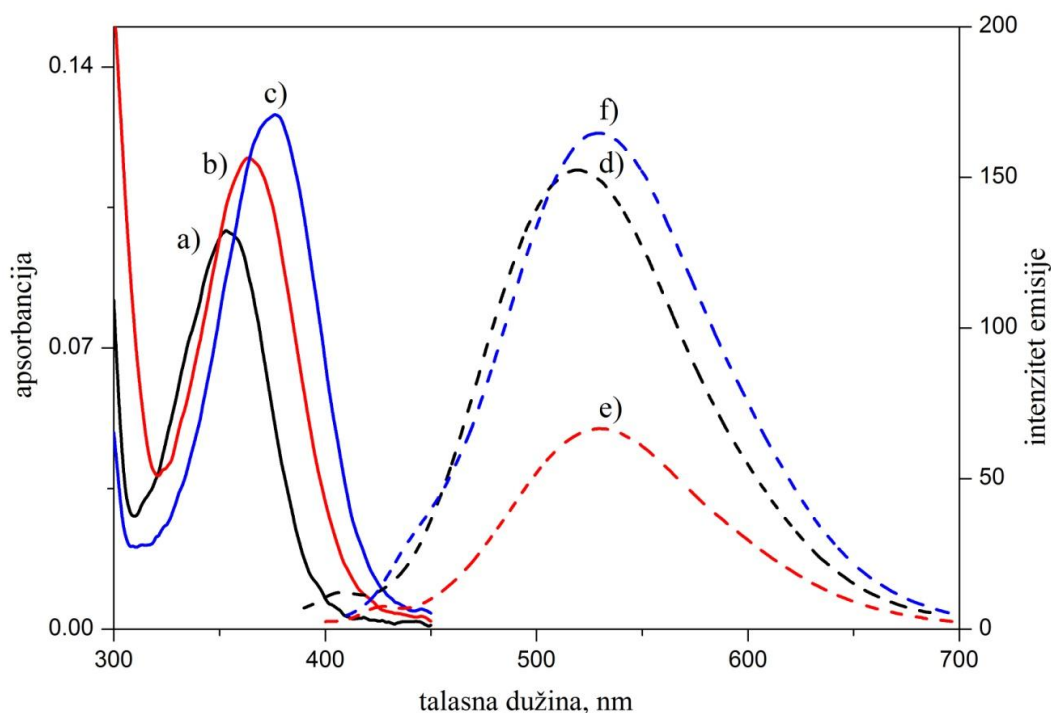
Iako je za strukture sa dvostrukim prstenom uočen povećan afinitet za površinu pojedinih metalnih oksida ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i određene su različite brzine rekombinacija naelektrisanja [61,115,116], nejasno je kako dodavanje aromatičnog prstena menja intenzitet elektronskog sprežanja [68]. S obzirom da se jedinjenja koja poseduju dva ili više aromatičnih prstenova mnogo teže rastvaraju u polarnim rastvaračima nego jedinjenja sa jednim aromatičnim

prstenom, ona bivaju istisnuta iz rastvora te se očekuju veće vrednosti za  $K_s$  [61]. Na pH 2, pojedine konstante stabilnosti imaju veće vrednosti za jedinjenja sa kondenzovanim prstenovima, dok je na pH 3 dobijen suprotan rezultat. Jedino objašnjenje je da je mehanizam adsorpcije prilično složen i da zavisi od više faktora.



**Slika 3.21.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 2HBA (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu su predstavljene zavisnosti  $1/A=f(1/[2\text{HBA}])$  na 370 nm.

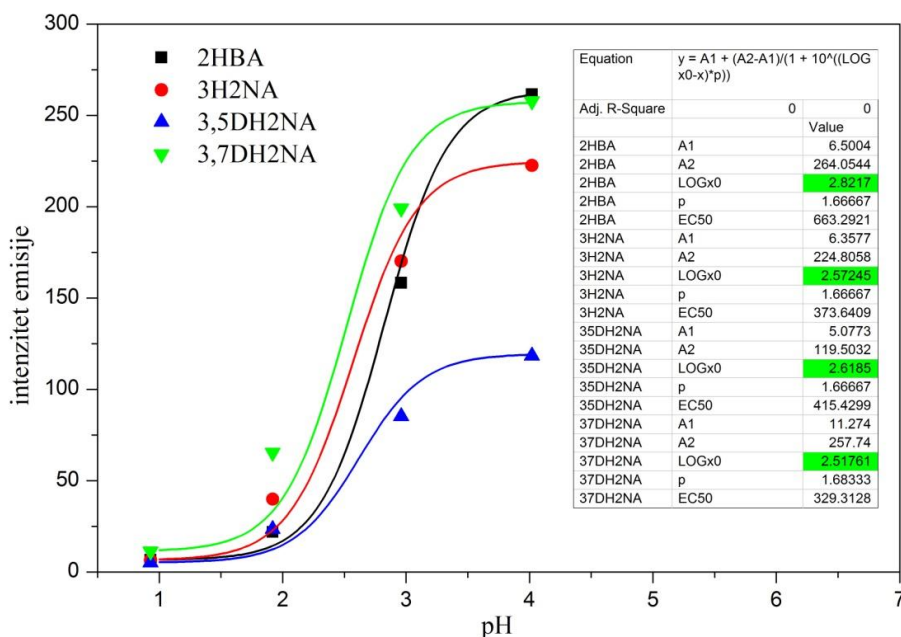
Konstante stabilnosti formiranih CT kompleksa su određivane i na osnovu gašenja fluorescencije liganada usled vezivanja na nanočestice  $\text{TiO}_2$ . Nakon ekscitacije svetlošću talasne dužine manje od  $\lambda_{\text{eks}}=400$  nm, svi ispitivani ligandi u vodenim rastvorima pokazuju široku traku fluorescentne emisije u vidljivoj oblasti (Slika 3.22): 3H2NA ( $\lambda_{\text{eks}}=355$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=520$  nm), 3,5DH2NA ( $\lambda_{\text{eks}}=370$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=530$  nm) i 3,7DH2NA ( $\lambda_{\text{eks}}=380$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=530$  nm). Ove trake fluorescentne emisije se mogu pripisati monomerima liganada u vodenim rastvorima pri malim koncentracijama [126-128]. Intenziteti emisije zavise od protonovanja karboksilne grupe [129] tj. monoanjoni pokazuju veće intenzitete emisije nego neutralni molekuli kiselina (Slika 3.23).



**Slika 3.22.** ApSORPCIONI (a, b, c) I EMISIONI SPEKTRI 50  $\mu\text{M}$  (d, e, f) 3H2NA, 3,5DH2NA I 3,7DH2NA U VODENIM RASTVORIMA NA pH 3.

Dodavanjem nanočestica  $\text{TiO}_2$  rastvoru modifikatora dolazi do postepenog smanjivanja intenziteta emisije što ukazuje da stvaranje CT kompleksa gasi emisiju liganada, tako da su konstante stabilnosti  $K_s$  određivane iz emisionih spektara serija vodenih rastvora koje sadrže konstantne koncentracije liganada ( $C[\text{L}]=50 \mu\text{M}$ ) i rastuće koncentracije  $\text{TiO}_2$  ( $C[\text{Ti}_{\text{površ}}]= 0-90 \mu\text{M}$ ) na pH 2 i pH 3

(Slika 3.24. primer za 3H2NA, ostali ligandi predstavljeni su u Prilogu A, Slike A12 i A13).

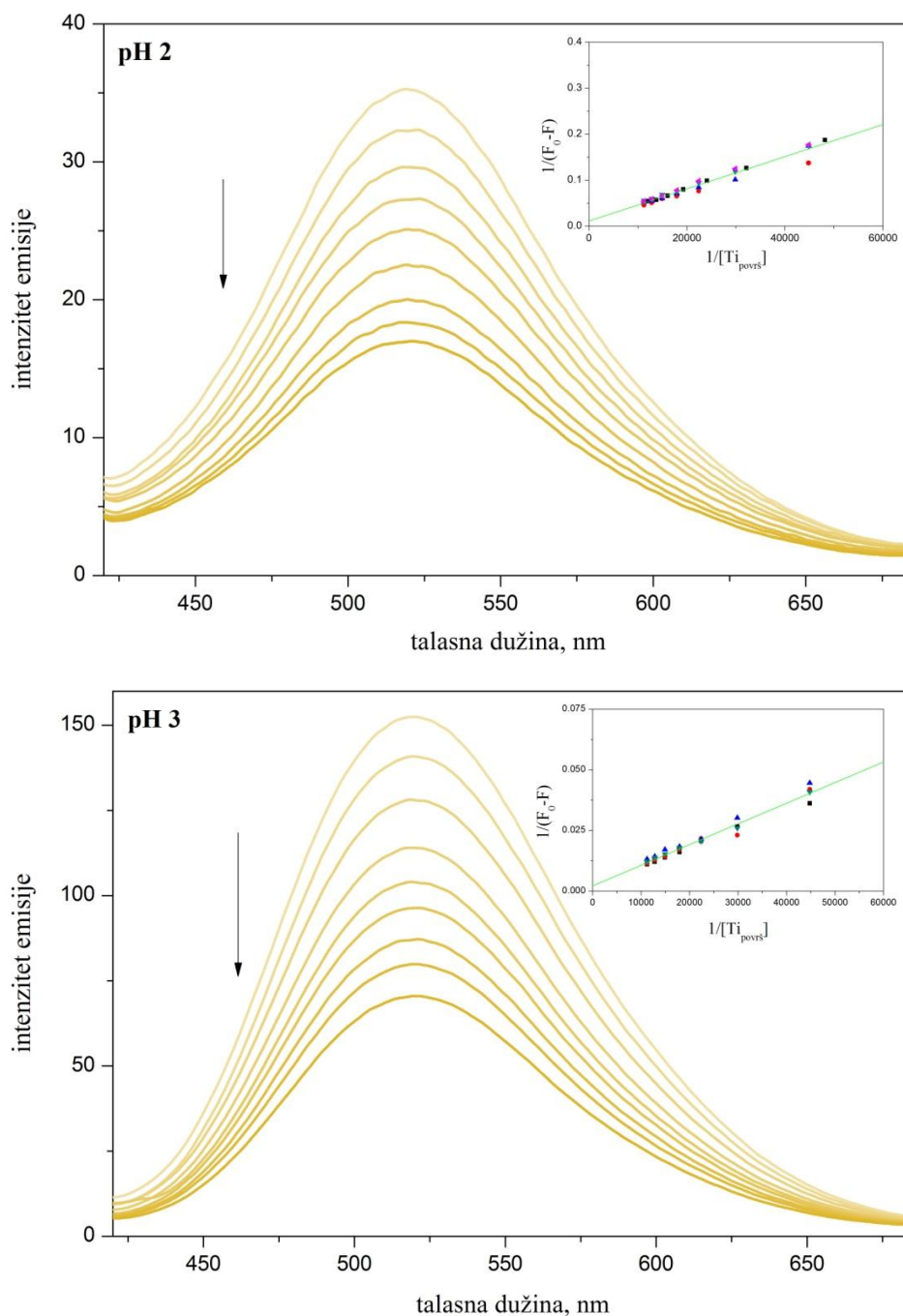


**Slika 3.23.** Zavisnost intenziteta fluorescentne emisije od pH u vodenim rastvorima za 2HBA (2,5  $\mu\text{M}$ , eks. 310 nm, em. 410 nm), 3H2NA (50  $\mu\text{M}$ , eks. 360 nm, em. 520 nm), 3,5DH2NA (50  $\mu\text{M}$ , eks. 370 nm, em. 530 nm) i 3,7DH2NA (50  $\mu\text{M}$ , eks. 380 nm, em. 530 nm).

Koloidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  su dodavane do koncentracije potrebne da se ugasi manje od 50% luminiscencije slobodnog liganda, u cilju umanjavanja efekata primarnog i sekundarnog filtera [43]. Odgovarajuće konstante su izračunate na osnovu Benesi-Hildebrandove zavisnosti [43,130]

$$\frac{1}{F_0 - F} = \frac{1}{K_s(F_0 - F')} \frac{1}{[Ti_{povrs}]} + \frac{1}{F_0 - F'} \quad (3.4)$$

gde je  $F_0$  intenzitet fluorescencije slobodnog liganda,  $F$  je intenzitet fluorescencije u prisustvu određene koncentracije  $\text{TiO}_2$  a  $F'$  je intenzitet fluorescencije pri maksimalnoj koncentraciji  $\text{TiO}_2$  koja dovodi do potpunog gašenja luminiscencije. Analiziranjem zavisnosti  $1/(F_0 - F)$  u funkciji od  $1/[Ti_{povrs}]$  dobijene su prave linije i iz odnosa odsečaka i nagiba određene su vrednosti za  $K_s$  (Tabela 3.5).



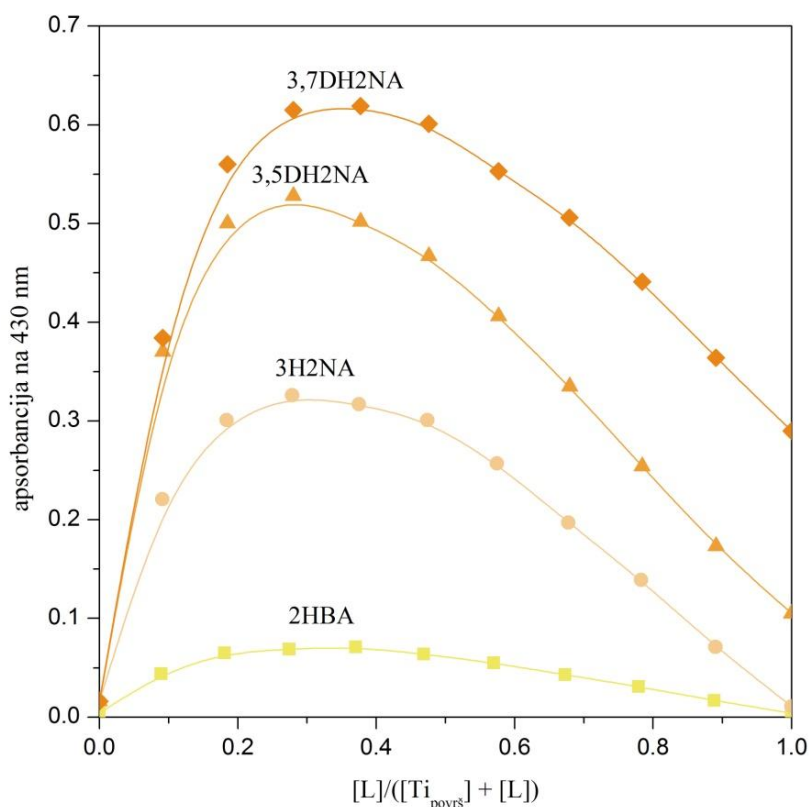
**Slika 3.24.** Emisioni spektri za 3H2NA ( $50 \mu\text{M}$ ) u prisustvu različitih koncentracija  $[Ti_{površ}]$  ( $0-90 \mu\text{M}$ , sa koracima od  $10 \mu\text{M}$ ) u vodenom rastvoru na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). Inset: Benesi-Hildebrandova zavisnost za pet serija merenja.

Konstanta stabilnosti nije određena za kompleks sa 2HBA ( $\lambda_{\text{eks}}=310 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=410 \text{ nm}$ ) zbog velike interferencije apsorpcije/emisije  $TiO_2$  sa emisijom 2HBA na  $410 \text{ nm}$ . Vrednosti za konstante stabilnosti dobijene iz merenja luminiscencije dobro se podudaraju sa rezultatima dobijenim iz apsorpcionih

spektara. Iako se u ovom slučaju dobijaju nešto veće vrednosti, najverovatnije zbog osetljivosti metode kao i zbog prisustva različitog rastvarača (voda umesto smeše metanol/voda), vrednosti za konstante pokazuju isti trend u zavisnosti od pH.

### 3.2.1.3. Određivanje stehiometrijskog odnosa pomoću Džobove metode kontinuiranih varijacija

I u slučaju površinske modifikacije ispitivanim ligandima salicilatnog tipa stehiometrijski odnos između površinskih  $Ti^{4+}$  jona i liganada u CT kompleksima je proveravan Džobovom metodom. Karakteristične Džobove krive predstavljene na Slici 3.25 dostižu maksimum vrednosti za molski udeo od  $[L]/([Ti_{površ}] + [L]) \approx 0.33$ , čime se potvrđuje daje molarni odnos između površinskih  $Ti^{4+}$  jona i liganada u kompleksu 2:1.



**Slika 3.25.** Džobove krive ekvimolarnih rastvora za ligand- $TiO_2$  komplekse;  $[Ti_{površ}] + [L] = \text{konstantno (1 mM)}$ .

### 3.2.1.4. Vreme života fluorescencije

Gašenje fluorescencije se obično opisuje Štern-Folmerovom jednačinom [43]

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Q], \quad (3.5)$$

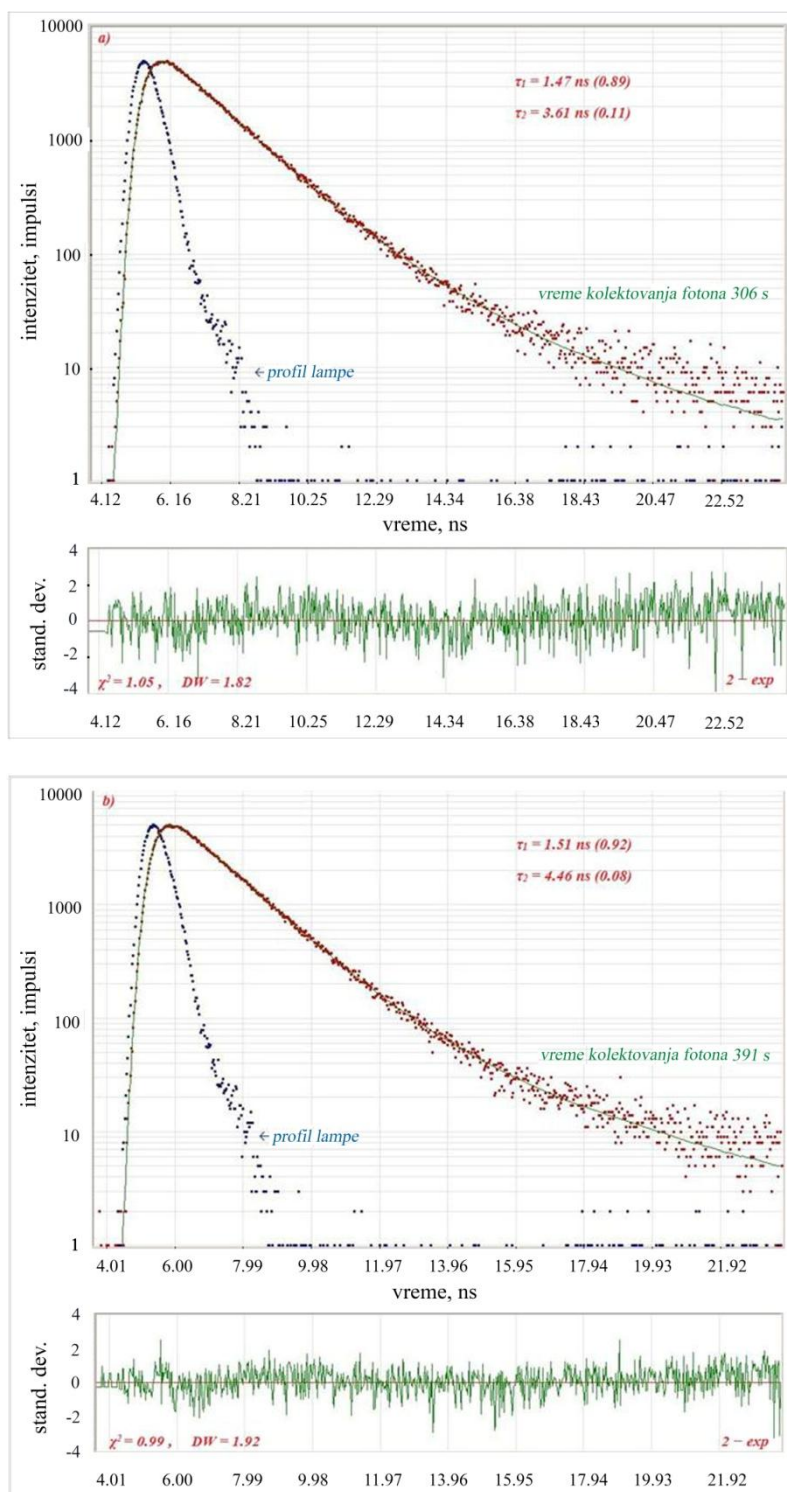
gde su  $F_0$  i  $F$  intenziteti fluorescencija fluorofore u odsustvu odnosno prisustvu "gasitelja",  $K_{SV}$  je Štern-Folmerova konstanta a  $[Q]$  je koncentracija gasitelja. U slučaju ispitivanih liganada salicilatnog tipa zavisnost između  $F_0/F$  i  $[Ti_{površ}]$  daje rastuću krivu, što ukazuje na statičku prirodu gašenja. S obzirom da je merenje života fluorescencije najpouzdaniji metod za nedvosmisleno razlikovanje statičkog i dinamičkog gašenja fluorescencije [43], proučavali smo uticaj nanočestica  $TiO_2$  na vreme života fluorescencije liganada u vodenim rastvorima na pH 3 i dobijeni rezultati su predstavljeni u Tabeli 3.6.

**Tabela 3.6.** Vremena života fluorescencije ( $\tau$ ), udeoni doprinosi ( $\alpha$ ) i  $\chi^2$  vrednosti za čiste modifikatore i vezane na  $TiO_2$  u vodenim rastvorima na pH 3<sup>a)</sup>.

Sistem	$\tau_1$ (ns)	$\alpha_1$	$\tau_2$ (ns)	$\alpha_2$	$\chi^2$
50 $\mu$ M 3H2NA	1,47	0,89	3,61	0,11	1,05
50 $\mu$ M 3H2NA + 20 $\mu$ m $Ti_{površ}$	1,51	0,92	4,46	0,08	0,99
50 $\mu$ M 3,5DH2NA	0,77	0,96	4,70	0,04	1,16
50 $\mu$ M 3,5DH2NA + 20 $\mu$ m $Ti_{površ}$	0,77	0,95	4,78	0,05	1,19
50 $\mu$ M 3,7DH2NA	1,39	0,90	3,96	0,10	1,09
50 $\mu$ M 3,7DH2NA + 20 $\mu$ m $Ti_{površ}$	1,44	0,94	3,51	0,06	1,05

<sup>a)</sup>Talasna dužina ekscitacije  $\lambda_{eks}$  = 342 nm; Talasne dužine emisije  $\lambda_{em}$  = 520 nm (3H2NA) i  $\lambda_{em}$  = 530 nm (3,5DH2NA, 3,7DH2NA).

Dobijene krive zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu imaju bieksponencijalni oblik predstavljen jednačinom 2.1 (Slika 3.26 primer za 3H2NA, ostali ligandi predstavljeni su u Prilogu A, Slike A14 i A15) u oba slučaja, i u odsustvu i u prisustvu  $TiO_2$ .



**Slika 3.26.** Kriva zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu za  $50 \mu\text{M}$   $3\text{H}_2\text{NA}$  (a) i  $50 \mu\text{M}$   $3\text{H}_2\text{NA} + 20 \mu\text{M}$   $\text{Ti}_{\text{površ}}$  (b) u vodenim rastvorima na pH 3. Emisija je merena na 520 nm nakon ekscitacije talasnom dužinom od 342 nm. Parametri analiziranja bieksponencijalne krive (distribucija reziduala,  $\chi^2$  i DW parametar) dati su na slici.



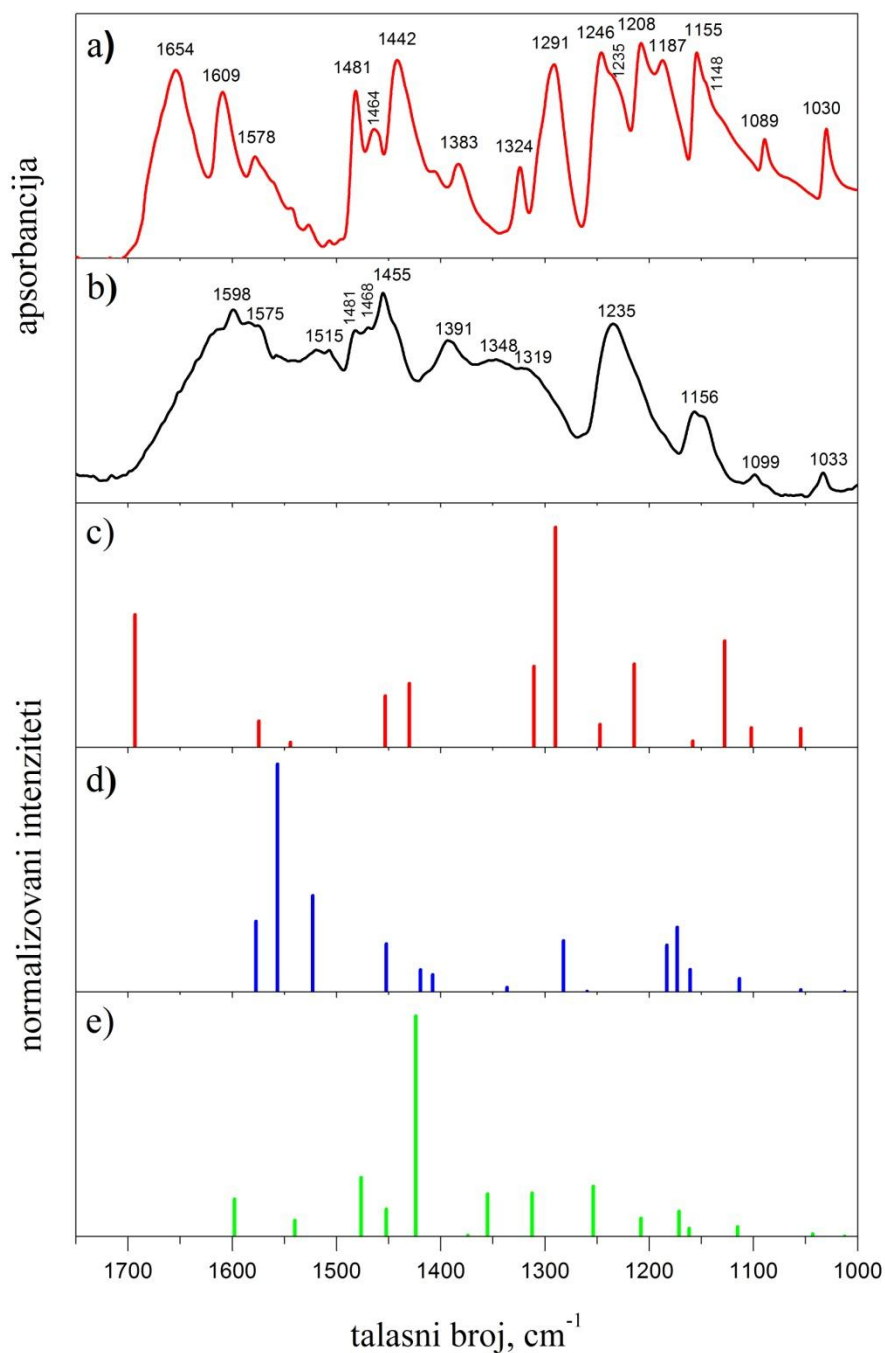
Analiziranjem bieksponencijalnih krivih ( $I(t) = \alpha_1 \exp(-t/\tau_1) + \alpha_2 \exp(-t/\tau_2)$ ) dobijaju se dva vremena života, kraće  $\tau_1$  i duže  $\tau_2$ , sa odgovarajućim udeonim doprinosima  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ . Merenjem vremena života fluorescencije slobodnih liganada na pH 2 i pH 4, gde su u većini prisutni neutralni molekuli odnosno monoanioni, zaključeno je da kraće vreme života odgovara emisiji monoaniona a duže vreme života emisiji neutralnih molekula. Takođe, dobijeni udeoni doprinosi  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  približno odgovaraju odnosu monoaniona i neutralnih molekula liganada na pH 3. Pošto dodavanjem koloidnih nanočestica TiO<sub>2</sub> ne dolazi do promene vremena života fluorescencije liganada, već se samo povećava vreme snimanja (kolektovanja) do zadate granice broja fotona, može se zaključiti da dolazi do procesa statičkog gašenja fluorescencije, čime se potvrđuje formiranje nefluorescentnih CT kompleksa.

