

TiO₂ ile Polipirol Arasındaki Moleküller Arası Etkileşimlerin DFT Yöntemi ile Yeni Bir Açıklaması

Emine Esra KASAPBAŞI

Haliç Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü,
İstanbul, Türkiye
Orcid: 0000-0002-5854-3580

Geliş Tarihi: 07.08.2021

***Sorumlu Yazar e mail:** esrakasapbasi@halic.edu.tr **Kabul Tarihi:** 27.08.2021

Atf/Citation: Kasapbaşı, E. E., “TiO₂ ile Polipirol Arasındaki Moleküller Arası Etkileşimlerin DFT Yöntemi ile Yeni Bir Açıklaması”, Haliç Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 2021, 4/2: 173-192.

Araştırma Makalesi/ Research Article

Özet

Su, havadaki gazlar ve uçucu organik kirleticilerin verimli fotokatalitik bozunması için, TiO₂ (titanyum dioksit) esaslı katalizörlerin fotokatalitik uygulamaları önem taşımaktadır. TiO₂ yapısı sadece UV-ışığı ile etkileşime girebilmesi nedeni ile güneş ışığındaki etkinliği azdır. Farklı atomlar ile (Fe, C, N, Se) katkılanarak veya iletken polimerler ile modifiye edilerek güneş ışığındaki etkinliklerinin artırılması sağlanabilir. Atomlar ile katkılanmalarını ile ilgili literatürde birçok çalışma yer almalarına rağmen iletken polimerler ile modifiye edilmeleri son zamanlarda incelenmeye başlanmıştır. Bu çalışmada da TiO₂ pirol halkaları ile modifiye edilerek elde edilen kompozitlerin optik, elektronik yapıları, etkileşimdeki yüzeyleri ve PPy- TiO₂ arasındaki yük transfer özellikleri DFT, TDDFT yöntemleri kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Yapılan hesaplamaların sonucunda TiO₂ yüzey alanı arttıkça PPy-TiO₂ arasındaki etkileşimlerin daha fazla olduğu ve elde edilen kompozitin fotokatalitik etkinliğinin yüksek olduğu gözlenmektedir.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, Polipirol, DFT, fotokatalizör

A New Explanation to Intermolecular Interactions Between TiO₂ and Polypyrrole by DFT Method

Abstract

For the efficient photocatalytic degradation of water, gases in the air and volatile organic pollutants, the photocatalytic applications of TiO₂ (titanium dioxide) based catalysts are important. Since TiO₂ structure can only interact with UV-light, its effectiveness in sunlight is low. They can be doped with different atoms (Fe, C, N, Se) or modified with conductive polymers to increase their efficiency in sunlight. Although there are many studies in the literature about doping with different atoms, their modification with conductive polymers has recently been investigated. In this study, electronic structures, interaction surfaces, optical and charge transfer properties between PPy-TiO₂ of the composites obtained by modification with TiO₂ pyrrole rings were tried to be explained by using DFT and TDDFT methods. As a result of the calculations, it is observed that as the surface area of TiO₂ increases, the interactions between PPy-TiO₂ are higher and the photocatalytic efficiency of the obtained composite is high.

Keywords: TiO₂, Polypyrrole, DFT, photocatalyst

1. Giriş

İletken polimerler uygun maliyetli, hafif ağırlıklı ve esnek özellikleri ile tüm dünyada dikkat çekmektedirler. 2000'li yıllarda keşfedilen iletken polimerlerin elektriği iyi iletmeleri, korozyona karşı dayanıklı olmaları ve kolay metotlar kullanılarak elde edilebilmeleri gibi özellikleri nedeni ile tercih edilmeye başlanmıştır. İletken polimerler genellikle p-tipi yarı iletkenlerdir. Bu tip iletkenler n-tipi metal oksitlerle katkılandırma/karıştırma yöntemleri ile bir p-n bağlantısında, elektron verici tür olarak çalışırlar. Görünür ışıktaki yüksek proton absorblama özellikleri, yüksek elektron hareketlilikleri, malzeme çeşitliliği, mekanik dayanıklılığı, düşük sıcaklıklarda üretilibilmeleri gibi özellikleri nedeni ile güneş pillerinde kullanım olanakları bulmaktadırlar [1]. Bu özelliklerine rağmen ciddi bir düşük verimlilik problemi de mevcuttur. Bu eksikliği gidermek için doping (katkılanma) ve de-doping

işlemi ile geliştirilebilir ya da TiO_2 , Fe_2O_3 ve ZnO gibi metal oksitlerle kompozit hale getirilebilir [2-5].

1972’de Fujishima ve Honda tarafından TiO_2 elektrot üzerinde fotokatalitik olarak suyun ayrışmasının keşfedilmesi, heterojen fotokatalizde yeni bir çağın başlangıcı olmuştur [6]. WO_3 , ZnO , ZnS , Fe_2O_3 , CdS ve $SrTiO_3$ gibi pek çok yarı iletken fotokatalizör yanında TiO_2 ucuz, zehirsiz kimyasal açıdan inert, foto dayanıklı olması sebebi ile tercih edilen heterojen bir fotokatalizördür [7,8]. Tercih edilmesinin başlıca diğer sebepleri ise kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, uzun dayanıklılık süresi, toksit olmaması, maliyetinin düşük olması, birçok çözücüde çözünmemesi, organik kirleticilerin bozunması için gerekli yüksek oksitleme yeteneği ve süperhidrofilik davranışı gibi özellikler sıralanabilir [9-11]. TiO_2 geniş band boşluğuna ($\sim 3,2$ eV) sahip olmasına rağmen sadece UV-ışığı ile uyarılabilir, görünür ışık altında aktif değildir. Fotokatalizasyondaki ilk adım, TiO_2 ’nin bant aralığı ile elektron boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin oluşturulmasıdır. Heterojen fotokatalitik degradasyon, suda ve havada bulunan organik kirleticilerin düşük enerjili UV-A ışığı ve yarı-iletken varlığında CO_2 , H_2O ve HCl gibi küçük moleküllere parçalanmasını sağlayan bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Anataz kristal yapısı, UV ışığı varlığında fotokatalizör olarak kullanılabilirdiği için TiO_2 ’in diğer kristal yapılarına göre tercih edilir.

