

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu održanoj 15.10.2015.godine imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Tatjane Savić, master fizikohemičara, pod naslovom:

„Sinteza i karakterizacija nanočestica titan(IV) oksida modifikovanih ligandima kateholatnog i salicilatnog tipa: eksperimentalna i teorijska (DFT) studija”

Ova tema je odobrena odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu na sednici održanoj 11.09.2014.god. Na osnovu te odluke, Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu dalo je saglasnost na predlog ove teme na sednici održanoj 25.09.2014. god. Posle pregleda doktorske disertacije, Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija master fizikohemičara Tatjane Savić napisana je na 171 strani kucanog teksta formata A4, proreda 1,5 i fonta Book Antiqua (veličina 12) i sadrži sledeće celine: *Teorijski uvod* (58 strana), *Eksperimentalni deo* (5 strana), *Rezultati i diskusija* (74 strane), *Zaključak* (3 strane), *Literatura* - 140 referenci (8 strana), *Prilog A* (17 strana), *Prilog B* (6 strana). Disertacija sadrži 90 slika (27 slika iz literature, a 63 slike predstavljaju vlastite rezultate, od čega se 1 slika nalazi u poglavlju *Eksperimentalni deo*, 42 slike se nalaze u poglavlju *Rezultati i diskusija*, a 20 slika u poglavlju *Prilog A*) i 11 tabela (od toga je 1 tabela sa podacima iz literature, a 10 tabela sa vlastitim rezultatima).

U poglavlju *Teorijski uvod* opisane su opšte karakteristike poluprovodničkih materijala- teorija energetskih zona, sopstveni i primesni poluprovodnici, defekti i površinska stanja, optička svojstva poluprovodnika, procesi rekombinacije kao i poluprovodnički nanomaterijali. Drugi deo teorijskog uvoda odnosi se na opis kristalne i elektronske strukture titan(IV) oksida (TiO_2), svojstava nanočestičnog TiO_2 , formiranje površinskih kompleksa TiO_2 i njihove elektronske karakteristike. Takođe, u ovom odeljku opisani su osnovni principi fotoluminiscencije i Teorije funkcionala gustine (DFT). Na kraju teorijskog uvoda dat je detaljan pregled literature gde su navedeni radovi koji su imali značaj za razvoj ove oblasti kao i cilj rada ove doktorske disertacije.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* navedene su korišćene hemikalije, opisan je postupak sinteze koloidnih nanočestica TiO_2 , postupci modifikacije TiO_2 ligandima kateholatnog i

salicilatnog tipa kao i fizičko-hemijske metode primenjene za karakterizaciju sintetisanih materijala.

Poglavlje *Rezultati i diskusija* podeljeno je na dve glavne celine. Prva celina se odnosi na površinsku modifikaciju koloidnih nanočestica TiO₂ ligandima kateholatnog tipa, gde je ispitivan uticaj dodatnih benzenovih prstenova kao i prisustvo različitih elektrondonorskih/elektronakceptorskih supstitucionih grupa u strukturi liganada kateholatnog tipa na karakteristike formiranih kompleksa sa transferom naelektrisanja (CT kompleksi). Druga celina se odnosi na ispitivanje efikasnosti apsorpcije svetlosti nanočestičnog TiO₂ nakon površinske modifikacije ligandima salicilatnog tipa. Ispitivan je uticaja širenja π -elektronskog sistema u strukturi liganada salicilatnog tipa sa različitim položajem fenolne OH grupe (OH grupa na položaju 1 i na položaju 3) na karakteristike formiranih CT kompleksa.

U poglavlju *Zaključak* sumirani su svi zaključci izvedeni na osnovu eksperimentalnih i teorijskih ispitivanja u toku izrade ovedoktorske disertacije.