### 3.2.1.5. Vezivanje liganada na površinu nanočestica TiO<sub>2</sub>

ATR-FTIR spektri 2-hidroksibenzojeve (salicilne) kiseline, slobodne i adsorbovane na nanočesticama TiO<sub>2</sub> predstavljeni su na Slici 3.27. Glavne trake i njihova asignacija [65,94,97,98,100,102,117,131] u slobodnoj (protonovanoj) kiselini (Slika 3.27, a) su sledeće: Savijajuće vibracije benzenovog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$  odgovaraju trakama na 1609, 1578, 1481, 1464 i 1442 cm<sup>-1</sup>. Trake u oblasti 1400-1160 cm<sup>-1</sup>, i to na 1383, 1324, 1291, 1246, 1235, 1208 i 1187 cm<sup>-1</sup>, mogu se pripisati savijajućim i/ili istežućim vibracijama fenolne OH grupe  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})/\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  sa doprinosom istežućih vibracija karboksilne grupe  $\nu(\text{C-COOH})$  u trakama na 1246 i 1235 cm<sup>-1</sup> kao i savijajućih vibracija  $\nu(\text{C-OH u COOH})$  u traci na 1324 cm<sup>-1</sup>. Trake na 1155, 1148, 1089 i 1030 cm<sup>-1</sup> su savijajuće CH vibracije  $\delta(\text{C-H})$ . Veoma izražena istežuća vibracija karbonilne grupe  $\nu(\text{C}=\text{O})$  na 1654 cm<sup>-1</sup>, koja postoji samo kod kiseline u protonovanom obliku [94,97,102], doprinosi takođe trakama na 1609 i 1578 cm<sup>-1</sup>.

Adsorpcijom salicilne kiseline na nanočestice TiO<sub>2</sub> (Slika 3.27, b) dolazi do potpunog nestanka traka na 1654, 1291, 1208 i 1187 cm<sup>-1</sup> i pomeranja trake na 1246 cm<sup>-1</sup> ka manjem talasnom broju na 1235 cm<sup>-1</sup>, ukazujući na jaku interakciju fenolne grupe sa površinom TiO<sub>2</sub> [131]. Pošto ove trake odgovaraju vibracijama fenolne i karbonilne grupe, očigledno je da obe grupe imaju učešća u vezivanju na površinske Ti<sup>4+</sup> jone. Pojavljivanje traka na 1575 i dubleta na 1391/1348 cm<sup>-1</sup> se može pripisati asimetričnim odnosno simetričnim istežućim vibracijama karboksilatne grupe [94,97], dok nestanak istežuće vibracije karbonilne grupe  $\nu(\text{C}=\text{O})$  na 1654 cm<sup>-1</sup> dokazuje deprotonovanje COOH grupe kao posledicu njenog vezivanja na površinske Ti<sup>4+</sup> jone sa formiranjem delokalizovane karboksilatne grupe [99,101]. Vezivanje na površinu TiO<sub>2</sub> takođe utiče na vibracije prstena jer su trake istežućih  $\nu(\text{C}=\text{C})$  vibracija malo pomerene ka manjim talasnim brojevima, ukazujući da formiranje CT kompleksa menja elektronsku raspodelu i simetriju prstena [131]. U literaturi su predstavljeni rezultati prema kojima formirani CT kompleks može biti bidentatni mononuklearni (helatni) i/ili bidentatni binuklearni (bridging) kompleks [34,35,42,65,94-97,100,101].

Pošto je vrednost razlike između asimetrične i simetrične istežuće vibracije karboksilatne grupe u formiranom kompleksu ( $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{asim}} - \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sim}} = 184/227 \text{ cm}^{-1}$ ) skoro ista kao u slučaju nevezane salicilne kiseline ( $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = 185/229 \text{ cm}^{-1}$ ) [94,97] najverovatnije dolazi do formiranja bidentatnog binuklearnog kompleksa. Ovaj zaključak je potvrđen i rezultatom dobijenim na osnovu Džobove krive (Slika 3.25), gde je molarni odnos između površinskih Ti<sup>4+</sup> jona i molekula 2HBA u kompleksu 2:1.



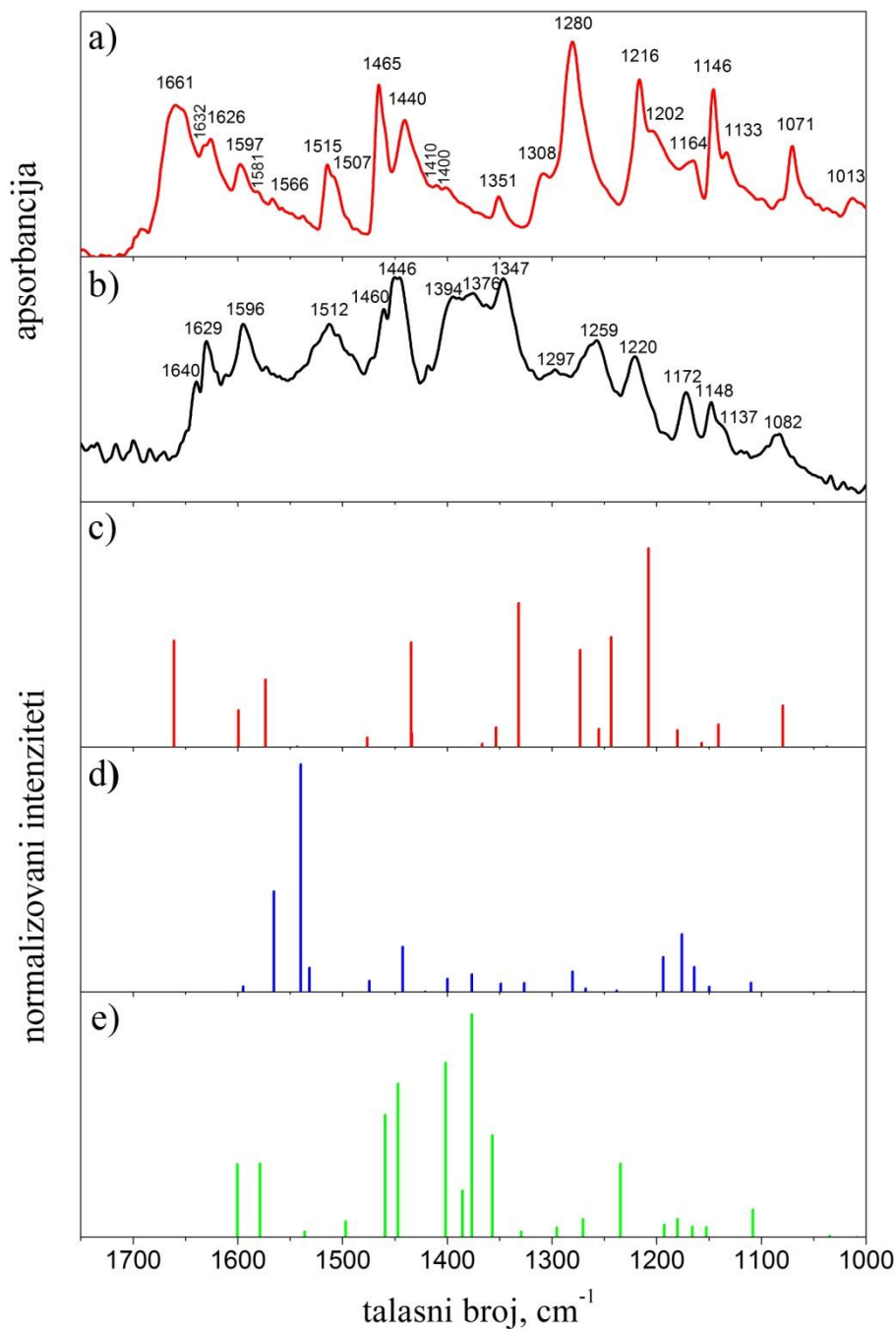
**Slika 3.27.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 2HBA i b) 2HBA adsorbovanog na nanočestice  $\text{TiO}_2$ ; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za vezane strukture 1, 2 i 3 (c-e).

ATR-FTIR spektri 3-hidroksi-2-naftalenske kiseline, slobodne i adsorbovane na nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , su predstavljeni na Slici 3.28. Glavne trake i njihova asignacija [99,117] u slobodnoj (protonovanoj) kiselini (Slika 3.28, a) su sledeće: Istežuće vibracije benzenovog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$  koje odgovaraju trakama na

talasnim brojevima iznad  $1400\text{ cm}^{-1}$ , na  $1626$ ,  $1597$ ,  $1515$ ,  $1465$  i  $1440\text{ cm}^{-1}$ , spregnute su sa vibracijama karboksilne i fenolne grupe u oblasti talasnih brojeva iznad  $1500\text{ cm}^{-1}$  [99]. Trake u oblasti  $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , i to na  $1351$ ,  $1308$ ,  $1280$ ,  $1216$  i  $1202\text{ cm}^{-1}$ , mogu se pripisati savijajućim i/ili istežućim vibracijama fenolne OH grupe  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})/\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$ , koje su snažno spregnute sa istežućim vibracijama karboksilne grupe. U oblasti spektra ispod  $1200\text{ cm}^{-1}$  dominiraju savijajuće CH vibracije  $\delta(\text{C-H})$  na  $1164$ ,  $1146$ ,  $1133$  i  $1071\text{ cm}^{-1}$ . Veoma izražena traka istežuće vibracije na  $1661\text{ cm}^{-1}$  postoji samo u protonovanom obliku kiseline i može se označiti kao istežuća vibracija karbonilne grupe  $\nu(\text{C=O})$ .

Adsorpcija 3H2NA na nanočestice  $\text{TiO}_2$  (Slika 3.28, b) dovodi do nestanka trake na  $1661\text{ cm}^{-1}$  i pomeranja najizraženije trake na  $1280\text{ cm}^{-1}$  ka traci nižeg talasnog broja na  $1259\text{ cm}^{-1}$ , ukazujući na snažnu interakciju fenolne grupe sa površinom oksida [99]. Pošto ove trake odgovaraju vibracijama karbonilne odnosno fenolne grupe, očigledno je da obe grupe imaju učešća u vezivanju na površinske  $\text{Ti}^{4+}$  jone. Pojavljivanje traka na  $1596$  i  $1376/1347\text{ cm}^{-1}$  se može pripisati asimetričnim odnosno simetričnim istežućim vibracijama karboksilatne grupe [94,97]. Nestanak istežuće vibracije karbonilne grupe  $\nu(\text{C=O})$  na  $1661\text{ cm}^{-1}$  dokazuje deprotonovanje COOH grupe, što je posledica njenog vezivanja na površinske  $\text{Ti}^{4+}$  jone uz formiranje delokalizovane karboksilatne grupe [99,101]. Vibracije prstena iznad  $1400\text{ cm}^{-1}$  trpe izvesne promene usled interakcije molekula liganda sa površinom  $\text{TiO}_2$ .

Upoređujući vrednost  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{asim}} - \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sim}} = 220/249\text{ cm}^{-1}$ , dobijenu za slučaj formiranog kompleksa  $\text{TiO}_2\text{-}3\text{H}_2\text{NA}$ , sa vrednošću  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = 231/245\text{ cm}^{-1}$  za nevezan 3H2NA monoanjon [99], može se zaključiti da dolazi do formiranja bidentatnog binuklearnog kompleksa. Ovaj zaključak je potvrđen i rezultatom dobijenim na osnovu Džobove krive (Slika 3.25), gde je molarni odnos između površinskih  $\text{Ti}^{4+}$  jona i molekula 3H2NA u kompleksu 2:1. Ovakav rezultat je bio očekivan imajući na umu strukturnu sličnost između molekula 3H2NA i salicilne kiseline.



**Slika 3.28.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 3H2NA i b) 3H2NA adsorbovanog na nanočestice TiO<sub>2</sub>; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za vezane strukture 1, 2 i 3 (c-e).

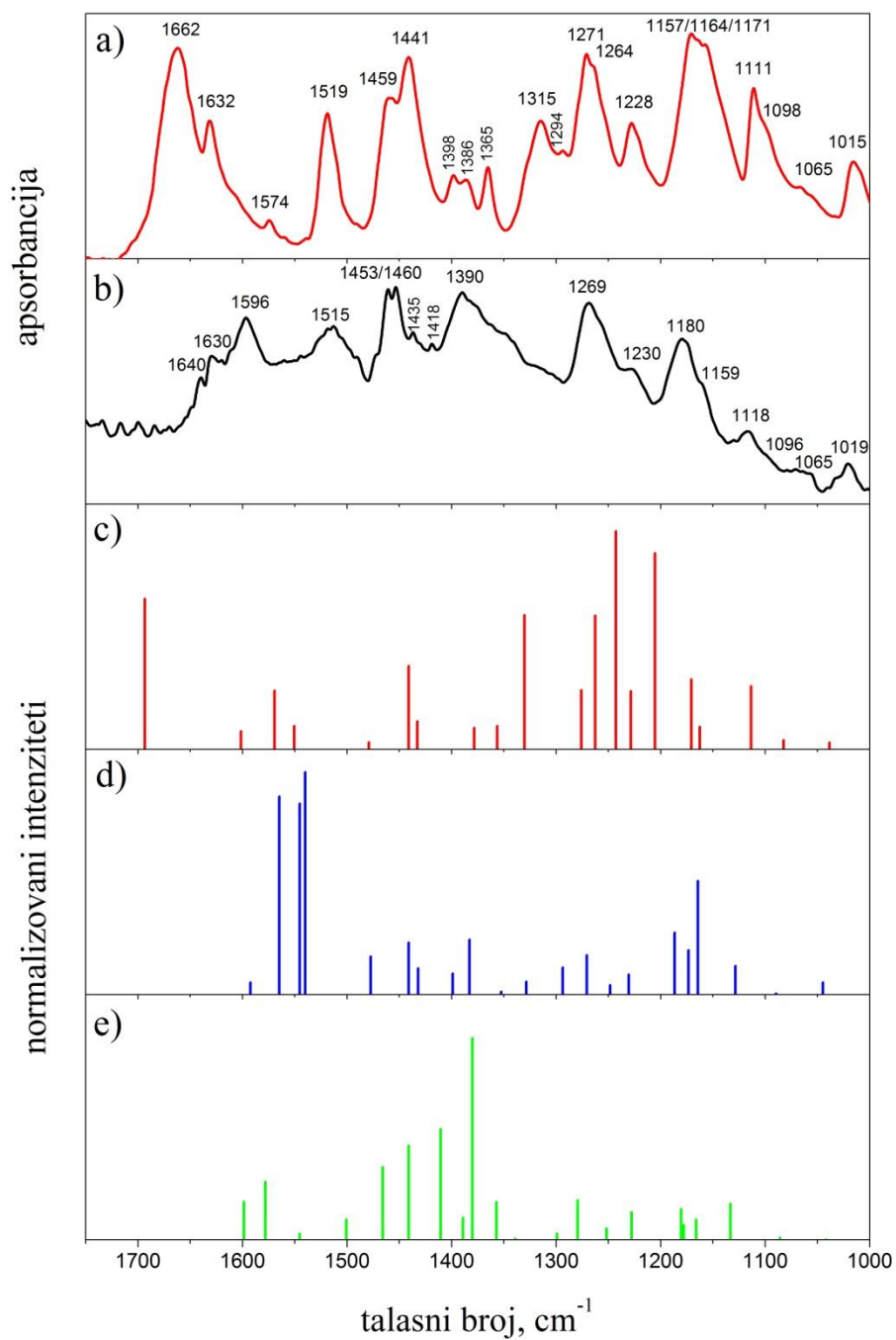
ATR-FTIR spektri 3,5-dihidroksi-2-naftalenske i 3,7-dihidroksi-2-naftalenske kiseline, slobodne i adsorbovane na nanočesticama TiO<sub>2</sub>, su predstavljeni na Slikama 3.29 i 3.30. S obzirom na sličnosti između ovih liganada i 3H2NA odnosno 2HBA, može se izvršiti asignacija [94,97,99,102,117,131] glavnih traka u

slobodnim (protonovanim) kiselinama (Slike 3.29 i 3.30, a). Istežućim vibracijama benzenovog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$  odgovaraju trake u oblasti iznad  $1400\text{ cm}^{-1}$ : 3,5DH2NA ( $1632, 1574, 1519, 1459$  i  $1441\text{ cm}^{-1}$ ); 3,7DH2NA ( $1642, 1614, 1583, 1528, 1481, 1456$  i  $1436\text{ cm}^{-1}$ ). Veoma izražene vibracije na  $1662\text{ cm}^{-1}$  za 3,5DH2NA i  $1692\text{ cm}^{-1}$  za 3,7DH2NA, koje postoje samo u protonovanom obliku kiselina, mogu se pripisati istežućim vibracijama karbonilne grupe  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . Vibracije karbonilne grupe spregnute su sa vibracionim trakama u oblasti  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  [99]: 3,5DH2NA ( $1632$  i  $1574$ , kao i traka na  $1441\text{ cm}^{-1}$ ); 3,7DH2NA ( $1642, 1614$  i  $1583\text{ cm}^{-1}$ ). Trake u oblasti  $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  mogu se označiti kao savijajuće i/ili istežuće vibracije fenolne OH grupe  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})/\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$ : 3,5DH2NA ( $1396, 1386, 1365, 1315, 1271$  i  $1228\text{ cm}^{-1}$ ) i 3,7DH2NA ( $1397, 1361, 1337, 1287, 1258, 1215$  i  $1200\text{ cm}^{-1}$ ), koje su snažno spregnute sa istežućim vibracijama karboksilne grupe. U oblasti spektara ispod  $1200\text{ cm}^{-1}$  dominiraju CH savijajuće vibracije  $\delta(\text{C-H})$ : 3,5DH2NA ( $1171, 1157, 1111, 1065$  i  $1015\text{ cm}^{-1}$ ); 3,7DH2NA ( $1183, 1146, 1132$  i  $1068\text{ cm}^{-1}$ ).

Nakon adsorpcije 3,5DH2NA i 3,7DH2NA na nanočestice  $\text{TiO}_2$  (Slike 3.29 i 3.30, b) najveće razlike između spektara se uočavaju u oblasti  $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  gde se nalaze savijajuće i/ili istežuće vibracije fenolnih OH grupa  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})/\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  sa doprinosom vibracija karboksilne grupe. Stoga je očigledno da obe grupe imaju učešća u vezivanju na površinske  $\text{Ti}^{4+}$  jone. U slučaju 3,5DH2NA intenzitet trake na  $1228\text{ cm}^{-1}$  se smanjuje, dok četiri trake u oblasti  $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  prelaze u jednu izraženu traku na  $1390\text{ cm}^{-1}$ . Najizraženija traka u kompleksu sa 3,7DH2NA pojavljuje se na  $1268\text{ cm}^{-1}$  ukazujući na snažnu interakciju fenolne grupe sa površinom  $\text{TiO}_2$  [99]. Pojavljivanje traka na  $1596$  i  $1390\text{ cm}^{-1}$  za slučaj 3,5DH2NA odnosno  $1604$  i  $1394/1358\text{ cm}^{-1}$  za slučaj 3,7DH2NA, može se pripisati asimetričnim odnosno simetričnim istežućim vibracijama karboksilatne grupe [94,97]. Adsorpcija 3,7DH2NA na nanočestice  $\text{TiO}_2$  takođe dovodi do nestanka trake na  $1692\text{ cm}^{-1}$  utičući takođe na trake na  $1642, 1614$  i  $1583\text{ cm}^{-1}$ . Nestajanje traka koje odgovaraju vibracijama unutar karboksilne

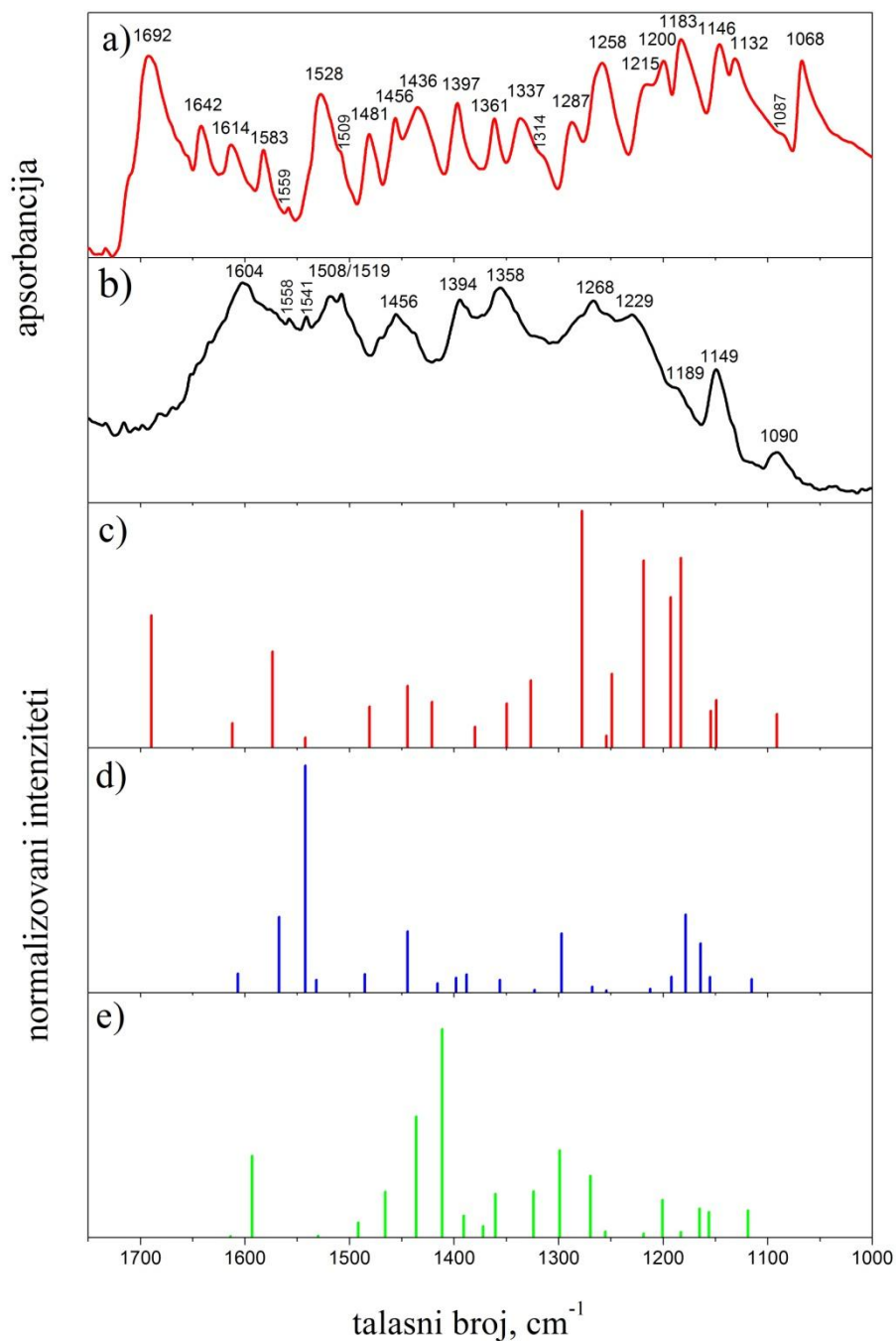
grupe ( $1662$  i  $1441\text{ cm}^{-1}$  za  $3,5\text{DH}_2\text{NA}$ ) i istežućim vibracijama karbonilne grupe  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $1692\text{ cm}^{-1}$  za  $3,7\text{DH}_2\text{NA}$ ) ukazuje na deprotonovanje  $\text{COOH}$  grupe, što je posledica vezivanja liganada na površinske  $\text{Ti}^{4+}$  jone i stvaranja delokalizovane karboksilatne grupe [99,101]. Vibracije prstena iznad  $1400\text{ cm}^{-1}$  takođe trpe izvesne promene zbog vezivanja molekula liganada na površinu  $\text{TiO}_2$ , jer formirani kompleks menja elektronsku raspodelu i simetriju prstena [131].

Kako u slučaju  $3,5\text{DH}_2\text{NA}$  nije uočen karakterističan dublet simetričnih istežućih vibracija karboksilatne grupe, način vezivanja molekula ovog liganda na površinu poluprovodnika se ne može odrediti na osnovu  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$  vrednosti. Međutim, upoređujući vrednost  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{asim}} - \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sim}} = 212/245\text{ cm}^{-1}$  koja je dobijena za slučaj formiranog kompleksa  $\text{TiO}_2\text{-}3,7\text{DH}_2\text{NA}$ , sa vrednošću  $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = 231/245\text{ cm}^{-1}$  za nevezan  $3\text{H}_2\text{NA}$  monoanjon [99], može se zaključiti da dolazi do formiranja bidentatnog binuklearnog kompleksa. Na osnovu Džobovih krivih (Slika 3.25) molarni odnos između površinskih  $\text{Ti}^{4+}$  jona i molekula liganada u kompleksima je 2:1, čime se potvrđuje formiranje bidentatnih binuklearnih kompleksa na površini  $\text{TiO}_2$ .



**Slika 3.29.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 3,5DH2NA i b) 3,5DH2NA adsorbovanog na nanočestice TiO<sub>2</sub>; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za vezane strukture 1, 2 i 3 (c-e).





**Slika 3.30.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 3,7DH2NA i b) 3,7DH2NA adsorbovanog na nanočestice TiO<sub>2</sub>; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za vezane strukture 1, 2 i 3 (c-e).