Yakın zamanda yapılan çalışmalar konjuge polimerlerin seramik ve metal oksit nano malzemelere kıyasla daha iyi elektron hareketliliğine sahip olduğunu göstermektedir [12-14]. Bu tip polimerler TiO_2 ve diğer yarı iletken materyallerin fotokatalitik etkinliği, elektriksel iletkenliği, korozyon direncini, dayanıklılığı, güneş enerjisi transferini artırır [15-19]. Bu tür nano yapıları polimerler, TiO_2 gibi inorganik yarı iletkenleri modifiye ederek kararlı, ışığa duyarlı hale getiriciler olarak uygundur. Kompozitlerde foto-hassaslaştırıcılar, inorganik (TiO_2) ve organik (polimer) ara yüzündeki yük ayırma verimliliğini ve polimer ile TiO_2 arasında interaktif etkileşimleri büyük ölçüde geliştirmektedir [20].

Polipirol (PPy)/TiO₂ nano kompozitleri ile ilgili literatürde deneysel yöntemler ile foto katalitik özellikleri açıklayan çalışmalar bulunmaktadır [21-23]. Bazı teorik çalışmalar ile optik, elektronik yapıları, etkileşimdeki yüzeyleri ve PPy- TiO₂ arasındaki yük transfer özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır [24-25]. Fakat bu çalışmalarda kullanılan TiO₂ yapısı tek bir molekülden oluştuğu için yüzey özellikleri ve elektron transfer özellikleri ile yapıya bağlanma enerjileri doğru bir şekilde hesaplanamamaktadır. Bu çalışma kapsamında deneysel sonuçlar ile karşılaştırabilmek için [22] TiO₂ anataz (0 0 1) yüzeyinden kesit olarak oluşturulan Ti₇O₁₉H₁₀ (Model A) ve Ti₁₉O₄₄H₁₂ (Model B) PPy ile etkileşimleri incelenerek ilk önce moleküller arası etkileşim enerjisi, sonra NBO yük analizi, ayrıca elektronik özellikler açıklanmaktadır. Bu çalışmada, hesaplanan teorik sonuçlar ile literatürdeki sonuçlar karşılaştırılarak PPy)/TiO₂ nano kompozit için daha doğru sonuçların ortaya konulması amaçlanmaktadır.

2. Materyal ve Metot

Anataz yapısının yüzeyi ağırlıklı olarak (1 0 1), (1 0 0) ve (0 0 1) kafes düzlemlerinden oluşur. Yüzey (0 0 1) en yüksek fotokatalitik aktiviteye [26] sahip olduğundan, yapılan çalışmalarda (0 0 1) yüzeyi kullanılmaktadır. Seçilen anataz yapısı, birim hücre sabitleri $a = b = 3.78 \text{ \AA}$ ve $c = 9,51 \text{ \AA}$ olan bir tetragonal yapıya sahiptir [27]. Geliştirilen kümelere, doymamış oksijen atomları, hidrojen ile ve titanyum atomları OH grupları ile sonlandırılmaktadır. Kuantum mekaniksel teknikleri kullanarak TiO₂ için iki yeni model geliştirilmiştir. İncelenen iki küme modeli Ti₇O₁₉H₁₀ (Model A) ve Ti₁₉O₄₄H₁₂ (Model B) dir. Geliştirilen küme modellerinde, tüm mesafeler toplu değerlerde sabitlenmiştir. Tüm hesaplamalar GAUSSIAN 09 paketinde [28-29] DFT yöntemi [30] kullanılarak yapılmıştır. DFT hesaplamaları, Lee-Yang – Parr korelasyon fonksiyonu ile hibrid B3LYP [31] fonksiyonel ve Becke değişim terimleri ile gerçekleştirilmiştir. 6-31g(d) [32] baz seti kullanılmıştır. Geliştirilen TiO₂ kümeleri ilk önce optimize edilerek en düşük

enerjili yapılar tespit edilmiştir. Daha sonra yapılan tüm çalışmalarda bu yapılar kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve bu hesaplamalarda TiO_2 yapıları dondurularak ana yapının bozulması engellenmiştir. Bu modellerin daha önce birçok çalışmada kullanılarak deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir [5, 33, 34].

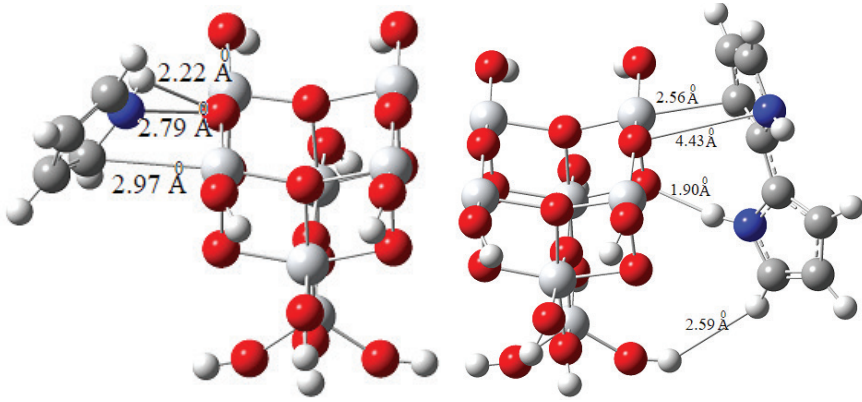
Çalışmalar Model A yüzeyine yaklaşık 2\AA mesafede bir pirol (Py) halkası yerleştirilerek başlatılmış ve bu yapı (A-PPy1) olarak adlandırılmıştır. A-PPy1 yapısı optimize edildikten sonra Py halkasına 2. bir Py halkası daha eklenmiştir (A-PPy2). Bu molekülde optimize edilerek bu şekilde toplam 10 Py halkası olacak şekilde yapılar oluşturulmuştur. Daha sonra aynı hesaplamalar Model B kullanılarak tekrar edilmiştir. Bu sefer en fazla 9 Py halkası ile hesaplamalar yapılmıştır. Tüm moleküller için TiO_2 yapısı ve halkaların yük yoğunluklarını hesaplamak için doğal band orbital (NBO) analizi yapılmıştır [35]. Py halkalarının TiO_2 bağlanma reaksiyonlarını hesaplamak için baz hatalarına göre düzeltilmiş bağlanma enerjileri (BSSE) hesaplanmıştır [36]. Etkileşimde bulunan iki molekülün farklı baz fonksiyonlarının kullanılmasından kaynaklanan hataları düzeltmek için bu yöntem kullanılmaktadır. Bu şekilde molekül büyüklüğüne bağlı olarak bazlardan gelen hataların önüne geçilmiştir. Zamana bağlı DFT (TDDFT) yöntemi ile elde edilen en düşük 20 elektronik geçişe ait dalga boyları ve şiddetler hesaplanmıştır [37].