B. Opis rezultata teze

U okviru ove doktorske disertacije ispitivan je uticaj dodatnih benzenovih prstenova kao i uticaj različitih elektrondonorskih i elektronakceptorskih supstitucionih grupa u strukturi liganada kateholatnog i salicilatnog tipa na optičke karakteristike nanočestičnog TiO₂ radi dobijanja materijala koji bi mogli naći primenu u fotonaponskim uređajima. Ispitivani ligandi imaju optimalnu geometriju (dve OH grupe ili jednu OH i jednu COOH grupu) za vezivanje na površinu TiO₂, što dovodi do formiranja CT kompleksa i obnavljanja šestokoordinisane oktaedarske geometrije površinskih Ti⁴⁺ jona. U ovakvim hibridnim strukturama, lokalizovane orbitale površinski vezanih liganada se elektronski sprežu sa delokalizovanim elektronskim nivoima provodne zone TiO₂ poluprovodnika. Tako apsorpcija svetlosti od strane formiranog kompleksa dovodi do ekscitacije elektrona sa helatnog liganda direktno u provodnu zonu TiO₂ nanokristala. To dovodi do crvenog pomeraja praga apsorpcije poluprovodnika u poređenju sa nemodifikovanim nanokristalima i do smanjenja efektivnog energetskeg procepa, čime se poboljšava apsorpcija fotona u vidljivom delu spektra kao i efikasnost fotokatalitičkih reakcija i fotonaponskih uređaja. Svi koloidni rastvori TiO₂ modifikovani izabranim (tj. ispitivanim) ligandima kateholatnog i salicilatnog tipa su stabilni i zadržavaju svoje optičke karakteristike čak i nakon izlaganja dnevnoj svetlosti tokom 2-3 meseca.

Rezultati ove doktorske disertacije su izloženi u dve celine:

1. Površinska modifikacija nanočestica TiO₂ ligandima kateholatnog tipa.
2. Površinska modifikacija nanočestica TiO₂ ligandima salicilatnog tipa.

Prva celina se odnosi na površinsku modifikaciju koloidnih nanočestica TiO₂ ligandima kateholatnog tipa, koji imaju dve susedne OH grupe na benzenovom prstenu. Uticaj proširenja π -elektronskog oblaka kao posledica dodatnih benzenovih prstenova (2,3-

dihidroksinaftalen i antrarobin) kao i prisustvo različitih elektrondonorskih/elektronakceptorskih supstitucionih grupa (3-metilkatehol, 4-metilkatehol, 3-metoksikatehol, 3,4-dihidroksibenzaldehid i 4-nitrokatehol) u strukturi liganada kateholatnog tipa na karakteristike formiranih CT kompleksa poređen je sa efektima koji su posledica formiranja kompleksa sa molekulom katehola. Usled površinske modifikacije nanočestica TiO_2 izabranim ligandima, u apsorpcionim UV-Vis spektrima uočeno je pomeranje pragova apsorpcije u vidljivu oblast u poređenju sa nemodifikovanim nanočesticama, što je verovatno posledica promena u dipolnim momentima različitih veza TiO_2 -ligand kompleksa. Do optičkih pomeraja dolazi usled povećanja delokalizacije elektrona uključivanjem dodatnih aromatičnih prstenova (širenje π -elektronskog oblaka) kao i usled uticaja različitih supstitucionih grupa u strukturi liganda na položaj novih elektronskih stanja unutar energetskog procepa TiO_2 . 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, za određivanje konstante stabilnosti CT kompleksa primenjena je Benesi-Hildebrandova analiza i za sve ispitivane ligande dobijene su vrednosti konstante stabilnosti reda veličine 10^3 M^{-1} (u rastvorima metanol/voda=90/10 zapreminski odnos, na pH 2). Stehiometrijski odnos između površinskih Ti^{4+} jona i molekula liganada u CT kompleksima je određivan Džobovom metodom kontinuiranih varijacija uz pretpostavku da je u rastvoru prisutna samo jedna vrsta kompleksa. Na osnovu karakterističnih Džobovih krivih utvrđeno je da je molarni odnos između površinskih Ti^{4+} jona i liganada u kompleksu 2:1 što ukazuje da dolazi do formiranja bidentatnih binuklearnih površinskih kompleksa. Način vezivanja liganada na površinu nanočestica TiO_2 je ispitivan upotrebom ATR-FTIR spektroskopije. Poredeći FTIR spektre slobodnih molekula liganada sa spektrima formiranih kompleksa utvrđeno je preko kojih funkcionalnih grupa dolazi do vezivanja molekula liganada na površinu nanočestica TiO_2 . U slučaju liganada kateholatnog tipa najveće razlike su uočljive u oblasti gde se javljaju vibracione trake fenolnih OH grupa. Pošto eksperimentalni rezultati ukazuju da se ligandi vezuju na dva površinska Ti^{4+} jona, za računanje HOMO—LUMO energetskih procepa korišćeni su mali model sistemi koji mogu reprezentovati bidentatno binuklearno vezivanje u kojima su ligandi vezani na dva Ti centra sa jednim atomom O između njih, $\text{Ti}_2\text{OL}(\text{OH})_4$. 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 i pokazuju isti trend kao eksperimentalno dobijene vrednosti efektivnog energetskog procepa (E_g^{ef}) za sve ispitivane ligande kateholatnog tipa. 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 ($\text{TiL}(\text{OH})_2$). Razlike između izračunatih i eksperimentalnih vibracionih spektara mogu se delimično pripisati činjenici da su proračuni rađeni na izolovanim molekulima liganada vezanim na male čestice TiO_2 , ne uzimajući u obzir dodatne interakcije sa površinom čestice i drugim vezanim molekulima liganada, kao ni moguće interakcije supstitucionih grupa u strukturi liganada. Izvršena je i termička analiza nemodifikovanih nanočestica TiO_2 i nanočestica TiO_2 modifikovanih kateholom u struji helijuma i vazduha. Termičkim razlaganjem kompleksa nanočestičnog TiO_2 sa ligandima kateholatnog tipa u