### 3.2.1.6. DFT proračuni na model sistemima

Pošto eksperimentalni podaci ukazuju da se ligandi vezuju preko dva Ti<sup>4+</sup> jona, za računanje HOMO–LUMO energetskeg procepa koristili smo male model

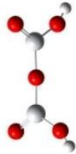
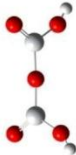
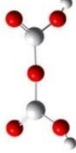
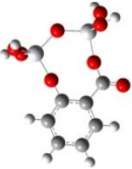
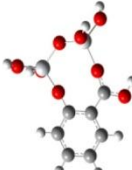
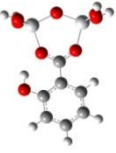







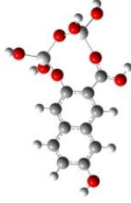

sisteme koji mogu reprezentovati bidentatno binuklearno vezivanje, u kojima su ligandi vezani na dva Ti centra sa jednim atomom O između njih,  $\text{TiO}_2(\text{OH})_4$  (L=ligand). Mali klasteri su neutralizovani protonima na krajnjim kiseonicima, slično modelima koji su korišćeni za proračun na sistemima gde su ligandi vezani za jedan Ti atom u bidentatnom mononuklearnom (helatnom) sistemu,  $\text{TiL}(\text{OH})_2$  [30]. Potpuna optimizacija geometrije kompleksa je izvršena za sledeća tri modela:

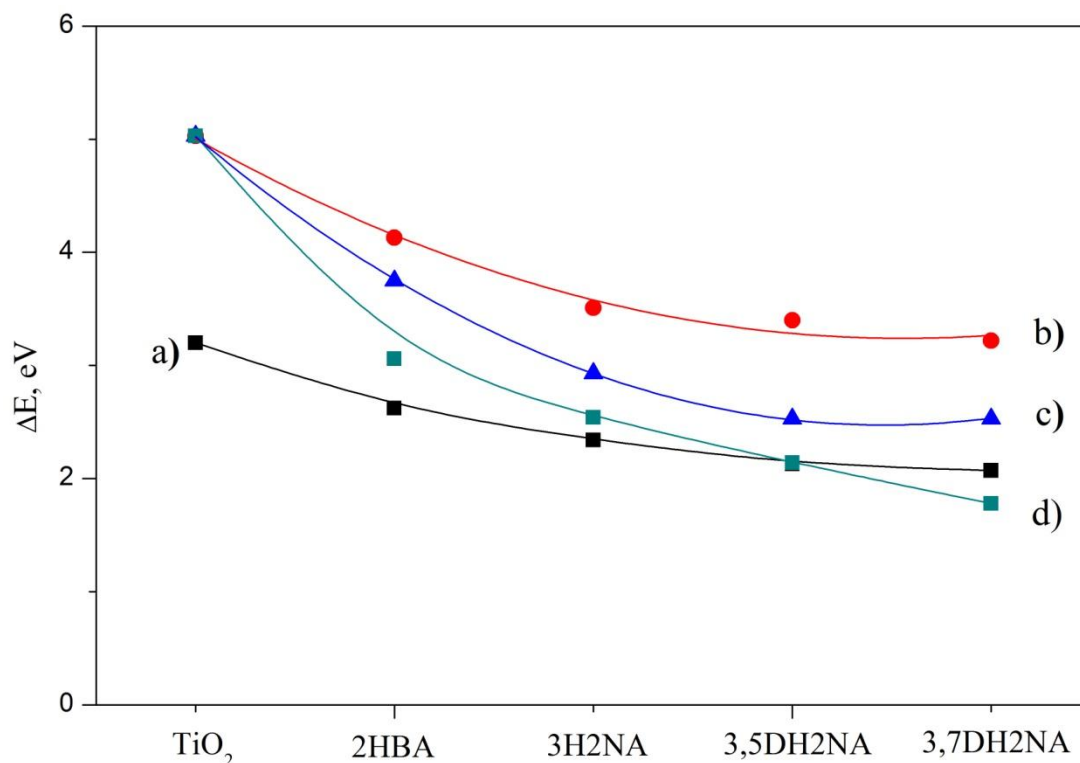
- a) ligand vezan preko C-O veze COOH grupe i C-O veze fenolne OH grupe sa očuvanim karakterom dvostruke veze karbonilne (C=O) grupe (struktura 1),
- b) ligand vezan preko C-O veze COOH grupe i C-O veze fenolne OH grupe gde je karboksilna grupa postala delokalizovana karboksilatna grupa, odnosno izgubljen je karakter dvostruke veze karbonilne grupe (struktura 2), i
- c) ligand vezan samo preko dva kiseonika COOH grupe koja ostaje simetrično delokalizovana (struktura 3).

Optimizovane geometrije i izračunate vrednosti HOMO–LUMO razlika ( $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$ ) ovih model sistema CT kompleksa koristeći klaster  $\text{Ti}_2\text{OL}(\text{OH})_4$  su predstavljene u Tabeli 3.7. Potpuno je očigledno da su  $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$  za model sisteme CT-kompleksa pomerene ka nižim energijama u poređenju sa  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  klasterom (5,03 eV).

Na Slici 3.31, koja ilustruje vrednosti predstavljene u Tabeli 3.7, se može videti da izračunate i eksperimentalno određene vrednosti efektivnog energetskog procepa (Tabela 3.5), pokazuju vrlo sličan trend za sve pretpostavljene strukture. Iako se trendovi za strukture 1 i 2 u većoj meri slažu sa eksperimentalnim podacima, na osnovu izračunatih vrednosti za  $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$  mi nismo u stanju da donesemo nedvosmisleni zaključak o tome koji je najverovatniji način vezivanja u formiranim kompleksima.

**Tabela 3.7.** Optimizovane geometrije za različite  $Ti_2O_3(OH)_4$  modele kompleksa i vrednosti HOMO-LUMO energetskeg razmaka.

Model	Struktura 1	$\Delta E^{HOMO-LUMO}$ , eV	Struktura 2	$\Delta E^{HOMO-LUMO}$ , eV	Struktura 3	$\Delta E^{HOMO-LUMO}$ , eV
$Ti_2O_3(OH)_2$		5,03		5,03		5,03
$Ti_2O(2HBA)(OH)_4$		4,13		3,75		3,06
$Ti_2O(3H2NA)(OH)_4$		3,51		2,93		2,54
$Ti_2O(3,5DH2NA)(OH)_4$		3,40		2,53		2,14
$Ti_2O(3,7DH2NA)(OH)_4$		3,22		2,53		1,78



**Slika 3.31.** Eksperimentalno određeni energetske procepi (a) i izračunate HOMO-LUMO razlike ( $\Delta E^{HOMO-LUMO}$ ) za strukture 1, 2 i 3 (b, c, d, redom).

DFT metodom izračunati su i talasni brojevi vibracionih traka za sve odgovarajuće optimizovane strukture model sistema kompleksa TiO<sub>2</sub> (tri tipa bidentatnog binuklearnog vezivanja TiO<sub>2</sub>L(OH)<sub>4</sub>) u vakuumu. One su korigovane primenom odgovarajuće jednačine skaliranja [118]. Za sve model sisteme koristili smo linearni odnos između eksperimentalnih i izračunatih talasnih brojeva dobijenih za slobodnu salicilnu kiselinu sa jakim intramolekulskom OH...C=O vodoničnom vezom [132],  $v_{\text{eksp}} = 0,8919 v_{\text{izrač}} + 103,049$  (vrednost korelacionog koeficijenta 0,996). Tako korigovane vibracione trake su predstavljene na Slikama 3.27-3.30, c-e.

Poredeći eksperimentalne i skalirane izračunate spektre u slučaju strukture 1 (Slike 3.27-3.30, c) očigledno je da veoma intenzivne izračunate trake u oblasti 1700-1650 cm<sup>-1</sup>, koje odgovaraju istežućim C=O vibracijama, nedostaju u eksperimentalnim FTIR spektrima TiO<sub>2</sub> kompleksa (slike 3.27-3.30, b). To ukazuje da je ovaj tip vezivanja malo verovatan. Međutim, na osnovu DFT

proračuna vibracionih spektara za strukture 2 (Slike 3.27-3.30, d) i strukture 3 (Slike 3.27-3.30, e) ne može se sa sigurnošću tvrditi koji je najverovatniji način vezivanja jer oba načina mogu biti uključena, ali sa različitim doprinosima.

Postojanje razlika između izračunatih skaliranih i eksperimentalnih spektara se može delimično pripisati činjenici da su proračuni rađeni na izolovanim molekulima liganada vezanim na mali TiO<sub>2</sub> klaster, bez razmatranja njihove dodatne interakcije sa površnom anatasa i drugim vezanim molekulima. Uz ovu napomenu, slaganje između naših eksperimentalnih rezultata i modelovanja je prihvatljivo.

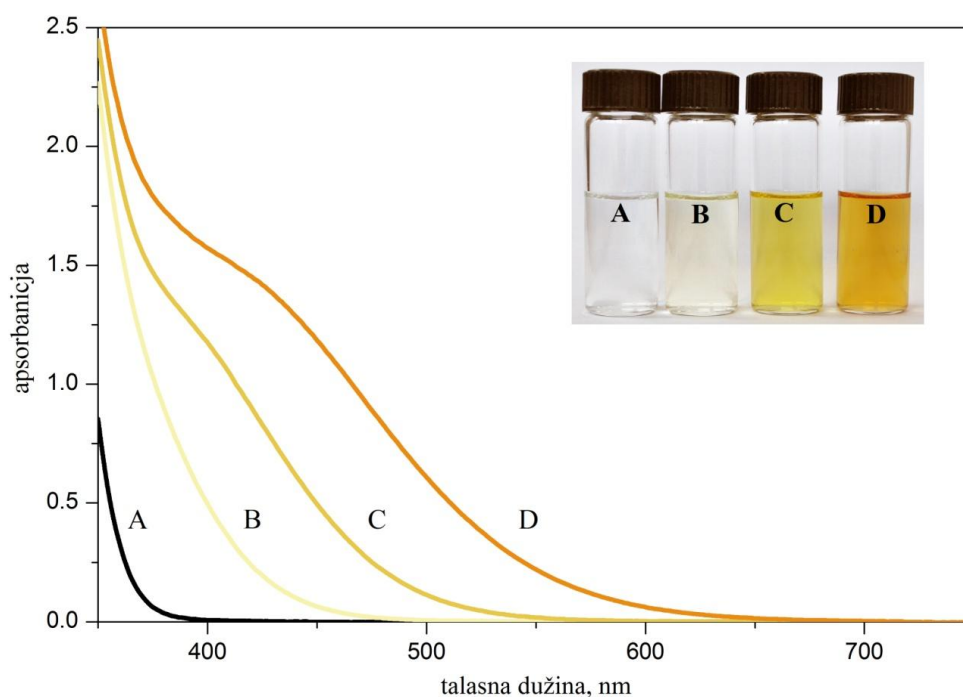
Literaturni podaci su sporni da li se benzoeva kiselina, koja poseduje samo COOH funkcionalnu grupu, vezuje na površinu TiO<sub>2</sub> [32,38,42,66,94,95]. Prema našim FTIR rezultatima (spektri nisu predstavljeni) koji su dobijeni za kompleks TiO<sub>2</sub> sa benzoevom kiselinom, možemo zaključiti da u slučaju benzoeve kiseline ne dolazi do vezivanja preko karboksilne grupe. Jedan od mogućih razloga za to je formiranje dimera benzoeve kiseline preko intermolekulske vodonične veze koja je energetski povoljnija nego formiranje karboksilatnog tipa veze sa Ti<sup>4+</sup> jonima [133]. Shodno tome, može se pretpostaviti da u formiranim kompleksima dolazi do vezivanja kao u strukturama 2 i 3, s tim što je poslednja struktura manje verovatna. Čak i struktura 1 može biti prisutna ali sa veoma malim doprinosom. U strukturi 2 nevezani kiseonik je zatvoren sa H atomom što je model za različite interakcije ovog delokalizovanog atoma kiseonika [134,135]. Dakle, struktura u kojoj je ligand vezan na dva površinska Ti<sup>4+</sup> jona preko C-O iz fenolne OH grupe i C-O iz COOH grupe, u kojoj je karboksilna grupa predstavljena kao delokalizovana karboksilatna grupa, je najverovatniji tip vezivanja za ispitivane ligande salicilatnog tipa [94,95,99,101].

### 3.2.2. Uticaj širenja $\pi$ -elektronskog sistema u strukturi liganada salicilatnog tipa sa fenolnom OH grupom na položaju 1 na karakteristike formiranih CT kompleksa

Promena optičkih karakteristika nanočestica  $\text{TiO}_2$  je ispitivana i površinskom modifikacijom ligandima salicilatnog tipa koji poseduju dva spojena benzenova prstena sa fenolnom OH grupom u položaju 1, i to 1-hidroksi-2-naftalenskom kiselinom (1H2NA) i 1,4-dihidroksi-2-naftalenskom kiselinom (1,4DH2NA).

#### 3.2.2.1. Optičke karakteristike površinski modifikovanih nanočestica $\text{TiO}_2$

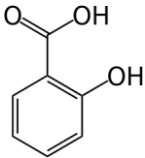
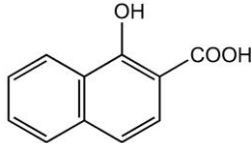
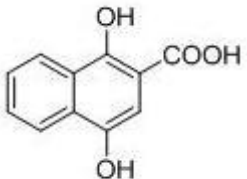
Optički pomeraj nastao usled površinske modifikacije nanočestica  $\text{TiO}_2$  različitim površinski aktivnim liganadima salicilatnog tipa sa fenolnom OH grupom na položaju 1 je predstavljen na Slici 3.32 dok su vrednosti odgovarajućih efektivnih energetskeg procepa date u Tabeli 3.8.



**Slika 3.32.** Apsorpcioni spektri površinski modifikovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  (45 Å) (20 mM, u rastvoru metanol/voda=90/10, pH 2) sa različitim ligandima (0,33 mM). A: čist  $\text{TiO}_2$ ; B: 2HBA; C: 1H2NA; D: 1,4DH2NA. Molekulske strukture liganada su predstavljene u Tabeli 3.8.

Apsorpcioni spektri nastalih CT kompleksa imaju nove široke trake sa blago izraženim maksimumom na oko 390 nm za 1H2NA (kriva C) i na oko 410 nm za 1,4DH2NA (kriva D), koje se dalje prostiru u vidljivu oblast spektra. Određivanjem odgovarajućih talasnih dužina početaka apsorpcije iz apsorpcionih spektara površinski modifikovanih nanočestica TiO<sub>2</sub> (550 nm za 1H2NA i 650 nm za 1,4DH2NA) izračunate su vrednosti energija efektivnog energetskog procepa ( $E_g^{ef}=hc/\lambda$ ) za 1H2NA (2,3 eV) i 1,4DH2NA (1,9 eV) i vidi se da su one manje u poređenju sa 2HBA (2,6 eV). Kao i u prethodnim slučajevima, ovi rezultati ukazuju na slične elektrohemijske potencijale poluprovodničkih nanočestica modifikovanih sa izabranom klasom liganada salicilatnog tipa a time i na sličnost vezanih struktura.

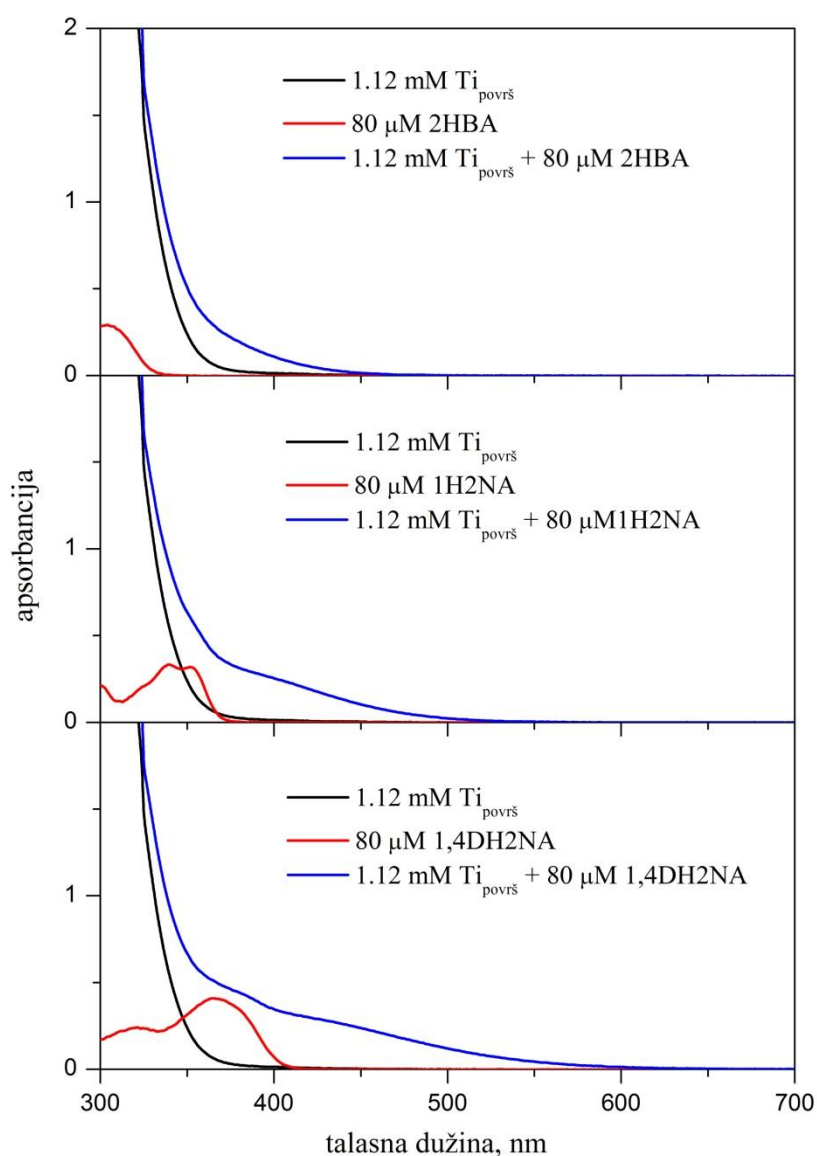
**Tabela 3.8.** Ligandi koji su korišćeni za modifikaciju nanočestica TiO<sub>2</sub>, njihove strukturne formule, Benesi-Hildebrandove konstante stabilnosti ( $K_s$ ) i vrednosti efektivnog energetskog procepa ( $E_g^{ef}$ ) nakon vezivanja.

Ligand	Strukturna formula	$K_{spH^2}$ , M <sup>-1 a)</sup>	$K_{spH^3}$ , M <sup>-1 a)</sup>	$E_g^{ef}$ , eV
2HBA		3800	2200	2,6
1H2NA		4300	2500	2,3
1,4DH2NA		4500	2500	1,9

<sup>a)</sup>Talasnne dužine na kojima su merene apsorbcije za određivanje konstanti stabilnosti kompleksa su 370 nm (2HBA), 400 nm (1H2NA) i 440 nm (1,4DH2NA). Konstante stabilnosti su određene u rastvorima metanol/voda=90/10 sa greškom od 5 % (pH 2) i 10 % (pH 3).

### 3.2.2.2. Određivanje konstanti stabilnosti kompleksa

Za određivanje konstanti stabilnosti formiranih CT kompleksa primenjena je Benesi-Hildebrandova analiza za molekulske komplekse, jer formirani CT kompleksi, kao i u prethodnim slučajevima, poseduju optičke karakteristike koje se razlikuju od njihovih konstituenata. Naime, konstituenti ne apsorbuju u istom delu vidljivog spektra gde apsorbuju kompleksi (Slika 3.33).



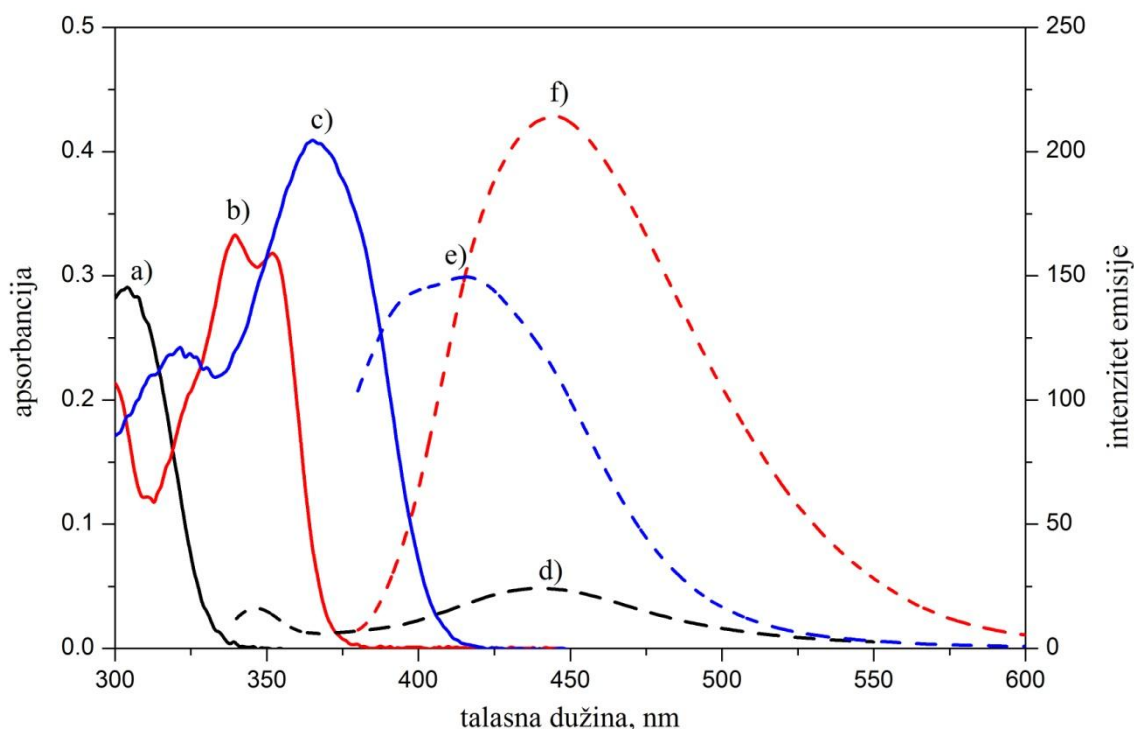
**Slika 3.33.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $TiO_2$  (crne linije), nevezanih liganada (crvene linije) i ligand- $TiO_2$  CT kompleksa (plave linije) pri 15% pokrivenosti površine nanočestica  $TiO_2$  u smeši metanol/voda=90/10 (zapreminski odnos) na pH=2.



Vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa su određivane iz apsorbancije serija rastvora koje sadrže konstantnu koncentraciju nanočestica  $\text{TiO}_2$  ( $C_{\text{TiO}_2} = 3,6 \text{ mM}$ , tj.  $1 \text{ mM Ti}_{\text{površ}}$ ) i rastuće koncentracije liganada ( $C_{\text{ligand}} = 0-0,6 \text{ mM}$ ) u rastvorima metanol/voda=90/10 na pH 2 i pH 3 (Slika 3.21, primer za salicilnu kiselinu, ostali ligandi su dati u Prilogu A, Slike A16 i A17). Iako su konstante stabilnosti za sve CT komplekse istog reda veličine ( $10^3 \text{ M}^{-1}$ ) i pokazuju dobro slaganje sa literaturnim podacima [22,24], iz tabele 3.8 vidimo da su veće vrednosti dobijene na pH 2 nego na pH 3. Na osnovu vrednosti kiselinskih konstanti za 2HBA ( $\text{pK}_k^{2\text{HBA}}=2,88$ ) i 1H2NA ( $\text{pK}_k^{1\text{H2NA}}=2,70$ ) [115], izračunato je da je procenat salicilatnih monoaniona na pH 2 10-20% i na pH 3 60-70%. Jasno je na osnovu vrednosti  $\text{pH}_{\text{zpc}} \approx 5,9$  za  $\text{TiO}_2$  [125] da je u kiseloj sredini površina  $\text{TiO}_2$  pozitivno naelektrisana usled protonovanja OH grupa. Dakle, moglo bi se očekivati da se efikasnije vezivanje (veće vrednosti za  $K_s$ ) postiže za onu vrednost pH na kojoj je površina  $\text{TiO}_2$  pozitivno naelektrisana a većina molekula kiseline deprotonovana i nosi negativno naelektrisanje. Pošto je ovo u suprotnosti sa našim rezultatom, verovatno da elektrostatičko privlačenje nije najvažniji faktor koji određuje adsorpciju [34,35], odnosno mehanizam vezivanja je složeniji i zavisi od više faktora. Kao što je i bilo očekivano, u ispitivanim kompleksima konstante stabilnosti za strukture sa dvostrukim prstenom su nešto veće za obe pH vrednosti [61].

Konstante stabilnosti formiranih CT kompleksa su određivane i na osnovu gašenja fluorescencije liganada usled vezivanja na nanočestice  $\text{TiO}_2$ . Nakon ekscitacije svetlošću talasne dužine manje od  $\lambda_{\text{eks}}=400 \text{ nm}$ , svi ispitivani ligandi u rastvorima metanol/voda=90/10 na pH 2 pokazuju široku traku fluorescentne emisije u vidljivoj oblasti (Slika 3.34): 2HBA ( $\lambda_{\text{eks}}=310 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=440 \text{ nm}$ ), 1H2NA ( $\lambda_{\text{eks}}=340 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=415 \text{ nm}$ ) i 1,4DH2NA ( $\lambda_{\text{eks}}=340 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=445 \text{ nm}$ ). Ove trake fluorescentne emisije se mogu pripisati monomerima liganada u polarnom rastvaraču pri niskoj koncentraciji [132,136-138]. Intenziteti emisije zavise od protonovanja karboksilatne grupe [129], odnosno, monoanioni imaju

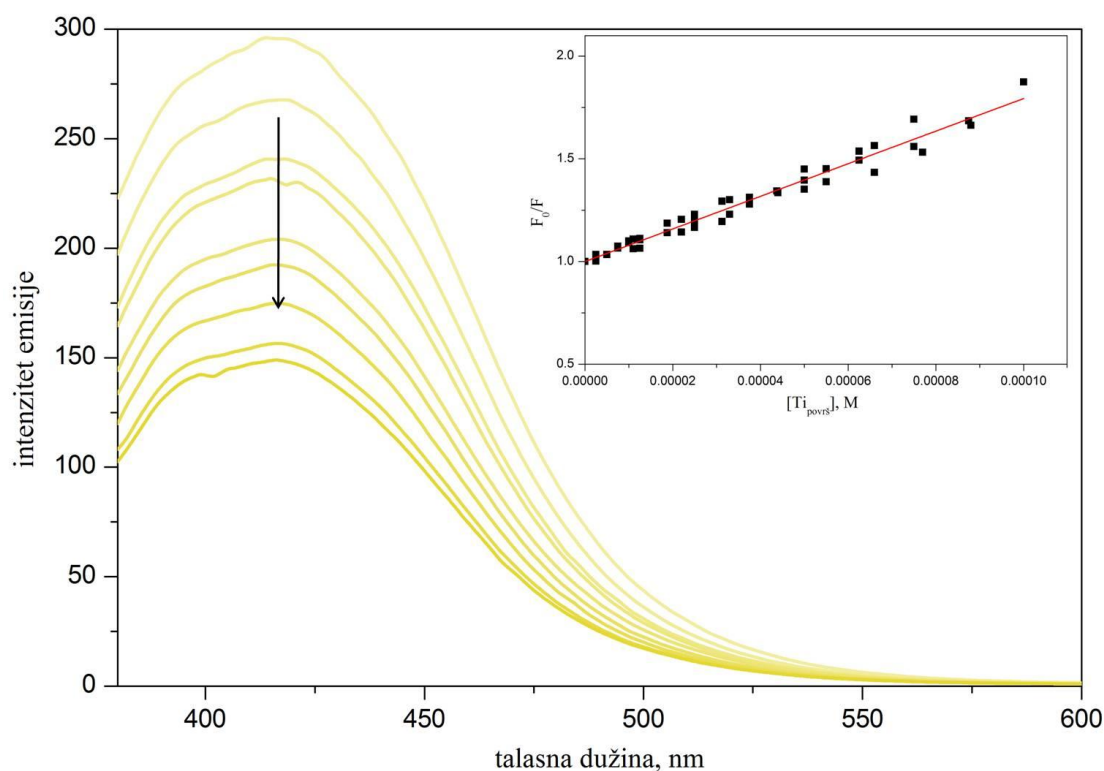
veće emisije u odnosu na neutralne molekule kiselina. Dodavanje nanočestica  $\text{TiO}_2$  rastvorima liganada dovodi do postepenog smanjenja intenziteta emisije ukazujući na njeno gašenje (Slike 3.35 i 3.36). Da bi se umanjili efekti primarnog i sekundarnog unutrašnjeg filtera koloidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  su dodavane do koncentracije potrebne da se ugasi manje od 50% luminiscencije slobodnog liganda [43].