3. Bulgular ve Tartışma

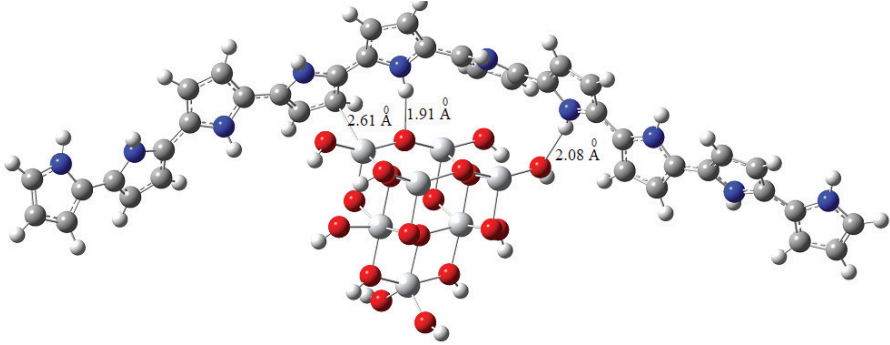
3.1. Optimize geometriler

İlk optimize edilen A-PPy1 (Şekil 1.) yapısı incelendiğinde Py halkasının TiO_2 yüzeyinden yan yüzeye doğru hareket ettiği gözlenmektedir. Yapıya diğer Py halkaları bağlandıkça, Py halkaları TiO_2 yapısının etrafını sarmaktadır ve TiO_2 yüzeyine doğru hareket etmektedir (Şekil 2). Deneysel bulgularda PPy halkasının TiO_2 yüzeyi ile etkileşime geçtiğini göstermektedir [22]. 1 ve 2 py halkası içeren yapılar için py halkaları TiO_2 yüzeyine yerleştirilmesine rağmen

optimizasyon işlemleri sonucunda her seferinde yan yüzeye hareket ettiği gözlenmektedir. 3 ve daha fazla Py halkasına sahip yapılarda ise PPy yapıları TiO₂ yüzeyine yönelmektedir. A-PPy1 yapısında N bağlı olan H atomu ile TiO₂ üzerindeki O atomu arasında ki bağ uzunluğu 2,22 Å iken A-PPy4 sonrası yapılarda bu mesafe 1,91 Å düşmektedir. Aynı şekilde A-PPy1 yapısında C-Ti bağ uzunluğu 2,97 Å iken büyük yapılarda bu bağ uzunluğu 2,60 Å olarak ölçülmektedir. Jeffery ve ark. tarafından yapılan çalışmada moleküller arası hidrojen bağları için 2,2-2,5 Å arası mesafeler kuvvetli kovalent bağ olarak tanımlanmaktadır. 2,5-3,2 Å arası kuvvetli elektros-tatik etkileşimler olduğu, 3,2-4,0 Å arası ise zayıf elektros-tatik etkileşimler olarak tanımlanmaktadır [38]. Ölçülen değerlere göre Py halkalarında bulunan N atomuna bağlı H atomları ile TiO₂ yapısında bulunana O atomları arasında kuvvetli moleküller arası hidrojen bağları gözlenmektedir. Py halka sayısı arttıkça bu bağ kuvveti de artmaktadır. Aynı şekilde C-Ti arasındaki bağ uzunluğu zayıf elektros-tatik etkileşimlerin olduğunu göstermektedir.