struji vazduha dobijena je složena egzotermna DSC kriva, koja ukazuje na postojanje različitih centara za vezivanje liganada ovog tipa na površini oksida.

Druga celina ove doktorske disertacije odnosi se na ispitivanje promena optičkih karakteristika kompleksa nanočestičnog TiO_2 sa ligandima salicilatnog tipa, koji poseduju dva spojena benzenova prstena sa fenolnom OH grupom na položaju 3 (3-hidroksi-2-naftalenska kiselina, 3,5-dihidroksi-2-naftalenska kiselina i 3,7-dihidroksi-2-naftalenska kiselina) i na položaju 1 (1-hidroksi-2-naftalenska kiselina i 1,4-dihidroksi-2-naftalenska kiselina) i izvršeno je poređenje sa nanočesticama TiO_2 modifikovanih salicilnom kiselinom. U slučaju liganada salicilatnog tipa, u odnosu na salicilnu kiselinu, 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, odnosno do smanjenja efektivnog energetskog procepa u poređenju sa nemodifikovanim nanočesticama. Dodatne OH grupe imaju dodatni uticaj na ove efekte. Kao i u slučaju liganada kateholatnog tipa, konstante stabilnosti za sve ispitivane komplekse TiO_2 sa ligandima salicilatnog tipa određivane su iz Benesi-Hilderbrandove zavisnosti (u rastvorima metanol/voda=90/10 zapreminski odnos, na pH 2 i pH 3) i dobijene su vrednosti reda veličine 10^3 M^{-1} . Kao što je i bilo očekivano, u ispitivanim kompleksima konstante stabilnosti za strukture sa dvostrukim prstenom su nešto veće za obe pH vrednosti. Takođe, na osnovu Džobove metode kontinuiranih varijacija za sve ispitivane ligande salicilatnog tipa utvrđeno je da je stehiometrijski odnos između površinskih Ti^{4+} jona i molekula liganada 2:1 što ukazuje da dolazi do formiranja bidentatnih binuklearnih površinskih kompleksa i obnavljanja heksakoordinisane (oktaedarske) geometrije površinskih Ti^{4+} jona. Konstante stabilnosti formiranih CT kompleksa su određivane i na osnovu gašenja fluorescencije liganada usled vezivanja na nanočestice TiO_2 (na pH 2 i pH 3) i dobijene su vrednosti reda veličine 10^3 M^{-1} kao i za konstante dobijene iz apsorpcionih spektara. Dodavanjem nanočestica TiO_2 rastvoru liganada salicilatnog tipa, ispitan je uticaj njihovog prisustva na fluorescenciju koja potiče od molekula liganada. Dobijene krive zavisnosti gašenja fluorescencije u vremenu imaju bieksponecijalni oblik u oba slučaja, i u odsustvu i u prisustvu TiO_2 . Analiziranjem bieksponecijalnih krivih dobijaju se dva vremena života; kraće τ_1 koje odgovara emisiji monoaniona, i duže τ_2 koje odgovara emisiji neutralnih molekula. Na osnovu dobijenih rezultata pokazano je da dodavanje koloidnih nanočestica TiO_2 uzrokuje gašenje karakteristične emisije liganada salicilatnog tipa, ali ne dolazi do promene vremena života fluorescencije. Ovakav rezultat ukazuje na statičku prirodu gašenja fluorescencije čime se potvrđuje formiranje kompleksa koji su nefluorescentni. Način vezivanja i ovog tipa liganada na površinu nanočestica TiO_2 je ispitivan upotrebom ATR-FTIR spektroskopije. 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 Ti^{4+} jone. Izračunate ($\Delta E^{HOMO-LUMO}$) i eksperimentalno određene (E_g^{ef}) vrednosti energija efektivnog energetskog procepa pokazuju vrlo sličan trend za sve predstavljene strukture. 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 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. Izvršena je i termička analiza nemodifikovanih nanočestica TiO₂ i nanočestica TiO₂ modifikovanih salicilnom kiselinom u struji helijuma i vazduha. Termičkim razlaganjem kompleksa nanočestičnog TiO₂ sa ligandima salicilatnog tipa u struji vazduha dobijena je složena egzotermna DSC kriva, koja ukazuje na postojanje različitih centara za vezivanje liganada ovog tipa na površini oksida.