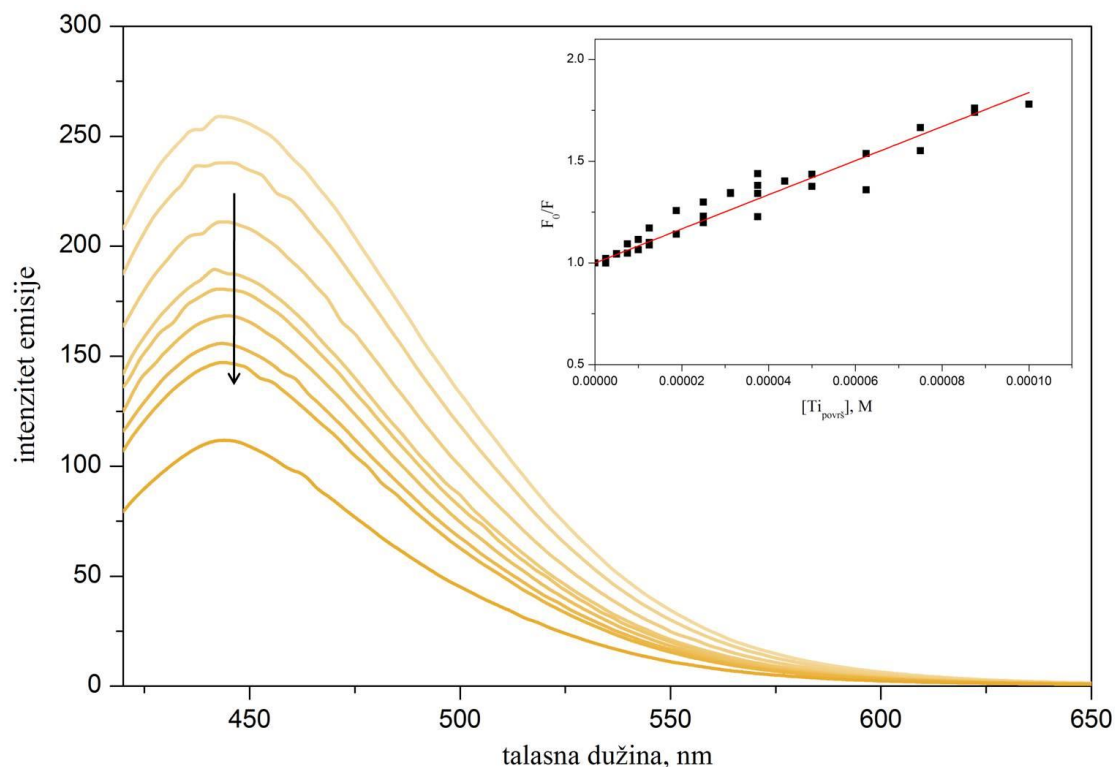
**Slika 3.34.** Apsorpcioni ( $80 \mu\text{M}$ ; a, b, c) i emisijski ( $1 \mu\text{M}$ ; d, e, f) spektri za 2HBA, 1H2NA i 1,4DH2NA u rastvorima metanol/voda=90/10 na pH 2.

Kao što je već pomenuto u odeljku 3.2.1.4, gašenje fluorescencije se obično opisuje Štern-Folmerovom jednačinom [43] (jednačina 3.5). Za 1H2NA (Slika 3.35, inset) i 1,4DH2NA (Slika 3.36, inset) dobijena je linearna zavisnost  $F_0/F$  od  $[\text{Ti}_{\text{površ}}]$ , a iz nagiba pravih određena je vrednost za  $K_{\text{SV}}$  ( $K_{\text{SV}}^{1\text{H}2\text{NA}} = 7900 \pm 100 \text{ M}^{-1}$  i  $K_{\text{SV}}^{1,4\text{DH}2\text{NA}} = 8400 \pm 200 \text{ M}^{-1}$ ). Štern-Folmerova konstanta nije određena za 2HBA pošto  $\text{TiO}_2$  apsorpcija/emisija interferira sa 2HBA emisijom. Dobijena linearna zavisnost mogla bi da ukazuje na dinamičku prirodu gašenja fluorescencije ali takav zaključak nije jednoznačan (odeljak 1.10.1). Merenje

vremena života fluorescencije je najpouzdaniji metod za nedvosmisleno razlikovanje statičkog od dinamičkog gašenja. Rezultati dobijeni iz merenja života fluorescencije liganada u odsustvu i prisustvu nanočestica  $\text{TiO}_2$ , u rastvorima metanol/voda=90/10 na pH 2, predstavljeni su u Tabeli 3.9. Krive zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu imaju bieksponecijalni oblik (jednačina 2.1) u oba slučaju, u odsustvu i prisustvu  $\text{TiO}_2$  (Slike A18 i A19 predstavljene u Prilogu A). Analiziranjem bieksponecijalnih krivih dobijaju se dva vremena života, kraće  $\tau_1$  i duže  $\tau_2$ , sa odgovarajućim udeonim doprinosima  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ . Merenjem vremena života fluorescencije slobodnih liganada na pH 1 i pH 4, gde su u većini prisutni neutralni molekuli odnosno monoanioni, zaključujemo da kraća komponenta odgovara emisiji monoaniona a duža emisiji neutralnih molekula. Dobijeni udeoni doprinosi  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  približno odgovaraju odnosu monoaniona i neutralnih molekula liganada na pH 2.



**Slika 3.35.** Emisioni spektri za 1H2NA (2  $\mu\text{M}$ ) u prisustvu različitih koncentracija  $\text{Ti}_{\text{površ}}$  (0-100  $\mu\text{M}$ , sa koracima od 12,5  $\mu\text{M}$ ) u rastvoru metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). Inset: Štern-Folmerova zavisnost za pet serija merenja ( $\lambda_{\text{eks}}=350 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=415 \text{ nm}$ ).



**Slika 3.36.** Emisioni spektri za 1,4DH2NA ( $2 \mu\text{M}$ ) u prisustvu različitih koncentracija  $\text{Ti}_{\text{površ}}$  ( $0\text{-}100 \mu\text{M}$ , sa koracima od  $12,5 \mu\text{M}$ ) u rastvoru metanol/voda= $90/10$  na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). Inset: Štern-Folmerova zavisnost za pet serija merenja ( $\lambda_{\text{eks}}=390 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=445 \text{ nm}$ ).

**Tabela 3.9.** Vremena života fluorescencije ( $\tau$ ), udeoni doprinosi ( $\alpha$ ) i  $\chi^2$  vrednosti za čiste modifikatore i vezane na  $\text{TiO}_2$  u smeši metanol/voda= $90/10$  na pH 2<sup>a</sup>).

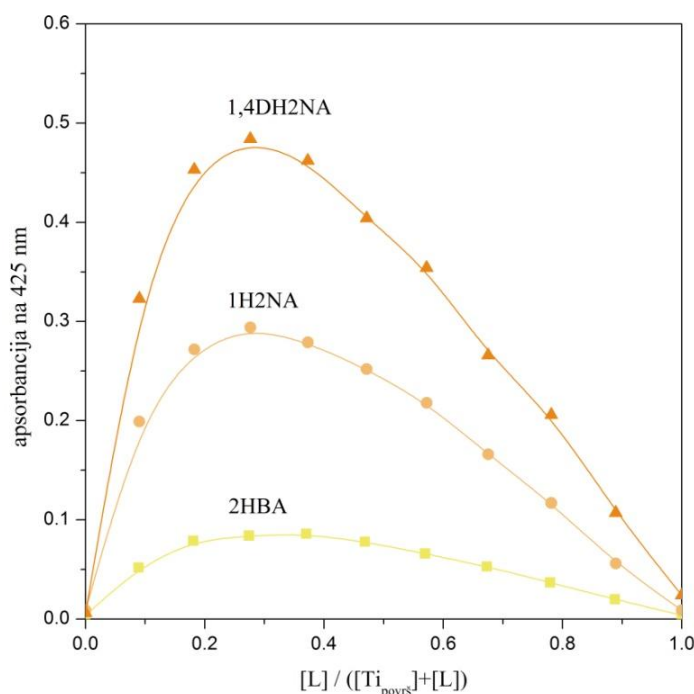
Sistem	$\tau_1$ (ns)	$\alpha_1$	$\tau_2$ (ns)	$\alpha_2$	$\chi^2$
50 $\mu\text{M}$ 1H2NA	0,84	0,01	1,71	0,99	1,09
50 $\mu\text{M}$ 1H2NA + 130 $\mu\text{M}$ $\text{Ti}_{\text{površ}}$	0,75	0,02	1,70	0,98	1,11
50 $\mu\text{M}$ 1,4DH2NA	1,70	0,05	3,70	0,95	1,02
50 $\mu\text{M}$ 1,4DH2NA + 130 $\mu\text{M}$ $\text{Ti}_{\text{površ}}$	1,70	0,05	3,70	0,95	1,21

a) Ekscitaciona talasna dužina  $\lambda_{\text{eks}} = 342 \text{ nm}$ ; emisiona talasna dužina  $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$  (1H2NA) i  $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$  (1,4DH2NA).

Pošto dodavanjem koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  ne dolazi do promena u vrednostima vremena života fluorescencije liganada, može se zaključiti da dolazi do procesa statičkog gašenja fluorescencije, što potvrđuje da se formiraju nefluorescentni CT kompleksi. Dobijene Štern-Folmerove konstante, koje za slučaj statičkog gašenja fluorescencije odgovaraju konstantama vezivanja, istog su reda veličine ( $10^3 \text{ M}^{-1}$ ) kao i konstante dobijene iz apsorpcionih spektara, ali većih vrednosti najverovatnije zbog razlika u osetljivosti metoda.

### 3.2.2.3. Određivanje stehiometrijskog odnosa pomoću Džobove metode kontinuiranih varijacija

Stehiometrijski odnos između površinskih  $\text{Ti}^{4+}$  jona i izabrane klase liganada salicilatnog tipa u CT kompleksima je proveren Džobovom metodom kontinuiranih varijacija. Karakteristične Džobove krive su predstavljene na Slici 4.37 i dostižu maksimum vrednosti za molski udeo od  $[L]/([\text{Ti}_{\text{površ}}]+[L]) \approx 0,33$ , čime se potvrđuje da je molarni odnos između površinskih  $\text{Ti}^{4+}$  jona i liganada u kompleksu 2:1.



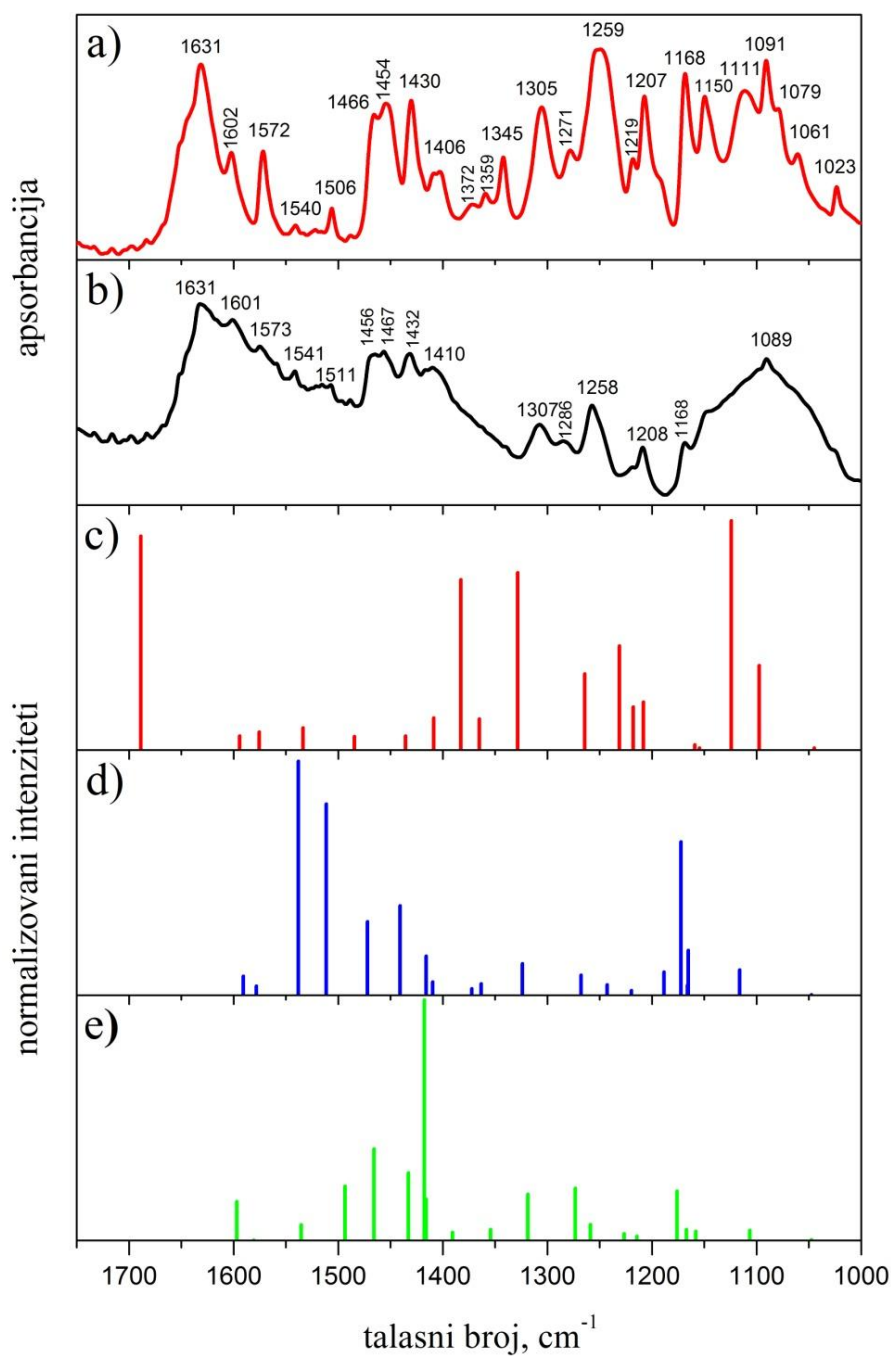
**Slika 3.37.** Džobove krive ekvimolarnih rastvora za ligand- $\text{TiO}_2$  komplekse;  $[\text{Ti}_{\text{površ}}] + [L] = \text{konstantno (1 mM)}$ .

### 3.2.2.4. Vezivanje liganada na površinu nanočestica TiO<sub>2</sub>

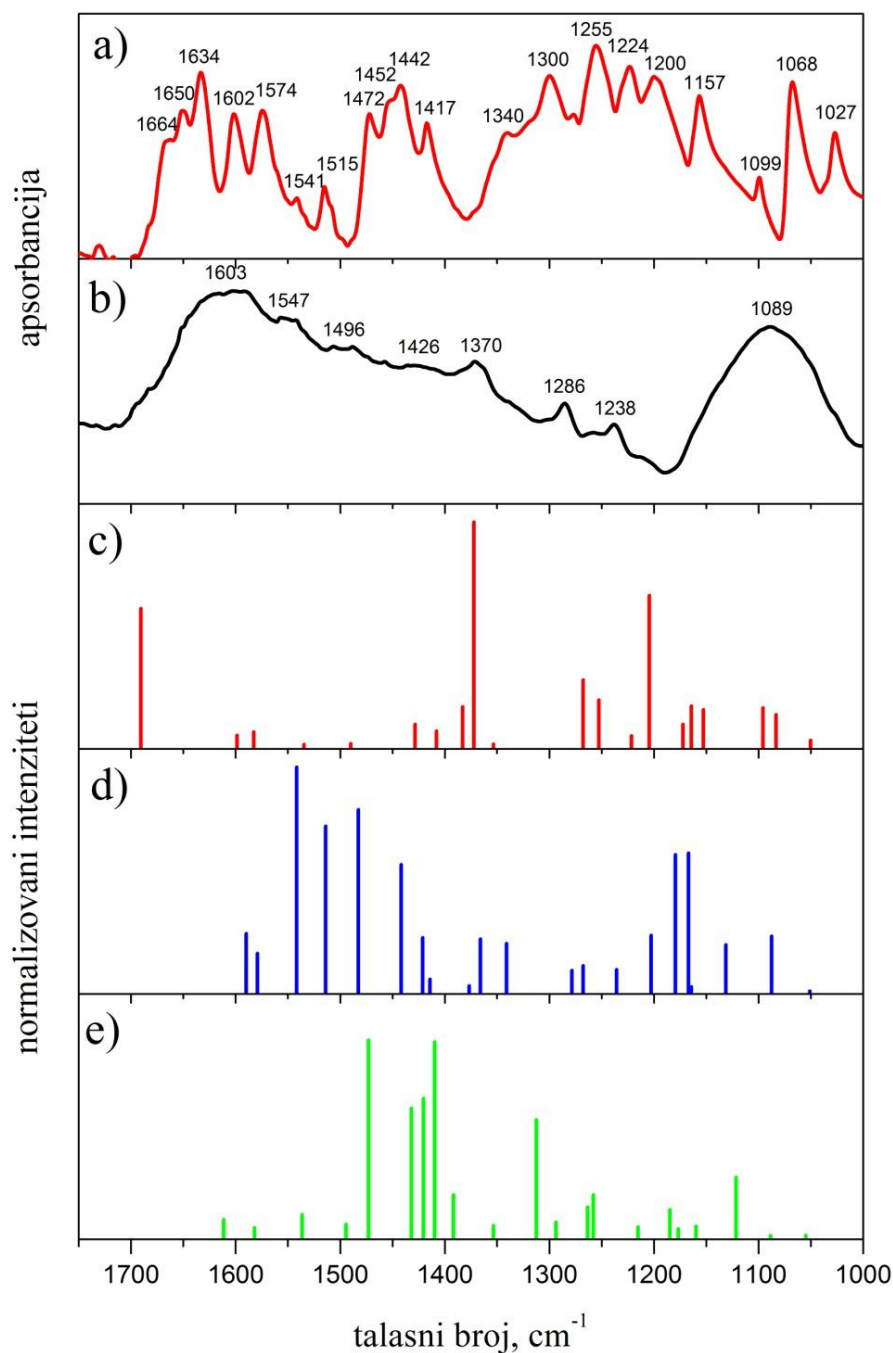
ATR-FTIR spektri za 1H2NA i 1,4DH2NA, slobodne i adsorbovane na nanočesticama TiO<sub>2</sub>, predstavljeni su na Slikama 3.38 i 3.39, dok su spektri za 2-hidroksibenzoevu (salicilnu) kiselinu već su predstavljeni na Slici 3.27. Glavne trake i njihova asignacija, saglasno sa literaturnim podacima [99,117,139,140] i našim DFT proračunima, u slobodnoj (protonovanoj) kiselini (krive a) su sledeće: Istežuće vibracije benzenovog prstena  $\nu(\text{C}=\text{C})$  odgovaraju trakama iznad 1500 cm<sup>-1</sup>: 1H2NA (1602, 1572, 1540 i 1506 cm<sup>-1</sup>) i 1,4DH2NA (1634, 1602, 1574, 1541 i 1515 cm<sup>-1</sup>) i spregnute su sa vibracijama karboksilnih i fenolnih grupa u trakama na talasnim brojevima iznad 1400 cm<sup>-1</sup>. Trake u oblasti 1500-1200 cm<sup>-1</sup> mogu se pripisati savijajućim i/ili istežućim vibracijama fenolnih OH grupa  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})/\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  i/ili vibracijama u karboksilnim grupama  $\delta(\text{OH}) + \nu(\text{CO})$ : 1H2NA (1466, 1454, 1430, 1406, 1372, 1359, 1345, 1305, 1271, 1259, 1219 i 1207 cm<sup>-1</sup>); 1,4DH2NA (1472, 1452, 1442, 1417, 1340, 1300, 1255, 1224 i 1200 cm<sup>-1</sup>), koje takođe doprinose trakama savijajućih  $\delta(\text{CH})$  vibracija u oblasti iznad 1100 cm<sup>-1</sup>. U oblasti spektra ispod 1200 cm<sup>-1</sup> dominantne su savijajuće CH vibracije  $\delta(\text{C-H})$ : 1H2NA (1168, 1150, 1111, 1091, 1079, 1061 i 1023 cm<sup>-1</sup>); 1,4DH2NA (1157, 1099, 1068 i 1027 cm<sup>-1</sup>). Veoma izražene istežuće vibracije na 1631 cm<sup>-1</sup> (1H2NA) i 1664/1650 cm<sup>-1</sup> (1,4DH2NA), koje se javljaju samo kod kiselina u protonovanom obliku, odgovaraju istežućim vibracijama karbonilne grupe  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

Nakon adsorpcije 1H2NA (Slika 3.38, b) i 1,4DH2NA (Slika 3.39, b) na nanočestice TiO<sub>2</sub> dobijaju se manje složeni FTIR spektri, u kojima nedostaje oko deset traka u poređenju sa spektrima za čiste modifikatore. Pošto su najveće razlike uočene u oblasti 1500-1100 cm<sup>-1</sup>, gde se javljaju savijajuće i/ili istežuće vibracije fenolnih  $\delta(\text{C}_\phi\text{-OH})/\nu(\text{C}_\phi\text{-OH})$  i/ili karboksilnih grupa  $\delta(\text{OH})+\nu(\text{CO})$  slobodnih liganada, očigledno je da obe grupe imaju učešća u vezivanju na površinske Ti<sup>4+</sup> jone. Na osnovu literaturnih podataka kao i naših DFT proračuna traka na 1089 cm<sup>-1</sup> [70-72] i trake u oblasti 1300-1200 cm<sup>-1</sup>

[41,62,63,70-72,78] se mogu pripisati istežućim vibracijama aril kiseonika v(C-O-Ti).



**Slika 3.38.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 1H2NA i b) 1H2NA adsorbovanog na nanočestice TiO<sub>2</sub>; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za vezane strukture 1, 2 i 3 (c-e).



**Slika 3.39.** Eksperimentalni FTIR spektri a) čistog 1,4DH2NA i b) 1,4DH2NA adsorbovanog na nanočestice TiO<sub>2</sub>; DFT metodom izračunati skalirani FTIR spektri za vezane strukture 1, 2 i 3 (c-e).

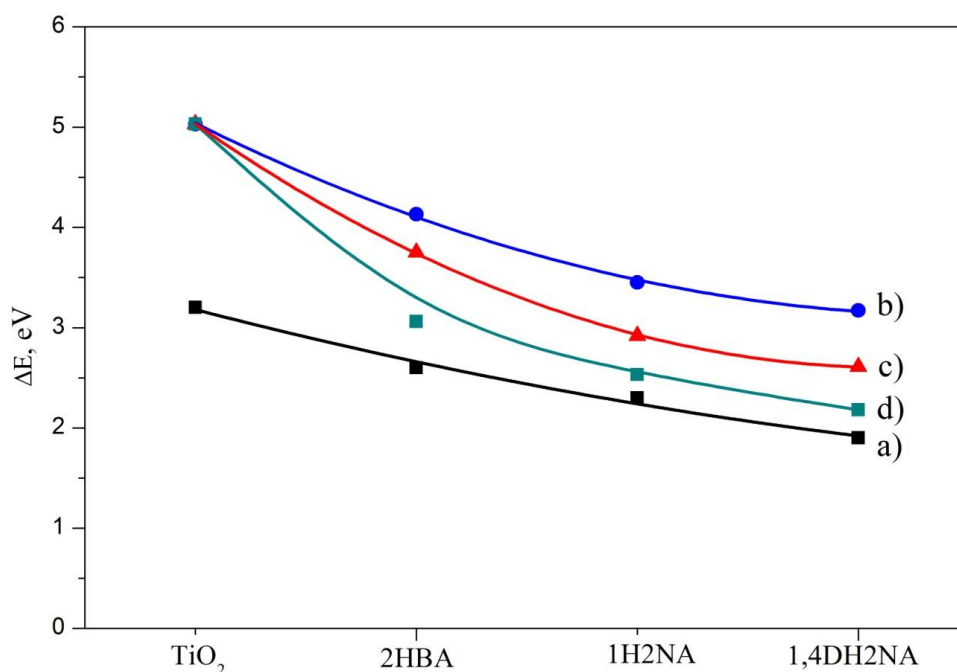
Pošto karakteristične trake za simetrične i asimetrične istežuće vibracije karboksilatne grupe [94,97] nisu jasno uočljive kao u slučaju 2HBA, deprotonovanje COOH grupe usled vezivanja na Ti<sup>4+</sup> jone sa formiranjem delokalizovane karboksilatne grupe [99,101] za slučaj 1H2NA i 1,4DH2NA se ne



može potvrditi na osnovu FTIR spektara. Međutim, formiranje bidentatnog binuklearnog kompleksa se može pretpostaviti na osnovu Džobovih krivih (Slika 3.37) gde je molarni odnos između površinskih  $Ti^{4+}$  jona i molekula 1H2NA odnosno 1,4DH2NA u kompleksu 2:1. Ovakav rezultat se mogao i očekivati imajući na umu strukturne sličnosti ovih liganada sa salicilnom kiselinom.

### 3.2.2.5. Proračuni na model sistemima

Kako i u ovom slučaju eksperimentalni podaci ukazuju da se ligandi vezuju preko dva  $Ti^{4+}$  jona, za računanje HOMO–LUMO energetske procepa smo koristili male model sisteme koji mogu reprezentovati bidentatno binuklearno vezivanje. U njima su ligandi vezani na dva Ti centra sa jednim atomom O između njih,  $TiO_2L(OH)_4$  (L=ligand). Potpuna optimizacija geometrije kompleksa je izvršena za tri modela, koji su već predstavljani za slučaj formiranja kompleksa sa ligandima salicilatnog tipa sa OH grupom na položaju 3 (odjeljak 3.2.1.6).



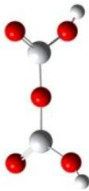
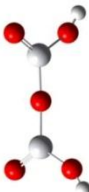
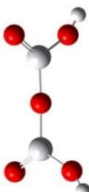


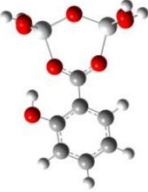
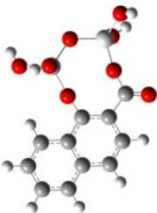


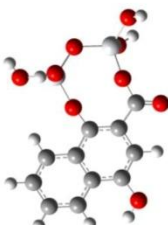
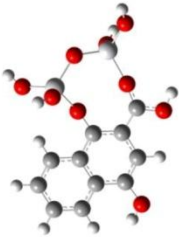

**Slika 3.40.** Eksperimentalno određeni energetske procepi (a) i izračunate HOMO-LUMO razlike ( $\Delta E^{HOMO-LUMO}$ ) za strukture 1, 2 i 3 (b, c, d, redom).