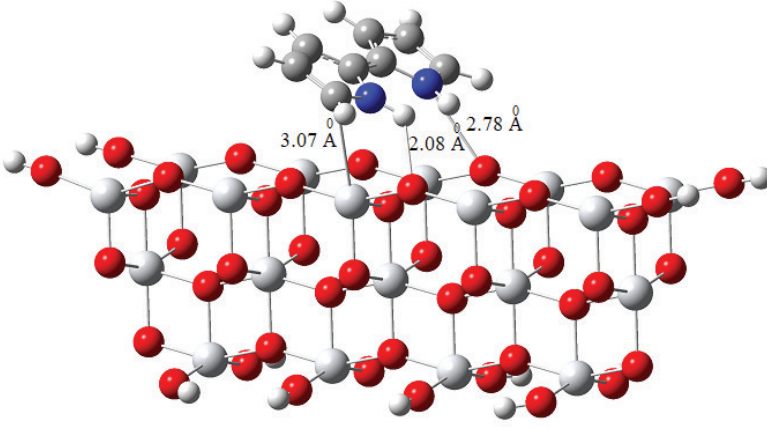


Şekil 1. a) A-PPy1 b) A-PPy2 Molekülleri ve Bazı Bağ Uzunlukları

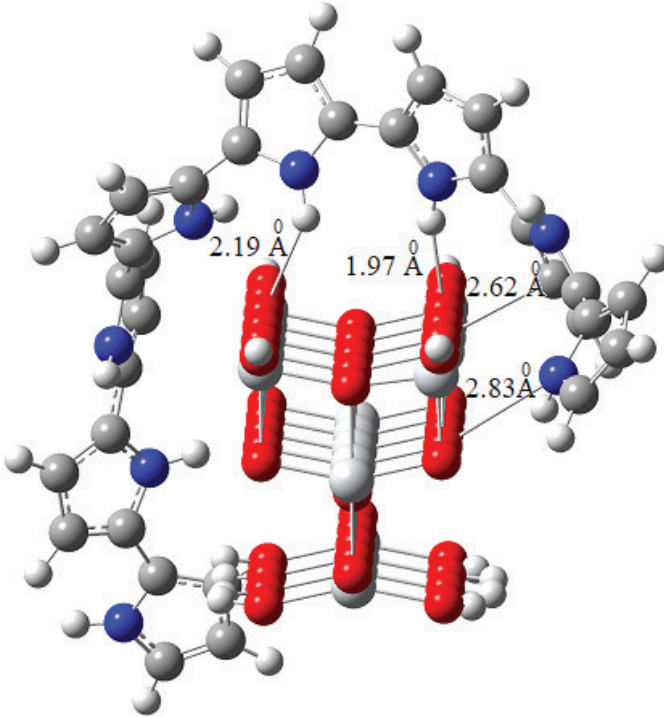


Şekil 2. A-PPy10 Molekülü ve Bazı Bağ Uzunlukları

Yüzeyde bulunan Ti atom sayısının artmasının PPy halkaları üzerindeki etkisi incelenmek için aynı hesaplamalar Model B kullanılarak oluşturulan yapılar için de yapılarak, py halkası ile TiO_2 molekülü arasındaki etkileşim incelenmiştir. Şekil 3'te görülen B-PPy2 molekülünün yapısı incelendiğinde py halkasının TiO_2 yüzeyinde bulunmayı tercih ettiği görülmektedir. Yapıya diğer Py halkaları bağlandıkça, Py halkaları Model A'da olduğu gibi TiO_2 yapısının etrafını sarmaktadır (Şekil 4.). B-PPy2 yapısında N bağlı olan H atomu ile TiO_2 üzerindeki O atomu arasında ki bağ mesafesi 2,08 Å iken B-PPy8 yapısında bu mesafe 1,97 Å düşmektedir. Aynı şekilde B-PPy2 yapısında C-Ti bağ uzunluğu 3,07 Å iken büyük yapılarda bu bağ uzunluğu 2,62 Å olarak ölçülmektedir. Ullah yaptığı çalışmada da açıkladığı gibi PPy halkaları ile TiO_2 yapısının arasında güçlü kovalent ve elektrostatik bağlar oluşmaktadır [22, 24]. Ayrıca deneysel çalışmalar TiO_2 yüzeyinde PPy katmanının kalın olması kirletici olarak kabul edilmekte ve yapının aktivesini azalttığı söylenmektedir. Bu nedenle bu çalışmada yüzeyde PPy halkaları tek tabaka olarak kullanılmaktadır.



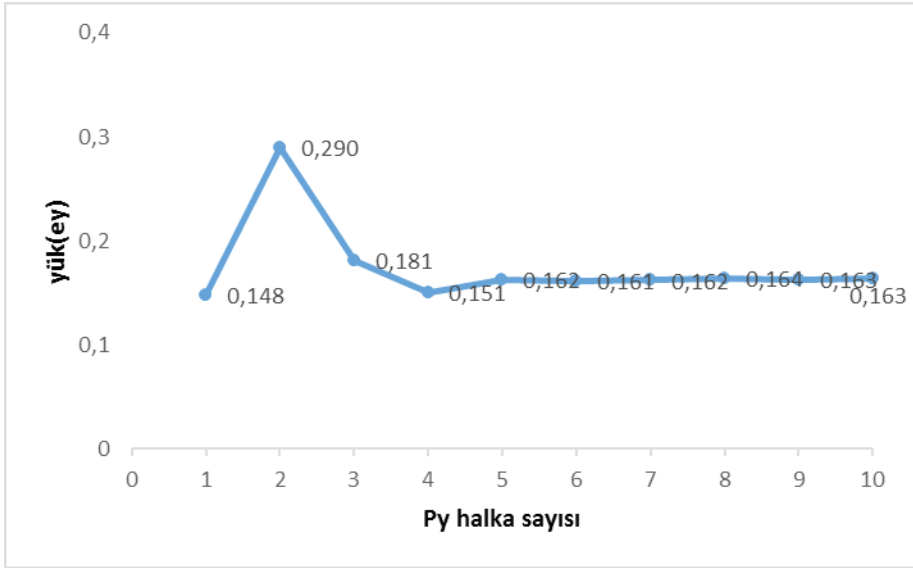
Şekil 3. B-PPy2 Molekülü ve Bazı Bağ Uzunlukları



Şekil 4. B-PPy8 Molekülü ve Bazı Bağ Uzunlukları

3.2. NBO yükleri

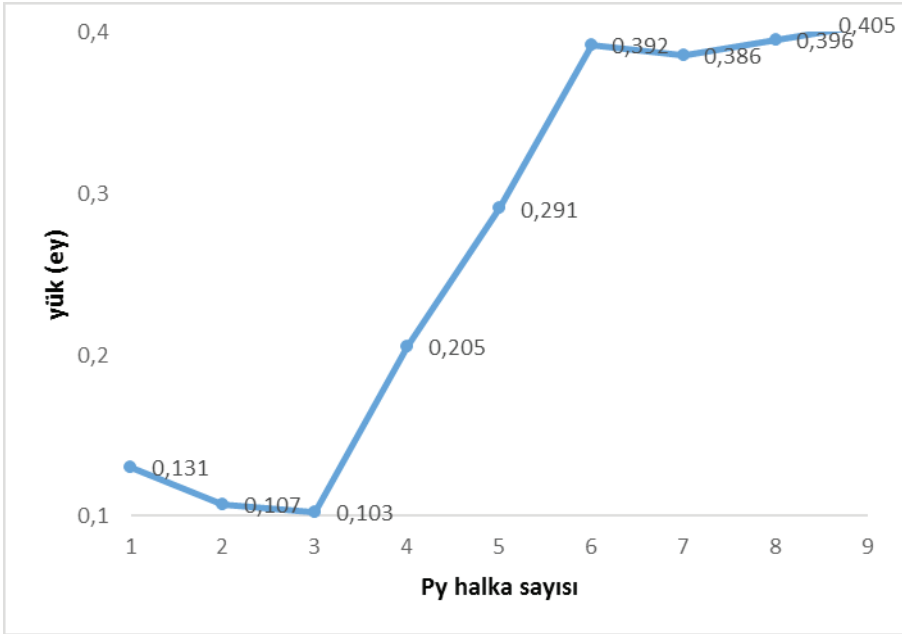
Py halkaları ile TiO_2 arasındaki etkileşimi açıklayabilmek için Model A ve Model B kullanılarak halka üzerindeki yük dağılımları incelendi. Diğer hesaplamalarda olduğu gibi NBO yükleri ilk Model A ile etkileşimde olan Py halkaları için yapıldı. Her bir halka üzerindeki yükler toplanarak 10 model içinde toplam NBO yükleri hesaplandığında halka sayısı arttıkça toplam yük miktarının azaldığı ve 5 halkalı yapıdan sonra 0,163 değerinde sabit kaldığı gözlenmektedir (Şekil 6). Bu sonuç küçük bir model olana A modeli için 5 Py halkasından sonra halka sayısı arttırılsa da etkileşimde pek bir değişiklik olmayacağını göstermektedir. Py halkalarındaki pozitif yük halkanın TiO_2 yapısına elektron aktarmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. Model A İçin Py Halkalarının Toplam NBO Yüklerinin Halka Sayısına Bağlı Olarak Değişimi