C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

Tematika kojom se bavi ova doktorska disertacija – površinska modifikacija nanočestica TiO₂ ligandima kateholatnog i salicilatnog tipa, veoma je aktuelna u nauci o nanomaterijalima. Fotohemijski procesi na poluprovodničkim materijalima su predmet obimnog istraživanja poslednjih decenija zbog moguće primene u rešavanju aktuelnih pitanja današnjice: zaštite čovekove sredine (razgradnje zagađivača) i skladištenja sunčeve energije. Poseban značaj je dat nanočestičnim poluprovodničkim materijalima, jer sa smanjivanjem veličine čestica materijal stiče nove fizičke i hemijske osobine, često neophodne za odvijanje željenog fotohemijskog procesa.

U poslednje tri decenije objavljen je veliki broj radova koji se bave različitim aspektima TiO₂, uključujući sintezu, karakterizaciju, modifikaciju i primenu. Još 1972. godine Fujishima i Honda (*A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37-38*) su otkrili fenomen fotokatalitičkog razlaganja vode na TiO₂ elektrodi pod uticajem ultraljubičastog zračenja. Od tada je veliki broj istraživanja usmeren na ispitivanje materijala na bazi TiO₂, što je dovelo do mnogih primena, naročito u oblasti fotokatalize i fotonaponskih ćelija (*B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 353 (1991) 737-740; M. Grätzel, Nature 414 (2001) 338-344; A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Chem. Rev. 95 (1995) 735-758; A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515-582*). Zbog velike vrednosti energije energetskog procepa (oko 3,2 eV) ograničena je široka tehnološka upotreba TiO₂ u fotohemijskim procesima. Jedan od glavnih izazova za granu nauke koja se bavi ispitivanjem fotohemijskih procesa je pomeranje praga apsorpcije TiO₂ ka vidljivom delu spektra, čime se omogućava korišćenje sunčeve svetlosti kao izvora fotona i povećava optička aktivnost TiO₂. 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 TiO₂ ka vidljivoj oblasti spektra, što omogućava širu primenu ovih materijala.

Veliki broj istraživanja je u poslednjih 20 godina bio usmeren na ispitivanje površinske modifikacije nanočestica TiO₂ i to u najvećem broju slučajeva osnovnim bidentatnim ligandima, odnosno molekulima katehola (*T. Rajh, T. L. X. Chen, K. Lukas, T. Liu, M. C. Thurnauer, D. M. Tiede, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 10543-10552; J. Moser, S. Punčihewa, P. P. Infelta, M. Grätzel, Langmuir 7 (1991) 3012-3018; C. Creutz, M. H. Chou, Inorg. Chem. 47 (2008) 3509-3514; Y. Wang, K. Hang, N. A. Anderson, T. Lian, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9434-9440*) i salicilne kiseline (*S. Varaganti, G. Ramakrishna, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 13917-13925; A. D. Weisz, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, Solid*