Izračunati HOMO–LUMO procepi ovih model sistema CT-komplekasa sa ispitivanim ligandima salicilatnog tipa sa OH grupom na položaju 1 ( $\Delta E^{HOMO-LUMO}$ ) i njihove optimizovane geometrije su predstavljeni u Tabeli 3.10. Očigledno je da su vrednosti  $\Delta E^{HOMO-LUMO}$  za model sisteme CT kompleksa pomerene ka nižim energijama u poređenju sa  $Ti_2O_3(OH)_2$  klasterom (5,03 eV). Na Slici 3.40 su predstavljene izračunate i eksperimentalno određene vrednosti energija efektivnih energetskih procepa. Iako se trendovi za strukture 1 i 2 u većoj meri slažu sa eksperimentalnim podacima, na osnovu izračunatih vrednosti za  $\Delta E^{HOMO-LUMO}$  nije moguće doneti zaključak o tome koji je najverovatniji način vezivanja u formiranim kompleksima.

DFT metodom izračunati su talasni brojevi vibracionih traka za sve odgovarajuće optimizovane strukture model sistema ispitivanih kompleksa (tri tipa bidentatnog vezivanja  $TiO_2L(OH)_4$ ) u vakuumu i korigovane primenom jednačine skaliranja dobijene za slobodnu salicilnu kiselinu ( $v_{\text{eksp}} = 0,8919 v_{\text{izrač}} + 103,049$ , vrednost korelacionog koeficijenta 0,996). Relativni intenziteti tako korigovanih traka su predstavljeni na Slikama 3.38 i 3.39, c-e.

Poredeći eksperimentalne i skalirane izračunate spektre, u slučaju strukture 1 (Slike 3.38 i 3.39, c) očigledno je da veoma intenzivna izračunata traka koja se nalazi nešto ispod  $1700\text{ cm}^{-1}$  i odgovara istežućim  $\nu(C=O)$  vibracijama (u oblasti  $1670\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  na Slikama 4.38 i 4.39, a) nedostaje u eksperimentalnom FTIR spektru  $TiO_2\text{-}1,4DH_2NA$  kompleksa (Slika 3.38, b). To ukazuje da je ovaj tip vezivanja malo verovatan. Međutim, na osnovu DFT proračuna vibracionih spektara za strukturu 2 (Slike 4.38 i 4.39, D) i strukturu 3 (Slike 3.38 i 3.39, e) ne može se sa sigurnošću reći koji je najverovatniji način vezivanja pošto oba načina mogu biti uključena, ali sa različitim doprinosima (veći doprinos strukture 2). Uz napomenu da su proračuni rađeni na izolovanim molekulima modifikatora vezanim na mali  $TiO_2$  klaster, slaganje između naših eksperimentalnih rezultata i modelovanja je zadovoljavajuće.

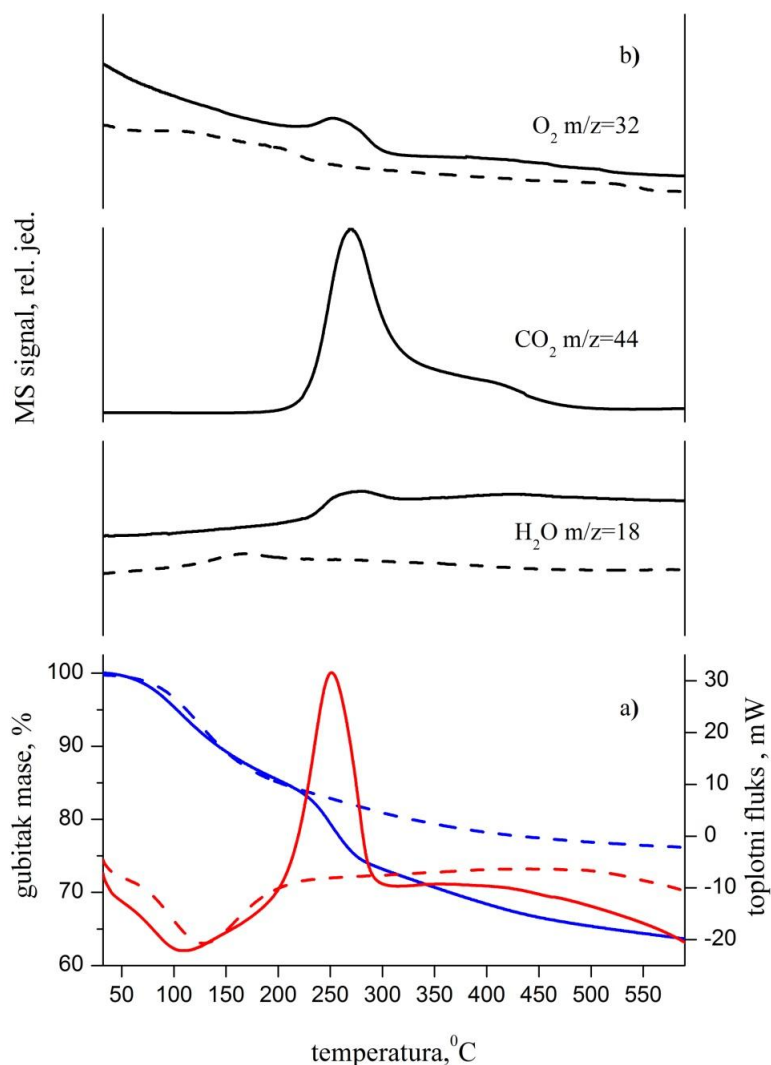
**Tabela 3.10.** Optimizovane geometrije za različite  $Ti_2O_3(OH)_4$  modele kompleksa i vrednosti HOMO-LUMO energetskeg procepa.

Model	Struktura 1	$\Delta E^{HOMO-LUMO}$ , eV	Struktura 2	$\Delta E^{HOMO-LUMO}$ , eV	Struktura 3	$\Delta E^{HOMO-LUMO}$ , eV
$Ti_2O_3(OH)_2$		5,03		5,03		5,03
$Ti_2O(2HBA)(OH)_4$		4,13		3,75		3,06
$Ti_2O(1H2NA)(OH)_4$		3,45		2,92		2,53
$Ti_2O(1,4DH2NA)(OH)_4$		3,17		2,61		2,18

### 3.2.2.6. Termička analiza

Termička analiza nemodifikovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  i nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih salicilnom kiselinom ( $\text{TiO}_2\text{-2HBA}$ ) je rađena u temperaturskom intervalu od 30 do 600°C u struji helijuma (Slika 3.41) i vazduha (Slika 3.42), brzinom zagrevanja od 10°C/min. Kao što je i očekivano, ukupni gubitak mase u % (TG krive) je veći za  $\text{TiO}_2\text{-2HBA}$  kompleks nego za čist  $\text{TiO}_2$ . DSC krive za  $\text{TiO}_2\text{-2HBA}$  pokazuju endotermni proces u opsegu temperatura 30-200 °C sa maksimumom na oko 150 °C i jedan (maksimum na 250 °C) ili dva (maksimum na 250 °C sa ramenom na 270 °C i 350 °C) egzotermna procesa u helijumu (Slika 3.41, a) odnosno vazduhu (Slika 3.42, a). Za čist  $\text{TiO}_2$ , DSC krive pokazuju samo endotermni proces (maksimum na oko 150 °C), koji odgovara endotermnom procesu kod  $\text{TiO}_2\text{-2HBA}$ . Profili dobijenih MS signala pokazuju da se kao rezultat zagrevanja  $\text{TiO}_2\text{-2HBA}$  u struji vazduha (Slika 3.42, b) oslobađaju  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18$ ) i  $\text{CO}_2$  ( $m/z=32$ ), dok su u struji helijuma, pored ovih molekula, detektovani i molekuli kiseonika  $\text{O}_2$  ( $m/z=32$ ) (Slika 3.41, b). Dobijeni profili MS signala za  $\text{CO}_2$  slede profile DSC krivih, dok se voda oslobađa u celom temperaturskom opsegu. Iz literaturnih podataka je poznato da prilikom zagrevanja anatasa dolazi do gubitka mase što je posledica dva procesa: desorpcije vode i kondenzacije/eliminacije površinskih OH grupa [123]. Na ovaj način se može objasniti gubitak mase u slučaju čistog  $\text{TiO}_2$  kao i odgovarajući endotermni proces. Egzotermni procesi odgovaraju razlaganju vezane salicilne kiseline i to njenoj nepotpunoj (u helijumu) odnosno potpunoj (u vazduhu) mineralizaciji do  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ . Nepotpuna oksidacija organskog dela u inertnoj atmosferi nastaje kao posledica oslobađanja kiseonika, što je dokazano MS merenjima kako u slučaju  $\text{TiO}_2\text{-2HBA}$  tako i u čistom  $\text{TiO}_2$  (Slika 3.41, b). Poznato je iz literature da termička analiza čistog  $\text{TiO}_2$  pod uslovima osiromašenim kiseonikom (He,  $\text{N}_2$ , Ar) dovodi do formiranja kiseoničnih vakancija i izdvajanja molekulskog  $\text{O}_2$  [124]. Prisustvo kiseoničnih vakancija

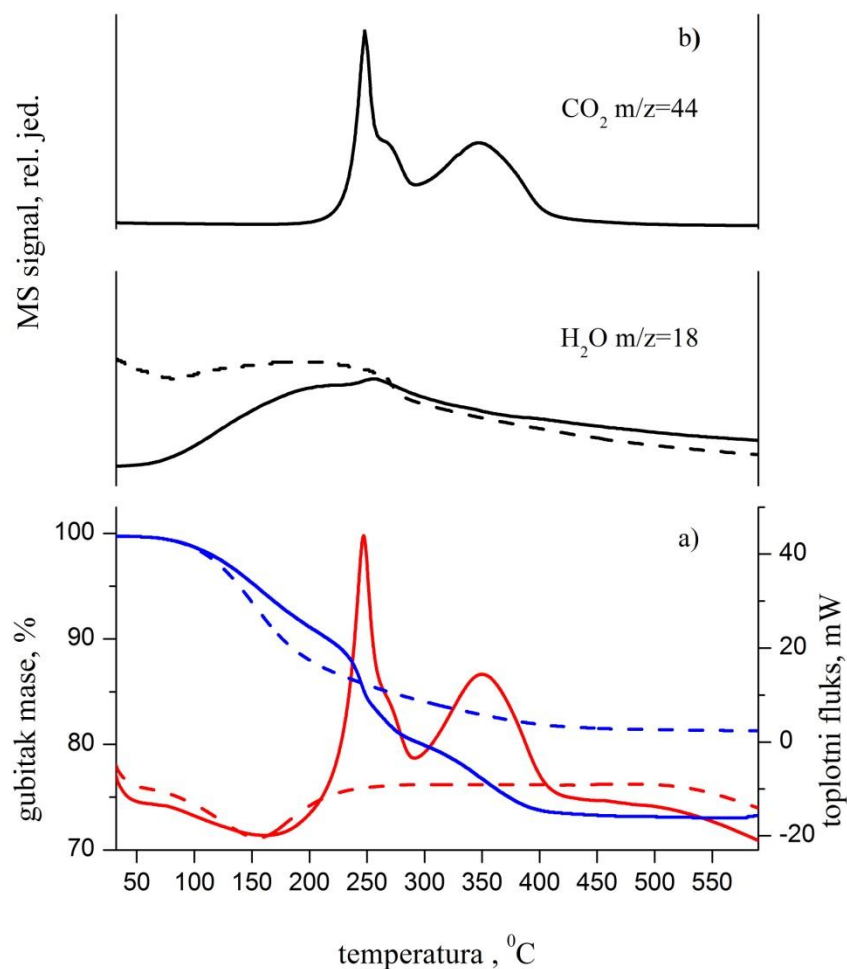
rezultuje sivo-crnim obojenjem  $\text{TiO}_2$  [124], što je primećeno i u slučaju našeg  $\text{TiO}_2$  uzorka nakon termičkog tretmana u struji helijuma.



**Slika 3.41.** TG i DSC krive nanočestica  $\text{TiO}_2$  (isprekidana linija) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih 2HBA (puna linija) snimljene pri brzini zagrevanja od  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  u struji helijuma a) (TG-plava linija; DSC-crvena linija). MS signali molekulskih vrsta i njihovo izdvojanje sa temperaturom b).

Složena egzotermna DSC kriva dobijena za termičko razlaganje  $\text{TiO}_2$ -2HBA zagrevanjem u struji vazduha (Slika 3.42, a) ukazuje na postojanje različitih centara za vezivanje salicilne kiseline na površinu  $\text{TiO}_2$  [30]. Kompleksnost dobijene DSC krive može se shvatiti kao pokazatelj interakcije salicilne kiseline sa različitim aktivnim mestima koja su energetske heterogena. Slične složene

egzotermne DSC krive dobijene su za termalnu razgradnju nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih ligandima 1H2NA i 1,4DH2NA u struju vazduha i predstavljene su u Prilogu A (Slika A20).



**Slika 3.42.** TG i DSC krive nanočestica  $\text{TiO}_2$  (isprekidana linija) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih 2HBA (puna linija) snimljene pri brzini zagrevanja od  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  u struji vazduha a) (TG-plava linija; DSC-crvena linija). MS signali molekularnih vrsta i njihovo izdvojanje sa temperaturom b).

#### 4. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada ispitivana je površinska modifikacija koloidnih nanočestica titan(IV) oksida ligandima kateholatnog i salicilatnog tipa. Koloidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane su metodom kisele hidrolize koja omogućava dobijanje nanočestica sa uskom raspodelom veličina i prečnikom od 4,5 nm. Svi ispitivani ligandi kateholatnog (katehol, 3-metilkatehol, 4-metilkatehol, 3-metoksikatehol, 3,4-dihidroksibenzaldehid, 4-nitrokatehol, 2,3-dihidroksinaftalen, antrarobin) i salicilatnog tipa (2-hidroksibenzoeva kiselina, 3-hidroksi-2-naftalenska kiselina, 3,5-dihidroksi-2-naftalenska kiselina, 3,7-dihidroksi-2-naftalenska kiselina, 1-hidroksi-2-naftalenska kiselina, 1,4-dihidroksi-2-naftalenska kiselina) formiraju sa nanočesticama  $\text{TiO}_2$  komplekse tipa unutrašnjih sfera sa transferom naelektrisanja.

Veživanje molekula liganada na površinske  $\text{Ti}^{4+}$  jone dovodi do pomeranja početaka apsorpcije formiranih CT kompleksa ka vidljivom delu spektra, odnosno do smanjenja efektivnog energetskeg procepa u poređenju sa nemodifikovanim nanočesticama. Uvođenje elektrondonorskih supstitucionih grupa (metil i metoksi) u strukturu katehola ne pokazuje razliku u vrednostima efektivnih energetskeg procepa ( $E_g^{\text{ef}}=2,1$  eV) u odnosu na katehol. Uvođenje elektronakceptorskih supstitucionih grupa (aldehidna i nitro) pokazuje manji uticaj na pomeranje početaka apsorpcije ka vidljivom delu spektra a time su i vrednosti efektivnih energetskeg procepa nešto veće ( $E_g^{\text{ef}}=2,3$  eV) u odnosu na katehol. Uključivanje dodatnih prstenova u strukturu liganada kateholatnog tipa (širenje  $\pi$ -elektronskog oblaka) dovodi do smanjenja efektivnog energetskeg procepa površinski modifikovanog  $\text{TiO}_2$  što je najizraženije u slučaju antrarobina ( $E_g^{\text{ef}}=1,8$  eV) koji u svojoj strukturi sadrži tri spojena benzenova prstena.

U slučaju liganada salicilatnog tipa, u odnosu na salicilnu kiselinu ( $E_g^{\text{ef}}=2,6$  eV), uključivanje dodatnih prstenova u strukturu u obe klase jedinjenja (3-hidroksi-

2-naftalenskih i 1-hidroksi-2-naftalenskih kiselina) dovodi do pomeranja početka apsorpcije formiranih CT kompleksa ka vidljivom delu spektra tj. smanjenja efektivnog energetskeg procepa u poređenju sa nemodifikovanim nanočesticama. Dodatne OH grupe imaju dodatni uticaj na ove efekte.

Konstante stabilnosti određene iz Benesi-Hiderbranove zavisnosti za sve ispitivane komplekse su reda veličine  $10^3 \text{ M}^{-1}$  što ukazuje da su dobijeni kompleksi srednje stabilnosti. Na osnovu Džobove metode kontinuiranih varijacija za sve ispitivane ligande kateholatnog i salicilatnog tipa utvrđeno je da je stehiometrijski odnos između površinskih  $\text{Ti}^{4+}$  jona i molekula liganada 2:1, što ukazuje da dolazi do formiranja bidentatnih binuklearnih površinskih kompleksa i obnavljanja heksakoordinisane (oktaedarske) geometrije površinskih  $\text{Ti}^{4+}$  jona.

Pošto nevezani ligandi salicilatnog tipa pokazuju izraženu fluorescenciju, ispitan je uticaj dodatka koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  na istu. Pokazano je da dodavanje koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  uzrokuje gašenje karakteristične emisije ali ne dolazi do promene vremena života fluorescencije. Ovakav rezultat ukazuje na statičku prirodu gašenja fluorescencije čime se potvrđuje formiranje kompleksa koji su nefluorescentni.

Poredeći FTIR spektre slobodnih molekula liganada sa spektrima formiranih kompleksa utvrđeno je preko kojih funkcionalnih grupa dolazi do vezivanja molekula liganada na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$ . U slučaju liganada kateholatnog tipa najveće razlike su uočljive u oblasti gde se javljaju vibracione trake fenolnih OH grupa. U slučaju liganada salicilatnog tipa najveće razlike su uočljive u trakama koje odgovaraju vibracijama fenolnih i karboksilnih grupa, što ukazuje da obe grupe imaju učešća u vezivanju na površinske  $\text{Ti}^{4+}$  jone.

Na osnovu DFT proračuna položaja vibracionih traka za modele kompleksa sa ligandima kateholatnog tipa dobijeno je nešto bolje slaganje sa eksperimentalnim podacima za bidentatne binuklearne modele kompleksa



( $\text{Ti}_2\text{OL}(\text{OH})_4$ ) u odnosu na bidentatne mononuklearne modele kompleksa ( $\text{TiL}(\text{OH})_2$ ). U slučaju liganada salicilatnog tipa izvršeni DFT proračuni vibracionih frekvencija za tri različita modela bidentatnih binuklearnih kompleksa ( $\text{Ti}_2\text{OL}(\text{OH})_4$ ) pokazuju da je struktura u kojoj je ligand vezan na dva površinska  $\text{Ti}^{4+}$  jona preko C-O iz fenolne OH grupe i C-O iz COOH grupe, u kojoj je karboksilna grupa predstavljena kao delokalizovana karboksilatna grupa, najverovatniji tip vezivanja za ispitivane modifikatore salicilatnog tipa.

Termičkim razlaganjem formiranih CT kompleksa u vazduhu dobijene su složene DSC krive sa dva egzotermna procesa što ukazuje na energetska heterogenost površine  $\text{TiO}_2$  odnosno na postojanje različitih centara za vezivanje bidentatnih liganada.

Očigledno je da širenje aromatičnog sistema u strukturi liganada, kao i prisustvo različitih supstitucionih grupa (ligandi kateholatnog tipa) ili dodatnih OH grupa (ligandi salicilatnog tipa) otvara mogućnost za fino podešavanje elektronskih karakteristika nanočestičnog  $\text{TiO}_2$ . Dakle, modifikovane nanočestice  $\text{TiO}_2$  se mogu koristiti kao fotoaktivan materijal za primenu u različitim uređajima gde je neophodna fotosenzitizacija ovog poluprovodnika.

## 5. LITERATURA

1. P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, 2005.
2. G. Lutz, *Semiconductor Radiation Detectors*, Springer, 2007.
3. R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
4. B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials, An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic Publishers, 2003.
5. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, INC, 1975.
6. S. Roy Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, 1984.
7. R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press Cambridge, 1979.
8. J. Z. Zhang, *Optical Properties of Semiconductor Nanomaterials*, World Scientific, 2009.
9. C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, G. Schmid, L. Schlapbach, *Eur. Phys. J. D* 8 (2000) 245-250.
10. G. Schmid, *Nanoparticles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
11. A. Khataee, G. Ali Mansoori, *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*, World Scientific, 2012.
12. H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481-3487.
13. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53-229.
14. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid St. Chem.* 32 (2004) 33-177.
15. M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, H. J. Whitfield, *Proc. Nat. Acad. Sciences* 99 (2002) 6476-6481.
16. X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891-2959.
17. C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5196-5201.

18. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16646-16654.
19. L. X. Chen, T. Rajh, W. Jäger, J. Nedeljković, M. C. Thurnauer, *J. Synchrotron Radiat.* 6 (1999) 445-447.
20. T. Rajh, J. M. Nedeljković, L. X. Chen, O. Poluektov, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3515-3519.
21. F. Farges, G. E. Brown Jr, J. J. Rehr, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 3023-3038.
22. I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12645-12652.
23. I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, E. S. Džunuzović, J. M. Nedeljković, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 81-88.
24. S. Varaganti, G. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13917-13925.
25. A. Musumeci, D. Gosztola, T. Schiller, N. M. Dimitrijević, V. Mujica, D. Martin, T. Rajh, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6040-6041.
26. S. J. Hurst, H. C. Fry, D. J. Gosztola, T. Rajh, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 620-630.
27. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737-740.
28. M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338-344.
29. Z. V. Šaponjić, N. M. Dimitrijević, D. M. Tiede, J. A. Goshe, X. Zuo, L. X. Chen, A. S. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss, T. Rajh, *Adv. Mater.* 17 (2005) 965-971.
30. W. Macyk, K. Szaciłowski, G. Stochel, M. Buchalska, J. Kuncewicz, P. Łabuz, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2687-2701.
31. P.C. Redfern, P. Zapol, L. A. Curtiss, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11419-11427.
32. S. Tunesi, M. Anderson, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3399-3405.
33. R. Rodriguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 122-131.

34. A. D. Weisz, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *Solid State Ionics* 143 (2001) 125-130.
35. A. E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S. A. Bilmes, M. A. Blesa, *Langmuir* 14 (1998) 868-874.
36. A. Fahmi, C. Minot, P. Fourre, P. Nortier, *Surf. Sci.* 343 (1995) 261-272.
37. P. R. McGill, H. Idriss, *Surf. Sci.* 602 (2008) 3688-3695.
38. P. Persson, R. Bergström, S. Lunell, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10348-10351.
39. E. L. Tae, S. H. Lee, J. K. Lee, S. S. Yoo, E. J. Kang, K. B. Yoon, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22513-22522.
40. A. Calzolari, A. Ruini, A. Catellani, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5893-5899.
41. T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J. M. Pérez, R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12601-12611.
42. J. Moser, S. Punchihewa, P. P. Infelta, M. Grätzel, *Langmuir* 7 (1991) 3012-3018.
43. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Third Edition, 2006.
44. A. Jablonski, *Nature* 131 (1933) 839-840.
45. X. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7834-7869.
46. A. V. Fonin, A. I. Sulatskaya, I. M. Kuznetsova, K. K. Turoverov, *PLoS One* 9 (2014) DOI: 10.1371/journal.pone.0103878.
47. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Second edition, 2001.
48. M. Born, B. Oppenheimer, *Annalen der Physik* 20 (1927) 457-484.
49. D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, Wiley-Interscience, 2001.
50. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871.
51. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253-1266.
52. M. Foley, P. A. Madden, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10589-10598.
53. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-A1138.

54. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800-8002.
55. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
56. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
57. A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
58. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49-68.
59. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
60. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515-582.
61. D. Vasudevan, A. T. Stone, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1604-1613.
62. P. Z. Araujo, C. B. Mendive, L. A. Garcia Rodenas, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, D. Bahnemann, *Colloids Surf. A* 265 (2005) 73-80.
63. P. Z. Araujo, P. J. Morando, M. A. Blesa, *Langmuir* 21 (2005) 3470-3474.
64. S. T. Martin, J. M. Kesselman, D. S. Park, N. S. Lewis, M. R. Hoffman, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2535-2542.
65. A. D. Weisz, L. G. Rodenas, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *Catal. Today* 76 (2002) 103-112.
66. A. M. Johnson, S. Trakhtenberg, A. S. Cannon, J. C. Warner, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 8139-8146.
67. C. Creutz, M. H. Chou, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 3509-3514.
68. Y. Wang, K. Hang, N. A. Anderson, T. Lian, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9434-9440.
69. T. Rajh, T. L. X. Chen, K. Lukas, T. Liu, M. C. Thurnauer, D. M. Tiede, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10543-10552.
70. P. A. Connor, K. D. Dobson, A. J. McQuillan, *Langmuir* 11 (1995) 4193-4195.
71. M. Li, P. Tang, Z. Hong, M. Wang, *Colloids Surf. A* 318 (2008) 285-290.
72. Y. Ou, J.-D. Lin, H.-M. Zou, D.-W. Liao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 241 (2005) 59-64.
73. L. X. Chen, T. Rajh, Z. Wang, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10688-10697.
74. W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 365-373.

- 
75. Y. Xu, W.-K. Chen, S.-H. Liu, M.-J. Cao, J.-Q. Li, *Chem. Phys.* 331 (2007) 275–282.
76. Y. Liu, J. I. Dadap, D. Zimdars, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2480–2486.
77. R. Sánchez-de-Armas, M. A. San-Miguel, J. Oviedo, A. Márquez, J. F. Sanz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 1506–1514.
78. T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, A. Rodes, R. Gómez, *Catalysis Today* 129 (2007) 86–95.
79. L. Venkataraman, Y.S. Park, A.C. Whalley, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, M.L. Steigerwald, *Nano Lett.* 7 (2007) 502–506.
80. M. Vega-Arroyo, P. R. LeBreton, T. Rajh, P. Zapol, L. A. Curtiss, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 306–311.
81. Q. Chen, Y. Jia, S. Liu, G. Mogilevsky, A. Kleinhammes, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17331–17335.
82. H. Gulley-Stahl, P. A. Hogan II, W. L. Schmidt, S. J. Wall, A. Buhrlage, H. A. Bullen, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4116–4121.
83. L. Öhrström, I. Michaud-Soret, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 256–264.
84. X. Fan, L. Lin, P. B. Messersmith, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1198–1204.
85. V. Balachandran, V. Karpagam, *J. Mol. Struct.* 1038 (2013) 52–61.
86. S. Baniyaghoob, M. M. Najafpour, D. M. Boghaei, *Spectrochim. Acta A* 75 (2010) 970–977.
87. T. Kamegawa, D. Yamahana, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15049–15053.
88. J. L. Dalsin, L. Lin, S. Tosatti, J. Vörös, M. Textor, P. B. Messersmith, *Langmuir* 21 (2005) 640–646.
89. Q. Chen, Y. Jia, S. Liu, G. Mogilevsky, A. Kleinhammes, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17331–17335.
90. S.-C. Li, J.-G. Wang, P. Jacobson, X.-Q. Gong, A. Selloni, U. Diebold, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 980–984.