Model B ile Py halkaları arasındaki yük geçişini açıklayabilmek için 9 Py halkasına kadar olan modeller oluşturularak Py halkalarının

toplam NBO yükleri hesaplandı. Sonuçlar Model A'da olduğu gibi doğrusal bir değişim göstermemektedir (Şekil 6). İlk 3 Py halkası Model B ile etkileşimleri sırasında TiO_2 yapısına verdikleri elektron miktarı azalırken 4 ve daha fazla halkalı yapılarda yük aktarımı artmaktadır. Benzer düzensizlikler yapıların HOMO ve LUMO şekilleri incelendiğinde de görülmektedir



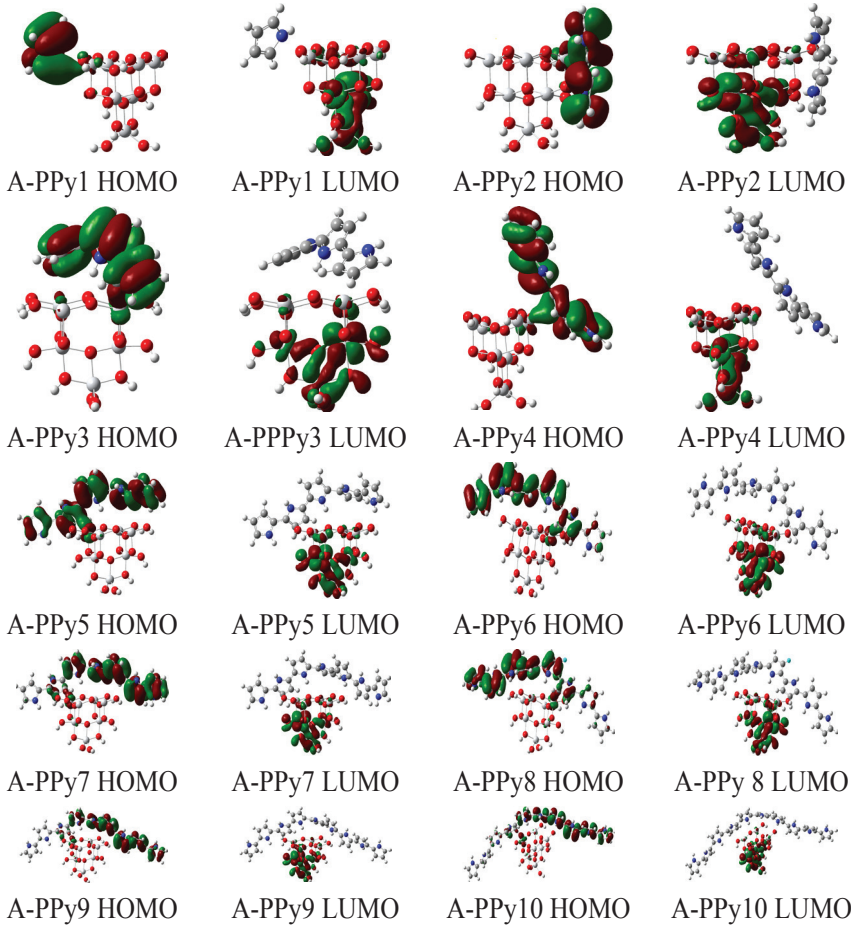
Şekil 6. Model B İçin Py Halkalarının Toplam NBO Yüklerinin Halka Sayısına Bağlı Olarak Değişimi

Model A ve Model B de görüldüğü gibi TiO_2 yapısına PPy halkası tarafından yük transferinde bulunmaktadır. Yüksek yük transferinin kovalent bağ karakterinin elektrostatik etkilere göre daha fazla olduğunun yapılan çalışmalar göstermektedir [39-40]. Küçük molekül için 4 ve daha fazla PPy halkası içeren yapılarda TiO_2 yapısına aktarılan yük miktarı 0,16 eyb civarındadır. Bu değer Ullah'ın yaptığı çalışmada bulunduğu NBO yük değerleri (0,15- 0,11) ile uyumludur

[24]. Yapıda bulunan Ti atom sayısı arttıkça etkileşim daha çok artacağından Model B için bu değer 0,405 eyb değerine kadar çıkmaktadır. Bu da iki yapının arasındaki etkileşimin daha fazla olduğunu daha kuvvetli kovalent bağ kurulduğunu göstermektedir. Ayrıca PPy-TiO₂ arasındaki etkileşimi açıklamak için bu çalışmada olduğu gibi yüzey alanı daha geniş TiO₂ yapılarının kullanılmasının daha uygun olduğunu göstermektedir.