State Ionics 143 (2001) 125-130; A. D. Weisz, L. G. Rodenas, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *Catal. Today* 76 (2002) 103-112; S. Tunesi, M. A. Anderson, *Langmuir* 8 (1992) 487-495). U okviru ove doktorske disertacije predstavljeni su rezultati dobijeni za površinsku modifikaciju nanočestica TiO₂ (d~45 Å) različitim liganadima kateholatnog i salicilatnog tipa. Cilj ove teze bilo 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 TiO₂. Smatra se da su razlike u položaju apsorpcionih početaka za ispitivane površinski modifikovane nanočestice verovatno posledica promena dipolnih momenata za različite TiO₂-ligand komplekse (T. Rajh, T. L. X. Chen, K. Lukas, T. Liu, M. C. Thurnauer, D. M. Tiede, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10543-10552). Pomeranje pragova apsorpcije nastaje i usled povećanja delokalizacije elektrona uključivanjem dodatnih aromatičnih prstenova (A. Calzolari, A. Ruini, A. Catellani, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5893-5899) kao i uticaja različitih supstitucionih grupa u strukturi liganada na položaj novih elektronskih stanja smeštenih unutar energetskog procepa poluprovodnika (A. Calzolari, A. Ruini, A. Catellani, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5893-5899, L. Venkataraman, Y.S. Park, A.C. Whalley, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, M.L. Steigerwald, *Nano Lett.* 7 (2007) 502-506).

Za modifikatore kateholatnog tipa adsorbovane na nanočesticama TiO₂ (najčešće Degussa P-25), konstante stabilnosti su određene iz Langmirovih adsorpcionih izoterma (R. Rodriguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 122-131, P. Z. Araujo, P. J. Morando, M. A. Blesa, *Langmuir* 21 (2005) 3470-3474, S. T. Martin, J. M. Kesselman, D. S. Park, N. S. Lewis, M. R. Hoffman, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2535-2542) pri čemu su dobijene vrednosti reda veličine 10⁴ M⁻¹, dok su za komplekse sa salicilnom kiselinom dobijene vrednosti reda veličine 10⁴-10⁵ M⁻¹ (A. D. Weisz, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *Solid State Ionics* 143 (2001) 125-130, A. D. Weisz, L. G. Rodenas, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *Catal. Today* 76 (2002) 103-112). Tek nedavno su objavljeni radovi u kojima su konstante stabilnosti kompleksa za površinsku modifikaciju nanočestica TiO₂ (d~45 Å) liganadima kateholatnog i salicilatnog tipa određivane iz Benesi-Hildebrandove zavisnosti i dobijene su vrednosti reda veličine 10³ M⁻¹ (I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12645-12652; I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, E. S. Džunuzović, J. M. Nedeljković, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 81-88; S. Varaganti, G. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13917-13925). Kako ispitivani CT kompleksi poseduju optičke karakteristike koje se razlikuju od njihovih konstituenata, koji ne apsorbuju u istom delu vidljivog spektra gde kompleksi apsorbuju, konstante stabilnosti kompleksa u okviru ove doktorske disertacije su određivane primenom Benesi-Hildebrandove analize. Za sve ispitivane ligande dobijene su vrednosti reda veličine 10³ M⁻¹, što pokazuje dobro slaganje sa literaturnim podacima. Na osnovu Džobove metode kontinuiranih varijacija za sve ispitivane ligande kateholatnog i salicilatnog tipa utvrđeno je da je stehiometrijski odnos između površinskih Ti⁴⁺ jona i molekula liganada 2:1, što ukazuje da dolazi do formiranja bidentatnih binuklearnih površinskih kompleksa i obnavljanja heksakoordinisane (oktaedarske) geometrije površinskih Ti⁴⁺ jona.