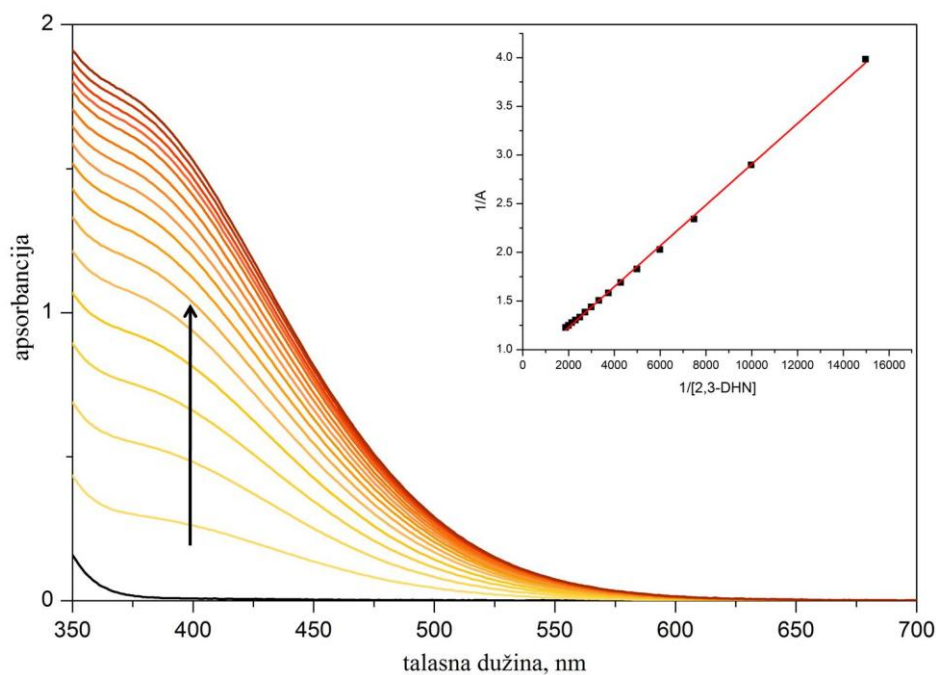
91. L.-M. Liu, S.-C. Li, H. Cheng, U. Diebold, A. Selloni, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7816–7823.
92. S.-C. Li, Y. Losovyj, U. Diebold, *Langmuir* 27 (2011) 8600–8604.
93. K. Syres, A. Thomas, F. Bondino, M. Malvestuto, M. Grätzel, *Langmuir* 26 (2010) 14548–14555.
94. S. Tunesi, M. A. Anderson, *Langmuir* 8 (1992) 487–495.
95. K. D. Dobson, A. J. McQuillan, *Spectrochim. Acta A* 56 (2000) 557–565.
96. S. Tunesi, M. Anderson, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3399–3405.
97. E. C. Yost, M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 822–828.
98. X. Guan, G. Chen, C. Shang, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 438–443.
99. E. M. Cooper, D. Vasudevan, *J. Colloid Interface Sci.* 333 (2009) 85–96.
100. L. Jiang, L. Gao, Y. Liu, *Colloids Surf. A* 211 (2002) 165–172.
101. M. V. Biber, W. Stumm, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 763–768.
102. B. Humbert, M. Alnot, R. Quilès, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 465–476.
103. S. J. Hurst, H. C. Fry, D. J. Gosztola, T. Rajh, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 620–630.
104. T. Rajh, Z. Šaponjić, O. Mičić, *Langmuir* 8 (1992) 1256–1270.
105. R. Thompson, *Inorganic Chemistry* 23 (1984) 1794–1798.
106. G.E. Eisenberg, *Ind. Eng. Chem. Anal.* 15 (1943) 327–328.
107. W. C. Vosburgh, G. R. Copper, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 437–442.
108. M. J. Frisch et al., *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: 259 Wallingford, CT, 2004.
109. B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1009–1016.
110. A. E. Hultquist, *Anal. Chem.* 36 (1964) 149–151.
111. E. D. Hines, F. Boltz, *Anal. Chem.* 24 (1952) 947–948.
112. E. L. Tae, S. H. Lee, J. K. Lee, S. S. Yoo, E. J. Kang, K. B. Yoon, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22513–22522.
113. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2703–2707.

- 
114. W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 167–170.
115. C. R. Evanko, D. A. Dzombak, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2846–2855.
116. C. R. Evanko and D. A. Dzombak, *J. Colloid Interface Sci.* 214 (1999) 189–206.
117. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd, England, Third Edition, 2001.
118. M. A. Palafox, *Int. J. Quantum Chem.* 77 (2000) 661–684.
119. J.-P. Cornard, Rasmiwetti, J.-C. Merlin, *Chem. Phys.* 309 (2005) 239–249.
120. J.-P. Cornard, C. Lapouge, J.-C. Merlin, *Chem. Phys.* 340 (2007) 273–282.
121. Y. S. Mary, C. Y. Panicker, H. T. Varghese, *Orient. J. Chem.* 28 (2012) 937–941.
122. Y. Yang, W. Yan, C. Jing, *Langmuir* 28 (2012) 14588–14597.
123. M. Becuwe, P. Rouge, C. Gervais, M. Courty, A. Dassonville-Klimpt, P. Sonnet, E. Baudrin, *J. Coll. Interface Sci.* 388 (2012) 130–136.
124. X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, Y.-J. Xu, *Nanoscale* 5 (2013) 3601–3614.
125. M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* 99 (2002) 255–264.
126. H. Mishra, H. C. Joshi, H. B. Tripathi, S. Maheshwary, N. Sathyamurthy, M. Panda and J. Chandrasekhar, *J. Photochem. Photobiol. A.* 139 (2001) 23–36.
127. D. Banerjee, A. Mandal, S. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.* 357 (2002) 450–456.
128. A. Pal, S. S. Maity, S. Samanta, P. S. Sardar, S. Ghosh, *J. Lumin.* 130 (2010) 1975–1982.
129. B. S. Souza, F. Nome, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 7186–7193.
130. P. V. Kamat, *Chem. Rev.* 93 (1993) 207–300.
131. B. Rusch, K. Hanna, B. Humbert, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2447–2453.
132. G. S. Denisov, N. S. Golubev, V. M. Schreiber, S. S. Shajakhmedov, A. V. Shurukhina, *J. Mol. Struct.* 381 (1996) 73–81.

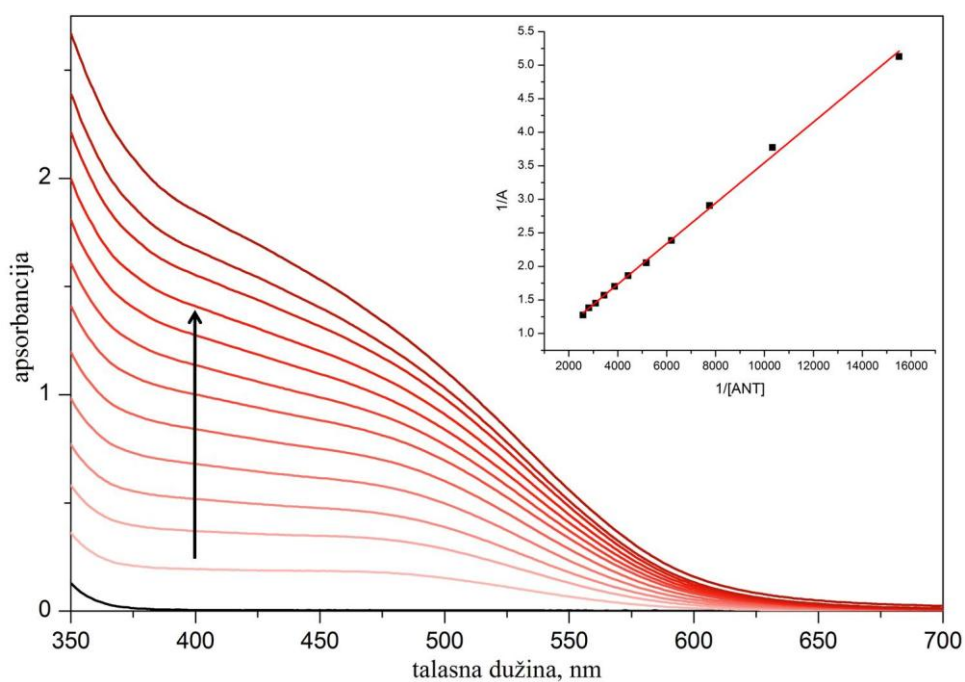


- 
133. H. H. Pham, C. D. Taylor, N. J. Henson, *J. Phys. Chem. B* DOI: 10.1021/jp3062465.
134. J. H. Thurston, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4194–4205.
135. J. H. Thurston, A. Kumar, C. Hofmann, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 8427–8436.
136. S. G. Schulman, P. J. Kovi, *Anal. Chim. Acta* 67 (1973) 259–267.
137. P. J. Kovi, C. L. Miller, S. G. Schulman, *Anal. Chim. Acta* 61 (1972) 7–13.
138. H. Mishra, S. Maheshwary, H.B. Tripathi, N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 2746–2754.
139. K. Hanna, C. Carteret, *Chemosphere* 70 (2007) 178–186.
140. K. Hanna, J.-F. Boily, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 8863–8869.

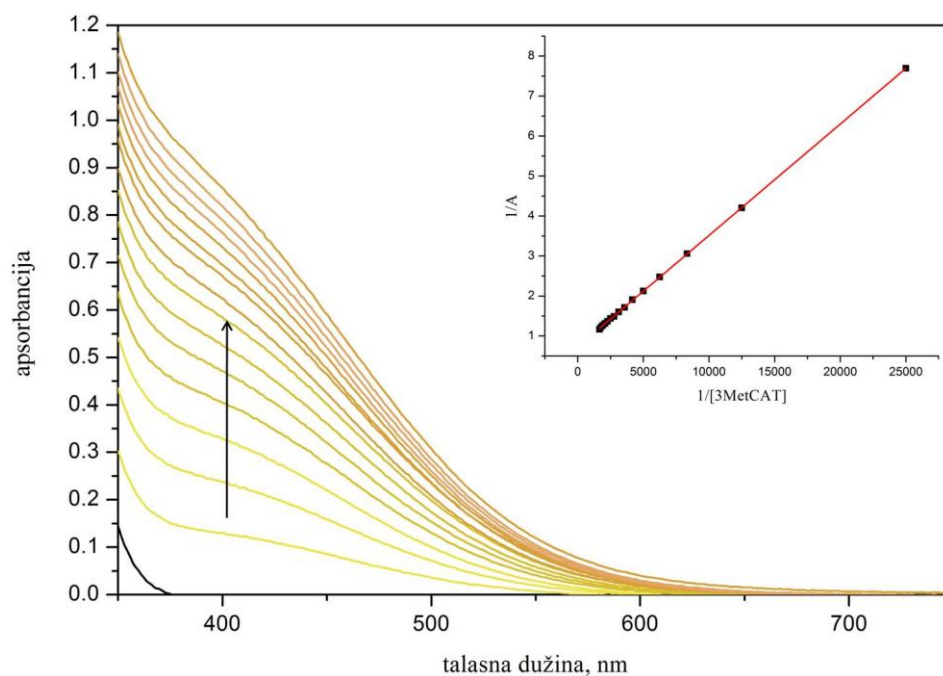
## 6. PRILOG A



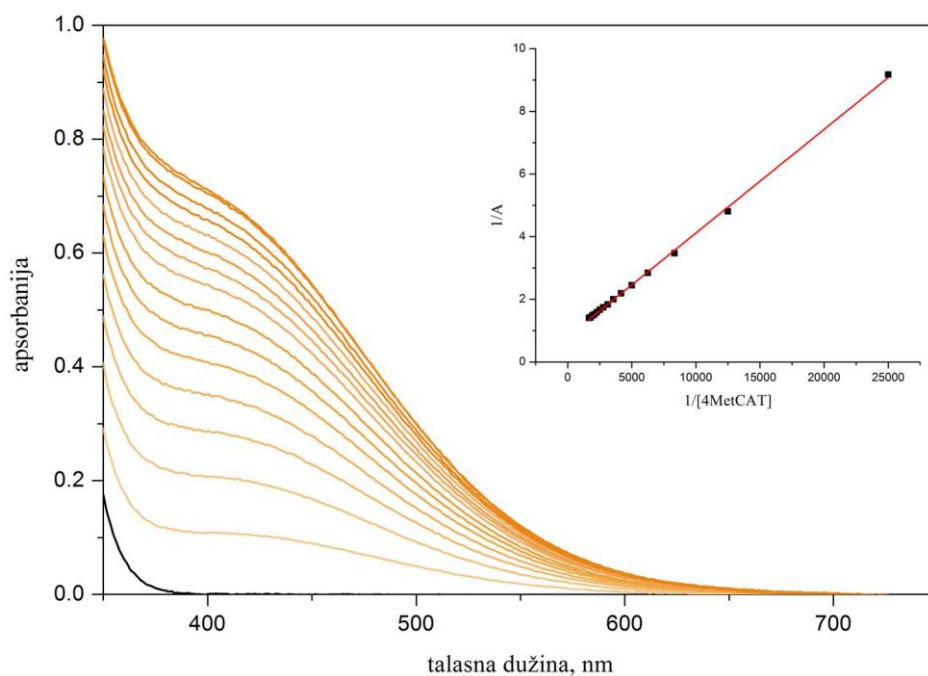
**Slika A1.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 2,3DHN (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu je predstavljena zavisnost  $1/A=f(1/[2,3\text{DHN}])$  na 450 nm.



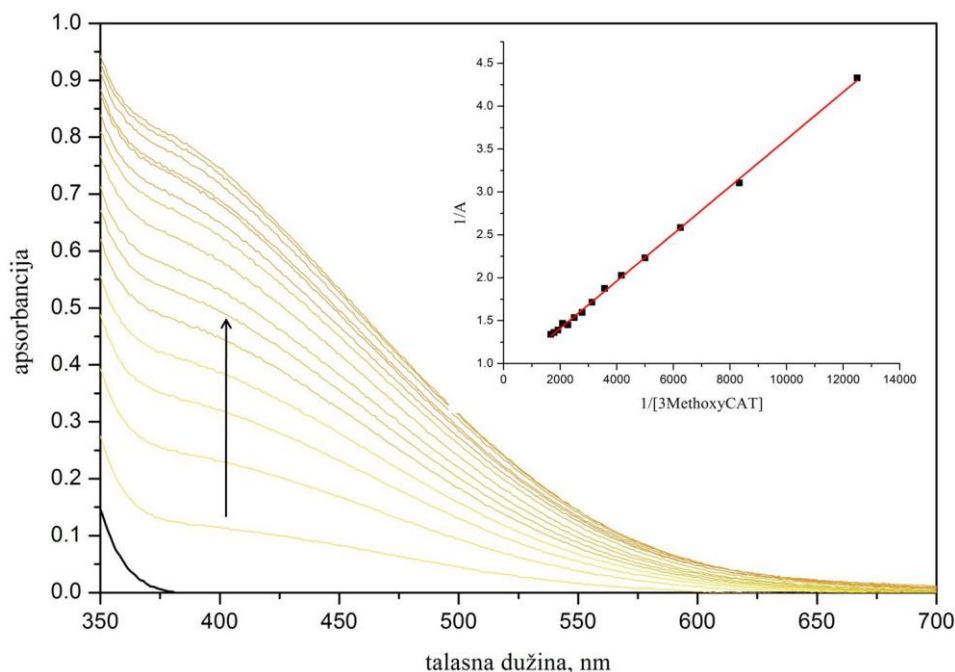
**Slika A2.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima ANT (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu je predstavljena zavisnost  $1/A=f(1/[ANT])$  na 530 nm.



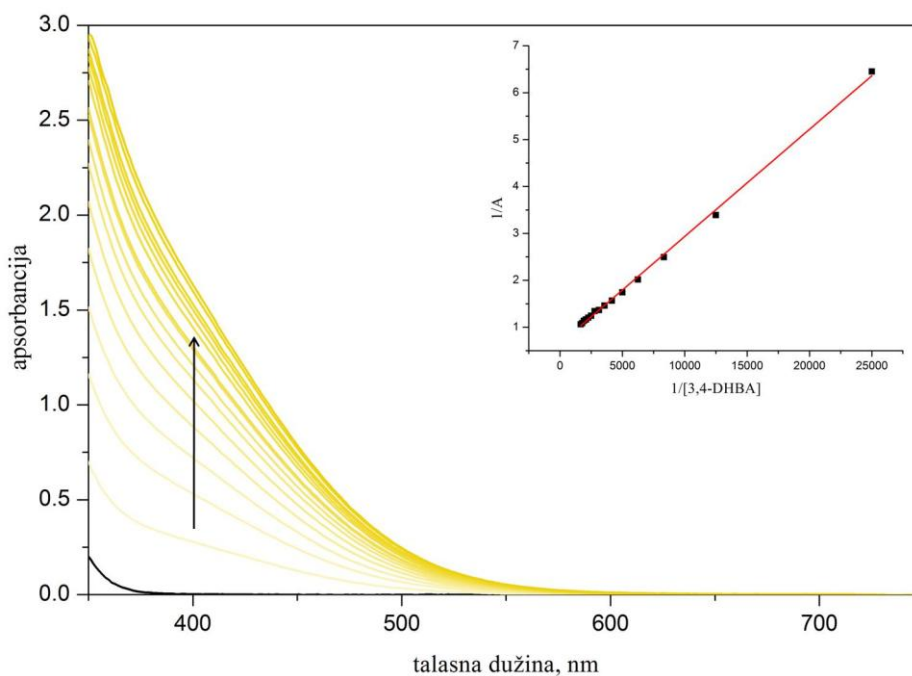
**Slika A3.** ApSORPCIONI spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 3MetCAT (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu je predstavljena zavisnost  $1/A=f(1/[3\text{MetCAT}])$  na 400 nm.



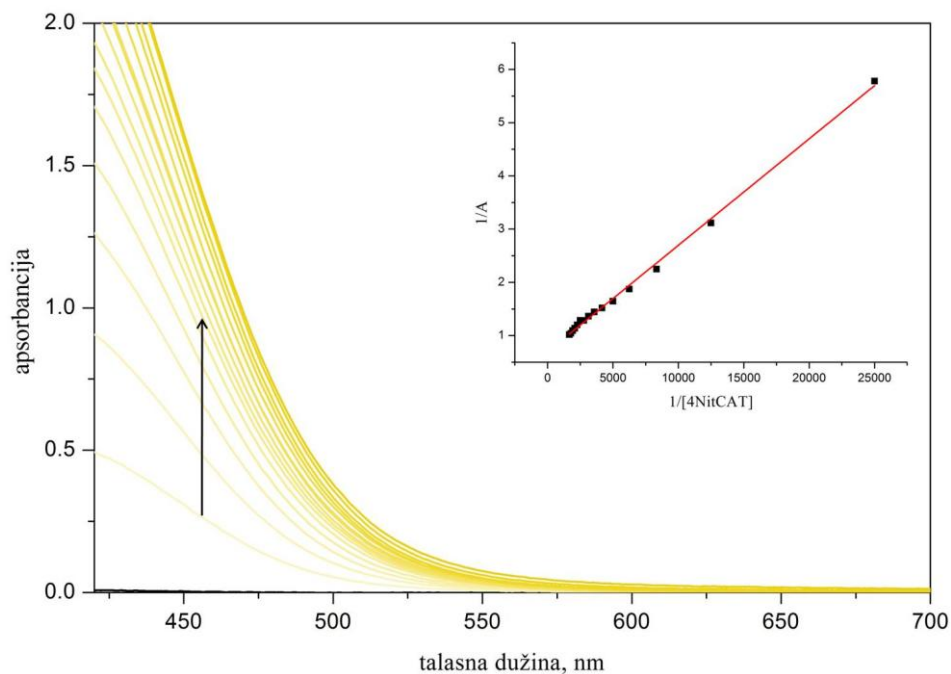
**Slika A4.** ApSORPCIONI spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 4MetCAT (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu je predstavljena zavisnost  $1/A=f(1/[4\text{MetCAT}])$  na 400 nm.



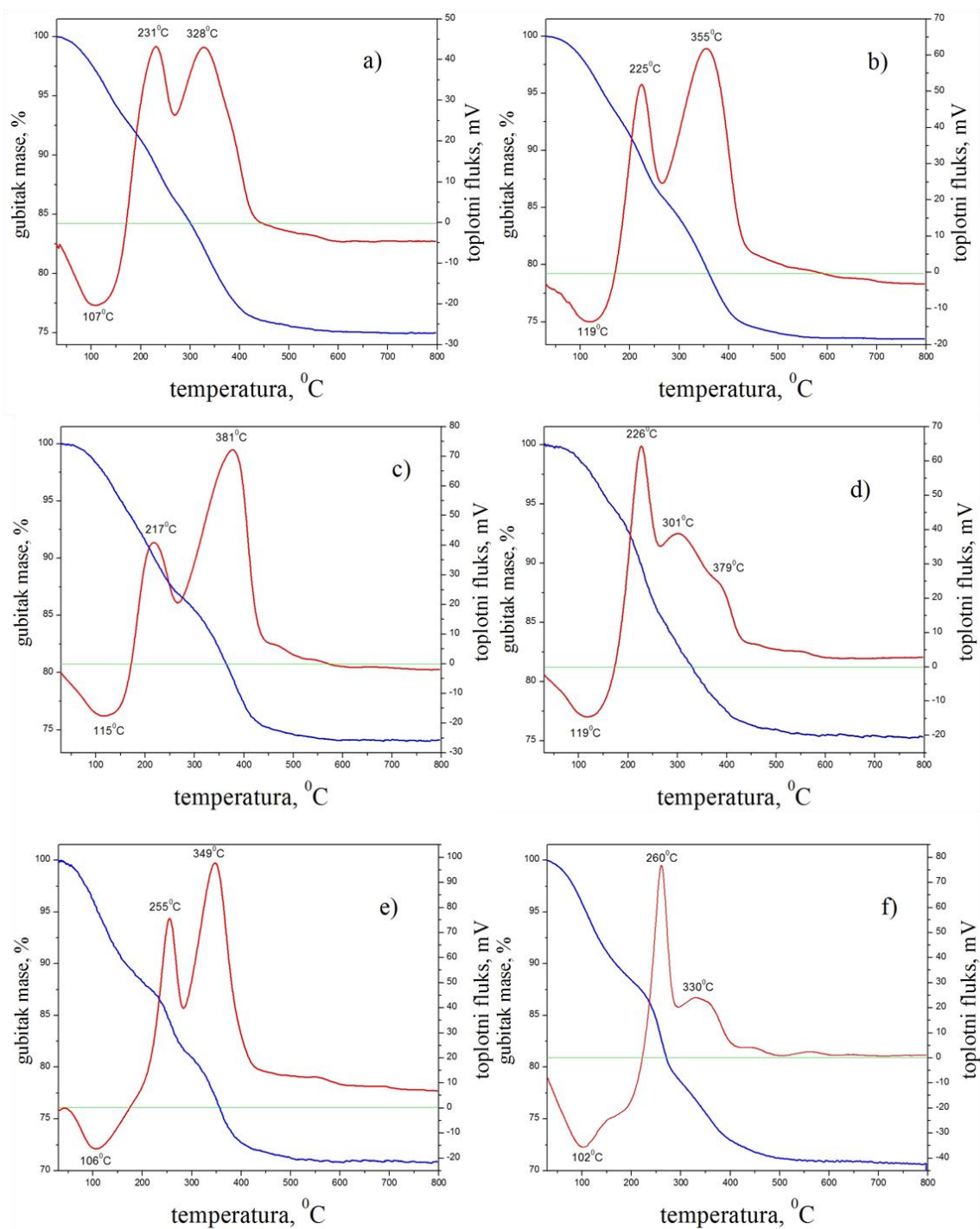
**Slika A5.** Apsorpcioni spektri nanočestica TiO<sub>2</sub> (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 3MethoxyCAT (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu je predstavljena zavisnost  $1/A=f(1/[3MethoxyCAT])$  na 400 nm.



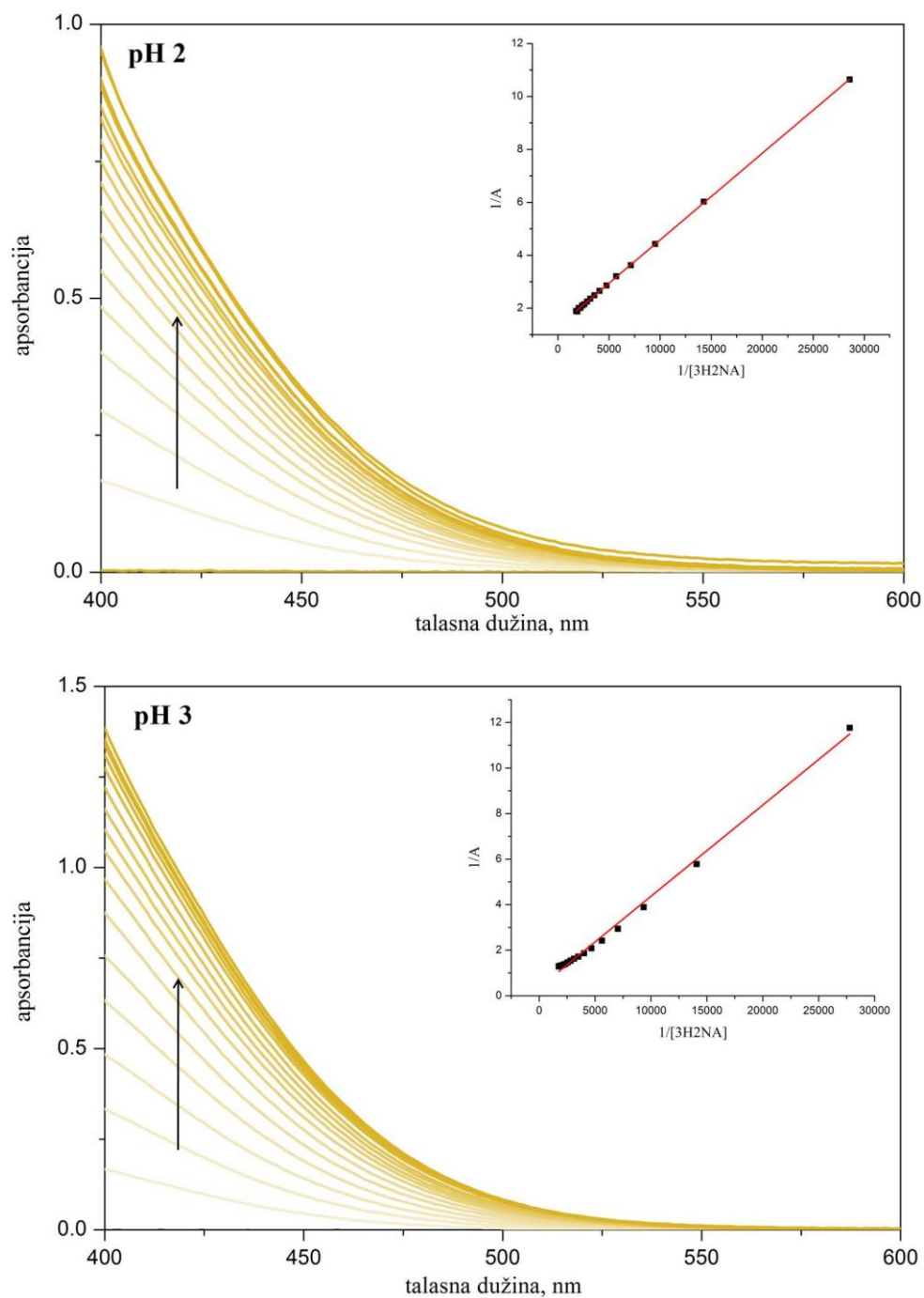
**Slika A6.** Apsorpcioni spektri TiO<sub>2</sub> nanočestica (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 3,4DHBA (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu je predstavljena zavisnost  $1/A=f(1/[3,4DHBA])$  na 440 nm.