3.2. Moleküler Orbital Şekilleri ve Enerji Değerleri

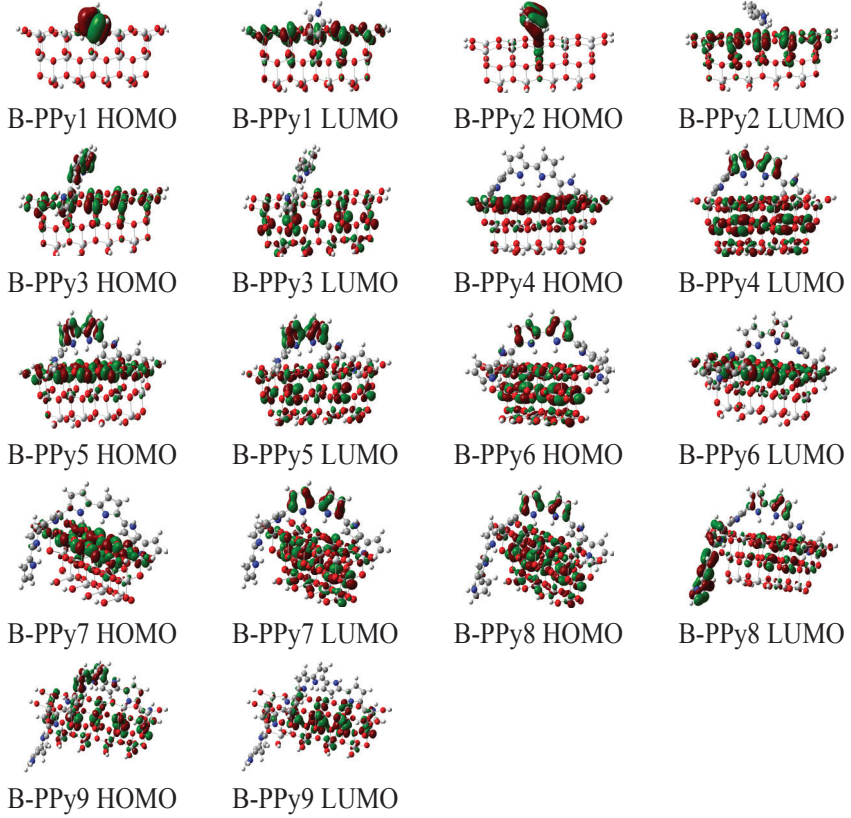
Model A ve Model B ile PPy halkalarının moleküler orbitalleri incelendiğinde Model A içeren yapılarda NBO yüklerinde olduğu gibi bir düzen gözlenmektedir. 10 yapıda da yük transferi uyarılmış yapıya geçişte PPy halkalarından TiO₂ molekülüne doğrudur (Şekil 7). NBO yüklerinde olduğu gibi 5 ve üzeri halka sayısına sahip yapılarda yük miktarı eşit olduğu gibi, PPy kısımda 6 ve daha fazla Py halkası içeren yapılarda HOMO karakteri 5 Py halkası üzerinde toplanmıştır. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki PPy halkasının HOMO elektronlarının uyarılma sonucu ilk kendi LUMO orbitallerine oradanda TiO₂'nin iletkenlik bandına geçtiğini göstermektedir. Bu geçiş sayesinde TiO₂ fotokatalitik aktivitesi arttırılmaktadır. Bu da PPy yapısının organik-inorganik ara yüzde yük ayırma verimliliğini arttırmak için kullanılabilecek uygun bir foto-sensitizer yapı olduğunu göstermektedir [22].



Şekil 7. A-PPy Kompozitlerinin Optik Absorpsiyonda Yer Alan Moleküler Orbitalleri

Model B ile PPy halkalarının HOMO ve LUMO enerjileri incelendiğinde (Şekil 8) Model A yapılarında olduğu gibi bir düzen görülmektedir. 1, 2, 3, 6, 8 ve 9 Py halkası içeren yapılarda Model A'da olduğu gibi yük transferi uyarılmış yapıya geçişte PPy halkalarından TiO_2 molekülüne doğrudur. 4, 5 ve 7 Py halkası içeren yapılarda ise yük transferi yüzeyden alt kısma doğru geçiş göstermektedir. Yüzeyde bulunan Ti^{+4} iyonlarının sayısının yüksek olması sebebiyle halka sayısı da arttıkça düzensizlik gözlenmektedir. Yine de elektron geçişleri

için genel eğilim Py halkasının HOMO'dan TiO_2 yapısının LUMO geçişleridir. Buda Model A için açıklandığı gibi PPy halkalarının TiO_2 yapısının fotokatalitik aktvitesini artırma eğiliminde olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. B-PPy Kompozitlerinin Optik Absorpsiyonda Yer Alan Moleküler Orbitaleri

TiO_2 anataz yapısının deneysel bandgap (band boşluğu) değeri 3,2 ev dir. Model A için hesaplanan bu değer (3,28 ev) deneysel sonuç ile uyumludur. Model A'ya Py halkaları eklendikçe bandgap değerlerinde azalma olduğu, bu da TiO_2 aktivitesinin görünür bölgeye doğru kaydığını göstermektedir. Py halkalarından gelen ek band ile bu kayma

gerçekleşmektedir. Model B için hesaplanan bandgap değeri 2,25 ev dur. Bu değer deneysel değerden biraz küçük olduğu için Model B için bir düzeltme faktörü kullanılmaktadır. Bu faktör deneysel değer/teorik değer olarak hesaplanmaktadır. Diğer katkılı yapılar bu katsayı ile çarpılarak düzeltilmiş değerleri hesaplanmaktadır. Model B için bu değerler hesaplanan değerlerin yanında Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo1. Çalışılan yapılar için hesaplanmış HOMO, LUMO ve bandgap değerleri ile buna karşılık gelen dalga boyları

	HOMO (ev)	LUMO (ev)	Bandgap (ev)		λ (nm)	
Py	-5,45	-1,01		4,44		278
Model A	-6,47	-3,19		3,28		378
Model B	-6,08	-3,80	2,25	3,2	552	387
A-PPy1	-6,08	-3,83		2,24		551
A-PPy2	-5,43	-3,76		1,68		740
A-PPy 3	-5,40	-3,36		2,04		608
A-PPy 4	-5,24	-3,25		2,00		621
A-PPy 5	-3,03	-1,42		1,60		774
A-PPy 6	-2,69	-1,38		1,31		944
A-PPy 7	-2,49	-1,39		1,10		1131
A-PPy 8	-2,48	-1,36		1,11		1112
A-PPy 9	-2,36	-1,36		1,00		1237
A-PPy 10	-2,37	-1,36		1,00		1236
B-PPy 1	-4,96	-2,86	2,11	3,28	588,8	378
B-PPy 2	-4,77	-2,93	1,84	3,20	672	388
B-PPy 3	-3,86	-2,96	0,90	2,29	1383	540
B-PPy 4	-5,53	-3,66	1,87	2,66	662	466
B-PPy 5	-5,49	-3,61	1,88	2,67	660	464
B-PPy 6	-5,45	-3,60	1,85	2,63	670	471
B-PPy 7	-5,32	-3,61	1,71	2,43	725	510
B-PPy 8	-4,48	-3,59	0,89	1,26	1399	984
B-PPy 9	-4,66	-3,95	0,71	1,01	1746	1228

Sonuçlar incelendiğinde Model A ve Model B yapılarına PPy halkaları eklendiğinde TiO_2 aktifliği görünür bölgeye kaymaktadır. Model A için Py halka sayısı 7 ve üzeri olduğunda TiO_2 olan etkinliğinde bir değişiklik olmamaktadır. Bu da Py halka sayısının daha fazla artırılmasının gerekli olmadığını bir kez daha göstermektedir. Model B için de halka sayısı arttıkça görünür bölgeye kayma artmaktadır. Bu sonuçlar göstermektedir ki yapıda bulunan TiO_2 miktarı arttıkça deneysel sonuçlar ile daha uyumlu ve daha istenen sonuçlar elde edilmektedir. Diğer yapılan teorik çalışmalarda [24], tek bir TiO_2 molekülü kullanılmasının eksikliği görülmektedir.