Geometrija vezivanja katehola i njegovih derivata na površinu anatasa je ispitivana eksperimentalno (R. Rodriguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 122-131; J. Moser, S. Punchihewa, P. P. Infelta, M. Grätzel, *Langmuir* 7 (1991) 3012-3018; P. Z. Araujo, P. J. Morando, M. A. Blesa, *Langmuir* 21 (2005) 3470-3474) i teorijski (P. Persson, R. Bergström, S. Lunell, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10348-10351; Y. Xu, W.-K. Chen, S.-H. Liu, M.-J. Cao, J.-Q. Li, *Chem. Phys.* 331 (2007) 275-282; M. Vega-Arroyo, P. R. LeBreton, T. Rajh, P. Zapol, L. A. Curtiss, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 306-311). 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 (T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J. M. Pérez, R. Gómez, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12601-12611; 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; L. Öhrström, I. Michaud-Soret, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 256-264). Način vezivanja salicilne kiseline i njenih derivata na površinske metalne jone poluprovodnika može se takođe 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 (A. M. Johnson, S. Trakhtenberg, A. S. Cannon, J. C. Warner, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 8139-8146; S. Tunesi, M. A. Anderson, *Langmuir* 8 (1992) 487-495; K. D. Dobson, A. J. McQuillan, *Spectrochim. Acta A* 56 (2000) 557-565). Rezultati prezentovani u ovoj disertaciji ukazuju da su u slučaju liganada kateholatnog tipa najveće razlike 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 Ti^{4+} jone. U literaturi vlada podeljeno mišljenje o načinu vezivanja liganada na površinu TiO_2 u formiranim kompleksima. Neki autori (J. Moser, S. Punchihewa, P. P. Infelta, M. Grätzel, *Langmuir* 7 (1991) 3012-3018; C. Creutz, M. H. Chou, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 3509-3514, M. Vega-Arroyo, P. R. LeBreton, T. Rajh, P. Zapol, L. A. Curtiss, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 306-311) tvrde da preovlađuju bidentatni mononuklearni kompleksi, dok su drugi autori (P. Persson, R. Bergström, S. Lunell, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10348-10351; 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; C. Li, J.-G. Wang, P. Jacobson, X.-Q. Gong, A. Selloni, U. Diebold, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 980-984) pokazali da je formiranje bidentatnih binuklearnih kompleksa energetski povoljnije. Rezultati dobijeni kvantno-hemijskim (DFT) proračunima ukazuju da je bidentatna adsorpcija liganada kateholatnog tipa na defektnim mestima koja sadrže dvostruke $\text{Ti}=\text{O}$ veze energetski povoljnija u odnosu na monodentatno vezivanje na površini poluprovodnika (P.C. Redfern, P. Zapol, L. A. Curtiss, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11419-11427; Y. Xu, W.-K. Chen, S.-H. Liu, M.-J. Cao, J.-Q. Li, *Chem. Phys.* 331 (2007) 275-282, Q. Chen, Y. Jia, S. Liu, G. Mogilevsky, A. Kleinhammes, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17331-17335). U okviru ove doktorske disertacije po prvi put su predstavljeni rezultati u kojima je izvršeno poređenje eksperimentalnih i izračunatih (DFT) vibracionih spektara liganada kateholatnog i salicilatnog tipa, koji poseduju proširen π -elektronski oblak kao posledicu dodatnih benzenovih prstenova, vezanih u monodentatnom i bidentatnom obliku na površinu TiO_2 . 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 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.

D. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rezultati doktorske disertacije Tatjane Savić publikovani su u vidu 3 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21) i jednog rada u istaknutom međunarodnom časopisu (M22) kao i u vidu 3 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima, od toga 2 štampana u izvodu i 1 u celini.

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”

12th 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 TiO₂ 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”

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

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata master fizikohemičara Tatjane Savić prikazani u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije, kao i fizičke hemije materijala. Delovi disertacije kandidata publikovani su u vidu 3 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima i 1 rada u istaknutom međunarodnom časopisu, kao i u vidu 3 saopštenja štampana međunarodnim naučnim skupovima. Na osnovu izloženog, Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju master fizikohemičara Tatjane Savić pod naslovom:

„Sinteza i karakterizacija nanočestica titan(IV) oksida modifikovanih ligandima kateholatnog i salicilatnog tipa: eksperimentalna i teorijska (DFT) studija”

i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da prihvati ocenu komisije, rad prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičko-hemijskih nauka i odobri javnu odbranu doktorske disertacije.

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

U Beogradu, 26.10.2015.