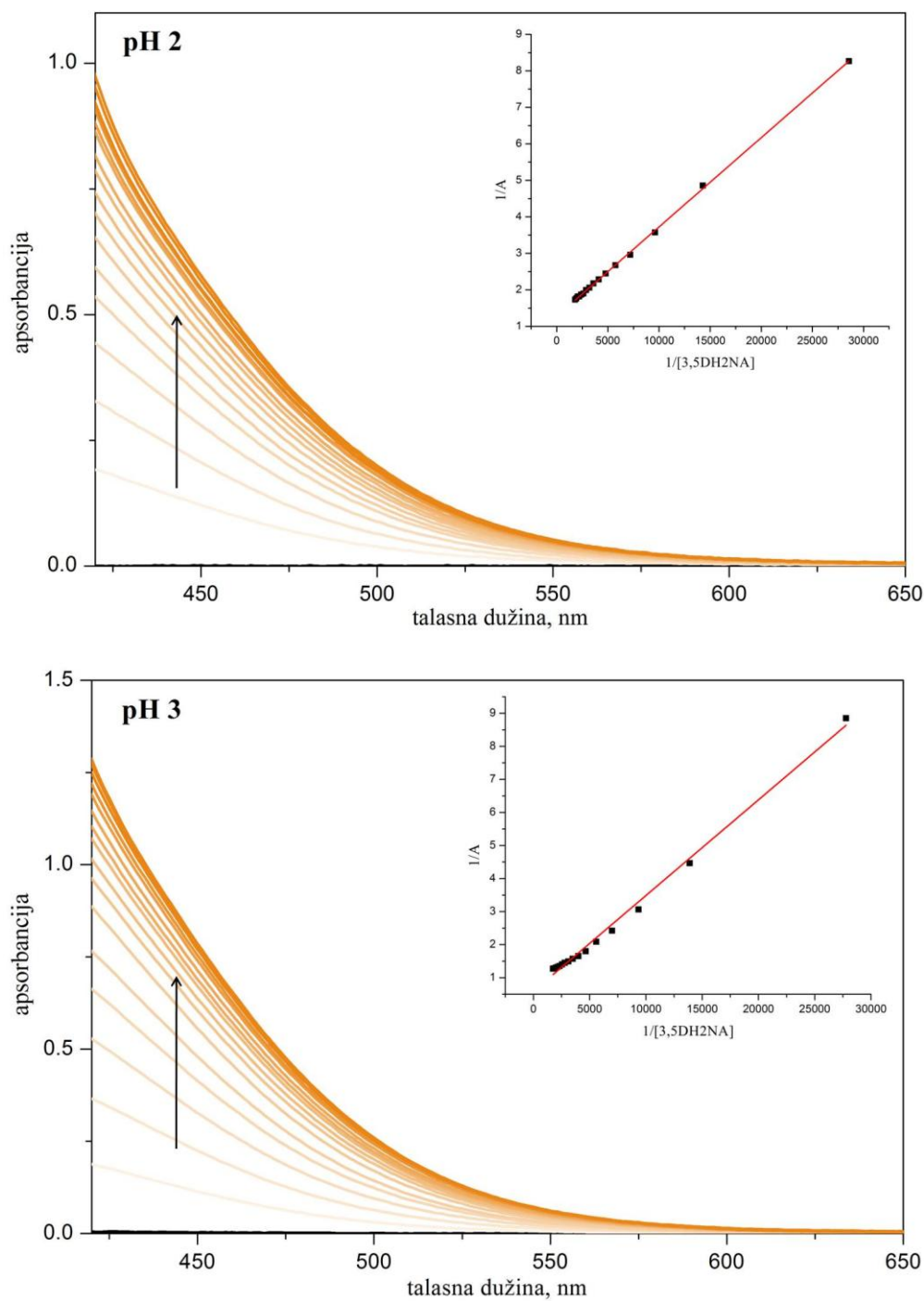
**Slika A7.** Apsorpcioni spektri  $\text{TiO}_2$  nanočestica (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 4NitCAT (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu je predstavljena zavisnost  $1/A=f(1/[4\text{NitCAT}])$  na 470 nm.



**Slika A8.** TG (plave linije) i DSC (crvene linije) krive nanočestica TiO<sub>2</sub> modifikovanih a) CAT, b) 3MetCAT, c) 4MetCAT, d) 3MethoxyCAT, e) 3,4DHBA i f) 4NitCAT snimljene pri brzini zagrevanja od 20 °C/min u struji vazduha.

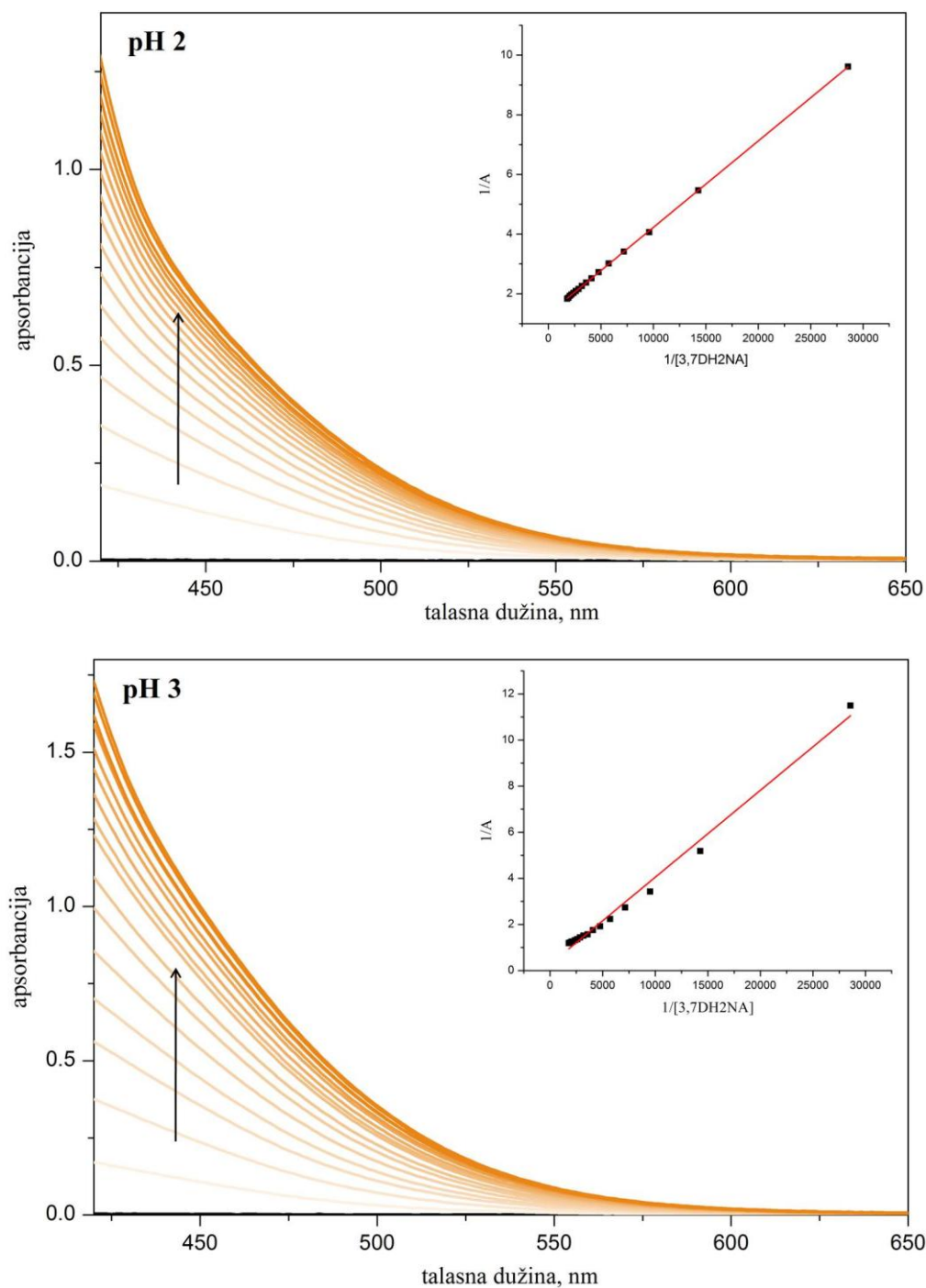


**Slika A9.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $TiO_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 3H2NA (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu su predstavljene zavisnosti  $1/A=f(1/[3H2NA])$  na 430 nm.

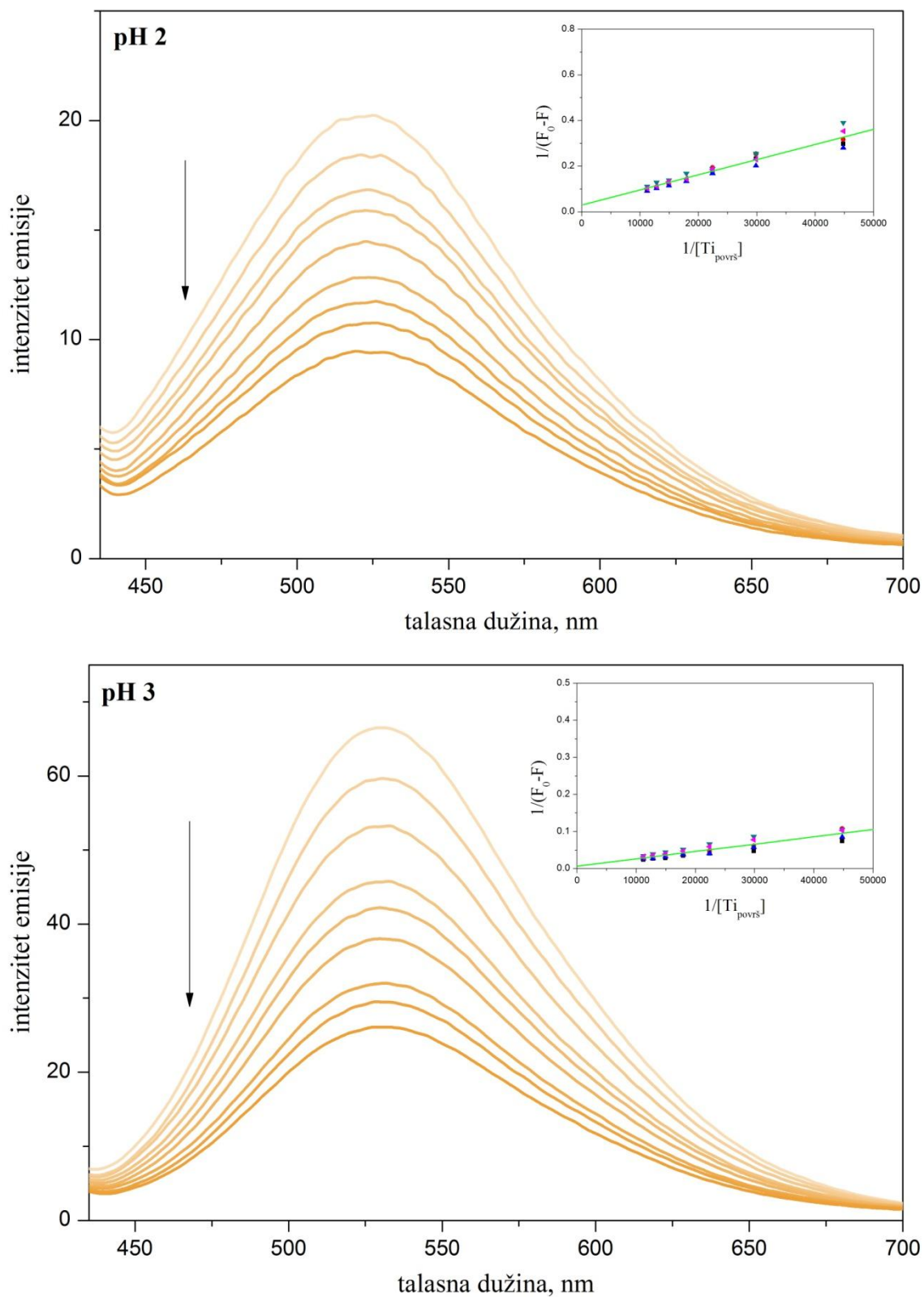


**Slika A10.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 3,5DH2NA (0-0,6 mM u koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu su predstavljene zavisnosti  $1/A=f(1/[3,5DH2NA])$  na 450 nm.

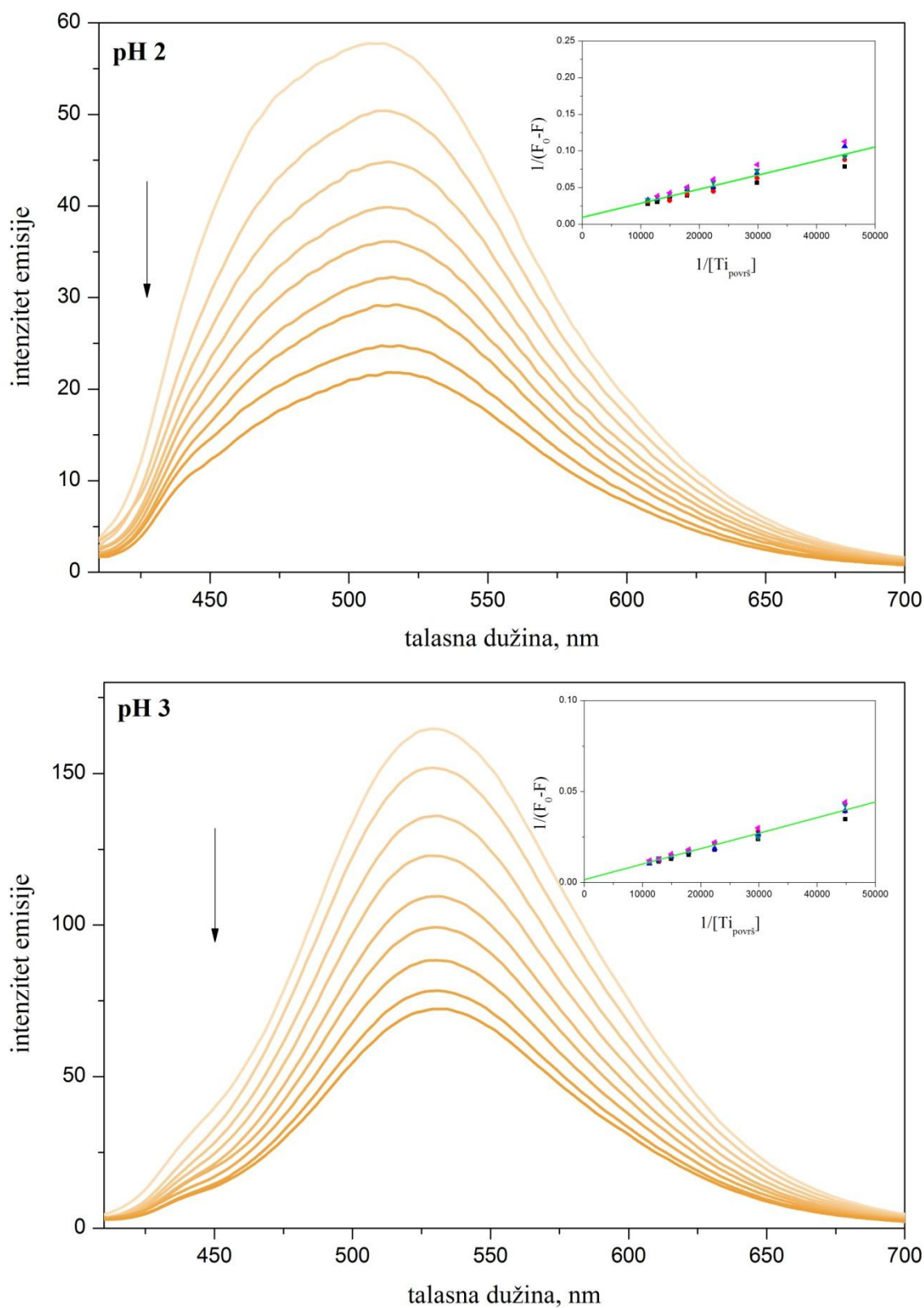




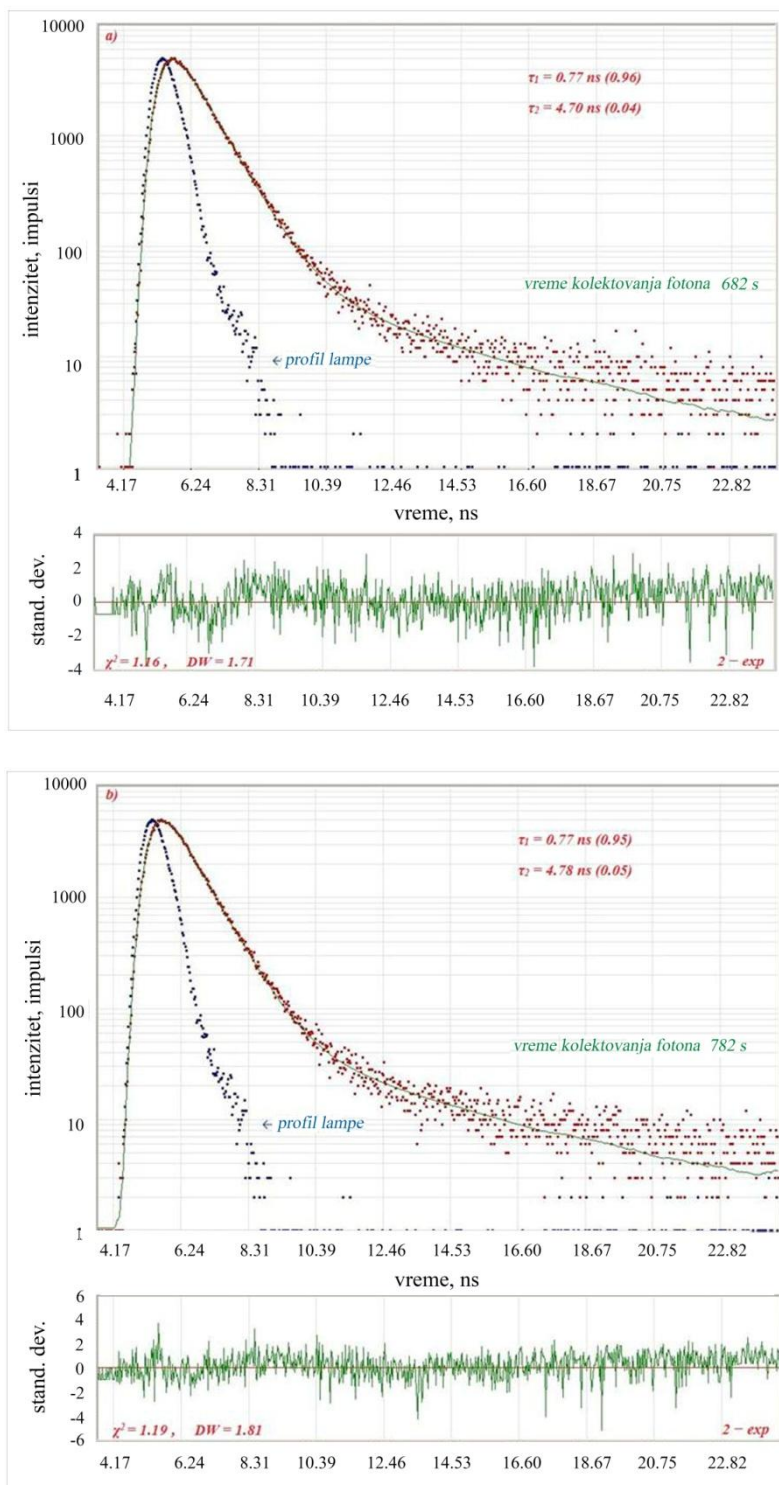
**Slika A11.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 3,7DH2NA (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu su predstavljene zavisnosti  $1/A=f(1/[3,7DH2NA])$  na 460 nm.



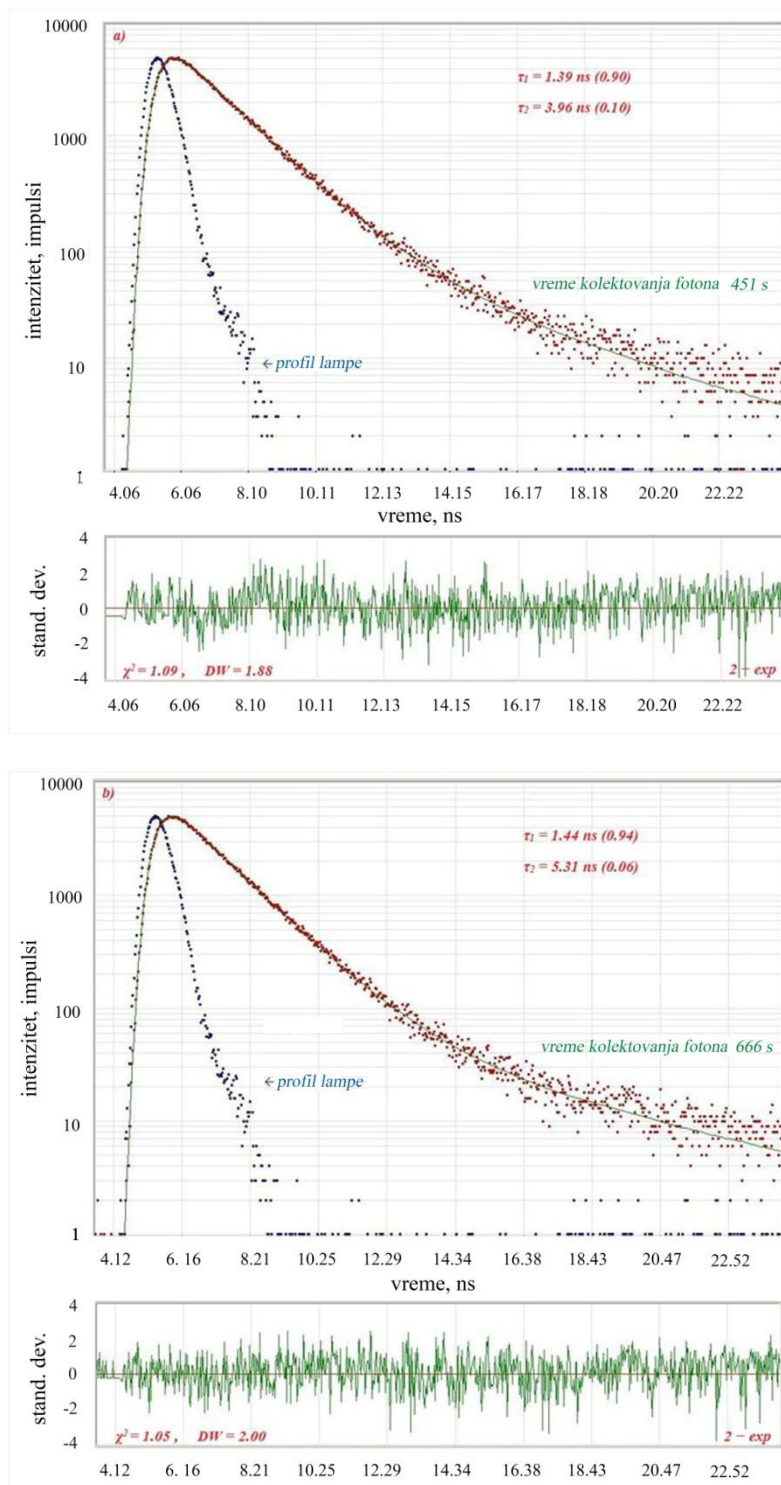
**Slika A12.** Emisioni spektri za 3,5DH2NA ( $50 \mu\text{M}$ ) u prisustvu različitih koncentracija  $[Ti_{povrs}]$  ( $0-90 \mu\text{M}$ , sa koracima od  $10 \mu\text{M}$ ) u vodenom rastvoru na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). Inset: Benesi-Hildebrandova zavisnost za pet serija merenja.



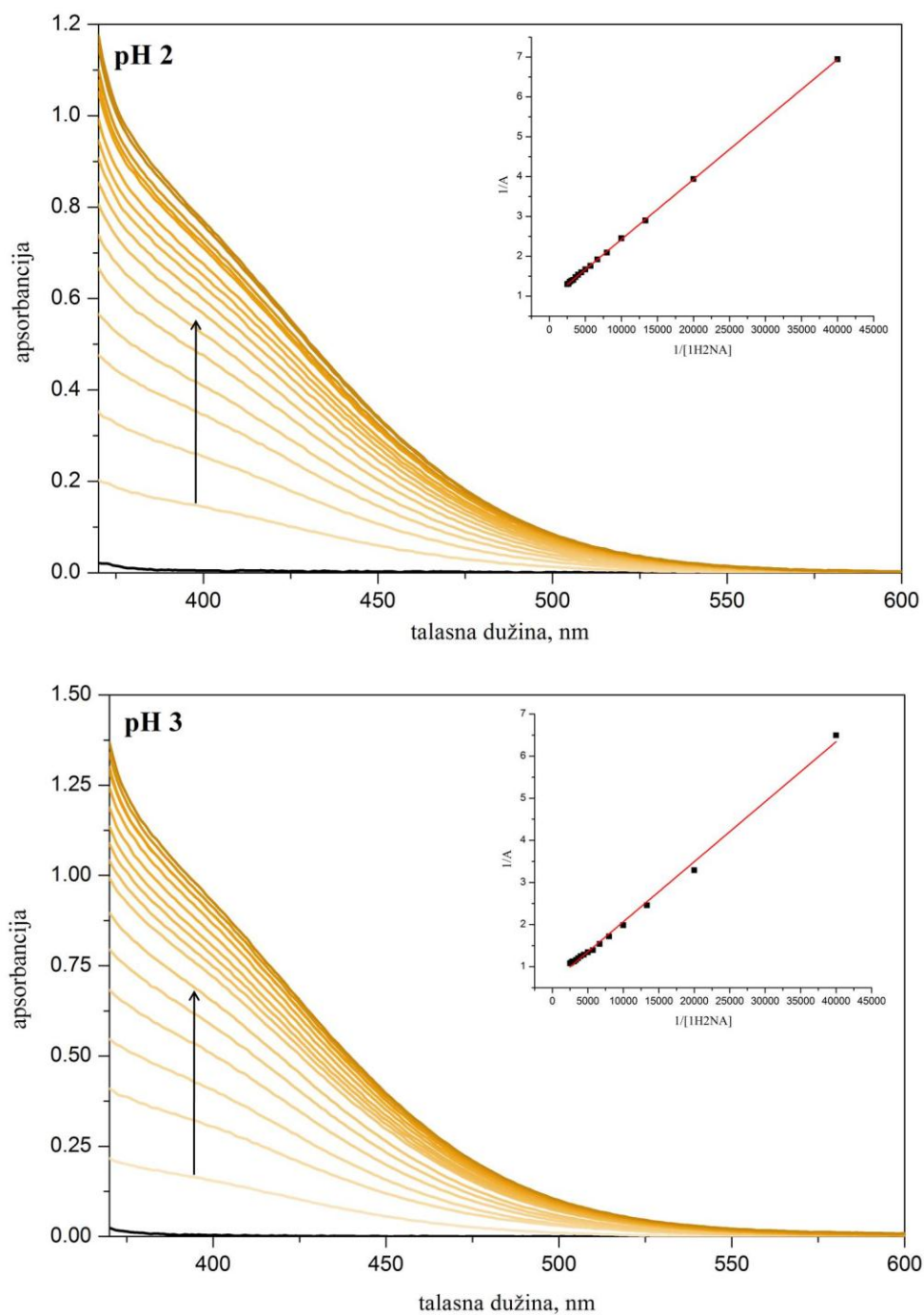
**Slika A13.** Emisioni spektri za 3,7DH2NA ( $50 \mu M$ ) u prisustvu različitih koncentracija  $[Ti_{povrs}]$  ( $0-90 \mu M$ , sa koracima od  $10 \mu M$ ) u vodenom rastvoru na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). Inset: Benesi-Hildebrandova zavisnost za pet serija merenja.