3.3. Reaksiyon enerjileri

Py halkalarının TiO_2 ile bağlanma enerjilerini hesaplamak için Baz hatalarına göre düzenlenmiş bağlanma enerjileri (BSSE) yöntemi kullanıldı. “counterpoise=2” anahtar kelimesi kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır [41] ve Tablo 2’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 2. PPy- TiO_2 BSSE bağlanma enerjileri (kcal/mol)

	Reaksiyon Enerjisi		Reaksiyon Enerjisi
A-PPy1	-17,85	B-PPy 1	-11,17
A-PPy2	-18,58	B-PPy 2	-7,95
A-PPy 3	-18,58	B-PPy 3	-16,75
A-PPy 4	-14,43	B-PPy 4	-24,91
A-PPy 5	-24,54	B-PPy 5	-34,22
A-PPy 6	-24,26	B-PPy 6	-46,3
A-PPy 7	-24,47	B-PPy 7	-54,95
A-PPy 8	-24,45	B-PPy 8	-53,98
A-PPy 9	-24,46	B-PPy 9	-47,47

Tüm hesaplama sonuçları göstermektedir ki TiO_2 ile Py halkalarının bağlanma reaksiyon enerjileri ekzotermiktir. Bu da reaksiyonların istemli bir şekilde gerçekleştiklerini göstermektedir. Model A için ilk 4 Py halkası ile olan bağlanma enerji değerlerinde düzensizlik olmasına rağmen NBO yüklerinde olduğu gibi 5 ve daha üzeri halka ile TiO_2 bağlanma enerji değerleri birbirine çok yakındır (-24 Kcal/mol). Model B incelendiğinde halka sayısı arttıkça (2 ve 9 halkalı yapı hariç) bağlanma enerjisinin azaldığı yani reaksiyonun daha ekzotermik olduğu görülmektedir. Model A'ya göre Model B'de bağlanma enerjilerinin daha negatif olması daha fazla atomun etkileşime geçtiğini göstermektedir. Bu da TiO_2 miktarı arttıkça PPy halkalarının sisteme daha kuvvetli bağlanma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

Ullah yapmış olduğu çalışmada [24] tek bir TiO_2 modelinin PPy halkaları ile bas setlerinden gelen hataların düzeltilmiş enerji değerlerinin -28,92 ile -43,17 Kcal/mol arasında değiştiğini söylemektedir. Halka sayısına bağlı olarak reaksiyon enerjilerinde mantıklı bir değişim görülmemektedir. İki çalışma karşılaştırıldığında PPy halkalarının sayısının artırılmasının yapının açıklanması için yeterli olmadığı TiO_2 sayısına bağlı olarak da reaksiyon enerjilerinin mantıklı bir şekilde değiştiğini göstermektedir.

4. Sonuçlar

PPy- TiO_2 kompozit yapı için yapılan DFT hesaplamaları sonucu fotokatalitik aktivitesinin istenilen işlemler için (suyun parçalanarak yakıt olarak kullanılması gibi) uygun olduğunu göstermektedir. Çalışılan bu kompozit yapının moleküller arası etkileşimleri, oluşma enerjileri, NBO yük transferleri ve bandgap değerleri hesaplanmıştır. Optimize yapılarda Py halkalarında bulunan N atomuna bağlı H atomları ile TiO_2 yapısında bulunan O atomları arasında bağ uzunlukları Model A için 1,91 Å, Model B için 1,97 Å olarak hesaplanması iki yapı arasında kuvvetli moleküller arası hidrojen bağları oluştuğunu göstermektedir. PPy- TiO_2 yapısında Py halkalarının NBO yüklerine

bakıldığında Model A için ortalama değer 0,16 eyb'dir. Bunun yanında model B'de halka sayısı arttıkça halkadan TiO_2 yapısına aktarılan yük miktarı 0,13'den 0,40 eyb kadar artmaktadır. Bu sonuç yüzey alanı daha geniş TiO_2 yapılarının kullanılmasının halka ile olan etkileşimi arttıracak ve deneysel yapıya daha yaklaşılabileceğini göstermektedir. PPy halkasının HOMO elektronlarının uyarılma sonucu ilk kendi LUMO orbitallerine oradan da TiO_2 'nin iletkenlik bandına geçişi sayesinde TiO_2 fotokatalitik aktivitesi arttırılmaktadır. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde PPy yapılarının organik-inorganik ara yüzde yük ayırma verimliliğini arttırmak için kullanılabilir uygun bir foto-sensitizer yapı olduğunu göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışmada yapılan tüm DFT hesaplamaları NCSU yüksek performanslı grid bilgisayar merkezinde yapılmıştır (<http://www.ncsu.edu/itd/hpc/main.php>).

Kaynaklar

- [1] Krebs F.C., Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods; knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 465-475, 2009.
- [2] Hagenmueller R., Gommans H., Rinzler A., Fischer J.E., Winey K., Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods, Chem. Phys. Lett. 330, 219-225, 2000.
- [3] Jin Z., Pramoda K., Xu G., Goh S.H., Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites, Chem. Phys. Lett. 337 43-47, 2001.
- [4] Fahlman M., Beljonne D., Lögdlund M., Friend R., Holmes A., Bredas J.L., Salaneck W., Experimental and theoretical studies of the electronic structure of Na-doped poly (para-phenylenevinylene), Chem. Phys. Lett. 214, 327-332, 1993.
- [5] KASAPBASI E. E., Theoretical Study Of The Carbene(IV) Doped Anatase Surfaces Of TiO_2 , International Journal of Electronics; Mechanical and Mechatronics Engineering 3 (4), 653-660, 2013.

- [6] Mills A., Hunte S. L., An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*. 108 1–35, 1997.
- [7] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., Destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 25 1523–1529, 1991.
- [8] Bahnemann D.W., Bockelmann D., Goslich R., Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Sol. Energy Mater.* 24, 564–583, 1991.
- [9] Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37, 1972.
- [10] Bahnemann D.W., Bockelmann D., Goslich R., Hilgendorff M., Photocatalytic detoxification of polluted aquifers - novel catalysts and solar applications, *Aquatic and surface photochemistry*, 349–367, 1994.
- [11] Pichat P., G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Photo-Catalysis*, vol. 4, , 2111, VCH, Weinheim, Germany 1997.
- [12] Reddy K.R., Jeong H.M., Youngil L., Raghu A.V., Synthesis of MWCNTs-core/thiophene polymer-sheath composite nanocables by a cationic surfactant-assisted chemical oxidative polymerization and their structural properties, *Journal of Polymer Science PartA: Polymer Chemistry* 48, 1477–1484, 2010.
- [13] Reddy K.R., Lee K.P., Gopalan A.I., Self-Assembly Approach for the Synthesis of Electro-Magnetic Functionalized Fe₃O₄/Polyaniline Nanocomposites: Effect of Dopant on the Properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 320, 49–56, 2008.
- [14] Reddy K. R. , Kumar B., Rana S., Tevtia A.K., Singh R. P., Synthesis and characterization of hindered amine light stabilizers based on end functionalization of polypropylene, *Journal of applied polymer science* 104 (3) 1596-1602, 2007.
- [15] Hassan M., Reddy K.R., Haque E., Faisal S.N., Ghasemi S., Minett A.I., Gomes V.G., Hierarchical assembly of graphene/polyaniline nanostructures to synthesize free-standing supercapacitor electrode, *Composites Science and Technology* 98, 1–8, 2014.
- [16] Park O.K., Hahm M.G., Lee S., Joh H.I., Na S.I., Vajtai R., Lee J.H., Ku B.C., Ajayan P.M., In Situ Synthesis of Thermochemically Reduced Graphene Oxide Conducting Nanocomposites, *Nano Letters* 12 1789–1793, 2012.
- [17] Plonska-Brzezinska M.E., Brezcko J., Palys B., Echegoyen L., The electrochemical properties of nanocomposite films obtained by chemical in situ polymerization of aniline and carbon nanostructures, *Chem. Phys. Chem.*, 14, 116–124, 2013.
- [18] Xia Y., Li T., Ma C., Gao C., Au/montmorillonite/polyaniline nanoflakes: facile fabrication by self-assembly and application as catalyst, *J. Chen, RSC Advances*, 4, 20516–20520, 2014.

- [19] Zhang H., Zong R., Zhu Y., Photocorrosion Inhibition and Photoactivity Enhancement for Zinc Oxide via Hybridization with Monolayer Polyaniline, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 4605–4611, 2009.
- [20] Reddy K.R., Hassan M, Gomes VG, Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis *Applied Catalysis A: General*, 489, 1–16, 2015.
- [21] Deng F., Li Y., Luo X., Yang L., Tu X., Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation, *Colloids and Surfaces A*, 395, 183–189, 2012.
- [22] Li X., Sun J., He G., Macroporous polypyrrole-TiO₂ composites with improved photoactivity and electrochemical sensitivity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 411, 34–40, 2013.
- [23] Dimitrijevic N.M., Tepavcevic S., Liu Y., Rajh T., Silver C. S., Tiede M.D., Nanostructured TiO₂/Polypyrrole for Visible Light Photocatalysis, *Phys. Chem. C* 117, 15540–15544, 2013.
- [24] Ullah H., Inter- molecular interaction in polypyrrole/TiO₂: a DFT study, *Journal of Alloys and Compounds* 692, 140-148, 2017.
- [25] Tuan M.A., Ha N.N., Trung V.Q., Thuy L.T.T., Thu D.X., The role of the quinone and pyridine added to catechol to improve the efficiency of dye sensitized solar cell: an ab initio study, *Energy Conversion and Management* 53, 68–74, 2012.
- [26] Homann T., Bredow T., Jug K., Adsorption of small molecules on the anatase (100) surface, *Surf. Sci.* 555, 135–144, 2004.
- [27] Sekiya T., Igarashi M., Kurita S., Tokekawa S., Fujisawa M., Structure dependence of reflection spectra of TiO₂ single crystals, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 92, 247–250, 1998.
- [28] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

- [29] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Ashvar, C. S.; Bak, K. L.; Taylor, P. R.; Frisch, M. J., Comparison of Local, Nonlocal, and Hybrid Density Functionals Using Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectroscopy, *ACS Symp. Ser.*, 629, 105, 113, 1996.
- [30] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J., Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623-11627, 1994.
- [31] Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, 1993.
- [32] Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 54 724, 1971.
- [33] Gurkan Y. Y., Kasapbaşı E., Cinar Z., Enhanced Solar Photocatalytic Surface, *Chemical Engineering Journal* 214 34–44, 2013.
- [34] Gurkan Y.Y., Kasapbaşı E., Turkten N., Cinar Z., Influence of Se/N Codoping on the Structural, Optical, Electronic and Photocatalytic Properties of TiO₂, *Molecules* 22, 414, 2017
- [35] Foster J. P., Weinhold F., Natural hybrid orbitals, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7211-7218, 1980.
- [36] Foresman J. B., Frisch A.E., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 3rd ed. (Gaussian, Inc., Wallingford, CT,) ISBN: 978-1-935522-03-42015.
- [37] Bauernschmitt R., Ahlrichs R., Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory, *Chem. Phys. Lett.*, 256, 454-464, 1996.
- [38] Jeffrey G.A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, vol. 12, Oxford University Press, New York, 1997.
- [39] Veloso M.V., Souza Filho A., Filho M. J., Fagan S.B., Mota R., Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 430, 71-74, 2006.
- [40] Ajayan P.M., Tour J.M., Materials science: nanotube composites, *Nature* 447 1066-1068, 2007.
- [41] Desiraju G. R., Steiner T., *Weak Hydrogen Bond*,: Oxford University Press New York, 2001.