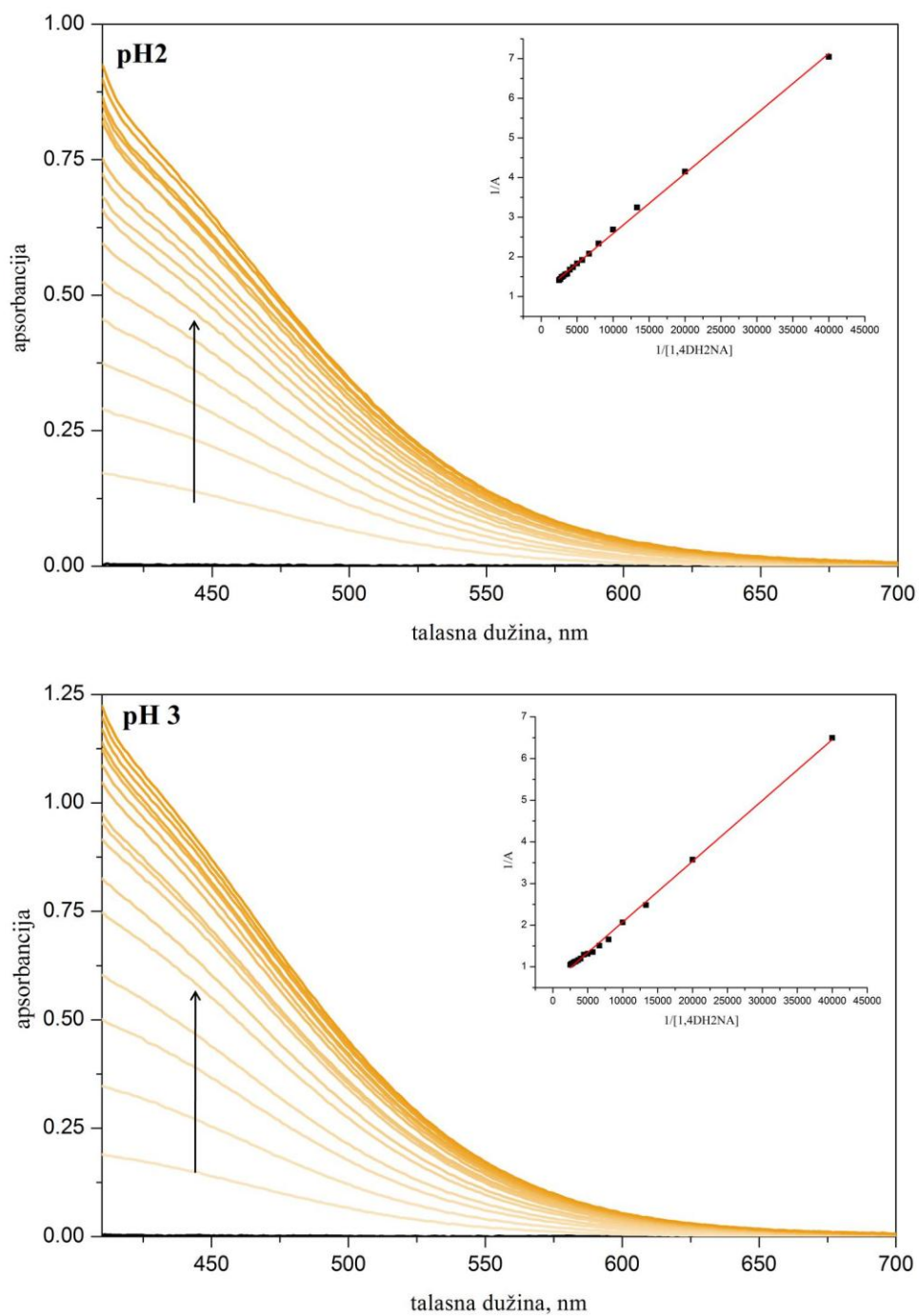
**Slika A14.** Kriva zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu za  $50 \mu\text{M}$  3,5DH2NA (a) i  $50 \mu\text{M}$  3,5DH2NA +  $20 \mu\text{M}$   $\text{Ti}_{\text{površ}}$  (b) u vodenim rastvorima na pH 3. Emisija je merena na 530 nm nakon ekscitacije talasnom dužinom od 342 nm. Parametri analiziranja biekspencijalne krive (distribucija reziduala,  $\chi^2$  i DW parametar) dati su na slici.



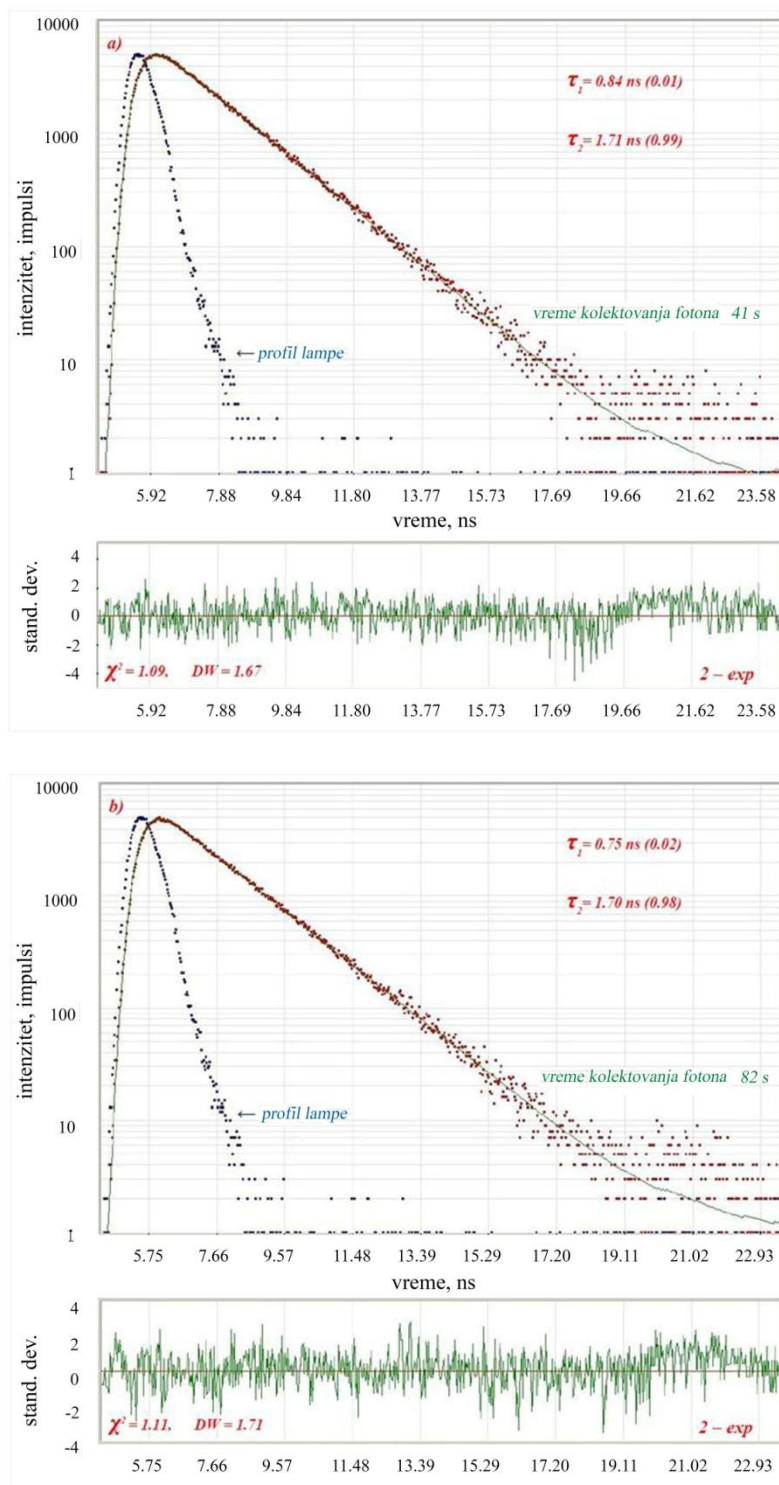
**Slika A15.** Kriva zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu za  $50 \mu\text{M}$  3,7DH2NA (a) i  $50 \mu\text{M}$  3,7DH2NA +  $20 \mu\text{M}$   $\text{Ti}_{\text{površ}}$  (b) u vodenim rastvorima na pH 3. Emisija je merena na 530 nm nakon ekscitacije talasnom dužinom od 342 nm. Parametri analiziranja bieksponecijalne krive (distribucija reziduala,  $\chi^2$  i DW parametar) dati su na slici.



**Slika A16.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 1H2NA (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu su predstavljene zavisnosti  $1/A=f(1/[1\text{H}2\text{NA}])$  na 400 nm.

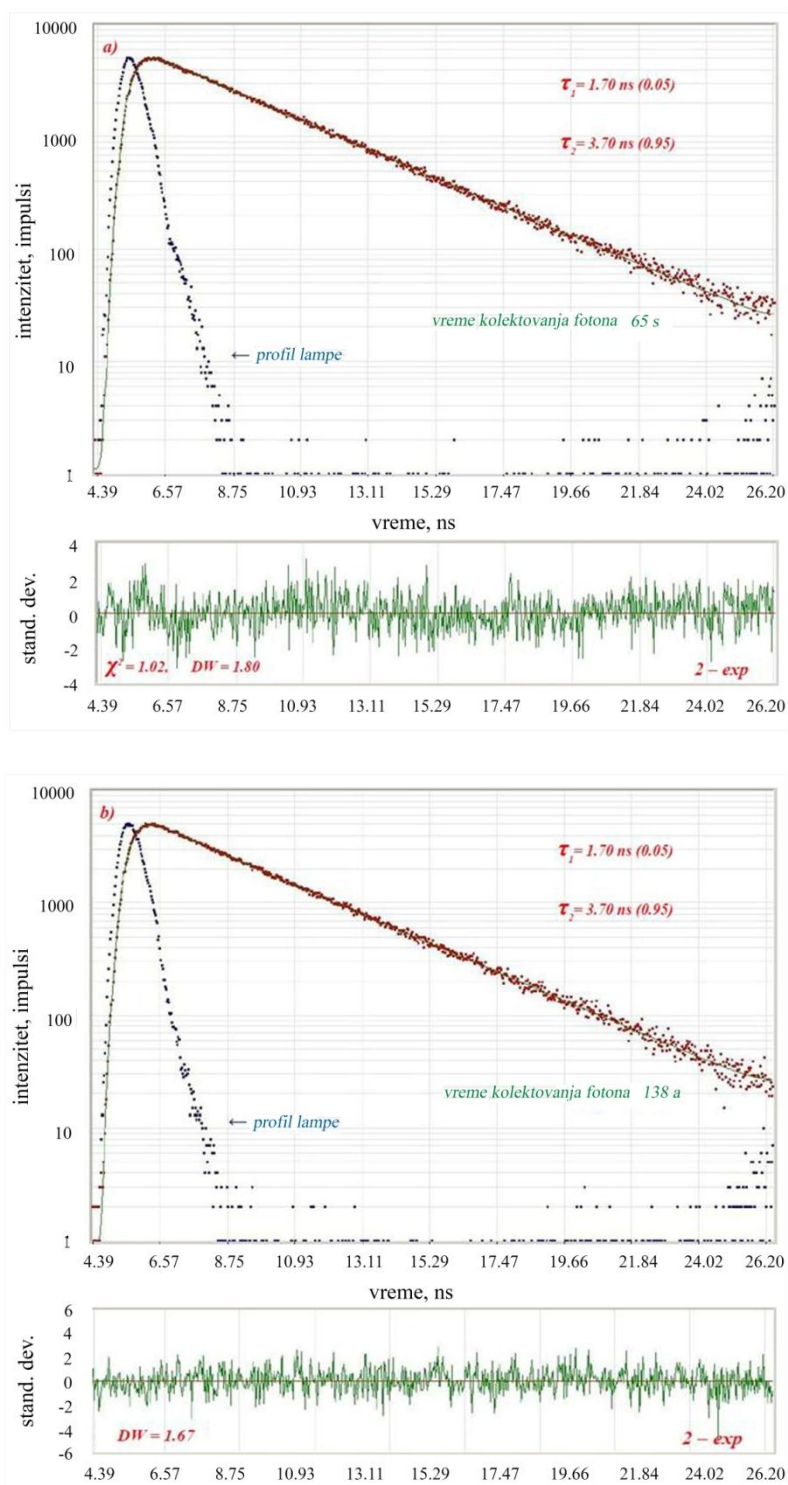


**Slika A17.** Apsorpcioni spektri nanočestica  $TiO_2$  (3,6 mM) pre i posle površinske modifikacije molekulima 1,4DH2NA (0-0,6 mM, sa koracima od 0,04 mM) u smeši metanol/voda=90/10 na pH 2 i pH 3 (spektri snimljeni posle 20 h). U insetu su predstavljene zavisnosti  $1/A=f(1/[1,4DH2NA])$  na 440 nm.

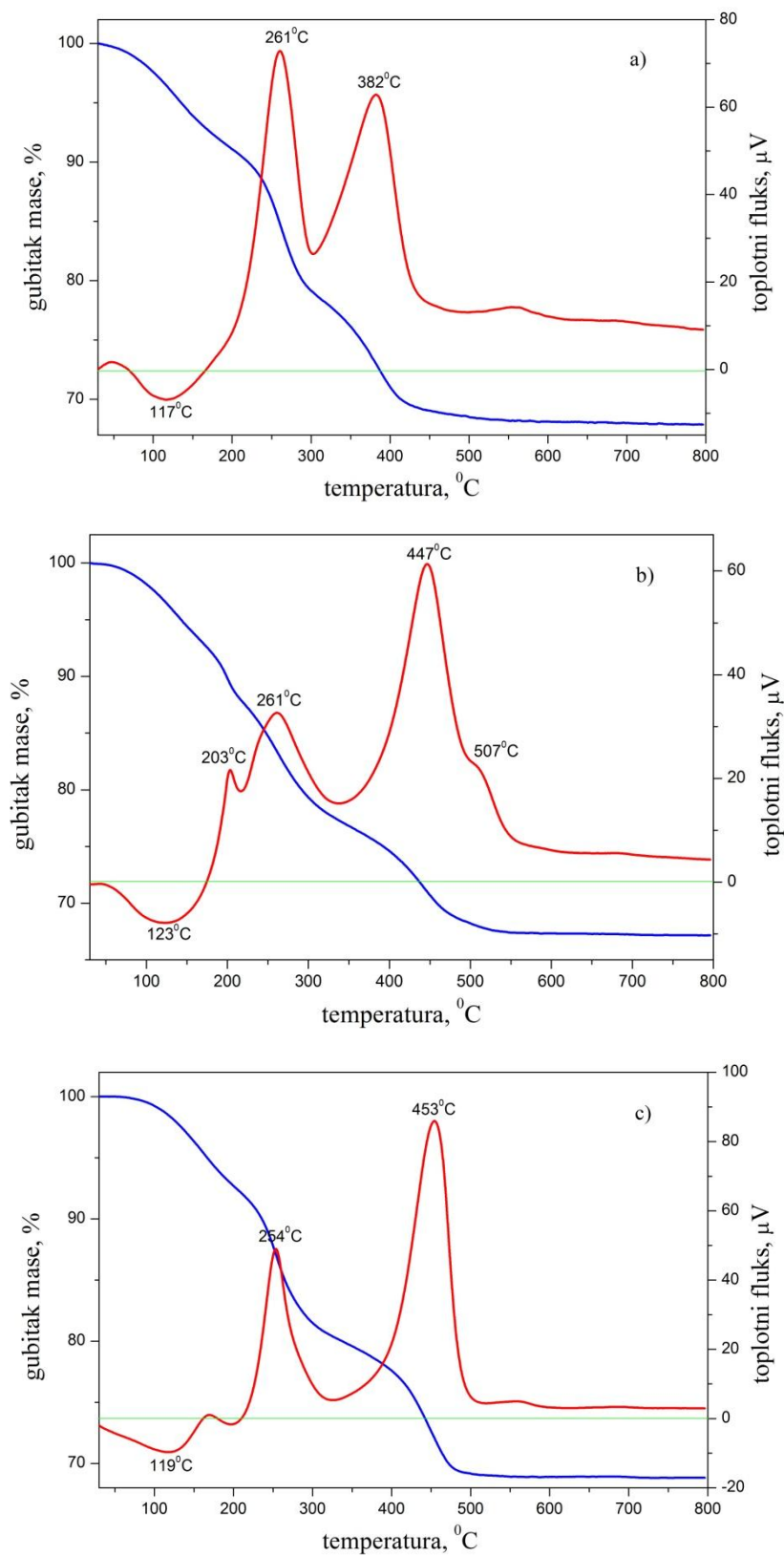


**Slika A18.** Kriva zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu za  $50 \mu\text{M}$  1H2NA (a) i  $50 \mu\text{M}$  1H2NA +  $130 \mu\text{M}$   $\text{Ti}_{\text{površ}}$  (b) u rastvorima metanol/voda=90/10 na pH 2. Emisija je merena na 420 nm nakon ekscitacije talasnom dužinom od 342 nm. Parametri analiziranja bieksponencijalne krive (distribucija reziduala,  $\chi^2$  i DW parametar) dati su na slici.





**Slika A19.** Kriva zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu za  $50 \mu\text{M}$  1,4DH2NA (a) i  $50 \mu\text{M}$  1,4DH2NA +  $130 \mu\text{M}$   $Ti_{\text{površ}}$  (b) u rastvorima metanol/voda=90/10 na pH 2. Emisija je merena na 450 nm nakon ekscitacije talasnom dužinom od 342 nm. Parametri analiziranja bieksponecijalne krive (distribucija reziduala,  $\chi^2$  i DW parametar) dati su na slici.



**Slika A20.** TG (plave linije) i DSC (crvene linije) krive nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih a) 2HBA, b) 1H2NA i c) 1,4DH2NA snimljene pri brzini zagrevanja od  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  u struji vazduha.

## 7. PRILOG B

### Bibliografija Tatjane Savić

#### M21- Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **T. D. Savić**, I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, J. M. Nedeljković

“Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring catecholate type ligands: a combined DFT and experimental study of optical properties”

*Nanoscale* 4 (2012), 1612 – 1619

2. **T. D. Savić**, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, M. D. Dramićanin, M. G. Nikolić, D. Z. Veljković, S. D. Zarić, I. A. Janković

“Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring salicylate-type ligands (3-hydroxy-2-naphthoic acids): a combined DFT and experimental study of optical properties”

*Nanoscale* 5 (2013), 7601-7612

3. M. B. Radoičić, I. A. Janković, V. N. Despotović, D. V. Šojić, **T. D. Savić**, Z. V. Šaponjić, B. F. Abramović, M. I. Čomor

“The role of surface defect sites of titania nanoparticles in the photocatalysis: aging and modification”

*Applied Catalysis B: Environmental* 138–139 (2013), 122-127

4. **T. D. Savić**, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, V. M. Rakić, I. A. Janković

“The effect of substituents on the surface modification of anatase nanoparticles with catecholate-type ligands: a combined DFT and experimental study”

*Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (38) (2014), 20796-20805

**M22 - Rad objavljen u istaknutom međunarodnom časopisu**

1. I. Lj. Validžić, M. I. Čomor, **T. D. Savić**, R. M. Krsmanović, D. J. Jovanović, M. M. Novaković, J. M. Nedeljković

“Synthesis, strong room-temperature PL and photocatalytic activity of ZnO/ZnWO<sub>4</sub> rod-like nanoparticles”

*Materials Science and Engineering B* 177 (2012), 645-651

2. **T. D. Savić**, M. I. Čomor, N. D. Abazović, Z. V. Šaponjić, M. T. Marinović-Cincović, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, I. A. Janković

“Anatase nanoparticles surface modified with fused ring salicylate-type ligands (1-hydroxy-2-naphthoic acids): A combined DFT and experimental study”

*Journal of Alloys and Compounds* 630 (2015), 226-235

**M23 - Rad objavljen u međunarodnom časopisu**

1. **T. D. Savić**, I. Lj. Validžić, T. B. Novaković, Z. M. Vuković, M. I. Čomor

“A Synergy of ZnO and ZnWO<sub>4</sub> in composite nanostructures deduced from optical properties and photocatalysis”

*Journal of Cluster Science* 24 (2013), 679-688

2. N. D. Abazović, M. B. Radoičić, **T. D. Savić**, I. A. Janković, M. I. Čomor

“Room-Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of Titania Nanoparticles Doped with Gadolinium Ions”

*Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 8 (2013), 871-874

**M33- Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini**

1. **T. D. Savić**, I. Lj. Validžić, T. B. Novaković, Z. M. Vuković, M. I. Čomor

“Optical properties of ZnO/ZnWO<sub>4</sub> composite nanoparticles”

11<sup>th</sup> International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012., Belgrade, Serbia, p 465-467

2. **T. D. Savić**, M. I. Čomor, V. V. Tešević, I. A. Janković

“Surface modification of anatase nanoparticles with substituted catecholate type ligands”

12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014., Belgrade, Serbia, p 623-626

3. M. Carević, **T. D. Savić**, N. D. Abazović, I. A. Janković, M. I. Čomor

“Surface modification of zirconia nanoparticles with selected enediol ligands”

12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014., Belgrade, Serbia, p 683-686

**M34- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova, štampana u izvodu**

1. I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, **T. D. Savić**, J. M. Nedeljković

“Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with catecholate type ligands”

The X International Conference on Nanostructured Materials, NANO 2010, September, 13-17, 2010., Rome, Italy, p 204

2. I. Lj. Validžić, **T. D. Savić**, R. M. Krsmanović, D. J. Jovanović, M. I. Čomor

“Synthesis, strong room-temperature PL, photocatalytic activity and a synergy of ZnO and ZnWO<sub>4</sub> in ZnO/ZnWO<sub>4</sub> rod-like nanoparticles”

The XI International Conference on Nanostructured Materials, NANO 2012, August, 26-31, 2012., Rhodes, Greece, CD-ROM

3. I. Lj. Validžić, **T. D. Savić**, R. M. Krsmanović, D. J. Jovanović, M. I. Čomor

“Synthesis, strong room-temperature PL, photocatalytic activity and a synergy of ZnO and ZnWO<sub>4</sub> in ZnO/ZnWO<sub>4</sub> rod-like nanoparticles”

The 3rd International Conference on Physics of Optical Materials and Devices, ICOM 2012, September, 3- 6, 2012., Belgrade, Serbia, p 272

4. **T. D. Savić**, M. I. Čomor, I. A. Janković

“Surface modification of anatase nanoparticles with substituted catecholate type ligands”

21<sup>st</sup> Symposium of the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, ISPPCC 2015, July, 5-9, 2015., Krakow, Poland, p 199

**Radovi i saopštenja proistekli iz teze**

**M21- Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu**

1. **T. D. Savić**, I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, J. M. Nedeljković

“Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring catecholate type ligands: a combined DFT and experimental study of optical properties”

*Nanoscale* 4 (2012), 1612 - 1619

2. **T. D. Savić**, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, M. D. Dramićanin, M. G. Nikolić, D. Z. Veljković, S. D. Zarić, I. A. Janković

“Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring salicylate-type ligands (3-hydroxy-2-naphthoic acids): a combined DFT and experimental study of optical properties”

*Nanoscale* 5 (2013), 7601-7612

3. **T. D. Savić**, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, V. M. Rakić, I. A. Janković

“The effect of substituents on the surface modification of anatase nanoparticles with catecholate-type ligands: a combined DFT and experimental study”

*Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (38) (2014), 20796-20805

**M22 - Rad objavljen u istaknutom međunarodnom časopisu**

1. **T. D. Savić**, M. I. Čomor, N. D. Abazović, Z. V. Šaponjić, M. T. Marinović-Cincović, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, I. A. Janković

“Anatase nanoparticles surface modified with fused ring salicylate-type ligands (1-hydroxy-2-naphthoic acids): A combined DFT and experimental study”

*Journal of Alloys and Compounds* 630 (2015), 226-235

**M33- Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini**

1. **T. D. Savić**, M. I. Čomor, V. V. Tešević, I. A. Janković

“Surface modification of anatase nanoparticles with substituted catecholate type ligands”

12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014., Belgrade, Serbia, p 623-626

**M34- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova, štampana u izvodu**

1. I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, **T. D. Savić**, J. M. Nedeljković

“Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with catecholate type ligands”

The X International Conference on Nanostructured Materials, NANO 2010, September, 13-17, 2010., Rome, Italy, p 204

2. **T. D. Savić**, M. I. Čomor, I. A. Janković

“Surface modification of anatase nanoparticles with substituted catecholate type ligands”

21<sup>st</sup> Symposium of the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, ISPPCC 2015, July, 5-9, 2015., Krakow, Poland, p 199

## Biografija

Tatjana Savić, rođena 22.11.1984. u Tuzli (BiH), osnovnu školu i gimnaziju završila je u Malom Zvorniku (RS). Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2003/2004 godine. Diplomirala je 20.11.2009. sa prosečnom ocenom 9,13 i sa ocenom 10 na diplomskom ispitu sa temom "Teorijsko ispitivanje intenziteta vibronskih prelaza između  $\Pi$  i  $\Delta$  elektronskih stanja troatomske molekule". Iste godine upisuje master studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Master studije završava 29.04.2010. sa opštim uspehom 10,0 i ocenom 10 na završnom ispitu sa temom "Ab initio računanje raspodele intenziteta u elektronskom spektru  $AsC_2$ ". Prvu godinu doktorskih studija upisala je u oktobru 2010. godine na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Od januara 2010. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Laboratorija za radijacionu hemiju i fiziku "Gama". Učestvuje na projektima "Uticaj veličine, oblika i strukture nanočestica na njihova svojstva i svojstva nanokompozita" (br. projekta ON 172056) i "Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije" (br. projekta III 45020).

Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je u oktobru 2010. godine. Njena istraživanja pripadaju oblasti Fizičke hemije materijala i obuhvataju najvećim delom strukturnu i optičku karakterizaciju nanočestica  $TiO_2$  modifikovanih ligandima kateholatnog i salicilatnog tipa, kao i kvantno hemijske proračune na model sistemima upotrebom teorije gustine funkcionala. Naučno-istraživački rad Tatjane Savić se od 2010. godine odvija pod rukovodstvom dr Ivane Janković, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke "Vinča" i dr Gordane Ćirić-Marjanović, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.



Прилог 1.

## 8. Изјава о ауторству

Потписани-а Татјана Савић

број индекса 2010/0301

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација наночестица титан(IV) оксида модификованих лигандима  
катехолатног и салицилатног типа: експериментална и теоријска (ДФТ) студија

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 2.

**9. Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Татјана Савић

Број индекса 2010/0301

Студијски програм Физичка хемија материјала

Наслов рада Синтеза и карактеризација наночестица титан(IV) оксида модификованих лигандима катехолатног и салицилатног типа: експериментална и теоријска (ДФТ) студија

Ментор проф. др Гордана Ђирић-Марјановић и др Ивана Јанковић

Потписани/а Татјана Савић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Прилог 3.

## 10.Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација наночестица титан(IV) оксида модификованих лигандима катехолатног и салицилатног типа: експериментална и теоријска (ДФТ) студија

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.